



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DE GAS DE
SÍNTESIS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

ALEXIS FELIPE PINO CERECEDA

PROFESORA GUÍA:
MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCISCO GRACIA CAROCA
CRISTIAN SALGADO HERRERA

SANTIAGO DE CHILE

2022

ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DE GAS DE SÍNTESIS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

El elevado consumo de combustibles fósiles para generar electricidad en las redes eléctricas del mundo es insostenible en el mediano-largo plazo. La quema de estos combustibles es la principal causa del calentamiento global, lo que ha promovido el desarrollo de tecnologías para producir electricidad a partir de fuentes renovables. Sin embargo, el uso de estas fuentes se asocia a problemas de frecuencia y voltaje en los sistemas eléctricos de potencia.

Es así como las celdas de combustible son una solución a la hora de generar energía, ya que lo hacen de manera limpia y eficiente debido a las reacciones electroquímicas que ocurren en su interior. En específico, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs, *solid oxide fuel cells* por sus siglas en inglés) son ventajosas, ya que pueden oxidar diversos combustibles derivados del carbón. Cuando una SOFC es alimentada con gas de síntesis, ocurren dos reacciones electroquímicas: la oxidación de H_2 y CO a través del oxígeno como agente oxidante. A su vez, en el ánodo de la celda se lleva a cabo una reacción heterogénea de intercambio agua-gas (WGSR, *water gas shift reaction* por sus siglas en inglés), en donde el CO reacciona con vapor de agua para generar H_2 y CO_2 .

El objetivo de este trabajo de memoria fue implementar en MATLAB un modelo capaz de predecir el voltaje de equilibrio de una SOFC según la temperatura de operación de la misma y la composición de entrada del gas de síntesis en el ánodo.

Para obtener las presiones de las especies gaseosas en el seno de las corrientes de alimentación se supuso que la WGSR alcanza el equilibrio, puesto que se trabajó bajo condiciones de voltaje de circuito abierto (OCV, *open circuit voltage* por sus siglas en inglés). Con las presiones de equilibrio se modeló el voltaje de Nernst de la celda. Luego, el modelo fue validado mediante la comparación de los voltajes de equilibrio con datos experimentales de OCVs hallados en literatura, obteniendo un error relativo bajo el +8% en la mayoría de los casos. Este error se visualiza en: i) la sobrestimación general del voltaje de equilibrio del modelo y ii) la tendencia errónea del modelo de que a una mayor fracción de entrada de CO en el ánodo aumenta el voltaje de equilibrio.

Se concluye que la principal causa de la desviación del modelo respecto a los OCVs experimentales se debe al supuesto de ignorar los efectos de la reacción de Boudouard catalizada en el ánodo de una SOFC cuando esta es alimentada con gas de síntesis. Adicionalmente, el impacto de esta reacción es implementado en el modelo, teniendo como resultado una disminución en el error del modelo relativo a los datos OCVs. También, se analizó la posibilidad que la WGSR no esté en equilibrio, concluyendo que si esto sucede, el voltaje de Nernst de la celda debería ser menor, disminuyendo de igual manera el error relativo a los valores OCVs.

Para Puki

Agradecimientos

Hay tanto que agradecer, pero por sobre todo agradezco a mis padres, Marcela y Alexis, su esfuerzo continuo y su superación personal han sido los cimientos que me ayudaron a abordar esta travesía, sin mencionar su cariño incondicional que permitió que todo fuera más ameno. A mi hermano el Pupo, que me acompañó estos años en Santiago y que hizo que todo fuera más fácil. La familia suma y sigue, a todos les agradezco su amor y compañía que hace de la vida un viaje más cálido. Unos grandes, gracias por haber estado y por seguir estando.

A los cabros del cole, por seguir poder pasando buenos momentos con ustedes y por ser siempre un apoyo incondicional. A mis amigas del cole, que siempre han estado presentes y no fallan. Se les quiere muchísimo.

A la profesora Melanie, por su disposición desde el día 1 para guiarme en este trabajo, por todo el tiempo entregado y por siempre tener una sonrisa al inicio de de cada una de las continuas reuniones. También al profesor Francisco Gracia, que soportó mis caídas estrepitosas de zoom.

Finalmente, y para nada menos importante, los nuevos lazos que generé en la universidad, todo hubiese sido más difícil sin ustedes. Les agradezco por haberme acompañado en este largo y loco proceso. No imaginé conocer gente tan seca y payasa. Se les quiere.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Energías renovables no convencionales y celdas de combustible	1
1.2. Celdas de combustible de óxido sólido	3
1.3. Objetivos	5
2. Fundamentos teóricos	7
2.1. Espontaneidad de reacciones químicas	7
2.2. Equilibrio químico en gases	10
2.2.1. Cambio de entalpía de reacción	11
2.2.2. Cambio de entropía de reacción	12
2.3. Corrección de la idealidad de los gases	13
2.4. Voltaje de celda	14
2.4.1. Voltaje de equilibrio	15
3. Estado del arte: Modelos de voltaje de equilibrio en SOFCs	16
3.1. Modelo con fuga de aire anódica	16
3.2. Modelo en función de la composición del gas de síntesis de entrada	17
3.3. Modelo en función de la temperatura de operación	18
4. Metodología	19
4.1. Presiones de equilibrio	19
4.2. Voltaje de equilibrio	20

5. Resultados y discusiones	23
5.1. Equilibrio de la WGSR	23
5.2. Presiones de equilibrio para la WGSR	25
5.3. Voltaje reversible	28
5.4. Voltaje de equilibrio	31
5.4.1. Comparación del modelo con datos OCVs de la bibliografía	35
5.4.2. Discusión de los resultados de ajuste	40
Conclusión	46
Bibliografía	47
Anexos	50
A. Códigos	50
A.1. Constante de equilibrio	50
A.2. Presiones de equilibrio	56
A.3. Voltajes reversibles	63
B. Datos termodinámicos	71
C. Análisis de sensibilidad de CO₂	73
D. Modelo con reacción de Boudouard	75

Índice de Tablas

1.1. Composiciones típicas del gas de síntesis para dos vías de obtención. Además de las especies especificadas aquí, existen trazas de impurezas de compuestos sulfurados como H_2S y COS , entre otras [11].	3
5.1. Presiones de equilibrio para cuatro composiciones de gas de síntesis y tres temperaturas de operación. En amarillo se destacan las condiciones para las que ocurre la WGSR en sentido inverso.	27
5.2. Resumen de relación entre el equilibrio de la WGSR y el voltaje reversible de la SOFC.	30
5.3. Composiciones del gas de síntesis de entrada a la cámara anódica de la SOFC utilizadas por Baldinelli, A., et al. (2015) [17].	36
5.4. Composiciones del gas de síntesis de entrada a la cámara anódica de la SOFC (Figura 5.12) utilizadas por Ye, X., et al. (2010) [22].	37
5.5. Composiciones del gas de síntesis de entrada a la cámara anódica de la SOFC (Figura 5.13) utilizadas por Ye, X., et al. (2010) [22].	37
5.6. Composiciones del gas de síntesis de entrada a la cámara anódica de la SOFC utilizadas por Sasaki, K., et al. (2002) [9]. La fracción molar restante en el gas de síntesis corresponde a nitrógeno gaseoso.	39
B.1. Entalpías de formación estándar, entropías estándar y entalpías de cambio de fase para las especies $\text{CO}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ [30]. . .	71
B.2. Coeficientes de las series de potencia que definen los C_p de las especies $\text{CO}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ [30].	72

Índice de Ilustraciones

1.1. Evolución capacidad instalada acumulada de ERNC en el sistema eléctrico de potencia chileno entre 2009 y 2021 [3].	2
1.2. Esquema de corte transversal de una SOFC con gases de entrada y salida. Las reacciones indicadas con flechas amarillas hacen referencias a reacciones electroquímicas. La reacción indicada con flecha roja hace referencia a la reacción heterogénea de intercambio agua-gas. Esquema de creación propia.	6
4.1. Procedimiento para obtener las presiones de equilibrio para la WGSR.	20
4.2. Tabla de potenciales de reducción con semirreacciones catódica y anódicas de reacciones electroquímicas que involucran a la electrooxidación de H ₂ y CO en condiciones de equilibrio para la WGSR.	22
5.1. Diferencia de energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la WGSR.	24
5.2. Constante de equilibrio en función de la temperatura para la WGSR.	24
5.3. Presiones de equilibrio para las cuatro especies gaseosas involucradas en la WGSR en función de la composición de entrada de CO en el gas de síntesis y la temperatura de operación de la SOFC. En el gas de entrada se fijó una humedad del 3 % y un 0 % de CO ₂	25
5.4. Presiones de equilibrio y entrada de CO y H ₂ para una alimentación de gas de síntesis de: 48,5 % CO, 48,5 % H ₂ , 3 % H ₂ O y 0 % CO ₂	27
5.5. Las curvas corresponden a la variación de los voltajes reversibles para las dos reacciones electroquímicas estudiadas en función de la temperatura de operación de la celda. Las estrellas son la función del voltaje reversible para la redox con H ₂ encontrada en literatura [20].	29
5.6. Voltajes de equilibrio de la SOFC en función de la temperatura para diferentes razones de entrada de CO y H ₂ . Se fija una humedad y traza de CO ₂ de un 3 % cada una.	31

5.7. Término logarítmico de la Ecuación de Nernst correspondiente a la reacción electroquímica de oxidación de CO en función de la temperatura y la fracción de entrada de CO.	32
5.8. Voltajes de equilibrio de la SOFC en función de la temperatura para diferentes razones de entrada de CO y H ₂ . El gas de síntesis es alimentado con inertes. Se fija una humedad y traza de CO ₂ de un 3% cada una.	34
5.9. Voltajes de equilibrio de la SOFC en función de la temperatura. Para ambos casos se considera una concentración equivalente de CO y H ₂ para completar la composición del gas de síntesis.	35
5.10. Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Bravo, D. (2020) [18]. Composición fija de gas de síntesis con 1:1 de CO/H ₂ , humedad de 3% y sin CO ₂	36
5.11. Datos del modelo y valores OCVs de Baldinelli, A., et al. (2015) [17]. Se opera a una temperatura fija de 800 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.3. Los valores que acompañan a los voltajes de equilibrio son la razón CO/CO ₂	37
5.12. Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Ye, X., et al. (2010) [22]. Se opera a una temperatura fija de 750 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.4.	38
5.13. Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Ye, X., et al. (2010) [22]. Se opera a una temperatura fija de 750 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.5.	38
5.14. Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Sasaki, K., et al. (2002) [9]. Se muestran conjuntos de datos OCVs para temperaturas de operación de 900 y 1.000 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.6.	39
5.15. Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Li, C., et al. (2010) [11]. Se muestran conjuntos de datos OCVs para cuatro composiciones de gas de síntesis de entrada, todas con una humedad del 3%.	40
5.16. Constante de equilibrio en función de la temperatura de la reacción de Boudouard [24]. A modo de comparación se grafica la constante de equilibrio de la WGSR.	43
5.17. Escala de potenciales de reducción con semirreacciones catódica y anódicas de reacciones electroquímicas que involucran a la electrooxidación de H ₂ y CO sin condiciones de equilibrio para la WGSR. La reacción de oxidación del hidrógeno se ubicó por encima de la de oxidación de monóxido de carbono de manera arbitraria.	44

C.1. Presiones de entrada contra presiones de equilibrio de hidrógeno y monóxido de carbono en función de la temperatura. La concentración de dióxido de carbono a la entrada va aumentando en cada gráfico y se fija la humedad de entrada en un 3 %.	74
D.1. Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Bravo, D. (2020) [18]. Composición fija de gas de síntesis con 1:1 de CO/H ₂ , humedad de 3 % y sin CO ₂ . Se consideran los efectos de la reacción de Boudouard.	76
D.2. Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Baldinelli, A., et al. (2015) [17]. Se opera a una temperatura fija de 800 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.3. Se consideran los efectos de la reacción de Boudouard. Los valores que acompañan a los voltajes de equilibrio son la razón CO/CO ₂ .	76
D.3. Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Ye, X., et al. (2010) [22]. Se opera a una temperatura fija de 750 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.4. Se consideran los efectos de la reacción de Boudouard.	77
D.4. Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Ye, X., et al. (2010) [22]. Se opera a una temperatura fija de 750 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.5. Se consideran los efectos de la reacción de Boudouard.	77
D.5. Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Sasaki, K., et al. (2002) [9]. Se muestran conjuntos de datos OCVs para temperaturas de operación de 900 y 1000 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.6. Se consideran los efectos de la reacción de Boudouard.	78
D.6. Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Li, C., et al. (2010) [11]. Se muestran conjuntos de datos OCVs para cuatro composiciones de gas de síntesis de entrada, todas con una humedad del 3 %. Se consideran los efectos de la reacción de Boudouard.	79

Simbología

d	diferencial exacta	K_p	constante de equilibrio de la reacción para los gases
δ	diferencial inexacta	C_p	Calor específico
U	energía interna	a	actividad de la especie
q	calor	γ	coeficiente de actividad
q_{rev}	calor transferido en condiciones reversibles	f	fugacidad
w	trabajo	ϕ	coeficiente de fugacidad
S	entropía	Z	factor de compresibilidad de un gas
S°	entropía en condiciones estándar	ΔE_{celda}	voltaje de celda
T	temperatura	ΔE_N	voltaje de equilibrio de la celda
p	presión	$\eta_{\text{act,an}}$	sobrepotencial de activación para el ánodo
p°	presión de referencia (1 bar)	$\eta_{\text{act,ca}}$	sobrepotencial de activación para el cátodo
V	volumen	$\eta_{\text{conc,an}}$	sobrepotencial de concentración para el ánodo
V_m	volumen molar	$\eta_{\text{conc,ca}}$	sobrepotencial de concentración para el cátodo
V_m°	volumen molar de un gas ideal	η_{ohm}	pérdidas óhmicas
G	energía libre de Gibbs	w_{elec}	trabajo eléctrico
G°	energía libre de Gibbs en condiciones estándar	z	número de electrones transferidos
H	entalpía	F	constante de Faraday
H°	entalpía en condiciones estándar	$P_{i,\text{bulk}}$	presión parcial del gas i en el seno del gas
n	moles		
R	constante de los gases ideales		
μ	potencial químico		
μ°	potencial químico en condiciones estándar		
ξ	avance de reacción		
ν	coeficiente estequiométrico de la reacción		
Q_p	cociente de reacción para los gases		

Capítulo 1

Introducción

1.1. Energías renovables no convencionales y celdas de combustible

La electricidad es la forma de energía más flexible y conveniente, ya que puede ser transformada eficientemente en otras formas de energía de manera limpia y silenciosa [1]. Pero contradictoriamente a las ventajas que presenta la energía eléctrica, para el año 2017 el 65 % de la energía eléctrica en el mundo provenía de la combustión de combustibles fósiles en generadoras termoeléctricas [2]. En dichas plantas, el calor generado por la combustión del combustible fósil se utiliza para generar vapor de agua que es utilizado para realizar trabajo en una turbina que está anclada al rotor de un generador eléctrico, el que es capaz de transformar la energía mecánica obtenida en energía eléctrica [1].

Actualmente, se está en conocimiento de una serie de impactos y consecuencias que acarrea la utilización de los combustibles fósiles como fuente de energía. En primer lugar, los combustibles fósiles son un recurso no renovable que inminentemente se agotará a un paso acelerado debido al aumento de la necesidad de consumo de energía en el mundo. En segundo lugar, el uso de estos combustibles genera daños a la salud humana e impacta negativamente al medioambiente. Anualmente, la quema de combustibles fósiles genera cerca de 30 Gt de CO₂, siendo así las centrales termoeléctricas las principales contribuidoras al calentamiento global. En tercer lugar, se tiene la desigual distribución geográfica de los combustibles fósiles, que junto con la impar asignación de riquezas en el mundo, lleva a una fuerte disparidad en la calidad de vida de los habitantes del globo [1].

Frente a la problemática de tener a los combustibles fósiles como principal intermediario en la obtención de electricidad, las energías renovables no convencionales (ERNCS) han aparecido como las principales fuentes de generación eléctrica para renovar el panorama energético mundial. Dentro de las ERNCS se contemplan las siguientes fuentes de energía: biomasa, mini hidráulica, geotérmica, solar, eólica y mareomotriz.

Sin ir más lejos, Chile está aprovechando su elevado potencial de recurso solar y eólico para añadir a su matriz eléctrica generadoras de recursos variables. En el año 2021 un 28 %

de la capacidad instalada en el sistema eléctrico de potencia (SEP) chileno correspondía a energía solar y eólica [3]. En la Figura 1.1 se observa el crecimiento sostenido en la última década que han tenido las ERNCs en la capacidad instalada de la matriz eléctrica chilena.

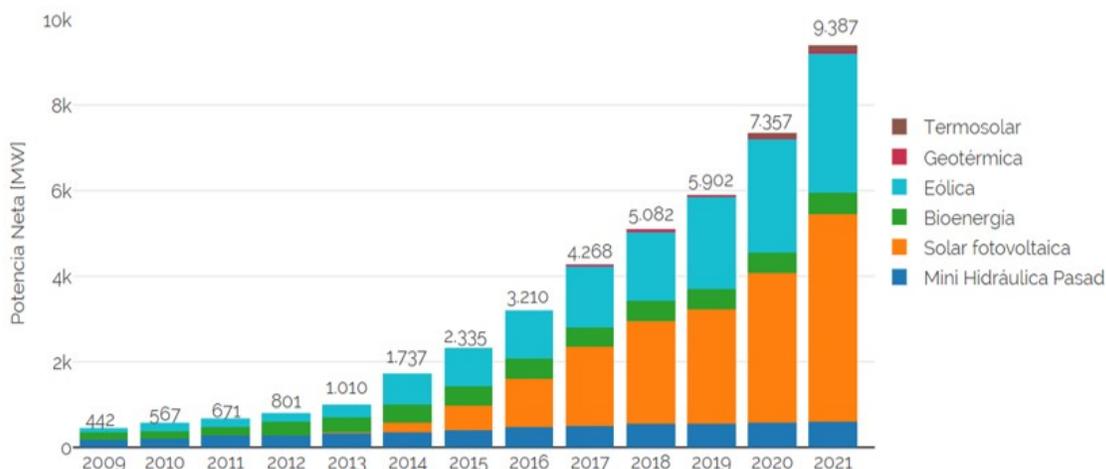


Figura 1.1: Evolución capacidad instalada acumulada de ERNC en el sistema eléctrico de potencia chileno entre 2009 y 2021 [3].

No obstante, el prometedor escenario de incluir a las ERNCs dentro del escenario energético global trae consigo dificultades y problemas para la red eléctrica de un país. En la actualidad, a nivel global se tiene que la generación de energía de los sistemas eléctricos de potencia se somete a la demanda que imponen los consumidores individuales o empresas. Este modelo energético tiene sustento cuando las generadoras de electricidad se basan en la quema de combustibles fósiles, que es un proceso sobre el que el humano tiene poder de acción, es decir, se quema más combustible en las centrales termoeléctricas cuando se tienen picos de demanda energética y se quema menos cuando la demanda eléctrica es menor. Sin embargo, cuando se tiene un SEP con una elevada cantidad de ERNCs, se producen desbalances energéticos en el sistema, ya que las generadoras de ERNCs son variables en su generación eléctrica por la misma naturaleza variable de los recursos renovables, lo que finalmente conduce a problemas de frecuencia y voltaje en la red eléctrica que se traducen en la incapacidad de que el SEP sobrepase contingencias sin la interrupción del servicio eléctrico al consumidor.

Una de las soluciones para enfrentar la problemática de la introducción de las ERNCs a los sistemas eléctricos consiste en tener reservas de energía acopladas a la red, entre las que se encuentran el uso de baterías, hidroeléctrica de bombeo y celdas de combustible de hidrógeno regenerativas (RHFCs, por sus siglas en inglés), entre otras, y en esta última forma de almacenamiento es donde la tecnología de las celdas de combustible tiene su nicho. Una RHFC está compuesta por: un electrolizador de agua, dispositivo que aprovecha la sobregeneración de generadoras de recursos variables para electrolizar el agua y generar hidrógeno y oxígeno molecular, siendo de especial interés el hidrógeno; un sistema de almacenamiento del hidrógeno molecular producido, como podría ser comprimir el gas en un cilindro; y una celda de combustible que recibe el flujo gaseoso de H_2 almacenado para generar electricidad a partir de su oxidación [4]. En específico, las celdas de combustible tienen como objetivo transformar la energía química de los reactivos que son alimentados continuamente al dispo-

sitivo en energía eléctrica a través de una reacción electroquímica. Estos dispositivos están conformados por los electrodos que catalizan las reacciones de electrooxidación del combustible y electroreducción del agente oxidante, y un electrolito en fase líquida o sólida que separa estos electrodos y que busca ser impermeable a los reactivos alimentados a la celda.

La sorprendente ventaja de las celdas de combustible es que convierten el combustible electroquímicamente en electricidad y, por tanto, la eficiencia no está limitada por el ciclo de Carnot, como es el caso de las centrales termoeléctricas [5].

1.2. Celdas de combustible de óxido sólido

Entre los diferentes tipos de celdas de combustible existentes, las celdas de combustible de óxido sólido o SOFCs (*solide oxide fuel cells*, por sus siglas en inglés) sobresalen debido a su flexibilidad para oxidar diversos combustibles. Las SOFCs pueden utilizar CO como combustible y, por consiguiente, no dependen en gran medida del H₂ puro y del procesamiento complejo para obtenerlo. El CO ingresa a las SOFCs como un componente del gas reformado generado del procesamiento de hidrocarburos o como un intermediario en las SOFCs alimentadas directamente con hidrocarburos [6]. Este CO reacciona con vapor de agua en la superficie del ánodo de la celda para generar H₂ [5]. Además, las SOFCs tienen la capacidad para oxidar el monóxido de carbono en las zonas de reacción electroquímica en el ánodo [7].

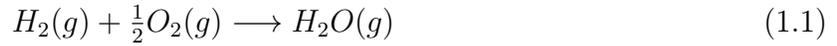
El gas de síntesis es un combustible que ha atraído la atención científica como posible alimentación a una SOFC, debido a que este combustible está compuesto principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono, dos gases que pueden ser oxidados directamente en esta celda de combustible [8]. Se ha planteado la posibilidad de acoplar a las SOFCs un gasificador que convierta alguna fuente de carbono como carbón, biomasa u otro sólido carbonáceo en gas de síntesis [7, 8]. El carbón gasificado puede ser usado como combustible en una planta eléctrica de ciclo combinado con un gasificador de carbón, SOFCs y turbinas de vapor [9]. La calidad del gas de síntesis depende de su composición y de posibles impurezas que pueda contener. Un gas de síntesis con un alto porcentaje de H₂ y CO tendrá un fuerte poder reductor [10]. En las Tabla 1.1 se muestran las composiciones típicas del gas de síntesis dependiendo de la fuente de donde se obtuvo.

Tabla 1.1: Composiciones típicas del gas de síntesis para dos vías de obtención. Además de las especies especificadas aquí, existen trazas de impurezas de compuestos sulfurados como H₂S y COS, entre otras [11].

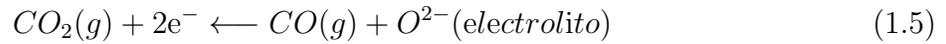
Especie	Composición/ %	
	Reformado de metano	Gasificación de carbón
CO	9-11	20-65
H ₂ O	20-30	2-35
CO ₂	5-7	2-15
H ₂	30-55	25-30
CH ₄	0-2	0-1
N ₂	0-40	0-4

La temperatura de operación de las celdas de combustible de óxido sólido varía entre 600 °C y 1.000 °C, de manera que los electrodos y electrolito corresponden a materiales cerámicos debido a estas altas temperaturas de operación en comparación a las demás celdas de combustible existentes, entre las que se encuentran: la celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés), que opera entre 50-100 °C; la celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés), que opera entre 90-100 °C; la celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés), que opera entre 150-200 °C; entre otras. Las SOFCs más ampliamente reportadas están conformadas por un electrolito de circonia estabilizada con itria (YSZ), una mezcla de níquel y YSZ (Ni-YSZ) como ánodo y un cátodo de manganato de lantano dopado con estroncio (LSM) [5].

En una SOFC que es alimentada con gas de síntesis como combustible se llevan a cabo dos reacciones electroquímicas que derivan de los combustibles de hidrógeno molecular y monóxido de carbono, como se puede apreciar en las Ecuaciones (1.1) y (1.2), respectivamente.



