

SIMULACIÓN CON ECOSIM DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Eusebio Huélamo Martínez , Ramón Pérez Vara, Alfonso Méndez-Vigo, Jesús Álvarez González
Empresarios Agrupados, A.I.E.
Magallanes, 3.- 28015 MADRID
Tfno: 913 09 80 00. FAX: 915 91 26 55. Email: ehm@empres.es

Resumen

En esta ponencia se presentan:

1.- Descripción de un modelo para Pilas de Combustible Alcalinas, desarrollado con ayuda de ECOSIM, para la Agencia Espacial Europea, así como la presentación de resultados de experimentos.

Para la confección de este modelo hubo que realizar la programación de componentes específicos para las celdas de combustible propiamente dichas y para los separadores de membrana. Se discutirán los fenómenos físicos contemplados en cada uno de ellos.

2.- Descripción del modelo de la Planta Experimental de Celdas de Combustible de San Agustín de Guadalix, construida por "Programa Español de Pilas de Combustible".

Para poder abordar la Simulación de esta Planta fue necesario formular el comportamiento dinámico de Celdas de Combustible de Multicarbonatos Fundidos. Se incluyeron todos los equipos principales y controles de forma que pudieron estudiarse todos los modos de operación previstos y aquellos que razonablemente eran posibles pero cuya respuesta era muy importante conocer "a priori" para estar seguros de que no iban a causarse daños irreparables a la Pila.

Palabras Clave: Simulación, Ecosim, pila de combustible, ánodo, cátodo, celda de combustible.

1. INTRODUCCIÓN

Esta ponencia se estructura en dos apartados:

- a) Descripción de la aplicación de ECOSIM a la simulación de celdas de combustible alcalinas.
- b) Descripción del Modelo de Simulación de la Planta Experimental de Celdas de Combustible de Carbonatos Fundidos de San Agustín de Guadalix, en fase de construcción por el Programa Español de Pilas de Combustible.

2. SIMULACIÓN CON ECOSIM DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE ALCALINA

2.1. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

Empresarios Agrupados desarrolló, bajo contrato de la Agencia Espacial Europea, un modelo para el estudio del comportamiento dinámico de celdas de combustible alcalinas.

El sistema seleccionado para dicho modelo aparece en la figura número 1 y está basado en celdas alcalinas de electrólito inmóvil, previstas para el vehículo espacial Hermes. La figura número 2 muestra el modelo realizado con ECOSIM.

El sistema está compuesto por:

- Componente principal:
 - Pila de celdas de combustible.
- Lazo de hidrógeno:
 - Separador de membrana.
 - Compresor centrífugo
 - Compresor de chorro.
 - Tuberías.
- Circuito de refrigeración:
 - Bomba.
 - Intercambiador de calor.
 - Calentador eléctrico.
 - Válvulas.
 - Tuberías.
 - Uniones o bifurcaciones.
- Lazos de control:
 - Sensores térmicos.
 - Controladores PID.
 - Sistemas de control.

En cada una de las celdas que forman la pila el hidrógeno y el oxígeno reaccionan para generar corriente eléctrica, produciendo agua y generando calor. El hidrógeno se circula mediante el compresor de chorro, ayudado, a bajas velocidades, por el compresor. El agua producida en las celdas de combustible es arrastrada por el hidrógeno, en forma de vapor, y extraída, parcialmente, en el separador de membrana.

La bomba está encargada de mantener el flujo del circuito de refrigeración que, a su vez, es el encargado de extraer el calor producido en la pila de celdas de combustible. El agua pasa por un intercambiador

de calor que forma parte del Sistema de Control Térmico del vehículo espacial Hermes.

Existe un controlador que sirve para regular la temperatura del agua en su punto de funcionamiento óptimo, por el procedimiento de derivar parte del flujo del agua fuera del intercambiador de calor. Existe, además, un segundo lazo de control que sirve para regular la temperatura del hidrógeno a la salida del separador de membrana, de forma que se asegure que la concentración del electrolito en las celdas que forman la pila esté dentro de límites aceptables.

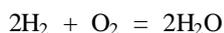
Al iniciarse la secuencia de arranque lo normal es que las temperaturas del sistema estén por debajo de los puntos normales de operación; durante esta fase el agua de refrigeración no pasa por el intercambiador de calor, derivada en su totalidad, y, además se precalienta con ayuda del calentador eléctrico que, a su vez, está alimentado por la energía producida en la propia pila. Ni que decir tiene que la operación en esta situación es muy ineficiente, produciéndose una gran cantidad de calor, lo que ayuda a que las temperaturas crezcan muy rápidamente; el hecho de haber derivado completamente el intercambiador de calor implica que no se pueda extraer agua de la corriente de hidrógeno, lo que puede llevar a una concentración en el electrolito que lo haga inoperativo; si la concentración llegase a ser demasiado baja, el electrolito podría pasar al lazo de hidrógeno, lo que supondría un fallo de la pila.

Quiere con esto decirse que la fase de arranque es relativamente crítica y, por tanto, su estudio es de gran interés.

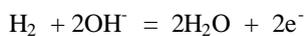
2.2. MODELO DE LA PILA

Dentro de cada celda de combustible alcalina el hidrógeno gaseoso pasa a través del electrodo poroso al hidrógeno, que está en contacto con el electrolito y es absorbido dentro del catalizador embebido en el ánodo, reaccionando allí con los iones hidroxilo procedentes del electrolito para, al tiempo que forma agua, liberar electrones. El circuito se cierra por la migración de iones procedentes del cátodo, a través del electrolito, hacia el ánodo.

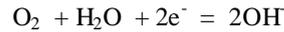
Las reacciones químicas, simplificadas, que se producen son:



y en los electrodos:



en el ánodo, y



en el cátodo.

Por lo tanto, se producen dos moléculas de agua en el ánodo de las que sólo una se consume en el cátodo. La otra se evapora siendo arrastrada por la corriente de hidrógeno y extraída en el separador de membrana.

Una celda de combustible de este tipo consta de:

1. Canal de hidrógeno.
2. Ánodo.
3. Matriz.
4. Cátodo.
5. Canal de oxígeno.
6. Pared.
7. Canal de refrigeración.
8. Pared.

Los fenómenos físico-químicos que se contemplan en el modelo se dividen en tres áreas principales de cálculo:

- Solución eléctrica.
- Solución hidráulica.
- Solución térmica.

Durante la evaluación de la solución eléctrica se calculan tanto el punto de operación de las pilas como los consumos o producciones, máxicos, de hidrógeno, oxígeno y agua. El punto de operación de la celda está determinado por el voltaje y la densidad de corriente, disponiéndose de curvas de comportamiento que dan el punto de operación como función de variables termodinámicas, teniendo en cuenta otros efectos electroquímicos.

Conocido el punto de operación pueden calcularse los consumos de hidrógeno y oxígeno y la cantidad de agua producida, por aplicación directa de la ley de Faraday.

La evaluación de la solución hidráulica permite calcular las concentraciones del electrolito y las pérdidas de presión en los distintos lazos.

La evaluación de la solución térmica permite calcular los flujos de calor debidos a la evaporación, a la convección y a la conducción, así como el calor producido por las reacciones químicas.

El esquema del modelo de celda que se realizó aparece en la figura número 3.

Este modelo, de seis nodos, es suficiente para el cálculo de todos los fenómenos físico-químicos que

tienen lugar en la celda y, por lo tanto, para realizar la simulación completa.

Los nodos 11, 15 y 17 representan las entradas de los canales fluidos. El nodo 21 representa el lecho hidrógeno con hidrógeno y vapor de agua. El nodo 23 representa los electrodos, la matriz y el oxígeno; en este nodo es donde tiene lugar la reacción química y es donde se contabiliza el calor producido. Finalmente, el nodo 27 representa el canal de refrigeración y las paredes.

2.3. MODELO DE ECOSIM PARA LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

En la figura número 3 aparece un diagrama del modelo que se realizó para el estudio de celdas de combustible alcalinas. Este esquema es una representación gráfica de la topología del modelo ECOSIM.

Existe una clara correspondencia entre este esquema y el diagrama real del sistema, aunque hay que hacer notar las siguientes diferencias:

Las tuberías de los lazos de hidrógeno y de refrigeración no están representadas en el modelo, dado que las pérdidas de presión producidas por ellas pueden agruparse como pérdidas de presión de los propios componentes representados en el modelo. Igualmente se desprecian los retardos térmicos inducidos por estas tuberías, que no son significativos desde el punto de vista de la simulación, por ser muy pequeños comparados con los causados por la capacidad térmica de los componentes.

Se ha introducido un acumulador que, de hecho, no forma parte del sistema real; sin embargo, es necesario para poder tener una solución matemática del lazo de refrigeración, evitando una ecuación redundante (de conservación de la masa) en él y ayudando a fijar la presión de operación del mismo.

