



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Modelado térmico de una pila de combustible PEM de alta temperatura

Autora: Uxía Reija Chao

Tutor: Pere Cabot

Codirectores: Maria Serra y Ricardo Torres

Curs acadèmic: 2016-2017

Màster en Energies Renovables i
Sostenibilitat Energètica

Dos Campus d'Excel·lència Internacional:



Abstract

Two key aspects would rule next energy revolution in the forthcoming decades in order to accomplish Paris Agreement. The first one would be energy storage and the second one pollution decrease. Therefore, hydrogen will have a great role in this field.

Fuel cells transforms hydrogen chemical energy into electricity with high efficiency. Despite being a promising technology, improvements should be made in order to make them viable. Fuel cell models are tools that help to achieve these enhancements.

This work presents the development of a dynamic three-dimensional model of a high temperature PEM fuel cell stack based at IRI's Fuel Cell Control Laboratory. The main problem of this fuel cell is the impossibility of working at high current densities because it reaches its maximum working temperature before. To this end, the model is focused on its thermal behavior.

The simulation results obtained from the model were compared to experimental data of the same fuel cell stack in order to validate experimentally the numerical simulation. Finally, some suggestions to improve the fuel cell refrigeration system were presented.

Tabla de contenido

Modelado térmico de una pila de combustible PEM de alta temperatura	1
1. Introducción	1
1.1. Objetivo	1
2. Introducción a las pilas de combustible	2
2.1. Pilas de combustible	2
2.2. Pilas de combustible PEM	5
2.3. Pilas de combustible PEM de alta temperatura	6
3. Descripción del sistema	7
4. Modelado de la HT PEMFC	10
4.1. Descripción del modelo	10
4.2. Modelo matemático	16
4.3. Resultados del modelo CFD	18
4.4. Análisis de sensibilidad del modelo	22
5. Caracterización experimental	24
5.1. Sistema de adquisición de datos	24
5.2. Resultados experimentales	24
6. Validación experimental del modelo	26
6.1. Temperatura	26
7. Propuestas de mejora del sistema de refrigeración	28
8. Conclusiones	30
Bibliografía	31

Índice de figuras

Figura 1: Partes de una pila de combustible. Elaboración propia.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 2: Ejemplo de curva de polarización. (Fuel Cell Handbook, 2002).	¡Error! Marcador no definido.
Figura 3: Conductividad de las membranas de pilas PEM de baja y alta temperatura. (Chandan et al., 2013).....	6
Figura 4: Imagen de la carcasa de la pila de combustible.(Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, 2012)	8
Figura 5: Imagen de la parte trasera de la pila. Se pueden ver los termopares y las ventanas. (Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, 2012).....	9
Figura 6: Curva de polarización de la pila. (Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, 2012)	9
Figura 7: Dibujo explicativo del interior de la carcasa de la pila. Elaboración propia.	11
Figura 8: Evolución del dibujo de las aletas. Se muestra el dibujo inicial (a), el detalle (b) y la simplificación (c).....	12
Figura 9: Comparación de resultados según la estrategia empleada	19
Figura 10: Imágenes de los resultados de la simulación sobre la velocidad del fluido (m/s) en diferentes instantes de tiempo. En (a) se muestra el instante 2700; en (b) el instante 4000; y en (c) el instante 8000.....	20
Figura 11: Imágenes de la simulación sobre la evolución de la temperatura (°C). En (a) se muestra el instante 600 s, en (b) el 2800 s, en (c) el 5000 s y finalmente, en (d) el 6000 s.....	21
Figura 12: Representación gráfica de la temperatura en el punto $x=-0.15$ $y=0.022$ $z=0.347$ en los instantes en los que ambas ventanas están cerradas.....	21
Figura 13: Representación gráfica de la temperatura en el punto $x=-0.15$ $y=0.022$ $z=0.347$ en los instantes en los que ambas ventanas están abiertas	22
Figura 14: Gráfico con la evolución de la temperatura en el punto ($x=-0.15$, $y= 0.022$, $z=0.347$) según el coeficiente de pérdidas con el exterior empleado.....	23
Figura 15: Resultados de los primeros segundos de la simulación para diferentes valores de caudales en el ventilador.	24
Figura 16: Representación gráfica de los resultados obtenidos el 11/05/2015.	25
Figura 17: Representación del punto $x=-0.15$, $y= 0.022$, $z=0.347$ empleado en las comparaciones.	26
Figura 18: Comparación en la primera etapa de calentamiento	27
Figura 19: Comparación de las temperaturas obtenidas en la simulación y en los experimentos en el punto ($x=-0.15$, $y=0.022$, $z=0.347$).....	27

Figura 20: Comparación de las curvas experimental y de la simulación en el punto ($x=0.15$, $y=0.022$, $z=0.347$)	28
Figura 21: Efecto del cambio de ventilador sobre la temperatura.	29

Índice de tablas

Tabla 1: Clasificación de las pilas de combustible. (EG&G Technical Services, 2004)	3
Tabla 2: Propiedades de los materiales empleados en la simulación. Elaboración propia.	12
Tabla 3: Datos de la curva característica del ventilador empleado.	13
Tabla 4: Lista de inputs de la simulación con sus valores asignados.	14
Tabla 5: Comparación de los diferentes tipos de mallado empleados	15

Glosario

PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
HT-PEMFC	High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PSA	Perfluorocarbon-sulfonic acid ionomer
PBI	Polybenzimidazole
CFD	Computational Fluid Dynamics
FEM	Finite Element Model

Modelado térmico de una pila de combustible PEM de alta temperatura

1. Introducción

La situación energética actual se basa en su gran mayoría en el uso de combustibles fósiles. El uso de estos recursos es hoy en día el más económico, pero también el más nocivo para el medioambiente y el ser humano. Para evitar seguir perjudicando irreversiblemente nuestro medioambiente, es necesario apostar fuertemente por la introducción de tecnologías basadas en recursos medioambientalmente sostenibles.

Una potencial alternativa a los combustibles fósiles a largo plazo es el hidrógeno generado a partir de recursos renovables. La utilización del hidrógeno como fuente de energía es aún limitada, pero las ventajas que ofrece respecto a los combustibles fósiles son, principalmente, la emisión de menos partículas nocivas y el aumento de eficiencia. Otra de sus ventajas es su disponibilidad en cualquier punto de la tierra, reduciendo así la dependencia energética respecto a terceros países. Además, se puede utilizar para producir energía de diferentes maneras: quemándolo en un motor de combustión o produciendo electricidad mediante las pilas de combustible.

Las pilas de combustible se inventaron hace muchos años, pero su interés empezó en las últimas décadas. Su rango de aplicaciones es muy variado, desde aplicaciones portátiles, como un vehículo, hasta usos estacionarios. Esta diversidad de aplicaciones se debe en gran parte a la existencia de diferentes tipos de pilas, siendo la más popular hoy en día la pila de combustible PEM, objeto de este trabajo.(Barbir, 2005c)

Las mejoras necesarias para la comercialización a gran escala de las pilas de combustible requieren un mejor desempeño y una vida útil más larga. Estos problemas pueden resolverse con el desarrollo de modelos matemáticos que representen y pronostiquen de forma realista y precisa el funcionamiento de la pila de combustible en un amplio rango de operación. (Colleen Spiegel, 2008)

1.1. Objetivo

El objetivo principal de este trabajo es realizar un modelo dinámico de una pila de combustible PEM de alta temperatura enfocándose en el comportamiento térmico.

El modelo será de parámetros distribuidos realizado mediante el software COMSOL Multiphysics y validado mediante datos experimentales.

Este modelo servirá a su vez como apoyo para el futuro desarrollo de modelos de parámetros concentrados, más orientados hacia objetivos de control de la pila de combustible.

2. Introducción a las pilas de combustible

2.1. Pilas de combustible

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible directamente en electricidad. Se parece a las baterías en muchos aspectos: tiene un electrolito, un electrodo positivo y otro negativo y genera electricidad en corriente continua. Sin embargo, se diferencia de éstas en que no almacena la energía química, sino que se tiene que suministrar de manera continua el combustible para obtener la energía eléctrica. (Barbir, 2005c)

Como resultado de la reacción electroquímica se obtendrá la electricidad, agua y calor. El agua sale de la pila de combustible y la corriente eléctrica pasa por un circuito externo.

Los elementos básicos de una pila de combustible son: los electrodos (el cátodo o polo positivo y el ánodo o polo negativo); el electrolito, sustancia encargada de transportar los iones; y la placa bipolar, que actúa como colector de corriente y distribuidor de gas.

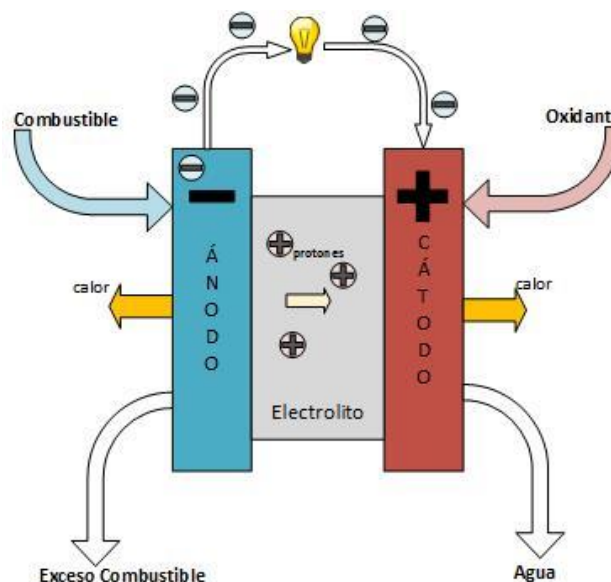


Figura 1: Partes de una pila de combustible. Elaboración propia.

En el ánodo tiene lugar la oxidación del combustible, mientras que en el cátodo el oxidante consume los iones positivos del electrolito y los electrones generados en el ánodo, que se mueven por la diferencia de potencial generada entre los dos electrodos.

Los reactantes típicos suelen ser hidrógeno y oxígeno, pero dependiendo del tipo de pila empleada, no tienen por qué ser reactantes puros. El hidrógeno puede estar presente en una mezcla de gases (como CO_2 , N_2 o CO) o incluso en hidrocarburos como el gas natural o el metanol. En cuanto al oxígeno, se puede emplear el que se encuentra presente en el aire. (EG&G Technical Services, 2004)

El voltaje que se obtiene en una sola celda es muy pequeño. Por eso, si se quiere aumentar el voltaje, se deben conectar varias celdas en serie. A este conjunto de celdas se le llama “stack” o pila.

Tipos de pilas de combustible

El tipo de pila empleado depende de la aplicación a la que se quiera destinar. Uno de los aspectos clave es la temperatura de operación. Generalmente, se distinguen las pilas de baja temperatura (AFC, PEMFC, y DMFC) y las de alta temperatura (PAFC, MCFC y SOFC).

Otro tipo de clasificación empleado se rige por el tipo de electrolito. En la Tabla 1 se detallan varias características de los tipos de pilas más conocidas.

Tabla 1: Clasificación de las pilas de combustible. (EG&G Technical Services, 2004)

	Alcalinas (AFC)	Proton Exchange Membrane (PEMFC)	Ácido fosfórico (PAFC)	Molten Carbonate (MCFC)	Óxido sólido (SOFC)
Electrolito	35 – 50% KOH	Membrana polimérica	H ₃ PO ₄	Carbonatos fundidos	ZrO ₂ estabilizado con Y ₂ O ₃ (YSZ)
Tª de trabajo (°C)	90 – 100	50 – 100	150 – 200	600 – 700	700 - 1000
Electrodos	Metal o Pt sobre carbón	Pt sobre carbón	Pt sobre carbón	(-) Ni-Cr (+) NiO	(-) Ni/YSZ (+) La _{1-x} Sr _x MnO ₃ / YSZ
Combustible	H ₂	H ₂ o CH ₃ OH	H ₂ de reformado	Mezclas H ₂ + CO	Mezclas H ₂ + CO
Oxidante	O ₂ o aire	O ₂ o aire	O ₂ o aire	CO ₂ + O ₂ o CO ₂ + aire	O ₂ o aire

Caracterización

En relación con el voltaje teórico reversible, existen diferentes tipos de pérdidas de voltaje en una pila de combustible: las pérdidas por activación, las pérdidas óhmicas o resistivas, las pérdidas por concentración, y el crossover de combustible y corrientes internas. (Larminie & Dicks, 2001)

Las pérdidas por activación son debidas a la lentitud de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los electrodos. Son las pérdidas más importantes para las pilas de baja y media temperatura. Son fuertemente no lineales y ocurren principalmente en el cátodo cuando la pila es de hidrógeno, pero en el caso de otros combustibles tienen lugar en ambos electrodos.

Las pérdidas resistivas son debidas a la resistencia del flujo de electrones a través del material de varias interconexiones, especialmente electrodos, y a la resistencia del flujo de iones en el electrolito. Las pérdidas óhmicas son importantes en todas las pilas, pero tienen especial importancia en las SOFC. Hay varias formas de reducir la resistencia interna de la pila: (Larminie & Dicks, 2001)

- Emplear electrodos con una conductividad muy elevada

- Diseño apropiado y uso de buenos materiales en las placas bipolares o en las interconexiones
- Disminuir el espesor del electrolito

Las pérdidas por concentración resultan del cambio de concentración de los reactantes en la superficie de los electrodos a medida que se va consumiendo el combustible. Este efecto es especialmente importante en casos donde el hidrógeno procede de un reformador. También es importante en el caso del aire del cátodo si éste no circula bien. En el caso de las pilas PEM, si no se efectúan de manera óptima las purgas del agua producida, también se acentúan las pérdidas de concentración.

Finalmente, también se debe mencionar el “crossover” del combustible y corrientes internas. Esta pérdida se refiere a la cantidad de combustible que cruza el electrolito, así como a la conducción de electrones a través del electrolito en vez del circuito externo. El electrolito solo debería transportar iones aunque siempre habrá un pequeño transporte de electrones y combustible. Este efecto no suele ser muy importante, excepto para las pilas que emplean metanol.

La combinación de los tipos de pérdidas descritas también se puede expresar de manera gráfica con la curva de polarización. En la Figura 2 se puede ver el efecto de todas estas pérdidas en el voltaje teórico.

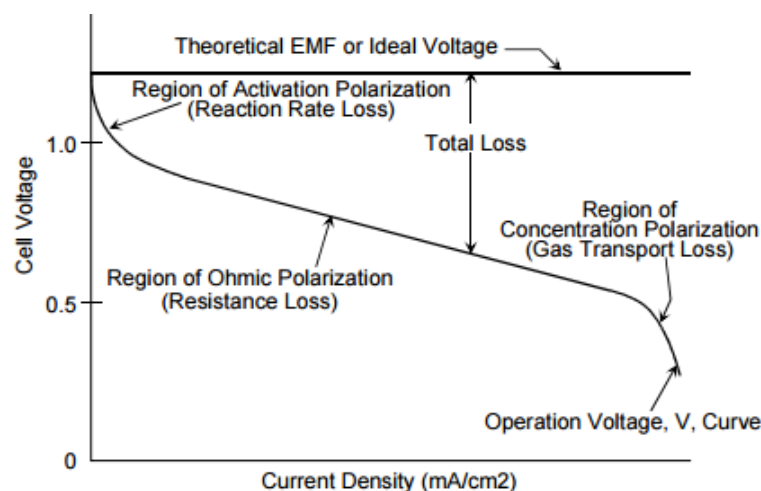


Figura 2: Ejemplo de curva de polarización. (Fuel Cell Handbook, 2002).

Ventajas e inconvenientes de una pila de combustible

Al no existir partes móviles, es un dispositivo más sencillo y silencioso que, por ejemplo, los motores de combustión convencionales. Igualmente, debido a la física por la que se rige su funcionamiento, el rendimiento real es más elevado que en los motores, entre 50% y 60%. Dependiendo del tipo de pila de combustible con el que se trabaje, el rango de temperatura de trabajo puede permitir la cogeneración. Además, si el hidrógeno proviene de la electrólisis del agua, se eliminan las emisiones contaminantes y el único subproducto que se obtiene es el agua.

Por otra parte, presenta problemas que a día de hoy dificultan su implementación a gran escala. Los principales son: el coste, que viene determinado principalmente por el catalizador; la lenta tasa de reacción química, lo que conlleva a bajas corrientes y potencias; y la baja disponibilidad global del hidrógeno como combustible. Aun así, se considera que este último inconveniente se solucionará en el futuro: cuando los combustibles fósiles estén ya en su fase final de uso, el hidrógeno pasará a ser el mayor vector energético. (Barbir, 2005c; Larminie & Dicks, 2001)

2.2. Pilas de combustible PEM

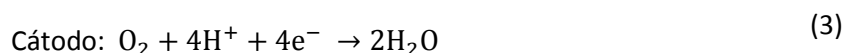
Las siglas PEM provienen de “polymer electrolyte membrane” o “proton exchange membrane”, ya que el elemento característico de esta pila es el tipo de electrolito utilizado: una membrana polimérica conductora de protones pero impermeable a gases y aislada electrónicamente (Barbir, 2005). Este tipo de pila captó gran parte del interés respecto a otros tipos por su simplicidad, viabilidad, rápido encendido y alta compactibilidad.