En las regiones de triple fase¹ (TPBs, *triple phase boundaries* por sus siglas en inglés) de cada electrodo se producen las semirreacciones catódicas y anódicas. En la Ecuación (1.3) se presenta la reducción electroquímica del oxígeno molecular alimentado en el cátodo de la SOFC. Por otro lado, en el ánodo de la celda se producen dos reacciones de electrooxidación correspondientes a la oxidación electroquímica del hidrógeno gas y del monóxido de carbono, tal como se aprecia en las Ecuaciones (1.4) y (1.5), respectivamente.



De la mano con las reacciones electroquímicas, en el ánodo de la celda se produce una reacción heterogénea catalizada por el material conductor electrónico, la que consiste en la reacción del monóxido de carbono con vapor de agua. Esta reacción es ligeramente exotérmica y se denomina reacción de desplazamiento de agua-gas (WGSR, *water gas shift reaction* por sus siglas en inglés), cuya expresión se muestra en la Ecuación (1.6). Esta reacción corresponde a una de óxido-reducción (redox), por tanto, se señalan los estados de oxidación de las especies gaseosas. Así, la WGSR implica un consumo del monóxido de carbono a lo largo del ánodo, con la respectiva generación de hidrógeno molecular.



¹La región de triple fase hace referencia a cuando electrodo, electrolito y combustible están en contacto.

Uno de los principales inconvenientes asociado al uso de combustibles que contienen CO en las SOFCs es la deposición de carbono sobre la superficie del ánodo. El carbono se forma a través de la reacción de Boudouard, la que consiste en una reacción redox de desproporción de CO, como se muestra en la Ecuación (1.7). Esta reacción es altamente exotérmica, por ello se considera que la formación de carbono vía la reacción de Boudouard predomina con la disminución de la temperatura de operación de la SOFC [6, 12].



Cabe destacar que las dos semirreacciones anódicas de las reacciones electroquímicas (Ecuaciones (1.4) y (1.5)) se corresponden con las semirreacciones anódicas y catódicas de la WGSR.

En las regiones de TPBs anódicas, las reacciones heterogénea y electroquímicas de transferencia de carga se llevan a cabo de manera simultánea y competitiva a lo largo del ánodo, ya que los sitios TPB, además de propiciar la electrooxidación del combustible, pueden catalizar la reacción heterogénea de intercambio de agua-gas a través de su fase conductora electrónica. Es decir, una molécula de monóxido de carbono absorbida en el catalizador que forma parte de la TPB anódica, bien puede reaccionar con agua para generar H₂ y CO₂, como se ve en la reacción de la Ecuación (1.6), o puede participar en la reacción de transferencia de carga que se tiene en la reacción de la Ecuación (1.5). Cabe destacar que, además, la reacción heterogénea puede ser catalizada por sitios activos que no pertenezcan a sitios TPB, por ejemplo, para una mezcla de conductor iónico y electrónico, como es el caso del Ni-YSZ, la superficie conductora electrónica del Ni que no está en contacto con el YSZ corresponde a un sitio activo para que ocurra la WGSR, pero no para que se produzca la electrooxidación.

En la Figura 1.2 se enseña un imagen esquemática y simplificada de un corte transversal de una SOFC, en la que se puede observar las reacciones electroquímicas presentadas en las Ecuaciones (1.3), (1.4) y (1.5), y la reacción heterogénea de la Ecuación (1.6).

1.3. Objetivos

Como se esquematiza en la Figura 1.2, modelar las curvas de polarización de una celda de combustible de óxido sólido alimentada con gas de síntesis implica el estudio simultáneo del consumo de monóxido de carbono y producción de hidrógeno molecular a través de la WGSR en el ánodo, con las reacciones electroquímicas que ocurren en las regiones de TPB en los electrodos.

Así, el objetivo principal de este trabajo de título fue plantear en MATLAB un modelo capaz de predecir el voltaje de equilibrio de una SOFC alimentada con gas de síntesis en función de la temperatura de operación y la composición de las corrientes de gas de alimentación.

Por otra parte, el documento tiene como objetivos específicos validar el voltaje de equilibrio predicho por modelo con datos OCVs experimentales de SOFCs alimentadas con gas de síntesis hallados en la literatura y determinar mejoras futuras para el modelo.

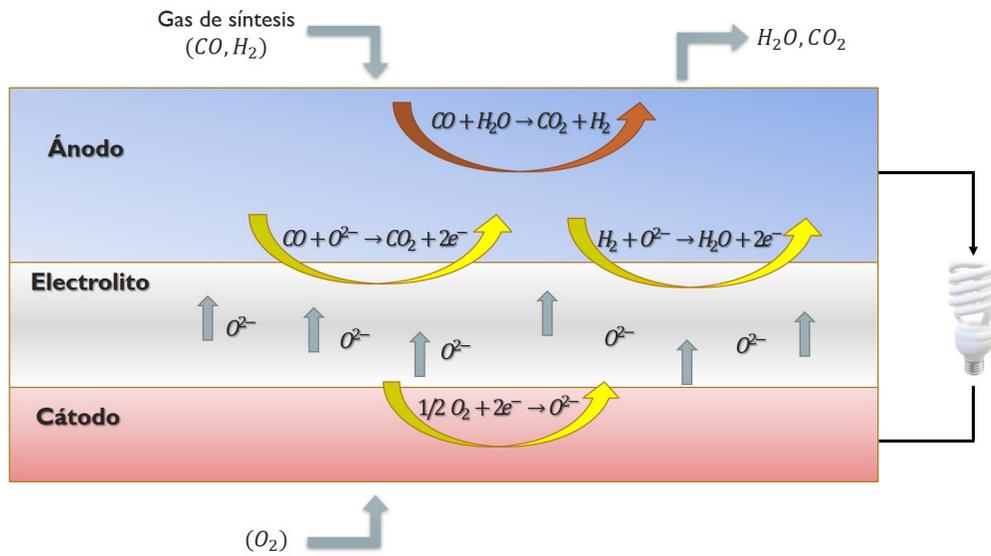


Figura 1.2: Esquema de corte transversal de una SOFC con gases de entrada y salida. Las reacciones indicadas con flechas amarillas hacen referencias a reacciones electroquímicas. La reacción indicada con flecha roja hace referencia a la reacción heterogénea de intercambio agua-gas. Esquema de creación propia.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

En este capítulo se describen los fundamentos termodinámicos que permiten, por un lado, definir el equilibrio químico de la reacción de intercambio de agua-gas que ocurre en el ánodo de la SOFC y, por otro, expresar el trabajo eléctrico que genera el dispositivo que, a su vez, posibilita conocer el máximo diferencial de potencial que esta celda puede producir, definido por la Ecuación de Nernst. Las dos fuentes utilizadas para desarrollar los conceptos termodinámicos corresponden a los libros de Atkins, P. y de Paula J. (2006) y de Petrucci, et al. (2011) [13, 14].

2.1. Espontaneidad de reacciones químicas

La primera ley de la termodinámica expresa que el cambio de energía interna en un sistema cerrado viene dado por la ganancia o pérdida de calor y la entrega o recepción de trabajo. Esta ley puede ser escrita como $dU = \delta q + \delta w$. Por otra parte, la segunda ley puede ser expresada como que todo proceso real conlleva un incremento de entropía a través de la desigualdad de Clausius $dS \geq \frac{\delta q}{T}$, pero si se considera un proceso reversible para un sistema cerrado, no se producirá una generación de entropía y se tendrá la igualdad de la expresión ($\delta q_{\text{rev}} = TdS$). Finalmente, considerando el sistema a composición constante y la realización de trabajo únicamente de expansión ($\delta w = -pdV$), la primera ley puede ser reescrita como la ecuación fundamental de la termodinámica, cuya expresión se muestra en la Ecuación (2.1).

$$dU = TdS - pdV \quad (2.1)$$

A partir de la segunda ley se tiene una propiedad termodinámica denominada energía libre de Gibbs, que se expresa como $G = H - TS$. En la Ecuación (2.2) se presenta esta propiedad para un cambio infinitesimal.

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (2.2)$$

Considerando un cambio infinitesimal para la entalpía se tiene que $dH = dU + pdV + Vdp$. Si esta expresión de entalpía junto a la ecuación fundamental de la termodinámica son reemplazadas en la Ecuación (2.2), se obtiene el cambio de G para un sistema cerrado con ausencia de trabajo de no-expansión, como se observa en la Ecuación (2.3).

$$\begin{aligned} dG &= TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ dG &= Vdp - SdT \end{aligned} \quad (2.3)$$

A partir del primer término de la Ecuación (2.3), y a temperatura constante, se tiene que la energía libre de Gibbs varía proporcionalmente con la presión, tal como se muestra en la Ecuación (2.4).

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (2.4)$$

En la Ecuación (2.5) se integra la expresión de la Ecuación (2.4) entre la presión inicial estándar p_o considerada como 1 bar y una presión final p . Se expresa a la energía libre de Gibbs evaluada en la presión inicial como energía libre de Gibbs estándar G° .

$$\begin{aligned} \int dG &= \int_{p_o}^p V dp \\ G_T &= G^\circ_T + \int_{p_o}^p V dp \end{aligned} \quad (2.5)$$

Se considera idealidad de los gases para las especies gaseosas presentes en la SOFC, de manera que el volumen es reescrito en función de la ecuación de estado para los gases ideales $V = \frac{nRT}{p}$. También, se define la energía libre de Gibbs molar como potencial químico μ , lo que se aprecia en la Ecuación (2.6).

$$\begin{aligned} G_T &= G^\circ_T + \int_{p_o}^p \frac{nRT}{p} dp \\ \underbrace{\frac{G_T}{n}}_{\mu} &= \underbrace{\frac{G^\circ_T}{n}}_{\mu^\circ} + RT \ln(p) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Cuando se tiene una mezcla de especies, las propiedades termodinámicas de esta se ven afectadas por las fuerzas que actúan entre las moléculas. De esta manera, un cambio en la composición de las especies en la mezcla genera un cambio en la energía libre de Gibbs del mismo. Este cambio, para una temperatura y presión dada y para N componentes, se muestra en la Ecuación (2.7), la que representa que el cambio de G en una mezcla viene dado por el cambio molar de cada especie ponderada por su aporte de potencial químico.

$$dG = \sum_{j=1}^N \mu_j dn_j \quad (2.7)$$

Para el caso que ocurra una reacción química, cierta cantidad de reactivos se consumen y otra cantidad de productos se generan, de manera que la composición de las especies en la mezcla varía en función del avance de reacción ξ . Así, para un cambio infinitesimal del avance de reacción $d\xi$ existe un cambio infinitesimal de reactivos y productos, por ello que el cambio de la energía de Gibbs presentado en la Ecuación (2.7) es expresado en función de $d\xi$ en la Ecuación (2.8).

$$dG = \sum_{j=1}^N (\mu_j) \cdot (\nu_j d\xi) = d\xi \sum_{j=1}^N \nu_j \mu_j \quad (2.8)$$

Luego, el cambio de la energía libre de Gibbs en función del avance de reacción se define como la diferencia de energía libre de Gibbs de reacción ($\Delta_r G$), como se aprecia en la Ecuación (2.9). Entonces, $\Delta_r G$ queda definida por la suma de los potenciales químicos de los productos menos la suma de los potenciales químicos de los reactivos¹. Cabe destacar que de aquí en adelante en el documento, el cambio de energía libre de Gibbs para una reacción química simplemente se expresará como ΔG , puesto que el contexto dará a entender que se trata de una reacción química.

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{j=1}^N \nu_j \mu_j \quad (2.9)$$

En cuanto a la espontaneidad de una reacción, se analiza nuevamente la segunda ley de la termodinámica, la que expresa la desigualdad $dS \geq \frac{dq}{T}$. A presión constante y solo con la existencia de un trabajo de expansión, se cumple que $dq = dH$. De esta manera, se tiene un criterio de espontaneidad dado por la Ecuación (2.10).

$$dS \geq \frac{dH}{T}$$

$$\underbrace{dH - TdS}_{dG_{T,P}} \leq 0 \quad (2.10)$$

Este criterio de espontaneidad expresa que el sentido de un cambio espontáneo es aquel en que disminuye la energía de Gibbs del sistema y, debido a esto, esta propiedad alcanza su valor mínimo para algún valor del avance de reacción ξ , que correspondería al equilibrio de la reacción. Así, se tienen los casos de espontaneidad para una reacción a temperatura y presión constante en términos de ΔG :

¹El signo negativo de los reactivos viene del coeficiente estequiométrico de la reacción en cuestión.

- Si $\Delta G < 0$, la reacción directa es espontánea.
- Si $\Delta G > 0$, la reacción inversa es espontánea.
- Si $\Delta G = 0$, la reacción se encuentra en equilibrio, es decir, cuando no existe una diferencia entre la suma de los potenciales químicos de productos y reactivos. Esta condición permite identificar la composición en equilibrio de la mezcla de especies involucradas en una reacción.

2.2. Equilibrio químico en gases

Para una reacción que contenga especies en fase gaseosa, suponiendo su comportamiento como gases ideales, se utiliza la expresión de potencial químico de la Ecuación (2.6) para expresar la diferencia de energía libre de reacción desarrollada en la Ecuación (2.9), tal como se muestra en la Ecuación (2.11).

$$\begin{aligned}\Delta G &= \sum_{j=1}^N \nu_j \mu_j = \sum_{j=1}^N \nu_j (\mu_j^\circ + RT \ln(p_j)) \\ \Delta G &= \underbrace{\sum_{j=1}^N \nu_j \mu_j^\circ}_{\Delta G^\circ} + RT \underbrace{\sum_{j=1}^N \ln(p_j^{\nu_j})}_{\ln(Q_p)}\end{aligned}\quad (2.11)$$

En la Ecuación (2.11), el término $\sum_{j=1}^N \nu_j \mu_j^\circ$ corresponde a la diferencia de energía libre de una reacción en condiciones estándar y se representa por ΔG° . Asimismo, se definió el cociente de reacción para gases como la razón $Q_p = \prod_{j=1}^N p_j^{\nu_j}$. El estado estándar de una sustancia se expresa con el superíndice $^\circ$. Para un gas, el estado estándar es el gas (hipotético) puro con comportamiento de gas ideal a 1 bar de presión y a la temperatura de interés.

Como se explicó con anterioridad, en el equilibrio de la reacción se cumple que $\Delta G = 0$, tal como se aprecia en la Ecuación (2.12). En esta expresión se utilizó K_p en lugar de Q_p , ya que la primera hace referencia a las presiones parciales de las especies gaseosas en el equilibrio, es decir, $K_p = \prod_{j=1}^N (p_j^{\nu_j})|_{\text{eq}}$. Por este motivo, K_p se denomina constante de equilibrio en términos de presiones parciales.

$$\begin{aligned}0 &= \Delta G^\circ + RT \ln(K_p) \\ -\Delta G^\circ &= RT \ln(K_p)\end{aligned}\quad (2.12)$$

La relación que se muestra en la Ecuación (2.12) permite predecir la constante de equilibrio K_p de cualquier reacción a través de datos termodinámicos y, por ende, posibilita conocer la composición de una mezcla en el equilibrio de su reacción. Esta relación se materializa mediante la expresión del cambio de energía libre de Gibbs para una presión y temperatura

dada $dG_{T,P} = dH - TdS$, cuya forma integrada se muestra en la Ecuación (2.13) y en la Ecuación (2.14) para condiciones estándar.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.13)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.14)$$

Si se reemplaza esta última expresión en la Ecuación (2.12), se tiene la conexión explícita entre datos termodinámicos y la constante de equilibrio, como se observa en la Ecuación (2.15).

$$-\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ = RT\ln(K_p) \quad (2.15)$$

En cuanto al sentido en el que ocurre una reacción, este puede ser predicho mediante la comparación de la constante de equilibrio K_p y el coeficiente de reacción Q_p evaluado en las condiciones iniciales. Existen tres escenarios posibles:

- Si $Q_p < K_p$, el cambio neto tiene lugar en el sentido directo de la reacción. Así, existe una generación de productos que incrementa el numerador de la razón de Q_p .
- Si $Q_p > K_p$, el cambio neto tiene lugar en el sentido inverso de la reacción. Así, existe un consumo de productos (o generación de reactivos) que disminuye el valor de la razón de Q_p .
- Si $Q_p = K_p$, la reacción está en equilibrio.

2.2.1. Cambio de entalpía de reacción

La variación de la entalpía con la temperatura para una presión constante se denomina calor específico a presión constante, como se aprecia en la Ecuación (2.16). De modo que, para el calentamiento de una especie j desde una temperatura T_0 a una T , se integra la ecuación anterior entre estos dos puntos. En la Ecuación (2.17) se muestra el cambio de entalpía para una especie asociada a una reacción, recordando que se utiliza el signo ° puesto que se consideran condiciones estándar para la especie en cuestión.

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (2.16)$$

$$\Delta H^\circ_j = \int_{T_0}^T C_{p,j}(T) dT \quad (2.17)$$

Para el cambio de entalpía en una sustancia, se utiliza la entalpía de formación estándar que corresponde a la variación de entalpía de la especie debido a su formación a partir de sus

elementos en estado estándar en sus formas de referencia². La temperatura de referencia se le denomina T_{ref} y, debido a que normalmente estos valores se tabulan para una temperatura de 298,15 K, se considera $T_{\text{ref}} = 298,15$ K. De esta manera, en la Ecuación (2.18) se muestra una nueva expresión para el cambio de entalpía de una especie.

$$\Delta H_j^\circ = \Delta_f H_{j,T_{\text{ref}}}^\circ + \int_{T_{\text{ref}}}^T C_{p,j}(T) dT \quad (2.18)$$

Si debido al aumento de temperatura ocurre un cambio de estado en la especie, existe un cambio de entalpía que acompaña al cambio de estado físico, denominado entalpía estándar de transición. Este cambio de entalpía es particular para cada especie y ocurre a una temperatura de transición T_{trs} . Además, para este nuevo estado de la materia de la especie hay un cambio para el valor del C_p . Así, en la Ecuación (2.19) se presenta la nueva expresión para el cambio de entalpía de la especie j .

$$\Delta H_j^\circ = \Delta_f H_{j,T_{\text{ref}}}^\circ + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{trs},j}} C_{p,j}^{(\text{fase } 1)}(T) dT + \Delta H_{\text{trs},j}^\circ + \int_{T_{\text{trs},j}}^T C_{p,j}^{(\text{fase } 2)}(T) dT \quad (2.19)$$

Así, se expresa el cambio de entalpía de una reacción, ya que se conoce el cambio de entalpía de cada especie involucrada. Como se aprecia en la Ecuación (2.20), el cambio de entalpía de una reacción corresponde a la diferencia entre los cambios de entalpía de los productos y de los reactivos.

$$\Delta H^\circ = \sum_j (\nu_j \Delta H_j^\circ)|_{\text{productos}} - \sum_j (\nu_j \Delta H_j^\circ)|_{\text{reactivos}} \quad (2.20)$$

2.2.2. Cambio de entropía de reacción

Como se mencionó con anterioridad, para el caso de un proceso reversible, se tiene la igualdad $\delta q_{\text{rev}} = T dS$. En la Ecuación (2.21) se integra esta expresión para el calentamiento de una especie j desde una temperatura T_0 a una T .

$$\Delta S_j^\circ = \int_{T_0}^T \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad (2.21)$$

A partir de la definición de capacidad calorífica (Ecuación (2.16)) se tiene que $dH = C_p dT$. Luego, debido a que un incremento en entalpía se puede igualar a la energía suministrada como calor a presión constante, se tiene que $\delta q_{\text{rev}} = C_p dT$, como se observa en la Ecuación (2.22).

²La forma de referencia de un elemento corresponde a la forma más estable de este a 1 bar y una temperatura dada.

$$\Delta S_j^\circ = \int_{T_0}^T \frac{C_{p,j}(T)dT}{T} \quad (2.22)$$

De manera similar que para la entalpía, existen variaciones de entalpía tabuladas para temperaturas de referencia T_{ref} , la que habitualmente corresponde a 298,15 K. Por otro lado, si se produce un cambio de fase, se tiene que $\Delta S_{\text{trs}} = \frac{q_{\text{rev, trs}}}{T_{\text{trs}}}$, pero, ya que un incremento de entalpía es igual al calor suministrado a presión constante, la expresión cambia a $\Delta S_{\text{trs}} = \frac{\Delta H_{\text{trs}}}{T_{\text{trs}}}$. Así, en la Ecuación (2.23) se muestra la nueva expresión para el cambio de entropía para la especie j .

$$\Delta S_j^\circ = \Delta S_{j, T_{\text{ref}}}^\circ + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{trs},j}} \frac{C_{p,j}^{(\text{fase } 1)}(T)dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{trs},j}^\circ}{T_{\text{trs},j}} + \int_{T_{\text{trs},j}}^T \frac{C_{p,j}^{(\text{fase } 2)}(T)dT}{T} \quad (2.23)$$

De este modo, se expresa el cambio de entropía de una reacción, ya que se conoce el cambio de esta propiedad para cada especie involucrada. Como se aprecia en la Ecuación (2.24), el cambio de entropía de una reacción corresponde a la diferencia entre los cambios de entropía de los productos y de los reactivos.

$$\Delta S^\circ = \sum_j (\nu_j \Delta S_j^\circ)|_{\text{productos}} - \sum_j (\nu_j \Delta S_j^\circ)|_{\text{reactivos}} \quad (2.24)$$

2.3. Corrección de la idealidad de los gases

En la Ecuación (2.6), la energía libre de Gibbs para una especie se describe en función de una presión parcial, ya que se supone una especie gaseosa con comportamiento de gas ideal. Lo correcto sería utilizar la actividad de dicha especie. De manera general, la actividad de una especie en fase gaseosa o acuosa, corresponde a la concentración efectiva de esta en la mezcla y es un valor adimensional, tal como se expresa en la Ecuación (2.25).

$$a = \frac{\text{Concentración efectiva de una sustancia en el sistema}}{\text{Concentración efectiva de esa sustancia en un estado de referencia estándar}} \quad (2.25)$$

Cuando no se tienen condiciones ideales, todas las desviaciones de la idealidad se agrupan en un factor de corrección denominado *coeficiente de actividad* γ . Así, en la Ecuación (2.26) se muestra la actividad de un gas j , la que queda en función de la presión parcial de este, considerando una presión de referencia p° de 1 bar. Para el caso de un soluto, su actividad es función de la concentración molar de la especie, contando con una concentración de referencia de 1 M. Para sólidos y líquidos puros, su actividad es igual a la unidad.

$$a = \gamma \frac{p}{p^\circ} = \gamma p \quad (2.26)$$

La propiedad denominada *fugacidad* f considera los efectos de las imperfecciones de un gas real, de manera que la actividad de una especie gaseosa es representada por esta propiedad. Para la fugacidad, el coeficiente de actividad se denomina *coeficiente de fugacidad* ϕ , por tanto, para una especie gaseosa, se tiene la relación de la Ecuación (2.27).

$$f = \phi p \quad (2.27)$$

Como se muestra en la Ecuación (2.28), el coeficiente de fugacidad es función del factor de compresibilidad Z de un gas.

$$\ln \phi = \int_0^p \frac{Z - 1}{p} dp \quad (2.28)$$

El factor de compresibilidad representa el alejamiento de la versión idealizada de un gas debido a desviaciones que obedecen a las interacciones entre las moléculas del gas real y se expresa como la razón entre el volumen molar del gas real y el volumen molar del gas ideal $Z = \frac{V_m}{V_m^*}$. Estas desviaciones se deben a fuerzas atractivas entre moléculas que provocan la compresión del gas, lo que se da a presiones moderadas, donde las partículas distan entre sí en unos cuantos diámetros de moléculas, y a fuerzas repulsivas que generan una expansión del mismo, lo que ocurre a presiones altas, donde la separación entre moléculas es pequeña. Solamente a presiones muy bajas, que tienden a cero, los gases se comportan cerca de la perfección de un gas ideal.

2.4. Voltaje de celda

Como se aprecia en la Ecuación (2.29), el voltaje de operación de una celda de combustible a una densidad de corriente j se expresa como la diferencia entre el voltaje de equilibrio y las pérdidas de tensión debido a las cinéticas de las reacciones electroquímicas (η_{act}), al transporte de las especies (η_{conc}) y a la resistencia al paso de cargas (η_{ohm}).

$$\Delta E_{celda}(j) = \Delta E_N - \eta_{act,an}(j) - \eta_{act,ca}(j) - \eta_{conc,an}(j) - \eta_{conc,ca}(j) - \eta_{ohm}(j) \quad (2.29)$$

En esta ecuación ΔE_N hace referencia al voltaje de equilibrio; $\eta_{act,an}$ y $\eta_{act,ca}$ es el sobrepotencial de activación para el ánodo y cátodo, respectivamente; $\eta_{conc,an}$ y $\eta_{conc,ca}$ es el sobrepotencial de concentración para el ánodo y cátodo, respectivamente; y η_{ohm} corresponde a las pérdidas óhmicas.