Las válvulas de tres vías (reales) se representaron mediante parejas de válvulas de dos vías cuyas curvas características (C_v en función de la apertura) corresponden a las primeras (vía directa y vía lateral, respectivamente).

2.4. EXPERIMENTOS ESTUDIADOS

El término experimento tiene aquí el significado propio asignado a él dentro de la nomenclatura del paquete ECOSIM. Con el modelo descrito se estudiaron los siguientes:

- Estacionario del sistema a diferentes cargas.
- Simulación de transitorios de diversos tipos, diferentes perfiles potencia-tiempo.

- Simulación del comportamiento del sistema durante la fase de arranque, con las siguientes condiciones iniciales:

- Potencia inicial demandada nula.
- Sistema completo a temperatura ambiente.
- Bomba de refrigeración trabajando a su velocidad nominal.
- Compresor del circuito de hidrógeno trabajando a su velocidad nominal.

En las figuras números 4, 5 y 6 aparecen gráficos de respuestas del modelo para un experimento.

3. SIMULACIÓN DE LA PLANTA EXPERIMENTAL DE PILAS DE COMBUSTIBLE DE SAN AGUSTÍN DE GUADALIX

3.1. GENERAL

La modelización de la Planta Experimental de Celdas de Combustible de San Agustín de Guadalix, por medio de ECOSIM, se ha efectuado de acuerdo con la figura número 7, que representa el modelo completo de la misma.

Los sistemas de control están modelizados en su totalidad, de forma que se puedan realizar estudios para su diseño/tarado con el fin de conseguir la operación adecuada de la Planta.

El objetivo final es la posibilidad de disponer de un modelo global de la Planta Experimental de Guadalix, de forma que, siempre desde el punto de vista de Ingeniería, puedan realizarse:

- Estudios de comportamiento, comparaciones entre los valores reales medidos en un determinado experimento y los resultados del cálculo; esto, además de servir para validar el modelo puede servir también para modificarlo, de forma que se adapte mejor a la realidad, en un proceso iterativo.
- Análisis del tipo "qué pasa si ...", de manera que antes de realizar una determinada operación, ajustar parámetros de control, etc., pueda predecirse cual será el efecto que se va a obtener; esto será tanto más fiable cuanto mayor sean las aproximaciones que se obtengan como resultado del punto anterior.

El sistema se compone de tres lazos principales. Se han desarrollado tres modelos adicionales, representativos de cada uno de los citados lazos, pero estos modelos se han simplificado al máximo para permitir el estudio del comportamiento aislado de cada una de las partes asumiendo que el comportamiento del resto

es conocido e impuesto como condiciones de contorno:

3.2. LAZO DEL ÁNODO

El lazo del ánodo se modeliza, de acuerdo con la figura número 8, incluyendo:

- Depósito de H₂.
- Caldera de vapor.
- Depósito de CO₂.
- Depósito de N₂.
- Calentadores primero y segundo.
- Tuberías de interconexión.
- Válvulas de control.
- Soplador de recirculación del ánodo.
- Controles de:
 - Regulación de caudales de CO₂ y vapor (eventualmente el de N₂).
 - Regulación de temperatura a la salida del primer calentador.
 - Regulación de temperatura a la salida del segundo calentador.
 - Regulación de la temperatura a la entrada a la pila.
 - Regulación del by-pass del soplador de recirculación.

3.3. LAZO DEL CÁTODO

El lazo del cátodo se modeliza, de acuerdo con la figura número 9, incluyendo:

- Aire de entrada.
- Compresor de aire.
- Caldera de vapor.
- Depósito de CO₂.
- Depósito de N₂.
- Calentadores primero y segundo.
- Tuberías de interconexión.
- Válvulas de control.
- Soplador de recirculación del cátodo.
- Controles de:
 - Regulación de caudales de CO₂ y vapor (eventualmente el de N₂).
 - Regulación de temperatura a la salida del primer calentador.
 - Regulación de temperatura a la salida del segundo calentador.
 - Regulación de la temperatura a la entrada a la pila.
 - Regulación del by-pass del soplador de recirculación.

3.4. LAZO DE ESCAPES, RECIRCULACIÓN Y PURGAS

Este lazo se modeliza, de acuerdo con la figura número 10, incluyendo:

- Contención.
- Depósito de N₂.
- Depósito de CO₂.
- Adición de agua.
- Calentamiento con vapor.
- Enfriador de gas de purga.
- Soplador de recirculación de gas de purga.
- Tuberías de interconexión.
- Válvulas de control.
- Controles de:
 - Regulación de presiones en los lazos en función de la presión diferencial entre ellos y la contención.
 - Regulación de presión en la contención.
 - Regulación del by-pass del soplador de recirculación del I

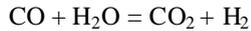
3.5. MODELO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

Para la simulación de este equipo se han realizado una serie de suposiciones de partida:

- La pila está constituida por un apilamiento de celdas elementales conectadas entre sí en serie, por lo tanto por todas las celdas circula la misma intensidad de corriente eléctrica.
- En cada celda se reconocen cuatro componentes básicos:
 - un compartimento de gas oxidante (catódico).
 - un compartimento de gas combustible (anódico).
 - el conjunto compuesto por los electrodos y el electrolito embebido en una matriz inerte.
 - un separador bipolar que mantiene separados los compartimentos anódico y catódico de celdas contiguas.
- La intensidad de corriente es una condición de contorno preestablecida.
- Todas las celdas presentan el mismo comportamiento y sus principales parámetros de operación (alimentación de gases, temperatura, presión, etc.) son idénticos. En consecuencia el voltaje de la pila será el producto del voltaje de una celda por el número total de celdas que componen la pila.
- Se supone que la pila se alimenta por medio de un sistema de reformado externo de gas metano,

de tal manera que el gas combustible está constituido por la mezcla correspondiente de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua.

- Los gases que constituyen el combustible mantienen en todo momento el equilibrio de la reacción de cambio químico:



- De forma simplificada se ha realizado una primera aproximación en la que únicamente se considera un valor medio de temperatura para cada celda. Si se estimase necesario sería posible refinar el modelo considerando una distribución bidimensional de temperaturas por toda la superficie de la celda.

La principal respuesta que se desea obtener es la energía eléctrica generada por la pila. Para ello es necesario calcular el voltaje de celda, que está determinado por un voltaje termodinámico máximo, cuantificado por la ecuación de Nernst, menos unas pérdidas óhmicas debidas a la resistencia eléctrica de los componentes de las celdas, y unas pérdidas cinéticas, causadas por el hecho de que la velocidad de las reacciones electroquímicas que se verifican en las interfaces electrodo/electrolito tiene un valor finito.

Las pérdidas de voltaje son función de las características propias de los materiales con que están construidos los componentes de las celdas así como de ciertos parámetros de operación que también condicionan el voltaje termodinámico.

El modelo está basado en el cálculo del voltaje de una celda de referencia operando en condiciones estándar sobre la que se aplican unos factores correctores calculados en función de las condiciones reales de operación de las celdas simuladas.

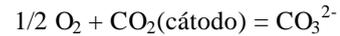
Los principales factores correctores que se han tenido en cuenta son los siguientes:

1. Utilización de los gases combustible y oxidante

El cálculo de la composición y caudal de los gases combustibles y oxidantes a salida de la pila requiere la obtención del balance de materia, el cual se basa en las reacciones electroquímicas que se producen en los electrodos y los equilibrios químicos que se mantienen en el gas combustible.

Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la celda se dividen en:

- Semirreacción catódica:



- Semirreacción anódica:



La cantidad de especies consumidas y producidas por unidad de tiempo es función de la intensidad de corriente.

Los elementos que constituyen el gas combustible mantienen el equilibrio de la reacción de cambio químico, según se indicó al comienzo de este apartado. Es habitual que tras el cálculo de las composiciones de salida de los gases debidas a las reacciones electroquímicas sea necesario reajustarlas para que cumplan las condiciones de equilibrio.

Con la información obtenida es posible conocer los caudales máxicos de los elementos activos a la salida de las celdas y con ellas calcular la utilización y por lo tanto cuantificar las pérdidas eléctricas correspondientes.

2. Presiones de operación.

El cálculo de las presiones de operación de los gases oxidante y reductor se realiza a partir de los valores de caudal máxico obtenidos en el balance de materia y del cálculo de las pérdidas de presión entre la entrada y la salida de la pila. Dichas pérdidas están condicionadas por el recorrido efectuado por los gases al circular por los compartimentos catódicos y anódicos de cada celda.

3. Temperaturas de los gases y la pila.

El cálculo de las temperaturas de los gases a la salida de la pila así como de la temperatura de la pila exige la realización del balance dinámico de calor. Dicho balance se fundamenta en:

- El cálculo de las variaciones de entalpía de los gases combustible y oxidante entre la entrada y la salida, teniendo en cuenta la entalpía de formación de los productos de reacción y la entalpía de la reacción de cambio químico.
- El cálculo del calor producido en el conjunto electrodos/matriz debido al paso de la corriente eléctrica por un medio resistivo (efecto Joule).
- La transferencia de calor desde el separador y el conjunto electrodos/matriz hacia los gases combustible y oxidante.