El desarrollo a lo largo de los últimos años ha conseguido reducir notablemente el coste por KW de potencia gracias a la reducción del uso de platino en las membranas en un factor 100 a la vez que se aumentaba el área efectiva del platino. Paralelamente, la densidad de potencia también ha mejorado mucho al conseguir que la densidad de corriente alcance, e incluso supere, 1 A/m². (Larminie & Dicks, 2001)

La reacción global que tiene lugar en una pila de combustible PEM es la combinación de hidrógeno y oxígeno para formar agua: (Barbir, 2005a)



Las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo son:



Al realizarse continuamente estas reacciones, los electrones producidos en el ánodo tienen que pasar por un circuito eléctrico hasta el cátodo. En cambio, los iones H⁺ tienen que pasar a través del electrolito.

Como se ha mencionado anteriormente, se utiliza como electrolito una membrana polimérica formada por un ionómero ácido perfluorocarbonado sulfónico (PSA) (Barbir, 2005b). La membrana más utilizada es la llamada Nafion®. Este tipo de material permite únicamente el paso de protones a través de ella, siempre y cuando permanezca debidamente hidratada. La hidratación de la membrana se consigue con el agua generada de la reacción, y, en caso de que se produzca demasiada agua, se deberán realizar suficientes purgas para eliminarla de los canales de distribución. Todo esto limita la temperatura máxima de uso a 100°C, ya que por encima de esta temperatura, el agua se evapora.

El catalizador comúnmente utilizado es el platino soportado sobre carbón cuando el hidrógeno es de pureza muy elevada (99.999%) (Barbir, 2005b); o platino y rutenio, cuando el combustible empleado no es hidrógeno puro, ya que esta combinación hace al electrodo más resistente al envenenamiento por monóxido de carbono. (Larminie & Dicks, 2001)

2.3. Pilas de combustible PEM de alta temperatura

Las pilas PEM de baja temperatura descritas son las más desarrolladas hasta el momento. A pesar de los grandes avances en las últimas décadas para mejorar sus prestaciones y precio, poseen ciertas desventajas, como la mencionada intolerancia a contaminantes, la necesidad de un óptimo sistema de gestión del agua en la membrana, y un calor producido de baja calidad. Estos problemas se pueden evitar con el empleo de las High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell (HT-PEMFC).

Su principal característica es el aumento de temperatura de trabajo. Empieza a funcionar a una temperatura por encima de los 100°C, idealmente a partir de los 120°C, y se recomienda dejar de operar con ella a los 180°C. Esta novedad se debe al empleo de unas nuevas membranas: se cambian las de PSA por unas basadas en un electrolito mineral de base ácida (polímero Polybenzimidazole, PBI; dopado con ácido fosfórico, H_3PO_4). (Araya et al., 2016)

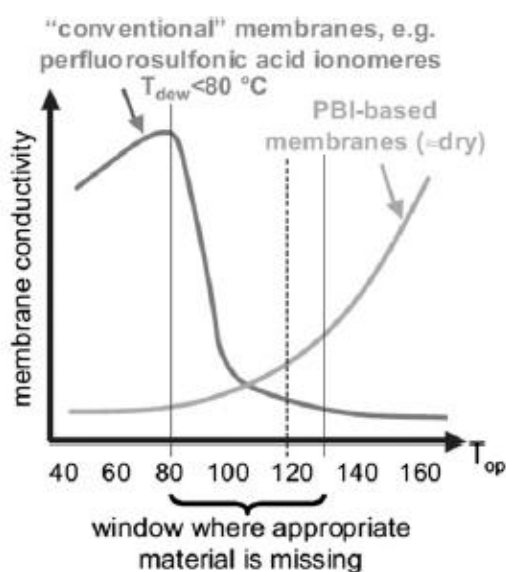


Figura 1: Conductividad de las membranas de pilas PEM de baja y alta temperatura. (Chandan et al., 2013)

Entre las ventajas de esta variante de pilas PEM se encuentran: (Abdul Rasheed, Liao, Caizhi, & Chan, 2017; Chandan et al., 2013)

- Mejora de la cinética de las reacciones: En las pilas de baja temperatura, la velocidad a la que se produce la reducción del oxígeno, al ser la más lenta, determina la velocidad de la reacción global. Esto acaba produciendo pérdidas de voltaje. Al cambiar a temperaturas más elevadas, la reacción de reducción se acelera y, por tanto, mejora el desempeño de la pila.

- Mejor tolerancia a contaminantes: las pilas PEM de alta temperatura evitan el envenenamiento por CO, ya que por encima de 150°C se aumenta su tolerancia (Ver Anexo C: Membrane Electrode Assembly HT PEMFC). Así, se podrían evitar procesos de purificación del hidrógeno altamente costosos.
- Gestión del agua mejorada: a bajas temperaturas de operación y a presión atmosférica, el agua se encuentra en dos fases. Este sistema bifásico de agua se debe controlar óptimamente para satisfacer los requerimientos de humidificación de la membrana. Sin embargo, a temperaturas de operación más altas, el agua se encuentra solamente bajo estado gaseoso, lo que simplifica ampliamente su gestión.
- Uso de catalizadores alternativos: debido al aumento de la temperatura, es posible emplear catalizadores alternativos al platino, y con ello reducir el coste total de la pila PEM.
- Calor residual de mayor temperatura

Por el contrario, al trabajar a temperaturas por encima de los 100°C, se obtienen ciertas desventajas con las que antes no se contaba. Las membranas convencionales se deshidratan, provocando un aumento de las pérdidas óhmicas, y voltajes de celda y densidad de potencia menores. El empleo de membranas de base ácida soluciona el problema de la deshidratación, pero si se producen pérdidas de ácido los componentes de la pila se degradan mucho. Otro inconveniente que puede afectar a la viabilidad comercial de estas pilas es el tiempo necesario para su puesta en marcha (sobre 40 minutos)(Chandan et al., 2013). Además, la gestión del calor es más compleja al necesitar una fuente de calor externa junto con un sistema de refrigeración más sofisticado que en el caso de las pilas PEM convencionales.

3. Descripción del sistema

El presente trabajo se realiza en el laboratorio de pilas de combustible del Instituto de Robótica e Informática Industrial, CSIC-UPC. Este laboratorio dispone de 5 estaciones de trabajo enfocadas a la prueba y validación de estrategias de control en pilas de combustible. Cada estación está diseñada con una funcionalidad específica, que varía según el experimento a realizar.

La estación de trabajo utilizada para este proyecto es la "Test Station 1". Está diseñada para caracterizar, modelar y controlar pilas PEM de alta y baja temperatura de hasta 150W. Actualmente dispone de una pila de combustible de alta temperatura diseñada y producida por ZBT (Zentrum für Brennstoffzellen Technik). Será la pila estudiada y modelada en este trabajo. Consta de 12 celdas conectadas en serie y 13 platos bipolares con las correspondientes aletas para el enfriamiento. Puede proporcionar hasta 120W de potencia eléctrica. (Zentrum für Brennstoffzellen Technik, 2012)

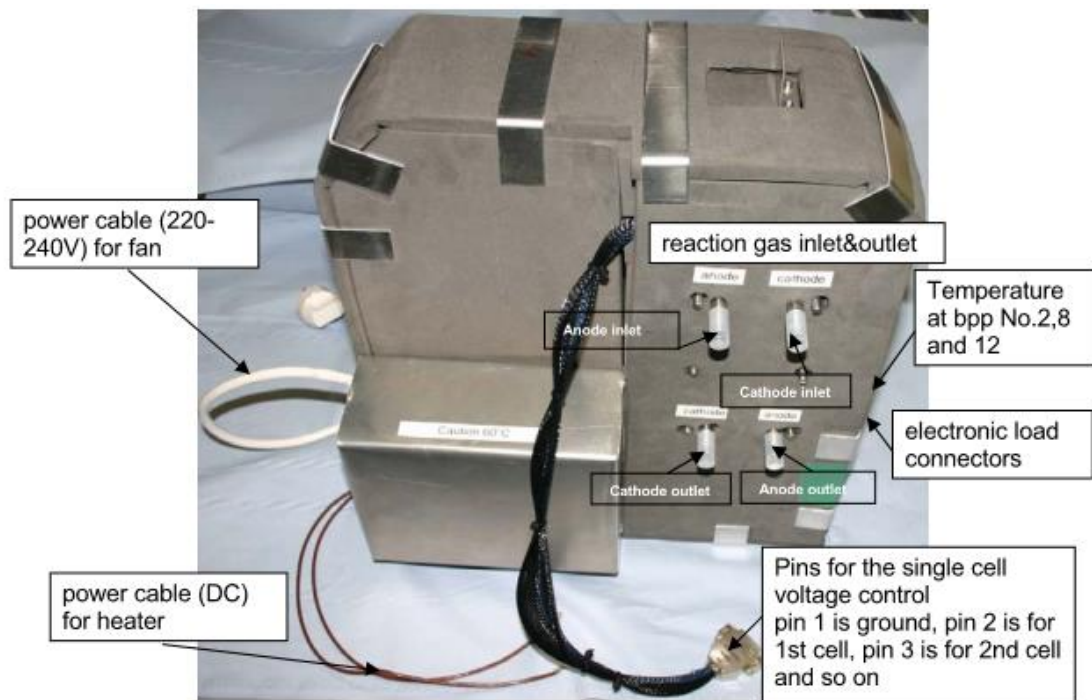


Figura 2: Imagen de la carcasa de la pila de combustible.(Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, 2012)

En la Figura 2 se muestra una imagen de la carcasa que contiene la pila. Tiene dos entradas para los gases, una para el cátodo y otra para el ánodo; y otras dos salidas, también de cátodo y ánodo. También incluye tres termopares y las conexiones correspondientes para actuar en la pila. La carcasa tiene dos ventanas: una superior y otra en la parte lateral inferior para la entrada y salida de aire. En el interior hay un ventilador centrífugo que se encarga de recircular el aire en el interior y unas resistencias calefactoras que se encargan de elevar la temperatura del sistema.

Para empezar a operar la pila, se debe calentar previamente hasta los 140°C. Durante el período de calentamiento, unos 45 minutos aproximadamente, la resistencia calefactora estará encendida a su máxima potencia mientras las ventanas están cerradas y el ventilador recirculará el aire, cada vez más recalentado, hasta llegar al punto indicado. Una vez que se llegue a 150°C, se tiene que apagar la resistencia. A partir de este punto, las reacciones químicas generadas en el interior del stack producirán el calor suficiente para que la pila opere dentro de sus límites. Cuando la pila genera 18 A, o más, se deberán abrir las dos ventanas de la caja para evitar el sobrecalentamiento de la pila. La temperatura máxima de funcionamiento indicada por el fabricantes es de 165°C.

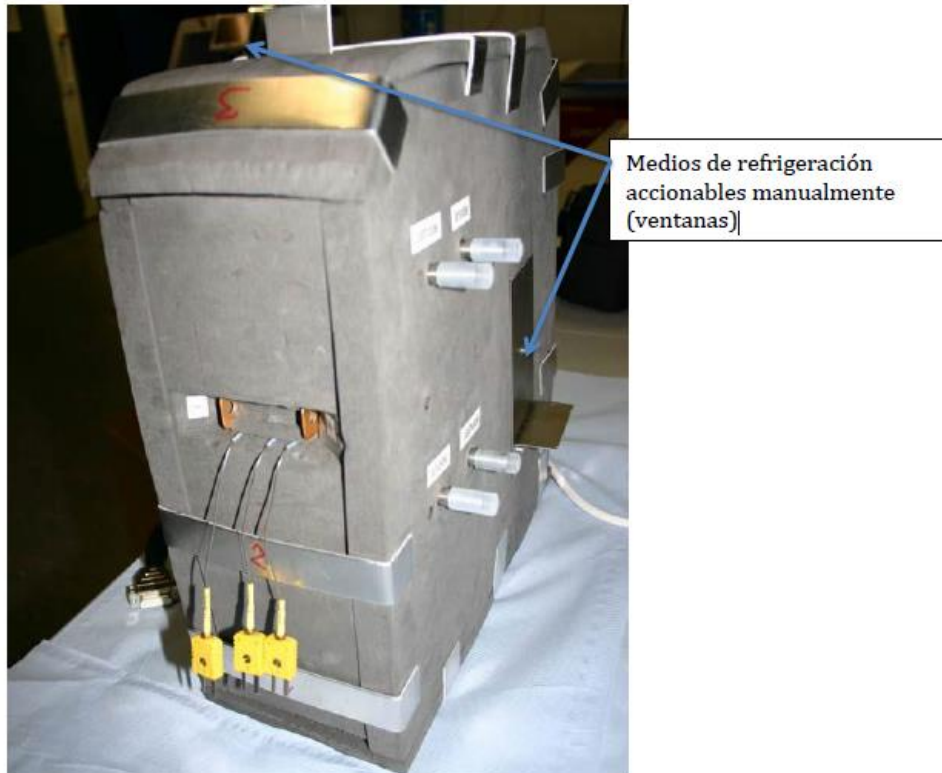


Figura 3: Imagen de la parte trasera de la pila. Se pueden ver los termopares y las ventanas. (Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, 2012)

Según las especificaciones del fabricante (Figura 4), la pila de combustible es capaz de suministrar hasta 70 A, tal y como se aprecia en la curva de polarización proporcionada en el manual:

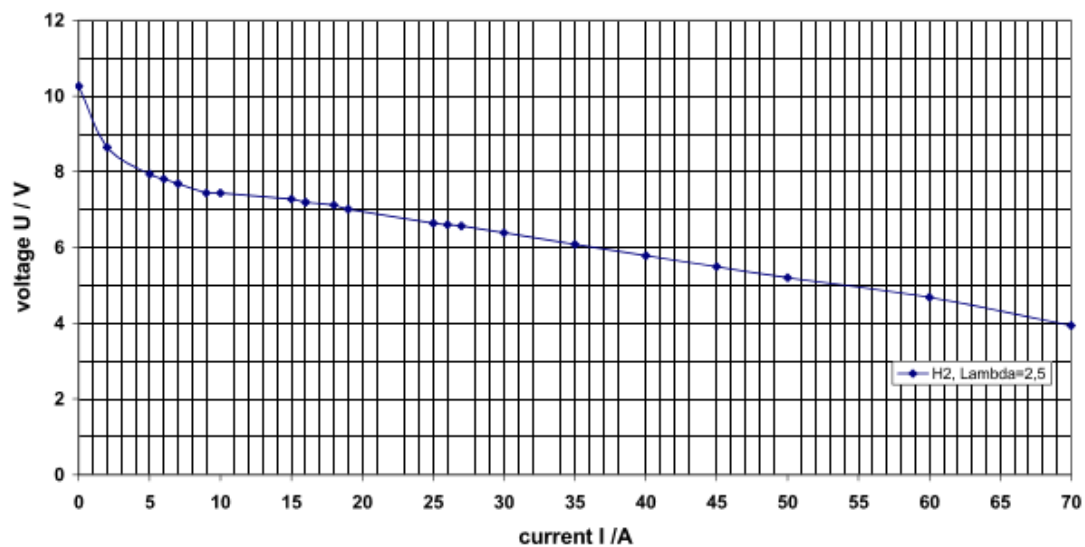


Figura 4: Curva de polarización de la pila. (Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, 2012)

Sin embargo, en los ensayos realizados en el laboratorio del instituto, nunca se pudo superar los 26 A. Llegados a ese punto de corriente, la temperatura medida en el stack es muy cercana o incluso superior a la temperatura límite de funcionamiento.

Con la situación actual, nunca se puede operar la pila de combustible a alta corriente. Para poder hacerlo se necesita una mejora del sistema de refrigeración. Por tanto, se hará un modelo que represente la situación térmica actual para después emplearlo en buscar una solución a este problema de sobrecalentamiento.

4. Modelado de la HT PEMFC

En una pila de combustible existen numerosas interacciones físicas, químicas, térmicas y eléctricas que hacen de ellas un sistema muy complejo. Por ello, se hace necesario desarrollar modelos que expliquen los fenómenos que tienen lugar en su interior.

Al ser un dispositivo cerrado, tanto una pila de combustible, como en este caso, el sistema que la contiene, no se puede acceder a su interior y, así, entender fácilmente los fenómenos que allí ocurren. Por tanto, se hace evidente que el desarrollo de un modelo facilitará la comprensión de lo que sucede en el interior.

Además, con la creación de un modelo, se obtiene una herramienta versátil y útil para extrapolar el comportamiento de la pila a diferentes condiciones de trabajo. De esta forma no es necesario recurrir a ensayos experimentales cada vez que cambie alguna condición exterior o interior del sistema.

El modelo numérico que se desarrolla en este trabajo es dinámico, en tres dimensiones y de parámetros distribuidos. Su finalidad es identificar la respuesta térmica de la pila de combustible en un amplio rango de operaciones, además de poder ayudar en un futuro al desarrollo de sistemas de control o a nuevos sistemas de refrigeración

Dicho modelo se ha creado con el software COMSOL Multiphysics 5.2a, y en particular, con los módulos de *Laminar Flow* y *Heat transfer in Fluids*.

