

ANÁLISIS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE BOROHIDRURO DE SODIO DIRECTO

Ana Luisa Gallardo Gutiérrez (1), Abel Hernández Guerrero (2), Carlos Ulises González Valle (3)

1 [Licenciatura en Ingeniería Mecánica, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [anilugagu@gmail.com]

2 [Ingeniería Mecánica, División de Ingenierías, Campus Irapuato - Salamanca, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [abel@ugto.mx]

3 [Ingeniería Mecánica, División de Ingenierías, Campus Irapuato - Salamanca, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [gonzalezv.cu@gmail.com]

Resumen

Una de las mayores amenazas del siglo XXI es la creciente demanda energética junto a la escasez de los combustibles fósiles. Las graves consecuencias provocadas por la utilización de estos combustibles, como lo es el calentamiento global, ha impulsado la búsqueda de fuentes alternativas de energía. Actualmente las celdas de combustible de borohidruro de sodio directo se han convertido en una nueva alternativa para la generación de energía eléctrica ya que tienen la ventaja de no utilizar combustibles fósiles además de no producir emisiones contaminantes.

Debido a que las celdas de borohidruro de sodio son una tecnología relativamente nueva, tanto los análisis experimentales como los análisis numéricos son escasos. A falta de investigación se propuso un modelo numérico tridimensional por Gonzalez-Valle [7], el primero reportado en la literatura técnica.

Con el fin de verificar el modelo propuesto se realizó un análisis del comportamiento de DBFC en el cual se utilizan las condiciones de operación reales obtenidas del trabajo experimental de Santos, Saturninos, Lobos y Sequeira [11]. En los resultados se muestra la gráfica comparativa de las curvas de polarización y potencia obtenidas en el trabajo experimental y del modelo tridimensional, también se incluye una gráfica que muestra la proximidad del modelo propuesto en la predicción del desempeño de una DBFC a comparación de un modelo bidimensional con las condiciones de operación similares a las utilizadas del trabajo experimental.

Abstract

One of the biggest threats of the 21st is the growing energy demand coupled with the scarcity of fossil fuels. The serious consequences caused by the use of these fuels, such as the global warming has prompted the search for alternative energy sources. Currently fuel cells direct sodium borohydride have become a new alternative for generating electricity. They have the advantage of not using fossil fuels and not produce emissions. Because sodium borohydride cells are a relatively new technology, both experimental analysis as numerical analyzes are scarce. A failure to investigate a three-dimensional numerical model by Gonzalez-Valle [7] is proposed, the first reported in the literature. In order to verify the proposed model analyzes the behavior of DBFC in which actual operating conditions obtained from the experimental work of Santos, Saturnian, Lobos and Sequeira [11] used was made. In comparative graphical results of the polarization curves and power obtained in the experimental work and the three-dimensional model is displayed, a graph showing the proximity of the proposed model in predicting the performance of a DBFC for comparing a model is also included dimensional with conditions similar to those used in the experimental work operation.

Palabras Clave

Combustible fósil, Modelo numérico tridimensional, Curvas de desempeño.

INTRODUCCIÓN

Uso de combustibles fósiles y el impacto al medio ambiente.

La dependencia de combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica demandada por las crecientes necesidades de la población ha causado cambios irreversibles en el medio ambiente. La quema de petróleo, carbón y gas natural, así como la producción de cemento, ha provocado un incremento significativo en las cantidades de CO₂ en la atmósfera.

El control de las emisiones de “gases de efecto invernadero” (como el CO₂, CH₄, N₂O) ha sido establecido en el Protocolo de Kyoto, sin embargo el desarrollo industrial y el acelerado crecimiento de la población han hecho esto casi una tarea imposible.

Una de las novedosas alternativas son las celdas de combustible

Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de transformar la energía química presente en una reacción en energía eléctrica. Estos dispositivos son una gran promesa para la generación eléctrica para los próximos años; las celdas de combustible pueden ser utilizadas para un amplio rango de operación, desde una escala pequeña, hasta plantas de potencia donde la producción de potencia es alta. Las cero emisiones nocivas son una de las características más atractivas en estos sistemas.

Celdas de Borohidruro de sodio directo

Alrededor del año 1940 surgió la idea de utilizar NaBH₄ en una celda de combustible, en el grupo de investigación realizado por Schilesinger se obtuvo como resultado la generación de borohidruro de uranio (U-(BH₄)₃), entre otros componentes. Estos componentes fueron originalmente pensados para la obtención de hidrógeno [1-4].