En la figura número 11 puede verse un modelo del módulo de la pila de combustible.

Por último, en las figuras 12 a 16, ambas inclusive pueden verse resultados de un experimento consistente en subida de carga, después del acondicionamiento entre circuito abierto y plena carga, en escalones del 10%.

4. CONCLUSIONES

Los modelos de simulación reproducen correctamente el comportamiento real de todos los parámetros relevantes de los sistemas.

Los modelos resultantes permiten un estudio fácil y rápido de la respuesta de los sistemas durante las fases críticas de operación, así como el análisis del impacto y de las interacciones posibles con otros sistemas afectados.

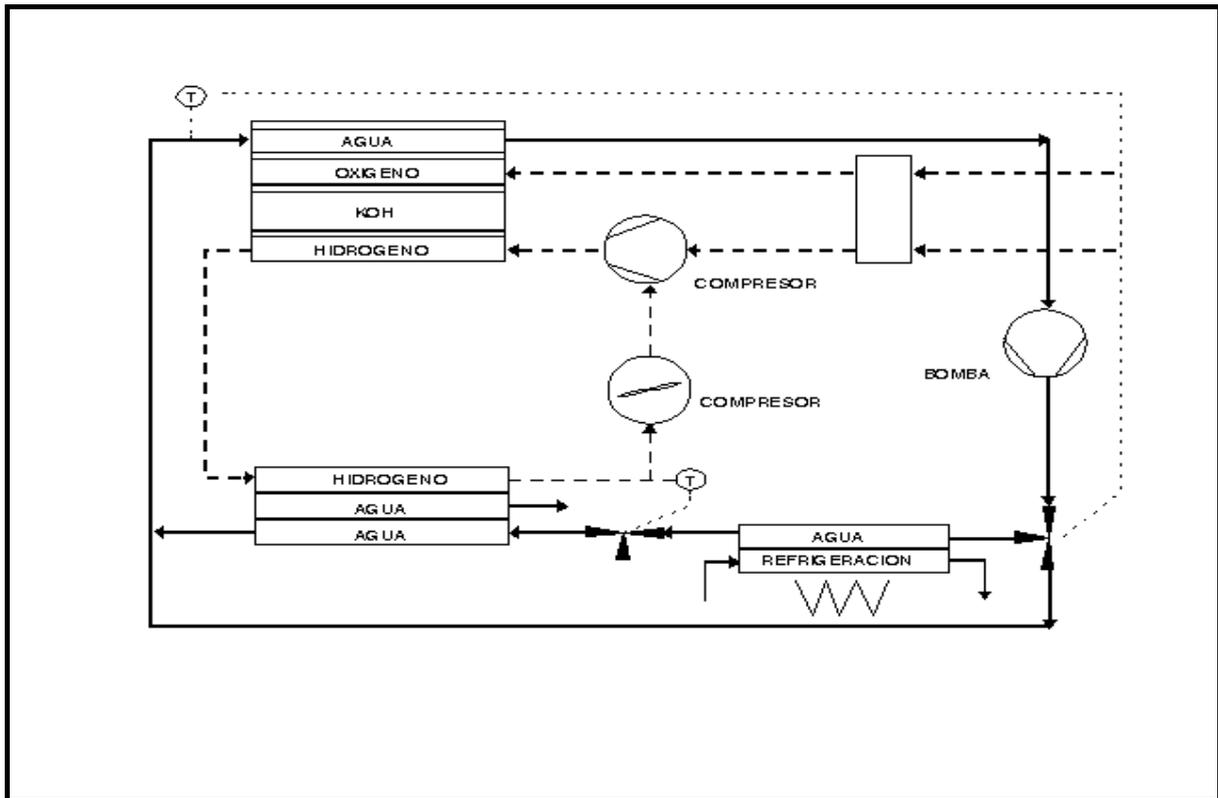


FIGURA 1: ESQUEMA DE LA INSTALACIÓN DE PILA DE COMBUSTIBLE ALCALINA

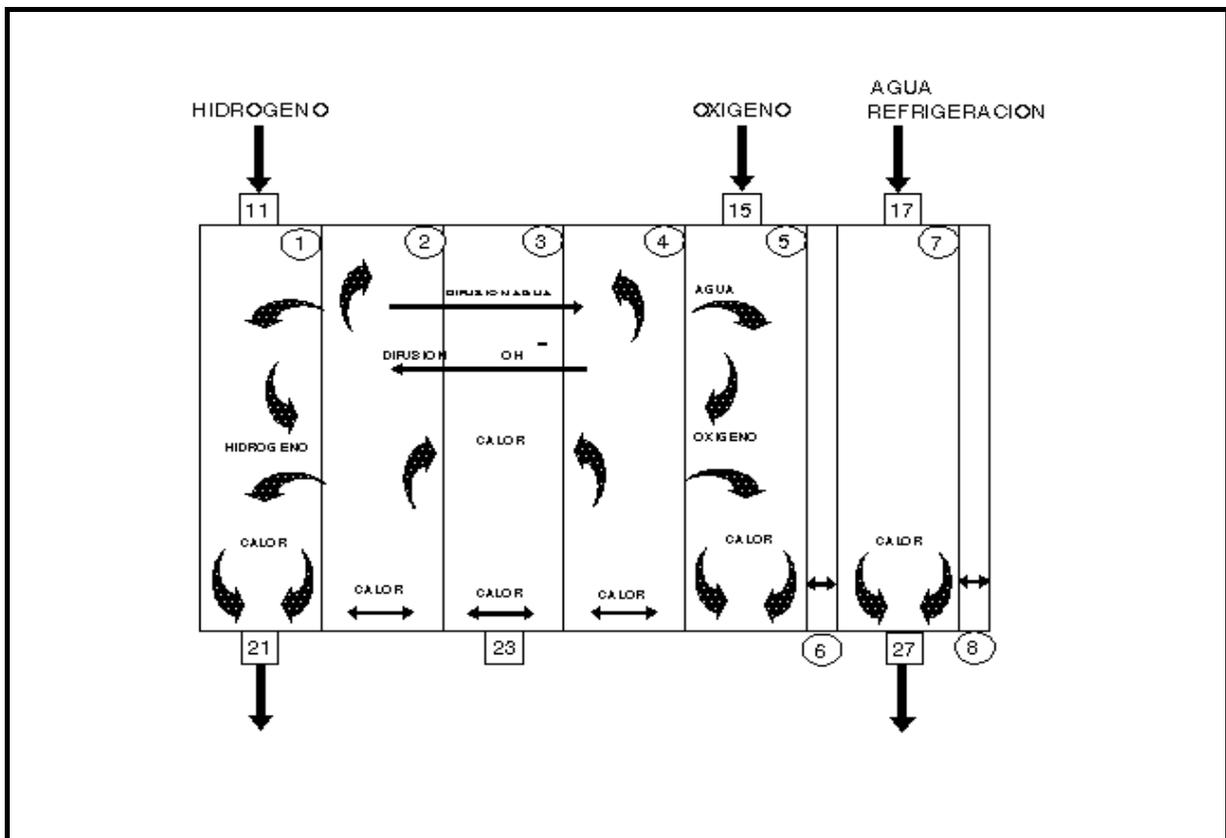


FIGURA 2: ESQUEMA DEL MODELO DE CELDA ALCALINA.