4.1. Descripción del modelo

Hipótesis

Un modelo es tan preciso como sus hipótesis permiten que sea. Debido a la gran cantidad de parámetros necesarios para definir completamente el modelo, se hace necesario tomar las siguientes suposiciones:

- El fluido de trabajo, que es el aire, se considera un gas ideal.
- Debido a la baja velocidad del fluido, se supone flujo laminar.
- Debido a las relativamente bajas temperaturas de operación, se desprecian los efectos caloríficos provocados por la radiación.

Geometría

Se considera para este modelo un dominio 3D y su representación se hace mediante el programa Solidworks. Se representa la estructura del sistema siguiendo las dimensiones reales de los elementos a los que se tiene acceso. Para el resto de elementos que no son tan fáciles de medir, como los deflectores que cambian la dirección del aire o el ventilador, se hace una aproximación en dimensión y forma.

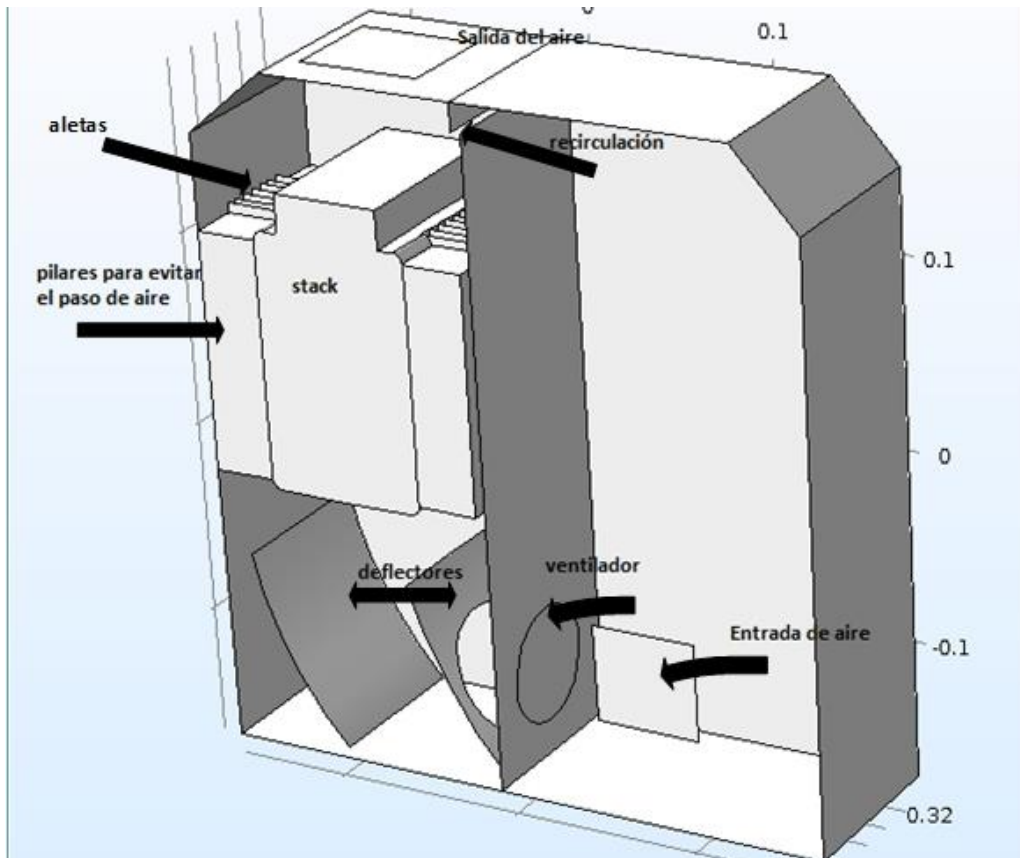


Figura 5: Dibujo explicativo del interior de la carcasa de la pila. Elaboración propia.

Se hace una simplificación en la geometría del stack, pero más especialmente, en las aletas que disipan el calor. Para que éstas disipen el calor eficientemente, poseen muchas ranuras para aumentar su área efectiva (Figura 6.a y Figura 6.b). Sin embargo, se cambia esta geometría por unas láminas lisas de la misma área con el objetivo de no complicar exponencialmente el modelo (Figura 6c).

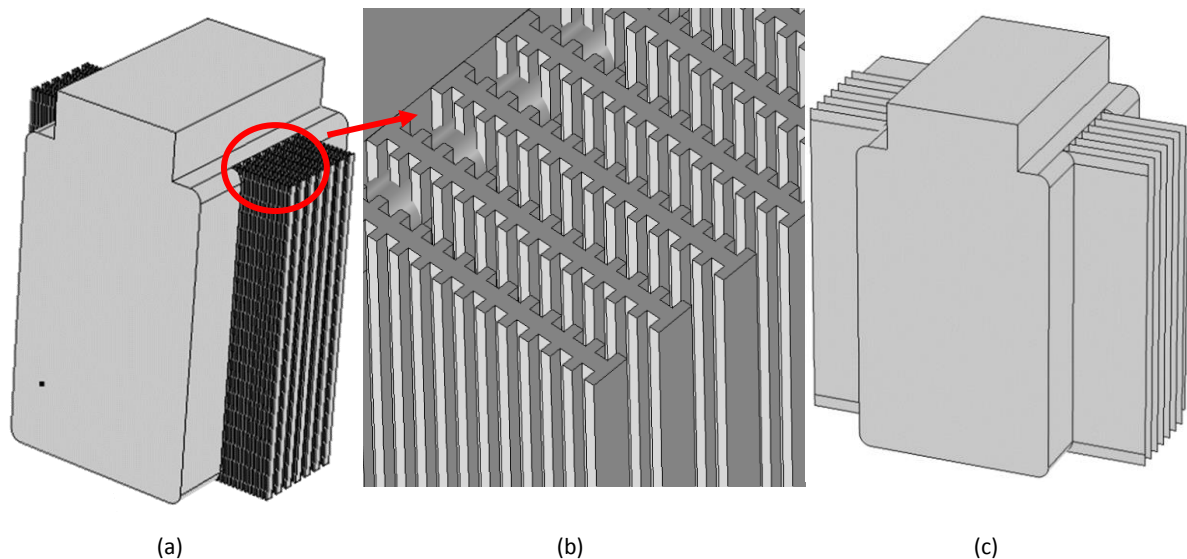


Figura 6: Evolución del dibujo de las aletas. Se muestra el dibujo inicial (a), el detalle (b) y la simplificación (c).

Las resistencias calefactoras, de solamente unas décimas de milímetro de grosor, añadirían más complejidad al modelo, así que se decide eliminar este elemento. A manera de simplificación, el calor producido por la resistencia se añadirá al calor producido por el stack, que se considera generado en la superficie entre las aletas.

Materiales

La pila de combustible tiene muchos componentes, y por tanto, muchos materiales diferentes. Los platos bipolares son los elementos que más espacio ocupan en el stack, así que se decide tomar como material único, el material del que están formados: compuesto de grafito. Las aletas disipadoras de calor son, en realidad, una extensión de estos mismos platos, así que se selecciona el mismo material. Por otra parte, se toma como material aislante una espuma comercial con propiedades parecidas al sistema experimental. Como fluido de trabajo se emplea el aire, así que se puede emplear el que ya viene definido en la librería de materiales del programa. En la Tabla 2, se presenta un resumen de las propiedades de cada material.

Tabla 2: Propiedades de los materiales empleados en la simulación. Elaboración propia.

Elemento de la pila	Material	Densidad (kg/m ³)	Capacidad calorífica a presión constante (J/kg·K)	Conductividad térmica (W/m·K)
Carcasa y elementos aislantes	Espuma aislante	200	1000	0.08
Stack y aletas	Grafito	2100	720	80
Deflectores de aire	Plástico acrílico	1190	1470	0.18

Saber con exactitud las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de los materiales presentes en una pila es una tarea difícil. La falta de esta información puede hacer que sea complicado conseguir una coincidencia exacta entre el modelo y los resultados experimentales. Sin embargo, la elección de materiales parecidos a la realidad, y no los exactos, no afecta a que los resultados experimentales y computacionales tengan la misma tendencia. En el apartado 6 (Validación experimental del modelo), se comparará el modelo con el sistema real, pudiendo comparar el error cometido.

Ventilador

También son desconocidas las dimensiones y características de trabajo (caudal y presión) del ventilador centrífugo que recircula el aire en el interior del recinto de la pila.

Por simplicidad, se han tomado los datos de un pequeño ventilador axial comercial. En la Tabla 3 se puede ver los datos de su curva característica (representación de los caudales que puede desarrollar el ventilador en función de la presión exigida).

Tabla 3: Datos de la curva característica del ventilador empleado.

Caudal (m ³ /s)	Presión (Pa)
0	12
0.000833333	11.4
0.001666667	9
0.0025	6.3
0.002916667	6
0.003333333	5.8
0.00375	4.3
0.004166667	2.2
0.004583333	0.7
0.004833333	0

Aporte de calor

Las fuentes de calor en el interior de la carcasa son dos: la resistencia y la propia pila cuando está en funcionamiento.

Para poder empezar a operar la pila, se hace funcionar la resistencia a su máxima potencia. El calor disipado por ella responde al efecto Joule:

$$Q_{res} = V_R \cdot I_R \quad (3)$$

Siendo V_R e I_R respectivamente, el voltaje aplicado a la resistencia y la corriente que la atraviesa. El voltaje de la resistencia se puede variar antes de empezar el ensayo, aunque en general, se suele emplear a su máximo voltaje (40V). El valor de la intensidad se puede saber empleando una pinza amperimétrica durante los experimentos que se detallan en el apartado 5.2.

En cambio, el calor producido por la pila es la cantidad de energía que no se ha transformado en electricidad. Es decir, la diferencia entre la energía que podría haber producido a potencial de

equilibrio y la energía eléctrica que en realidad produce. Analíticamente, se expresa de la siguiente forma: (Larminie & Dicks, 2001)

$$Q_{pila} = V \cdot I \left(\frac{1.25}{V_C} - 1 \right) \quad (4)$$

Donde, V es el voltaje total del stack, I la corriente producida por la pila y V_C el voltaje en cada celda. En la Tabla 4 se detalla el calor aportado por la resistencia anteriormente indicado y los calores dados por la pila en diferentes corrientes de interés. Estas corrientes, como se verá en el apartado 5.2, corresponden a datos experimentales disponibles.

Tabla 4: Lista de inputs de la simulación con sus valores asignados.

Input	Fórmula
Calor aportado por las resistencias	$Q0 = V_R \cdot I_R = 40 * 4 = 160 \text{ W}$
1er aporte de calor por la pila	$Q1 = V \cdot I \left(\frac{1.25}{V_C} - 1 \right) = 7.3 * 12.02 \left(\frac{1.25}{0.608} - 1 \right) \approx 92 \text{ W}$
2º aporte de calor por la pila	$Q2 = V \cdot I \left(\frac{1.25}{V_C} - 1 \right) = 7.15 * 18.06 \left(\frac{1.25}{0.596} - 1 \right) \approx 142 \text{ W}$
3er aporte de calor por la pila	$Q3 = V \cdot I \left(\frac{1.25}{V_C} - 1 \right) = 6.73 * 22.07 \left(\frac{1.25}{0.596} - 1 \right) \approx 185 \text{ W}$
4º aporte de calor por la pila	$Q4 = V \cdot I \left(\frac{1.25}{V_C} - 1 \right) = 6.69 * 24.07 \left(\frac{1.25}{0.557} - 1 \right) \approx 198 \text{ W}$

Pérdidas de calor con el exterior

Es obvio que se produce un intercambio de calor entre este sistema y el ambiente, ya que al cabo de un tiempo se alcanza un estado estacionario de temperatura en el interior. Las pérdidas vienen dadas por la conducción y la convección. Dada la dificultad de cuantificar estos dos términos por separado, se decide juntar ambos conceptos en un coeficiente global de pérdidas, h, que actúa en las paredes exteriores. De esta forma, se tiene: (COMSOL, 2005)

$$Q_{pérdidas}/A = h (T_{interior} - T_{ambiente}) \quad (5)$$

Donde A es el área total de las paredes exteriores en las que actúa el coeficiente h. En el modelo, $T_{ambiente}$ se denomina T_0 y su valor es de 298 K.

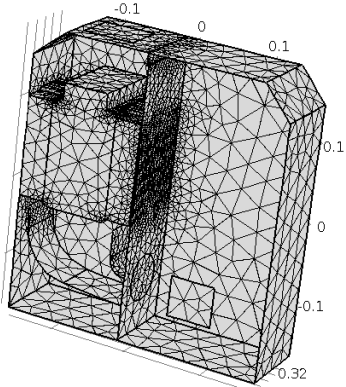
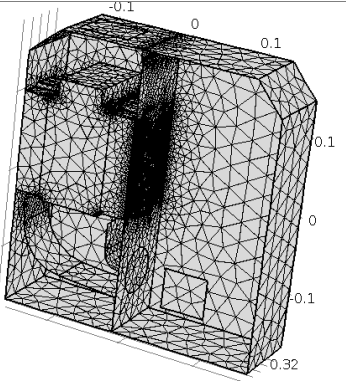
Es necesario remarcar que este sistema varía a lo largo del tiempo. Es decir, la espuma aislante, las aberturas y resquicios junto con las altas temperaturas de operación de la pila, hacen que el sistema vaya perdiendo sus propiedades aislantes, y por tanto, este coeficiente h de pérdidas también variará a lo largo del tiempo.

Mallado

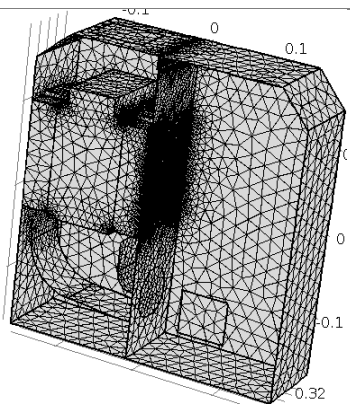
El tipo de mallado empleado para resolver las ecuaciones hace variar los resultados. Cuanto más pequeña y fina sea la malla, más precisos serán los resultados. Sin embargo, los tiempos destinados a su resolución también aumentan considerablemente.

Para comprobar esta relación del tiempo necesario para la computación con la precisión de los resultados, se estudia el impacto que tienen diferentes mallados (normal, fino y más fino)¹ en el valor máximo de la velocidad del aire en el ventilador. Los tiempos de estudio se refieren a un estudio estacionario desde T_0 y P_0 . En la Tabla 5 se resumen los datos obtenidos.

Tabla 5: Comparación de los diferentes tipos de mallado empleados

Tipo mall	Imagen	Tiempo computación (s)	Velocidad máx. (m/s)	Error relativo (%)
Normal		89	2.27	38.41
Fino		99	1.73	5.48

¹ COMSOL ofrece varios niveles de mallado, que van desde extremadamente grueso , grueso, normal, fino y extremadamente fino, entre otros

Tipo malla	Imagen	Tiempo computación (s)	Velocidad máx. (m/s)	Error relativo (%)
Más fino		193	1.64	-

El valor de la velocidad máxima cambia mucho al pasar de una malla normal a una fina y solamente se invierten 10 segundos más en la resolución. En cambio, en el mallado más fino, la velocidad no varía mucho respecto a la malla anterior, pero el tiempo necesario se dobla.

Debido a estos resultados, se adopta la decisión de emplear un mallado del tipo “Fino”.

Los tipos de mallado muy grueso y extremadamente fino no consiguen resolver el problema. Por una parte, los mallados más gruesos no son capaces de encontrar una solución. En cambio, el problema que tiene el mallado extremadamente fino es que el tiempo que necesitaba era demasiado alto: después de 5 horas aún seguía resolviendo las ecuaciones sin llegar a un resultado final.

Secuencia de la construcción del modelo

Los pasos empleados para construir este modelo son los descritos a continuación. Para más detalles, se incluye en el Anexo A: Modelo COMSOL Multiphysics una descripción más profunda de cada paso realizado.

1. Creación de la geometría del sistema.
2. Definir los dominios físicos (volúmenes como el stack o el recinto interior) y condiciones de contorno.
3. Asociar los volúmenes y superficies anteriormente definidos a los módulos del software. Se emplean únicamente los módulos *Laminar Flow* y *Heat Transfer in Fluids*.
4. Se ajustan los parámetros más relevantes a los datos experimentales. Principalmente son: el coeficiente h de pérdidas con el exterior y el ventilador.

4.2. Modelo matemático

Bajo las anteriores explicaciones y suposiciones, se obtienen las ecuaciones que gobiernan el modelo: las ecuaciones de conservación de masa, momento y energía térmica. (COMSOL, 2005)

Conservación de masa

La conservación de masa se explica gracias a la ecuación de continuidad, que es la siguiente:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (6)$$

Donde, ρ es la densidad, t el tiempo y $\mathbf{u}$ el vector velocidad del fluido.