Después de ese resultado, las sustancias a base de borohidruro fueron consideradas como un posible combustible para utilizarse en celdas generadoras de energía eléctrica. Jasinski, R.

propuso una celda KBH₄/O₂ [5], sin embargo, aunque su trabajo fue llevado a cabo brindando resultados muy importantes, no alcanzó la importancia adecuada y hasta el día de hoy las celdas KBH₄/O₂ son un área poco estudiada.

Fue hasta 1998 que Steven Amendola [6] encontró una mejor alternativa con el uso de borohidruro de sodio (NaBH₄), de esta manera este tipo de celda de combustible tuvo su primera incursión en el mundo de la investigación.

El primer análisis experimental de una celda de intercambio catiónico con peróxido de hidrógeno como oxidante fue realizado en el 2005, siendo esta configuración una de las más prometedoras. En la actualidad solo es posible encontrar modelos numéricos unidimensional y en los últimos años se han realizado esfuerzos por llevar a cabo análisis bidimensionales.

En la Figura 1 se presenta la composición estructural de una celda de borohidruro de sodio la cual es similar a la de una celda PEM. Sin embargo, en este tipo de celdas de combustible no es necesaria la inclusión de capas difusoras de combustible.

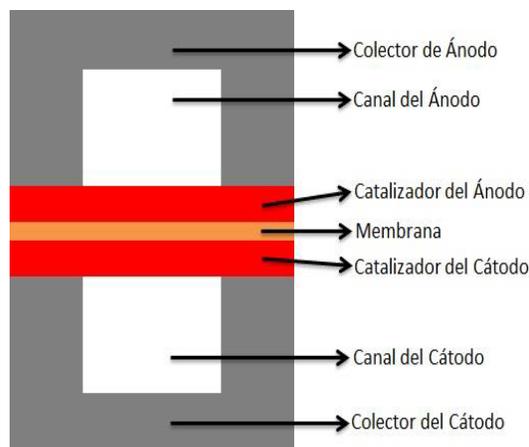


FIGURA 1: Composición de una celda de combustible DB.

Las celdas de combustible de borohidruro se clasifican en tres grandes grupos según el tipo de membrana utilizada:

- Membranas de intercambio catiónico (CEM).
- Membrana de intercambio aniónico (AEM).
- Membranas híbridas (hybrID).

Las principales ventajas que las celdas de combustible de borohidruro de sodio directo, llamadas DBFC, son:

- Bajas temperaturas de operación.
- El fácil transporte de los reactantes en un estado líquido.
- Obtención de altos flujos de corriente.

Debido a que las celdas de borohidruro de sodio son una tecnología relativamente nueva, tanto los análisis experimentales como los análisis numéricos son escasos. A falta de estos modelos se pretende hacer un análisis del comportamiento de las DBFC usando el modelo numérico tridimensional propuesto por Gonzalez-Valle [7].

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente trabajo se realiza el análisis de una celda de borohidruro de sodio directo utilizando un modelo numérico tridimensional en estado estable.

En este modelo se propone el uso de una membrana de intercambio catiónico con peróxido hidrogeno como oxidante. Por la configuración de la membrana se considera que solamente será permeable a los cationes de sodio y agua. En la Figura 2 se muestra el esquema de funcionamiento de este sistema.

Las reacciones presentes en el sistema están descritas para el ánodo y el cátodo por las Ecuaciones (1) y (2), respectivamente:

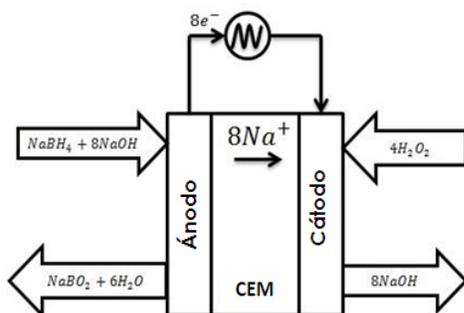
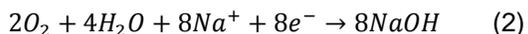
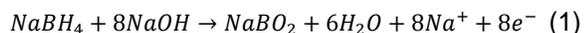


FIGURA 2: Diagrama esquemático de una DBFC con membrana CEM y peróxido de hidrógeno como oxidante.

La membrana propuesta es Nafion 211 cuya conductividad iónica es expresada en función de la concentración de NaOH obtenida en trabajos previos realizados por Perez-Raya et al. [8].