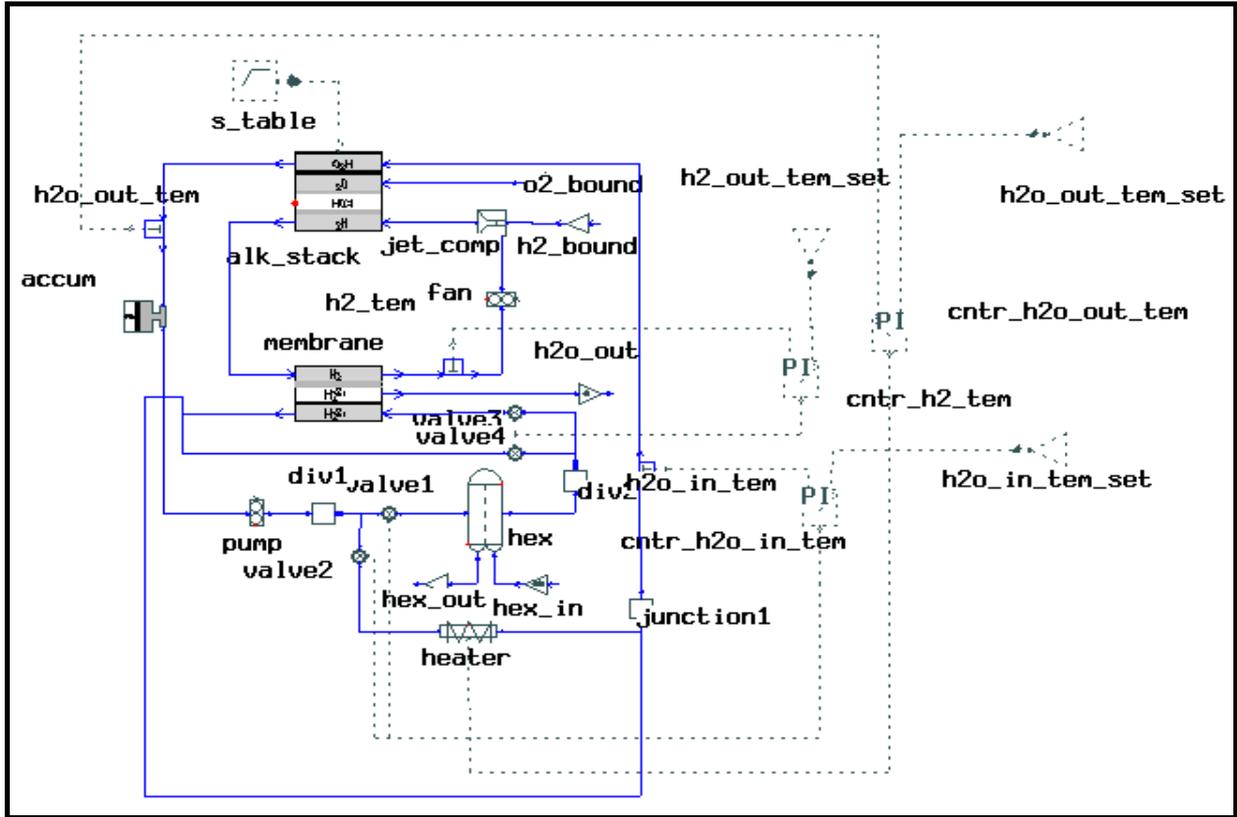


FIGURA 3: MODELO DE ECOSIM PARA LA PILA DE COMBUSTIBLE ALCALINA

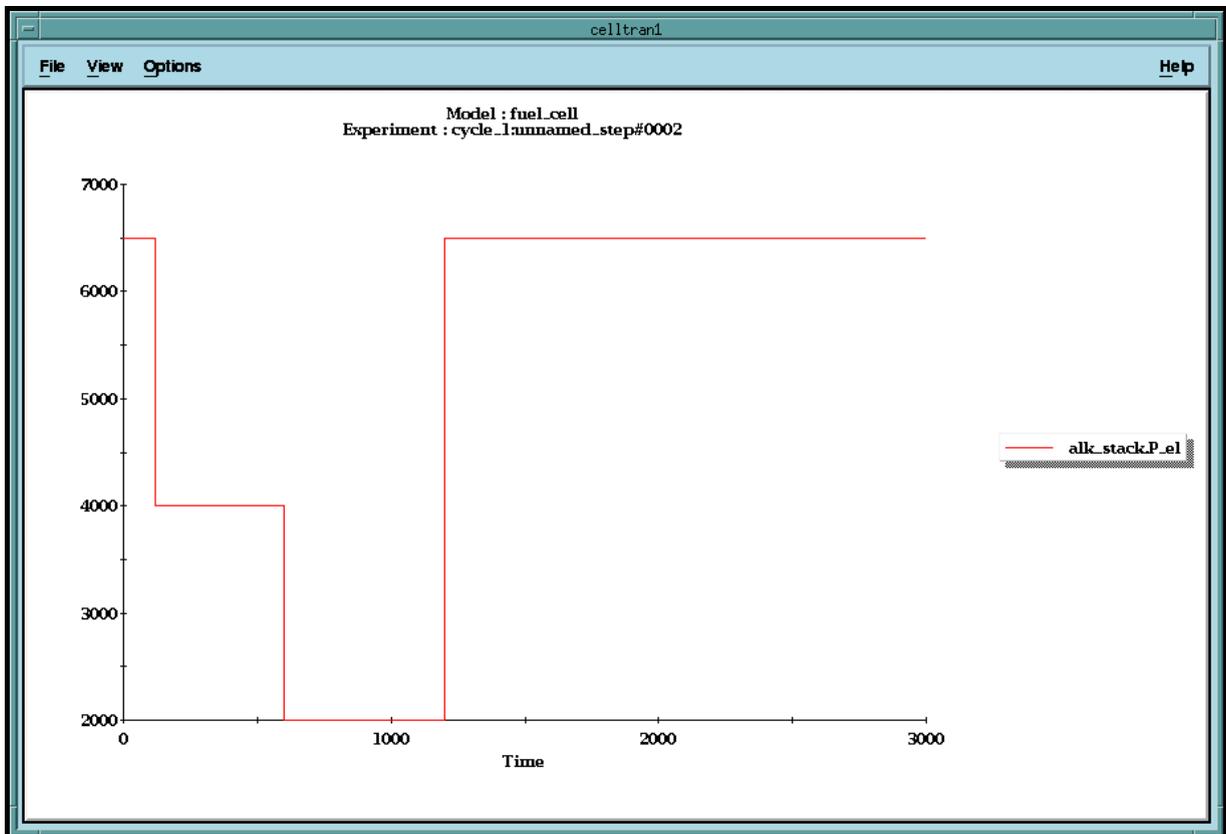


FIGURA 4: POTENCIA DEMANDADA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

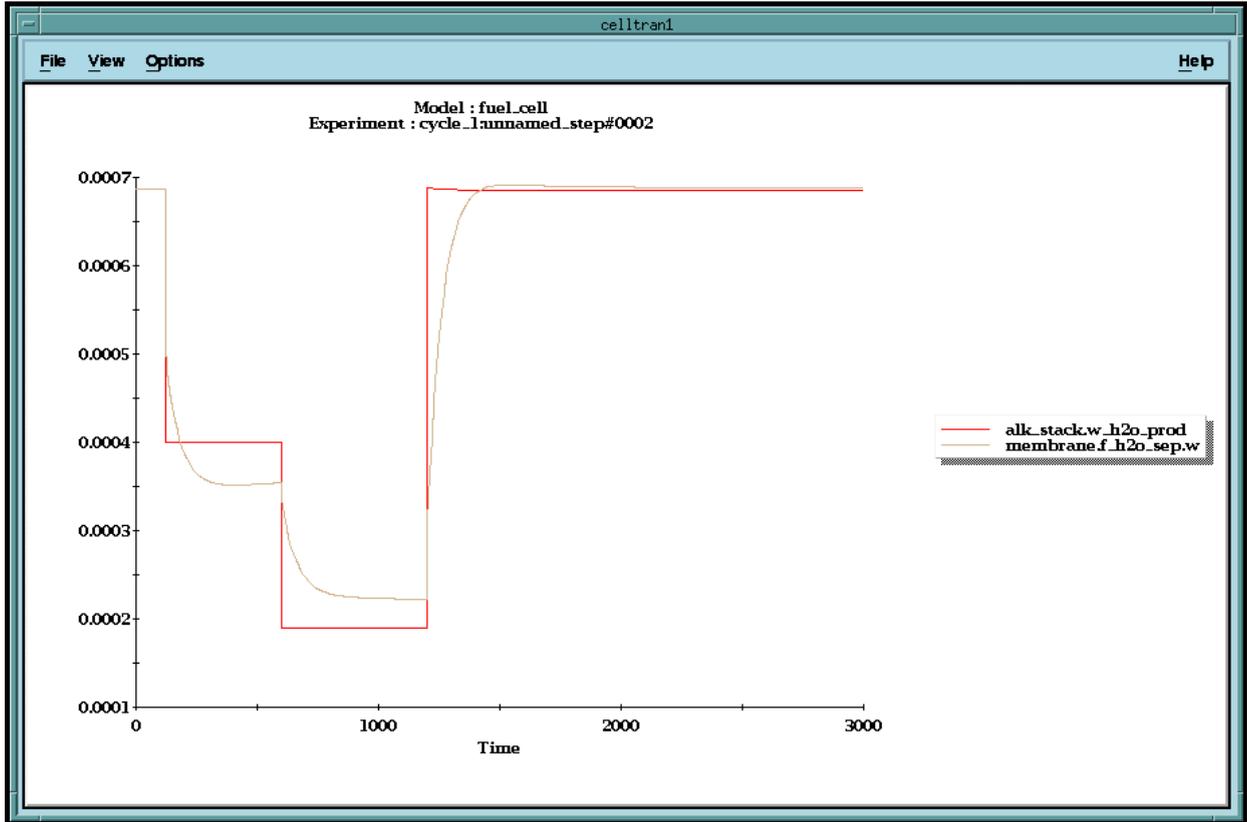


FIGURA 5: AGUA PRODUCIDA EN LA PILA Y AGUA SEPARADA EN LA MEMBRANA, EN EL TRANSITORIO DE LA FIGURA NÚMERO 4.