Para el caso de gases a baja velocidad, cuando las variaciones de temperatura en el flujo son pequeñas, se puede asumir que es incompresible. Esto quiere decir que la densidad es constante, o prácticamente constante. La ecuación anterior queda de la siguiente forma:

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (7)$$

Conservación del momento

Las ecuaciones a resolver dentro del sistema de estudio son las de Navier-Stokes, ya que se supone un rango de trabajo propio de un flujo laminar. Resolviendo la siguiente ecuación numéricamente, se puede obtener el campo de velocidades en el interior del sistema.

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla [-p \mathbf{I} + \mu(\nabla \cdot \mathbf{u} + (\nabla \cdot \mathbf{u})^T)] + \mathbf{F} \quad (8)$$

Donde p es la presión, μ es la viscosidad dinámica, $\mathbf{I}$ es el tensor unidad y $\mathbf{F}$ son las fuerzas sobre el cuerpo.

Conservación de la energía

La ecuación fundamental a la hora de describir la transferencia de calor es la primera ley de la termodinámica, también llamada principio de conservación de la energía, expresada de la siguiente forma:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T \right) + \nabla \cdot \mathbf{q} = \frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla p + \tau \cdot \nabla \mathbf{u} + Q \quad (9)$$

Donde C_p es el calor específico a presión constante, T es la temperatura, $\mathbf{q}$ es el flujo de calor, p es la presión, τ es el tensor de estrés viscoso, y Q representa fuentes de calor diferente a la disipación viscosa.

Condiciones iniciales y de contorno

Al inicio, el sistema de la pila de combustible está en equilibrio con el ambiente que le rodea. Por lo que las condiciones iniciales son las siguientes:

$$T=T_0; p=P_0 \text{ y } \mathbf{u}=0$$

Siendo T_0 y P_0 la temperatura y la presión del ambiente.

Para las condiciones de contorno, se asume que no hay deslizamiento en las paredes estacionarias ($\mathbf{u}=0$), y por tanto el fluido en la pared no se mueve.

4.3. Resultados del modelo CFD

Después de todos los pasos especificados en las secciones previas, se tiene como resultado el modelo térmico de la pila de combustible.

Estrategias de optimización de la simulación

Cabe destacar que el proceso para llegar al modelo final ha sido largo. A parte de los parámetros desconocidos mencionados en el apartado 4.1, también fue un problema la convergencia del modelo. Hubo veces en las que se superó el número máximo de iteraciones permitidas por el método de resolución, o que debido al ventilador se creaban flujos turbulentos en el interior y por tanto se llegaba a tener un problema irresoluble. Estos dos casos son especialmente importantes en los primeros segundos de computación. Por eso, se toman pasos de tiempo muy pequeños durante los primeros segundos que pueden ir aumentando a medida que el modelo converge. En el apartado Solución del Anexo A: Modelo COMSOL Multiphysics se detalla un ejemplo de los intervalos de tiempo empleados.

Otra complicación de este modelo son los tiempos necesarios para llevar a cabo un estudio. Los tiempos de resolución de este modelo varían mucho según el tipo de estrategias que se empleen. Si se quieren resolver los dos módulos, *Laminar Flow* y *Heat transfer in Fluids*, al mismo tiempo, la resolución puede tardar varias horas.

Para evitar estos tiempos, se decide resolver los dos módulos por separado: primero resolver un estudio estacionario que solo incluya el flujo y desprecie los efectos del calor sobre el aire, y después resolver las ecuaciones dinámicas que implican solamente al calor tomando de base los resultados obtenidos del estudio estacionario. De esta forma, para un estudio dinámico de 45 minutos, el tiempo de simulación se sitúa entre 5 y 12 minutos.

Para apreciar el error de este método de simplificación, se ilustra en la Figura 7 ambos resultados. En azul, se tiene la variación de la temperatura en un punto cuando se resuelven los módulos del flujo y de calor a la vez. En verde, se ilustra la temperatura en el mismo punto pero desacoplando flujo y calor.

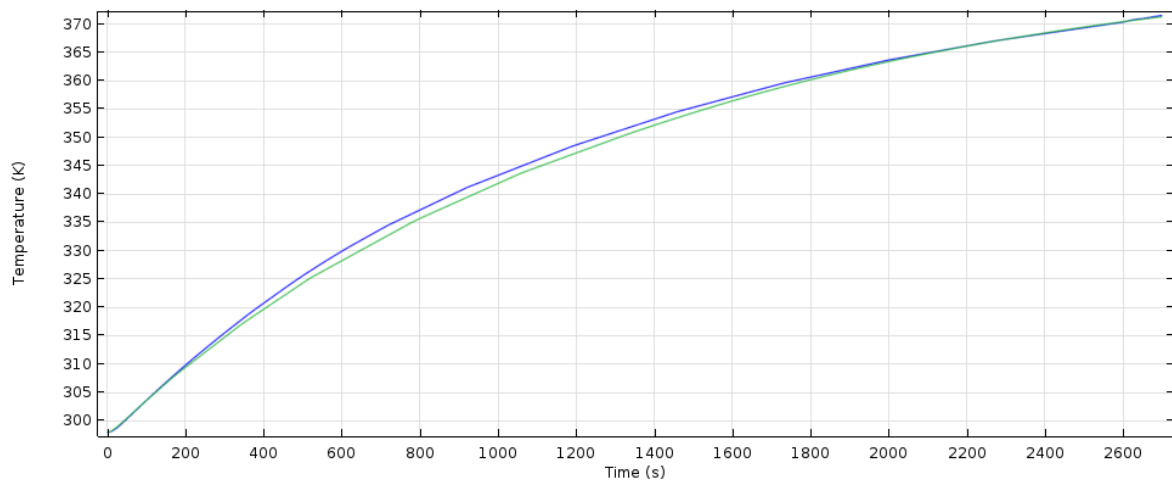
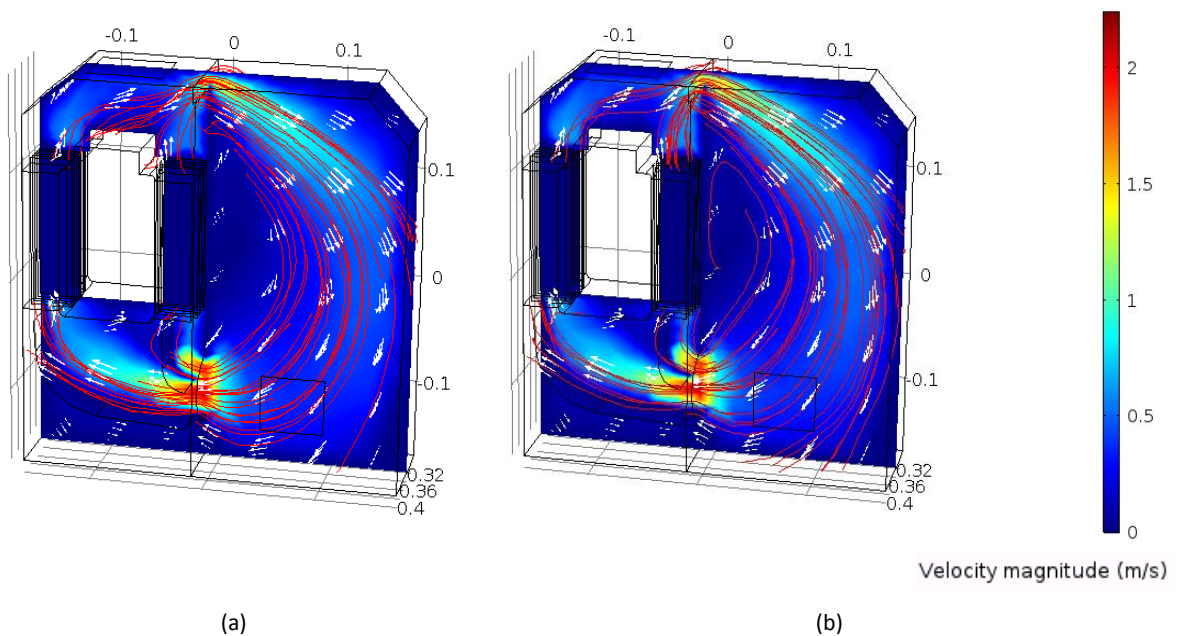


Figura 7: Comparación de resultados según la estrategia empleada

Hay una pequeña diferencia de valores respecto a la línea azul entre 300 y 1800 segundos que, probablemente, se deba a la variación de las propiedades físicas del aire con la temperatura (densidad, viscosidad...). A pesar de esta diferencia, el error se considera lo suficientemente pequeño como para adoptar esta estrategia de reducción de tiempos de simulación.

Velocidad

En el siguiente gráfico, se muestra la velocidad en una sección transversal al ventilador para varios instantes de tiempo.



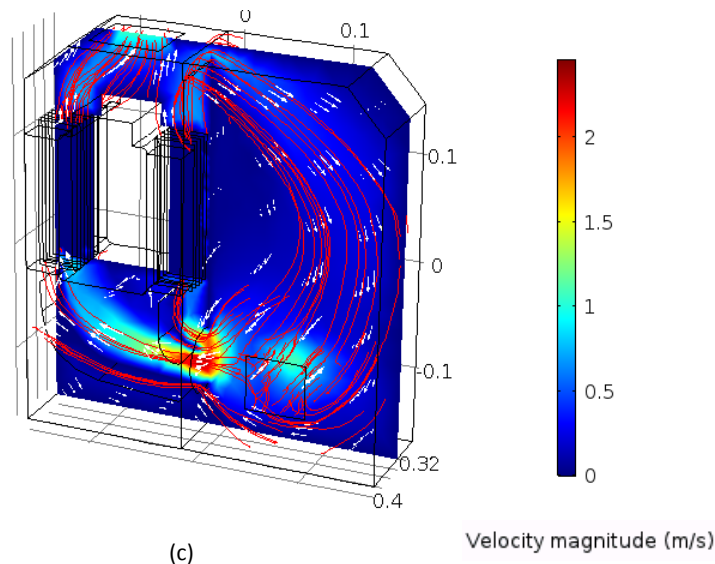
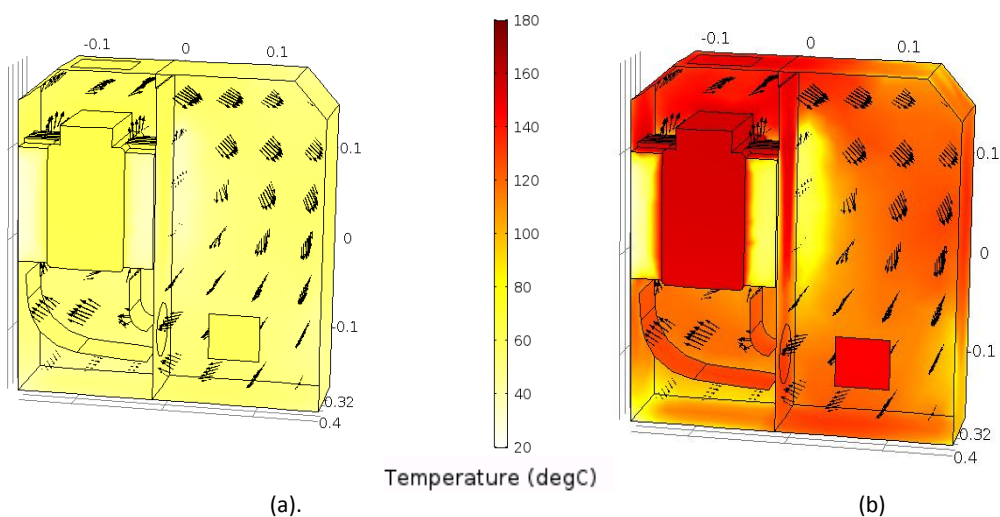


Figura 8: Imágenes de los resultados de la simulación sobre la velocidad del fluido (m/s) en diferentes instantes de tiempo. En (a) se muestra el instante 2700; en (b) el instante 4000; y en (c) el instante 8000.

En la Figura 8 se muestra el módulo de la velocidad en una escala de colores, y las líneas rojas junto con las flechas blancas, muestran la trayectoria del aire circulante. Se puede observar que el valor de la velocidad se mantiene prácticamente constante, ya que el ventilador funciona siempre en el mismo régimen de trabajo. También se puede observar la recirculación total del aire en el primer y segundo caso. Las líneas de la trayectoria del aire siguen un recorrido circular cuando las ventanas están cerradas: pasan por el ventilador, que empuja al aire hacia el interior del recinto de la pila, después continúan atravesando las aletas y pasan por el hueco superior de la recirculación. En cambio, en la Figura 8.c, se ilustra un instante de tiempo en el que ambas ventanas están abiertas. Se aprecie que ciertas líneas de corriente siguen recirculando como en el caso anterior, pero otras muchas salen por la abertura superior.

Temperatura

En cuanto a la temperatura, se puede observar en 3D su variación en el tiempo.



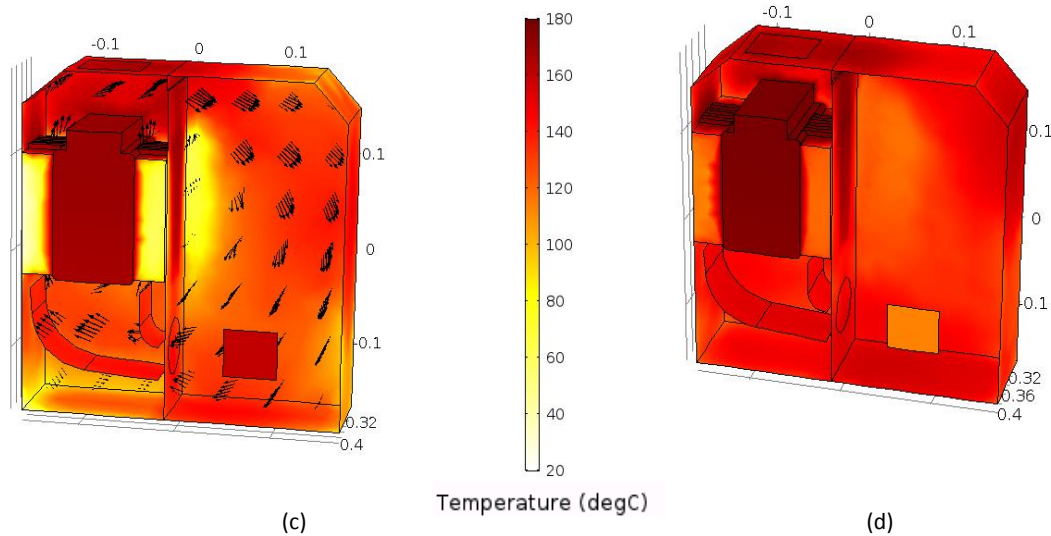


Figura 9: Imágenes de la simulación sobre la evolución de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$). En (a) se muestra el instante 600 s, en (b) el 2800 s, en (c) el 5000 s y finalmente, en (d) el 6000 s

Se puede apreciar el cambio de la temperatura del conjunto a medida que transcurre el tiempo y los diferentes cambios de calor. En la Figura 9 (a), se muestra el calentamiento previo al funcionamiento en un instante en el que la temperatura máxima supera ligeramente los 80°C . En cambio, en la Figura 9 (b) se llega a superar los 140°C ya que es el momento en el que funcionan las resistencias y la pila cuando ambas ventanas están cerradas. En cuanto se abren, se puede ver en la Figura 9 (c) que la temperatura disminuye. Finalmente, en la Figura 9 (d) se muestra la temperatura en un momento en el que la pila está funcionando a corrientes más altas con ambas ventanas abiertas, y por tanto, generando más calor.

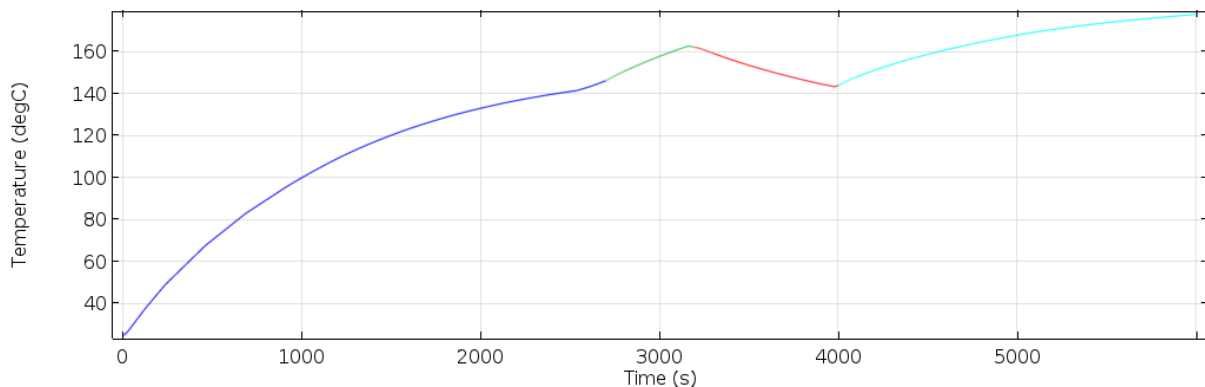


Figura 10: Representación gráfica de la temperatura en el punto $x=-0.15$ $y=0.022$ $z=0.347$ en los instantes en los que ambas ventanas están cerradas

Así mismo, también se muestra en la Figura 10 la temperatura en un punto en concreto del sistema ($x= -0.15$, $y= 0.022$, $z= 0.347$). Se puede apreciar más fácilmente los instantes de tiempo en los que se pone en funcionamiento la pila, color azul oscuro; entra en funcionamiento la pila, color verde; se apaga la resistencia calefactora, color rojo; o cuando la pila produce más calor, color azul claro, debido al incremento de intensidad demandada a la pila.

