

**DISEÑO DEL SISTEMA DE ALIMENTACIÓN PARA UN MÓDULO DE MINICELDAS DE
COMBUSTIBLE DE ETANOL**

**FELIPE POLO GARZÓN
MARGARITA ROSA ARCILA VÉLEZ**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2011**

**DISEÑO DEL SISTEMA DE ALIMENTACIÓN PARA UN MÓDULO DE MINICELDAS DE
COMBUSTIBLE DE ETANOL**

**FELIPE POLO GARZÓN
MARGARITA ROSA ARCILA VÉLEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Ingeniero
Químico**

Director

**Dr. William Hernando Lizcano Valbuena
Departamento de Química**

Codirector

**Ing. Jaime Jaramillo Castaño
Escuela de Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2011

Nota de aceptación

Firma del Director

Firma del Codirector

Firma del Calificador

Firma del Calificador

Santiago de Cali, mayo de 2011.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos:

A Dios por habernos dado la vida y los medios para culminar este proyecto.

A nuestros directores por su orientación, apoyo y la oportunidad de contribuir al Laboratorio de Electroquímica Aplicada y Superficies (LEAS).

Al grupo de investigación GEAS por el intercambio de ideas en los seminarios, en especial a Marlina Córdoba y a Santiago Grimaldo por sus valiosos aportes.

A nuestras familias y amigos por su apoyo incondicional durante el desarrollo de nuestra carrera.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	IV
LISTA DE TABLAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
RESUMEN.....	X
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. CELDA DE COMBUSTIBLE	5
3.1. COMPONENTES Y FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE.....	5
3.2. VENTAJAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	7
3.3. CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	8
4. CELDAS DE ALCOHOL DIRECTO.....	9
4.1. RETOS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO	9
4.2. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO.....	11
5. MÓDULOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE	13
5.1. MÓDULO BIPOLAR	14
5.2. MÓDULO DE BICELDAS	14
5.3. MÓDULO MONOPOLAR EN LÍNEA	14
6. ALIMENTACIÓN ACTIVA DE MÓDULOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO	17
6.1. SERIE	17
6.2. PARALELO	18

7. ALIMENTACIÓN PASIVA DE MÓDULOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO	19
8. ALIMENTACIÓN PASIVA DE UNA SOLUCIÓN DILUIDA DE ALCOHOL	21
9. PLANTEAMIENTO DEL MODELO	23
9.1. NOMENCLATURA DEL MODELO	24
9.2. SUPOSICIONES DEL MODELO	26
9.3. CONSERVACIÓN DE MASA Y LEY DE DARCY	27
9.4. CONSERVACIÓN DE ESPECIES	29
9.5. BALANCE DE CARGA	36
9.6. CONDICIONES DE FRONTERA	38
9.6.1. Condiciones de frontera de aislamiento	38
9.6.2. Otras condiciones de frontera.	41
9.7. SOBREPOTENCIAL	44
10. MÉTODO DE SOLUCIÓN DEL MODELO	50
11. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
11.1. DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE Y DE ETANOL EN LA CELDA DE COMBUSTIBLE	54
11.2. VARIACIÓN CON LA TEMPERATURA	54
11.3. VARIACIÓN CON LA CONCENTRACIÓN DE ALIMENTACIÓN DE ETANOL	58
12. VALIDACIÓN DEL MODELO	62
13. CONCLUSIONES	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reacciones en celda de combustible de etanol directo. Tabla adaptada de (1).	11
Tabla 2. Ventajas y desventajas de los tipos de configuraciones de módulos de celdas de combustible.....	16
Tabla 3. Nomenclatura del modelo.	24
Tabla 4. Expresiones auxiliares al modelo (31).....	32
Tabla 5. Ecuación de conservación de especies para la celda de combustible.....	33
Tabla 6. Balance de carga para las capa de celda.....	37
Tabla 7. Constantes usadas en este modelo.	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sección transversal de una celda de combustible. Pasos principales de la generación de electricidad: [1] transporte de reactivos; [2] reacción electroquímica; [3] conducción iónica y electrónica; [4] remoción de productos.....	6
Figura 2. Tipos de configuraciones de módulos de celdas de combustible. Adaptada de (2).....	13
Figura 3. Formas de alimentación de reactivos a módulos activos. A) Alimentación en serie. B) Alimentación en paralelo.....	17
Figura 4. Esquema del arreglo de tres celdas en el minimódulo.	24
Figura 5. Elemento diferencial para el balance de especies.	30
Figura 6. Condición de frontera de aislamiento.....	38
Figura 7. Notación de las fronteras en el eje y.....	42
Figura 8. Estructura del módulo construido en Comsol Multiphysics®. CDA: capa difusora anódica, CDC: capa difusora catódica, CCA: capa catalítica anódica, CCC: capa catalítica catódica, MEMBRANA: membrana polimérica electrolítica.	53
Figura 9. Densidad de corriente total. $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Concentración de alimentación de etanol 1 M.....	55

Figura 10. Distribución de etanol. $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Concentración de alimentación de etanol 1 M.	55
Figura 11. Curvas E_{celda} vs. J (símbolo sólido) y P_{celda} vs. J (símbolo vacío) para diferentes temperaturas. Etanol 1 M.	56
Figura 12. Potencial de celda vs. densidad de corriente a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ para diferentes concentraciones de etanol.	58
Figura 13. Potencial de celda vs. densidad de corriente a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ para diferentes concentraciones de etanol.	59
Figura 14. Potencial de celda vs. densidad de corriente a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ para diferentes concentraciones de etanol.	59
Figura 15. Densidad de corriente límite del ánodo vs. concentración de etanol en el alimento, a 30 , 50 y $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, a un voltaje de celda de 0.4 V	60
Figura 16. Potencial de celda vs. densidad de corriente. Datos reportados por Andreadis et al. y Song et al. vs. datos calculados. Etanol 1 M.	63

RESUMEN

Los módulos de celdas de combustible de membrana electrolítica que operan con alcohol son sistemas de producción de electricidad para dispositivos portátiles por su eficiencia, menor grado de impacto sobre el medio ambiente y operación continua mientras se le suministre combustible. Esta reciente tecnología de creciente investigación requiere mejorar algunos aspectos para su comercialización, referentes tanto al funcionamiento interno de cada celda como al sistema de alimentación de módulos de celdas.

En el presente trabajo se diseñó el sistema de alimentación de un módulo pasivo de miniceldas de combustible que trabaja con etanol y cuyo funcionamiento no depende de la orientación del mismo. Para analizar la respuesta del diseño se planteó un modelo matemático en dos dimensiones y en estado estacionario, que considera el transporte de masa y de carga en el sistema con una alimentación constante de combustible.

El modelo planteado considera únicamente el balance de masa para etanol y oxígeno, lo cual ignora la posible inundación del cátodo con agua y el taponamiento de la entrada de combustible por la acumulación del CO_2 que se genera en el ánodo. Sin embargo, haber prescindido del balance de algunas especies asegura la convergencia de la simulación, garantiza tiempos de procesamiento cortos y no altera significativamente los resultados.

En el programa Comsol Multiphysics®, se simuló el modelo matemático que describe el desempeño de un módulo de tres miniceldas. Se realizaron experimentos computacionales con el fin de encontrar condiciones aptas de operación, variando la concentración de combustible y temperatura de operación. Aunque el propósito de emplear el módulo en dispositivos portátiles hace necesaria la operación a temperatura ambiente, la densidad de potencia máxima (29 mW/cm^2) se obtuvo a una temperatura de 75°C , con una concentración de combustible de 4 M, una densidad de corriente de 140.6 mA/cm^2 y un voltaje de celda de 0.21 V. También se obtuvo la curva de polarización a una temperatura de 75°C y concentración de etanol de 1 M con el fin de validar el modelo.

Este trabajo presenta la primera simulación de un módulo de celdas de combustible a nivel nacional y constituye una herramienta fundamental para el Laboratorio de Electroquímica Aplicada y Superficies (LEAS), pues permitirá predecir los factores con mayor influencia en el desempeño de una celda y del módulo, orientando y facilitando el diseño experimental. Además, la simulación del módulo permite predecir posibles influencias de la operación de una celda sobre las otras, pues comparten la membrana.

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de fuentes alternativas de energía surge principalmente por el agotamiento de los combustibles fósiles, el crecimiento global de la demanda de energía eléctrica, especialmente en las zonas rurales, y por el calentamiento global, debido en su mayor parte a la contaminación con dióxido de carbono. Las nuevas fuentes de energía incluyen: biomasa, energía geotérmica, solar, eólica, entre otras. Las celdas de combustible hacen parte de este grupo y constituyen una fuente de energía más eficiente que los motores de combustión interna pues convierten energía química directamente en energía eléctrica (1).

En los últimos años ha crecido el interés en las celdas de combustible de membrana electrolítica polimérica (PEMFCs, por sus siglas en inglés), particularmente las que utilizan alcohol como combustible directamente (DAFC, por sus siglas en inglés) (2).

Las DAFCs a mini escala se han considerado como una de las alternativas al uso de baterías de litio en sistemas portátiles como teléfonos celulares, reproductores de música, computadores, entre otros. El etanol es una opción de combustible promisorio debido a que es un material con una alta densidad energética (6280 kWh/m^3) comparada con la del metanol (4820 kWh/m^3) y la del hidrógeno (180 kWh/m^3 , a 68 atm y 25°C) (2), no es tóxico, y existen tanto las fuentes renovables suficientes para su obtención, como la tecnología para su producción a gran escala.

Actualmente las celdas de etanol enfrentan tres inconvenientes: i) lenta cinética de oxidación en el ánodo debida a la formación de intermediarios de uno y dos carbonos y la necesidad de ruptura del enlace carbono-carbono, ii) lenta reducción de oxígeno en el cátodo, iii) cruce del etanol hacia el cátodo a través de la membrana.

Por otro lado, la reducción de las dimensiones de las celdas a mini escala implica cambios de diseño, configuraciones específicas de los ensambles membrana-electrodos y condiciones de operación determinadas.

Para cumplir con los requerimientos de potencia de ciertos dispositivos, las miniceldas se ensamblan en módulos. El diseño de la estructura y el modelamiento de los fenómenos que tienen lugar en los módulos han sido de gran interés en los últimos años (1). Un aspecto esencial en el desarrollo de módulos de celdas de combustible es el diseño del sistema de alimentación del combustible y del oxidante. Tal sistema de alimentación puede ser pasivo, si no requiere de dispositivos periféricos, o activo si los requiere. En la última década se han hecho grandes esfuerzos para mejorar la alimentación activa de mini módulos, empleando dispositivos diversos (3). Sin embargo, estos dispositivos auxiliares no solo vuelven complejo el sistema sino que también bajan la densidad de potencia efectiva debido a su requerimiento energético.

Hoy en día, la operación pasiva de DAFCs recibe especial atención, debido a que operan sin dispositivos externos que alimenten el combustible e introduzcan el agente oxidante (aire) a la celda. Los sistemas pasivos solo usan fuerzas capilares naturales, de difusión, convección y evaporación para realizar todos los procesos de transporte de masa en la celda (2). El oxígeno del aire ambiente puede difundirse en el lado del cátodo sin ayuda de dispositivos como bombas o ventiladores, gracias a una acción “respiradora” de aire que ejecuta la celda. El gradiente de presión parcial del oxígeno se mantiene por el consumo de oxígeno. La solución de alcohol, almacenada en un recipiente adherido al compartimiento del ánodo se puede alimentar de dos formas: se difunde en el ánodo gracias a un gradiente de concentración entre el recipiente y el ánodo como consecuencia del consumo electroquímico, o gracias a la permeación de un tejido que la conduce hasta el ánodo. Así, las PEMFCs pasivas pueden ofrecer gran confiabilidad, bajo costo, mejor aprovechamiento de combustible y alta densidad energética, lo cual está a favor de los equipos portátiles en los dispositivos electrónicos del futuro (4).

En el Laboratorio de Electroquímica Aplicada y Superficies de la Universidad del Valle (LEAS), se investiga actualmente sobre las celdas de combustible que operan con alcoholes y se han formulado modelos de la estructura de la celda. Con respecto a los módulos de celdas, ya se construyó el primer prototipo de 3 miniceldas que trabajan con etanol y se llevaron a cabo pruebas de laboratorio que demostraron el funcionamiento del módulo (5). Sin embargo, la investigación experimental del impacto de cada factor en un módulo es costosa. Como consecuencia de esto las investigaciones teóricas son

esenciales para entender el funcionamiento de las celdas y mejorar el desempeño de estos sistemas. El presente trabajo servirá como herramienta para simular la respuesta de un módulo de celdas de combustible y escoger condiciones adecuadas para su operación.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Seleccionar el sistema apropiado de alimentación de reactivos a un módulo de miniceldas de combustible que trabajan con etanol, modelar los fenómenos de transferencia que tienen lugar en el módulo y simular la respuesta electroquímica del mismo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar configuraciones de las celdas dentro del módulo, con base en lo encontrado en la bibliografía, que definan la distribución espacial a partir de la cual se desarrollará el trabajo.
- Elegir la configuración que provea el sistema de alimentación más conveniente, de acuerdo a lo encontrado en las fuentes bibliográficas.
- Adaptar el modelo que describe el proceso de alimentación de reactivos al módulo de celdas.
- Simular el desempeño del módulo para determinar el efecto de algunos parámetros como la concentración de la solución de etanol y la temperatura de operación.
- Validar el modelo empleando datos experimentales y teóricos aportados por otras fuentes.

3. CELDA DE COMBUSTIBLE

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico en el que la energía química intrínseca de un combustible y un oxidante se convierte a energía de corriente directa. Dicha energía se obtiene gracias a los electrones que se liberan en la reacción de oxidación del combustible que ocurre en un electrodo (ánodo) y que se hacen circular por un circuito externo hacia el cátodo, mientras que los portadores de carga iónica pasan a través de un electrolito hacia el cátodo. En este último se encuentran tanto los electrones como los portadores de carga iónica con un agente oxidante para formar productos que deben ser retirados de la celda (1).

3.1. COMPONENTES Y FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

La Figura 1 muestra una vista de sección transversal de una celda de combustible que trabaja con hidrógeno y los procesos que ocurren en ella.

Un lado de la estructura planar (ánodo) se abastece de combustible (hidrógeno), mientras el otro lado (cátodo) se abastece de agente oxidante (oxígeno). Una capa delgada (electrolito) separa los dos electrodos y asegura que las reacciones de oxidación y reducción ocurran separadamente.

Los electrodos son altamente porosos y delgados para incrementar el área de superficie reactiva, asegurar un buen acceso de gas y maximizar la proporción superficie/volumen.

Los pasos para la generación de electricidad en la celda de combustible son (1):

- Suministro de reactivos. La celda se debe abastecer continuamente con combustible y oxidante. Para tal fin, las celdas pueden tener *placas de campos de flujo*, en combinación con electrodos porosos. Dichas placas contienen canales finos o ranuras para transportar el flujo y distribuirlo sobre la superficie de la celda. La forma, el tamaño, el material y el diseño de los canales de flujo pueden afectar significativamente el desempeño de la celda.

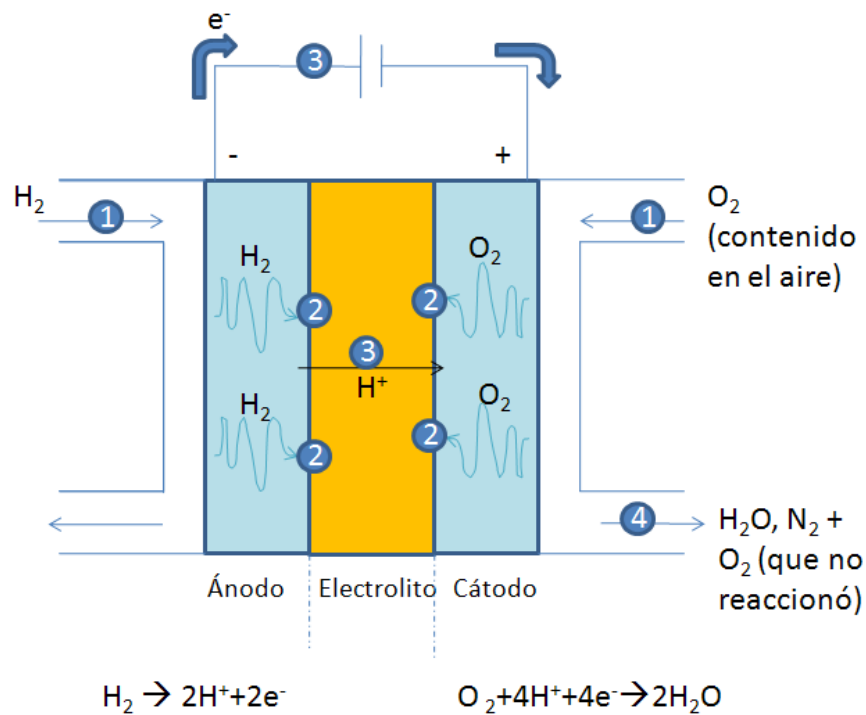


Figura 1. Sección transversal de una celda de combustible. Pasos principales de la generación de electricidad: [1] transporte de reactivos; [2] reacción electroquímica; [3] conducción iónica y electrónica; [4] remoción de productos.