2.4.1. Voltaje de equilibrio

Una celda electroquímica es capaz de producir electricidad como resultado de reacciones químicas. Si estas reacciones son espontáneas, la celda se denomina celda galvánica, como es el caso de las celdas de combustible. Cuando estas reacciones transcurren, la celda realiza un trabajo eléctrico máximo que se define en la Ecuación (2.30) como el voltaje de equilibrio multiplicado por el número de electrones transferidos entre los electrodos y la carga eléctrica por mol de electrones (constante de Faraday).

$$w_{elec} = zF\Delta E_N \quad (2.30)$$

Por otro lado, la cantidad máxima de trabajo que se puede extraer de un proceso químico corresponde a la energía libre de Gibbs ($-\Delta G$), ya que esta expresión reúne la cantidad de energía disponible para realizar un trabajo en los alrededores ($-\Delta H$) ajustada a la energía necesaria para producir el cambio entrópico en el sistema ($-\Delta S$). De esta manera, se cumple que para una temperatura y presión dada, $w_{elec} = -\Delta G$. Así, se obtiene una expresión que relaciona el cambio de energía libre de Gibbs con el voltaje de equilibrio de la celda, como se aprecia en la Ecuación (2.31). Si se opera en condiciones estándar, la expresión relaciona el cambio de energía libre estándar con el voltaje estándar o reversible ΔE_N° , como se muestra en la Ecuación (2.32). De aquí en adelante en el documento, se expresará el voltaje reversible de la celda como ΔE_{rev} .

$$\Delta G = -zF\Delta E_N \quad (2.31)$$

$$\Delta G^\circ = -zF\Delta E_N^\circ \quad (2.32)$$

Si se reemplazan las Ecuaciones (2.31) y (2.32) en la expresión obtenida con anterioridad para el cambio de energía libre para una reacción (Ecuación (2.11)), se tiene una relación para el voltaje de equilibrio en función de las actividades de las especies involucradas en la reacción, tal como se aprecia en la Ecuación (2.33). Esta ecuación se denomina Ecuación de Nernst.

$$\begin{aligned} -zF\Delta E_N &= -zF\Delta E_{rev} + RT\ln(Q_p) \\ \Delta E_N &= \Delta E_{rev} - \frac{RT}{zF}\ln(Q_p) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Capítulo 3

Estado del arte: Modelos de voltaje de equilibrio en SOFCs

El voltaje de equilibrio de una SOFC se define según la Ecuación de Nernst presentada en la Ecuación (2.33). Si se alimenta un combustible carbonáceo a la celda, diferentes reacciones electroquímicas pueden definir la Ecuación de Nernst [15]. En particular, si al ánodo ingresa gas de síntesis, no queda claro cuál de las reacciones electroquímicas que ocurren (Ecuación (1.1) y Ecuación (1.2)) sería la que define el voltaje de equilibrio de la SOFC.

Es por lo anterior que en este capítulo se revisan tres modelos desarrollados en literatura que buscan predecir el voltaje de equilibrio de una SOFC cuando es alimentada con gas de síntesis en la cámara anódica. Cabe notar que los tres modelos aquí presentados son semi-empíricos, ya que se basan en realizar un ajuste de parámetros con datos experimentales OCVs (*open circuit voltages*, por sus siglas en inglés) para así predecir el voltaje de equilibrio de la celda.

3.1. Modelo con fuga de aire anódica

Este modelo es el más ampliamente utilizado por estudios que buscan predecir las curvas de polarización de una SOFC alimentada con gas de síntesis [7, 11, 15, 16]. En estos estudios se suponen condiciones reversibles en la celda, por ende las reacciones electroquímicas se asumen en equilibrio en todo momento, es decir, se supone que la cinética de estas reacciones son infinitesimalmente rápidas. Luego, todas las semirreacciones electroquímicas que se dan en el ánodo se encuentran en equilibrio parcial. Bajo este escenario, cada reacción electroquímica conduce al mismo valor de voltaje de equilibrio [15].

Así, comúnmente se utiliza la “reacción electroquímica” global: $O_2(a) \rightleftharpoons O_2(c)$, resultando en una expresión de voltaje de equilibrio como se muestra en la Ecuación (3.1) [15].

$$\Delta E_N = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\sqrt{p_{O_2,c}}}{\sqrt{p_{O_2,a}}} \right) \quad (3.1)$$

En la Ecuación (3.1), $p_{O_2,c}$ y $p_{O_2,a}$ son las presiones parciales en el equilibrio en los canales catódico y anódico, respectivamente. Por un lado, la presión parcial del oxígeno gaseoso en el cátodo corresponde simplemente a la fracción que ingresa de este, es decir, $p_{O_2,c} = 0,21 \cdot P$ si se alimenta aire o $p_{O_2,c} = 1 \cdot P$ si ingresa oxígeno puro. Por otro lado, este tipo de modelo posee como variable de entrada OCVs experimentales, ya que el procedimiento para predecir el voltaje de equilibrio de la SOFC consiste en variar la composición del gas de síntesis que ingresa al ánodo, ajustando el valor de la presión parcial de oxígeno gaseoso anódico a estos valores OCVs. Típicamente, entre un 20 a 30 % de fuga de aire por volumen relativo al flujo de gas de síntesis es necesario para que el valor del voltaje de equilibrio del modelo se ajuste a los datos OCVs. Esta elevada fuga de aire necesaria en el ánodo indica que es posible que existan otros factores a la fuga de aire que no son tomados en cuenta por el modelo, como pueden ser cambios morfológicos [7].

Cabe mencionar que si cambian los parámetros de temperatura de operación de la celda o la composición del gas de síntesis, se tiene que volver a ajustar el valor de $p_{O_2,a}$ a los nuevos valores OCVs experimentales obtenidos para estas nuevas condiciones.

3.2. Modelo en función de la composición del gas de síntesis de entrada

Baldinelli, A., et al. (2015) predicen el valor del voltaje de equilibrio según la composición del gas de síntesis que entra al ánodo de una SOFC mediante el ajuste de dos parámetros de una función que depende del grado de disolución del gas de síntesis. El grado de disolución del combustible se define como la suma de las fracciones molares de CO_2 y N_2 que componen al gas, tal como se observa en la Ecuación (3.2).

$$\Delta E_N = m(x_{CO_2} + x_{N_2})^x(1 - x_{CO_2})^y + q \quad (3.2)$$

Los parámetros m , x , y y q de la expresión del voltaje de equilibrio se ajustan según cinco OCVs obtenidos experimentales para cinco composiciones diferentes de gas de síntesis alimentado al ánodo de una SOFC. El ajuste logra un RECM (raíz del error cuadrático medio) global menor al 2 %. Este modelo se corrobora con un dato experimental OCV externo al estudio, obteniendo un RECM del 0,61 % [17].

De esta manera, el modelo predice el voltaje de equilibrio de una SOFC alimentada con gas de síntesis diluido en gas nitrógeno para una temperatura fija. Si la temperatura de operación de la celda cambia, es necesario volver a ajustar los parámetros mencionados a otros valores OCVs obtenidos experimentalmente a la temperatura en cuestión.

3.3. Modelo en función de la temperatura de operación

Bravo, D. (2020) expresa el voltaje de equilibrio de una SOFC alimentada con gas de síntesis teniendo en cuenta las presiones parciales de las especies gaseosas involucradas en las dos reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en la celda cuando esta es alimentada con gas de síntesis, es decir, la que involucra la oxidación de H_2 y CO . Esta expresión se muestra en la Ecuación (3.3) y se observan los parámetros S_{H_2} y S_{CO} , los que hacen referencia a la selectividad que poseen los sitios TPB en el ánodo para oxidar H_2 y CO , respectivamente [18].

Por su parte, el voltaje reversible también depende de la selectividad para cada reacción de electrooxidación. Como se observa en la Ecuación (3.4), el voltaje reversible de la celda se define por la ponderación del voltaje reversible de cada reacción electroquímica con su respectiva selectividad [18].

$$\Delta E_{N,T} = \Delta E_{rev,T} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{(p_{H_2}^{bulk})^{S_{H_2}} (p_{CO}^{bulk})^{S_{CO}} \sqrt{(p_{O_2}^{bulk})}}{(p_{H_2O}^{bulk})^{S_{H_2}} (p_{CO_2}^{bulk})^{S_{CO}}} \right) \quad (3.3)$$

$$\Delta E_{rev,T} = S_{H_2} \Delta E_{rev,T}^{H_2} + S_{CO} \Delta E_{rev,T}^{CO} \quad (3.4)$$

En este modelo se supone que las selectividades siguen un comportamiento de tipo Arrhenius con respecto a la temperatura. Para determinar los valores de los parámetros de Arrhenius se realiza un ajuste de parámetros con valores OCVs experimentales a diferentes temperaturas. Así, se tiene un modelo que predice el voltaje de equilibrio de una SOFC para cualquier temperatura.

Cabe destacar que este modelo toma como variable de entrada la temperatura, pero no la composición del gas de síntesis que alimenta al ánodo, es decir, cada composición del combustible necesita que se realice un ajuste de parámetros para obtener las selectividades de las reacciones electroquímicas para dicha composición de entrada.

Capítulo 4

Metodología

En este capítulo se presentan los modelos matemáticos propuestos para determinar las presiones de equilibrio de la WGSR que ocurre en la superficie del ánodo de la SOFC para distintas composiciones de gas de síntesis de alimentación a la celda. Luego, estas presiones de equilibrio son utilizadas para definir el valor del voltaje de equilibrio de la celda.

4.1. Presiones de equilibrio

Primeramente, la WGSR se considera en equilibrio, ya que se supone que el tiempo necesario para que la celda alcance el equilibrio de su voltaje es el suficiente para que la WGSR también lo alcance. Este hecho se vislumbra en el proceso experimental para obtener las curvas de polarización de una celda de combustible, en donde antes de caracterizar las curvas de voltaje-corriente del dispositivo, se asegura que el voltaje de la celda alcance el equilibrio para un flujo de combustible dado, obteniendo el voltaje de circuito abierto que se condice con el voltaje de Nernst que alcanza la celda. En específico, para obtener este voltaje de circuito abierto, se requiere que todas las irreversibilidades internas que se dan en la celda sean mínimas. Las principales irreversibilidades que ocurren en una celda de combustible corresponden a los sobrepotenciales mencionados en la Ecuación (2.29), los que escalan con la densidad de corriente [15]. De este modo, el proceso consiste en utilizar una pequeña corriente para cargar y descargar la celda, generando una salida de voltaje aproximadamente igual al voltaje de circuito abierto del dispositivo, proceso que habitualmente tarda horas [19]. De manera tal que se supone prudente asegurar que la WGSR que acompaña a las reacciones electroquímicas ha alcanzado también su equilibrio transcurrido este tiempo.

Así, se calculó la constante de equilibrio de la WGSR para la temperatura de operación de la celda a través de la Ecuación (2.12), en donde se observa que la constante de equilibrio queda en función de la diferencia de energía libre estándar de la reacción. A su vez, la ΔG° se obtuvo a partir de la Ecuación (2.14), es decir, a partir de los cambios estándar de entalpía y entropía que se llevan a cabo con la reacción, los que fueron desarrollados en la Secciones 2.2.1 y 2.2.2, respectivamente.

En el Anexo A.1 se detalla el código desarrollado en el *software* MATLAB para obtener la constante de equilibrio de la reacción a partir de los datos termodinámicos de las especies involucradas en la WGSR. Esta información se encuentra tabulada en el Anexo B.

Una vez calculada la constante de equilibrio para un rango de temperaturas de operación de la celda, se siguió un procedimiento para obtener las presiones parciales de equilibrio de las especies gaseosas en el gas de síntesis que alimenta a la celda de combustible. En la Figura 4.1 se detalla este procedimiento y en el Anexo A.2 se presenta el código utilizado para obtener estas presiones de equilibrio.

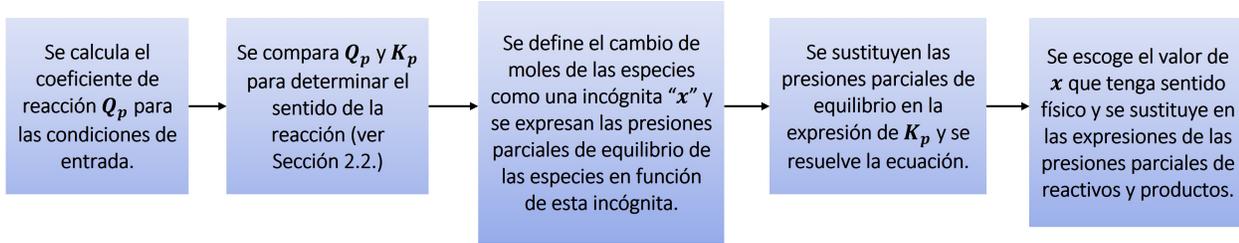


Figura 4.1: Procedimiento para obtener las presiones de equilibrio para la WGSR.

De esta manera, se obtuvieron las presiones parciales de las especies gaseosas que finalmente observa la interfaz ánodo/electrolito de la celda. Con estas presiones parciales se determinó la diferencia de potenciales de Nernst entre los electrodos de la celda y, por lo tanto, el voltaje de equilibrio de la SOFC, que corresponde al primer término que define el voltaje de celda de la SOFC, expresado en la Ecuación (2.29).

4.2. Voltaje de equilibrio

Como se explicó en la Sección 1, se llevan a cabo dos reacciones electroquímicas en la SOFC alimentada con gas de síntesis, una corresponde a la oxidación de H_2 (ver Ecuación (1.1)) y la otra a la oxidación de CO (ver Ecuación (1.2)). Los dos voltajes de equilibrio derivados de las oxidaciones electroquímicas de H_2 y CO se obtuvieron a través de la Ecuación (2.33), conocida como la Ecuación de Nernst $\Delta E_N = \Delta E_{rev} - \frac{RT}{zF} \ln(Q)$. La Ecuación de Nernst para la reacción electroquímica que involucra al H_2 se muestra en la Ecuación (4.1), mientras que en la que participa el CO se enseña en la Ecuación (4.2).

$$\Delta E_N^{H_2} = \Delta E_{rev}^{H_2} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{p_{H_2,bulk} \sqrt{p_{O_2,bulk}}}{p_{H_2O,bulk}} \right) \quad (4.1)$$

$$\Delta E_N^{CO} = \Delta E_{rev}^{CO} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{p_{CO,bulk} \sqrt{p_{O_2,bulk}}}{p_{CO_2,bulk}} \right) \quad (4.2)$$

El primer término de la Ecuación de Nernst corresponde al voltaje reversible y es función de la diferencia de energía libre estándar de la reacción electroquímica correspondiente, tal

como se presentó en la Ecuación (2.32). Para conocer la diferencia de energía libre de estas reacciones se utilizó nuevamente la Ecuación (2.14), es decir, a partir de los cambios estándar de entalpía y entropía que se llevan a cabo con las reacciones. De esta manera, el voltaje reversible representa el voltaje de la SOFC para un estado estándar y es dependiente de la temperatura, ya que el cambio de energía libre para un estado estándar es dependiente solamente de este parámetro [20]. El código utilizado para calcular los voltajes reversibles debido a la oxidación de H₂ y de CO se muestra en el Anexo A.3.

El segundo término de la Ecuación de Nernst es función del cociente de reacción electroquímica, definido por las presiones de equilibrio de la WGSR, que corresponden a las presiones en el *bulk* que finalmente observa la interfaz ánodo/electrolito. Los electrones transferidos z por ambas reacciones electroquímicas son los mismos y corresponden a 2 electrones por mol oxidado de H₂ o de CO, como se observa en las Ecuaciones (1.4) y (1.5), respectivamente.

Los voltajes de equilibrio presentados en las Ecuaciones (4.1) y (4.2) resultan ser equivalentes, por este motivo el voltaje de equilibrio de la celda corresponde a cualquiera de las Ecuaciones de Nernst presentadas. Esta igualdad entre los voltajes se debe, básicamente, a que la diferencia de energía libre para la reacción de la WGSR es equivalente a la resta entre las diferencias de energías libres de las reacciones electroquímicas de CO y de H₂. En la Ecuación (4.3) se desarrolla la diferencia de energía libre de la WGSR según lo definido en la Ecuación (2.9), es decir, como la suma de los cambios de energía libre de los productos menos la suma de la de los reactivos.

$$\Delta G^{WGSR} = \Delta G_{CO_2} + \Delta G_{H_2} - (\Delta G_{CO} + \Delta G_{H_2O}) \quad (4.3)$$

A continuación, se utiliza el supuesto de que la WGSR se encuentra en equilibrio, lo que, según lo explicado en la Sección 2.1, implica que la diferencia de energía libre de esta reacción es nula, tal como se expresa en la Ecuación (4.4).

$$\begin{aligned} \Delta G^{WGSR} &= 0 \\ \Rightarrow \Delta G_{CO_2} + \Delta G_{H_2} - (\Delta G_{CO} + \Delta G_{H_2O}) &= 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Posteriormente, se suma y se resta la diferencia de energía libre de la especie gaseosa de oxígeno y se reordenan los términos de manera tal que se obtienen las diferencias de energía libres de las reacciones electroquímicas de oxidación de H₂ y CO, como se puede apreciar en la Ecuación (4.5).

$$\begin{aligned} \Delta G_{CO_2} + \Delta G_{H_2} - (\Delta G_{CO} + \Delta G_{H_2O}) - \frac{1}{2}\Delta G_{O_2} + \frac{1}{2}\Delta G_{O_2} &= 0 \\ (\Delta G_{CO_2} - \Delta G_{CO} - \frac{1}{2}\Delta G_{O_2}) + (\Delta G_{H_2} + \frac{1}{2}\Delta G_{O_2} - \Delta G_{H_2O}) &= 0 \\ \Delta G^{ox.CO} - \Delta G^{ox.H_2} &= 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

Finalmente, como se observa en la Ecuación (4.6), a ambos lados de la ecuación se divide por la constante de Faraday y el número de moles de electrones transferidos por mol de combustible oxidado, cuyo valor es 2 para ambas reacciones electroquímicas. De esta manera, se obtienen los voltajes de equilibrio de cada reacción, los que resultan iguales.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G^{ox.CO}}{zF} - \frac{\Delta G^{ox.H_2}}{zF} &= 0 \\ \Delta E_N^{CO} - \Delta E_N^{H_2} &= 0 \\ \Delta E_N^{CO} &= \Delta E_N^{H_2} \end{aligned} \quad (4.6)$$

En la Figura 4.2 se muestra un esquema de las semirreacciones de las dos reacciones electroquímicas que ocurren en la SOFC ubicadas en una tabla de potenciales de reducción. En esta figura se esquematizan las semirreacciones electroquímicas una vez la WGSR ha alcanzado el equilibrio químico, es decir, en el momento en que no existe una diferencia de potencial entre las semirreacciones que definen la WGSR, lo que es representado en la figura a través del posicionamiento de la electrooxidación de H₂ y CO en el mismo valor de potencial de reducción. De esta forma, el equilibrio de las semirreacciones de la WGSR implica que el voltaje de Nernst, representado a través de la ventana entre las electrooxidaciones de H₂ y CO y la electroreducción de O₂, es el mismo para las dos reacciones electroquímicas que ocurren en la SOFC.

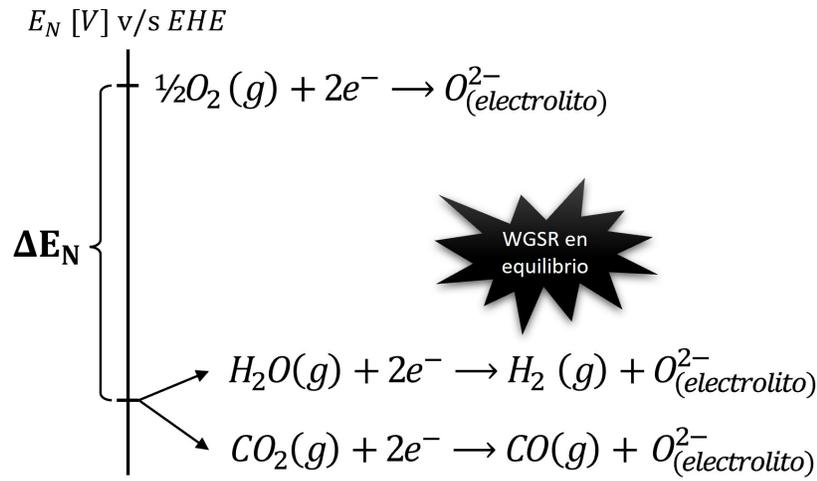


Figura 4.2: Tabla de potenciales de reducción con semirreacciones catódica y anódicas de reacciones electroquímicas que involucran a la electrooxidación de H₂ y CO en condiciones de equilibrio para la WGSR.

Capítulo 5

Resultados y discusiones

En esta sección se presenta el comportamiento del equilibrio de la WGSR con la temperatura de operación de la SOFC y cómo este equilibrio impacta en las presiones de equilibrio de las especies gaseosas involucradas en esta reacción heterogénea. También, se muestra el comportamiento del voltaje reversible de la SOFC con la temperatura de operación. Luego, se presenta la predicción del voltaje de equilibrio del modelo para diferentes temperaturas y composiciones de entrada del gas de síntesis.

Por último, se comparan las predicciones de voltaje de equilibrio del modelo con datos OCVs experimentales hallados en literatura. A continuación, se analizan las causas que explican los errores obtenidos por el modelo relativo a los valores OCVs.

5.1. Equilibrio de la WGSR

En la Figura 5.1 se muestra la diferencia de energía libre de Gibbs para la WGSR (ΔG^{WGSR}) en función de la temperatura, obtenida a través de la Ecuación (2.14), mientras que la constante de equilibrio termodinámico para esta reacción (K_p) en función de la temperatura se obtuvo a partir de la Ecuación (2.15), la que es presentada en la Figura 5.2.

En la Figura 5.1 se observa que a 1.187 K (914 °C) la ΔG^{WGSR} toma un valor positivo, lo que se condice al valor menor a 1 que tiene la K_p de esta reacción para dicha temperatura. Así, a esta temperatura la WGSR deja de ser espontánea y se comienza a promover la reacción inversa. La situación anterior ocurre para condiciones estándar respecto a las actividades de las especies involucradas, es decir, bajo la restricción de que todas las presiones parciales de los gases sean iguales a 1 bar. De esta manera, se comprueba que la WGSR es una reacción que se ve desfavorecida por temperaturas de operación crecientes debido a su condición de reacción exotérmica, como se puede observar en su diferencia de entalpía en la Ecuación (1.6).

La curva roja en la Figura 5.2 corresponde a un polinomio en función de la temperatura que ajusta la constante de equilibrio en un rango reportado de 600 a 2.000 K (327 a 1.727 °C), cuya expresión es $K_p = \exp(-2,4198 + 0,0003855 \cdot T + \frac{2,108,6}{T})$ [21]. A modo de comparación, para una temperatura de 600 K, la constante de equilibrio obtenida en el presente trabajo

sobrestima en un 40 % al valor obtenido por literatura, mientras que a temperaturas de operación mayores, esta diferencia disminuye. Esta comparación sirve para corroborar la bondad del modelo para obtener la constante de equilibrio de la reacción, pero cabe destacar que el polinomio obtenido por literatura que describe la K_p proviene de un ajuste de parámetros con datos experimentales y se desconoce su respectivo coeficiente de correlación.

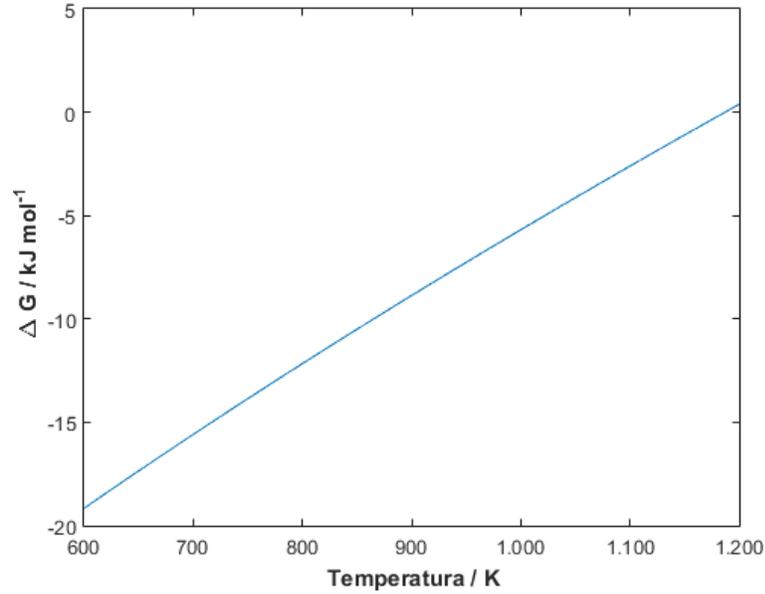


Figura 5.1: Diferencia de energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la WGSR.