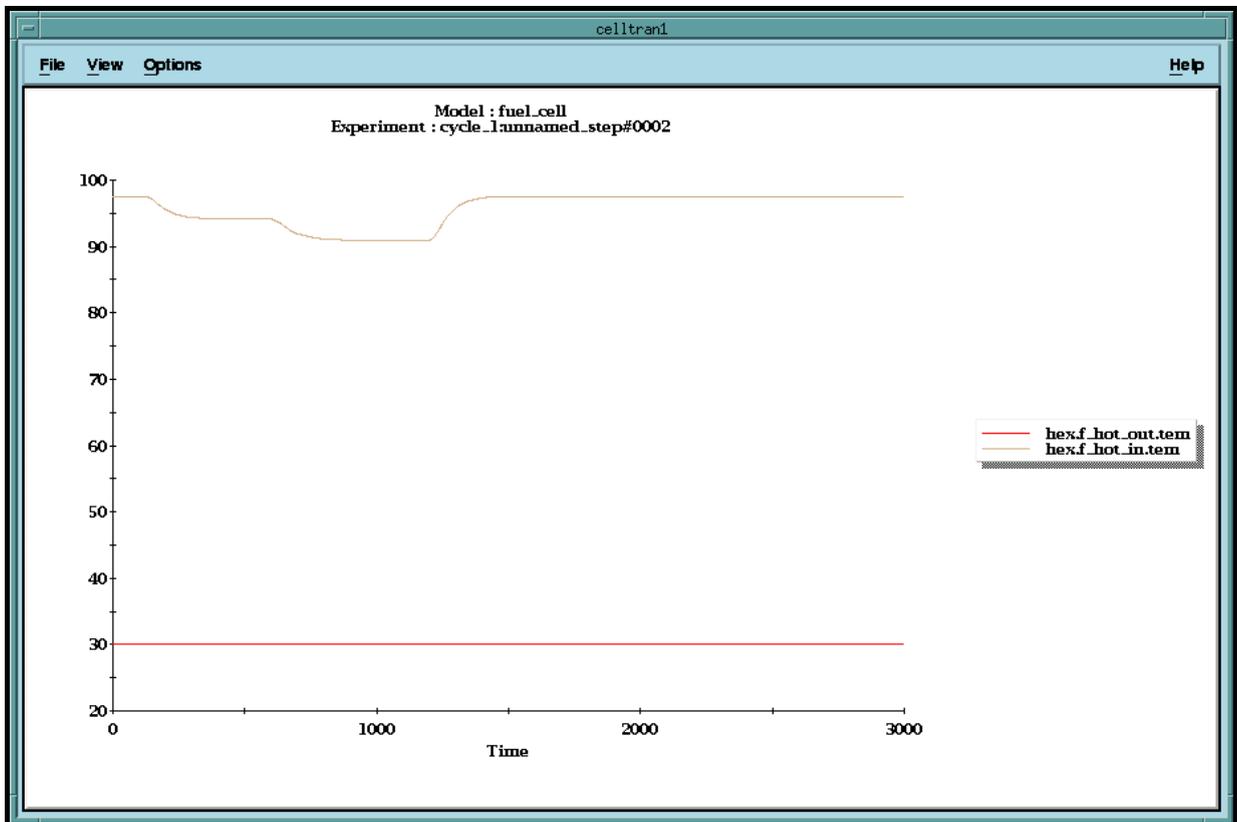


FIGURA 6: TEMPERATURA DE ENTRADA Y DE SALIDA DEL CALENTADOR, PARA EL TRANSITORIO DE LA FIGURA 4.

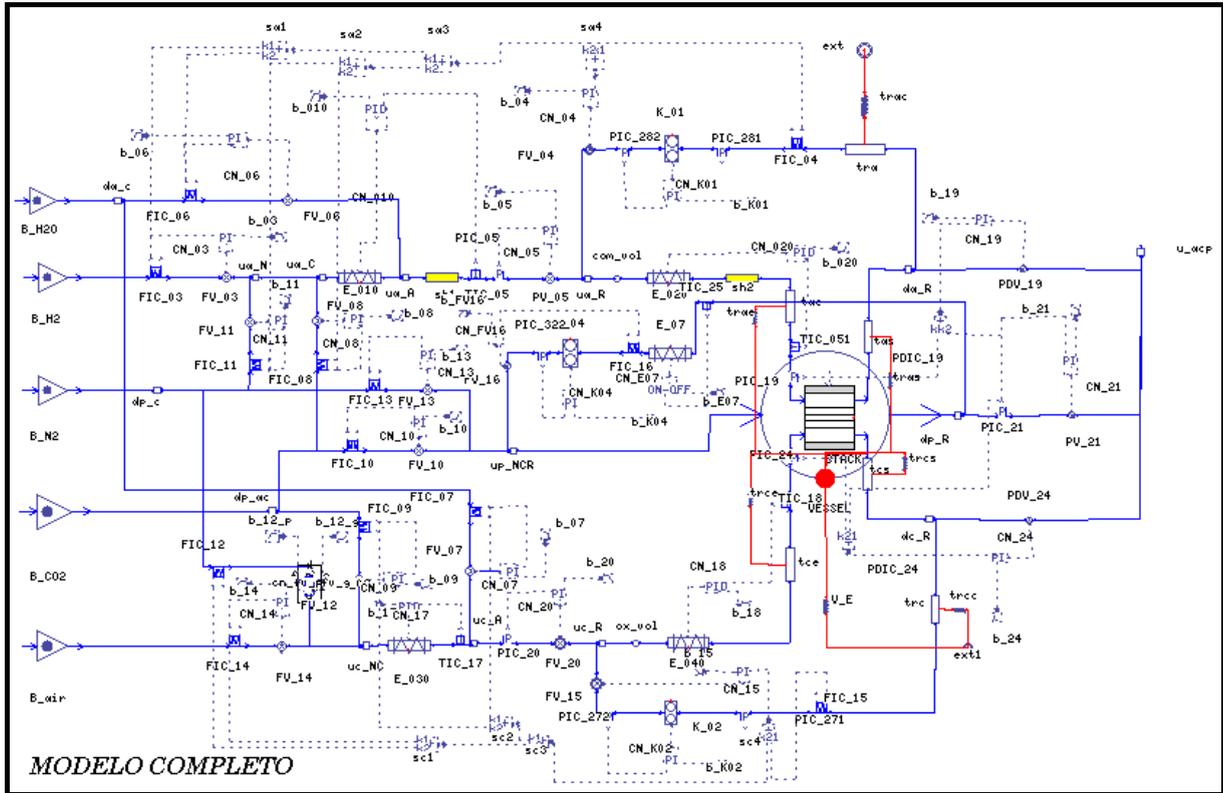


FIGURA 7: MODELO DE LA PLANTA EXPERIMENTAL DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE SAN AGUSTÍN DE GUADALIX.