- Reacción electroquímica. La reacción se lleva a cabo en el electrodo. La corriente generada por la celda de combustible está relacionada con la rapidez con que las reacciones electroquímicas suceden; por esto se usan catalizadores.
- Conducción iónica a través del electrolito y conducción de electrones a través del circuito externo. Los iones producidos en el ánodo se transportan al cátodo y se consumen en él, al igual que los electrones. Para los electrones este proceso de transporte se realiza por un conductor eléctrico. El transporte de iones es un poco más complejo debido a su mayor tamaño y se da de forma menos eficiente a través del electrolito. Por lo tanto, éste se fabrica con espesores finos para minimizar la distancia que deben recorrer los iones.

- Remoción de productos de la celda de combustible. Las celdas de combustible generan productos líquidos o gaseosos que deben retirarse de la celda, pues su acumulación puede conllevar a la inundación y envenenamiento de la celda y a la obstaculización de la entrada de nuevo combustible y de oxidante.

3.2. VENTAJAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

- Producen electricidad directamente de energía química y son más eficientes que los motores de combustión, los cuales involucran la producción de energía mecánica y térmica en mayor proporción que las celdas.
- Son dispositivos estáticos y al no tener partes móviles funcionan de forma silenciosa.
- Producen cantidades mínimas de sustancias indeseables como NO_x , SO_x y las emisiones de partículas son virtualmente cero.
- Permiten el ajuste fácil e independiente entre la potencia, determinada por el tamaño de la celda, y la capacidad, determinada por el tamaño de la reserva de combustible.
- Se adaptan bien desde el rango 1 W (teléfono celular) hasta el rango de MW (planta energética).
- Ofrecen potencialmente densidades energéticas más altas en comparación con las baterías y se pueden recargar instantáneamente por reabastecimiento de combustible.

3.3. CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible se diferencian por su electrolito y se clasifican como (siglas en inglés): celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC), celda de combustible alcalina (AFC), celda de combustible de carbonato fundido (MCFC), celda de combustible de óxido sólido (SOFC), celda de combustible de membrana electrolítica polimérica (PEMFC).

La PEMFC emplea una membrana polimérica delgada como electrolito, opera a bajas temperaturas (menores a 120 °C) y tiene una alta densidad de potencia ($\sim 22000 \text{ MJ/m}^3$) (1). Los combustibles más comunes para este tipo de celdas son hidrógeno y alcoholes como metanol y etanol.

Aunque el hidrógeno se puede usar como un combustible directo, los combustibles líquidos como los alcoholes tienen normalmente una densidad energética volumétrica mucho mayor. Además, los combustibles líquidos son mucho más fáciles de almacenar, transportar y recargar, ya que no requieren altas presiones ni bajas temperaturas. Por consiguiente, las DAFCs tienen un diseño compacto y pueden ofrecer potencialmente hasta diez veces la densidad energética de baterías recargables (2).

Las DAFCs también se pueden diseñar para operar a temperatura ambiente, lo que reduce significativamente los retos de manejo térmico para sistemas pequeños. Las anteriores ventajas hacen atractiva esta tecnología para la necesidad creciente de fuentes de energía portátiles. La siguiente sección describe más ampliamente características de las DAFCs.

4. CELDAS DE ALCOHOL DIRECTO

El metanol, como primer candidato de combustible, tiene una buena actividad electroquímica con una alta densidad energética, se puede generar de diferentes fuentes como gas natural, carbón o biomasa, y además, su oxidación no es tan compleja como la del etanol. Por eso las celdas de metanol directo (DMFCs) han recibido mayor atención. Se han hecho mejoras significativas a las DMFCs, sin embargo todavía existen problemas como la baja actividad de los electrocatalizadores, el cruce y la toxicidad del metanol.

El etanol es una alternativa de combustible importante debido a su mayor densidad energética, no es tóxico y existen fuentes renovables suficientes para su obtención. El etanol se puede producir fácilmente a gran escala usando materias primas de la agricultura que contienen azúcar o a partir de biomasa.

La oxidación electrocatalítica del etanol es más compleja que la del metanol, se obtienen productos intermedios como acetaldehído, ácido acético y derivados del acetaldehído como dihidroxietano, metoxihidroxietano y etoxihidroxietano (6). Aunque la electro-oxidación completa de etanol a CO_2 involucra la ruptura del enlace carbono-carbono, estudios previos han mostrado que la reactividad electroquímica del etanol sobre catalizadores de platino no es significativamente menor que la de metanol. El etanol también muestra una tasa de permeabilidad/cruce menor que el metanol y por tanto afecta menos la eficiencia del cátodo (7).

4.1. DESAFÍOS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO

El reto clave relacionado con sistemas de celdas que operan con alcohol es alcanzar la potencia deseada con un sistema que trabaje en forma pasiva para disminuir el tamaño y reducir costos (8). Se sabe que el diseño de un sistema con un soplador o ventilador externo no es atractivo para uso de sistemas de celdas pequeños y las pérdidas parasíticas de potencia representan entre el 20% y 25% de la potencia total del sistema (9).

Hay muchos retos relacionados con los sistemas a mini escala que utilizan alcohol como combustible entre los cuales se encuentran:

- Proporcionar un sistema de gestión térmica efectivo. La pérdida de calor de una celda de alcohol pasiva es usualmente grande y es críticamente importante reducirla para que la celda pueda operar a una temperatura suficientemente alta.
- Proporcionar un sistema de gestión de fluidos eficaz. Es de suma importancia lograr la eliminación de agua del cátodo bajo la acción “respiradora” de aire.
- Eliminar el cruce de alcohol a través de la membrana. Una parte del alcohol permea la membrana, llega al cátodo y se oxida ahí para generar el llamado sobrepotencial por cruce (10) y disminuye el voltaje de la celda.
- Proporcionar métodos pasivos para el transporte de fluidos en celdas miniatura, específicamente con los propósitos de:
 - Suministrar alcohol puro a la celda con distribución uniforme. La presencia de agua en el combustible reduce significativamente la densidad energética global del sistema.
 - Transportar el agua del cátodo al ánodo.
 - Suministrar oxígeno a la celda con distribución uniforme a través del cátodo.
 - Liberar el dióxido de carbono de la celda.
- Proporcionar un mecanismo de almacenamiento para los reactivos (alcohol y agua).
- Proporcionar un mecanismo para una operación eficiente y alta estabilidad independiente de la orientación. Como la fuerza de la convección natural depende de la orientación, la orientación de la celda o del módulo de celdas no sólo afecta el transporte del alcohol al ánodo sino también el transporte de agua y oxígeno al cátodo (11).

- Proporcionar un mecanismo para operación en condiciones ambientales extremas, tales como temperaturas bajo el punto de congelación del agua y climas secos y calientes.
- Proporcionar un mecanismo de encendido y apagado del sistema de celdas.

4.2. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO

Las celdas de combustible de etanol directo (DEFCs, por sus siglas en inglés) son una subcategoría de las DAFCs. En la capa catalítica del ánodo de la DEFC se da la reacción de oxidación de etanol y se producen dióxido de carbono, iones y electrones. Los iones H^+ se transportan a través de la membrana (hecha comúnmente de Nafion[®]) al cátodo, donde reaccionan con el oxígeno para producir agua. Los electrones se transportan a través de un circuito externo desde el ánodo al cátodo y dan potencia a los dispositivos conectados. La Tabla 1 muestra las reacciones que se llevan a cabo en la DEFC.

Tabla 1. Reacciones en celda de combustible de etanol directo. Tabla adaptada de (1).

Reacción	Ecuación	E (V)*
Ánodo	$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 12H^+ + 12e^- + 2CO_2$	-0.085
Cátodo	$3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$	1.230
Global	$CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 3H_2O + 2CO_2$	1.145

*Potenciales respecto al electrodo estándar de hidrógeno

En trabajos como los de Andreadis et al. (12), (13), (14), Franco (15) y Grimaldo (16) se desarrollaron modelos para describir el cruce de etanol a través de la membrana de Nafion[®], analizando factores como la concentración a la cual este cruce se vuelve estable, la influencia del grosor de la membrana en el cruce y la generación de sobrepotencial por cruce.

La reacción de oxidación del etanol ha sido igualmente objeto de estudio. Meyer et al. (17) incluyeron en el modelo de la celda de combustible los efectos del carácter multipaso de la reacción de oxidación. El catalizador empleado tanto en la reacción anódica como en la catódica es también objeto de estudio pues puede disminuir o aumentar notablemente el desempeño de la celda (18), (19).

Adicionalmente, se han hecho esfuerzos para analizar la influencia de la preparación del ensamble membrana-electrodo en el desempeño de la celda (20).

Modelos y datos experimentales sobre módulos de celdas de etanol no se encuentran en la literatura, exceptuando el trabajo de Córdoba (5) quien construyó y puso en funcionamiento el primer módulo de miniceldas de etanol en Colombia, en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada y Superficies (LEAS) de la Universidad del Valle. En este mismo grupo de investigación, adicional al trabajo de Grimaldo (16), previamente se realizaron otros trabajos referentes al modelamiento de los fenómenos que tiene lugar en la celda; por ejemplo, Rodríguez-Marmolejo et al. (10) encontraron el valor de algunos parámetros importantes para el modelamiento de la celda y Franco (15) modeló la respuesta electroquímica del ánodo de una celda de etanol directo.

La siguiente sección muestra las posibles estructuras para acoplar celdas de combustible en un módulo y muestra cuál de ellas será la empleada en el modelamiento que se realizó en este trabajo.

5. MÓDULOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Para entregar la cantidad de energía requerida por ciertos dispositivos, las celdas se pueden combinar en circuitos en series y en paralelo, donde los circuitos en serie producen mayor voltaje, y los circuitos en paralelo permiten el suministro de una corriente más alta. Tal diseño se conoce como *módulo de celdas de combustible*. El área superficial de las celdas se puede aumentar para obtener mayor corriente de cada celda.

Los módulos de celdas de combustible se pueden clasificar en tres tipos, que se muestran en la Figura 2: módulo bipolar, módulo de biceldas y módulo monopolar en línea, dependiendo de las diferencias entre las unidades de electrodos en el diseño del módulo (21).

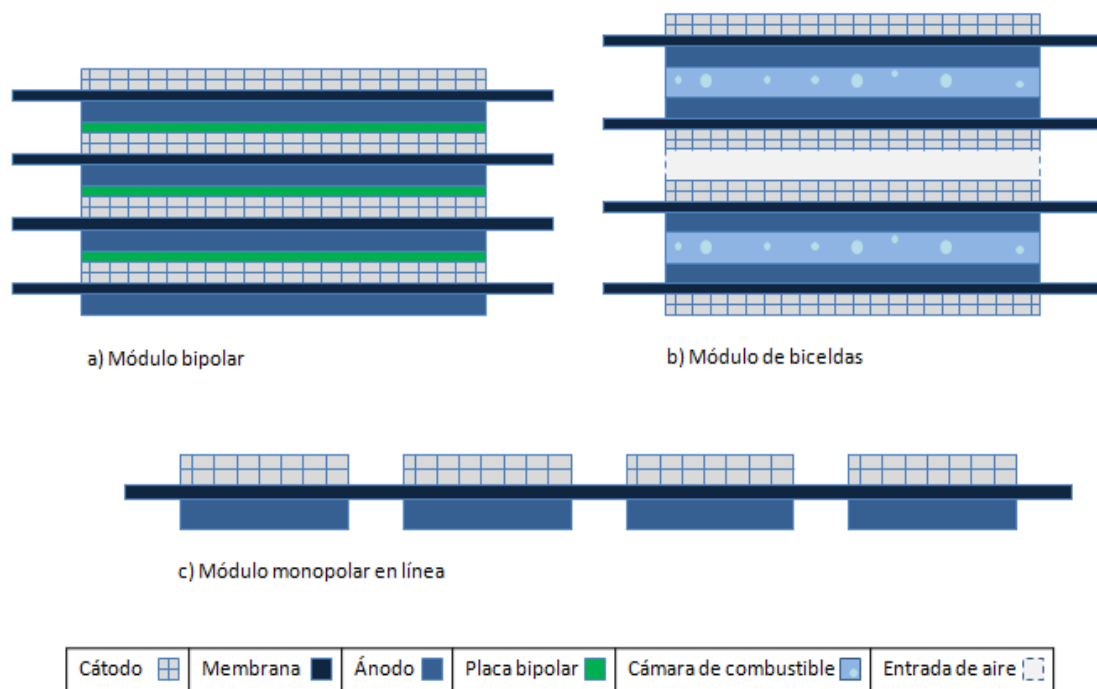


Figura 2. Tipos de configuraciones de módulos de celdas de combustible. Adaptada de (2).

5.1. MÓDULO BIPOLAR

Dos o más celdas unitarias están en contacto y conectadas para formar un módulo. Las celdas unitarias se disponen una sobre otra cara a cara para formar un módulo serial y producir un potencial más alto, tal como se muestra en la Figura 2a. En este arreglo, las placas de flujo adyacentes del ánodo y del cátodo se construyen en una placa llamada placa bipolar. El módulo incluye normalmente colectores, entradas y salidas para dirigir combustibles y oxidantes presurizados hacia y desde el ánodo y el cátodo respectivamente, en los canales del campo de flujo. En las celdas de alimentación directa, los circuitos separados de enfriamiento y humidificación son eliminados pues el flujo líquido forzado puede cumplir también la función de enfriar y en algunos casos la de humidificar. Evidentemente esta clase de módulo sólo aplica para sistemas de celdas activos.

5.2. MÓDULO DE BICELDAS

Se pueden formar módulos de biceldas como se muestra en la Figura 2b. En este arreglo se dejan espacios entre unidades de biceldas para permitir el acceso de aire y entre los ánodos de cada bicelda se puede ubicar una cámara que almacene el combustible. Por lo anterior el combustible se puede alimentar de forma tanto activa como pasiva, pero el aire se debe alimentar de forma activa. También se pueden eliminar agua y calor por convección natural o forzada. Una característica única de este arreglo es la posibilidad de identificar y reemplazar una bicelda defectuosa sin desmontar todo el módulo ni interrumpir su funcionamiento.

5.3. MÓDULO MONOPOLAR EN LÍNEA

En este arreglo las celdas unitarias se ubican una al lado de otra para formar un módulo de celdas monopolaes en línea como se ve en la Figura 2c. En este caso se puede

suministrar el aire a un lado del módulo por convección espontánea. No hay necesidad de una bomba de aire o soplador. El combustible líquido se puede alimentar con distribución activa con canales de flujo o con distribución pasiva. En la Tabla 2 se muestran las ventajas y desventajas de cada configuración.

Para determinar qué configuración del módulo de celdas es la más apropiada, en las próximas dos secciones se analizan las implicaciones que tiene la alimentación activa y la alimentación pasiva en el desempeño del módulo.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los tipos de configuraciones de módulos de celdas de combustible.

Tipo	Ventajas	Desventajas
Módulo bipolar	- Cada placa sirve como ánodo y cátodo en el módulo. - Volumen compacto, mayor densidad de potencia. - Resistencia interna baja. - Puede operar a altas presiones. - Resistente	- Diseño complejo de la placa bipolar. - Requiere sistema de gestión de calor, de agua y de humedad. - Diseño de módulo complejo. - Alto costo de las placas bipolares en material y procesamiento. - El oxidante (aire) se debe alimentar comprimido o bombeado.
Módulo de biceldas	- Las biceldas son la unidad básica del módulo, las cuales están compuestas por dos cátodos en los lados exteriores y dos ánodos en los lados interiores entre los cuales pasa el combustible. - Resistencia interna media. - Fácil de ensamblar a otros módulos de biceldas. - Sistema de gestión de calor fácil de lograr con un ventilador auxiliar. - El oxidante (aire) se puede alimentar del ambiente con un ventilador auxiliar. - Bajo costo de los materiales y de procesamiento de los electrodos.	- Se debe alimentar combustible a cada bicelda separadamente. - Las biceldas se deben enlazar eléctricamente.
Módulo Monopolar en Línea	- Celdas alineadas en el mismo plano. - Liviano. - Alto voltaje. - Tiene la mayor densidad de potencia por peso. - El oxidante (aire) se puede alimentar del ambiente con un ventilador auxiliar. - Bajo costo de materiales y procesamiento de los electrodos.	- Resistencia interna alta. - Incapaz de alcanzar potencia alta por diseño de módulo. - Frágil.

6. ALIMENTACIÓN ACTIVA DE MÓDULOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO

Para los diseños de los módulos bipolar y de biceldas no aplica sumergir el ánodo directamente en la reserva de combustible y no tienen la configuración “respiradora” para el oxidante (2).

Para los diseños que requieren alimentación activa, la alimentación se puede llevar a cabo en serie ó en paralelo como se muestra en la Figura 3.