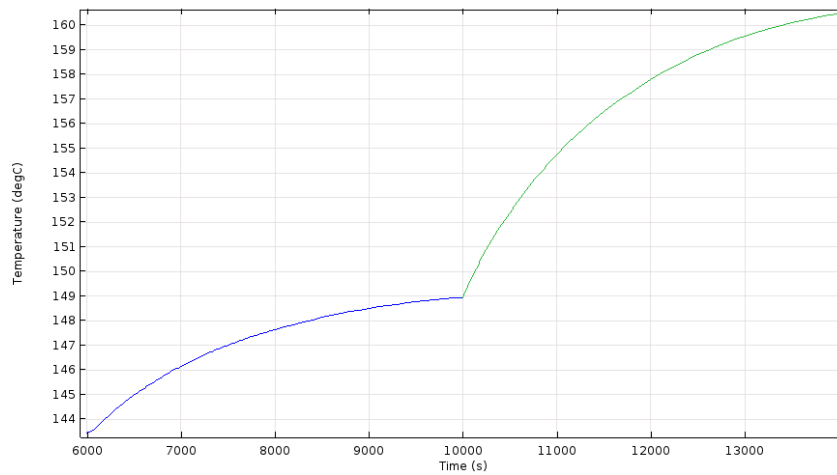


Figura 11: Representación gráfica de la temperatura en el punto $x=-0.15$ $y=0.022$ $z=0.347$ en los instantes en los que ambas ventanas están abiertas

En la Figura 11 se muestra de nuevo la temperatura en el mismo punto cuando ambas ventanas están abiertas. En el instante 10000 se aprecia un cambio de tendencia ya que es el momento en el que se le pide más corriente a la pila, y por tanto genera más calor.

4.4. Análisis de sensibilidad del modelo

Coefficiente global de transferencia

A la hora de entender la importancia del coeficiente de transferencia entre el recinto de la pila y el exterior, se probaron en las simulaciones diferentes valores del coeficiente de pérdidas U : 5, 10, 15, 20, 25 y 30 W/m^2K . Los cuatro primeros valores, 5, 10, 15 y 20 representan al sistema refrigerado por aire natural, mientras que a partir del valor 25, se corresponde a una refrigeración por aire forzado. En la Figura 12 se puede apreciar la evolución de la temperatura en el punto ($x=-0.15$, $y=0.022$, $z=0.347$) con estos valores. Solamente se han simulado los primeros segundos para comprobar si, efectivamente, afecta a la medición de la temperatura.

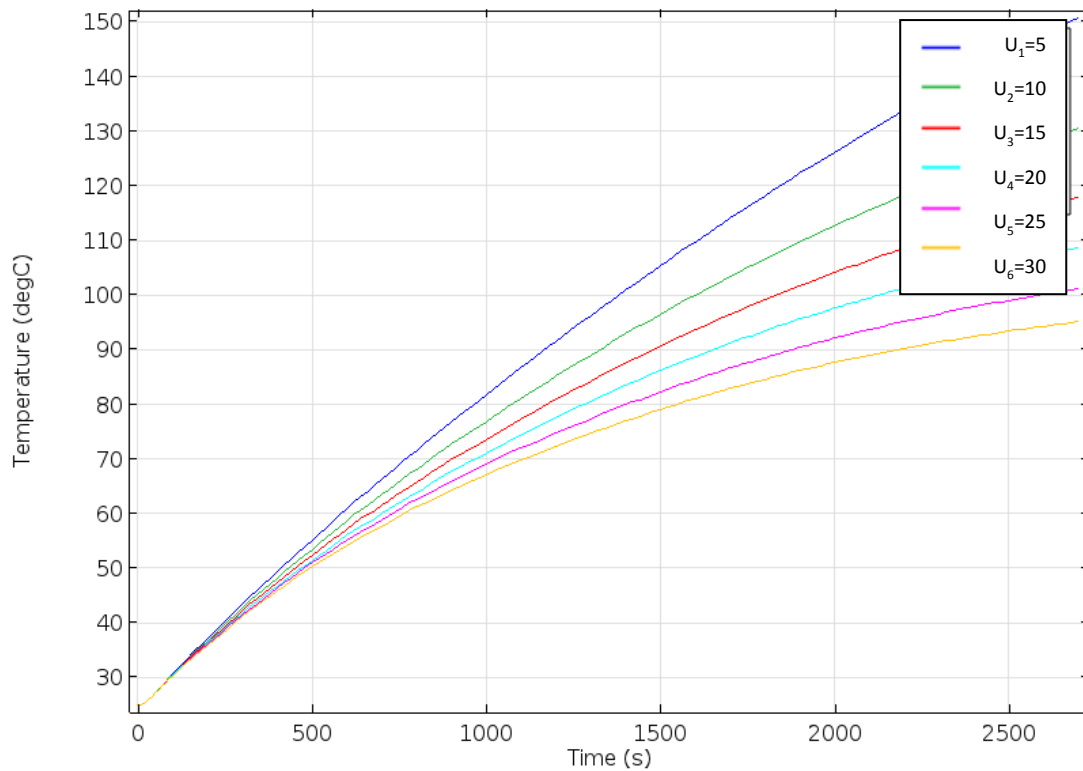


Figura 12: Gráfico con la evolución de la temperatura en el punto ($x=-0.15$, $y=0.022$, $z=0.347$) según el coeficiente de pérdidas con el exterior empleado

El valor empleado en el modelo final fue de $8 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ ya que es el valor que mejor se ajusta al valor estacionario de temperatura de los experimentos durante el período de calentamiento.

Curva característica del ventilador

Como se ha indicado en secciones anteriores, se desconocen las características exactas del ventilador. En experimentos realizados con anterioridad a este trabajo se midió la velocidad de entrada y de salida de la carcasa, pero los resultados obtenidos son muy dispares cuando deberían dar resultados similares: la velocidad de entrada era 1.69 m/s y la de salida 0.43 m/s , es decir, $0.0033 \text{ m}^3/\text{s}$ y $0.0012 \text{ m}^3/\text{s}$ respectivamente.

Para visualizar la influencia que tiene el caudal del aire en el sistema, se hace un estudio paramétrico con tres ventiladores con diferentes curvas características. En la Figura 13 se enseñan los resultados. Se puede ver que, efectivamente, cuanto mayor sea el caudal que mueve el ventilador, menor será la pendiente de la curva y menor será su valor final.

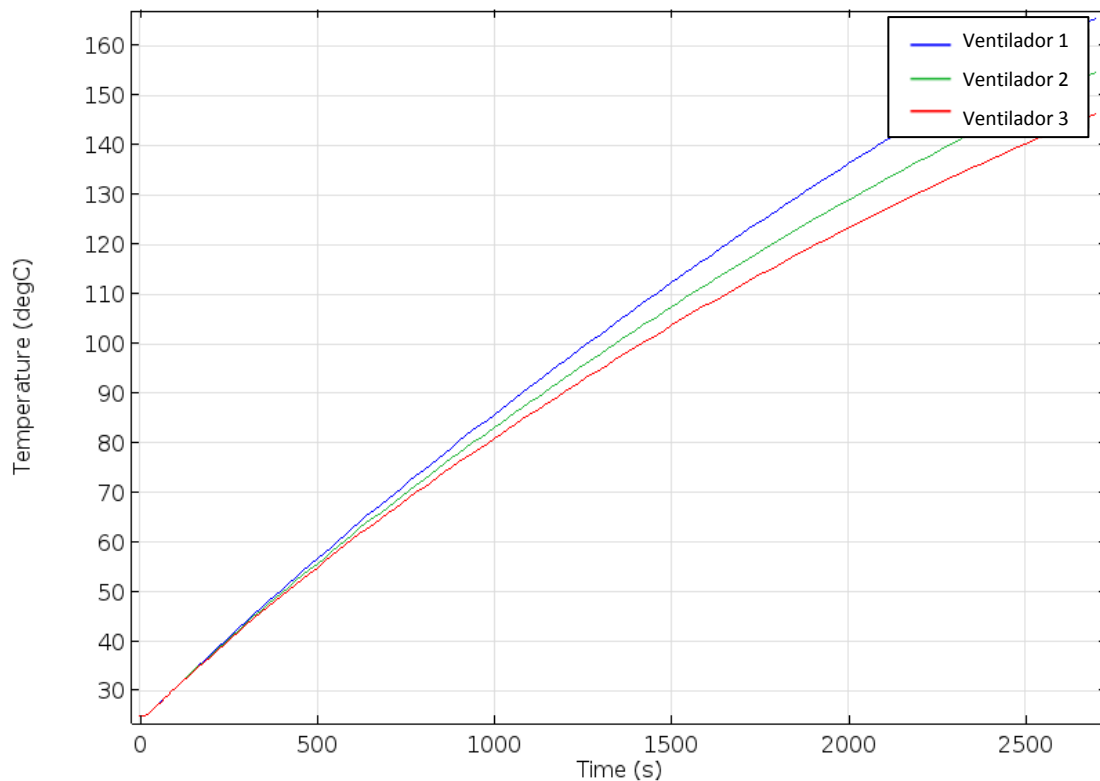


Figura 13: Resultados de los primeros segundos de la simulación para diferentes curvas características del ventilador.

5. Caracterización experimental

A la hora de validar el modelo, es necesario comparar los datos obtenidos en la simulación con los resultados de pruebas experimentales. En concreto, se tomarán de base los datos de unos ensayos previamente realizados.

En el Anexo B: Estación Experimental se adjunta una imagen del esquema simplificado de la estación en el momento de realizar los ensayos, así como imágenes reales de la estación de ensayo.

5.1. Sistema de adquisición de datos

El sistema experimental está compuesto por el stack descrito en el apartado 3 del trabajo, y de diversos sensores, controladores y actuadores que facilitan el correcto funcionamiento de la estación. El sistema de adquisición de datos se programa en Labview y la comunicación con las señales analógicas y digitales se realiza mediante módulos de entrada y salida conectados al dispositivo CompactDAQ de National Instruments

5.2. Resultados experimentales

De los numerosos datos medidos en cada ensayo, solamente se mostrarán aquellos con más interés para este estudio. En la Figura 14 se puede ver un gráfico con la representación de la temperatura de

la pila de combustible (naranja), el set point de corriente (azul), el voltaje total del stack (gris), y la corriente que circula por la resistencia calefactora (amarillo).

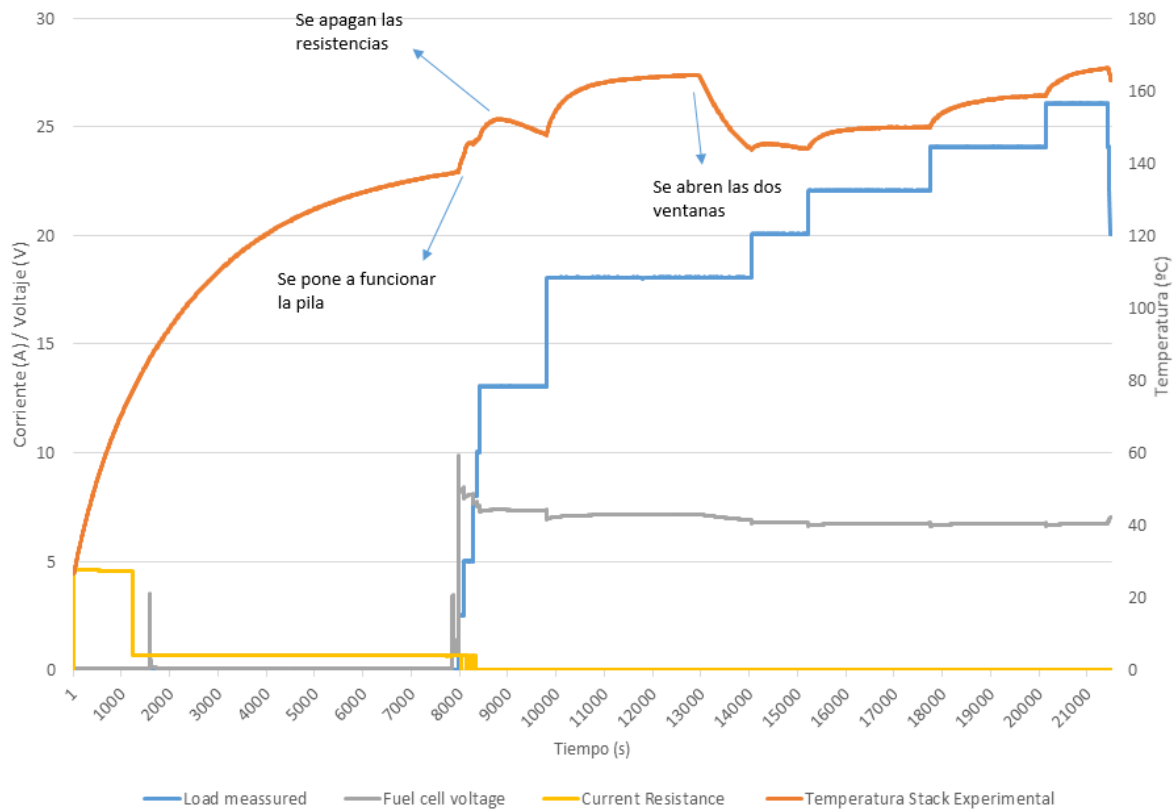


Figura 14: Representación gráfica de los resultados obtenidos el 11/05/2015.

Primeramente, hasta la medida 7800, aproximadamente, es el período de calentamiento. Tal y como se explicó anteriormente, se deben establecer unas condiciones de temperatura en todo el compartimento idóneas para la HT PEMFC. Una vez que se llega a los 140°C, se entra en la segunda parte de la gráfica: el funcionamiento con steps de corriente. Cada vez que a la pila se le introduce un nuevo step de corriente, y se espera un tiempo adecuado, se puede apreciar un salto de temperatura.

Hay un par de consideraciones sobre esta gráfica que se deben tener en cuenta. En el segundo 9000, aproximadamente, se produce una bajada en la temperatura medida. Esto se debe al apagado de las resistencias calefactoras al llegar a los 150°C. Además, en el segundo 13000, la temperatura también baja bruscamente porque es el momento en el que se tienen que abrir las dos ventanas para establecer una entrada de aire fresco en el interior de la carcasa.

6. Validación experimental del modelo

Tal y como se ha comentado en las secciones anteriores se debe comparar el análisis computacional con los ensayos experimentales para que el modelo pueda ser validado y aceptado como un buen modelo.

Se debe remarcar de nuevo que tanto los materiales, como el ventilador de aire son desconocidos, así que es muy difícil igualar ambos resultados. Además, el hecho de hacer aproximaciones con la geometría de todo el sistema, especialmente con las aletas, también influye en este desajuste.

Así mismo, en el modelo de COMSOL sí es posible acceder a los valores de cualquier variable en el interior del modelo. En cambio, los datos obtenidos experimentalmente son limitados al número de sensores implementados.

6.1. Temperatura

La temperatura será la principal variable de comparación entre el modelo computacional y los resultados experimentales ya que el enfoque de este modelo es el comportamiento térmico del sistema.

Se compara la temperatura del punto ($x=-0.15$, $y=0.022$, $z=0.347$) de las simulaciones (punto rojo de la Figura 15) con la temperatura medida experimentalmente. La medida experimental se realiza con un termopar situado entre dos placas bipolares, más o menos en la mitad de su longitud, y su evolución temporal es la línea naranja de la Figura 14.

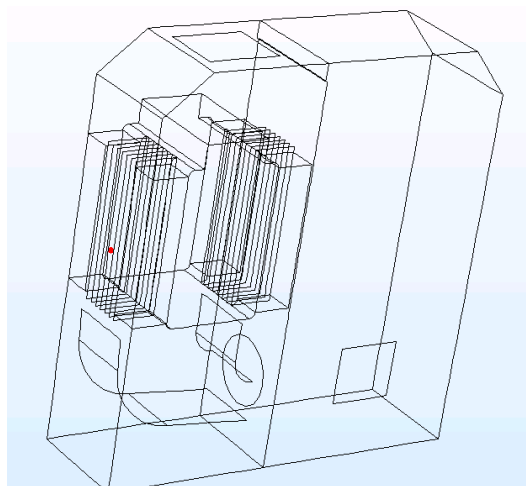


Figura 15: Representación del punto $x=-0.15$, $y=0.022$, $z=0.347$ empleado en las comparaciones.