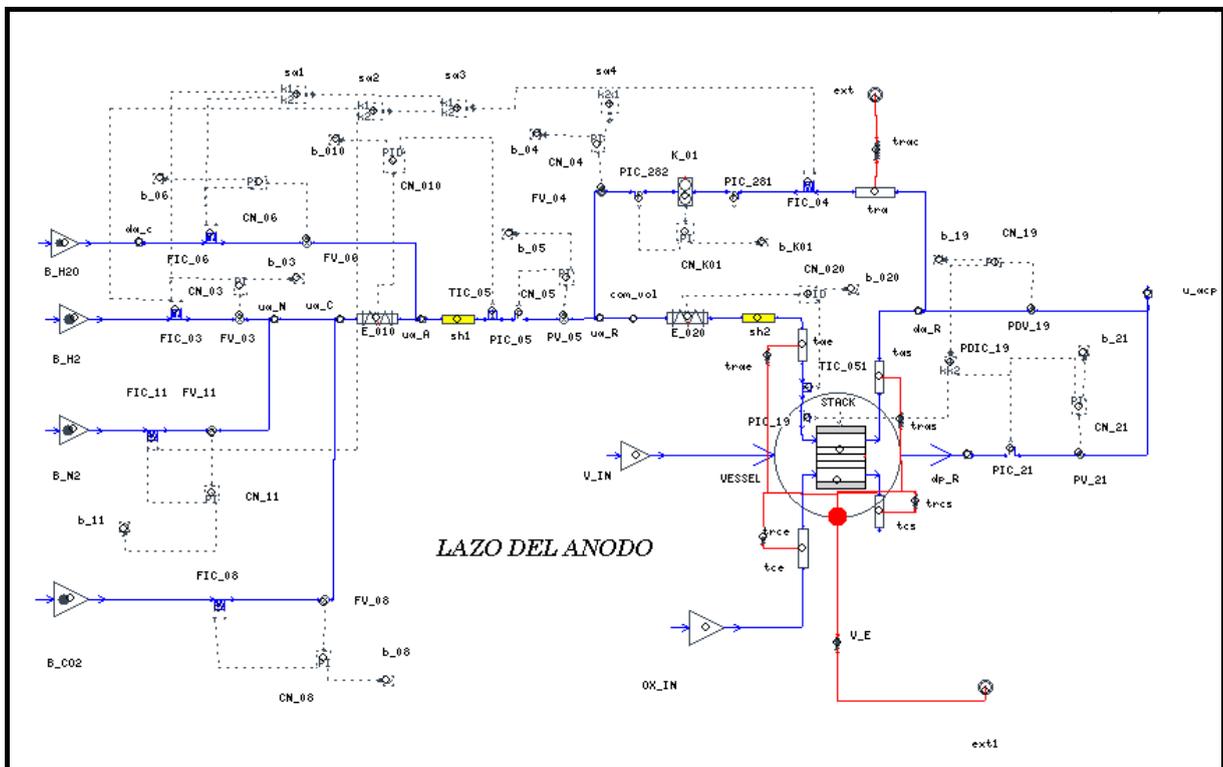


FIGURA 8: MODELO DEL LAZO DEL ÁNODO DE LA PLANTA EXPERIMENTAL DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE SAN AGUSTÍN DE GUADALIX.

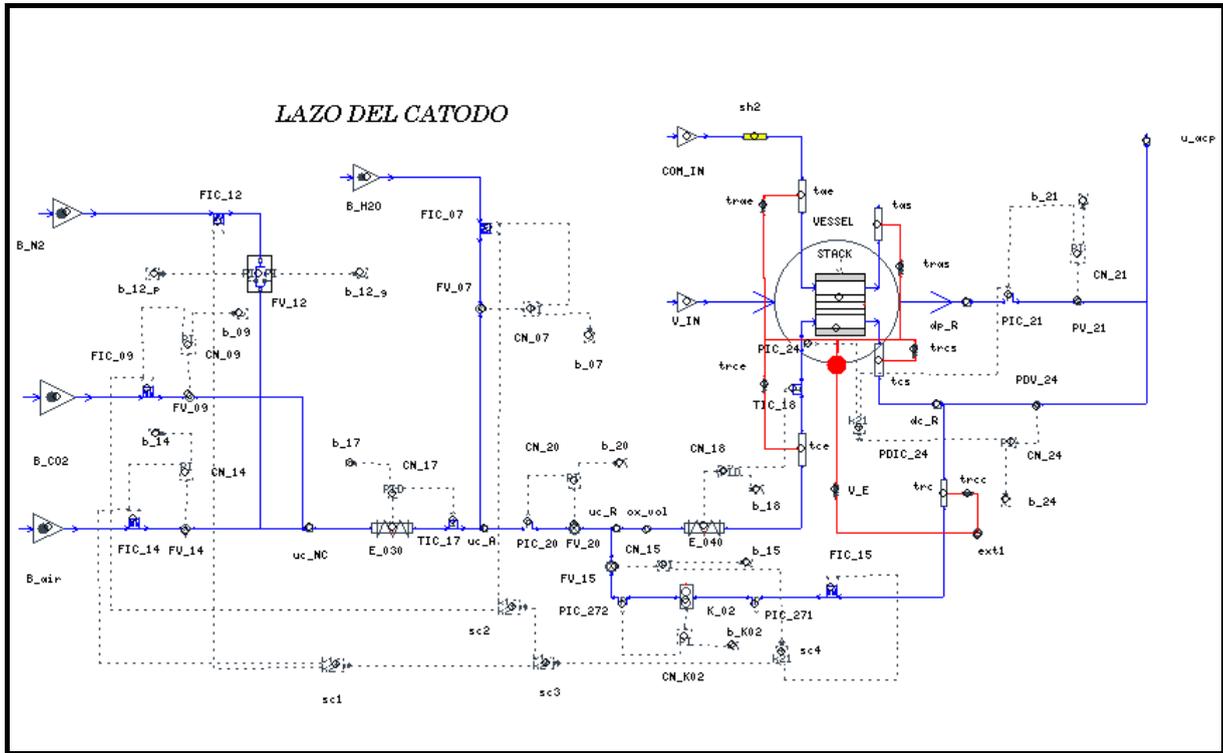


FIGURA 9: MODELO DEL LAZO DEL CÁTODO DE LA PLANTA EXPERIMENTAL DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE SAN AGUSTÍN DE GUADALIX.

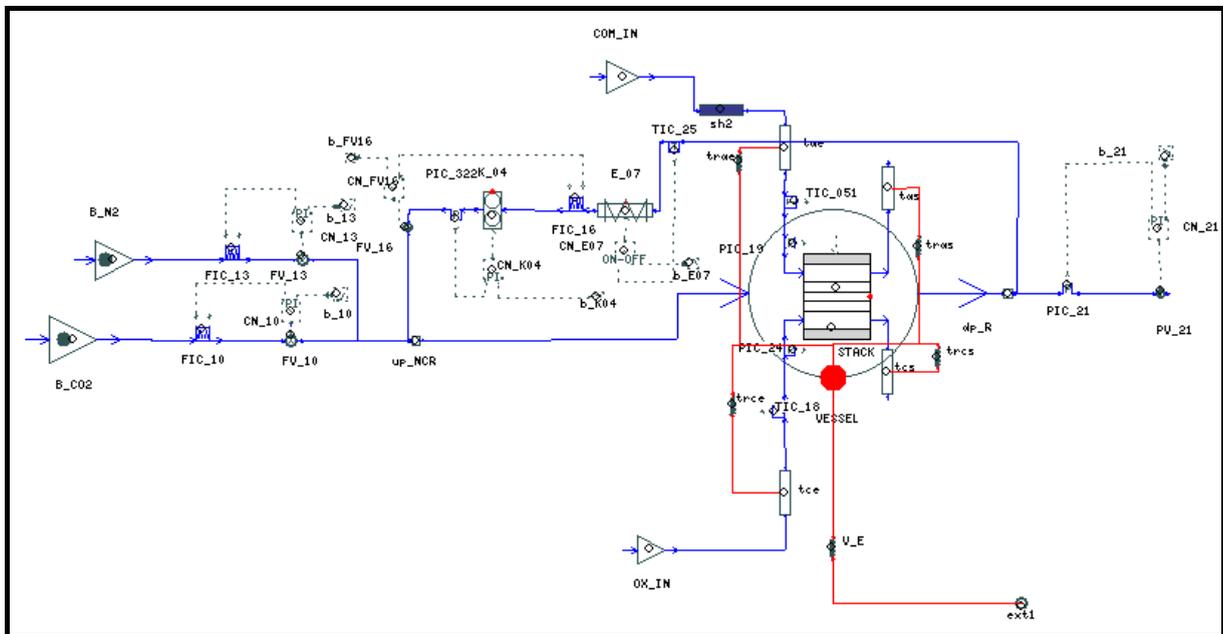


FIGURA 10: MODELO DEL LAZO DE PURGAS DE LA PLANTA EXPERIMENTAL DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE SAN AGUSTÍN DE GUADALIX.

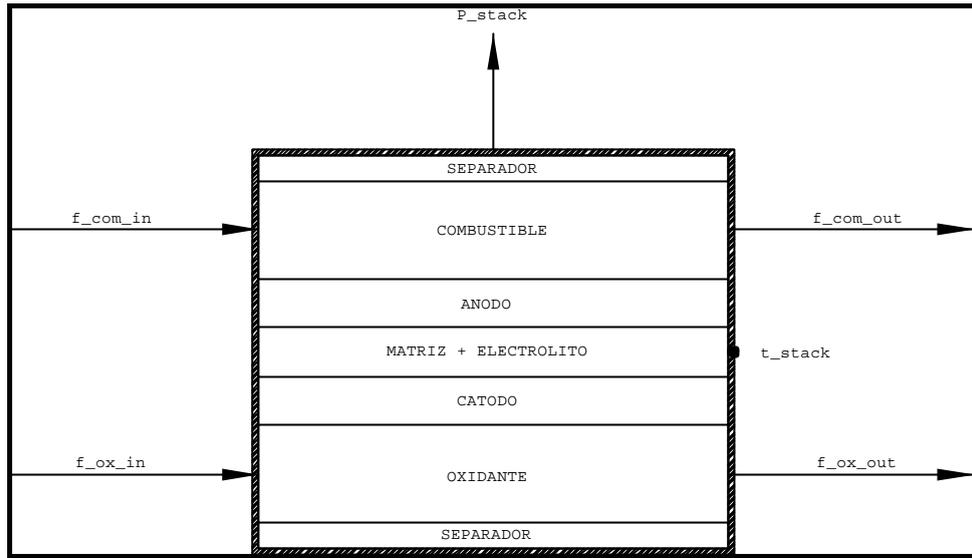


FIGURA 11: MODELO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE.