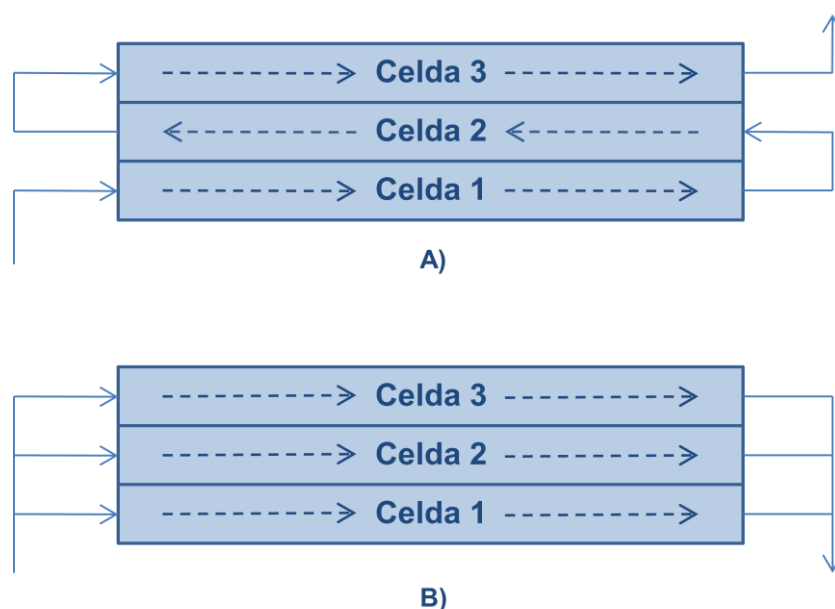


Figura 3. Formas de alimentación de reactivos a módulos activos. A) Alimentación en serie. B) Alimentación en paralelo.

6.1. SERIE

La configuración en serie fuerza un flujo de alimentación de reactivos y de expulsión de productos de una celda a otra en serie. En esta configuración ocurre una caída de presión mayor debido a la mayor distancia que deben recorrer las especies. La distribución de reactivos no es uniforme de celda a celda a lo largo del camino de alimentación pero el flujo continuo sin adelanto es conveniente para la eliminación de gases y agua.

6.2. PARALELO

La configuración en paralelo tiene menor caída de presión pero puede resultar en una distribución de reactivos no uniforme entre las celdas debido a la formación de burbujas y gotas de agua en los canales de cada celda (2).

Martin et al. (22) concluyeron que el desempeño de los módulos con conexión en serie es más eficiente que la conexión en paralelo.

7. ALIMENTACIÓN PASIVA DE MÓDULOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO

El diseño de módulos de celdas de combustible de alcohol más común es el monopolar en línea pues permite que el cátodo “respirador” de aire esté completamente expuesto al aire ambiente, mejorando el transporte de oxígeno y agua; y que la alimentación de combustible al ánodo se lleve a cabo en forma pasiva (11). Este diseño posee una estructura planar que facilita la difusión de fluidos (reactivos y productos) hacia y desde las celdas de combustible y es adecuada para fuentes de energía portátiles (23).

Existen cuatro alternativas para mejorar la alimentación pasiva en celdas de combustible de alcohol directo: i) Incrementar la concentración de la solución de alcohol en el alimento (9), (24), (25); ii) agregar una membrana de pervaporación entre el recipiente de combustible y la capa difusora del ánodo (2), (9) ; iii) colocar una membrana porosa que controle la llegada de alcohol al ánodo (9); iv) modificar la estructura física de los electrodos y la membrana (9), (11).

En el presente trabajo se simuló el comportamiento del módulo para diferentes concentraciones de combustible. Este combustible se encuentra en un recipiente y se alimenta a la capa difusora del ánodo. En la alimentación pasiva, la necesidad de compensar el lento transporte de masa de alcohol (por difusión), hace indispensable emplear soluciones más concentradas. Para la alimentación activa de metanol, la concentración de la solución es comúnmente menor a 1 M (24) y para la pasiva usualmente se reportan valores de 4 M o 5 M (25), (26).

Por un lado, incrementar la concentración provoca un mayor cruce de alcohol a través de la membrana electrolítica afectando negativamente el desempeño de la celda. Por otro lado, alimentar el alcohol diluido disminuye la densidad energética de la celda (9).

Una opción que permite alimentar ya sea una solución de alcohol diluida o concentrada es emplear tejidos que transportan líquidos por acción capilar. Por medio de los tejidos se

puede transportar alcohol puro y agua pura a una capa previa al ánodo, donde se mezclan y forman la solución requerida. Esta alternativa permite mantener una concentración de la solución en el ánodo constante y almacenar el alcohol puro o concentrado.

La siguiente sección brinda más detalles acerca de la alimentación pasiva de una solución diluida de alcohol al módulo de celdas.

8. ALIMENTACIÓN PASIVA DE UNA SOLUCIÓN DILUIDA DE ALCOHOL

La alimentación pasiva de una solución diluida de alcohol recibe gran atención debido a que no se requiere modificar ni agregar materiales o capas al interior de cada celda, que si bien favorecen ciertos procesos de transferencia, perjudican otros. Además, no se incurre en gastos extra de materiales y ensamble de los mismos en los dispositivos. En este mecanismo de alimentación, la reserva de combustible está en contacto directo con la celda. El alcohol y el agua se transportan desde el recipiente de combustible al ánodo principalmente por difusión debido a la diferencia de concentración entre el recipiente de combustible y la capa catalítica del ánodo.

En la reserva de alcohol se da también convección natural gracias a la diferencia de densidad entre la solución líquida y el CO_2 que se genera en la capa catalítica del ánodo. Lo anterior y el hecho de que la temperatura disminuye hacia la reserva de combustible contribuyen al transporte de alcohol desde el seno de la solución hacia la superficie de la capa difusora del ánodo.

En el cátodo, la capa difusora está expuesta directamente al aire o tiene un filtro. El oxígeno se transporta no sólo por difusión debido a la diferencia de concentración de oxígeno, sino también por convección natural que surge por la diferencia de temperatura entre el cátodo y el aire ambiente (11). Es recomendable el uso del filtro para que la membrana no se seque por exposición excesiva al aire, y para evitar la contaminación de la celda con partículas que éste pueda contener.

El transporte de oxígeno de la capa difusora del cátodo a la capa catalítica del cátodo se da principalmente por difusión debido a la diferencia de concentración de oxígeno. En la capa catalítica del cátodo el oxígeno reacciona con los protones que fueron conducidos a través de la membrana desde el ánodo y con los electrones que vienen del circuito externo para formar agua y generar calor. El oxígeno remanente reacciona con el alcohol permeado para producir CO_2 , agua y generar calor.

El CO_2 generado en el ánodo se transfiere de vuelta a la reserva de combustible por la diferencia de presión de vapor y por la fuerza de empuje en la reserva de combustible (11). El CO_2 que se produce en el ánodo puede emplearse para “bombear” el alcohol a lo largo de este electrodo. Posteriormente se debe retirar el CO_2 pues éste se acumula en el tanque adherido al ánodo y obstaculiza la entrada del combustible a la celda (27). Para tal fin, la celda puede tener orificios o membranas que sólo permitan la salida del mismo ubicadas en las paredes del recipiente de combustible (28).

El agua generada en el cátodo se puede drenar fuera de la celda por fuerza capilar y por acción de la gravedad y se puede vaporizar para facilitar la salida de la celda (11). Otra opción para retirar el agua del cátodo es emplear un filtro hidrofóbico que junto con la difusión de retorno hace que el agua llegue al ánodo y reaccione con el combustible.

El calor generado en el ánodo y en el cátodo fluye hacia los alrededores, a la solución de alcohol en la reserva, aumentando la temperatura del módulo. Esto último contribuye a mejorar la cinética de las reacciones y a disminuir la inundación con agua en el cátodo, debido a que la tasa de evaporación de agua aumenta (29).

9. PLANTEAMIENTO DEL MODELO

El modelo planteado en el presente trabajo toma la deducción fenomenológica de las ecuaciones de transferencia de masa, moméntum y carga presentadas por Franco (15) y extiende el modelo a un módulo de miniceldas. Además, incluye algunas variables auxiliares reportadas por Xu y Faghri (30) y Yang y Zhao (31), las cuales contemplan valores efectivos relativos a una fase. Adicionalmente, en el presente modelo se replantea la forma de las ecuaciones de Butler-Volmer para las densidades de corriente anódica y catódica.

El modelo matemático planteado en el presente trabajo es un modelo bidimensional, en estado estable e isotérmico para un módulo monopolar en línea de celdas de combustible. El modelo incluye la determinación de las concentraciones de etanol en la membrana y ánodo, y de oxígeno en el cátodo; lo cual permite emplear las expresiones de Butler-Volmer para calcular la densidad volumétrica de corriente generada en la capa catalítica.

Se emplean ecuaciones fenomenológicas de transporte de masa, cantidad de movimiento y carga, las cuales se resuelven numéricamente empleando el software COMSOL Multiphysics^{®1}. La simulación permite evaluar la respuesta electroquímica del módulo, a través de la curva de polarización, a diferentes temperaturas de operación y concentraciones del combustible.

La geometría en la que se basa el modelo se muestra en la Figura 4. El sistema consta de una membrana de Nafion[®] 115, común para las tres celdas de combustible. Cada celda de combustible consta de una capa difusora y una catalítica para cada uno de los dos electrodos.

¹ Versión 3.5a cedida temporalmente por la compañía para un período de 40 días.

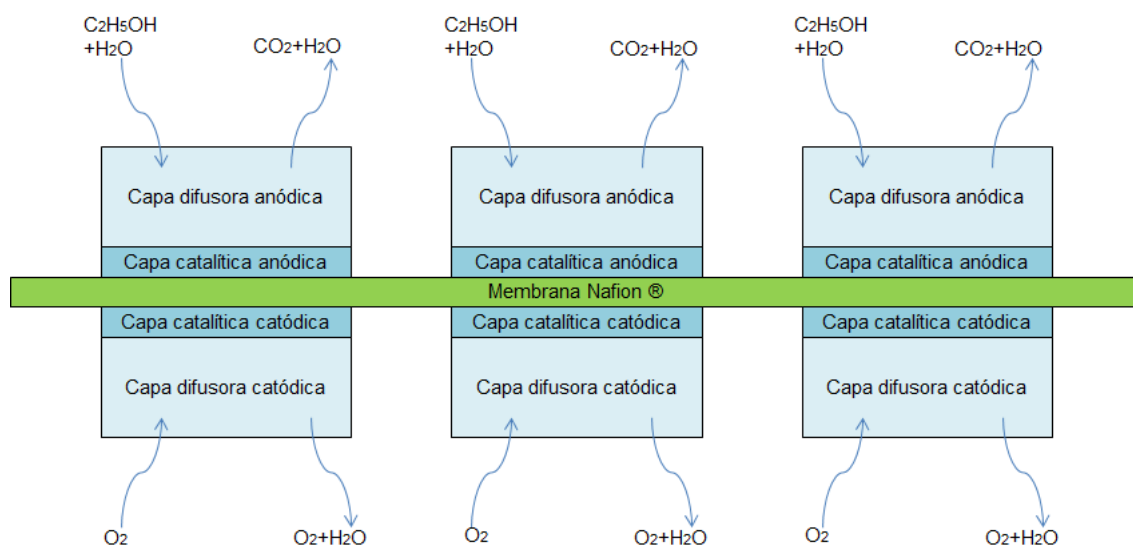


Figura 4. Esquema del arreglo de tres celdas en el minimódulo.

9.1. NOMENCLATURA DEL MODELO

Tabla 3. Nomenclatura del modelo.

Símbolo	Significado	Unidades
C	Concentración molar	mol/m^3
D	Difusividad	m^2/s
E	Potencial	V
F	Constante de Faraday, 96485.309	C/mol
J	Densidad de corriente superficial	A/m^2
j	Densidad de corriente volumétrica	A/m^3
l	Espesor de capa	m
$\dot{m}$	Tasa de generación de masa	$\text{kg/m}^3 \cdot \text{s}$
M	Peso molecular	kg/mol
N	Flux molar	$\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$
n	Número de electrones transferidos	-
R	Constante universal de los gases, 8.314	J/mol·K
$\dot{R}$	Generación o consumo de especie en la reacción	$\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$

s	Saturación del líquido	-
T	Temperatura	K
u	Velocidad lineal de flujo	m/s
V	Voltaje	V
x,y,z	Coordenadas espaciales	m

Símbolos griegos

γ	Orden de la reacción	-
α	Coeficiente de transferencia de carga	-
ε	Porosidad del medio	-
ϕ	Potencial	V
η	Sobrepotencial	V
λ	Coeficiente de arrastre electro-osmótico	-
κ	Permeabilidad del medio poroso	m ²
ρ	Densidad másica	kg/m ³
σ	Conductividad electrónica o protónica	S/m
μ	Viscosidad dinámica	Pa·s
u	Coeficiente estequiométrico	-

Subíndices y superíndices

$*$	En el seno de fluido	-
o	Estándar o de intercambio	-
a	Ánodo	-
c	Capa catalítica o cátodo	-
d	Capa difusora	-
eff	Efectivo	-
$ETOH$	Etanol	-
O_2	Oxígeno	-
F	Alimento	-
G	Gas	-
k	k-ésimo componente	-
l	Líquido	-
m	Membrana o fase ionomérica	-

q	Carga	-
ref	Valor de referencia	-
rl	Valor relativo en la fase líquida	-
rg	Valor relativo en la fase gaseosa	-
s	Fase sólida en la capa catalítica	-
N	Nafion [®]	-
x, y, z	Coordenadas	-

9.2. CONSIDERACIONES DEL MODELO

- Modelo en dos dimensiones y en estado estacionario.
- Se modela la concentración de etanol en el ánodo y de oxígeno en el cátodo. Las otras especies no se consideran en las ecuaciones de transferencia de masa.
- Todas las especies se consideran en el término de generación de masa de la Ley de Darcy.
- Se considera la fase líquida en el ánodo de la celda de combustible de etanol y la fase gaseosa en el cátodo.
- Durante la operación de la celda no hay evaporación o condensación de ningún componente.
- Sistema isotérmico.
- El CO₂ producido en el ánodo no cruza la membrana.
- No existe envenenamiento de las capas catalíticas por generación de productos intermedios.

- La producción volumétrica de corriente debida a la cinética de la reacción se describe mediante la ecuación de Butler-Volmer.
- Todo el etanol que atraviesa la membrana reacciona completamente en la interface membrana-capla catalítica catódica.
- La fracción húmeda es constante en los electrodos.

Tras establecer las consideraciones del modelo, en las siguientes secciones se plantean las ecuaciones de conservación de masa, transporte de moméntum, conservación de especies y transporte de carga. Posteriormente, se establecen las condiciones de frontera que delimitan el modelo y se presentan ecuaciones auxiliares, como por ejemplo, el sobrepotencial por activación, óhmico y por concentración.

El conjunto de ecuaciones diferenciales parciales (EDPs) que describen los fenómenos que ocurren en el módulo de celdas se resuelve numéricamente empleando el programa COMSOL Multiphysics®. El método de solución del modelo se describe detalladamente en la sección 10 de este documento.

9.3. CONSERVACIÓN DE MASA Y LEY DE DARCY

La ley de Darcy, en combinación con la ecuación de continuidad permite modelar el flujo de fluidos a través de un medio poroso, homogeneizando el fluido y el medio poroso a un sólo medio.

La ecuación de continuidad en dos dimensiones sin acumulación de masa (estado estable) se muestra a continuación:

$$-\frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho u_y)}{\partial y} + \dot{m} = 0 \quad [9.3.1]$$

Haciendo uso de la notación vectorial, la anterior ecuación se puede escribir como se muestra a continuación, para la fase líquida y gaseosa:

$$\nabla(\rho_l \mathbf{u}_l) = \dot{m}_l \quad [9.3.2]$$

$$\nabla(\rho_g \mathbf{u}_g) = \dot{m}_g \quad [9.3.3]$$

Donde, $\mathbf{u}$ es el vector de velocidad superficial.

La velocidad superficial se encuentra a partir de la ley de Darcy (32), pues los electrodos son medios porosos. Esta ecuación es producto del balance de moméntum, transportado a través de esfuerzos cortantes en el fluido.

$$\mathbf{u} = - \frac{\kappa}{\mu} (\nabla P - \rho \mathbf{g}) \quad [9.3.4]$$

κ y μ son la permeabilidad del lecho poroso y la viscosidad del fluido que lo atraviesa, respectivamente. P es el perfil de presión, mientras que ρ y $\mathbf{g}$ son la densidad másica y el campo de aceleración gravitacional respectivamente. El efecto de este campo gravitacional puede ser despreciable.

Algunos autores como (30), (31) y (33) incluyen un término adicional en la ecuación [9.3.4] referente a la permeabilidad relativa de una fase y es función de la saturación de la fase. Este término adicional es κ_{rl} para la fase líquida y κ_{rg} para la fase gaseosa.

$$\mathbf{u}_l = - \kappa \frac{\kappa_{rl}}{\mu_l} \nabla P_l \quad [9.3.5]$$

$$\mathbf{u}_g = - \kappa \frac{\kappa_{rg}}{\mu_g} \nabla P_g \quad [9.3.6]$$

Con,

$$\kappa_{rl} = S^4 \quad [9.3.7]$$

$$K_{rg} = (1 - s)^3 \quad [9.3.8]$$

Donde s es la saturación del líquido en el medio poroso (31) y (33).

Ahora bien, reemplazando las ecuaciones [9.3.5] y [9.3.6], en las ecuaciones [9.3.2] y [9.3.3] respectivamente, se obtienen las ecuaciones [9.3.9] y [9.3.10], que son la ley de Darcy combinada con los balances de materia.

$$-\nabla \left(\rho_l \cdot \kappa \frac{K_{rl}}{\mu_l} \nabla P_l \right) = \dot{m}_l \quad [9.3.9]$$

$$-\nabla \left(\rho_g \cdot \kappa \frac{K_{rg}}{\mu_g} \nabla P_g \right) = \dot{m}_g \quad [9.3.10]$$

Las expresiones para el cálculo de $\dot{m}_l$ y $\dot{m}_g$ se encuentran en la Tabla 6.