Los catalizadores son otra parte importante para el funcionamiento de una celda de combustible. De ellos depende el desempeño de la reacción, además de que son el componente que influye más en el costo de una celda de combustible. El catalizador propuesto es a base de platino, ya que tiene la habilidad para acelerar las reacciones que ocurren en las celdas.

Para la solución de este modelo numérico se utilizó el software comercial ANSYS Fluent®. Con este software se resuelve el acople velocidad-presión resultado de la implementación del método SIMPLE, así como la solución de la ecuación de transporte de especies y la ecuación de la energía, también es implementado un código que agregue la influencia de la electroquímica en la celda de combustible. Fueron utilizados como apoyo múltiples códigos realizados en Matlab.

La complejidad de los fenómenos involucrados en el funcionamiento de las celdas de combustible hacen imposible una completa simulación, por eso es necesario el planteamiento de suposiciones.

Las principales suposiciones realizadas para este modelo son las siguientes:

- Estado estable.
- Flujo estable y laminar.
- Comportamiento isotérmico.
- Propiedades constantes de las especies.
- Completo consumo/producción de las especies.
- Las pérdidas óhmicas provocadas por los colectores son despreciables.
- Las pérdidas por concentración no son tomadas en cuenta en este modelo

El dominio computacional está dividido en 7 zonas, las cuales se muestran en la Figura 3.

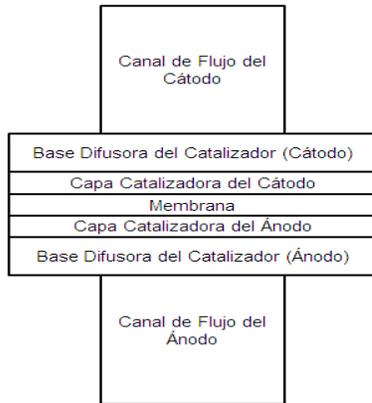


FIGURA 3: Diagrama del dominio de cómputo utilizado.

Los dominios computacionales, a excepción de la membrana, están descritos por las siguientes ecuaciones de gobierno:

- Ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = S_c \quad (3)$$

- Ecuación de cantidad de momentum

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \mathbf{F} + \nu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (4)$$

- Ecuación de transporte de especies

$$\frac{\partial Y_\eta}{\partial t} + (\mathbf{Y}_\eta \cdot \nabla) \mathbf{u} = -D_{\eta,m} \nabla^2 \cdot \mathbf{Y}_\eta + S_s \quad (5)$$

- Ecuación de la energía

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{T} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \alpha \nabla^2 \cdot \mathbf{T} + \dot{q} + \mu \phi \quad (6)$$

La Ecuación 6 es acoplada por el programa para la solución del esquema de especies, sin embargo como se planteó en las suposiciones la temperatura se mantiene constante.

Para el modelo de producción/consumo implementado en el trabajo se programaron términos fuente descritos por la siguiente ecuación:

$$S_{s,\eta} = \frac{I(x,y) M_\eta A_{cw}}{n_\eta F} \quad (7)$$

Se programa un término fuente para cada especie que participa en el fenómeno. El signo positivo implica una producción y el negativo un consumo.

En la Figura 4 se muestran los términos que solo están presentes en las capas catalizadores del ánodo y cátodo.

Los valores de la concentración de cada iteración son utilizados para calcular las pérdidas por activación en el ánodo y cátodo descritas por las Ecuaciones (8) y (9).

$$\eta_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_{NaBH_4} n_{NaBH_4} F} \ln \left(\frac{I(x,y) (k_{NaBH_4})^{-1}}{C_{NaBH_4}(x,y) (C_{NaOH}(x,y))} \right) \quad (8)$$

$$\eta_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_{H_2O_2} n_{H_2O_2} F} \ln \left(\frac{I(x,y) (k_{H_2O_2})^{-1}}{(C_{H_2O_2}(x,y))^2} \right) \quad (9)$$

Con las Ecuaciones (8) y (9) se consideran las pérdidas por activación y se procede con la solución.

$$E_{op} = E_{ca} - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{ohm} \quad (10)$$

El voltaje de operación es proporcionado como parámetro de entrada y el voltaje de circuito abierto fue tomado del trabajo experimental. Para finalizar con la parte electroquímica es necesario calcular las pérdidas óhmicas que están definidas por la ley de ohm mostrada en la Ecuación (11).