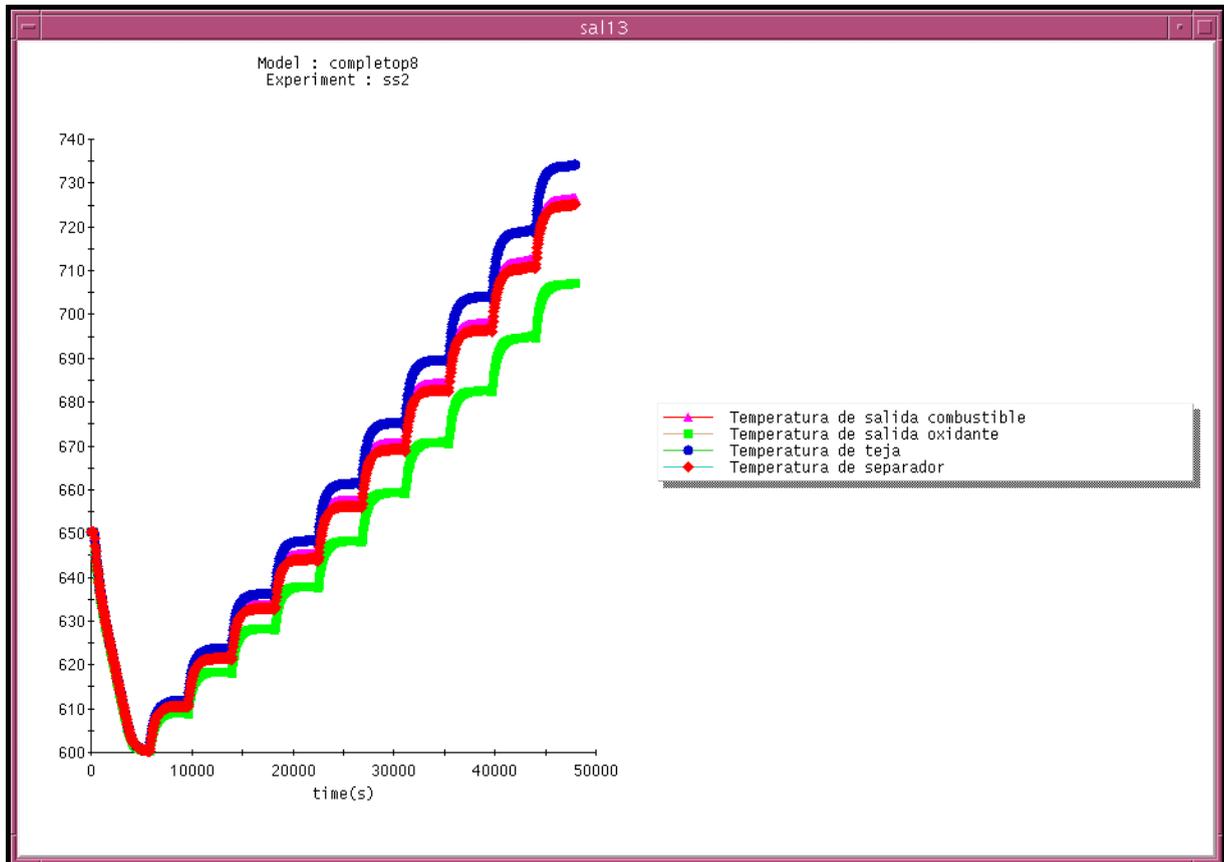


FIGURA 12: TEMPERATURAS DE SALIDA DE OXIDANTE, DE SALIDA DE COMBUSTIBLE, DE SEPARADOR Y DE TEJA EN TRANSITORIO DE SUBIDA DE POTENCIA.

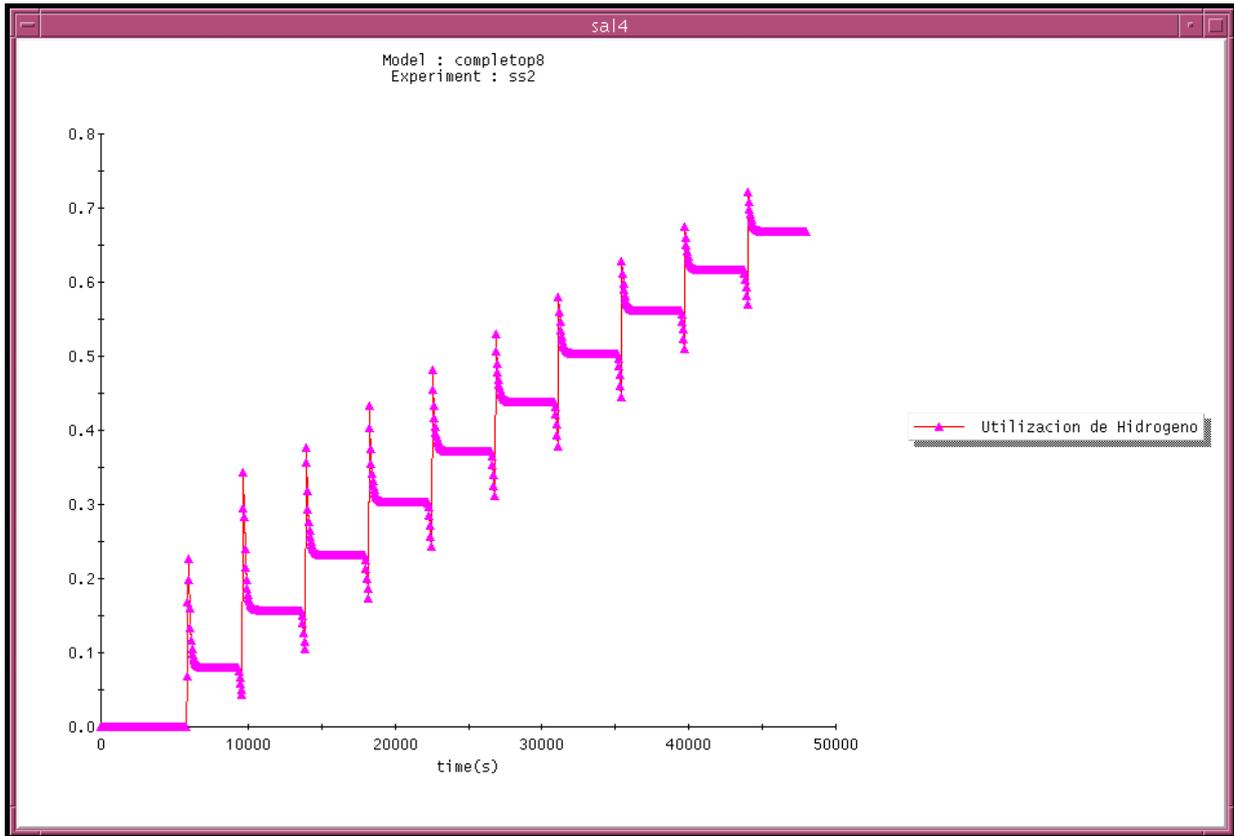


FIGURA 13: UTILIZACIÓN DE H₂ EN TRANSITORIO DE SUBIDA DE POTENCIA.