Las dos ecuaciones anteriores se implementan en el programa COMSOL Multiphysics®, y se resuelven numéricamente, empleando el solucionador directo paralelo (PARDISO, por sus siglas en inglés), junto con otras ecuaciones que se presentarán en las siguientes secciones.

9.4. CONSERVACIÓN DE ESPECIES

En cada capa de la celda existen fenómenos diferentes de transferencia de masa. En primera instancia, se toma un elemento diferencial cualquiera en la celda y posteriormente se aplican las consideraciones pertinentes a cada capa.

La Figura 5 ilustra el elemento diferencial considerado para realizar en balance de conservación de especies.

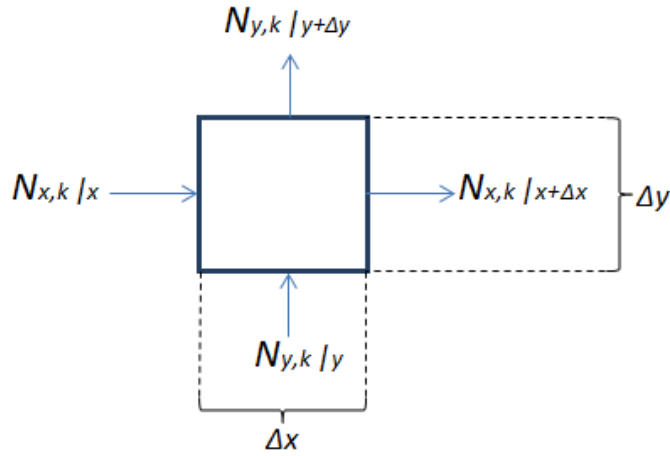


Figura 5. Elemento diferencial para el balance de especies.

El balance general para la k-ésima especie, suponiendo que la profundidad del elemento diferencial (dirección z) es la unidad, es el siguiente:

$$N_{x,k}|_x \cdot \Delta y - N_{x,k}|_{x+\Delta x} \cdot \Delta y + N_{y,k}|_y \cdot \Delta x - N_{y,k}|_{y+\Delta y} \cdot \Delta x + \dot{R}_k \cdot \Delta x \Delta y = 0 \quad [9.4.1]$$

El flux molar N consta de tres componentes, difusión, convección y arrastre electroosmótico. Las ecuaciones [9.4.2] y [9.4.3] muestran los componentes del flux molar, y los términos van de izquierda a derecha en el orden mencionado.

$$N_{x,k} = -D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial x} + C_k u_x + \frac{\lambda_k J_x}{F} \quad [9.4.2]$$

$$N_{y,k} = -D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial y} + C_k u_y + \frac{\lambda_k J_y}{F} \quad [9.4.3]$$

La difusión es un fenómeno importante en la operación de la celda, pues gracias al gradiente de concentración generado por consumo de reactivos y aparición de productos, las especies se difunden unas en otras, logrando su movilidad. La llegada de combustible desde la reserva hasta la capa catalítica anódica, la llegada de oxígeno del aire hasta la capa catalítica catódica y la correspondiente remoción de productos, dióxido de carbono y agua, involucran difusión.

El fenómeno de la difusión se representa en las ecuaciones [9.4.2] y [9.4.3] mediante la ley de Fick. El término D_k^{eff} es la difusividad efectiva del componente k en el medio, ya que éste es poroso. La difusividad efectiva involucra la difusividad del componente, la porosidad del medio y la saturación de la fase, pues solo una parte del volumen interviene realmente en la transferencia de masa. Las difusividades efectivas para los componentes en cada capa se encuentran en la Tabla 4.

En las ecuaciones [9.4.2] y [9.4.3] C_k denota la concentración puntual de la especie k y u_j es la velocidad lineal del fluido en la dirección j . F es la constante de Faraday y el término λ_k es el coeficiente de arrastre electro-osmótico del componente k .

El arrastre electro-osmótico es el nombre que recibe el fenómeno en el cual los protones que viajan a través de los poros de la membrana arrastran con ellos moléculas del componente k (1).

El término λ_k se describe matemáticamente como se muestra a continuación (16):

$$\lambda_k = \lambda_{H_2O} \frac{C_k}{C_{total}} \quad [9.4.4]$$

Ya que se trata de concentraciones diluidas de etanol en agua, entonces se puede decir que $C_{total} \approx C_{H_2O}$, obteniendo:

$$\lambda_k = \lambda_{H_2O} \frac{C_k}{C_{H_2O}} \quad [9.4.5]$$

El término $\dot{R}_k$ en la ecuación [9.4.1], asociado a la reacción del componente k se describe por medio de la ecuación:

$$\dot{R}_k = \frac{1}{F} \frac{u_k}{u_{H^+}} j \quad [9.4.6]$$

El término de velocidad de reacción es directamente proporcional a la densidad de corriente volumétrica j generada en la reacción de oxidación (j_a) o consumida en la

reacción de reducción (j_c), por cada mol de protones H^+ liberados, y la constante de proporcionalidad es el inverso de la constante de Faraday. El término u_k es el coeficiente estequiométrico del componente k .

Los valores de $\dot{R}_k$ para cada especie y en cada capa de la celda se encuentran consignados en la Tabla 4.

Tabla 4. Expresiones auxiliares al modelo (31).

Parámetro	Expresión	Capa donde aplica la expresión
Coeficientes de difusión efectivos de las especies	$D_{O_2}^{eff} = D_{O_2} \cdot \varepsilon^{1.5} (1 - s)^{1.5}$ $D_{ETOH}^{eff} = D_{EOTH,I} \cdot \varepsilon^{1.5} s^{1.5}$ $D_{ETOH}^{eff} = \frac{(\varepsilon + \varepsilon_N)}{\varepsilon / (D_{EOTH,I} \cdot \varepsilon^{1.5} s^{1.5}) + \varepsilon_N / (D_{EOTH,N} \cdot \varepsilon_N^{1.5})}$ $D_{ETOH}^{eff} = D_{EOTH,N} \cdot \varepsilon$	Capa difusora catódica/ Capa catalítica catódica Capa difusora anódica Capa catalítica anódica Membrana
Tasa de generación molar de especies	$\dot{R}_{O_2} = 0$ $\dot{R}_{ETOH} = 0, \dot{R}_{H_2O} = 0$ $\dot{R}_{O_2} = - \frac{j_c}{4F}$ $\dot{R}_{ETOH} = - \frac{j_a}{12F}, \dot{R}_{H_2O} = - \frac{j_a}{4F}$	Capa difusora catódica Capa difusora anódica Capa catalítica catódica Capa catalítica anódica
Generación de masa en fase líquida	$\dot{m}_l = 0$ $\dot{m}_l = M_{H_2O} \dot{R}_{H_2O} + M_{ETOH} \dot{R}_{ETOH}$	Capa difusora anódica Capa catalítica anódica
Generación de masa en la fase gaseosa	$\dot{m}_g = 0$ $\dot{m}_g = M_{O_2} \dot{R}_{O_2}$	Capa difusora catódica Capa catalítica catódica

Las ecuaciones [9.4.2], [9.4.3] y [9.4.6] se reemplazan en el balance general, ecuación [9.4.1]. Dividiendo entre $\Delta x \Delta y$ y obteniendo el límite cuando Δx y Δy tienden a cero, se obtiene la ecuación [9.4.7], la cual es el balance de materia para una capa cualquiera de la celda de combustible.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_k^{\text{eff}} \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_k^{\text{eff}} \frac{\partial C_k}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (C_k u_x) - \frac{\partial}{\partial y} (C_k u_y) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda_k J_x}{F} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\lambda_k J_y}{F} \right) + \frac{u_k}{12F} j = 0 \quad [9.4.7]$$

Sin embargo, no en todas las capas de la celda se presentan los mismos fenómenos.

La Tabla 5 muestra la simplificación de la ecuación [9.4.7] para cada capa de la celda de combustible.

Tabla 5. Ecuación de conservación de especies para la celda de combustible.

Capa	Ecuación	
Difusora	$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_k^{\text{eff},d} \frac{\partial C_k^d}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_k^{\text{eff},d} \frac{\partial C_k^d}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (C_k^d u_x) - \frac{\partial}{\partial y} (C_k^d u_y) = 0$	[9.4.8]*
Catalítica	$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_k^{\text{eff},c} \frac{\partial C_k^c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_k^{\text{eff},c} \frac{\partial C_k^c}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (C_k^c u_x) - \frac{\partial}{\partial y} (C_k^c u_y) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda_k^c J_x}{F} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\lambda_k^c J_y}{F} \right) + \frac{u_k}{12F} j = 0$	[9.4.9]**
Membrana	$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_k^{\text{eff},m} \frac{\partial C_k^m}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_k^{\text{eff},m} \frac{\partial C_k^m}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda_k^m J_x}{F} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\lambda_k^m J_y}{F} \right) = 0$	[9.4.10]***

* Los fenómenos predominantes son la difusión y la convección. No hay reacción química ni arrastre electro-osmótico.

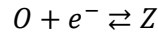
** Se presentan todos los fenómenos de la ecuación [9.4.7].

*** No existe reacción electroquímica ni transporte por convección.

Ecuación de Butler Volmer. Para encontrar los valores de la densidad de corriente generada en el ánodo (j_a) y consumida en el cátodo (j_c), los cuales dependen de la cinética de la reacción, se parte del modelo Butler-Volmer (34):

$$j = j_0 \left(\frac{C_{O(0,t)}}{C_O^*} e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} - \frac{C_{Z(0,t)}}{C_Z^*} e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta} \right) \quad [9.4.11]$$

El cual representa la siguiente la reacción:



Donde j_0 es la densidad de corriente de intercambio, C_O^* y C_Z^* son las concentraciones de la especies O y Z en el seno del fluido, respectivamente. $C_{O(0,t)}$ y $C_{Z(0,t)}$ son las concentraciones de la especies O y Z en la superficie del electrodo. Adicionalmente, T es la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción, R es la constante universal de los gases, α es el coeficiente de transferencia de carga del electrodo y η es el sobrepotencial por activación en el electrodo.

Xu y Faghri (30) presentan una expresión para la densidad de corriente volumétrica en el ánodo y otra expresión similar para la densidad de corriente volumétrica en el cátodo. En la expresión para el ánodo se involucra el orden de reacción de la oxidación del etanol, y en la expresión para el cátodo se involucra el orden de reacción de la reducción de oxígeno. Adicionalmente, en esta última expresión los autores involucran el término de saturación del líquido, s , con el fin de tener en cuenta el volumen efectivo involucrado en la reacción.

En la adaptación propuesta en este trabajo, que se aprecia en las ecuaciones [9.4.12] y [9.4.13], se involucra el término de saturación del líquido en las expresiones para la densidad de corriente volumétrica tanto anódica como catódica.

$$j_a = s_a \cdot j_{0,ETOH}^{ref} \left(\frac{C_{ETOH}}{C_{ETOH}^{ref}} \right)^{\gamma_a} e^{-(1-\alpha_a) \frac{F}{RT} \eta_a} \quad [9.4.12]$$

$$j_c = (1 - s_c) \cdot j_{0,O_2}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_c} e^{-\alpha_c \frac{F}{RT} \eta_c} \quad [9.4.13]$$

El término C_{ETOH} representa la concentración de etanol en la capa catalítica anódica y el término C_{O_2} representa la concentración de oxígeno en la capa catalítica catódica.

C_{ETOH}^{ref} y $C_{O_2}^{ref}$ son las concentraciones de referencia a las cuales se calculó la densidad de corriente de intercambio volumétrica para el ánodo, $j_{0,ETOH}^{ref}$, y para el cátodo, j_{0,O_2}^{ref} ,

respectivamente. α_a y η_a son el coeficiente de transferencia y el sobrepotencial por activación para el ánodo; mientras que α_c y η_c son los valores equivalentes para el cátodo. El término γ_a representa el orden de reacción en la reacción anódica, mientras que γ_c representa el orden de reacción en la reacción catódica.

Es importante anotar que la densidad de corriente de intercambio j_0 y el coeficiente de transferencia α , dependen de la temperatura y del tipo de catalizador utilizado (12). Además, se debe tener siempre presente que gracias a que la reacción de oxidación del etanol es una reacción multipaso, resulta extremadamente complejo encontrar analíticamente una relación corriente-sobrepotencial. Por tal motivo, diferentes autores presentan alteraciones de la ecuación dependiendo de los reactivos que intervienen y las condiciones de operación (3), (31), (35) y (36).

Adicional al balance de moméntum y de especies, se debe realizar el balance carga, el cual provee el potencial tanto en la fase ionomérica como en la fase sólida. El desarrollo del balance de carga se muestra a continuación.

9.5. BALANCE DE CARGA

El balance de carga es análogo al balance de especies ecuación [9.4.1] y se presenta a continuación.

$$J_x|_x \cdot \Delta y - J_x|_{x+\Delta x} \cdot \Delta y + J_y|_y \cdot \Delta x - J_y|_{y+\Delta y} \cdot \Delta x + j_{rxn} \cdot \Delta x \Delta y = 0 \quad [9.5.1]$$

Donde, J es la densidad superficial de corriente y j_{rxn} es la velocidad con la que se transforma o genera corriente.

Ahora, dividiendo la ecuación [9.5.1] por $\Delta x \Delta y$ y obteniendo el límite cuando Δx y Δy tienden a cero, se obtiene la ecuación [9.5.2].

$$-\frac{\partial J_x}{\partial x} - \frac{\partial J_y}{\partial y} + j_{rxn} = 0 \quad [9.5.2]$$

Empleando notación vectorial se obtiene:

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = j_{rxn} \quad [9.5.3]$$

La densidad de corriente es proporcional al campo eléctrico y el campo eléctrico es proporcional al potencial eléctrico (16).

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad [9.5.4]$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi \quad [9.5.5]$$

Aprovechando los anteriores dos resultados, la ecuación [9.5.3] se transforma en la siguiente expresión:

$$\nabla \cdot (-\sigma \nabla \phi) = j_{rxn} \quad [9.5.6]$$

Tanto para la membrana como para los electrodos existe una expresión basada en la anterior:

$$\nabla(-\sigma_m^{eff} \nabla \phi_m) = j_{rxn} \quad [9.5.7]$$

$$\nabla(-\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s) = j_{rxn} \quad [9.5.8]$$

El valor j_{rxn} varía según la capa de la celda de combustible. La Tabla 6 condensa los valores que tiene este término en cada sección de la celda y las expresiones que proporcionan el potencial eléctrico de la membrana y de los electrodos.

Tabla 6. Balance de carga para las capa de celda.

Capa de la celda	Expresión potencial eléctrico en la fase ionomérica	Expresión potencial eléctrico en la fase sólida
Capa difusora anódica	-	$\nabla(-\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s) = 0$
Capa catalítica anódica	$\nabla(-\sigma_m^{eff} \nabla \phi_m) = j_a$	$\nabla(-\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s) = -j_a$
Membrana	$\nabla(-\sigma_m^{eff} \nabla \phi_m) = 0$	-
Capa catalítica catódica	$\nabla(-\sigma_m^{eff} \nabla \phi_m) = -j_c$	$\nabla(-\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s) = j_c$
Capa difusora anódica	-	$\nabla(-\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s) = 0$

El término σ_m^{eff} es la conductividad protónica de la fase ionomérica y el término σ_s^{eff} es la conductividad electrónica de la fase sólida. ϕ_s y ϕ_m , son los potenciales de la fase sólida del electrodo y la fase ionomérica respectivamente. La Tabla 6 permite apreciar cómo la carga que pierde una fase es aceptada por la otra de la misma capa. Además, donde una de las fases no existe, no está definido su potencial.

La Tabla 4 contiene las expresiones auxiliares necesarias para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales parciales presentado en las secciones 9.3, 9.4 y 9.5 de este documento.

9.6. CONDICIONES DE FRONTERA

El funcionamiento del módulo de miniceldas se considera en estado estacionario, por lo que no es necesario incluir condiciones iniciales de las variables en la simulación.

9.6.1. Condiciones de frontera de aislamiento

Las secciones externas del módulo se consideran selladas y aisladas, a excepción de las correspondientes a la entrada de combustible por los ánodos y entrada de oxígeno por los cátodos. La Figura 6 muestra la ubicación de las fronteras aisladas en el módulo.

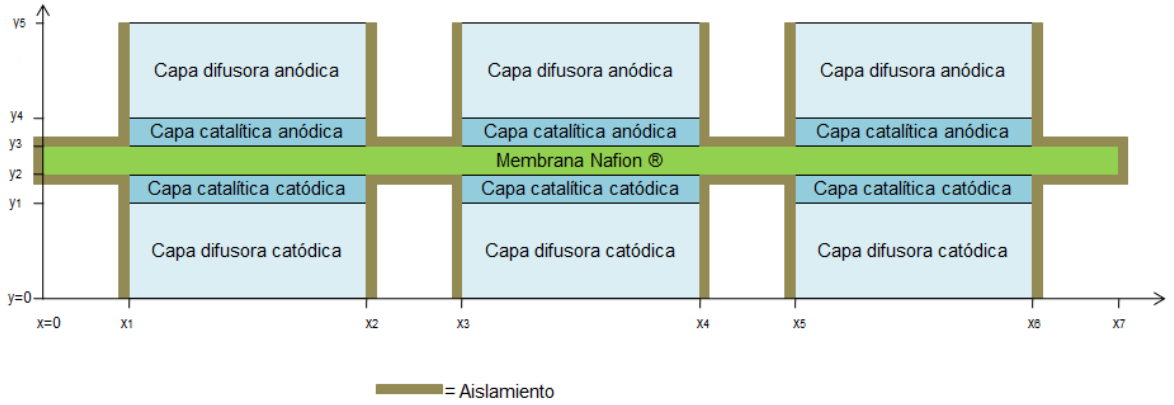


Figura 6. Condición de frontera de aislamiento.