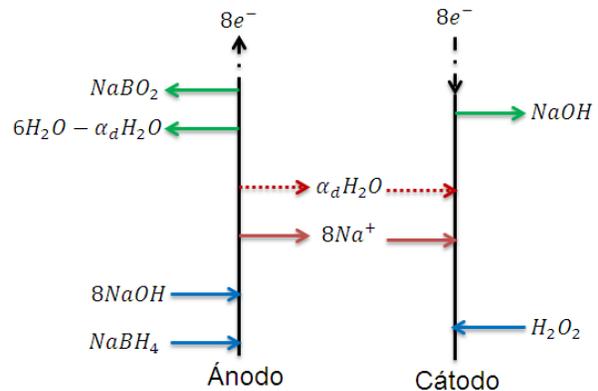
$$\eta_{ohm} = \frac{t_m}{\sigma_{CEM}} I(x,y) \quad (11)$$

Con las Ecuaciones (8) a (11) se obtiene la relación para el cálculo de la electroquímica mostrada en la Ecuación (12).

$$I(x,y) = \frac{\sigma_{CEM}}{t_m} (E_{ca} - E_{op} - \eta_{act,a} - \eta_{act,c}) \quad (12)$$

Dónde la conductividad obtenida por Perez-Raya [8] es expresada por la Ecuación (13).

$$\sigma_{CEM} = 5.919 + 3.127 C_{NaOH} - 0.624 C_{NaOH}^2 + 0.028 C_{NaOH}^3 \quad (13)$$



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento de una celda de combustible de borohidruro de sodio directo por medio de una herramienta capaz de predecir su desempeño.

Con el fin de verificar la capacidad del modelo propuesto por Gonzalez-Valle [7] se utilizaron las condiciones de operación reales obtenidas del trabajo experimental [11]. Los parámetros utilizados para la simulación de este modelo se muestran en la Tabla 1.

Para este trabajo también se establece una condición de voltaje y se varía de 1.6 hasta 0.3 Volts.

Tabla 1. Parámetros de Operación del Modelo Numérico 3D.

Descripción	Valor	Unidades
Temperatura de Operación [11]	298	K
Concentración de NaOH de Entrada en el Ánodo [11]	4	M
Concentración de NaBH ₄ de Entrada en el Ánodo [11]	1	M
Concentración de H ₂ O ₂ de Entrada en el Cátodo [11]	5	M
Flujo Volumétrico en el Ánodo	7.773264×10^{-8}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
Flujo Volumétrico en el Cátodo	2.07287×10^{-8}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
Voltaje de Circuito Abierto [11]	1.6	V

La Figura 5 muestra la gráfica comparativa de las curvas de polarización y potencia obtenidas en el trabajo experimental y en el modelo tridimensional. Con esta gráfica es posible verificar la gran proximidad de predecir el desempeño de una celda de combustible de DB por medio del modelo propuesto.

Todos los análisis presentados hasta la fecha son unidimensionales y bidimensionales, uno de los más aceptados es el propuesto por Stroman y Jackson [12]. En la Figura 6 se muestra una comparación entre el modelo 2D [12], los resultados experimentales [11] y el modelo propuesto en este trabajo [7].

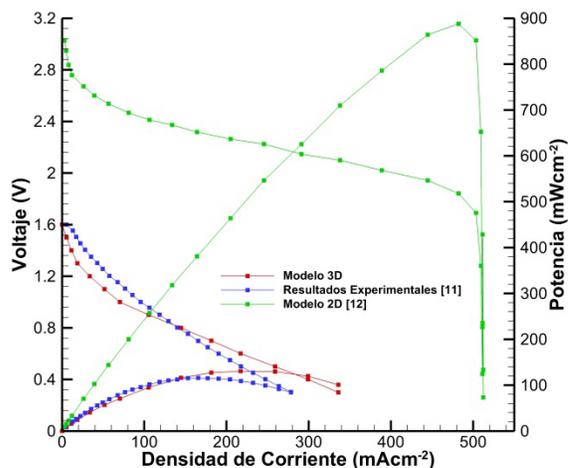
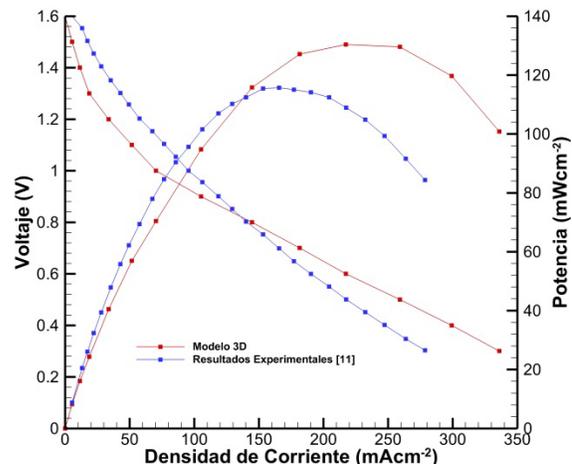


FIGURA 5: Comparación del Modelo 3D con Resultados del Modelo 2D [12].