A continuación, se contrastan ambos resultados. En la Figura 16, se muestra solamente el apartado de calentamiento previo al funcionamiento: la línea azul es el resultado de los experimentos, y la línea naranja, el de la solución computacional. El resultado del modelo se asemeja bastante a la realidad, solamente varía un poco la pendiente al principio de la simulación.

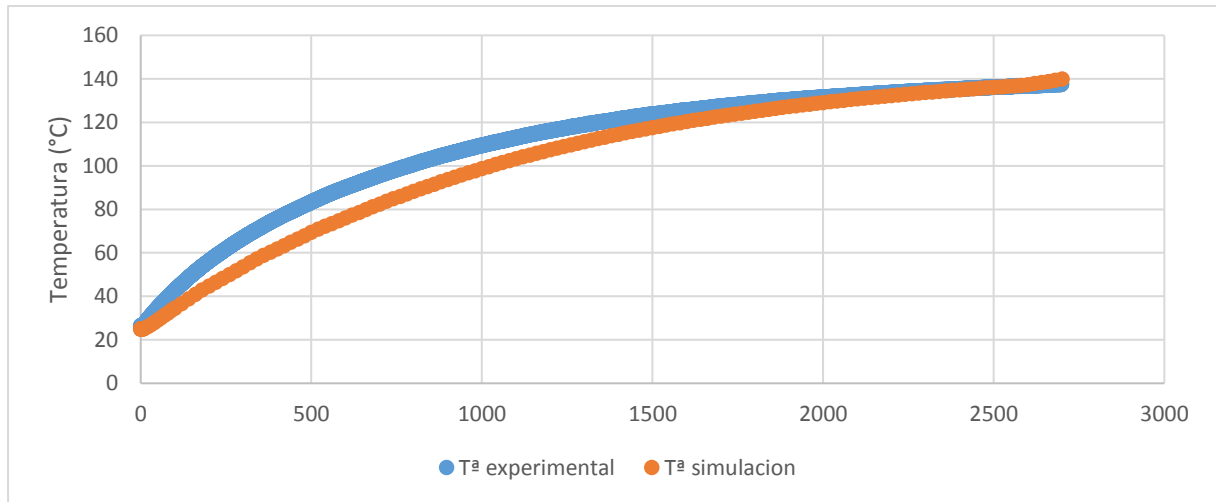


Figura 16: Comparación en la primera etapa de calentamiento

En la Figura 17 se muestra toda la comparación mientras las ventanas están cerradas. La primera parte, el calentamiento, es el mismo que el presentado en la Figura 16. Después, a partir del segundo 2700, empieza a funcionar la pila con el primer step de calor indicado en la Tabla 4. En 3200 se apagan las resistencias y por eso baja la temperatura, y en el segundo 4000 tiene lugar el segundo step de calor. A pesar de que en algunas partes de la gráfica las líneas no coinciden con exactitud, sobre todo al bajar la temperatura, se consigue imitar el funcionamiento.

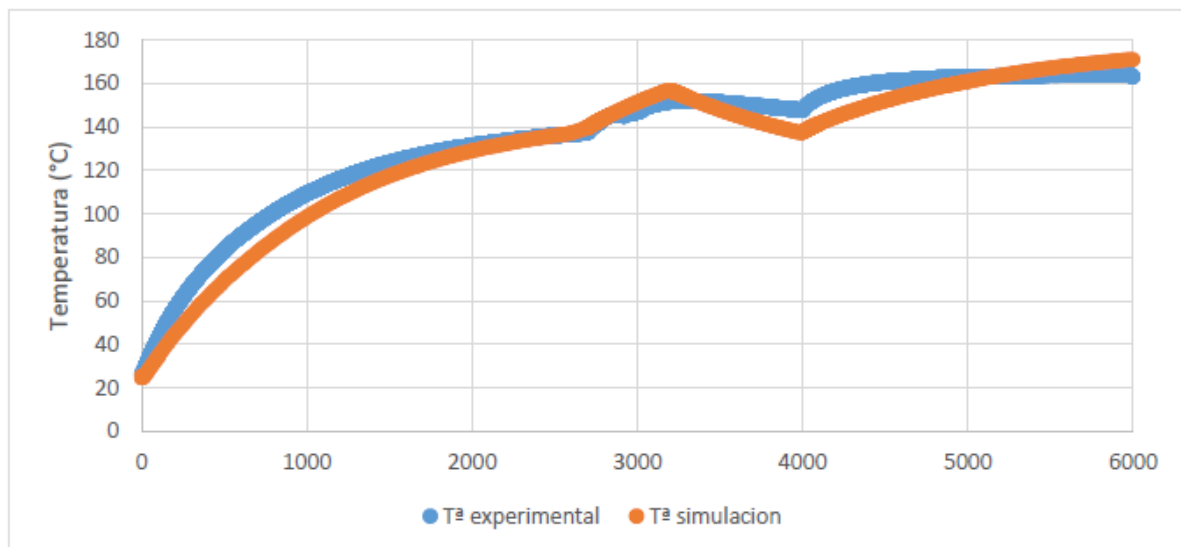


Figura 17: Comparación de las temperaturas obtenidas en la simulación y en los experimentos en el punto ($x=-0.15$, $y=0.022$, $z=0.347$)

En la Figura 18 se muestra de nuevo la comparación de la temperatura en el punto de interés, pero esta vez se trata del momento en el que las ventanas se encuentran abiertas.

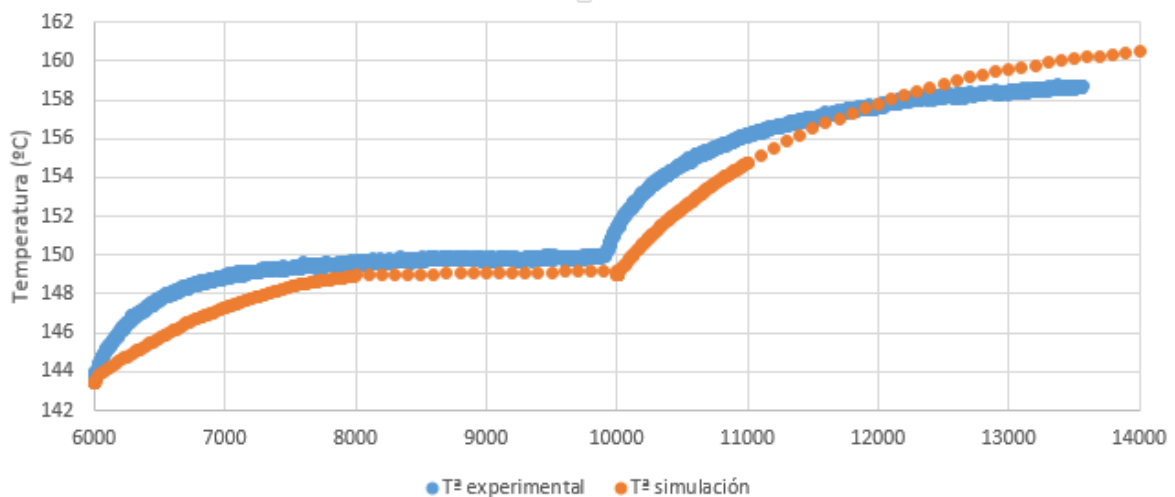


Figura 18: Comparación de las curvas experimental y de la simulación en el punto ($x=0.15$, $y=0.022$, $z=0.347$)

Como se puede ver en las Figura 16, Figura 17 y Figura 18, los resultados obtenidos en la simulación y en las pruebas experimentales son muy parecidos pero no llegan a coincidir completamente. A pesar de que el valor final sí es prácticamente el mismo, la pendiente de la curva no lo es. Los resultados experimentales tienen una pendiente más brusca, es decir, son más rápidos que los resultados de las simulaciones.

El principal motivo de esta diferencia son las suposiciones hechas a la hora de definir las características del modelo. Principalmente son el ventilador, las propiedades de los materiales y las simplificaciones de geometría realizadas (cambio en la geometría de las aletas y sustitución de las resistencias calefactoras por el stack). Además, el mallado del modelo influye mucho en la precisión que se quiera obtener.

Una posible mejora de este modelo pasa por cambiar algunos de los motivos expuestos anteriormente. Incluir las resistencias, detallar más las aletas y mejorar el mallado beneficiarán sin duda alguna a la precisión del modelo. En cambio, modificar otros parámetros, como los materiales o el ventilador, puede no ser tan efectivo ya que no se saben con exactitud sus valores en la realidad. También se debe tener en cuenta que todos estos posibles cambios conllevan un aumento considerable del tiempo de computación, por lo que se recomienda emplear un ordenador de buenas prestaciones.

7. Propuestas de mejora del sistema de refrigeración

Anteriormente se ha comentado que la pila no puede operar a altas intensidades de corriente porque si no, la temperatura de operación supera ampliamente la recomendada por el fabricante. Teniendo en cuenta el límite de 165°C, solamente se puede llegar a 26A.

Una de las utilidades de este modelo es poder realizar cambios virtuales y observar los resultados que conllevan sin necesidad de cambiar físicamente el sistema de la pila de combustible.

El elemento físico sobre el que es más fácil actuar es el ventilador. Además, como se ha visto en el estudio del Análisis de sensibilidad del modelo, en el apartado del ventilador, al cambiar el caudal másico, varía significativamente la pendiente de la curva y su valor final.

Si se hacen simulaciones con un ventilador que empuje un 20 % más de caudal respecto al caso de partida, los resultados son los que se muestran en la Figura 19. La curva superior, que en su punto máximo supera los 150°C, se corresponde con el ventilador ya estudiado hasta ahora. En cambio, la curva inferior es la del ventilador un 20% más potente.

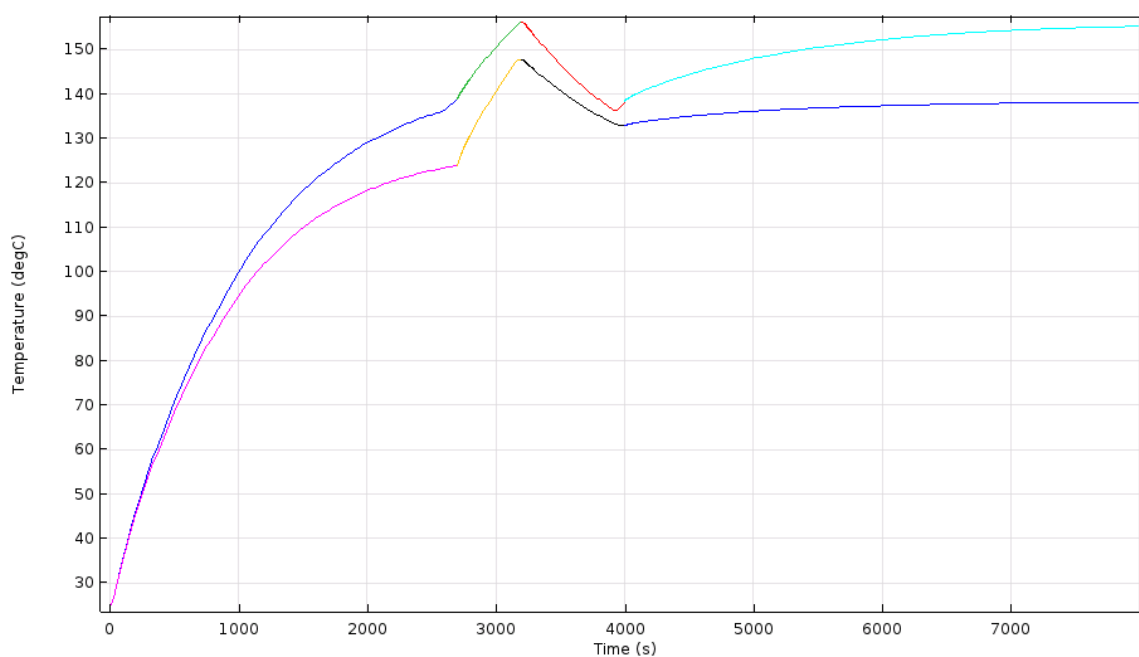


Figura 19: Efecto del cambio de ventilador sobre la temperatura.

Como se puede apreciar en la Figura 19, la diferencia de temperatura puede llegar a ser de hasta 15°C en estado estacionario entre ambas curvas. Sin embargo, este cambio también conlleva otra consecuencia: el tiempo necesario para alcanzar una temperatura operativa de 140°C aumentaría considerablemente.

Dicho cambio de ventilador sería posible cambiando el ventilador por uno nuevo que siga estas características, lo que conlleva abrir la carcasa y desmontar prácticamente por completo el sistema. Otra opción puede ser la instalación de un variador de frecuencia que actúe en el voltaje del ventilador original, y por tanto que modifique su rango de trabajo de manera más fácil.

8. Conclusiones

Se ha desarrollado un modelo matemático que explica el comportamiento térmico de un sistema con una pila de combustible PEM de alta temperatura. La finalidad de este modelo es estudiar el comportamiento térmico de este tipo de pilas. Para ello, se tienen en cuenta los diferentes efectos de las condiciones de operación de la pila y del ambiente que la rodea.

Con este modelo disponible se puede tener acceso a los valores de todas las variables en cualquier punto del interior del sistema sin necesidad de realizar nuevos ensayos experimentales.

La validación del modelo se ha realizado comparando los resultados obtenidos con datos experimentales. A pesar de la falta de información de ciertos aspectos como el ventilador, materiales, o coeficiente de pérdidas, la comparación entre resultados simulados y experimentales muestra que ambos tienen la misma tendencia y son muy similares.

El modelo es fácilmente manipulable por alguien con conocimientos de software CFD y se puede ampliar, modificar o mejorar de manera sencilla. Uno de los aspectos que mejorará notablemente los resultados del modelo, de forma que se ajuste mejor a los datos experimentales, será el cambio de mallado por uno más fino y la aproximación a un ventilador más parecido a la realidad. También existe margen de mejora si no se realizan las simplificaciones de geometría.

Bibliografía

- Abdul Rasheed, R. K., Liao, Q., Caizhi, Z., & Chan, S. H. (2017). A review on modelling of high temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFCs). *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.078>
- Araya, S. S., Zhou, F., Liso, V., Sahlin, S. L., Vang, J. R., Thomas, S., ... Koer, S. K. (2016). A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 21310–21344. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.024>
- Barbir, F. (2005a). CHAPTER 2 - Fuel Cell Basic Chemistry and Thermodynamics. In *PEM Fuel Cells: Theory and Practice* (pp. 17–32). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387710-9.00002-3>
- Barbir, F. (2005b). CHAPTER 4 – Main Cell Components, Materials Properties and Processes. In *PEM Fuel Cells: Theory and Practice* (pp. 73–113). <https://doi.org/10.1016/B978-012078142-3/50005-7>
- Barbir, F. (2005c). Introduction. In *PEM Fuel Cells: Theory and Practice* (pp. 1–16). 1. <https://doi.org/10.1016/B978-012078142-3/50002-1>
- Chandan, A., Hattenberger, M., El-Kharouf, A., Du, S., Dhir, A., Self, V., ... Bujalski, W. (2013). High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)-A review. *Journal of Power Sources*, 231, 264–278. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.126>
- Colleen Spiegel. (2008). *PEM Fuel Cell: Modeling and Simulation using MATLAB*. <https://doi.org/10.1016/B978-012374259-9.50006-9>
- COMSOL. (2005). *COMSOL Multiphysics Version 5.2, Reference Manual*.
- EG&G Technical Services, I. (2004). *Fuel Cell Handbook*.
- Henschel, C. (2007). *Celtec® -P 1000 Membrane Electrode Assembly*.
- Larminie, J., & Dicks, A. (2001). *Fuel Cell Systems Explained*. *Journal of Power Sources* (Vol. 93). [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00571-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00571-1)
- Stephan Strahl. (2010). *Characterization, development and experimental validation of a dynamic PEM fuel cell system model*. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Zentrum für BrennstoffzellenTechnik. (2012). *High Temperature Fuel Cell (HT-PEMFC) Stack (12 Cells)*. Duisburg.