Estas condiciones de aislamiento se pueden expresar matemáticamente como se muestra a continuación:

- **Flujo en medio poroso.**

$$\left[-K \frac{\kappa_r}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \right]_{x=x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6}^{y=(0, y_2)} = 0 \quad [9.6.1]$$

$$\left[-K \frac{\kappa_r}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \right]_{x=x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6}^{y=(y_3, y_5)} = 0 \quad [9.6.2]$$

$$\left[-K \frac{\kappa_r}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \right]_{\substack{x=0, x_7 \\ y=(y_2, y_3)}} = 0 \quad [9.6.3]$$

$$\left[-K \frac{\kappa_r}{\mu} \frac{\partial P}{\partial y} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(0, x_1)}} = 0 \quad [9.6.4]$$

$$\left[-K \frac{\kappa_r}{\mu} \frac{\partial P}{\partial y} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(x_2, x_3)}} = 0 \quad [9.6.5]$$

$$\left[-K \frac{\kappa_r}{\mu} \frac{\partial P}{\partial y} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(x_4, x_5)}} = 0 \quad [9.6.6]$$

$$\left[-K \frac{\kappa_r}{\mu} \frac{\partial P}{\partial y} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(x_6, x_7)}} = 0 \quad [9.6.7]$$

- **Transferencia de masa (conservación de especies).**

$$\left[-D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial x} + C_k u_x + \frac{\lambda_k j_x}{F} \right]_{\substack{x=x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6 \\ y=(0, y_2)}} = 0 \quad [9.6.8]$$

$$\left[-D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial x} + C_k u_x + \frac{\lambda_k j_x}{F} \right]_{\substack{x=x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6 \\ y=(y_3, y_5)}} = 0 \quad [9.6.9]$$

$$\left[-D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial x} + C_k u_x + \frac{\lambda_k j_x}{F} \right]_{\substack{x=0, x_7 \\ y=(y_2, y_3)}} = 0 \quad [9.6.10]$$

$$\left[-D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial y} + C_k u_y + \frac{\lambda_k j_y}{F} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(0, x_1)}} = 0 \quad [9.6.11]$$

$$\left[-D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial y} + C_k u_y + \frac{\lambda_k j_y}{F} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(x_2, x_3)}} = 0 \quad [9.6.12]$$

$$\left[-D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial y} + C_k u_y + \frac{\lambda_k j_y}{F} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(x_4, x_5)}} = 0 \quad [9.6.13]$$

$$\left[-D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial y} + C_k u_y + \frac{\lambda_k j_y}{F} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(x_6, x_7)}} = 0 \quad [9.6.14]$$

- **Transferencia de carga en la fase ionomérica.**

$$\left[-\sigma_m^{eff} \frac{\partial \phi_m}{\partial x} \right]_{\substack{x=x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6 \\ y=(y_1, y_2)}} = 0 \quad [9.6.15]$$

$$\left[-\sigma_m^{eff} \frac{\partial \phi_m}{\partial x} \right]_{\substack{x=x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6 \\ y=(y_3, y_4)}} = 0 \quad [9.6.16]$$

$$\left[-\sigma_m^{eff} \frac{\partial \phi_m}{\partial x} \right]_{\substack{x=0, x_7 \\ y=(y_2, y_3)}} = 0 \quad [9.6.17]$$

$$\left[-\sigma_m^{eff} \frac{\partial \phi_m}{\partial y} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(0, x_1)}} = 0 \quad [9.6.18]$$

$$\left[-\sigma_m^{eff} \frac{\partial \phi_m}{\partial y} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(x_2, x_3)}} = 0 \quad [9.6.19]$$

$$\left[-\sigma_m^{eff} \frac{\partial \phi_m}{\partial y} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(x_4, x_5)}} = 0 \quad [9.6.20]$$

$$\left[-\sigma_m^{eff} \frac{\partial \phi_m}{\partial y} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(x_6, x_7)}} = 0 \quad [9.6.21]$$

- **Transferencia de carga en la fase sólida.**

$$\left[-\sigma_s^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right]_{\substack{x=x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6 \\ y=(0, y_2)}} = 0 \quad [9.6.22]$$

$$\left[-\sigma_s^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right]_{\substack{x=x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6 \\ y=(y_3, y_5)}} = 0 \quad [9.6.23]$$

$$\left[-\sigma_s^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(x_1, x_2)}} = 0 \quad [9.6.24]$$

$$\left[-\sigma_s^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(x_3, x_4)}} = 0 \quad [9.6.25]$$

$$\left[-\sigma_s^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \right]_{\substack{y=y_2, y_3 \\ x=(x_5, x_6)}} = 0 \quad [9.6.26]$$

9.6.2. Otras condiciones de frontera.

En las fronteras de la capa anódica y catódica que dan al ambiente, se establecen condiciones de concentración, presión atmosférica y potencial deseado. Al interior de la celda, se implementan condiciones de continuidad.

En la interface entre la membrana y la capa catalítica catódica se establece como condición de frontera que la concentración de etanol es igual a cero, pues aunque se contempla el cruce de etanol a través de la membrana, se supone que éste reacciona con oxígeno instantáneamente al llegar a la interface con la capa catalítica catódica.

La Figura 7 muestra esquemáticamente la notación que se empleará en las siguientes secciones para expresar matemáticamente las condiciones de frontera restantes.

- Flujo en medio poroso.

Para las fronteras de la capa difusora anódica y catódica que dan al ambiente, la condición de frontera es la siguiente:

$$[P]_{cda} = [P]_{cdc} = P_0 \quad [9.6.27]$$

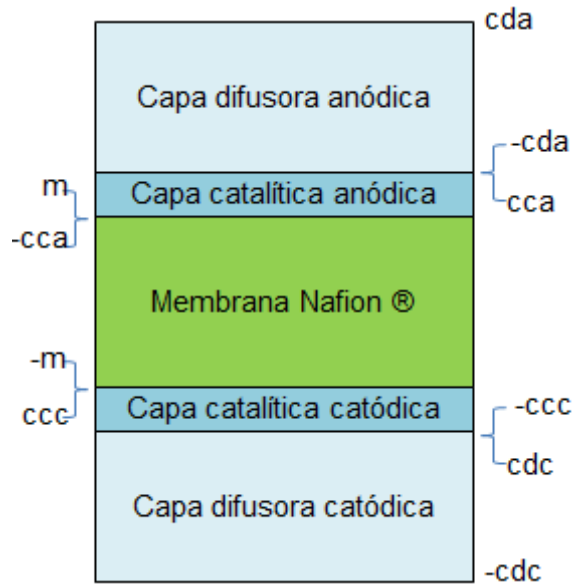


Figura 7. Notación de las fronteras en el eje vertical.

Las condiciones de continuidad entre las capas difusoras ($-cda$ y cdc) y las capas catalíticas (cca y $-ccc$) son las siguientes:

$$[\rho u]_{-cda} = [\rho u]_{cca} \quad [9.6.28]$$

$$[\rho u]_{cdc} = [\rho u]_{-ccc} \quad [9.6.29]$$

Ahora bien, las condiciones de continuidad entre las capas catalíticas ($-cca$ y ccc) y la membrana (m y $-m$) son:

$$[\rho u]_{-cca} = [\rho u]_m \quad [9.6.30]$$

$$[\rho u]_{ccc} = [\rho u]_{-m} \quad [9.6.31]$$

- **Transferencia de masa (conservación de especies).**

Para las fronteras de la capa difusora anódica y catódica que dan al ambiente, la condición de frontera es la siguiente:

$$[C_{ETOH}^d]_{cda} = C_{ETOH}^F \quad [9.6.32]$$

$$[C_{O_2}^d]_{cdc} = C_{O_2}^F \quad [9.6.33]$$

La condición de continuidad entre la capa difusora anódica (-cda) y la capa catalítica anódica (cca) es la siguiente:

$$[N_{y,k}]_{-cda} = [N_{y,k}]_{cca} \quad [9.6.34]$$

La definición detallada del término $N_{y,k}$ se encuentra en la ecuación [9.4.3].

Ahora bien, la condición de continuidad entre la capa catalítica anódica (-cca) y la membrana (m) es:

$$[N_{y,k}]_{-cca} = [N_{y,k}]_m \quad [9.6.35]$$

Para la interface entre la membrana (-m) y la capa catalítica catódica (ccc) se establece la condición de frontera mostrada en la ecuación [9.6.36], que corresponde a suponer que todo el etanol que llega a esta interface reacciona inmediatamente.

$$[C_{ETOH}]_{-m} = [C_{ETOH}]_{ccc} = 0 \quad [9.6.36]$$

- **Transferencia de carga.**

En la capa difusora anódica (cda) se establece un potencial determinado, el cual se selecciona arbitrariamente, pues el valor que realmente interesa es la diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo. El valor escogido para el potencial en la capa difusora anódica (cda) es cero.

$$[\phi_s]_{cda} = 0 \quad [9.6.37]$$

De igual forma, en la capa difusora catódica (-cdc) se establece un valor de potencial. Este valor de potencial se varía en las corridas de la simulación para obtener distintos puntos de la curva de polarización, así:

$$[\phi_s]_{-cdc} = V_c \quad [9.6.38]$$

Distintos tipos de sobrepotencial son empleados en el modelamiento para tener en cuenta disminuciones que el potencial de la celda tendrá en la operación real de la misma. A continuación se presentan las expresiones asociadas a estos sobrepotenciales, la forma como son calculados y como son tenidos en cuenta para valorar el voltaje de celda.

9.7. SOBREPOTENCIAL

En las expresiones de Butler-Volmer para el ánodo y el cátodo, ecuaciones [9.4.12] y [9.4.13], respectivamente; es necesario definir el término de sobrepotencial anódico y catódico (15) (34), ecuaciones [9.7.1] y [9.7.2] respectivamente.

$$\eta_a = \phi_m - \phi_{s,a} - U^{ETOH} \quad [9.7.1]$$

$$\eta_c = \phi_{s,c} - \phi_m - U^{O_2} \quad [9.7.2]$$

Los valores de los potenciales en los electrodos y en la membrana se obtienen por medio de la solución del modelo matemático propuesto en las anteriores secciones. Los términos U^{ETOH} y U^{O_2} son los potenciales termodinámicos de la reacción anódica y catódica respectivamente

Para calcular la caída de potencial de la celda debido a la resistencia interna del circuito y el contacto entre las capas, se calcula el sobrepotencial por caída óhmica, η_{ohm} :

$$\eta_{ohm} = \eta_{membrana} + \eta_{contacto} = \frac{i_m}{\sigma_m^{eff}} J + \frac{i_a^d + i_a^c + i_m + i_c^d + i_c^c}{\sigma_s^{eff}} J \quad [9.7.3]$$

$$\eta_{ohm} = \eta_{membrana} + \eta_{contacto} = \left(\frac{i_a^m}{\sigma_m^{eff}} + \frac{i_a^d + i_a^c + i_c^m + i_c^d + i_c^c}{\sigma_s^{eff}} \right) J \quad [9.7.4]$$

Adicionalmente, existe una caída de potencial adicional tanto en el ánodo como en el cátodo, llamada sobrepotencial por concentración (η_{conc}), debida a las limitaciones por transporte de masa en la capa catalítica (13), como se muestra a continuación:

$$\eta_{conc,a} = \frac{RT}{n_a F} \ln \left(\frac{J_{a,lim}}{J_{a,lim} - (J + J_p)} \right) \quad [9.7.5]$$

$$\eta_{conc,c} = \frac{RT}{n_c F} \ln \left(\frac{J_{c,lim}}{J_{c,lim} - (J + J_p)} \right) \quad [9.7.6]$$

Donde $J_{a,lim}$, $J_{c,lim}$ es la corriente límite anódica y catódica respectivamente y J_p es la corriente parasítica debido a la reacción del etanol que permea la membrana hacia el cátodo de la celda (15).

$$J_p = [n_a F N_{ETOH}^m]_{-m} \quad [9.7.7]$$

Los términos $J_{a,lim}$, y $J_{c,lim}$ se describen mediante las expresiones que se muestran a continuación (13).

$$J_{a,lim} = n_a F N_{ETOH}^c \quad [9.7.8]$$

$$J_{c,lim} = n_c F N_{O_2}^c \quad [9.7.9]$$

El voltaje de celda que se introdujo en la simulación con el fin de encontrar valores de la densidad de corriente tiene en cuenta el sobrepotencial por activación del ánodo y el cátodo, ecuaciones [9.7.1] y [9.7.2], pero no tiene en cuenta el sobrepotencial óhmico ni el sobrepotencial por concentración; estos dos valores se restan del voltaje de celda para obtener un valor aún más exacto (13).

Los valores de diferentes constantes requeridas en las ecuaciones mostradas en el planteamiento del modelo se encuentran en la Tabla 7.

Tabla 7. Constantes usadas en este modelo.

Parámetro		Símbolo	Valor	Unidad	Referencia
Porosidad, Permeabilidad	Capa difusora anódica	ϵ_{cda}, K_{cda}	0.40, 1.0×10^{-12}	-, m^2	(14)
	Capa catalítica anódica	ϵ_{cca}, K_{cca}	0.35, 1.5×10^{-14}	-, m^2	(14)
	Membrana	ϵ_m, K_m	0.14, 2.0×10^{-18}	-, m^2	(14)
	Capa catalítica catódica	ϵ_{ccc}, K_{ccc}	0.35, 1.5×10^{-14}	-, m^2	(14)
	Capa difusora catódica	ϵ_{cdc}, K_{cdc}	0.40, 1×10^{-12}	-, m^2	(14)
Fracción volumétrica de Nafion®	Capa catalítica anódica	$\epsilon_{N,cca}$	0.40	-	(31)
	Capa catalítica catódica	$\epsilon_{N,ccc}$	0.40	-	(31)
Difusividad	Difusividad ETOH en agua	$D_{ETOH,I}$	1.83×10^{-9}	m^2/s	(14)
	Difusividad ETOH en Nafion®	$D_{ETOH,N}$	$2.10 \times 10^{-9} e^{(1319 \cdot (1/323 - 1/T))}$	m^2/s , T:[K]	(14)
	Difusividad O ₂ en gas	$D_{O2,g}$	$1.775 \times 10^{-5} (T/273.15)^{1.823}$	m^2/s , T:[K]	(30)
Viscosidad	ETOH fase gaseosa	$\mu_{ETOH,g}$	$(4.786 \times 10^{-13} T^6 - 1.022 \times 10^{-9} T^5 + 9.021 \times 10^{-7} T^4 - 4.213 \times 10^{-4} T^3 + 1.097 \times 10^{-1} T^2 - 1.506 \times 10^1 T)$	Pa·s, T:[K]	Regresión de los datos de (37)

	ETOH fase líquida	$\mu_{ETOH,l}$	$+8.567 \times 10^2) \cdot 10^{-6}$ $(1.081 \times 10^{-10} T^6 - 2.652 \times 10^{-7} T^5 + 2.704 \times 10^{-4} T^4 - 1.468 \times 10^{-1} T^3 + 4.484 \times 10^1 T^2 - 7.324 \times 10^3 T + 5.018 \times 10^5) \cdot 10^{-6}$	Pa·s, T:[K]	Regresión de los datos de (37)
	H ₂ O fase gaseosa	$\mu_{H_2O,g}$	$8.531 \times 10^{-20} T^6 - 2.078 \times 10^{-16} T^5 + 2.095 \times 10^{-13} T^4 - 1.118 \times 10^{-10} T^3 + 3.331 \times 10^{-8} T^2 - 5.204 \times 10^{-6} T + 3.377 \times 10^{-4}$	Pa·s, T:[K]	Regresión de los datos de (38)
	H ₂ O fase líquida	$\mu_{H_2O,l}$	$(-1.805 \times 10^{-6} T^3 + 1.921 \times 10^{-3} T^2 - 6.853 \times 10^{-1} T + 82.297) \times 10^{-3}$	Pa·s, T:[K]	Regresión de los datos de (38)
	Aire	$\mu_{AIRE,g}$	$4.876 \times 10^{-8} T + 3.672 \times 10^{-6}$	Pa·s, T:[K]	Regresión de los datos de (38)
Densidad	ETOH fase líquida	$\rho_{ETOH,l}$	$-1.045 \times 10^{-11} T^6 + 2.233 \times 10^{-8} T^5 - 1.971 \times 10^{-5} T^4 + 9.192 \times 10^{-3} T^3 - 2.387 T^2 + 3.263 \times 10^2 T - 1.746 \times 10^4$	kg/m ³ , T:[K]	Regresión de los datos de (37)
	H ₂ O fase líquida	$\rho_{H_2O,l}$	$-3.1 \times 10^{-3} T^2 + 1.546 T + 809.75$	kg/m ³ , T:[K]	Regresión de los datos de (37)
	Aire	ρ_{AIR}	$5.372 \times 10^{-11} T^4 - 1.058 \times 10^{-7} T^3 + 8.054 \times 10^{-5} T^2 - 2.951 \times 10^{-2} T + 5.185$	kg/m ³ , T:[K]	Regresión de los datos

de (38)					
Coeficiente de arrastre electro-osmótico, agua		λ_{H_2O}	3.160	-	(14)
Coeficiente de transferencia	Anódico	α_a	0.683	-	(12)
	Catódico	α_c	1.250	-	promedio (39) y (40)
Orden de reacción	Anódica	γ_a	0.25	-	(14)
	Catódica	γ_c	1	-	(14)
Densidad de corriente de intercambio anódica. Catalizador: 1.33 mgPt/cm ²	30 °C	$J_{0.ETOH}^{ref}$	23000	A/m ³	(41)
	50 °C	$J_{0.ETOH}^{ref}$	51520	A/m ³	(14)
	75 °C	$J_{0.ETOH}^{ref}$	147400	A/m ³	(14)
Densidad de corriente de intercambio catódica. Catalizador: 1.00 mgPt/cm ²	30 °C	$J_{0.O_2}^{ref}$	650	A/m ³	(17)
	50 °C	$J_{0.O_2}^{ref}$	4691.5	A/m ³	(14)
	75 °C	$J_{0.O_2}^{ref}$	33044	A/m ³	(14)
Concentración de referencia	ETOH	C_{ETOH}^{ref}	500	mol/m ³	(14)
	O ₂	$C_{O_2}^{ref}$	3.289x10 ⁻¹	mol/m ³	(13)