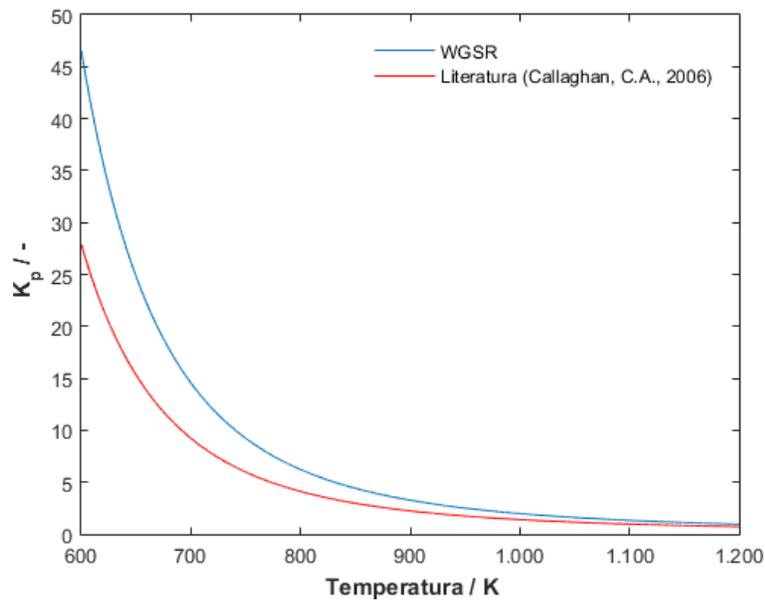


Figura 5.2: Constante de equilibrio en función de la temperatura para la WGSR.

5.2. Presiones de equilibrio para la WGSR

Las presiones de las especies en el seno del gas que llegan a la interfaz ánodo-electrolito se obtuvieron a través del procedimiento mostrado en la Figura 4.1. En la Figura 5.3 se muestran las presiones de equilibrio de las especies debido a la WGSR que tiene lugar a lo largo de la estructura porosa del ánodo. En estos gráficos, las presiones están en función de la temperatura de operación de la SOFC y de la composición de entrada de monóxido de carbono en el gas de síntesis. Se consideró una humedad de 3% para el gas y se supuso que este se alimentaba sin impurezas de dióxido de carbono u otra traza. Al fijar estos dos parámetros, un cambio en el CO de entrada del gas de síntesis implicaba un cambio en la entrada de H₂ para completar la composición del gas de síntesis alimentado al modelo.

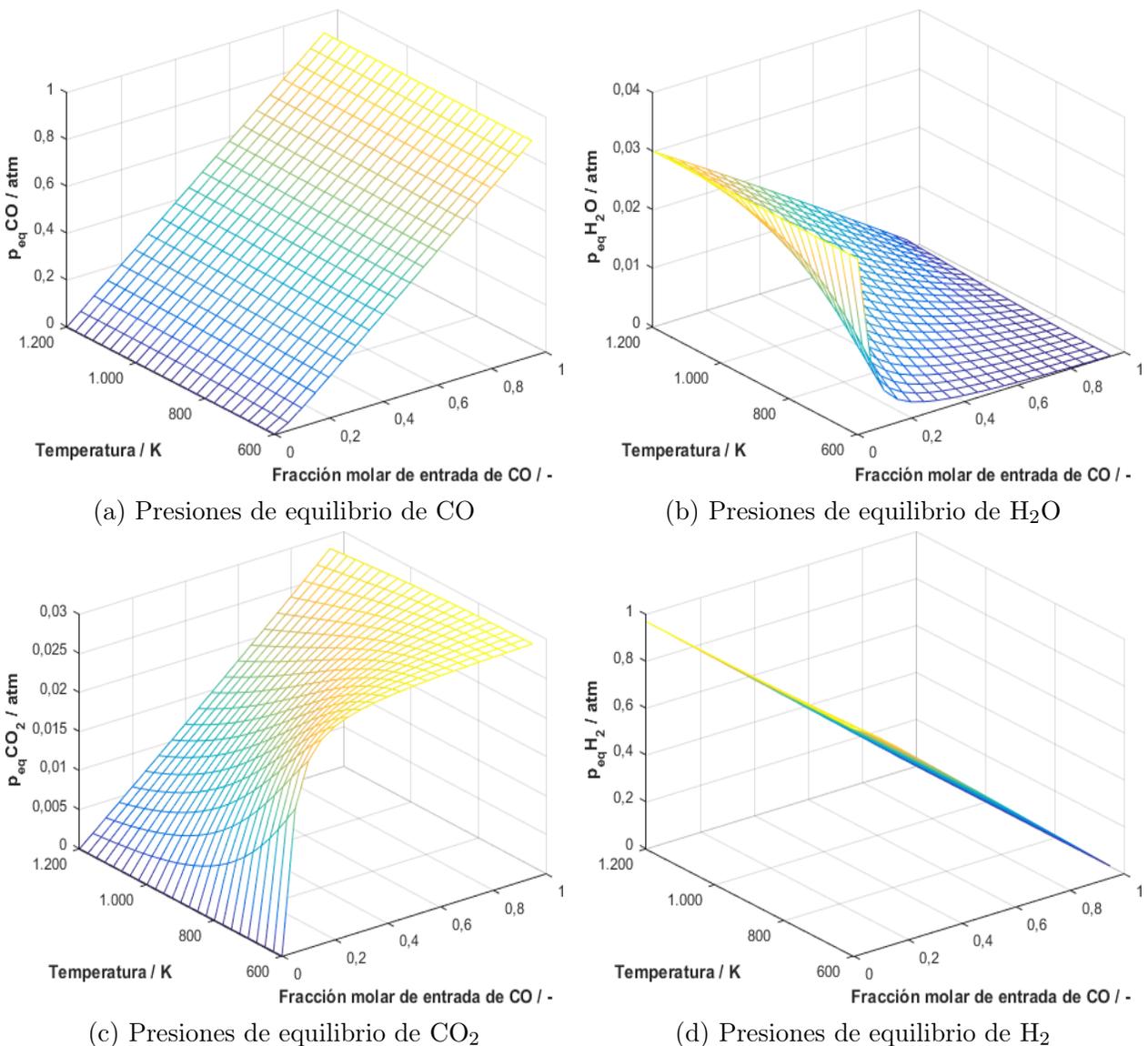


Figura 5.3: Presiones de equilibrio para las cuatro especies gaseosas involucradas en la WGSR en función de la composición de entrada de CO en el gas de síntesis y la temperatura de operación de la SOFC. En el gas de entrada se fijó una humedad del 3% y un 0% de CO₂.

En las Figuras 5.3b y 5.3c se observó un resultado esperado para el comportamiento de las presiones de H_2O y CO_2 en el equilibrio de la WGSR, respectivamente. En el caso del agua, las mayores presiones de equilibrio se tienen para temperaturas altas y concentraciones pequeñas de CO de entrada. Lo anterior se debe a que temperaturas elevadas promueven en menor medida la WGSR, lo que se refleja en una disminución de la constante de equilibrio (ver Figura 5.2) y de esta manera menos agua es consumida en el ánodo. Por otra parte, concentraciones pequeñas de CO en la entrada aumentan el valor del cociente de reacción Q_p (ver Ecuación (2.11)), implicando que el cambio neto de agua debido a la reacción sea menor o, incluso, que se lleve a cabo la WGSR inversa, generando más agua de la que ingresó en la alimentación. Para el caso del dióxido de carbono, y al contrario del agua, las mayores presiones de equilibrio se tienen para temperaturas bajas y concentraciones elevadas de CO de entrada. El comportamiento opuesto del CO_2 con el H_2O en el equilibrio se debe básicamente a que el primero es un producto de la reacción, mientras que el segundo es un reactivo.

El comportamiento de las presiones de CO y H_2 en el equilibrio de la WGSR se observan en las Figuras 5.3a y 5.3d, respectivamente. Para estos dos casos pareciese que no existe una dependencia clara de las presiones con la temperatura de operación. Sin embargo, esto se debe a que el grado de avance de la WGSR no es elevado debido a los pocos órdenes de magnitud (10^2 a 10^{-2}) de su constante de equilibrio en el rango de temperaturas de interés (ver Figura 5.2). Lo anterior, sumado a que las fracciones de entrada de CO y H_2 se hacen variar desde 0 a 1 en el modelo, es decir, desde el caso de alimentar monóxido de carbono puro hasta el caso de alimentar hidrógeno puro, implica que no se logra visibilizar un cambio entre las presiones de entrada y de equilibrio de estos dos gases.

Para visualizar el impacto de la temperatura en las presiones de equilibrio del CO y del H_2 , estas se graficaron en función de la temperatura para una composición de entrada de gas de síntesis fija, como se aprecia en la Figura 5.4. En esta figura se observa que para el rango de temperaturas estudiado, las presiones de CO van aumentando en el equilibrio de la WGSR a medida que incrementa la temperatura, ya que, como se mencionó en el párrafo anterior, existe una disminución en la constante de equilibrio, promoviendo en menor medida la WGSR. Para el hidrógeno ocurre la situación contraria, ya que esta especie se encuentra en la posición de los productos de la reacción.

Como se indicó en la Sección 1, el gas de síntesis proveniente de un gasificador acoplado a la SOFC puede contener de un 5 a un 15 % de dióxido de carbono. En el Anexo C se realiza un análisis de sensibilidad de las presiones de equilibrio para distintas fracciones molares de CO_2 en el gas de síntesis de entrada. En este apéndice se observó que la presencia de dióxido de carbono en la alimentación de la SOFC promueve la WGSR en su sentido inverso a partir de ciertas temperaturas de operación, generando así más CO que el que ingresa y consumiendo H_2 . En específico, mientras mayor sea la fracción molar de CO_2 en el gas de síntesis, menor será la temperatura de operación para la que comience a ocurrir la WGSR inversa.

En la Tabla 5.1 se resumen algunos resultados obtenidos a partir del análisis de sensibilidad anteriormente mencionado. En la tabla se muestran las presiones de equilibrio para cuatro composiciones de gas de síntesis en las que se va aumentando la fracción molar de entrada de CO_2 desde 0 a 15 %, con una entrada equimolar de CO y H_2 y una humedad constante de 3 %. Estas presiones, además, se presentan para tres temperaturas distintas.

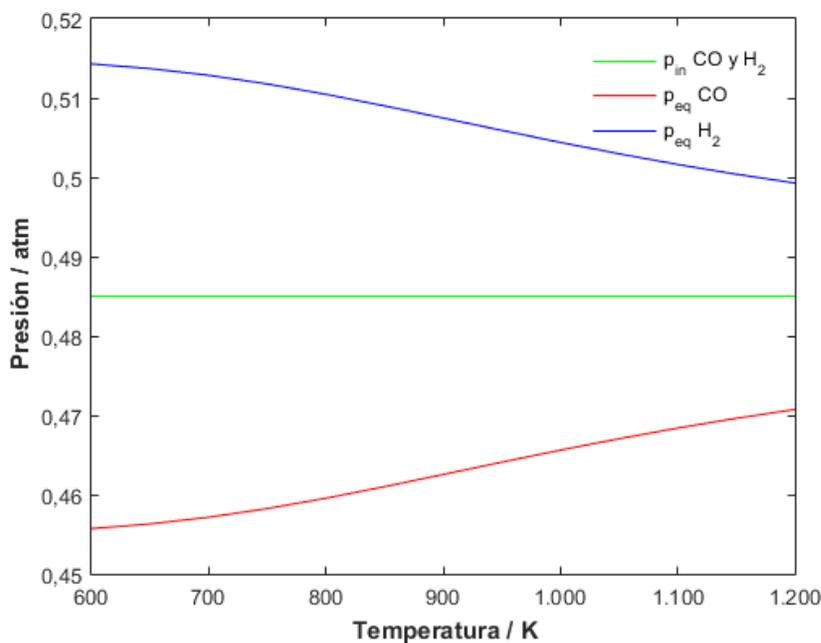


Figura 5.4: Presiones de equilibrio y entrada de CO y H₂ para una alimentación de gas de síntesis de: 48,5 % CO, 48,5 % H₂, 3 % H₂O y 0 % CO₂.

Tabla 5.1: Presiones de equilibrio para cuatro composiciones de gas de síntesis y tres temperaturas de operación. En amarillo se destacan las condiciones para las que ocurre la WGSR en sentido inverso.

Gas	Presión de entrada / atm	Presión de equilibrio / atm		
		600 K	900 K	1.200 K
CO	0,485	0,456	0,463	0,471
H ₂ O	0,03	0	0,008	0,016
CO ₂	0	0,293	0,022	0,142
H ₂	0,485	0,514	0,507	0,499
CO	0,46	0,432	0,45	0,47
H ₂ O	0,03	0,002	0,02	0,04
CO ₂	0,05	0,078	0,06	0,04
H ₂	0,46	0,488	0,47	0,45
CO	0,435	0,408	0,436	0,469
H ₂ O	0,03	0,003	0,031	0,062
CO ₂	0,1	0,127	0,099	0,068
H ₂	0,435	0,462	0,434	0,403
CO	0,41	0,384	0,421	0,461
H ₂ O	0,03	0,004	0,041	0,081
CO ₂	0,15	0,176	0,139	0,099
H ₂	0,41	0,436	0,399	0,359

De la Tabla 5.1 se observa que la composición del gas de síntesis de entrada y la temperatura de operación de la celda influyen en la dirección que tendrá la WGSR en el ánodo. Por un lado, la composición de entrada del gas define el coeficiente de reacción Q_p de la WGSR, mientras que la temperatura determina el valor de la constante de equilibrio K_p de dicha reacción. Así, la relación entre coeficiente de reacción y constante de equilibrio establece en qué dirección y con qué grado de avance se lleva a cabo la WGSR, tal como se explicó en el procedimiento de la Figura 4.1. En específico, las casillas coloreadas en amarillo de la Tabla 5.1 indican que para dichas condiciones ocurrió la WGSR inversa, es decir, señalan que para esa composición de gas de síntesis de entrada y para dicha temperatura, las presiones de equilibrio de CO y H₂O son mayores que las de la entrada y, por consiguiente, las presiones de equilibrio del CO₂ y H₂ son menores que en la alimentación.

La dirección que tenga la WGSR según las condiciones de operación tendrá directa relación con los voltajes de equilibrio que presente la SOFC, ya que las presiones de equilibrio de las especies gaseosas son las que se encuentran en el seno del gas en el ánodo, y de esta manera definirán el valor de la Ecuación de Nernst para las reacciones electroquímicas que ocurren en la celda.

5.3. Voltaje reversible

En la Figura 5.5 se muestran los voltajes reversibles para las reacciones electroquímicas que involucran al H₂ y al CO. Además, en el mismo gráfico se muestran los valores obtenidos en literatura para el voltaje reversible de la reacción electroquímica de oxidación de H₂ [20]. Según estos datos bibliográficos, se obtuvo un error relativo de un 7,1 % en relación al modelo planteado en este documento. Respecto al voltaje reversible de la reacción electroquímica que involucra al CO, no se hallaron datos en literatura para poder compararlos con los simulados por el modelo.

La diferencia entre los voltajes reversibles obtenidos en literatura y los simulados puede tener origen en los datos termodinámicos utilizados para construir las series de potencia que definen a los calores específicos de las especies gaseosas que participan en las reacciones heterogénea y electroquímicas de la celda (ver Anexo B).

Como se puede observar en las curvas de la Figura 5.5, desde los 600 a los 1.187 K (327 a 914 °C) el voltaje reversible para la reacción electroquímica que involucra al monóxido de carbono es mayor que el del hidrógeno. Esto se debe netamente a que el cambio de energía libre de Gibbs de la redox de CO consigue generar un mayor trabajo eléctrico por cada mol de electrones transferidos, lo que se traduce finalmente en una mayor diferencia de potencial. Luego, para temperaturas mayores a los 1.187 K, la redox de H₂ genera un voltaje reversible mayor que la redox de CO, es decir, la situación se invierte, ya que ahora la reacción electroquímica que involucra al hidrógeno genera un mayor trabajo eléctrico.

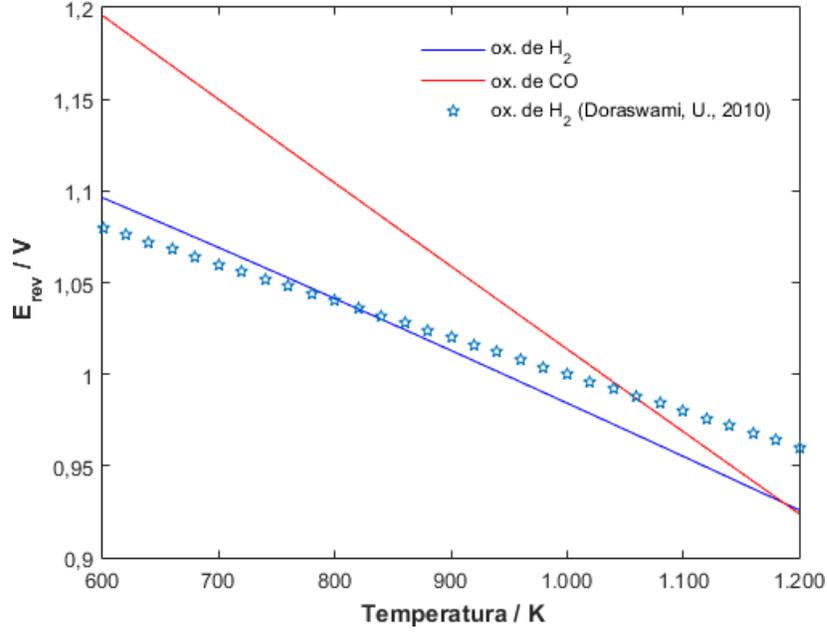


Figura 5.5: Las curvas corresponden a la variación de los voltajes reversibles para las dos reacciones electroquímicas estudiadas en función de la temperatura de operación de la celda. Las estrellas son la función del voltaje reversible para la redox con H₂ encontrada en literatura [20].

Si se comparan las Figuras 5.1 y 5.5, se nota que la temperatura de 1.187 K para la que la WGSR llega al equilibrio en condiciones estándar ($\Delta G^{\text{WGSR}} = 0$) corresponde a la misma temperatura para la que los voltajes reversibles de las dos reacciones electroquímicas son equivalentes. Esto se debe a que la diferencia de energía libre de la WGSR corresponde a la resta entre las energías libres de la reacción electroquímica que involucra al CO y al H₂ ($\Delta G^{\text{WGSR}} = \Delta G^{\text{ox.CO}} - \Delta G^{\text{ox.H}_2}$), tal como se explicó en la Sección 4.2. Es más, si se sigue desarrollando esta relación entre las diferencias de energías libres entre la WGSR y las reacciones electroquímicas a partir de la Ecuación (4.6) se obtiene una relación directa entre los voltajes reversible de las reacciones electroquímicas y la constante de equilibrio de la WGSR.

Primeramente, se parte por la igualdad de la diferencia de los voltajes de Nernst de las reacciones electroquímicas expresada en la Ecuación (4.6). Cada Ecuación de Nernst es desarrollada en función de sus voltajes reversibles y las presiones de las especies correspondientes en el seno del gas, tal como se aprecia en la Ecuación (5.1).

$$\Delta E_N^{\text{CO}} - \Delta E_N^{\text{H}_2} = 0$$

$$\left[\Delta E_{rev}^{\text{CO}} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{CO},bulk} \sqrt{p_{\text{O}_2,bulk}}}{p_{\text{CO}_2,bulk}} \right) \right] - \left[\Delta E_{rev}^{\text{H}_2} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2,bulk} \sqrt{p_{\text{O}_2,bulk}}}{p_{\text{H}_2\text{O},bulk}} \right) \right] = 0 \quad (5.1)$$

Paralelamente, en la Ecuación (5.2) se expresa la constante de equilibrio de la WGSR en la forma $K_p = \prod_{j=1}^N (p_j^{v_j})|_{\text{eq}}$, tal como se explicó en la Sección 2.2. Luego, se despeja la razón en el equilibrio entre la presión parcial del hidrógeno y el agua.

$$K_p = \frac{p_{CO_2,eq} \cdot p_{H_2,eq}}{p_{CO,eq} \cdot p_{H_2O,eq}}$$

$$\Rightarrow \frac{p_{H_2,eq}}{p_{H_2O,eq}} = K_p \cdot \frac{p_{CO,eq}}{p_{CO_2,eq}} \quad (5.2)$$

Así, en segundo lugar, la Ecuación (5.2) es reemplazada en la Ecuación (5.1), ya que las presiones de las especies en el *bulk* que el ánodo observa corresponden justamente a las presiones de equilibrio de la WGSR:

$$\left[\Delta E_{rev}^{CO} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{p_{CO,bulk} \sqrt{p_{O_2,bulk}}}{p_{CO_2,bulk}} \right) \right] - \left[\Delta E_{rev}^{H_2} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(K_p \cdot \frac{p_{CO,bulk}}{p_{CO_2,bulk}} \cdot \sqrt{p_{O_2,bulk}} \right) \right] = 0 \quad (5.3)$$

Finalmente, los logaritmos naturales de la Ecuación (5.3) se desarrollan, luego se restan los términos comunes y se obtiene la relación explícita entre los voltajes reversibles de las reacciones electroquímicas y la constante de equilibrio de la WGSR, tal como se observa en la Ecuación (5.4).

$$\cancel{\Delta E_{rev}^{CO} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{p_{CO,bulk} \sqrt{p_{O_2,bulk}}}{p_{CO_2,bulk}} \right)} - \Delta E_{rev}^{H_2} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln(K_p) - \cancel{\frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{p_{CO,bulk}}{p_{CO_2,bulk}} \cdot \sqrt{p_{O_2,bulk}} \right)} = 0$$

$$\Delta E_{rev}^{CO} - \Delta E_{rev}^{H_2} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln(K_p) = 0 \quad (5.4)$$

A partir de la Ecuación (5.4), y según los valores que tome la constante de equilibrio a una temperatura dada, se crea la Tabla 5.2, que resume la relación entre el K_p y los voltajes reversibles de las reacciones electroquímicas.

Tabla 5.2: Resumen de relación entre el equilibrio de la WGSR y el voltaje reversible de la SOFC.

Temperatura	K_p	$\ln(K_p)$	ΔE_{rev}
<1.187 K	>1	>0	$\Delta E_{rev}^{CO} > \Delta E_{rev}^{H_2}$
= 1.187 K	= 1	= 0	$\Delta E_{rev}^{CO} = \Delta E_{rev}^{H_2}$
>1.187 K	<1	<0	$\Delta E_{rev}^{CO} < \Delta E_{rev}^{H_2}$

De esta manera, a partir de la Tabla 5.2 se observa que en condiciones estándar, la máxima diferencia de potencial de la celda queda definida por la temperatura de operación a través del equilibrio de la WGSR.

5.4. Voltaje de equilibrio

Los voltajes de equilibrio de la SOFC modelados para diferentes razones de CO y H₂ en el gas de síntesis que alimenta a la celda se muestran en la Figura 5.6. Para el gas de entrada anódico se fijó una humedad y una traza de CO₂ de 3 % para cada una. En cuanto al oxidante que ingresa al cátodo de la celda, se consideró aire, es decir, un 21 % de oxígeno. Se fijó una presión de operación en la celda de 1 atm. El voltaje de equilibrio fue calculado según la Ecuación (4.1).

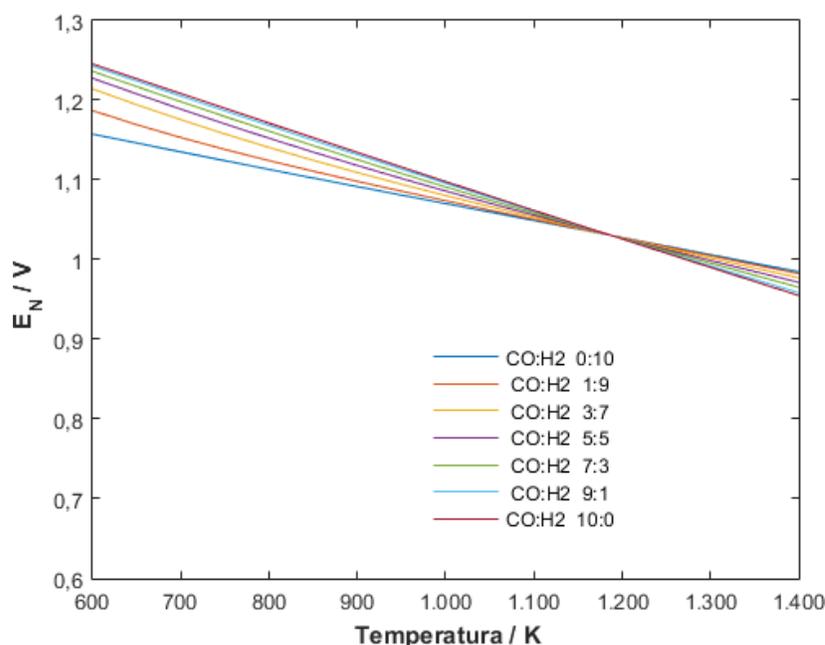


Figura 5.6: Voltajes de equilibrio de la SOFC en función de la temperatura para diferentes razones de entrada de CO y H₂. Se fija una humedad y traza de CO₂ de un 3 % cada una.