Tabla de Contenido

Anexo A: Modelo COMSOL Multiphysics	1
Preparaciones para el modelado	1
Preproceso	2
Definición de variables	2
Geometría	2
Definición de materiales	3
Configuración de la física	3
Generación del mallado	6
Solución	6
Postprocesado	7
Anexo B: Estación Experimental.....	8
Esquema del set-up experimental	8
Imagen Test Station 1.....	9
Anexo C: Membrane Electrode Assembly HT PEMFC	10
Condiciones de operación recomendadas	10
Temperatura de operación	11
Tolerancia a impurezas en el combustible	11
Prestaciones de la membrana	12
Tiempo de vida de la membrana.....	13
Efecto de la temperatura en el ácido fosfórico.....	14

Índice de tablas y figuras

Tabla 1: Lista de parámetros del modelo	1
Figura 1: Dibujo realizado con Solidworks para el desarrollo del modelo.....	2
Figura 2: configuración del ventilador interno	4
Figura 3: Detalle de la configuración de " <i>Boundary Heat source</i> "	5

Figura 4: Configuraciones del apartado "Heat Source"	6
Figura 5: Ejemplo de intervalos y pasos de un estudio dependiente del tiempo.....	6
Figura 6: curvas de polarización a diferentes temperaturas. La mejora de la cinética de reacción en el cátodo es un parámetro crítico en el rendimiento de la pila a medida que aumenta la temperatura. (Henschel, 2007)+	11
Figura 7: Datos de la tolerancia del CO en la membrana en función de la temperatura. Combustible con 60% H ₂ , 17% H ₂ O, y 3% de mezcla de CO ₂ y CO. (Henschel, 2007).....	12
Figura 8: Curva de polarización y densidad de potencia a 160°C. Datos e una sola celda de 50cm ² , presión ambiente, ánodo $\lambda=1.2$, cátodo $\lambda=2.0$. (Henschel, 2007)	13
Figura 9: Curvas de polarización trabajando con oxígeno puro y con aire a dos temperaturas de operación diferentes. Estequiometria ánodo/cátodo 1.2/2.0 para H ₂ /aire y 1.2/9.5 para H ₂ /O ₂ .(Henschel, 2007).....	13
Figura 10: Tiempo de vida de la membrana Celtec-P1000, 50 cm ² , presión ambiente, 160°C, ánodo $\lambda=1.2$, cátodo $\lambda=2.0$. (Henschel, 2007).....	14
Figura 11: Evaporación de ácido fosfórico en función de la temperatura. Dentro del rango de temperatura de operación, la evaporación de ácido no es crítica. (Henschel, 2007)	14

Anexo A: Modelo COMSOL Multiphysics

El modelo desarrollado fue implementado y solucionado en COMSOL Multiphysics, un entorno interactivo para modelar y resolver casi todo tipo de problemas científicos y de ingeniería basados en ecuaciones diferenciales. Con este software es posible extender modelos convencionales que resuelven un tipo de física a modelos multifísicos que resuelven simultáneamente fenómenos físicos acoplados. El programa emplea el método de elementos finitos (FEM) para resolver el modelo implementado. (Stephan Strahl, 2010)

Preparaciones para el modelado

El primer paso es seleccionar la dimensión del modelo. Existen las opciones 3D, 2D asimétrico, 2D, 1D asimétrico, 1D o 0D. Tal y como se ha explicado en la memoria del trabajo, se escoge un modelo 3D. El siguiente paso es decidir la física que se usará para resolver el problema. Las ecuaciones descritas en la memoria se resuelven con los módulos de *Laminar Flow* y *Heat transfer in fluids* ya incluidos en el software.

Finalmente, se debe seleccionar el tipo de estudio: estacionario o dependiente del tiempo. El problema propuesto tiene una evolución en el tiempo, así que se escogerá la última opción. Sin embargo, se ha visto que una forma de reducir el tiempo de computación de manera considerable, es resolver mediante un estudio estacionario la parte de *Laminar Flow* y emplear esta solución para la resolución dinámica de *Heat transfer in fluids*.

Una vez definidos los conceptos básicos, el software habilita automáticamente la interfaz gráfica del usuario, en donde se realizarán los diferentes pasos del modelado.

Los parámetros de entrada del modelo, así como las constantes se pueden definir en *Global Definitions > Parameters*. Si se definen de esta forma las constantes, se simplifican las especificaciones del modelo y será más sencilla su modificación. La lista de los parámetros empleados se detalla en la Tabla 6.

Tabla 6: Lista de parámetros del modelo

Nombre	Expresión	Descripción
T0	298.15 [K]	Temperatura ambiente
h0	8 [W/m ² ·K]	Coeficiente de pérdidas con el exterior
Q0	162 [W]	Aporte de calor de las resistencias
Q1	94 [W]	Primer aporte de calor de la pila
Q2	142 [W]	Segundo aporte de calor de la pila
Q3	185 [W]	Tercer aporte de calor de la pila
Q4	198 [W]	Cuarto aporte de calor de la pila

Preproceso

El preprocesado se realiza bajo la pestaña de *Model*, en *Model Builder*, e incluye la definición de variables, la geometría, las especificaciones de los subdominios, las condiciones de contorno y finalmente la generación de la malla.

Definición de variables

Las variables se pueden definir de la misma forma que los parámetros, pero la diferencia es que no son valores constantes, sino que se modifican de manera continua a medida que avanza la resolución de los módulos.

En esta categoría se define la temperatura de entrada de aire de la ventana inferior, llamada T87. Cuando las ventanas están cerradas, se considera que la temperatura del aire en esta superficie es la media aritmética de la temperatura medida en el área de la recirculación.

Geometría

La geometría se realizó primero en otro software, Solidworks. Una vez acabado el diseño, se puede importar en COMSOL bajo un fichero del tipo .STEP. A lo largo de los sucesivos estudios durante la creación del modelo, se han ido modificando diversos detalles geométricos, como los deflectores de aire o la pared interior separadora.

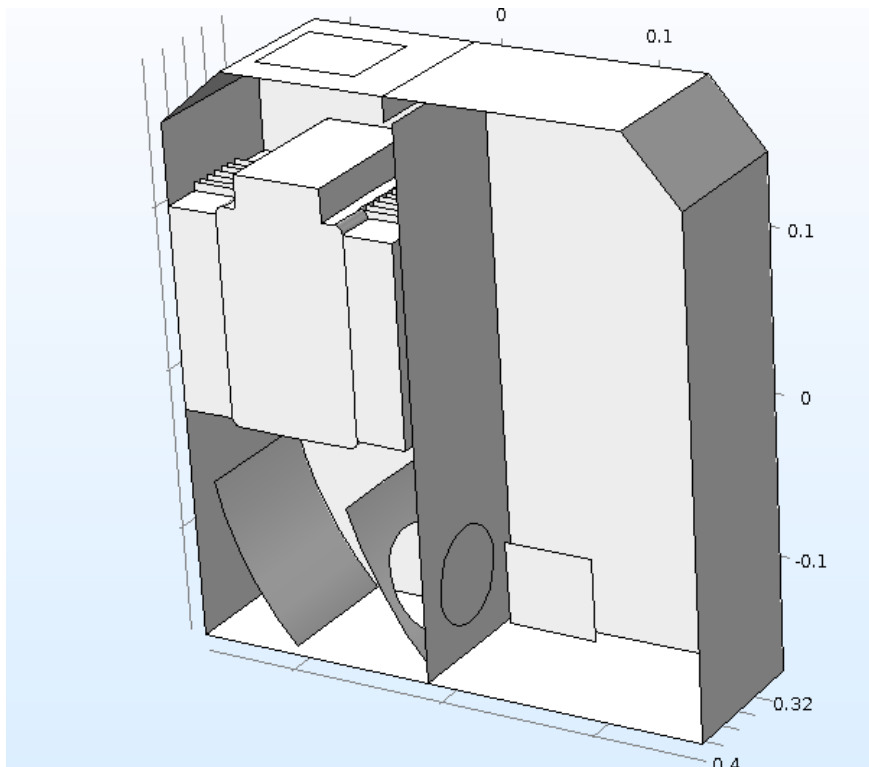


Figura 1: Dibujo realizado con Solidworks para el desarrollo del modelo

Definición de materiales

En esta sección se definen tanto los materiales sólidos como el fluido de trabajo. COMSOL tiene una gran librería de materiales que incluye todas las propiedades de los materiales, así el usuario no tiene porqué introducirlas a mano. También hay la posibilidad de introducir nuevos materiales desde cero.

Cada superficie y cada dominio del modelo, debe tener asociado un material, que se indican en la Tabla 2 de la memoria. Como materiales introducidos desde cero están la espuma aislante y el compuesto de grafito. Para el aire y el plástico acrílico ya se usan los valores por defecto del software.

Configuración de la física

- **Laminar Flow (spf)**

El primer paso es seleccionar en qué partes del modelo, es decir, los dominios, en los que se aplicará el módulo. Además se debe indicar que el flujo es incompresible, no hay turbulencia y la presión de referencia es la atmosférica: 1 atm. Hay varios desplegables en los que se puede consultar: las ecuaciones que se emplean en este módulo y las variables dependientes, en este caso la presión y el campo de velocidades.

A continuación se añaden diferentes pestañas dentro del módulo que identifican las condiciones de contorno y de dominio:

- *Fluid Properties:* Se selecciona el dominio en el que actúa el fluido, el 1. En los desplegables correspondientes se introducen los inputs del modelo (temperatura y presión absoluta) así como las propiedades del fluido (densidad y viscosidad dinámica).
- *Initial Values:* En este apartado se deben señalar las condiciones del modelo en el momento inicial. El campo de velocidades, u , es cero y la presión, p , también es cero, ya que se refiere a presión relativa.
- *Wall:* Esta condición de contorno se refiere a las paredes exteriores del modelo, es decir, las capas aislantes que encierran la pila. Se impone como condición que el fluido no deslice en la pared (No slip).
- *Inlet:* Es el apartado en el que se indica por donde tiene lugar la entrada de aire. Aquí se han hecho dos distinciones: cuando las ventanas están cerradas y cuando están abiertas. Para ambos casos se puede imponer como condición de contorno la presión, la velocidad, entrada de flujo laminar o caudal. Para ambos casos se ha seleccionado la presión.

En el primer caso, ventanas cerradas, en la parte de condiciones de presión se marca que la presión p_o es 0.0001 Pa, se indica que no debe salir flujo en esa superficie (supress backflow), y la dirección del flujo será la normal.

Para la opción de ventanas abiertas, lo único que se modifica es el valor de $p_o = 0$ Pa.

- *Outlet*: De nuevo hay las dos opciones según el estado de las ventanas: cuando están cerradas esta opción directamente se deshabilita, y cuando están abiertas se marca presión como condición de controno y $p_o = 0$ Pa.
- *Interior Wall*: Aquí se deben marcar lo que se consideran paredes internas: la pared de separación entre el recinto de la pila y el ventilador, los deflectores y las aletas de la pila. De nuevo, se marca como condición que no deslice el fluido.
- *Interior Fan*: Se señala la superficie que hace de ventilador. La dirección del flujo sucede a lo largo del vector normal, y la curva característica del ventilador se toma de un archivo .txt externo. En la Figura 2 se muestran las configuraciones tomadas para este caso.

Interior Fan

Flow direction:

Along normal vector

Static pressure curve:

Static pressure curve data

Static Pressure Curve Data

Flow rate	Static pressure curve
0	12.3
0.000833333	11.4
0.001666667	9
0.0025	6.3
0.002916667	6
0.003333333	5.8
0.00375	4.3
0.004166667	2.2
0.004583333	0.7
0.004833333	0

+

Units

Flow rate:

m^3/s

Static pressure curve:

Pa

Static Pressure Curve Interpolation

Interpolation function type:

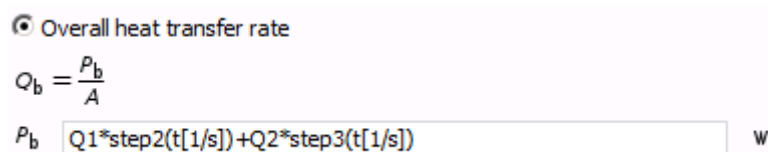
Linear

Figura 2: configuración del ventilador interno

- **Heat transfer in Fluids (ht)**

Al igual que en el anterior módulo, se deben seleccionar los dominios en los que tiene que actuar. En el apartado de modelo físico, no se selecciona ninguna de las opciones: ni calor por radiación, ni calor producido por tejido biológico, ni dominio isotérmico, ni medio poroso. La única variable dependiente es la temperatura T.

- *Heat transfer in fluids*: Los inputs del modelo son la presión absoluta y el campo de velocidades, ambos calculados anteriormente en el módulo de “*Laminar Flow*”. Las propiedades de calor por conducción (conductividad térmica) y las termodinámicas (densidad, capacidad calorífica a presión constante y ratio de calores específicos) vienen dadas ya por los materiales antes definidos.
- *Initial Values*: Se indica la temperatura con la que inicia los cálculos, T_0 .
- *Thermal Insulation*: Son los contornos en los que no existe intercambio de calor con el exterior. Para este caso, el único contorno aislado es la superficie que hace de suelo.
- *Heat Transfer in Solids*: Es similar a *Heat transfer in fluids*, pero ahora se deben tener en cuenta los sólidos del interior que participan en el intercambio de calor.
- *Thin Layer*: Son las superficies del interior que se consideran tan finas que no es necesario hacer un mallado en el interior del sólido. Se consideran las aletas como capas conductivas de 0.005 m de grosor. Las propiedades conductivas y termodinámicas se toman del material definido.
- *Boundary Heat Source*: Representa las superficies por las que se emite una potencia calorífica. Se trata de las superficies entre las aletas, ya que este apartado es el encargado de simular el calor desprendido de la pila en su funcionamiento. Se realiza de la forma indicada en la Figura 3.



Overall heat transfer rate

$$Q_b = \frac{P_b}{A}$$

P_b W

Figura 3: Detalle de la configuración de “*Boundary Heat source*”

- *Temperature*: Es la temperatura que se impone de entrada. Para el caso de ventanas cerradas, será la variable definida anteriormente, T_{87} , y para la opción de ventanas abiertas es T_0 , la temperatura ambiente.
- *Outflow*: Es la superficie por donde tiene lugar la salida del aire, la ventana superior. Para el caso de ventanas cerradas, estará deshabilitado.

- *Heat Source*: Es un sólido que emite calor. Tal y como se ha explicado en la memoria, las resistencias no se incluyen en el dibujo, así que su función la hace el stack. La configuración se muestra en la Figura 4.

Figura 4: Configuraciones del apartado “Heat Source”

- *Heat Flux*: Aquí es donde se incluyen todas las pérdidas de calor con el exterior, así como pequeñas aberturas o desperfectos que se producen en las carcasas con el tiempo. Todo esto viene englobado en el coeficiente de pérdidas h , del apartado de flujo de calor convectivo.

Generación del mallado

Este es el último paso del preprocesado. Simplemente basta con seleccionar primeramente si la secuencia de mallado la define la física o el propio usuario. Para este estudio seleccionará el usuario el tipo de mallado deseado, “Fine” y los dominios en los que debe hacerlo.

Solución

Para cada estudio que se quiera realizar, se pueden añadir diferentes steps. Se pueden escoger step en modo *stationary* o *Time dependent*. En ambos tipos de steps se debe seleccionar la física y las variables a resolver. En este caso, se hace un estudio estacionario que resuelve únicamente la física del módulo *Laminar Flow*, y otro estudio diferente dependiente del tiempo o dinámico que resuelve el módulo de *Heat Transfer in Fluids*. Además, en este tipo de estudios dinámicos se debe indicar en el apartado de configuraciones, los rangos de estudio junto con los pasos de tiempo.

Figura 5: Ejemplo de intervalos y pasos de un estudio dependiente del tiempo

En la Figura 5 se puede ver los diferentes rangos de tiempo empleados con sus pasos de tiempo. En primer número dentro de los paréntesis es el tiempo inicial, el segundo número el paso de tiempo y el tercero es el tiempo final de estudio. Como se puede ver, el paso del primer rango es muy pequeño, pero el del segundo rango ya aumenta hasta 1 segundo, el del tercer rango 10 segundos y finalmente 20 segundos. Con esto se consigue que el modelo empiece la simulación lentamente, pero de una forma segura. Si se empieza la simulación con pasos demasiado amplios, el modelo probablemente no converja.

Las ecuaciones de este problema no son lineales, por lo que deben resolverse mediante procesos iterativos. Las variables se resolverán usando un solucionador *Direct*, en concreto *PARDISO* y una aplicación *Fully Coupled*.

También se han realizado estudios paramétricos. Para hacerlo, simplemente se añade la opción dentro del estudio dinámico de *Parametric Sweep*. Dentro de las configuraciones se selecciona el parámetro del cual se necesita hacer el estudio.

Postprocesado

A la hora de analizar los resultados obtenidos por COMSOL, se pueden emplear las numerosas herramientas de visualización que incluye el software. Se pueden ver en un solo gráfico varias expresiones o variables, así como diferentes secciones, en 3D, gráficos 2D, o tablas.