En esta comparación se observa la presencia de las dos zonas simuladas en el modelo de Gonzalez-Valle [7] sin embargo, se encuentra una notoria diferencia en el trabajo de Stroman y Jackson [12] ocasionada en la zona que describe las pérdidas por concentración.

También se aprecia que el desempeño del modelo 3D es menor. Esto se debe a la inclusión de efectos y fenómenos que generan mayores pérdidas en el modelo 3D que en el modelo 2D. Es por esto que se considera que el modelo utilizado para el análisis muestra un comportamiento adecuado de una celda de combustible de borohidruro de sodio directo.

CONCLUSIONES

El trabajo cumplió con el objetivo propuesto que fue analizar una celda de borohidruro de sodio directo por medio de un modelo capaz de predecir el comportamiento descrito por la celda.

Se logró la verificar la proximidad de predicción del comportamiento de DBFC con la comparación de las curvas de desempeño del trabajo experimental [11] así como las obtenidas por el modelo 2D [12].

Para trabajos posteriores será necesario realizar más comparaciones con trabajos experimentales con el fin de observar los efectos de cambiar las condiciones de operación.

AGRADECIMIENTOS

Se extiende el agradecimiento a mis asesores por su tiempo, apoyo, sugerencias y consejos para el desarrollo del proyecto.

También se agradece a la Universidad de Guanajuato por la oportunidad de permitirme participar en el Verano de Investigación Científica.

REFERENCIAS

- [1] "Reactions of Diborane with Alkali Metal Hydrides and Their Addition Compounds, New Syntheses of Borohydrides, Sodium and Potassium Borohydrides" H. I. Schlesinger , H. C. Brown , H. R. Hoekstra , L. R. Rapp. J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 199.
- [2] "The Preparation of Sodium Borohydride by the High Temperature Reaction of Sodium Hydride with Borate Esters." H. I. Schlesinger, H. C. Brown , A. E. Finholt. J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), 205.
- [3] "Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Uses a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen." H. I. Schlesinger , H. C. Brown, A. E. Finholt , J. R. Gilbreath , H. R. Hoekstra , E. K. Hyde. J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 215.
- [4] "New Developments in the Chemistry of Diborane and the Borohydrides. I. General Summary." H. I. Schlesinger, Herbert C. Brown , B. Abraham , A. C. Bond, Norman Davidson, A. E. Finholt, James R. Gilbreath, Henry Hoekstra, Leo Horvitz, Earl K. Hyde, J. J. Katz, J. Knight, R. A. Lad, Darwin L. Mayfield, Louis Rapp, D. M. Ritter, Anthony M. Schwartz, Irving Sheft, L. D. Tuck, A. O. Walker. J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 186.

[5] "Fuel cell oxidation of alkali borohydrides", R. Jasinski. Electrochem. Tech., 3 (1964) 40.

[6] "U.S. Patent 5,804,329." S. Amendola (1998).

[7] "Predicción del desempeño de una celda de combustible a base de borohidruro de sodio directo", Carlos Ulises González Valle, Trabajo de Tesis, Universidad de Guanajuato.

[8] "Characterization of a Direct Sodium Borohydride Fuel Cell with a Hybrid Membrane Assembly", Isaac Bernabe Perez Raya, Thesis work, University of Guanajuato.

[9] "Experimental evaluation and mathematical modeling of a direct alkaline fuel cell", A. Verma, S. Basu, J. Power Sources, 168 (2007) 200

[10] "Advanced mathematical model for the passive direct borohydride/peroxide fuel cell." A. E. Sanli, M. L. Aksu, B. Z. Uysal., Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 8542

[11] "Direct borohydride/peroxide fuel cells using Prussian Blue cathodes." D. M. F. Santos, P. G. Saturnino, R. F. M. Lobo, C. A. C. Sequeira., J. Power Sources, 208 (2012) 131.

[12] "Modeling the performance of an ideal NaBH₄-H₂O₂ direct borohydride fuel cell", Richard O. Stroman, Gregory S. Jackson, J. Power Sources, 247 (2014) 756-769.