En la Figura 5.6 se observa que desde los 600 K a los 1.187 K (327 a 914 °C) el voltaje de equilibrio de la celda es mayor mientras más elevada sea la concentración de CO en el gas de síntesis, mientras que para temperaturas más elevadas que 1.187 K, esto sucede para fracciones mayores de H₂.

Por una parte, es de esperar que el voltaje de equilibrio disminuya con el aumento de la temperatura, ya que la diferencia de energía libre de una celda se reduce con el incremento de la temperatura de operación, tal como se observa en la Ecuación (2.13), en donde ΔG desciende según aumente la temperatura que acompaña al término entrópico. Por otra parte, el comportamiento de los voltajes de equilibrio con la razón CO/H₂ del gas de síntesis se debe al término logarítmico que define a los voltajes de Nernst de las reacciones electroquímicas (ver Ecuación (4.1) o (4.2)), ya que es en las presiones parciales del seno del gas donde se encuentra la dependencia del voltaje de equilibrio con la composición de entrada del gas de síntesis. En la Figura 5.7 se enseña el término logarítmico que define al voltaje de Nernst para la reacción electroquímica que involucra al CO en función de la temperatura y de la fracción de entrada de CO. Cabe mencionar que el análisis de la Ecuación de Nernst para la electrooxidación de CO conlleva a la misma conclusión que si se analiza la Ecuación de

Nernst de la electrooxidación del H_2 , ya que, como se mencionó en la Sección 4.2, ambas Ecuaciones de Nernst dan como resultado el mismo voltaje de equilibrio de la celda cuando la WGSR está en equilibrio.

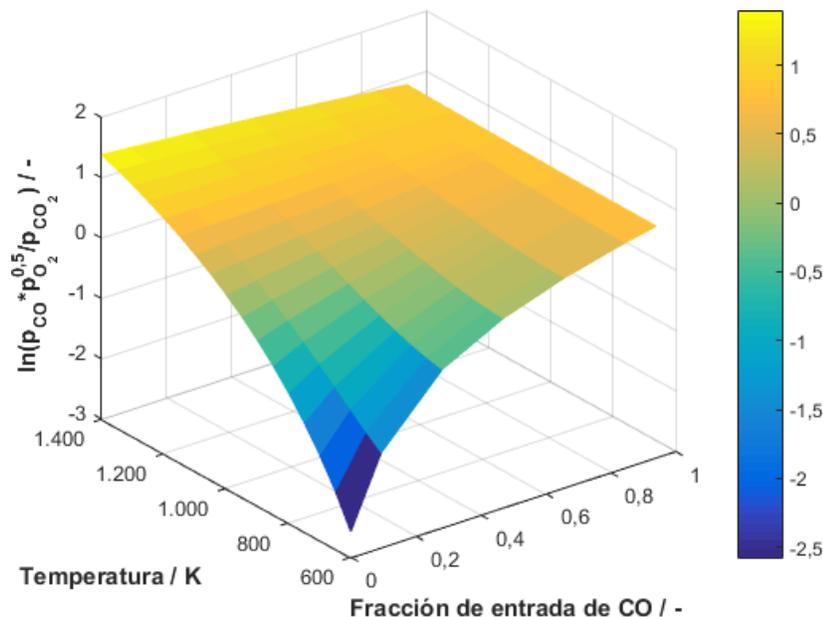


Figura 5.7: Término logarítmico de la Ecuación de Nernst correspondiente a la reacción electroquímica de oxidación de CO en función de la temperatura y la fracción de entrada de CO.

Primeramente, en la Figura 5.7 se observa que independiente de la composición de entrada del gas de síntesis, un aumento en la temperatura conlleva a que el término logarítmico también aumente, lo que se debe a que con el incremento de la temperatura, la constante de equilibrio de la WGSR disminuye, promoviendo el consumo de CO_2 y la generación de CO, es decir, la razón $(p_{CO} \cdot p_{O_2}^{0.5} / p_{CO_2})$ crece.

En cuanto a la composición de entrada del gas de síntesis, en la figura se advierte que a temperaturas de operación bajas (cercano a los 600 K), una alimentación rica de CO en el ánodo maximiza el término logarítmico de la Ecuación de Nernst. Lo anterior se debe a que si se alimenta un gas de síntesis con una fracción de CO próxima al cero, la WGSR a temperaturas bajas promoverá escasamente la generación de más CO en el equilibrio, generando una relación (p_{CO} / p_{CO_2}) por debajo a la unidad, mientras que si se alimenta un gas de síntesis cercano al CO puro, la WGSR promoverá su consumo (generando CO_2), pero la reacción no posee la capacidad de consumir grandes cantidades de monóxido de carbono. Este comportamiento de las presiones de equilibrio se observó en la Figura 5.3a, en donde la presión de equilibrio del CO cambiaba imperceptiblemente en comparación a la presión de entrada del mismo gas.

Luego, para temperaturas de operación altas (cercano a los 1.400 K), se observa en la figura que ahora se obtiene una relación (p_{CO} / p_{CO_2}) mayor para alimentaciones pobres de CO en el ánodo. Lo anterior se debe básicamente a que a temperaturas altas se promueve la WGSR inversa (mediante la disminución de la constante de equilibrio), entonces es conve-

niente alimentar poco CO, ya que la WGSR promoverá su generación, consumiendo CO₂ e incrementando así la relación ($p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$).

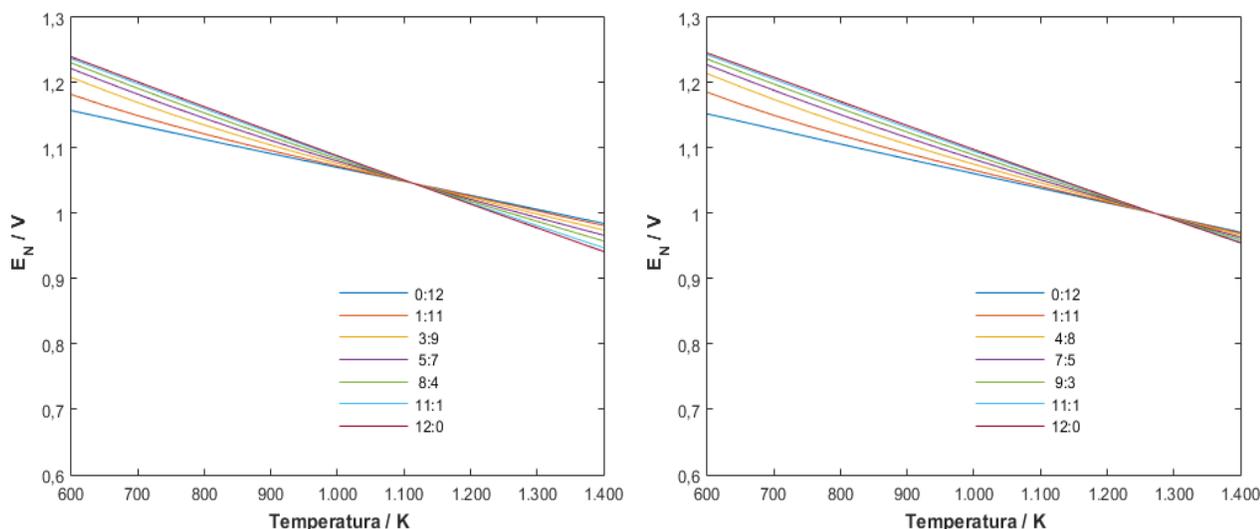
Cabe destacar que para 1.187 K existe una independencia del término logarítmico con la relación de entrada CO/H₂ en el gas de síntesis, situación que se condice con la temperatura para la que las curvas de voltaje de equilibrio se intersectan en la Figura 5.6. El valor de esta temperatura se explica a través de la Tabla 5.2, ya que es a los 1.187 K cuando los voltajes reversibles de las dos reacciones electroquímicas son iguales. Luego, si se tiene como antecedente que los voltajes de equilibrio de ambas redox son iguales bajo condiciones de equilibrio de la WGSR (ver Ecuación (4.6)), se tiene que los términos logarítmicos de las Ecuaciones de Nernst de ambas reacciones electroquímicas tienen que ser iguales. Así, independiente de las presiones de entrada de los gases, el voltaje de equilibrio de la SOFC queda definido solamente por la temperatura.

En términos operacionales, esta temperatura para la que el voltaje de equilibrio de la SOFC es independiente a la composición del gas de síntesis es de especial interés, ya que si se tuviese una alimentación de composición fluctuante en el ánodo, operar a esta temperatura podría otorgar la salida de un voltaje de equilibrio estable, cercano a un valor fijo. Así, esta temperatura se denomina temperatura óptima operacional.

No obstante, esta temperatura óptima operacional cambia cuando el combustible posee algún inerte en detrimento de alguno de los agentes reductores (CO o H₂). Por ejemplo, si un quinto de los moles de CO que ingresan en el gas de síntesis son reemplazados por algún inerte, que podría ser nitrógeno, ya que, como se observa en la Tabla 1.1, este gas es un inerte especialmente presente para gases de síntesis que provienen del reformado de metano, el equilibrio de la WGSR se desplaza hacia la izquierda, tal como se observa en la Figura 5.8a, en donde la temperatura óptima operacional disminuye a 1.113 K. Entonces, tal como se sostiene en el Principio de Le Châtelier, debido a la introducción del inerte en el gas de síntesis en desmedro del CO, la presión parcial de entrada de este último disminuye para cada composición de gas de síntesis simulada, lo que favorece en mayor medida que la WGSR ocurra en sentido inverso. Finalmente, la disminución en el rango de temperaturas para el que se obtienen mayores voltajes de equilibrio con razones de CO/H₂ altas ocurre debido a que el consumo de CO vía la WGSR directa se ve desfavorecido ante la dilución del mismo en el gas de síntesis de entrada.

De manera análoga, en la Figura 5.8b se muestra el voltaje de equilibrio de la SOFC cuando un quinto de los moles que ingresan de H₂ en el gas de síntesis son reemplazados por algún inerte. En esta figura se observa que la temperatura óptima operacional aumenta a un valor de 1.275 K, ya que el equilibrio se desplaza hacia la derecha al agregar un inerte en detrimento del hidrógeno gaseoso.

Por otra parte, en la Figura 5.9 se enseñan los voltajes de equilibrio de la SOFC para distintas concentraciones de H₂O y CO₂. En estas figuras, el voltaje de equilibrio de la celda disminuye mientras mayor sea la concentración de entrada de H₂O o CO₂, según sea el caso. Este hecho se condice con la teoría, ya que, como se puede observar en las Ecuaciones (1.4) y (1.5), una mayor presencia de H₂O y CO₂, respectivamente, promueve una menor oxidación de los combustibles, generando así menos electrones y, por ende, un menor trabajo eléctrico. También, a través de la definición del voltaje de Nernst de la Ecuación (2.33), se nota que



(a) Alimentación anódica que se le sustrae un quinto de los moles que ingresan de CO y se adiciona el equivalente como inerte.

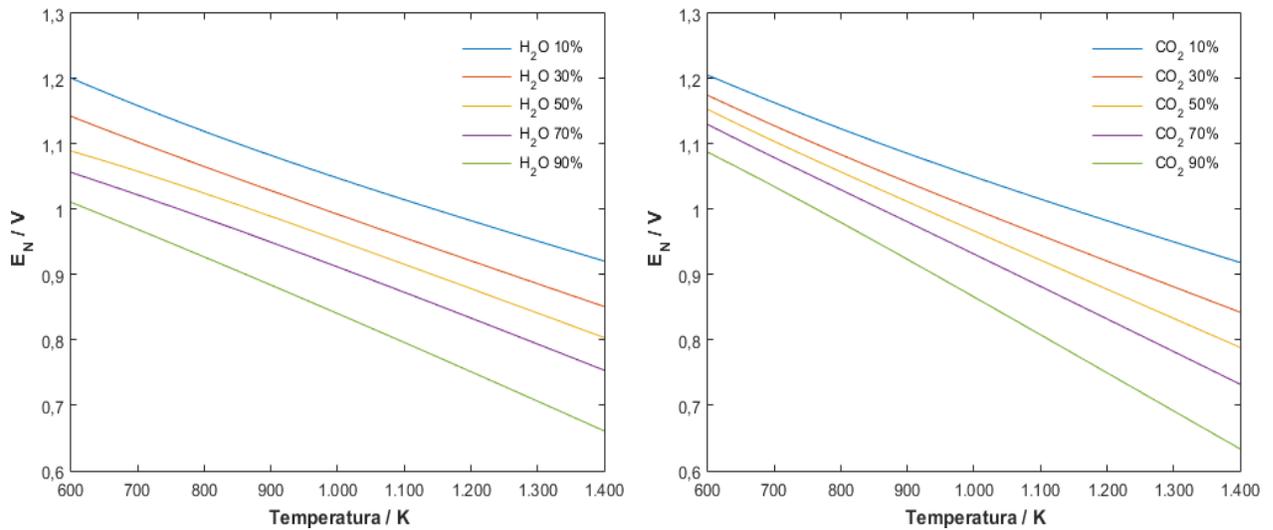
(b) Alimentación anódica que se le sustrae un quinto de los moles que ingresan de H₂ y se adiciona el equivalente como inerte.

Figura 5.8: Voltajes de equilibrio de la SOFC en función de la temperatura para diferentes razones de entrada de CO y H₂. El gas de síntesis es alimentado con inertes. Se fija una humedad y traza de CO₂ de un 3% cada una.

un aumento de presión de los productos de las reacciones electroquímicas (Ecuación (1.1) para el H₂O y Ecuación (1.2) para el CO₂) implica un aumento del denominador dentro del término logarítmico, disminuyendo el voltaje de equilibrio de la celda.

Adicionalmente, en la Figura 5.9 se observa que a temperaturas bajas el voltaje de equilibrio de la celda es más sensible a la entrada de vapor de agua que al ingreso de dióxido de carbono. En particular, como se observa en la Figura 5.9a, a 600 K el voltaje de equilibrio disminuye aproximadamente de 1,2 a 1 V para un rango de humedad de 10 a 90% en el gas de síntesis, mientras que para esta misma temperatura, el voltaje de equilibrio varía aproximadamente de 1,2 a 1,1 V para un rango de entrada de dióxido de carbono del 10 a 90% en el combustible (ver Figura 5.9b). Por el contrario, para temperaturas altas de operación, el voltaje de equilibrio es más sensible a la entrada de CO₂ que a la de vapor de agua, lo que se puede corroborar numéricamente a la temperatura de 1.400 K en las Figuras 4.1 y 4.2 bajo el mismo razonamiento anteriormente explicado.

El voltaje de equilibrio de la SOFC es más sensible a la entrada de vapor de agua a bajas temperaturas debido a que ante estas condiciones la WGSR directa se ve favorecida, lo que implica que la presencia de más agua provoca el consumo de una mayor cantidad de monóxido de carbono en el equilibrio de la WGSR. Luego, una menor presión de equilibrio de CO a bajas temperaturas no es conveniente en términos del voltaje de equilibrio, tal como se explicó respecto a la Figura 5.6. En cambio, a altas temperaturas el equilibrio de la WGSR tiende en el sentido inverso, de manera que una mayor cantidad de CO₂ conduce a un mayor consumo de hidrógeno gas. Una menor presión de equilibrio de H₂ a altas temperaturas no es conveniente, ya que el voltaje de equilibrio de la celda decrece, lo que ya fue explicado en la Figura 5.6.



(a) Variación en fracción H_2O de entrada. Se fija una una traza de ingreso de CO_2 de un 3%. (b) Variación en fracción CO_2 de entrada. Se fija una una humedad de ingreso del 3%.

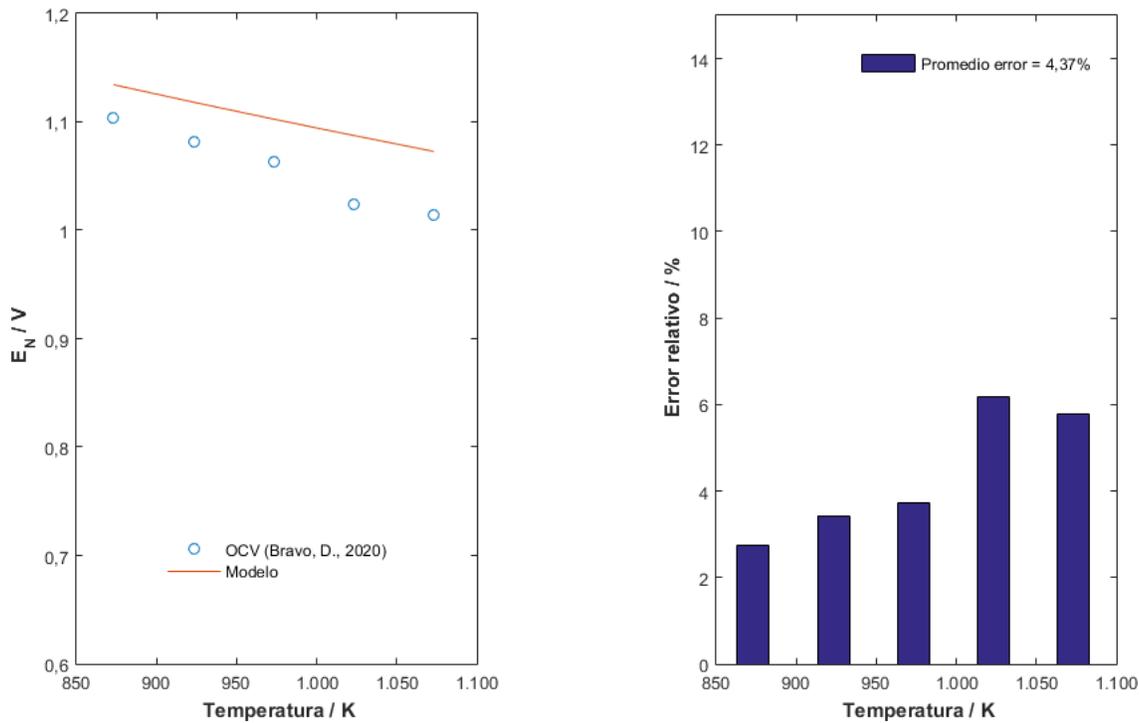
Figura 5.9: Voltajes de equilibrio de la SOFC en función de la temperatura. Para ambos casos se considera una concentración equivalente de CO y H_2 para completar la composición del gas de síntesis.

5.4.1. Comparación del modelo con datos OCVs de la bibliografía

A continuación se presenta el análisis de la bondad del modelo para predecir el voltaje de equilibrio de una SOFC mediante la comparación de este voltaje con valores de voltajes de circuito abierto hallados en literatura. Los OCVs encontrados se obtienen para distintas temperaturas de operación y para diferentes composiciones del gas de síntesis que se alimenta al ánodo. El combustible anódico en algunas ocasiones está diluido en otros gases como N_2 . El procedimiento experimental con el que se obtienen los voltajes de circuito abierto fue explicado en la Sección 4.2.

En la Figura 5.10a se modelan los voltajes de equilibrio de una SOFC según las condiciones de operación de Bravo, D. (2020), que consisten en operar la celda a distintas temperaturas con una entrada de gas de síntesis de composición fija con fracción equivalente de CO/H_2 , sin trazas de CO_2 y una humedad del 3% [18]. De la Figura 5.10b se desprende que el modelo sobrestima los valores OCVs, generando un error relativo promedio de un 4,4% a partir de los 5 valores experimentales.

En la Figura 5.11a se modelan los voltajes de equilibrio de una SOFC que opera a una temperatura constante de $800\text{ }^\circ\text{C}$ y en la Tabla 5.3 se muestran las tres composiciones de gas de síntesis que dan origen a los tres valores OCVs reportados en literatura [17]. De la Figura 5.11b se observa que el modelo sobrestima los OCVs, produciendo un error relativo promedio de un 1,8%.



(a) E_N contra datos OCVs de la SOFC en función de la temperatura.

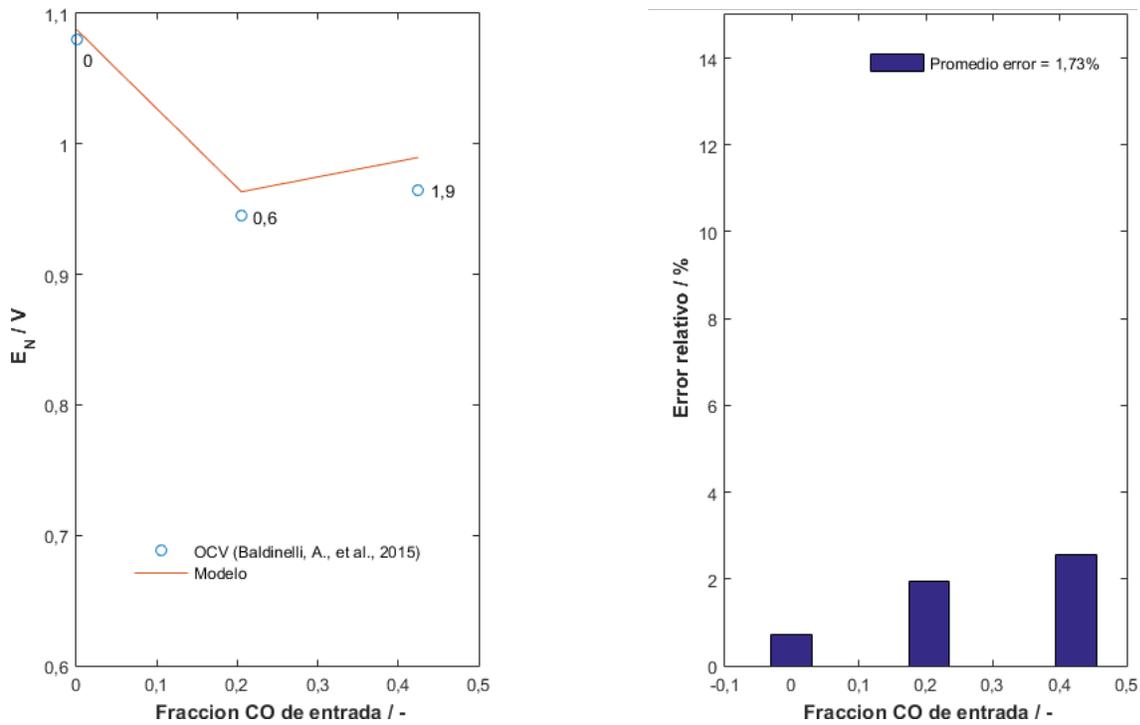
(b) Error relativo del modelo según datos OCVs para cada temperatura.

Figura 5.10: Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Bravo, D. (2020) [18]. Composición fija de gas de síntesis con 1:1 de CO/H₂, humedad de 3% y sin CO₂.

Tabla 5.3: Composiciones del gas de síntesis de entrada a la cámara anódica de la SOFC utilizadas por Baldinelli, A., et al. (2015) [17].

Especie	Composición / %		
	Gas 1	Gas 2	Gas 3
CO	0	20,5	42,5
H ₂ O	3	3	3
CO ₂	0	33	22
H ₂	97	43,5	32,5

En las Figuras 5.12 y 5.13 se comparan los voltajes de equilibrio obtenidos por el modelo con los valores OCVs del estudio de una SOFC a 750 °C alimentada con gas de síntesis por Ye, X., et al. (2010) [22]. Por una parte, en la Figura 5.12a hay cuatro valores OCVs correspondientes a cuatro composiciones de gas de síntesis de entrada, en las que se aumenta continuamente la fracción de CO (ver Tabla 5.4). Para una alimentación de hidrógeno puro el modelo subestima el valor OCV, mientras que para composiciones mayores de CO, el modelo sobrestima los valores OCVs, generando un error relativo promedio de 9,8%. Por otra parte, en la Figura 5.13a hay cuatro datos experimentales que hacen referencia a cuatro composiciones de gas de síntesis en donde se incrementa la humedad de entrada del gas (ver Tabla 5.5). Se observa que el modelo sobrestima los OCVs para todas las composiciones, produciendo un error relativo del 5,7%.