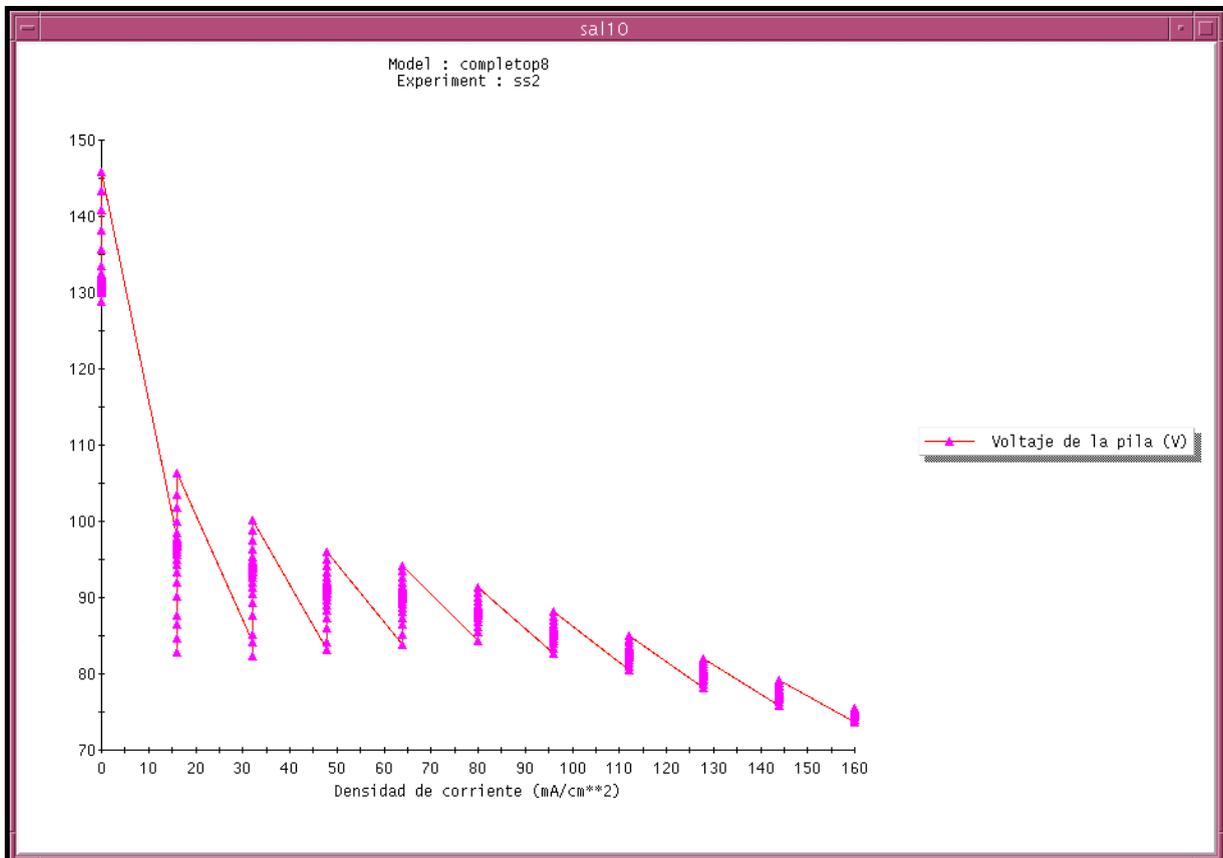


FIGURA 14: VOLTAJE EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

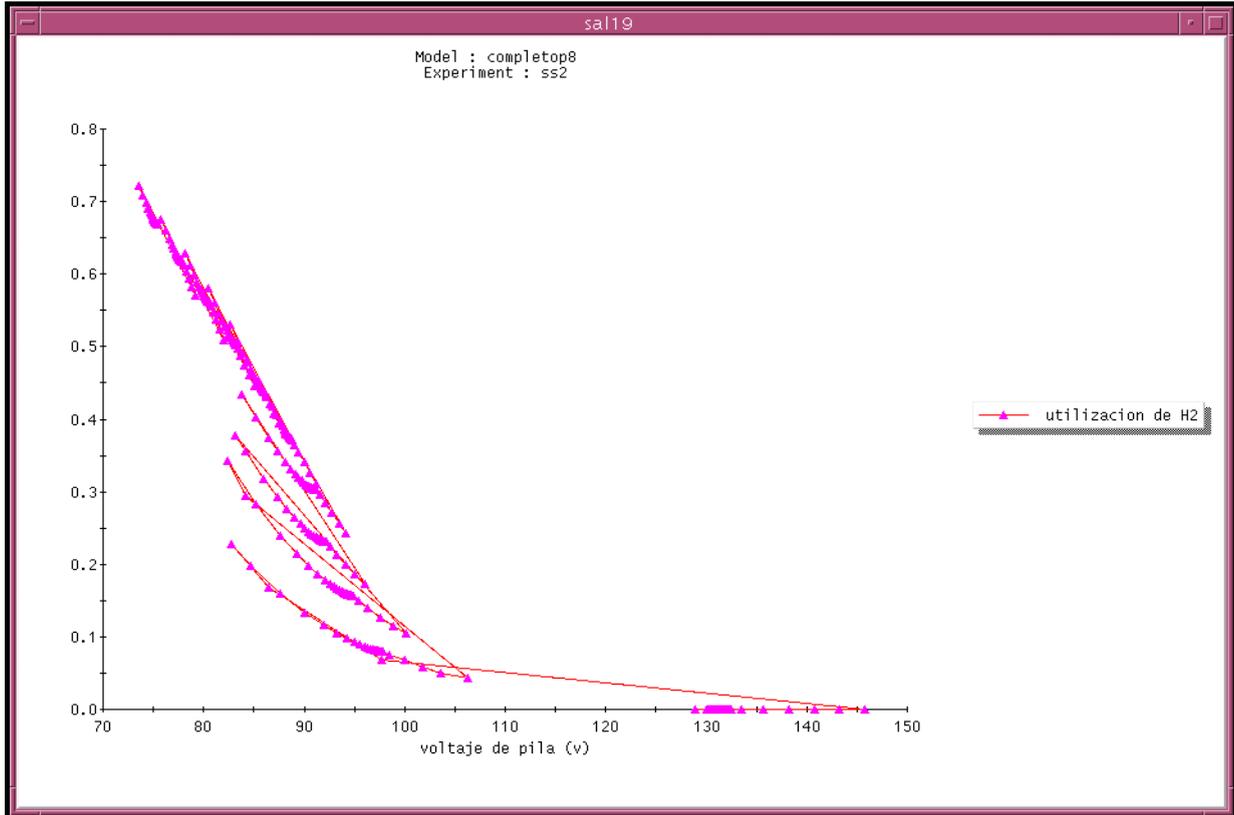


FIGURA 15: UTILIZACIÓN DE H₂ EN FUNCIÓN DEL VOLTAJE DE LA PILA.

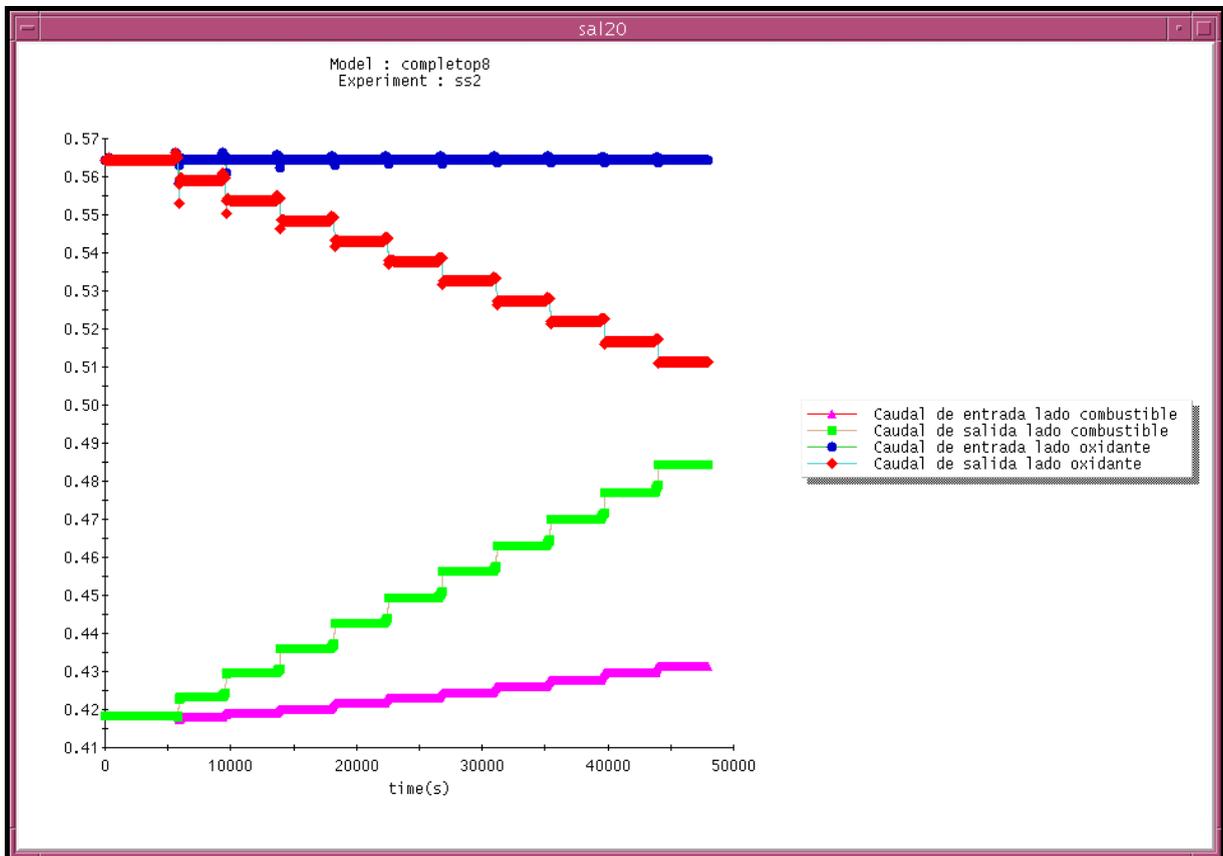


FIGURA 16: CAUDALES DE ENTRADA Y SALIDA EN TRANSITORIO DE SUBIDA DE POTENCIA.