Espesor de capa	Capa difusora	l_d	140×10^{-6}	m	(14)
	Capa catalítica	l_c	10×10^{-6}	m	(14)
	Membrana	l_m	127×10^{-6}	m	(14)
Presión atmosférica		P_0	121325	Pa	Asumido
Concentración de alimento de oxígeno		C_{F,O_2}	8.6	mol/m ³	Asumido
Electrones transferidos	Reacción anódica	n_a	12	-	(13)
	Reacción catódica	n_c	4	-	(42)
Saturación del líquido	En ánodo	s_a	0.85	-	(36)
	En cátodo	s_c	0.47	-	(43)
	En membrana	s_m	1.0	-	Asumido
Conductividad protónica en la membrana		σ_m^{eff}	3.4	S/m	(40)
Conductividad eléctrica en la fase sólida		σ_s^{eff}	4000	S/m	(40)
Potencial termodinámico	Ánodo	U^{O_2}	1.230	V	(44)
	Cátodo	U^{ETOH}	-0.085	V	(44)

10. MÉTODO DE SOLUCIÓN DEL MODELO

El presente modelo propone modificaciones a la expresión de Butler-Volmer y presenta una expresión para el ánodo y otra similar para el cátodo. Tales expresiones se basan en la forma original de la ecuación de Butler-Volmer (34) e incluyen aportes de Xu y Faghri (30).

El modelo se extiende a todo el dominio de las 3 celdas de combustible simuladas a diferencia de los trabajos de Franco (15) y Grimaldo (16), que se concentran en el ánodo y membrana de la celda unitaria. Para la extensión a toda la celda este modelo incluye la ecuación de Darcy para la fase gaseosa del cátodo y el balance de oxígeno en este mismo electrodo. A diferencia de los trabajos de Xu y Faghri (30) y de Yang y Zhao (31), el presente modelo no incluye el balance de especies para el agua y dióxido de carbono, pues la complejidad del modelo se vuelve más exigente para la simulación, dificultando la convergencia y aumentando los tiempos de iteración.

El modelo matemático planteado consta de varias ecuaciones diferenciales parciales, cuyas variables se encuentran acopladas y la complejidad de las expresiones hace virtualmente imposible su solución analítica. El programa COMSOL Multiphysics® es empleado para resolver las EDPs que se presentan en este modelo mediante el método de los elementos finitos. Estos elementos finitos los genera automáticamente la aplicación tras determinar el tamaño de malla deseado.

En primera instancia, se trazó la geometría mostrada en la Figura 4 en el programa. Las dimensiones de las capas se encuentran consignadas en la Tabla 7.

Las ecuaciones correspondientes a los fenómenos que tienen lugar en la simulación se introducen en el programa: ecuación de Darcy, ecuación de transferencia de masa, ecuación de transferencia de carga. Se introdujeron los parámetros de dichas ecuaciones y a continuación se establecieron las condiciones de frontera, explicadas en el apartado 9.6.

En COMSOL Multiphysics® las ecuaciones diferenciales parciales se agruparon por módulos, según los fenómenos que describen. En el presente modelo, se usaron los módulos de *Ingeniería Química* (Chemical Engineering Module), para las EDPs referentes a la transferencia de masa y al flujo en medios porosos, y el de *Corriente Continua/Corriente Alterna* (AC/DC Module) para la ecuación referente a la transferencia de carga.

Una vez introducidas las ecuaciones y los parámetros, y definidas las condiciones de frontera, se generó la malla, cuyos elementos pueden ser rectangulares o triangulares para geometrías en dos dimensiones (45). Sobre cada uno de los tres nodos del elemento diferencial (en este caso se trabajaron elementos triangulares) la solución numérica es muy cercana a la exacta y dentro del elemento se trata de un valor interpolado. El número de elementos generados para la simulación fue 30096.

A continuación, se resuelven las EDPs empleando el solucionador directo PARDISO, con una tolerancia relativa de 1×10^{-6} . Por ser un solucionador directo, PARDISO arroja resultados más rápidamente que los solucionadores iterativos, como por ejemplo GMRES (*Método de residuos generalizados*, por sus siglas en inglés) (46).

Para garantizar la convergencia de la solución con PARDISO, se sigue un procedimiento de solución. En primera instancia se resuelven las ecuaciones de transporte de carga, después se resuelven las ecuaciones correspondientes a la transferencia de masa y posteriormente se resuelven las ecuaciones de flujo en medio poroso; como paso final se resuelven todas las ecuaciones acopladas, usando como valor inicial para la iteración los resultados obtenidos de resolver las ecuaciones desacopladas.

El solucionador PARDISO puede presentar problemas por falta de memoria RAM, debido a la complejidad del problema. Para resolver esta posible situación, se inicializa el *servidor COMSOL* (COMSOL server) y el *cliente COMSOL* (COMSOL client) por separado, lo cual soluciona problemas por carencia de memoria (47).

COMSOL Multiphysics® arroja diferentes variables de respuesta y permite personalizar las variables de respuesta que el usuario desee. Los resultados de la simulación se muestran en la siguiente sección.

11. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El desempeño de las DEFCs depende de un gran número de parámetros, como la concentración de alimentación de etanol, la temperatura de operación, el área específica del catalizador donde ocurren las reacciones de oxidación de etanol y reducción de oxígeno, los parámetros de diseño de las diferentes capas que componen la celda de combustible, la resistencia de la capa catalítica, la conductividad de la membrana, la tasa de cruce de etanol, los productos liberados de la electro oxidación junto con su influencia en el transporte de especies, etc.

Con el modelo y la simulación realizados se pueden obtener principalmente la distribución de etanol y de oxígeno, además de la distribución de densidad de corriente a lo largo de todas las celdas. El fin de los experimentos computacionales que se llevaron a cabo fue analizar la influencia de la temperatura de operación y la concentración del etanol en el desempeño de la celda.

En la Figura 8 se muestra la geometría del módulo simulado en COMSOL Multiphysics®.

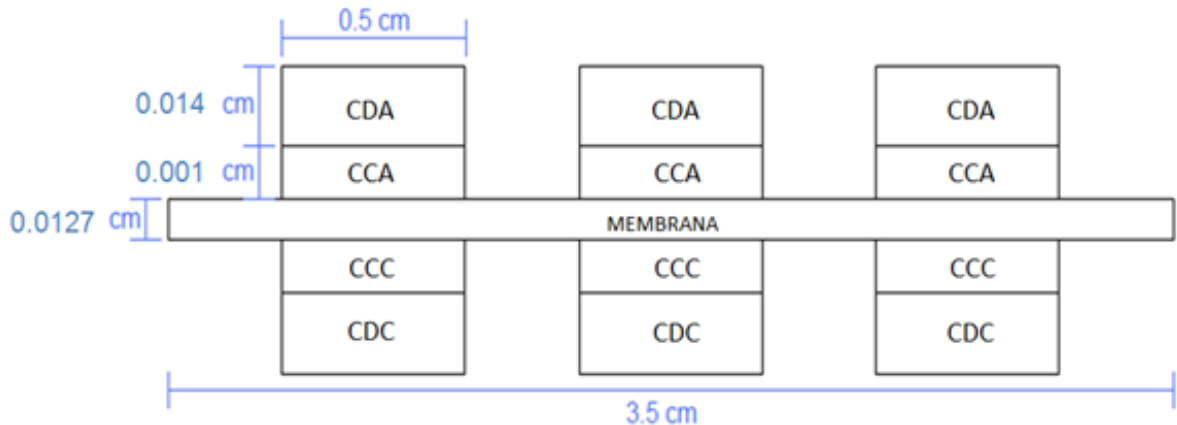


Figura 8. Estructura del módulo construido en Comsol Multiphysics®. CDA: capa difusora anódica, CDC: capa difusora catódica, CCA: capa catalítica anódica, CCC: capa catalítica catódica, MEMBRANA: membrana polimérica electrolítica.

11.1. DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE Y DE ETANOL EN LA MONOCELDA DE COMBUSTIBLE

La Figura 9 muestra la distribución de la densidad de corriente a través de una celda. Como se aprecia en ella, la corriente que se produce en la superficie de la capa catalítica del ánodo se distribuye de forma homogénea en las capas difusoras de los electrodos en la celda.

En la Figura 10 se muestra la distribución del etanol a lo largo de la celda cuando la concentración de alimento de etanol es 1 M y la temperatura de operación es de 75 °C. El etanol llegaría a la capa catalítica del ánodo a una concentración de aproximadamente 0.5 M, es decir que la concentración disminuye en un 50% debido a los procesos de difusión a través de la capa difusora. También se puede observar el cruce de etanol a través de la membrana. A lo largo de ésta, la concentración de etanol disminuye hasta llegar a cero en la interface membrana-capas catalíticas catódicas, pues se asumió que la reacción del etanol en el cátodo es instantánea como fue propuesto por Franco (15). Por otro lado, la simulación muestra que el etanol permea toda la membrana electrolítica, incluyendo los espacios entre las celdas, donde la concentración de etanol se mantiene constante a 0.17 M.

11.2. VARIACIÓN CON LA TEMPERATURA

El aumento de la temperatura en las celdas puede ser el resultado de la reacción entre el etanol que cruza la membrana y el oxígeno en el cátodo. Tal aumento de temperatura se puede considerar beneficioso para la celda pues aumenta la velocidad de reacción en el ánodo (11) y (48). Con menor frecuencia se encuentra que el aumento de la temperatura tiene un balance negativo en el desempeño de la celda (49), (50) y (51) pues favorece el cruce en exceso de etanol, dejando el ánodo sin combustible suficiente y causando el envenenamiento del cátodo y la producción de corriente parasítica. Adicionalmente, el dióxido de carbono se expande, aumentando así el volumen de gas en los poros.

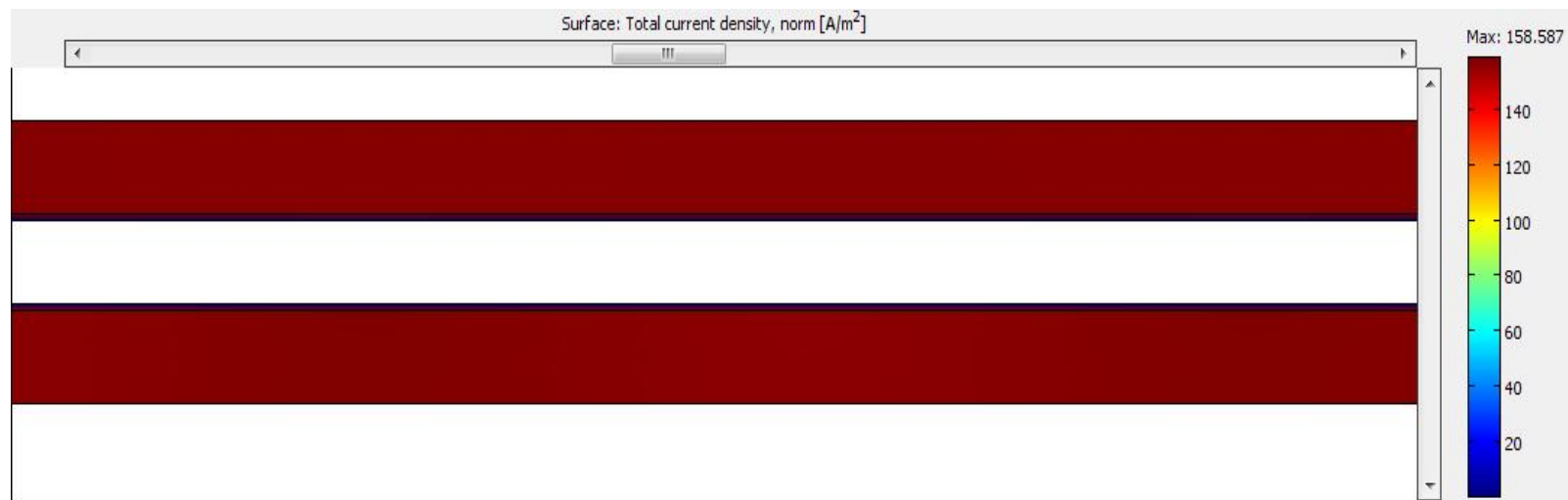


Figura 9. Densidad de corriente total. T = 75 °C. Concentración de alimentación de etanol 1 M.

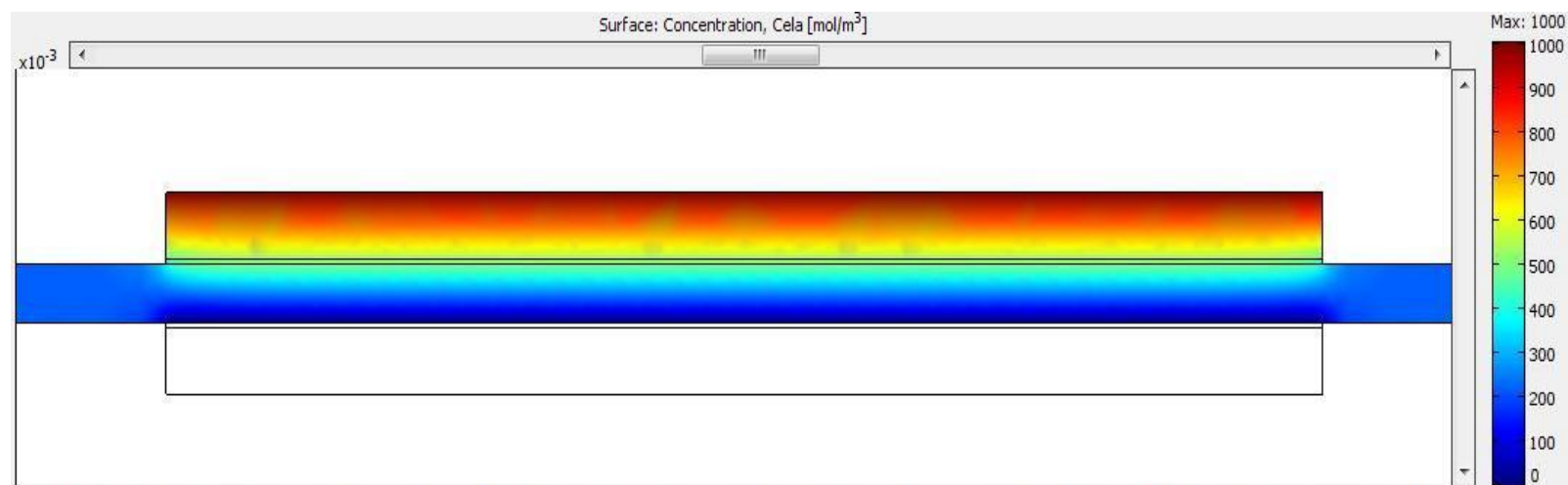


Figura 10. Distribución de etanol. T = 75 °C. Concentración de alimentación de etanol 1 M.

Para encontrar la influencia de la temperatura de operación en el desempeño de la celda se construyó la curva de polarización a tres temperaturas: 30, 50 y 75 °C. Las densidades de corriente de intercambio anódica y catódica, que varían notablemente con la temperatura, se encontraron en la literatura y se muestran en la Tabla 7.

Las curvas de polarización obtenidas se muestran en la Figura 11.