(a) E_N contra datos OCVs de la SOFC en función de la concentración de entrada de CO. (b) Error relativo del modelo según datos OCVs para concentraciones de entrada de CO.

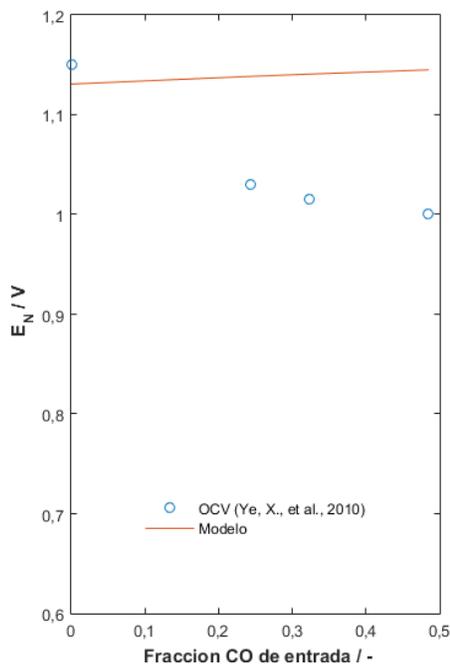
Figura 5.11: Datos del modelo y valores OCVs de Baldinelli, A., et al. (2015) [17]. Se opera a una temperatura fija de 800 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.3. Los valores que acompañan a los voltajes de equilibrio son la razón CO/CO₂.

Tabla 5.4: Composiciones del gas de síntesis de entrada a la cámara anódica de la SOFC (Figura 5.12) utilizadas por Ye, X., et al. (2010) [22].

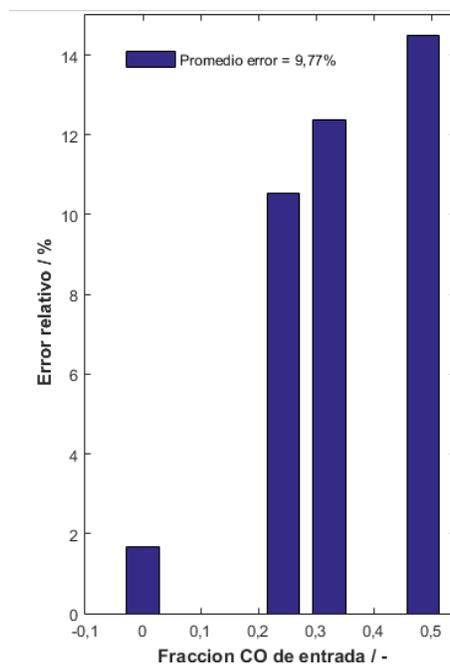
Especie	Composición / %			
	Gas 1	Gas 2	Gas 3	Gas 4
CO	0	24,3	32,3	48,5
H ₂ O	3	3	3	3
CO ₂	0	0	0	0
H ₂	97	72,7	64,7	48,5

Tabla 5.5: Composiciones del gas de síntesis de entrada a la cámara anódica de la SOFC (Figura 5.13) utilizadas por Ye, X., et al. (2010) [22].

Especie	Composición / %			
	Gas 1	Gas 2	Gas 3	Gas 4
CO	48,5	47	45	42
H ₂ O	3	6	10	16
CO ₂	0	0	0	0
H ₂	48,5	47	45	42

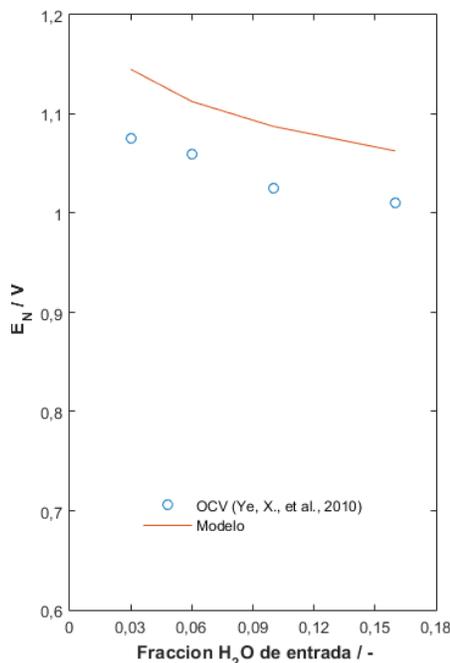


(a) E_N contra datos OCVs de la SOFC en función de la concentración de entrada de CO.

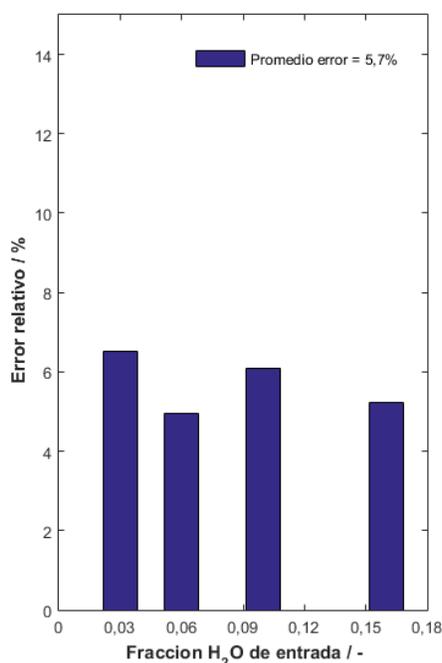


(b) Error relativo del modelo según datos OCVs para concentraciones de entrada de CO.

Figura 5.12: Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Ye, X., et al. (2010) [22]. Se opera a una temperatura fija de 750 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.4.



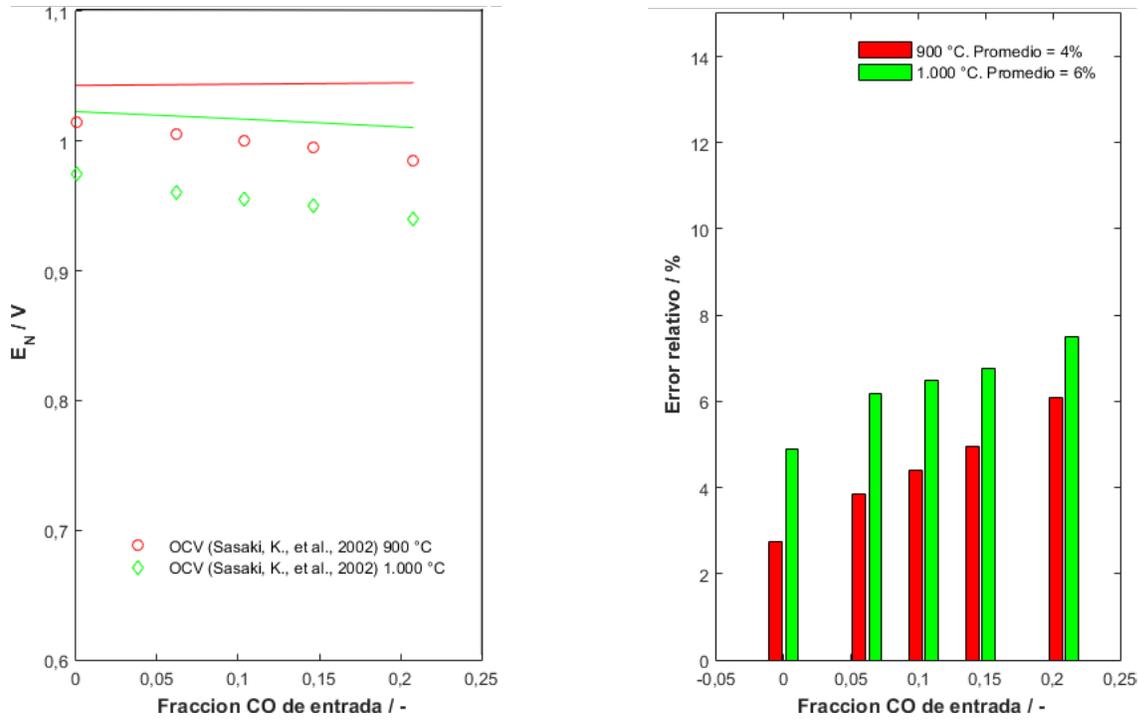
(a) E_N contra datos OCVs de la SOFC en función de la concentración de entrada de H₂O.



(b) Error relativo del modelo según datos OCVs para concentraciones de entrada de H₂O.

Figura 5.13: Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Ye, X., et al. (2010) [22]. Se opera a una temperatura fija de 750 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.5.

En la Figura 5.14a se grafican los voltajes de equilibrio del modelo para contrastarlos con los datos OCVs reportados por Sasaki, K., et al. (2002) [9]. Estos datos experimentales son obtenidos para dos temperaturas de operación y cinco composiciones de gas de síntesis en la que se aumenta progresivamente la fracción de entrada de CO, como se observa en la Tabla 5.6. En específico, las cinco composiciones del combustible tienen un 1,1 % de humedad, un 78,1 % de nitrógeno gaseoso y sin trazas de CO₂. De la Figura 5.14b se observa que, nuevamente, el modelo sobrestima los OCVs reportados en la literatura para ambas temperaturas. Así, se obtiene un error relativo promedio de un 4 % y 6 % para los conjuntos de composiciones a 900 °C y 1.000 °C, respectivamente.



(a) E_N contra datos OCVs de la SOFC en función de la concentración de entrada de CO.

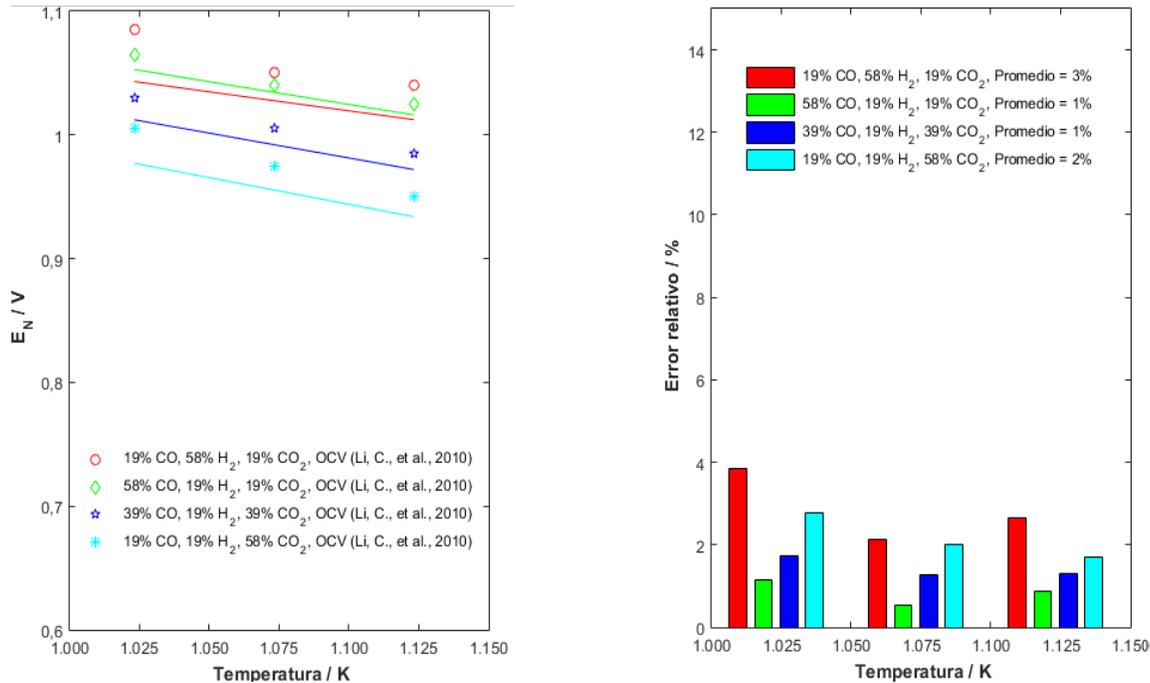
(b) Error relativo del modelo según datos OCVs para concentraciones de entrada de CO.

Figura 5.14: Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Sasaki, K., et al. (2002) [9]. Se muestran conjuntos de datos OCVs para temperaturas de operación de 900 y 1.000 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6: Composiciones del gas de síntesis de entrada a la cámara anódica de la SOFC utilizadas por Sasaki, K., et al. (2002) [9]. La fracción molar restante en el gas de síntesis corresponde a nitrógeno gaseoso.

Especie	Composición / %				
	Gas 1	Gas 2	Gas 3	Gas 4	Gas 5
CO	0	6,2	10,4	14,6	20,8
H ₂ O	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
CO ₂	0	0	0	0	0
H ₂	20,8	14,6	10,4	6,2	0

Finalmente, en la Figura 5.15 se comparan los voltajes de equilibrio del modelo con los datos OCVs reportados por Li, C., et al. (2010) [11]. Los datos experimentales son obtenidos para cuatro composiciones de gas de síntesis y tres temperaturas de 750, 800 y 850 °C. Los valores OCVs reportados por Li, C., et al. (2010) son subestimados por el modelo, siendo el único estudio utilizado en este documento en el que el modelo no sobrestimó los datos experimentales.



(a) E_N contra datos OCVs de la SOFC en función de la temperatura de operación.

(b) Error relativo del modelo según datos OCVs para cada temperatura.

Figura 5.15: Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Li, C., et al. (2010) [11]. Se muestran conjuntos de datos OCVs para cuatro composiciones de gas de síntesis de entrada, todas con una humedad del 3%.

5.4.2. Discusión de los resultados de ajuste

A partir de las comparaciones realizadas en la Sección 5.4.1, a continuación se analizan tendencias y desviaciones del voltaje de equilibrio del modelo frente a los datos OCVs.

En lo que respecta a la respuesta del modelo frente a cambios en la temperatura de operación, se observa que el voltaje de equilibrio disminuye con el aumento de la temperatura, siguiendo la tendencia de los datos experimentales de los estudios de Bravo, D. (2020), Sasaki, K., et al. (2002) y Li, C., et al. (2010). Este comportamiento del voltaje de equilibrio con la temperatura se condice con la teoría, tal como se explicó en la Sección 5.4, ya que el trabajo eléctrico disminuye con el aumento de la temperatura.

En cuanto a la respuesta del modelo frente a cambios en la composición del gas de síntesis, el menor error relativo promedio del modelo versus datos experimentales se obtiene para los OCVs de Baldinelli, A., et al. (2015) (ver Figura 5.11), pero debido a que en este estudio los gases de síntesis utilizados varían la fracción de entrada de CO, CO₂ y H₂ (ver Tabla 5.3), a priori no se pueden obtener deducciones concluyentes, respecto a la variaciones de la razón CO/H₂. En contraposición, el mayor error relativo promedio del modelo frente a cifras de literatura se obtiene para los OCVs de Ye, X., et al. (2010) cuando este hizo variar la fracción de entrada de CO/H₂ en la alimentación anódica (ver Figura 5.12), llegando a un error relativo del 15 % para la alimentación más rica en CO de un 48,5 %. Concretamente, en la Figura 5.12a se observa que los OCVs decrecen con el aumento de la razón CO/H₂, mientras que el modelo, para una temperatura de 750 °C, predice un aumento del voltaje de equilibrio con el incremento de dicha razón. Este mismo comportamiento contrario entre los OCVs y el modelo para un aumento de la fracción de CO/H₂ se observa en las primeras dos composiciones de gas de síntesis en el estudio de Li, C., et al. (2010). Por último, el estudio de Sasaki, K., et al. (2002) es significativo, ya que la curva con temperatura de operación de 900 °C sigue el mismo comportamiento discrepante mencionado, sin embargo, la curva generada por el modelo con temperatura de operación de 1.000 °C sigue la tendencia de los OCVs de decrecer con el aumento de la razón CO/H₂. Lo anterior se debe a que sobre temperaturas de 1.187 K, el modelo predice voltajes de equilibrio más bajos según aumente la razón CO/H₂, tal como se explicó en la Sección 5.4.

La tendencia al crecimiento del voltaje de equilibrio predicho por el modelo frente a un aumento de la razón CO/H₂ para temperaturas bajo los 1.187 K no se condice a los datos experimentales hallados en literatura. Esta incongruencia que presenta el modelo puede tener origen en el supuesto de no considerar otras reacciones heterogéneas catalizadas por el conductor electrónico del ánodo. En específico, el modelo no consideró la generación de carbón en la superficie anódica vía reacción de Boudouard bajo el supuesto de que el equilibrio termodinámico de esta reacción promueve la generación de carbón para temperaturas de operación bajas, tal como se mencionó en la Sección 1.2. A pesar de ello, existe un estudio que corrobora la formación de carbón en un ánodo de Ni-SDC de una SOFC para una temperatura de operación de 823 K [6]. Además, es de especial importancia estar al cuidado del envenenamiento por carbón cuando se utilizan ánodos Ni-YSZ, ya que estos son vulnerables a la deposición de carbón [5]. Es más, la reacción de Boudouard no solo conlleva la transformación de CO en carbón, si no que acarrea una menor concentración de CO disponible para su electrooxidación [6]. De esta manera, no todo el monóxido de carbono alimentado al ánodo de una SOFC estaría disponible para reaccionar con agua vía la WGSR u oxidarse en los sitios de TPB, si no que parte de él se convertiría en carbón superficial, lo que explicaría los menores valores OCVs para gases de síntesis ricos en CO.

De la mano con el párrafo anterior, Janardhanan, V., et al. (2006) estudiaron la cinética del reformado de metano en un ánodo de Ni-YSZ de una SOFC. En el estudio se propone un mecanismo de reacción elemental del reformado de metano que engloba los aspectos del reformado, la WGSR y la reacción de Boudouard [23]. En esta publicación la mayor discrepancia entre el modelamiento de las curvas de polarización y los datos experimentales radica justamente en los valores OCVs, ya que el modelo sobrestima sobre los 0,3 V los OCVs para temperaturas sobre los 1.000 K. Por último, en este documento comparan los OCVs con el modelo si se suponen en equilibrio las reacciones heterogéneas que se dan en el ánodo bajo

dos escenarios: con y sin formación de carbón superficial. Resulta que suponer el equilibrio con carbón superficial predice con notoria superioridad los valores OCVs. Así, el estudio de Janardhanan, V., et al. (2006) motiva a acoplar la formación de carbón superficial vía la reacción de Boudouard junto a la WGSR, ambas en condiciones de equilibrio, para obtener una predicción más precisa de los OCVs de una SOFC alimentada con gas de síntesis. En cuanto a la reacción de reformado de metano, no sería tomada en cuenta, ya que no hay una reacción de reformado interno significativa ni formación de hidrocarburos en el ánodo de una SOFC alimentada con gas de síntesis [11].

De manera de representar la reacción de Boudouard en el ánodo de la celda, en el modelo se fijó un consumo del 5 % de los moles ingresados de CO en el gas de síntesis y una generación de CO₂ igual a la mitad de estos moles consumidos, ya que por estequiometría, como se observa en la Ecuación (1.7), dos moles reaccionados de monóxido de carbono generan uno de dióxido de carbono. Los resultados de esta modificación se muestran en el Anexo D, en donde se observa que el modelo se ajusta mejor a los OCVs en vista de que existe un menor error relativo para 5 de las 6 comparaciones. En específico, es de interés notar los casos críticos de Ye, X., et al. (2010) y Sasaki, K., et al. (2002), ya que son los estudios que aumentan progresivamente la fracción de entrada de CO en el gas de síntesis. El primer estudio disminuye su error relativo promedio de un 9,8 % a un 8,9 % y el segundo lo reduce de un 5 % a un 4 %. Si bien el error disminuye, no lo hace de manera considerable, pero lo enriquecedor no está específicamente en la disminución del error relativo, si no en que la tendencia tan marcada del aumento del error a medida que se alimenta una mayor fracción de CO en el gas de síntesis, deja de serlo. Esta tendencia se ajusta mejor a los datos experimentales debido justamente a la integración de una vía de consumo del CO (vía Boudouard), que actúa en detrimento del voltaje de equilibrio de la celda. Lo anterior se puede apreciar notoriamente si se comparan las Figuras 5.14 (sin Boudouard) y D.5 (con Boudouard), relativas al estudio de Sasaki, K., et al. (2002).

Cabe destacar que si en el modelo se fijan mayores consumos de monóxido de carbono en el gas de síntesis debido a la reacción de Boudouard, el error relativo a los datos OCVs disminuye considerablemente. Aún así, se consideró que un consumo molar de CO mayor al 5 % entrante debido a Boudouard sería un supuesto desproporcionado si se tiene en cuenta que esta reacción, tal como se mencionó en la Sección 1, se ve notoriamente desfavorecida por temperaturas altas de operación debido a su naturaleza exotérmica. Es más, en la Figura 5.16 se muestra el comportamiento del equilibrio de la reacción de Boudouard con la temperatura, y ya para una temperatura de 700 K, la reacción directa se ve notablemente desfavorecida.

Finalmente, en todas las comparaciones del modelo contra los OCVs hallados en literatura se observa que el modelo sobrestima los voltajes de circuito abierto, salvo el caso de Li, C., et al. (2010). Esta sobrestimación del desempeño de la SOFC se debe probablemente al efecto de la formación de carbón vía la reacción de Boudouard [25]. Por otro lado, la suposición del equilibrio de la WGSR lleva también a una sobrestimación del voltaje de equilibrio de la celda.

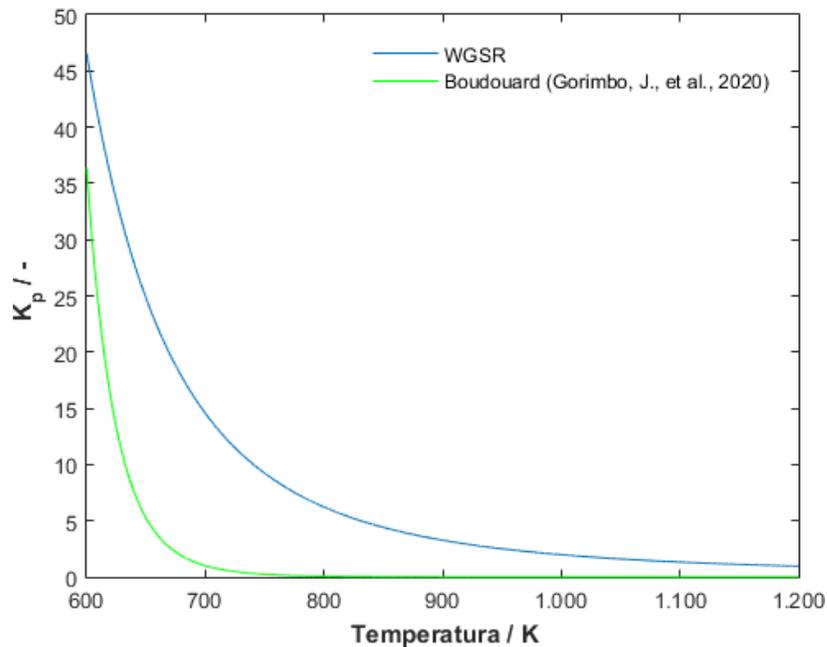


Figura 5.16: Constante de equilibrio en función de la temperatura de la reacción de Boudouard [24]. A modo de comparación se grafica la constante de equilibrio de la WGSR.

Cuando la SOFC está polarizada, la WGSR ha sido considerada en equilibrio en varios estudios [5, 25]. Lo anterior se debe a que la constante de velocidad de la WGSR es muy alta, de manera que puede asumirse que se encuentra en equilibrio [26]. Así, se supone que la WGSR es una reacción controlada termodinámicamente. El equilibrio de la WGSR predice aproximadamente una mezcla igual de productos y reactantes para una temperatura de 800 °C [7]. Este hecho se condice a que la WGSR directa se ve desfavorecida por temperaturas altas de operación al ser una reacción ligeramente exotérmica. Incluso, para temperaturas altas de operación en la SOFC, la WGSR inversa se puede llevar a cabo, lo que conlleva a una mayor generación de CO en la interfaz ánodo/electrolito [8].

En cambio, existen estudios experimentales que examinan la cinética de la WGSR en SOFCs, llegando a la conclusión de que esta reacción no se encuentra en el equilibrio [5]. En específico, Ahmed, K., et al. (2001) estudiaron la cinética de la reacción para un ánodo de Ni/zirconia y definieron el aproximamiento de la reacción al equilibrio como $100\% \cdot [1 - (p_{CO}/p_{CO,eq} - 1)]$, reportando que la reacción alcanzaba un rango de equilibrio de 80-90 % para la mayoría de los niveles de utilización del gas de síntesis [5, 25, 27].

En suma, si la WGSR no está en equilibrio, entonces no se puede asumir que $\Delta G^{WGSR} = 0$, lo que implica que los voltajes de Nernst para la oxidación de H₂ y CO dejan de ser iguales, tal como se esquematiza en la Figura 5.17. En este escenario el voltaje de Nernst de las dos reacciones electroquímicas ya no serían los mismos.