Estas herramientas de postprocesado ayudan a analizar y validar los resultados obtenidos de la simulación. (Strahl, 2007)

Anexo B: Estación Experimental

Esquema del set-up experimental

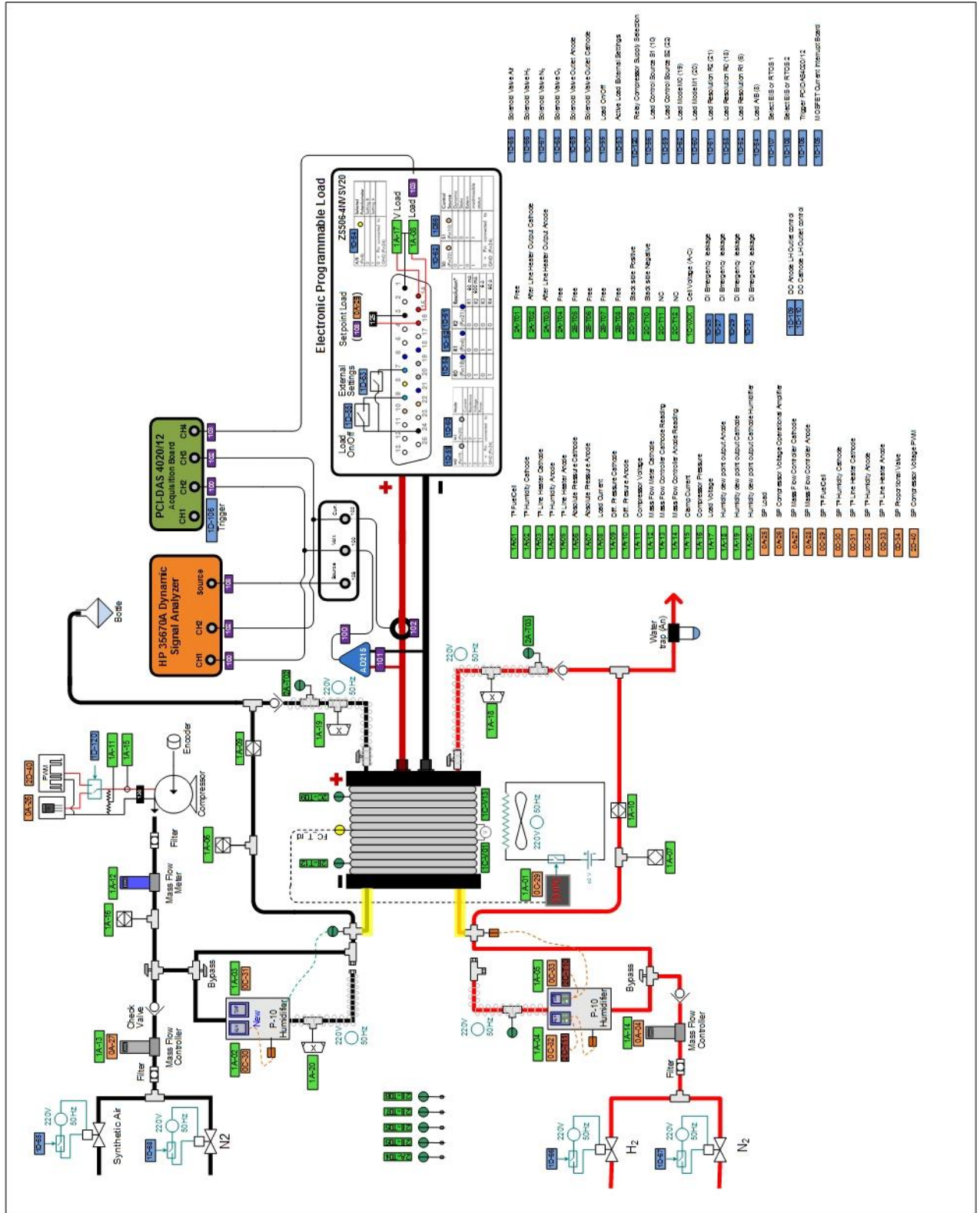


Imagen Test Station 1



Anexo C: Membrane Electrode Assembly HT PEMFC

La pila de combustible PEM de alta temperatura del IRI está fabricada con las membranas comerciales Celtec-P1000 de la compañía BASF FC. Posee las siguientes características: (Araya et al., 2016)

- Membrana basada en un polímero PBI y ácido fosfórico
- Temperatura de operación entre 120°C y 180°C
- Alta tolerancia al CO
- No es necesaria la humidificación
- Estabilidad a largo plazo

Condiciones de operación recomendadas

Esta membrana está formada por una matriz de PBI y dopada con ácido fosfórico, H_3PO_4 . (Henschel, 2007) Las membranas de la pila PEM de baja temperatura, como el Nafion®, tienen una limitación de temperatura debido a la necesidad de presencia de agua líquida para la conductividad. En cambio, este nuevo tipo de membranas usan ácido fosfórico como electrolito, que conduce protones a temperaturas de operación por encima de los 100°C sin necesidad de humidificación externa, a la vez que garantiza la estabilidad mecánica y termoquímica.

Es importante señalar que la MEA es higroscópica. Si se expone en un ambiente de aire húmedo a baja temperatura, se absorbe el agua y el ácido fosfórico tiende a migrar por dentro de la membrana o hacia los canales de los platos bipolares. A diferencia del agua líquida, la MEA sí tolera el vapor de agua. (Araya et al., 2016)

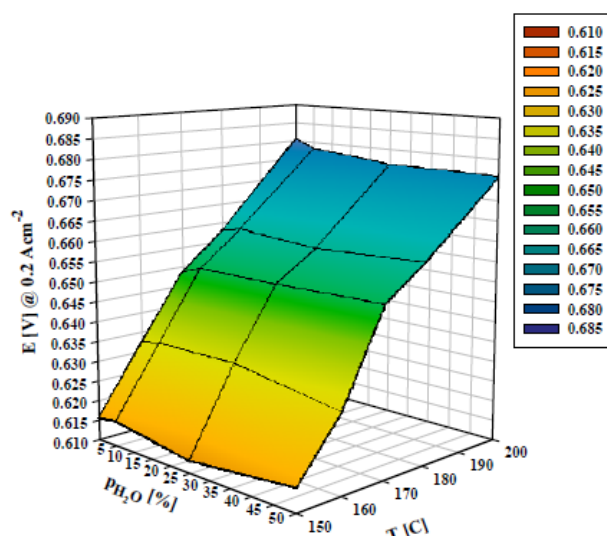


Figura 6: Rendimiento de la MEA Celtec-P1000 bajo gases del ánodo humidificados y combustible (75% H₂, 24% CO₂, 1% CO) seco. La humidificación no afecta significativamente al voltaje de celda. (Henschel, 2007)

Temperatura de operación

Estas membranas pueden operar en un rango de temperaturas desde los 120°C y los 180°C. El límite de temperatura inferior a 120°C viene dado para evitar la formación de agua líquida. A medida que aumenta la temperatura, las condiciones de trabajo de la pila mejoran. Sin embargo, a altas temperaturas, también se aceleran ciertos mecanismos de degradación: corrosión del carbón en el cátodo, defectos de la membrana y problemas de materiales con el plato bipolar y el sellado. (Chandan et al., 2013)

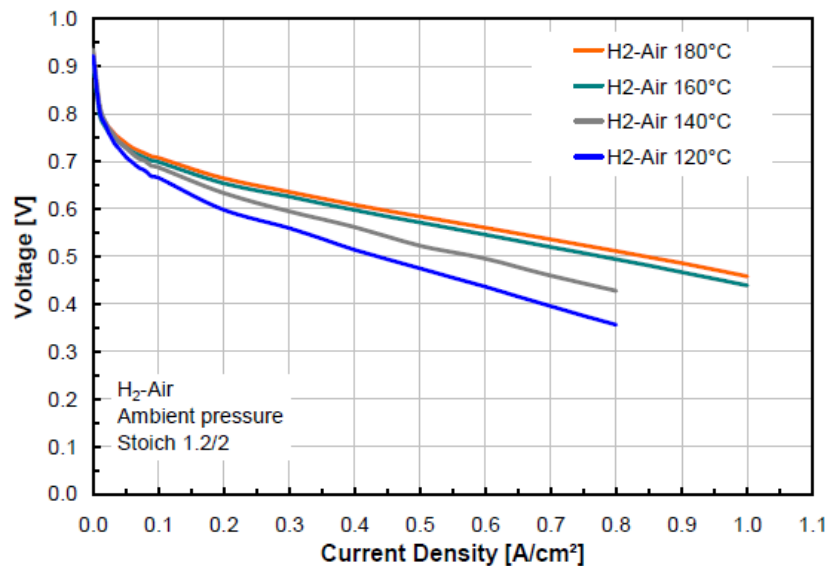


Figura 7: curvas de polarización a diferentes temperaturas. La mejora de la cinética de reacción en el cátodo es un parámetro crítico en el rendimiento de la pila a medida que aumenta la temperatura. (Henschel, 2007)+

Tolerancia a impurezas en el combustible

Monóxido de carbono

Se muestra en la Figura 8 un gráfico de la tolerancia del CO en función de la temperatura de la pila. El gráfico propone operar la pila entre 160 y 180°C con una concentración de CO alrededor del 1%. Es posible aumentar la concentración hasta un 3% con una buena gestión del calor entre 170 y 180°C.

El CO tiene una gran tendencia a adsorber el área del catalizador de platino, y por tanto disminuyen los espacios de catalizadores disponibles para la adsorción del hidrógeno.

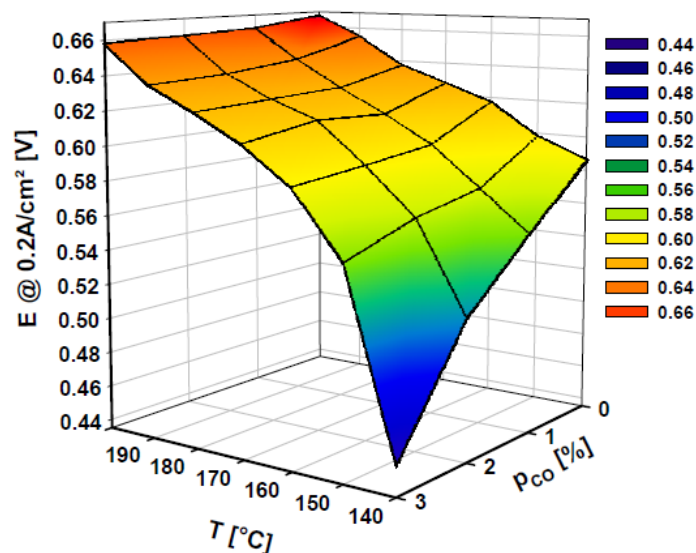


Figura 8: Datos de la tolerancia del CO en la membrana en función de la temperatura. Combustible con 60% H₂, 17% H₂O, y 3% de mezcla de CO₂ y CO. (Henschel, 2007)

Impurezas de Metanol

Cuando se emplea combustible procedente de un reformado de metanol, éste puede ser veneno dependiendo de la concentración. El mecanismo de envenenamiento del metanol puede ser a través de la adsorción del catalizador de platino o descomposición en CO, que ya se ha visto cómo puede afectar al área activa del platino. (Chandan et al., 2013)

Impurezas de Sulfuro (H₂S)

La membrana tolera hasta 10 ppm de H₂S ya sea en reformado o en hidrógeno puro.

Prestaciones de la membrana

El gran beneficio de usar estas membranas es el buen resultado obtenido cuando se emplea reformado, a pesar de que incluye pequeñas concentraciones de CO. Como ejemplo se enseña un gráfico de la curva de polarización y la densidad de potencia a 160°C para dos tipos de combustible: H₂ y Reformado (70% H₂, 29% CO₂ y 1% CO).

En este trabajo, los ensayos experimentales fueron realizados con hidrógeno puro (99.999% de pureza) y con aire sintético de laboratorio.

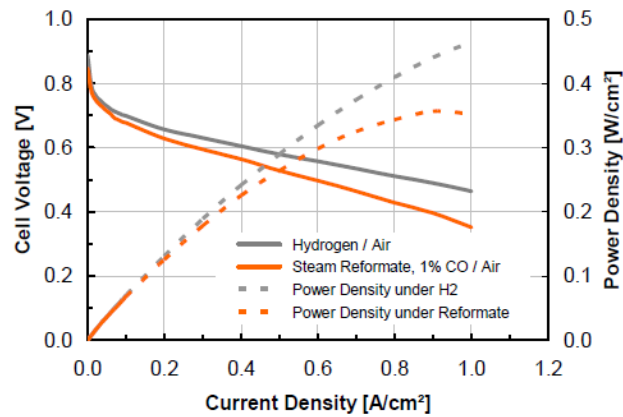


Figura 9: Curva de polarización y densidad de potencia a 160°C. Datos de una sola celda de 50cm², presión ambiente, ánodo $\lambda=1.2$, cátodo $\lambda=2.0$. (Henschel, 2007)

Operación con oxígeno o aire

Al emplear oxígeno puro como comburente, existe una notable mejora en las prestaciones de la pila:

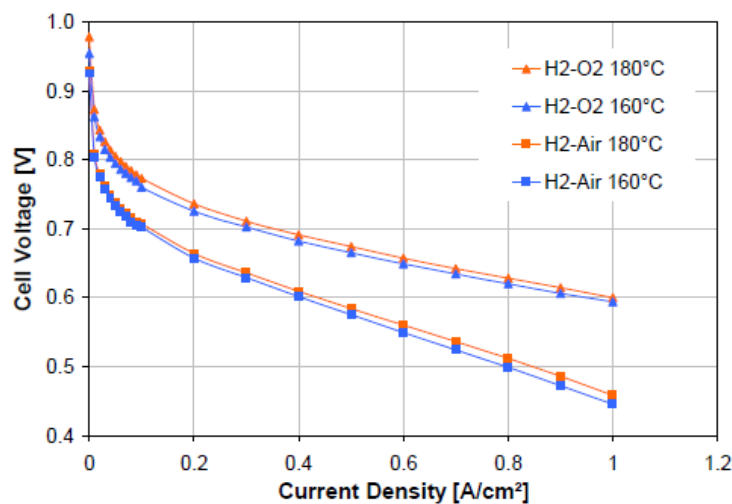


Figura 10: Curvas de polarización trabajando con oxígeno puro y con aire a dos temperaturas de operación diferentes. Estequiometría ánodo/cátodo 1.2/2.0 para H₂/aire y 1.2/9.5 para H₂/O₂. (Henschel, 2007)

Sin duda alguna, las prestaciones al emplear solamente aire en el cátodo aumentan considerablemente. No obstante, el aire, que posee casi un 21% de O₂, es un recurso ilimitado y gratuito. Al utilizar aire en vez de oxígeno, se simplifica notablemente el sistema final ya que no se necesita un tanque adicional de este gas.

Para los experimentos realizados con esta pila se empleó únicamente aire sintético.

Tiempo de vida de la membrana

El tiempo de vida esperado para este tipo de membranas es de 20.000 horas. Este dato fue obtenido por el fabricante de la membrana bajo un ensayo de una sola celda operada bajo una carga constante de 0.2 A/cm² y a 160°C.

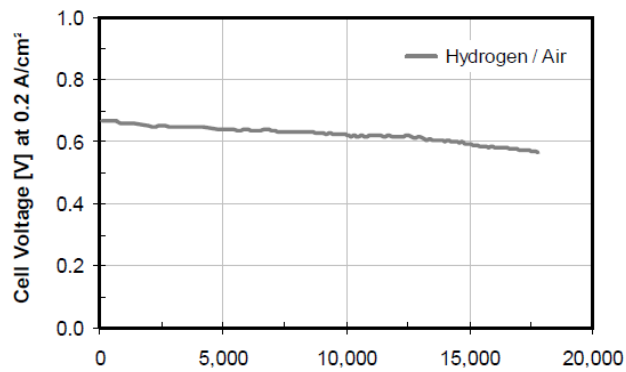


Figura 11: Tiempo de vida de la membrana Celtec-P1000, 50 cm², presión ambiente, 160°C, ánodo $\lambda=1.2$, cátodo $\lambda=2.0$. (Henschel, 2007)

La durabilidad de este tipo de pilas PEM es uno de los grandes retos a resolver para su comercialización. A pesar de que el fabricante indica que el tiempo de vida estimado para este tipo de membranas es de 20.000 horas, en un stack real solo se ha llegado a 18.000 horas de operación. (Chandan et al., 2013)

Efecto de la temperatura en el ácido fosfórico

Debido a la alta interacción química entre el PBI y el ácido fosfórico, el primero actúa como un gran absorbente para el electrolito, y de hecho, la membrana de gel parece secarse cuando el contenido de ácido en la membrana supera el 90%.

A medida que la temperatura aumenta en el rango de 120 a 180°C, la presión parcial del ácido fosfórico aumenta lentamente, lo que permite una evaporación finita del electrolito. Junto con el agua producida en la pila, también se transporta pequeñas cantidades del ácido.

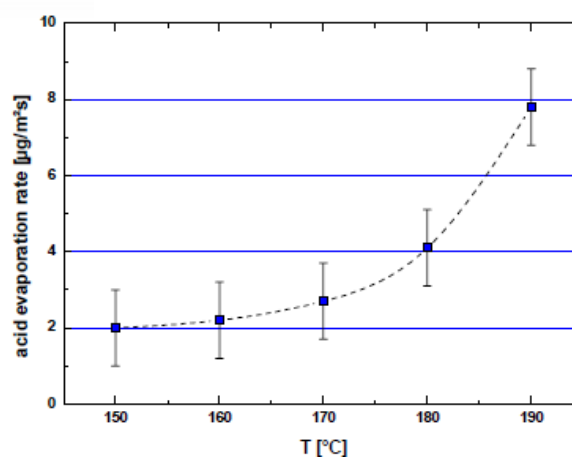


Figura 12: Evaporación de ácido fosfórico en función de la temperatura. Dentro del rango de temperatura de operación, la evaporación de ácido no es crítica. (Henschel, 2007)