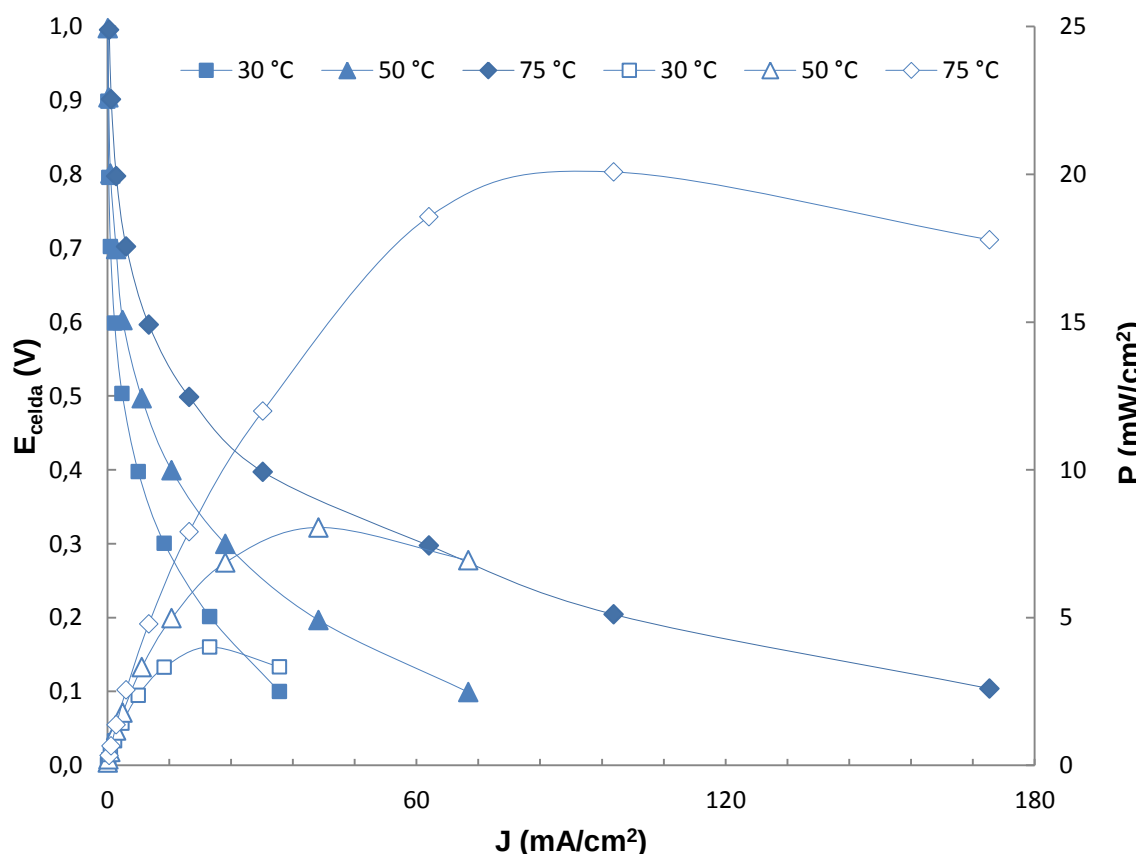


Figura 11. Curvas E_{celda} vs. J (símbolo sólido) y P_{celda} vs. J (símbolo vacío) para diferentes temperaturas. Etanol 1 M.

En concordancia con lo encontrado en la literatura, el aumento en la temperatura de operación mejora el desempeño de la celda (52). A voltajes bajos, entre 0.6 y 0.1 V, las diferencias son considerables, de tal forma que la densidad de potencia máxima a 75 °C es más del doble de la densidad potencia máxima a 50 °C. La temperatura es entonces un factor muy importante y definitivo en el funcionamiento eficiente de las celdas de

combustible pues sin variaciones tan abruptas, las respuestas de densidad de potencial y corriente son considerables.

Imran-Jafri y Ramaphrabu (52) reportan una densidad potencia máxima a 75 °C de aproximadamente 30 mW/cm² con una densidad de corriente de 110 mA/cm² cuando la carga del catalizador tanto en el ánodo como en el cátodo es de 2.5 mg/cm² y de aproximadamente 35 mW/cm² con una densidad de corriente de 125 mA/cm² cuando la carga del catalizador en el ánodo se aumenta a 5 mg/cm². La densidad de potencia máxima a 75 °C arrojada por la simulación fue 20 mW/cm² a una densidad de corriente de 87 mA/cm². Estos autores mejoraron el catalizador, involucraron estaño y cambiaron el soporte a nanotubos, por lo cual es natural que los valores reportados en su trabajo no coincidan completamente con los reportados en éste. Los valores empleados en la presente simulación corresponden a un catalizador de platino, con cargas de 1.33 mg/cm² en el ánodo y 1.00 mg/cm² en el cátodo.

Para cargas de catalizador similares a las tenidas en cuenta en la presente simulación, Zhou et al. (53) emplearon un catalizador de platino y rutenio, y obtuvieron una densidad de potencia máxima de 23 mW/cm² a 90 °C. Este valor resulta coherente de acuerdo a lo que se obtuvo en la simulación. Los resultados del modelo planteado en este trabajo se obtuvieron hasta 75 °C, pues a temperaturas más elevadas resulta importante para analizar el desempeño de la celda considerar el balance de todas de las especies que se encuentran en fase gaseosa.

Song et al. (54) muestra en el rango de 35 °C a 75 °C como el aumento de la temperatura incrementa la densidad de potencia máxima generada por la celda. Los datos experimentales que Song et al. (54) reportan a una temperatura de 75 °C serán empleados en la sección 12 de este documento, que corresponde a la validación del modelo.

El modelo de Rodríguez-Marmolejo (10) muestra de igual manera el aumento de la densidad de corriente con la temperatura, y reporta una densidad de potencia máxima de 20 mW/cm² a una densidad de corriente de 83 mA/cm², lo cual es bastante cercano a lo expuesto en la Figura 11.

11.3. VARIACIÓN CON LA CONCENTRACIÓN DE ALIMENTACIÓN DE ETANOL

Emplear etanol concentrado en celdas de combustible con fines portátiles proporciona mayor tiempo de funcionamiento del módulo. Entre más puro, mayor densidad energética tiene el combustible y por lo tanto transcurre más tiempo antes de tener que rellenar la reserva de combustible. Además, el aumento de la densidad energética permite disminuir el tamaño de la reserva. La gran desventaja de usar etanol concentrado es el aumento del cruce de combustible a través de la membrana.

Para las temperaturas de 30, 50 y 75 °C se realizó la curva de polarización variando la concentración de alimentación de etanol como se muestra en las Figuras 12, 13 y 14.

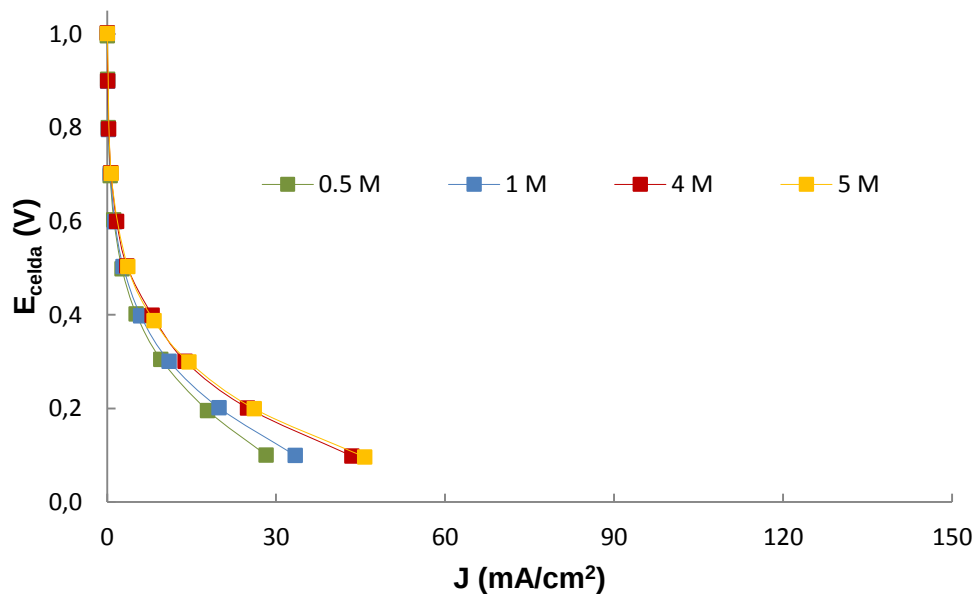


Figura 12. Potencial de celda vs. densidad de corriente a 30 °C para diferentes concentraciones de etanol.

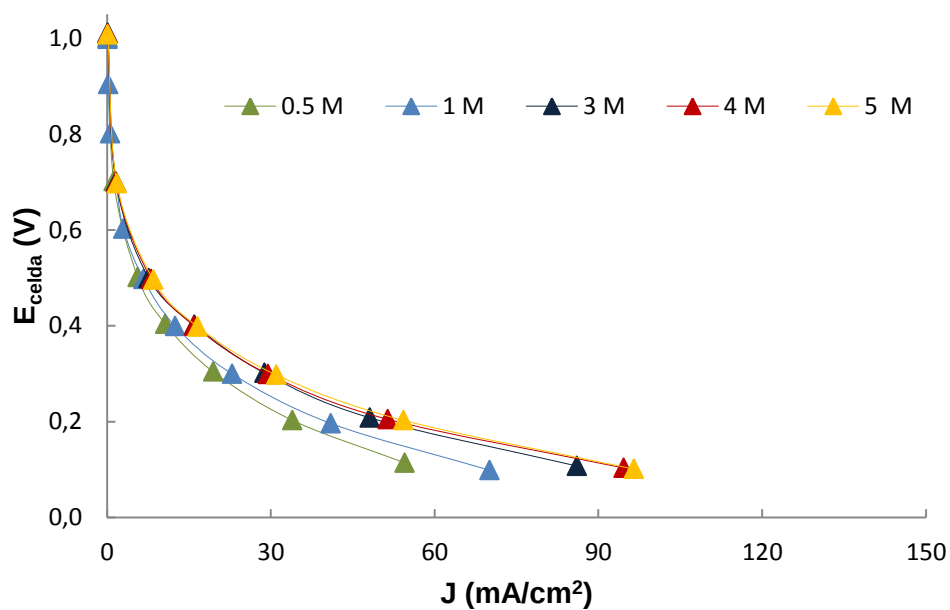


Figura 13. Potencial de celda vs. densidad de corriente a 50 °C para diferentes concentraciones de etanol.

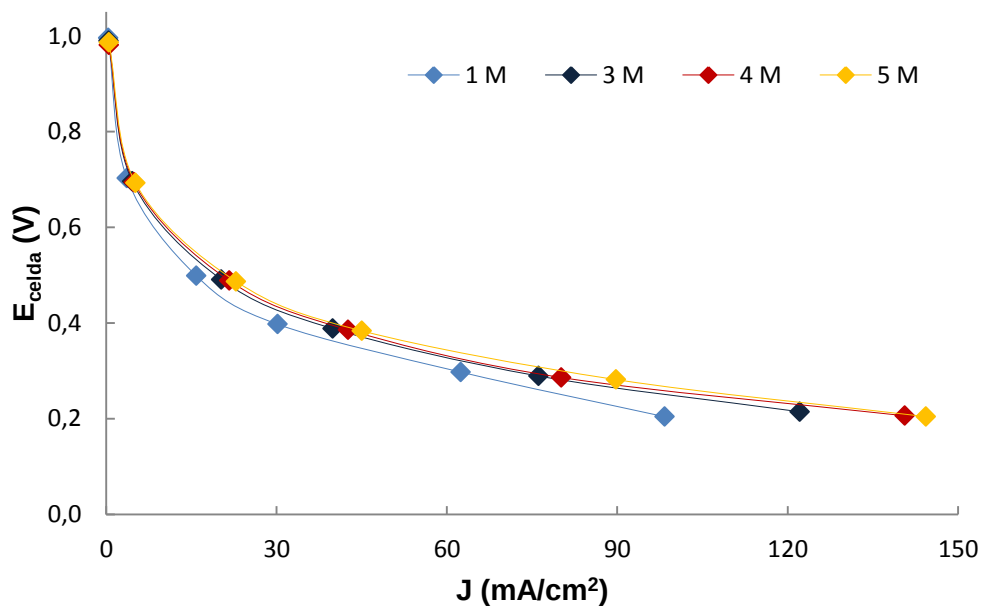


Figura 14. Potencial de celda vs. densidad de corriente a 75 °C para diferentes concentraciones de etanol.

De las Figuras 12, 13 y 14 se observa que las curvas de las concentraciones 3 M, 4 M y 5 M prácticamente se superponen, mientras que las concentraciones menores a 3 M

presentan diferencias notables entre sí. Por lo anterior se concluye que la concentración más adecuada para el sistema de celdas tratado en este trabajo es 3 M. A concentraciones de etanol considerablemente mayores a 3 M el aumento en la densidad de corriente no es tan significativo, mientras que el cruce de etanol a través de la membrana se vuelve más considerable (29). Como se aprecia en las figuras 12, 13 y 14, a medida que la concentración de la solución se aproxima a 3 M, el aumento en la densidad de corriente deja de ser significativo, aun cuando la corriente límite aumenta de forma lineal con la concentración, Figura 15. Esto quiere decir que el desempeño de la celda es limitado por la velocidad de reacción y que a pesar de que en la capa catalítica haya concentraciones altas de etanol, no ocurrirán grandes cambios en la producción de corriente.

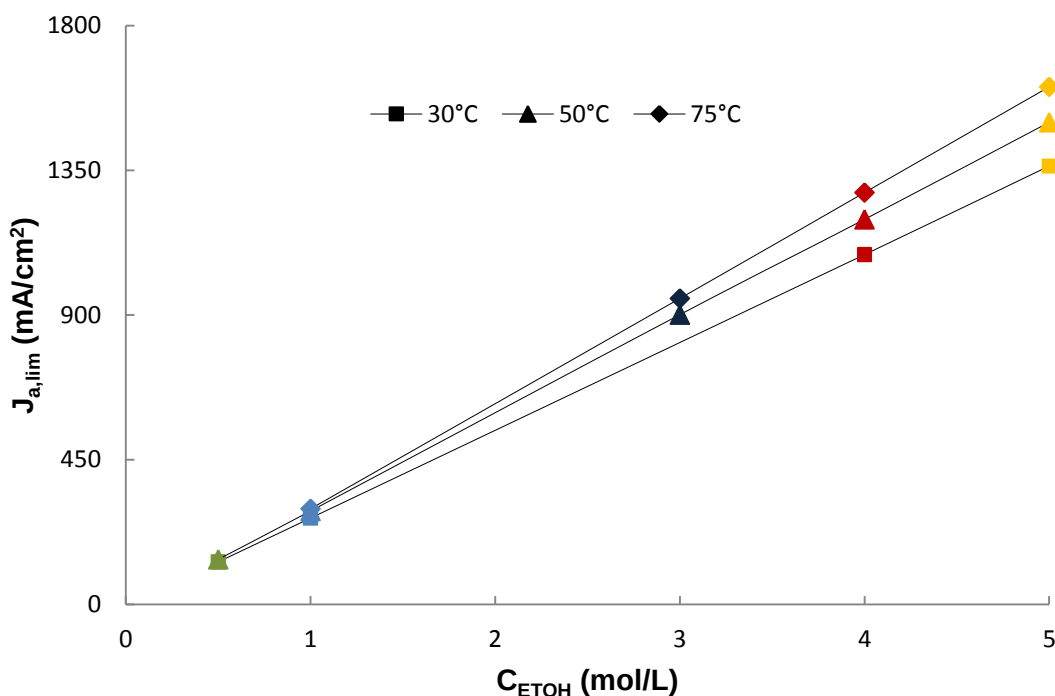


Figura 15. Densidad de corriente límite del ánodo vs. concentración de etanol en el alimento, a 30, 50 y 75 °C, a un voltaje de celda de 0.4 V.

De acuerdo con resultados experimentales (14) existe un valor de concentración a partir del cual la potencia que genera el módulo disminuye. El modelo propuesto no predice la caída de potencial de la celda a concentraciones de etanol mayores a aquella que genera la densidad de potencia máxima, pues las ecuaciones del balance de especies fueron

plateadas únicamente para etanol y oxígeno, y tal disminución de la potencia se debe a factores como el CO_2 generado en el cátodo debido al exceso cruce de etanol, y obstaculización de la llegada de combustible al ánodo causada por el CO_2 acumulado en el mismo.

12. VALIDACIÓN DEL MODELO

Debido a que es un tema que ha adquirido importancia en los últimos años, la información sobre celdas de combustible que funcionan con etanol es mucho más escasa que la de celdas de metanol directo. Aun así, desarrollos relevantes han sido realizados por el grupo de Tsiakaras (7), (12), (13), (14), (19), (20), (54), (55) y (56) enfocados tanto al modelamiento como a las pruebas experimentales de celdas unitarias.

Para validar el modelo se confrontaron los resultados de la simulación tanto con otro modelo, así como también con datos experimentales. Andreadis et al. (14) realizaron un modelo que les permitió analizar la influencia de parámetros estructurales en factores como el cruce de etanol a través de la membrana, la generación de corriente parasítica y el desempeño total de la celda.

Los datos experimentales se tomaron de Song et al. (54), quienes trabajan conjuntamente con el departamento de Ingeniería Mecánica e Industrial de la Universidad de Tesalia, donde Andreadis et al. (14) realizaron su trabajo. Song et al. (54) analizaron el efecto de la temperatura y la concentración en el desempeño de una celda unitaria de etanol, empleando concentraciones semejantes de catalizador (platino) por unidad de área a las de Andreadis et al. (14), lo cual permite comparar estas dos fuentes con el modelo propuesto en este trabajo.