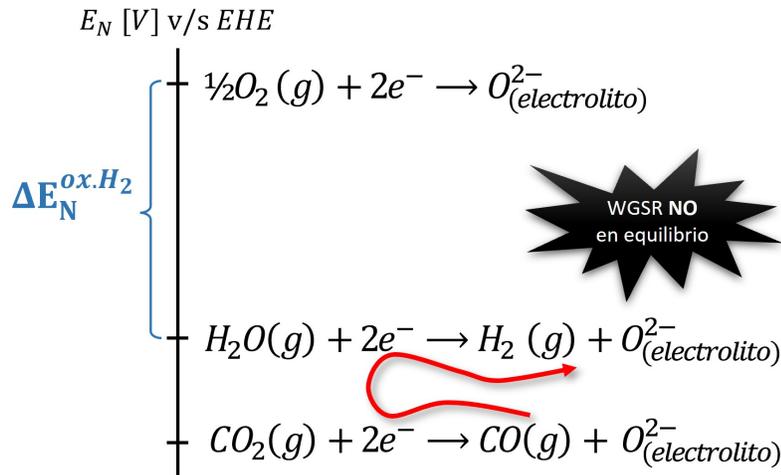


Figura 5.17: Escala de potenciales de reducción con semirreacciones catódica y anódicas de reacciones electroquímicas que involucran a la electrooxidación de H_2 y CO sin condiciones de equilibrio para la WGSR. La reacción de oxidación del hidrógeno se ubicó por encima de la de oxidación de monóxido de carbono de manera arbitraria.

Bajo las condiciones de no equilibrio de la WGSR, la reacción de oxidación con el potencial más alto (en este caso la del hidrógeno) impulsa a la otra reacción de oxidación (en este caso la del monóxido de carbono) hacia la izquierda, moviendo a la WGSR más hacia el equilibrio [5], tal como se observa a través de la flecha roja de la Figura 5.17. Así, la reacción de oxidación de mayor potencial será la que transfiera electrones a la reacción de reducción del oxígeno gas en el cátodo. Entonces, para el caso presentando en la figura, el voltaje de equilibrio de la celda queda definido por el voltaje de Nernst de la reacción electroquímica que involucra la oxidación de hidrógeno $\Delta E_N^{ox,H_2}$, lo que permite aseverar que se alcanza un voltaje de equilibrio menor que si se estuviese en condiciones de equilibrio para la WGSR.

El menor voltaje de equilibrio alcanzado en la celda se debe a que la reacción de oxidación de hidrógeno no llega a un punto tan bajo en la tabla de potenciales de reducción en comparación a si estuviese equilibrada, a través de la WGSR, con la reacción de oxidación de monóxido de carbono. Cabe mencionar que toda esta deducción lleva a la misma conclusión en el caso de que la reacción de oxidación de CO posea un potencial de reducción más alto que la de H_2 . La mejora del modelo a esta problemática implicaría en no suponer el equilibrio de la WGSR, sino en estudiar la cinética de esta reacción que se da en el ánodo. Así, se conocerían de manera más precisa las presiones parciales de los gases que ve la interfase ánodo/electrolito.

Otro aspecto que puede explicar la diferencia entre el modelo y los valores OCVs consiste en la suposición de que las especies gaseosas involucradas en las reacciones heterogénea y electroquímicas en la celda tienen un comportamiento ideal. Como se explicó en la Sección 2.3, la manera rigurosa de expresar las actividades de los gases sería a través de sus fugacidades. No obstante, para una presión de operación atmosférica y temperaturas de operación sobre los 600 K en la SOFC, los coeficientes de fugacidad de H_2O , CO_2 , H_2 y O_2 difieren de la unidad en menos de milésimas [28, 29]. En específico, el rango del coeficiente de fugacidad entre 600 y

1000 K a 1 atm para el hidrógeno es 1,00034 a 1,00023, para el oxígeno es 1,00032 a 1,00034 y para el dióxido de carbono es 1 a 1,00052 [28]. En cuanto al vapor de agua, para esta presión y en este rango de temperatura, el coeficiente de fugacidad de este gas se mantiene casi invariable a la unidad [29]. De esta manera, en base a los valores de los coeficientes de fugacidad muy próximos a la idealidad de las especies gaseosas, se concluye que corregir las actividades de los gases no tiene el peso suficiente como para mejorar sustancialmente el modelo.

Conclusiones

Se obtuvo un modelo capaz de predecir el voltaje de equilibrio de una SOFC alimentada con gas de síntesis para diferentes composiciones del gas y diferentes temperaturas de operación, generando en la mayoría de los casos errores relativos con respecto a datos OCVs de bibliografía bajo el 8 %.

En una primera instancia, se estudió el equilibrio de la WGSR y se concluyó que el efecto que tiene la temperatura sobre esta reacción no es tan determinante como si lo es la composición de entrada del gas de síntesis. Las presiones de equilibrio de esta reacción son las que se encuentran luego en el seno del gas y permiten calcular el voltaje de equilibrio de la celda.

Sin embargo, el modelo presenta un incremento sostenido del error relativo cuando se aumenta la fracción de entrada de CO en el gas de síntesis, llegando a errores relativos de un 15 %. Se concluye que la causa de que el modelo sobrestime el desempeño de la SOFC cuando es alimentada con gas de síntesis rico en CO se debe principalmente al supuesto de que la reacción de Boudouard, para las temperaturas de operación de una SOFC, no propicia la generación de carbono superficial. Hay estudios que aseveran que este supuesto no es riguroso, ya que sí existe la generación de carbono superficial en ánodos alimentados con gas de síntesis [6]. En función de esto, se estudió el efecto de integrar en el modelo la reacción de Boudouard a través de un consumo de CO, con la respectiva generación de CO₂, y se obtuvo una disminución del error del modelo relativo a los OCVs reportados. Por otro lado, el modelo sobrestima los valores OCVs para todos los estudios considerados, lo que pudo deberse a que la WGSR no se encuentra en equilibrio en condiciones OCV.

Para perfeccionar el modelo se propone considerar también el equilibrio de la reacción de Boudouard junto a la de la WGSR, ignorando posibles reacciones que derivan de un proceso de metanación en el ánodo de una SOFC. Otra vía para obtener un menor error del modelo respecto a los OCVs corresponde a estudiar la cinética de las reacciones heterogéneas en el ánodo.

Bibliografía

- [1] ARMAROLI, N. Y BALZANI, V., 2011. Towards an electricity-powered world. *Energy and Environmental Science*, vol. 4, no. 9, pp. 3193-3222. ISSN 17545692. DOI 10.1039/c1ee01249e.
- [2] AGBULUT, Ü., 2019. Turkey's electricity generation problem and nuclear energy policy. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects [en línea]*, vol. 41, no. 18, pp. 2281-2298. ISSN 15567230. DOI 10.1080/15567036.2019.1587107. Disponible en: <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1587107>.
- [3] ASOCIACIÓN CHILENA DE ENERGÍAS RENOVABLES Y ALMACENAMIENTO. 2021. Capacidad instalada [en línea]. Disponible en: <https://acera.cl/estadisticas/> [consulta: 11 julio 2021]
- [4] NIAZ, S., MANZOOR, T. Y PANDITH, A.H., 2015. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, pp. 457-469. ISSN 18790690. DOI 10.1016/j.rser.2015.05.011.
- [5] MOGENSEN, D., GRUNWALDT, J.D., HENDRIKSEN, P. V., DAM-JOHANSEN, K. Y NIELSEN, J.U., 2011. Internal steam reforming in solid oxide fuel cells: Status and opportunities of kinetic studies and their impact on modelling. *Journal of Power Sources [en línea]*, vol. 196, no. 1, pp. 25-38. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2010.06.091. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.091>.
- [6] IDERIS, A., CROISSET, E. Y PRITZKER, M., 2017. Ni-samarium-doped ceria (Ni-SDC) anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC) operating with CO. *International Journal of Hydrogen Energy [en línea]*, vol. 42, no. 14, pp. 9180-9187. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.05.203. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.203>.
- [7] ONG, K.M., LEE, W.Y., HANNA, J. Y GHONIEM, A.F. , 2016. Isolating the impact of CO concentration in syngas mixtures on SOFC performance via internal reforming and direct oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy [en línea]*, vol. 41, no. 21, pp. 9035-9047. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.03.107. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.107>.
- [8] CORIGLIANO, O. Y FRAGIACOMO, P., 2020. Extensive analysis of SOFC fed by direct syngas at different anodic compositions by using two numerical approaches. *Energy Conversion and Management [en línea]*, vol. 209, no. February,

pp. 112664. ISSN 01968904. DOI 10.1016/j.enconman.2020.112664. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112664>.

- [9] SASAKI, K., HORI, Y., KIKUCHI, R., EGUCHI, K., UENO, A., TAKEUCHI, H., AIZAWA, M., TSUJIMOTO, K., TAJIRI, H., NISHIKAWA, H. Y UCHIDA, Y., 2002. Current-Voltage Characteristics and Impedance Analysis of Solid Oxide Fuel Cells for Mixed H₂ and CO Gases. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, no. 3, pp. A227. ISSN 00134651. DOI 10.1149/1.1435357.
- [10] DURISIC-MLADENOVIC, N.L., ŠKRBIĆ, B.D. Y ZABANIOTOU, A., 2016. Chemometric interpretation of different biomass gasification processes based on the syngas quality: Assessment of crude glycerol co-gasification with lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 59, pp. 649-661. ISSN 18790690. DOI 10.1016/j.rser.2016.01.002.
- [11] LI, C., SHI, Y. Y CAI, N., 2010. Elementary reaction kinetic model of an anode-supported solid oxide fuel cell fueled with syngas. *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 8, pp. 2266-2282. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2009.10.051.
- [12] WANG, Z., WENG, W., CHENG, K., DU, P., SHEN, G. Y HAN, G., 2008. Catalytic modification of Ni-Sm-doped ceria anodes with copper for direct utilization of dry methane in low-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 179, no. 2, pp. 541-546. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2008.01.040.
- [13] ATKINS, P. Y DE PAULA, J. *Physical Chemistry*. Eight edition. Great Britain: Oxford University Press, 2006. ISBN 0-7167-8759-8.
- [14] PETRUCCI, R., HERRING, F., MADURA, J. Y BISSONNETTE, C. *Química general*. Décima edición. Madrid: Person Educación, 2011. ISBN 978-84-8322-680-3.
- [15] KEE, R.J., ZHU, H. Y GOODWIN, D.G., 2005. Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels. *Proceedings of the Combustion Institute* [en línea], vol. 30 II, no. 2, pp. 2379-2404. ISSN 15407489. DOI 10.1016/j.proci.2004.08.277. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.277>.
- [16] ZHU, H., KEE, R.J., JANARDHANAN, V.M., DEUTSCHMANN, O. Y GOODWING D.G., 2005. Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid-Oxide Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 12, pp. A2427. ISSN 00134651. DOI 10.1149/1.2116607.
- [17] BALDINELLI, A., BARELLI, L. Y BIDINI, G., 2015. Performance characterization and modelling of syngas-fed SOFCs (solid oxide fuel cells) varying fuel composition. *Energy*, vol. 90, pp. 2070-2084. ISSN 03605442. DOI 10.1016/j.energy.2015.07.126.
- [18] BRAVO, D., 2020. Modelación matemática de un proceso de producción de energía eléctrica a partir de hidrógeno y gas de síntesis en una celda de combustible de óxido sólido. Memoria para optar al título de ingeniero civil químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. pp 1-172.

- [19] HEMI, H., M'SIRDI, N.K., NAAMANE, A. Y IKKEN, B., 2018. Open circuit voltage of a lithium ion battery model adjusted by data fitting. Proceedings of 2018 6th International Renewable and Sustainable Energy Conference, IRSEC 2018, DOI 10.1109/IRSEC.2018.8702860.
- [20] DORASWAMI, U., 2010. Modelling of Micro – tubular Hollow Fibre Solid Oxide Fuel Cells. PhD Thesis, Imperial College London, pp. 301.
- [21] CALLAGHAN, C.A., 2006. Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach. Department of Chemical Engineering, vol. Ph. D. The, pp. 400.
- [22] YE, X.F., WANG, S.R., ZHOU, J., ZENG, F.R., NIE, H.W. Y WEN, T.L., 2010. Assessment of the performance of Ni-yttria-stabilized zirconia anodes in anode-supported Solid Oxide Fuel Cells operating on H₂-CO syngas fuels. Journal of Power Sources [en línea], vol. 195, no. 21, pp. 7264-7267. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2010.04.016. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.016>.
- [23] JANARDHANAN, V.M. Y DEUTSCHMANN, O., 2006. CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes. Journal of Power Sources, vol. 162, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1192-1202. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2006.08.017.
- [24] GORIMBO, J. Y HILDEBRANDT, D., 2020. Conversion of Carbon Dioxide into Hydrocarbons Vol. 1 Catalysis. S.l.: s.n. ISBN 9783540228608.
- [25] SUWANWARANGKUL, R., CROISET, E., ENTCHEV, E., CHAROJROCHKUL, S., PRITZKER, M.D., FOWLER, M.W., DOUGLAS, P.L., CHEWATHANAKUP, S. Y MAHAUDOM, H., 2006. Experimental and modeling study of solid oxide fuel cell operating with syngas fuel. Journal of Power Sources, vol. 161, no. 1, pp. 308-322. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2006.03.080.
- [26] JIANG, Y. Y VIRKAR, A. V., 2003. Fuel Composition and Diluent Effect on Gas Transport and Performance of Anode-Supported SOFCs. Journal of The Electrochemical Society, vol. 150, no. 7, pp. A942. ISSN 00134651. DOI 10.1149/1.1579480.
- [27] AHMED, K. Y FÖGER, K., 2001. Approach to equilibrium of the water-gas shift reaction on a Ni/zirconia anode under solid oxide fuel-cell conditions. Journal of Power Sources, vol. 103, no. 1, pp. 150-153. ISSN 03787753. DOI 10.1016/S0378-7753(01)00836-9.
- [28] HOLLEY JR., C.E., WORLTON, W.J. Y ZEIGLER, R.K., 1959. Compressibility Factors And Fugacity Coefficients Calculated From The Beattie-Bridgeman Equation Of State For Hydrogen, Nitrogen, Oxygen, Carbon Dioxide, Ammonia, Methane, And Helium. , vol. 2271, pp. 1-51.
- [29] CHAKRABORTY, A, KUMAR, R., KUMAR, A. Y BARARI, S., 2017. Fugacity coefficient estimation of pure Carbon dioxide and water: Approach aimed at comparative study through Van der Waals and Soave-Redlich-Kwong EOS Modelling.
- [30] NIST-JANAF, Thermochemical Tables, Fourth Edition. Journal of Physical Chemistry Chem. Ref. Data. Monograph 9, pp. 1-1951, 1988.

Anexos

Anexo A

Códigos

En el siguiente Anexo se reportan códigos del *software* MATLAB que fueron creados con la finalidad de alcanzar el objetivo de modelar el voltaje de equilibrio de una SOFC a partir de las condiciones de operación impuestas.

A.1. Constante de equilibrio

El Código A.1 corresponde a la función que entrega el valor de la constante de equilibrio de la WGSR a partir de la temperatura entregada como variable de entrada al sistema.

Código A.1: Función con *input* la temperatura y *outputs* la constante de equilibrio y la diferencia de energía libre de la WGSR.

```
function K = Constante_eq(T)

%Input
    %T: temperatura de operacion en Kelvin [K]

%Output
    %K: constante de equilibrio

%Reaccion de Intercambio agua-gas
    % CO(g) + H2O(g) <--> CO2(g) + H2(g)

%% Datos Termodinamicos
R = 8.314; %[J/mol.K]

%CO(g)
    DHo_CO = -110.527e3; %Entalpia estandar de formacion [J/mol
    ]
```

```

DSO_CO = 197.653; %Entropia estandar de formacion [J/mol.K]

%Constantes para el polinomio de la capacidad calorifica:
Cp = A + B*T
%+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_CO = 25.56759;
B_CO = 6.09613;
C_CO = 4.054656;
D_CO = -2.671301;
E_CO = 0.131021;
if any(T>1300)
    display('Los datos termodinamicos para el CO aplican
            solo hasta un temperatura de 1300 K, de manera que lo
            resultados ahora mostrados son tentativos')
end

%Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
DH_CO = DHO_CO + A_CO*(T-298.15) + B_CO*(T.^2-298.15^2)
        /2000 + C_CO*(T.^3-298.15^3)/(3e6) + D_CO*(T.^4-298.15^4)
        /(4e9) - 1e6*E_CO*(T.^-1-298.15^-1);
DS_CO = DSO_CO + A_CO*log(T/298.15) + B_CO*(T-298.15)/1000
        + C_CO*(T.^2-298.15^2)/(2e6) + D_CO*(T.^3-298.15^3)/(3e9)
        - 5e5*E_CO*(T.^-2-298.15^-2);

%H2O(1,g)
%(1)-> Fase liquida
DHO_H2O = -285.83e3; %Entalpia estandar de formacion [J
/mol]
DSO_H2O = 69.95; %Entropia estandar de formacion [J/mol
.K]

%Constantes para el polinomio de la capacidad
calorifica:
%Cp = A + B*T+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_H2O_1 = -203.6060;
B_H2O_1 = 1523.29;
C_H2O_1 = -3196.413;
D_H2O_1 = 2474.455;
E_H2O_1 = 3.855326;

if any(T>373.15)
    %Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
    debido al
    %aumento de temperatura del agua liquida.
    intH_1 = A_H2O_1*(373.15-298.15) + B_H2O_1
            *(373.15^2-298.15^2)/2000 + C_H2O_1
            *(373.15^3-298.15^3)/(3e6) + D_H2O_1

```

```

        *(373.15^4-298.15^4)/(3e9) - 1e6*E_H20_1
        *(373.15^-1-298.15^-1);
    intS_l = A_H20_1*log(373.15/298.15) + B_H20_1
        *(373.15-298.15)/1000 + C_H20_1
        *(373.15^2-298.15^2)/(2e6) + D_H20_1
        *(373.15^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_H20_1
        *(373.15^-2-298.15^-2);
end

%(g)-> Fase gas
DH_H20_cf = 40.7e3; %Entalpia de cambio de fase [J/mol]

%Constantes para el polinomio de la capacidad
    calorifica:
%Cp = A + B*T + C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_H20_g = 30.09200;
B_H20_g = 6.832514;
C_H20_g = 6.793435;
D_H20_g = -2.534480;
E_H20_g = 0.082189;

%Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
    debido al aumento
%de temperatura del agua gas.
intH_g = A_H20_g*(T-373.15) + B_H20_g*(T.^2-373.15^2)
    /2000 + C_H20_g*(T.^3-373.15^3)/(3e6) + D_H20_g*(T
    .^4-373.15^4)/(4e9) - 1e6*E_H20_g*(T.^-1-373.15^-1);
intS_g = A_H20_g*log(T/373.15) + B_H20_g*(T-373.15)
    /1000 + C_H20_g*(T.^2-373.15^2)/(2e6) + D_H20_g*(T
    .^3-373.15^3)/(3e9) - 5e5*E_H20_g*(T.^-2-373.15^-2);

%Finalmente, cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.
    K]
DH_H20 = DHo_H20 + intH_l + DH_H20_cf + intH_g;
DS_H20 = DSo_H20 + intS_l + DH_H20_cf/373.15 + intS_g;

%CO2(g)
DHo_CO2 = -393.522e3; %Entalpia estandar de formacion [J/
    mol]
DSo_CO2 = 213.794; %Entropia estandar de formacion [J/mol.K
    ]

%Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
DH_CO2 = zeros(1,length(T));
DS_CO2 = zeros(1,length(T));
for i = 1:length(T)
    if T(i)<=1200

```

```

%Constantes para el polinomio de la capacidad
    calorifica:
% Cp = A + B*T + C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_CO2 = 24.99735;
B_CO2 = 55.18696;
C_CO2 = -33.69137;
D_CO2 = 7.948387;
E_CO2 = -0.136638;

DH_CO2(i) = DHo_CO2 + A_CO2*(T(i)-298.15) + B_CO2*(
    T(i)^2-298.15^2)/2000 + C_CO2*(T(i)^3-298.15^3)
    /(3e6) + D_CO2*(T(i)^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*
    E_CO2*(T(i)^-1-298.15^-1);
DS_CO2(i) = DSo_CO2 + A_CO2*log(T(i)/298.15) +
    B_CO2*(T(i)-298.15)/1000 + C_CO2*(T(i)
    ^2-298.15^2)/(2e6) + D_CO2*(T(i)^3-298.15^3)/(3e9
    ) - 5e5*E_CO2*(T(i)^-2-298.15^-2);
else
%Se genera la integral del Cp hasta la temperatura
    de 1200 K
A_CO2 = 24.99735;
B_CO2 = 55.18696;
C_CO2 = -33.69137;
D_CO2 = 7.948387;
E_CO2 = -0.136638;
int_DH_CO2_1200 = A_CO2*(1200-298.15) + B_CO2
    *(1200^2-298.15^2)/2000 + C_CO2*(1200^3-298.15^3)
    /(3e6) + D_CO2*(1200^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*
    E_CO2*(1200^-1-298.15^-1);
int_DS_CO2_1200 = A_CO2*log(1200/298.15) + B_CO2
    *(1200-298.15)/1000 + C_CO2*(1200^2-298.15^2)/(2
    e6) + D_CO2*(1200^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_CO2
    *(1200^-2-298.15^-2);

%Constantes para el polinomio de la capacidad
    calorifica:
%Cp = A + B*T + C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_CO2 = 58.16639;
B_CO2 = 2.720074;
C_CO2 = -0.492289;
D_CO2 = 0.03884;
E_CO2 = -6.447293;

DH_CO2(i) = DHo_CO2 + int_DH_CO2_1200 + A_CO2*(T(i)
    -1200) + B_CO2*(T(i)^2-1200^2)/2000 + C_CO2*(T(i)
    ^3-1200^3)/(3e6) + D_CO2*(T(i)^4-1200^4)/(4e9) -
    1e6*E_CO2*(T(i)^-1-1200^-1);

```

```

        DS_CO2(i) = DSo_CO2 + int_DS_CO2_1200 + A_CO2*log(T
            (i)/1200) + B_CO2*(T(i)-1200)/1000 + C_CO2*(T(i)
            ^2-1200^2)/(2e6) + D_CO2*(T(i)^3-1200^3)/(3e9) -
            5e5*E_CO2*(T(i)^-2-1200^-2);
    end
end

%H2(g)
DHo_H2 = 0; %Entalpia estandar de formacion [J/mol]
DSo_H2 = 130.68; %Entropia estandar de formacion [J/mol.K]

%Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
DH_H2 = zeros(1,length(T));
DS_H2 = zeros(1,length(T));
for i = 1:length(T)
    if T(i)<=1000
        %Constantes para el polinomio de la capacidad
            calorifica:
        %Cp = A + B*T + C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
        A_H2 = 33.066178;
        B_H2 = -11.363417;
        C_H2 = 11.432816;
        D_H2 = -2.772874;
        E_H2 = -0.158558;

        DH_H2(i) = DHo_H2 + A_H2*(T(i)-298.15) + B_H2*(T(i)
            ^2-298.15^2)/2000 + C_H2*(T(i)^3-298.15^3)/(3e6)
            + D_H2*(T(i)^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*E_H2*(T(i)
            ^-1-298.15^-1);
        DS_H2(i) = DSo_H2 + A_H2*log(T(i)/298.15) + B_H2*(T
            (i)-298.15)/1000 + C_H2*(T(i)^2-298.15^2)/(2e6) +
            D_H2*(T(i)^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_H2*(T(i)
            ^-2-298.15^-2);
    else
        %Se genera la integral del Cp hasta la temperatura
            de 1000 K
        A_H2 = 33.066178;
        B_H2 = -11.363417;
        C_H2 = 11.432816;
        D_H2 = -2.772874;
        E_H2 = -0.158558;
        int_DH_H2_1000 = A_H2*(1000-298.15) + B_H2
            *(1000^2-298.15^2)/2000 + C_H2*(1000^3-298.15^3)
            /(3e6) + D_H2*(1000^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*E_H2
            *(1000^-1-298.15^-1);
    end
end

```

```

int_DS_H2_1000 = A_H2*log(1000/298.15) + B_H2
    *(1000-298.15)/1000 + C_H2*(1000^2-298.15^2)/(2e6
    ) + D_H2*(1000^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_H2
    *(1000^-2-298.15^-2);

%Constantes para el polinomio de la capacidad
    calorifica:
%Cp = A + B*T + C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_H2 = 18.563083;
B_H2 = 12.257357;
C_H2 = -2.859786;
D_H2 = 0.268238;
E_H2 = 1.977990;

DH_H2(i) = DHo_H2 + int_DH_H2_1000 + A_H2*(T(i)
    -1000) + B_H2*(T(i)^2-1000^2)/2000 + C_H2*(T(i)
    ^3-1000^3)/(3e6) + D_H2*(T(i)^4-1000^4)/(4e9) - 1
    e6*E_H2*(T(i)^-1-1000^-1);
DS_H2(i) = DSo_H2 + int_DS_H2_1000 + A_H2*log(T(i)
    /1000) + B_H2*(T(i)-1000)/1000 + C_H2*(T(i)
    ^2-1000^2)/(2e6) + D_H2*(T(i)^3-1000^3)/(3e9) - 5
    e5*E_H2*(T(i)^-2-1000^-2);

    end
end
%% C lculo de Kp

%Reaccion de Intercambio agua-gas
    % CO(g) + H2O(g) <--> CO2(g) + H2(g)

DH = DH_CO2 + DH_H2 - DH_CO - DH_H2O; %Cambio de entalpia de
    rxn [J/mol]
DS = DS_CO2 + DS_H2 - DS_CO - DS_H2O; %Cambio de entropia de
    rxn [J/mol.K]
DG = DH - T.*DS; %Cambio de energia libre de Gibbs de la rxn [J
    /mol]

%Constante de equilibrio para presiones parciales o
    concentraciones
%(Delta_n = 0)
K(1,:) = exp(-DG./(R*T));
K(2,:) = DG;
end

```

A.2. Presiones de equilibrio

El Código A.2 corresponde a la función que entrega las presiones parciales en equilibrio de las especies que interactúan en la WGSR.