De acuerdo a las predicciones del modelo de Andreadis et al. (14), se encontró que el aumento en la concentración de etanol lleva a tasas de cruce más altas, corrientes parasíticas altas y mayores valores de sobrepotencial por cruce lo que se traduce en la disminución de la densidad de potencia de la celda y del potencial de circuito abierto. Sin embargo, encontraron que hay una concentración de etanol más adecuada (1 M), con la cual se alcanza el valor más alto de densidad de potencia.

Los datos obtenidos en el presente trabajo para una celda del módulo con etanol 1 M se muestran en la Figura 16. Los datos obtenidos por Andreadis et al. (14) y por Song et al. (54) para una celda de etanol a la misma concentración se incluyen para su comparación.

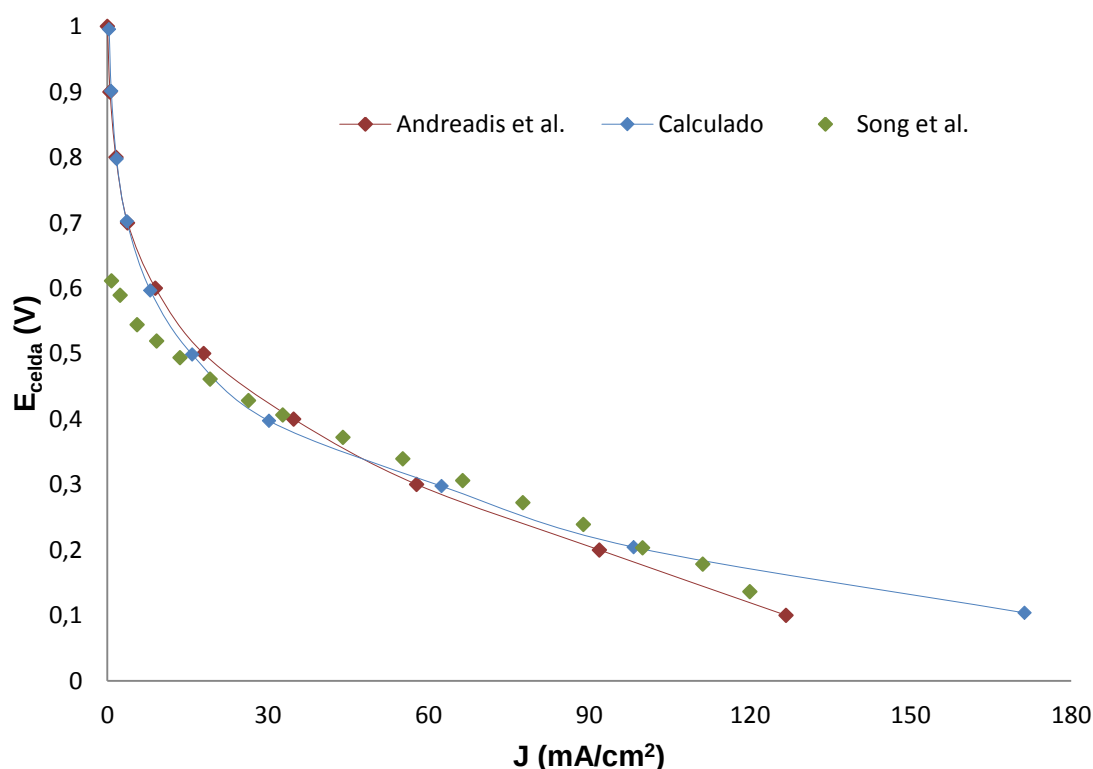


Figura 16. Potencial de celda vs. densidad de corriente. Datos reportados por Andreadis et al. y Song et al. vs. datos calculados. Etanol 1 M.

De la Figura 16 se tiene que existe un buen ajuste entre los datos reportados por Andreadis et al. (14), Song et al. (54) y los obtenidos con el modelo. El modelo realizado en el presente trabajo, es pues útil para predecir el comportamiento de la celda y la influencia de factores en su funcionamiento.

La discrepancia entre los resultados de Andreadis et al. (14) y los obtenidos con el modelo propuesto en el presente trabajo se hacen más evidentes a altas densidades de corriente, lo cual podría deberse a que dichas densidades implican mayor consumo de etanol y mayor producción de CO_2 en la reacción anódica y el presente modelo no considera la fase gaseosa en el ánodo que de hecho obstruye la llegada de combustible a los sitios

activos de la capa catalítica anódica. Adicionalmente, el agua líquida generada en la reacción catódica interviene en el desempeño de la celda pues tiende a inundar el cátodo si no es evacuada, y este hecho no se contempló en el presente modelo.

Los datos experimentales de Song et al. (54) muestran un buen ajuste con el modelo propuesto, excepto por la zona de bajas densidades de corriente, donde el modelo es incapaz de predecir el voltaje de circuito abierto; voltaje menor al potencial termodinámico que es ideal.

El comportamiento del valor del potencial de circuito abierto es impredecible para el alcance de este modelo; incluso, el aumento de la concentración de etanol causa un decremento en el potencial de circuito abierto, contrario a lo que se espera teóricamente a partir de la ecuación de Nernst (54).

Por la especificidad del caso planteado y ya que el tema está siendo investigado desde hace poco, no se encuentran todavía artículos disponibles que, experimentalmente o mediante modelos, predigan el comportamiento de módulos como el estudiado en este trabajo: módulo monopolar en línea de tres celdas de combustible de etanol directo que opera de forma pasiva.

Las conclusiones acerca de los criterios para seleccionar la configuración de celdas más apropiada y de los resultados obtenidos de la simulación del modelo planteado se presentan en la siguiente sección.

13. CONCLUSIONES

- La configuración seleccionada entre módulo bipolar, módulo de biceldas y módulo monopolar en línea para la simulación es la de módulo monopolar en línea, ya que al ser factible una alimentación completamente pasiva, se puede lograr mayores densidades de potencia, esto orientado a la implementación en dispositivos portátiles.
- El modelo planteado en el presente trabajo involucra la transferencia de moméntum, masa y carga; lo que cubre de forma general los principales fenómenos que se llevan a cabo en el módulo de celdas de combustible. La introducción de las ecuaciones de transferencia de masa sólo para las especies que intervienen en el cálculo de la producción volumétrica de corriente, descrita por la ecuación de Butler-Volmer, permitió garantizar la convergencia de la solución.
- La simulación del modelo a varias concentraciones de combustible mostró que la mejor eficiencia se obtenía a una concentración de etanol de 3 M y que la densidad de potencia máxima aumenta con la temperatura.
- El desempeño de la celda es más sensible al cambio en la temperatura que al cambio en la concentración del combustible.
- Los resultados del modelo propuesto en esta investigación concuerdan acertadamente con los resultados de otros autores: la simulación desarrollada por Andreadis et al. (14) y resultados experimentales obtenidos por Song et al. (54). Esta concordancia muestra la validez del modelo propuesto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. O'HAYRE, R., CHA, S-W., COLELLA, W., PRINZ, F.B. Fuel cell fundamentals. Nueva York : John Wiley & Sons, Inc., 2006.
2. QIAN, W., WILKINSON, D.P., SHEN, J., WANG, J., ZHANG, J. Architecture for portable direct liquid fuel cells. Journal of Power Sources 154, 202-213, 2006.
3. CHEN, R., ZHAO, T.S., YANG, W.W., XU, C. Two-dimensional two phase thermal model for passive direct methanol fuel cells. Journal of Power Sources 175, 276-287, 2008.
4. BAGLIO, V., STASSI, A., MATERA, F.V., ANTONUCCI, V., ARICÒ, A.S. Investigation of passive DMFC mini-stacks at ambient temperature. Electrochimica Acta 54, 2004-2009, 2008.
5. CÓRDOBA, M. Efecto de la estructura de los electrodos en la eficiencia de celdas de etanol. Diseño y construcción de un módulo. Trabajo de grado (Químico). Universidad del Valle, Facultad de ciencias naturales y exactas, Colombia 2011.
6. PAIK, Y., KIM, S-S., HAN, O.H. Spatial distribution of reaction products in direct ethanol fuel cell. Electrochemistry Communications 11, 302-304, 2009.
7. SONG, S., ZHOU, W., LIANG, Z., CAI, R., SUN, G., XIN, Q., STERGIOPOULOS, V., TSIKAKARAS, P. The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. Applied Catalysis B: Environmental 55, 65-72, 2005.
8. GUO, Z., FAGHRI, A. Miniature DMFCs with passive thermal-fluids management system. Journal of Power Sources 160, 1142-1155, 2006.

9. —. Vapor feed direct methanol fuel cells with passive thermal-fluids management system. *Journal of Power Sources* 167, 378-390, 2007.
10. RODRIGUEZ-MARMOLEJO, A., MARRIAGA, N., LIZCANO-VALBUENA, W.H. Estimación de parámetros para una celda de combustible de etanol directo. *Chemical Engineering Science*, Submitted.
11. ZHAO, T.S., CHEN, R., YANG, W.W., XU, C. Small direct methanol fuel cells with passive supply of reactants. *Journal of Power Sources*, 191, 185-202, 2009.
12. ANDREADIS, G., TSIAKARAS, P. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. *Chemical Engineering Science*, 61, 7497-7508, 2006.
13. ANDREADIS, G. M., PODIAS, A.K.M., TSIAKARAS, P. The effect of the parasitic current on the Direct Ethanol PEM Fuel Cell Operation. *Journal of Power Sources*, 181, 214-227, 2008.
14. ANDREADIS, G.M., PODIAS, A.K.M., TSIAKARAS, P. A model-based parametric analysis of a direct ethanol polymer electrolyte membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 194, 397-407, 2009.
15. FRANCO, O.J. Modelamiento y simulación de la respuesta electroquímica en el ánodo de una celda de etanol directo. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería, Colombia 2009.
16. GRIMALDO, S.A. Modelo matemático para el transporte de masa y carga en el electrolito de una celda de etanol. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería, Colombia 2010.

17. MEYER, M., MELKE, J., GERTEISEN, D. Modelling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering multistep electrochemical reactions, transport processes and mixed potentials. *Electrochimica Acta*, 56, 4299-4307, 2011.
18. ANTOLINI, E. Review: Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 170, 1-12, 2007.
19. ZHOU, W., ZHOU, Z., SONG, S., LI, W., SUNA, G., TSIAKARAS, P., XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 273–285, 2003.
20. SONG, S., TSIAKARAS, P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, 187-193, 2006.
21. JIANG, R., CHU, D. Stack design and performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 93, 25-31, 2001.
22. MARTIN J.J., QIAN, W., WANG, H., NEBURCHILOV, V., ZHANG, J., WILKINSON, D.P., CHANG, Z. Design and testing of a passive planar three-cell DMFC. *Journal of Power Sources*, 164, 287-292, 2007.
23. GUO, Z., FAGHRI, A. Development of planar air breathing direct methanol fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 160, 1183-1194, 2006.
24. SCOTT, K., ARGYROPOULOS, P., TAAMA, W.M. Modelling transport phenomena and performance of direct methanol fuel cell stacks. *Institution of Chemical Engineers*, 78, 881-888, 2000.
25. ESQUIVEL, J.P., SABATÉ, N., SANTANDER, J., TORRES, N., CANÉ, C. Fabrication and characterization of a passive silicon-based direct methanol fuel cell. *Microsystem Technologies*, 14, 535-541, 2008.

26. LIZCANO-VALBUENA, W.H., PAGANIN, V.A., GONZALEZ, E.R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. *Electrochimica Acta*, 47, 3715-3722, 2002.
27. ARGYROPOULOS, P., SCOTT, K., TAAMA, W.M. Modelling pressure distribution and anode/cathode streams vapour-liquid equilibrium composition in liquid feed direct methanol fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 78, 29-41, 2000.
28. MENG, D.D., KIM, C.J. An active micro-direct methanol fuel cell with self-circulation of fuel and built-in removal of CO₂ bubbles. *Journal of Power Sources*, 194, 445-450, 2009.
29. CHAN, Y.H., ZHAO, T.S., CHEN, R., XU, C. A small mono-polar direct methanol fuel cell stack with passive operation. *Journal of Power Sources*, 178, 118-124, 2008.
30. XU C., FAGHRI, A. Mass transport analysis of a passive vapor-feed direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195, 7011-7024, 2010.
31. YANG, W.W., ZHAO, T.S. A two-dimensional, two-phase mass transport model for liquid-feed DMFCs. *Electrochimica Acta* 52, 6125-6140, 2007.
32. BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N. *Transport Phenomena*. Segunda Edición. New York : John Wiley & Sons., 2002.
33. HUSSAINI, I.S., WANG, C.Y. Measurement of relative permeability of fuel cell diffusion media. *Journal of Power Sources*, 195, 3830-3840, 2010.
34. BARD, A.J., FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Segunda Edición. New York : John Wiley & Sons, INC., 2001.

35. XIAO, B., FAGHRI. Transient modeling and analysis of a passive liquid-feed DMFC. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52, 3127, 2008.
36. WANG, Z.H., WANG, C.Y. Mathematical Modeling of Liquid-Feed Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 150, A508-A519, 2003.
37. GREEN D., PERRY, R. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Eighth Edition. New York : Mc Graw Hill, 2007.
38. INCROPERA, F., DEWITT, D. *Fundamentos de transferencia de calor*. Cuarta edición. México : Pearson Educación, 1999.
39. LIU, Z., WAINRIGHT, J.S., HUANG, W., SAVINELL, R.F. Positioning the reference electrode in proton exchange membrane fuel cells: calculations of primary and secondary current distribu. *Electrochimica Acta*, 49, 923-935, 2004.
40. RICE, J., FAGHRI A. A transient, multi-phase and multi-component model of a new passive DMFC. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49, 4804-4820, 2006.
41. H. PRAMANIK, S. BASU. Modeling and experimental validation of overpotentials of a direct ethanol fuel cell. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49, 635-642, 2010.
42. KULIKOVSKY A.A, DIVISEK, J., KORNYSHEV, A.A. Two-Dimensional Simulation of Direct Methanol Fuel Cell. A new (Embedded) Type of Current Collector. *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 953-959, 2000.
43. PRODIP, K. *Transport Phenomena in Cathode Catalyst Layer of PEM Fuel Cells*. Tesis doctoral (Ingeniería Mecánica). Universidad de Waterloo, Facultad de Ingeniería, Canadá, 2010.

44. LAMY, C., LIMA, A., LERHUN, V., DELIME, F., COUTANCEAU, C., LÉGER, J-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*, 105, 283-296, 2002.
45. COMSOL. COMSOL Multiphysics. Versión 3.5a. Suecia, 2008.
46. JOPPICH, W., KOPP, N., SAMOKHVALOV, D. Numerical Behavior of Different COMSOL Solution Methods for a Heat Transfer Problem Coupled with a Structural Mechanics Problem. Extracto de las Actas de la Conferencia de Usuarios de COMSOL. Grenoble. 2007.
47. COMSOL AB. COMSOL Multiphysics User's Guide. Versión 3.5a. 2008.
48. CHEN, C.Y., YANG, P. Performance of an air-breathing direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 123, 37-42, 2003.
49. PAN, Y.H. Advanced air-breathing direct methanol fuel cells for portable applications. *Journal of Power Sources*, 161, 282-289, 2006.
50. YANG, Y., LIANG, Y.C. A direct methanol fuel cell system with passive fuel delivery based on liquid surface tension. *Journal of Power Sources*, 165, 185-195, 2007.
51. CHU, D., JIANG, R. Effect of operating conditions on energy efficiency for a small passive direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, 51, 5829-5835, 2006.
52. IMRAN-JAFRI, R., RAMAPRABHU., S. Multi walled carbon nanotubes based micro direct ethanol fuel cell using printed circuit board technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1339-1346, 2010.
53. W.J. Zhoua, B. Zhoud, W.Z. Li a, Z.H. Zhoua, SONG, S.Q., SUN, G.Q., XIN, Q., DOUVARTZIDES, S., GOUL, M., TSIKARAS, P. Performance comparison of low-

temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *Journal of Power Sources*, 126, 16-22, 2004.

54. SONG, S., ZHOU, W., TIAN, J., CAI, R., SUN, G., XIN, Q., KONTOU, S., TSIAKARAS, P. Short communication: Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC. *Journal of Power Sources*, 145, 266-271, 2005.

55. ANDREADIS, G.M., SONG, S., TSIAKARAS, P. Direct ethanol fuel cell anode simulation model. *Journal of Power Sources*, 157, 657-665, 2006.

56. SARRIS, I., TSIAKARAS P., SONG, S., VLACHOS, N. A three-dimensional CFD model of direct ethanol fuel cells: Anode flow bed analysis. *Solid State Ionics*, 177, 2133-2138, 2006.

57. VASQUEZ, L.O. *Fuel Cell Research Trends*. New York : Nova Science Publishers, 2007.

58. SRINIVASAN, S. *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. New York : Springer, 2006.

59. BUTTIN, D., DUPONT, M., STRAUMANN, M., GILLE, R., DUBOIS, J.C., ORNELAS R., FLEBA, G.P., RAMUNNI E., ANTONUCCI V., ARICÒ, A.S., CRETÌ, P., MODICA E., PHAM-THI, M., GANNE, J.P. Development and operation of a 150 W air-feed direct methanol fuel cell stack. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 275-279, 2001.

60. ZHONG, L., ZHONG, L., WANG, X., JIANG, Y., ZHANG, Q. A micro-direct methanol fuel cell stack with optimized design and microfabrication. *Sensors and Actuators A: Physical*, 143, 70-76, 2008.