Código A.2: Función con *input* la temperatura de operación de la celda, composición y flujo del gas de síntesis de entrada al ánodo y *outputs* las presiones de equilibrio de las especies involucradas en la WGSR.

```
function p_eq = equilibrio_WGSR_3(Y,T,V)

%Esta funci n est  construida para recibir un vector de
  Temperaturas y uno de composiciones y as
%entregar una matriz cubica de las presiones en equilibrio para
  distitnas T y
%distitnas composiciones

%Inputs
  %Y: Vector de composiciones de entrada del gas de s ntesis
      [-] (CO->H2O->CO2->H2)
  %T: Vector de temperaturas de operacion [K]
  %V: Flujo volum trico de entrada [L/s]

%Output
  %p_eq: matriz con presiones parciales en el equilibrio [atm
      ] (CO->H2O->CO2->H2) y con grado de avance de la reaccion

%Renombrar las composiciones de entrada
y0_CO = Y(1,:);
y0_H2O = Y(2,:);
y0_CO2 = Y(3,:);
y0_H2 = Y(4,:);

%P = 1/1.01325; %[atm]
  P = 1; %[atm]
disp(['p_CO entrada = ',num2str(P*y0_CO)])
disp(['p_H2O entrada = ',num2str(P*y0_H2O)])
disp(['p_CO2 entrada = ',num2str(P*y0_CO2)])
disp(['p_H2 entrada = ',num2str(P*y0_H2)])

%% Datos Termodin micos
R = 8.314; %[J/mol.K]

%CO(g)
  DHo_CO = -110.527e3; %Entalpia estandar de formacion [J/mol
  ]
  DSo_CO = 197.653; %Entropia estandar de formacion [J/mol.K]
```

```

%Constantes para el polinomio de la capacidad calorifica:
    Cp = A + B*T
%+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_CO = 25.56759;
B_CO = 6.09613;
C_CO = 4.054656;
D_CO = -2.671301;
E_CO = 0.131021;
if any(T>1300)
    display('Los datos termodinamicos para el CO aplican
            solo hasta un temperatura de 1300 K, de manera que lo
            resultados ahora mostrados son tentativos')
end

%Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
DH_CO = DHo_CO + A_CO*(T-298.15) + B_CO*(T.^2-298.15^2)
        /2000 + C_CO*(T.^3-298.15^3)/(3e6) + D_CO*(T.^4-298.15^4)
        /(4e9) - 1e6*E_CO*(T.^-1-298.15^-1);
DS_CO = DSo_CO + A_CO*log(T/298.15) + B_CO*(T-298.15)/1000
        + C_CO*(T.^2-298.15^2)/(2e6) + D_CO*(T.^3-298.15^3)/(3e9)
        - 5e5*E_CO*(T.^-2-298.15^-2);

%H2O(1,g)
%(1)-> Fase liquida
DHo_H2O = -285.83e3; %Entalpia estandar de formacion [J
        /mol]
DSo_H2O = 69.95; %Entropia estandar de formacion [J/mol
        .K]

%Constantes para el polinomio de la capacidad
        calorifica: Cp = A + B*T
%+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_H2O_1 = -203.6060;
B_H2O_1 = 1523.29;
C_H2O_1 = -3196.413;
D_H2O_1 = 2474.455;
E_H2O_1 = 3.855326;

if any(T>373.15)
    %Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
        debido al aumento de temperatura del agua liquida
        .
    intH_1 = A_H2O_1*(373.15-298.15) + B_H2O_1
            *(373.15^2-298.15^2)/2000 + C_H2O_1
            *(373.15^3-298.15^3)/(3e6) + D_H2O_1
            *(373.15^4-298.15^4)/(3e9) - 1e6*E_H2O_1

```

```

        *(373.15^-1-298.15^-1);
    intS_l = A_H20_l*log(373.15/298.15) + B_H20_l
        *(373.15-298.15)/1000 + C_H20_l
        *(373.15^2-298.15^2)/(2e6) + D_H20_l
        *(373.15^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_H20_l
        *(373.15^-2-298.15^-2);
end

%(g)-> Fase gas
DH_H20_cf = 40.7e3; %Entalpia de cambio de fase [J/mol]

%Constantes para el polinomio de la capacidad
    calorifica: Cp = A + B*T
    %+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_H20_g = 30.09200;
B_H20_g = 6.832514;
C_H20_g = 6.793435;
D_H20_g = -2.534480;
E_H20_g = 0.082189;

%Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
    debido al aumento de de temperatura del agua gas.
intH_g = A_H20_g*(T-373.15) + B_H20_g*(T.^2-373.15^2)
    /2000 + C_H20_g*(T.^3-373.15^3)/(3e6) + D_H20_g*(T
    .^4-373.15^4)/(4e9) - 1e6*E_H20_g*(T.^-1-373.15^-1);
intS_g = A_H20_g*log(T/373.15) + B_H20_g*(T-373.15)
    /1000 + C_H20_g*(T.^2-373.15^2)/(2e6) + D_H20_g*(T
    .^3-373.15^3)/(3e9) - 5e5*E_H20_g*(T.^-2-373.15^-2);

%Finalmente, cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.
    K]
DH_H20 = DHo_H20 + intH_l + DH_H20_cf + intH_g;
DS_H20 = DSo_H20 + intS_l + DH_H20_cf/373.15 + intS_g;

%CO2(g)
DHo_CO2 = -393.522e3; %Entalpia estandar de formacion [J/
    mol]
DSo_CO2 = 213.794; %Entropia estandar de formacion [J/mol.K
    ]

%Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
DH_CO2 = zeros(1,length(T));
DS_CO2 = zeros(1,length(T));
for i = 1:length(T)
    if T(i)<=1200
        %Constantes para el polinomio de la capacidad
            calorifica: Cp = A + B*T

```

```

%+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_CO2 = 24.99735;
B_CO2 = 55.18696;
C_CO2 = -33.69137;
D_CO2 = 7.948387;
E_CO2 = -0.136638;

DH_CO2(i) = DHo_CO2 + A_CO2*(T(i)-298.15) + B_CO2*(
    T(i)^2-298.15^2)/2000 + C_CO2*(T(i)^3-298.15^3)
    /(3e6) + D_CO2*(T(i)^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*
    E_CO2*(T(i)^-1-298.15^-1);
DS_CO2(i) = DSo_CO2 + A_CO2*log(T(i)/298.15) +
    B_CO2*(T(i)-298.15)/1000 + C_CO2*(T(i)
    ^2-298.15^2)/(2e6) + D_CO2*(T(i)^3-298.15^3)/(3e9)
    ) - 5e5*E_CO2*(T(i)^-2-298.15^-2);
else
%Se genera la integral del Cp hasta la temperatura
de 1200 K
A_CO2 = 24.99735;
B_CO2 = 55.18696;
C_CO2 = -33.69137;
D_CO2 = 7.948387;
E_CO2 = -0.136638;
int_DH_CO2_1200 = A_CO2*(1200-298.15) + B_CO2
    *(1200^2-298.15^2)/2000 + C_CO2*(1200^3-298.15^3)
    /(3e6) + D_CO2*(1200^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*
    E_CO2*(1200^-1-298.15^-1);
int_DS_CO2_1200 = A_CO2*log(1200/298.15) + B_CO2
    *(1200-298.15)/1000 + C_CO2*(1200^2-298.15^2)/(2
    e6) + D_CO2*(1200^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_CO2
    *(1200^-2-298.15^-2);

%Constantes para el polinomio de la capacidad
calorifica: Cp = A + B*T
%+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_CO2 = 58.16639;
B_CO2 = 2.720074;
C_CO2 = -0.492289;
D_CO2 = 0.03884;
E_CO2 = -6.447293;

DH_CO2(i) = DHo_CO2 + int_DH_CO2_1200 + A_CO2*(T(i)
    -1200) + B_CO2*(T(i)^2-1200^2)/2000 + C_CO2*(T(i)
    ^3-1200^3)/(3e6) + D_CO2*(T(i)^4-1200^4)/(4e9) -
    1e6*E_CO2*(T(i)^-1-1200^-1);
DS_CO2(i) = DSo_CO2 + int_DS_CO2_1200 + A_CO2*log(T
    (i)/1200) + B_CO2*(T(i)-1200)/1000 + C_CO2*(T(i)

```

```

        ^2-1200^2)/(2e6) + D_CO2*(T(i)^3-1200^3)/(3e9) -
        5e5*E_CO2*(T(i)^-2-1200^-2);
    end
end

%H2(g)
DHo_H2 = 0; %Entalpia estandar de formacion [J/mol]
DSo_H2 = 130.68; %Entropia estandar de formacion [J/mol.K]

%Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
DH_H2 = zeros(1,length(T));
DS_H2 = zeros(1,length(T));
for i = 1:length(T)
    if T(i)<=1000
        %Constantes para el polinomio de la capacidad
        calorifica: Cp = A + B*T
        %+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
        A_H2 = 33.066178;
        B_H2 = -11.363417;
        C_H2 = 11.432816;
        D_H2 = -2.772874;
        E_H2 = -0.158558;

        DH_H2(i) = DHo_H2 + A_H2*(T(i)-298.15) + B_H2*(T(i)
            ^2-298.15^2)/2000 + C_H2*(T(i)^3-298.15^3)/(3e6)
            + D_H2*(T(i)^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*E_H2*(T(i)
            ^-1-298.15^-1);
        DS_H2(i) = DSo_H2 + A_H2*log(T(i)/298.15) + B_H2*(T
            (i)-298.15)/1000 + C_H2*(T(i)^2-298.15^2)/(2e6) +
            D_H2*(T(i)^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_H2*(T(i)
            ^-2-298.15^-2);

    else
        %Se genera la integral del Cp hasta la temperatura
        de 1000 K
        A_H2 = 33.066178;
        B_H2 = -11.363417;
        C_H2 = 11.432816;
        D_H2 = -2.772874;
        E_H2 = -0.158558;
        int_DH_H2_1000 = A_H2*(1000-298.15) + B_H2
            *(1000^2-298.15^2)/2000 + C_H2*(1000^3-298.15^3)
            /(3e6) + D_H2*(1000^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*E_H2
            *(1000^-1-298.15^-1);
        int_DS_H2_1000 = A_H2*log(1000/298.15) + B_H2
            *(1000-298.15)/1000 + C_H2*(1000^2-298.15^2)/(2e6
            ) + D_H2*(1000^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_H2

```

```

*(1000^-2-298.15^-2);

%Constantes para el polinomio de la capacidad
  calorifica: Cp = A + B*T
%+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_H2 = 18.563083;
B_H2 = 12.257357;
C_H2 = -2.859786;
D_H2 = 0.268238;
E_H2 = 1.977990;

DH_H2(i) = DHo_H2 + int_DH_H2_1000 + A_H2*(T(i)
-1000) + B_H2*(T(i)^2-1000^2)/2000 + C_H2*(T(i)
^3-1000^3)/(3e6) + D_H2*(T(i)^4-1000^4)/(4e9) - 1
e6*E_H2*(T(i)^-1-1000^-1);
DS_H2(i) = DSo_H2 + int_DS_H2_1000 + A_H2*log(T(i)
/1000) + B_H2*(T(i)-1000)/1000 + C_H2*(T(i)
^2-1000^2)/(2e6) + D_H2*(T(i)^3-1000^3)/(3e9) - 5
e5*E_H2*(T(i)^-2-1000^-2);

end
end
%% C lculo de Kp

%Reaccion de Intercambio agua-gas
  % CO(g) + H2O(g) <--> CO2(g) + H2(g)

DH = DH_CO2 + DH_H2 - DH_CO - DH_H2O; %Cambio de entalpia de
rxn [J/mol]
DS = DS_CO2 + DS_H2 - DS_CO - DS_H2O; %Cambio de entropia de
rxn [J/mol.K]
DG = DH - T.*DS; %Cambio de energia libre de Gibbs de la rxn [J
/mol]

%Constante de equilibrio para presiones parciales o
  concentraciones (Delta_n = 0)
Kp = exp(-DG./(R*T));

%% Expresion para constante de equilibrio seg n avance de la
  reaccion

R = 0.08205746; %[L.atm/mol.K]
%N mero total de moles de entrada
n0_t = P*V./(R*(T)); %[mol/s]
n0_CO = n0_t.*y0_CO; %[mol/s]
n0_H2O = n0_t.*y0_H2O; %[mol/s]
n0_CO2 = n0_t.*y0_CO2; %[mol/s]
n0_H2 = n0_t.*y0_H2; %[mol/s]

```

```

%Se crea matriz con grados de avance para cada temperatura y
    para cada composicion de gas de sintesis
Sol = zeros(length(T),length(y0_CO));

for j = 1:length(y0_CO)
    for k = 1:length(T)
        syms x_eq
        var = vpasolve(Kp(k) == (n0_CO2(k,j)+x_eq)*(n0_H2(k
            ,j)+x_eq)/((n0_CO(k,j)-x_eq)*(n0_H2O(k,j)-x_eq)),
            x_eq);
        Q(j,k) = n0_CO2(k,j)*n0_H2(k,j)/(n0_CO(k,j)*n0_H2O(
            k,j));
        if Q(j,k)<Kp(k)
            var=var(var>0);
            for z = 1:length(var)
                %Condicion para escoger la solucion que no
                    entregue finalmente un numero negativo de
                    moles en equilibrio
                if (var(z)<=n0_CO(k,j)) && (var(z)<=n0_H2O(
                    k,j))
                    Sol(k,j) = var(z);
                end
            end
        else
            var=var(var<0);
            for z = 1:length(var)
                if (abs(var(z))<=n0_CO2(k,j)) && (abs(var(z)
                    ))<=n0_H2(k,j))
                    Sol(k,j) = var(z);
                end
            end
        end
    end
end

for j = 1:length(y0_CO)
    n_CO_eq(:,j) = (n0_CO(:,j) - Sol(:,j)); %[mol]
    n_H2O_eq(:,j) = (n0_H2O(:,j) - Sol(:,j)); %[mol]
    n_CO2_eq(:,j) = (n0_CO2(:,j) + Sol(:,j)); %[mol]
    n_H2_eq(:,j) = (n0_H2(:,j) + Sol(:,j)); %[mol]
end

%Conociendo el grado de avance, se calculan las presiones
    parciales en equilibrio
for j = 1:length(y0_CO)
    p_CO_eq(:,j) = (n0_CO(:,j) - Sol(:,j))*R.*T'/V; %[atm]

```

```

    p_H2O_eq(:,j) = (n0_H2O(:,j) - Sol(:,j))*R.*T'/V; %[atm
    ]
    p_CO2_eq(:,j) = (n0_CO2(:,j) + Sol(:,j))*R.*T'/V; %[atm
    ]
    p_H2_eq(:,j) = (n0_H2(:,j) + Sol(:,j))*R.*T'/V; %[atm]
end

%Matriz solucion de presiones parciales en equilibrio y grado
de avance de la reaccion
p_eq = [p_CO_eq; p_H2O_eq; p_CO2_eq; p_H2_eq; Sol];
end

```

A.3. Voltajes reversibles

El Código A.3 corresponde a la función que entrega los voltajes reversibles de la celda para cada reacción electroquímica (correspondientes a la oxidación directa de H₂ y CO) que se llevan a cabo según la temperatura de operación de celda que se le entregue como entrada.

Código A.3: Función con *input* la temperatura de operación de la celda *outputs* los voltajes reversibles de cada reacción electroquímica.

```

function DE_rev_oxH2_oxCO = Voltajes_rev_2(T)

%Inputs
    %T: Vector de temperaturas de operacion [K]

%Output
    %DE_rev: Voltajes reversibles de la SOFC alimentada debido
    a la oxidacion electroquimica de H2 y CO [V]

%% Datos termodinamicos oxidacion electroquimica de H2: H2(g)
+1/2O2(g)->H2O(g)
R = 8.314; %[J/mol.K]

%H2(g)
    DHo_H2 = 0; %Entalpia estandar de formacion [J/mol]
    DSo_H2 = 130.68; %Entropia estandar de formacion [J/mol.K]

    %Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
    DH_H2 = zeros(1,length(T));
    DS_H2 = zeros(1,length(T));
    for i = 1:length(T)
        if T(i)<=1000
            %Constantes para el polinomio de la capacidad
            calorifica: Cp = A + B*T
            %+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2

```

```

A_H2 = 33.066178;
B_H2 = -11.363417;
C_H2 = 11.432816;
D_H2 = -2.772874;
E_H2 = -0.158558;

DH_H2(i) = DHo_H2 + A_H2*(T(i)-298.15) + B_H2*(T(i)
^2-298.15^2)/2000 + C_H2*(T(i)^3-298.15^3)/(3e6)
+ D_H2*(T(i)^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*E_H2*(T(i)
^-1-298.15^-1);
DS_H2(i) = DSo_H2 + A_H2*log(T(i)/298.15) + B_H2*(T
(i)-298.15)/1000 + C_H2*(T(i)^2-298.15^2)/(2e6) +
D_H2*(T(i)^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_H2*(T(i)
^-2-298.15^-2);

```

```
else
```

```

%Se genera la integral del Cp hasta la temperatura
de 1000 K
A_H2 = 33.066178;
B_H2 = -11.363417;
C_H2 = 11.432816;
D_H2 = -2.772874;
E_H2 = -0.158558;
int_DH_H2_1000 = A_H2*(1000-298.15) + B_H2
*(1000^2-298.15^2)/2000 + C_H2*(1000^3-298.15^3)
/(3e6) + D_H2*(1000^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*E_H2
*(1000^-1-298.15^-1);
int_DS_H2_1000 = A_H2*log(1000/298.15) + B_H2
*(1000-298.15)/1000 + C_H2*(1000^2-298.15^2)/(2e6)
+ D_H2*(1000^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_H2
*(1000^-2-298.15^-2);

%Constantes para el polinomio de la capacidad
calorifica: Cp = A + B*T
%+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_H2 = 18.563083;
B_H2 = 12.257357;
C_H2 = -2.859786;
D_H2 = 0.268238;
E_H2 = 1.977990;

DH_H2(i) = DHo_H2 + int_DH_H2_1000 + A_H2*(T(i)
-1000) + B_H2*(T(i)^2-1000^2)/2000 + C_H2*(T(i)
^3-1000^3)/(3e6) + D_H2*(T(i)^4-1000^4)/(4e9) - 1
e6*E_H2*(T(i)^-1-1000^-1);
DS_H2(i) = DSo_H2 + int_DS_H2_1000 + A_H2*log(T(i)
/1000) + B_H2*(T(i)-1000)/1000 + C_H2*(T(i)

```

```

        ^2-1000^2)/(2e6) + D_H2*(T(i)^3-1000^3)/(3e9) - 5
        e5*E_H2*(T(i)^-2-1000^-2);
    end
end

%O2(g)
DHo_02 = 0; %Entalpia estandar de formacion [J/mol]
DSo_02 = 205.15; %Entropia estandar de formacion [J/mol.K]

%Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
DH_02 = zeros(1,length(T));
DS_02 = zeros(1,length(T));
for i = 1:length(T)
    if T(i) <= 700
        %Constantes para el polinomio de la capacidad
        calorifica: Cp = A + B*T
        %+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
        A_02 = 31.32234;
        B_02 = -20.23531;
        C_02 = 57.86644;
        D_02 = -36.50624;
        E_02 = -0.007374;

        DH_02(i) = DHo_02 + A_02*(T(i)-298.15) + B_02*(T(i)
            ^2-298.15^2)/2000 + C_02*(T(i)^3-298.15^3)/(3e6)
            + D_02*(T(i)^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*E_02*(T(i)
            ^-1-298.15^-1);
        DS_02(i) = DSo_02 + A_02*log(T(i)/298.15) + B_02*(T
            (i)-298.15)/1000 + C_02*(T(i)^2-298.15^2)/(2e6) +
            D_02*(T(i)^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_02*(T(i)
            ^-2-298.15^-2);

    else
        %Se genera la integral del Cp hasta la temperatura
        de 700 K
        A_02 = 31.32234;
        B_02 = -20.23531;
        C_02 = 57.86644;
        D_02 = -36.50624;
        E_02 = -0.007374;
        int_DH_02_700 = A_02*(700-298.15) + B_02
            *(700^2-298.15^2)/2000 + C_02*(700^3-298.15^3)/(3
            e6) + D_02*(700^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*E_02
            *(700^-1-298.15^-1);
        int_DS_02_700 = A_02*log(700/298.15) + B_02
            *(700-298.15)/1000 + C_02*(700^2-298.15^2)/(2e6)
            + D_02*(700^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_02

```

```
*(700^-2-298.15^-2);
```

```
%Constantes para el polinomio de la capacidad  
calorifica: Cp = A + B*T
```

```
%+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
```

```
A_02 = 30.03235;
```

```
B_02 = 8.772972;
```

```
C_02 = -3.988133;
```

```
D_02 = 0.788313;
```

```
E_02 = -0.741599;
```

```
DH_02(i) = DHo_02 + int_DH_02_700 + A_02*(T(i)-700)  
+ B_02*(T(i)^2-700^2)/2000 + C_02*(T(i)^3-700^3)  
/(3e6) + D_02*(T(i)^4-700^4)/(4e9) - 1e6*E_02*(T(  
i)^-1-700^-1);
```

```
DS_02(i) = DSo_02 + int_DS_02_700 + A_02*log(T(i)  
/700) + B_02*(T(i)-700)/1000 + C_02*(T(i)  
^2-700^2)/(2e6) + D_02*(T(i)^3-700^3)/(3e9) - 5e5  
*E_02*(T(i)^-2-700^-2);
```

```
end
```

```
end
```

```
%H2O(1,g)
```

```
%(1)-> Fase liquida
```

```
DHo_H2O = -285.83e3; %Entalpia estandar de formacion [J  
/mol]
```

```
DSo_H2O = 69.95; %Entropia estandar de formacion [J/mol  
.K]
```

```
%Constantes para el polinomio de la capacidad  
calorifica: Cp = A + B*T
```

```
%+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
```

```
A_H20_1 = -203.6060;
```

```
B_H20_1 = 1523.29;
```

```
C_H20_1 = -3196.413;
```

```
D_H20_1 = 2474.455;
```

```
E_H20_1 = 3.855326;
```

```
if any(T>373.15)
```

```
%Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]  
debido al aumento de temperatura del agua liquida
```

```
intH_1 = A_H20_1*(373.15-298.15) + B_H20_1  
*(373.15^2-298.15^2)/2000 + C_H20_1  
*(373.15^3-298.15^3)/(3e6) + D_H20_1  
*(373.15^4-298.15^4)/(3e9) - 1e6*E_H20_1  
*(373.15^-1-298.15^-1);
```

```

        intS_l = A_H2O_l*log(373.15/298.15) + B_H2O_l
            *(373.15-298.15)/1000 + C_H2O_l
            *(373.15^2-298.15^2)/(2e6) + D_H2O_l
            *(373.15^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_H2O_l
            *(373.15^-2-298.15^-2);
    end

%(g)-> Fase gas
    DH_H2O_cf = 40.7e3; %Entalpia de cambio de fase [J/mol]

    %Constantes para el polinomio de la capacidad
    calorifica: Cp = A + B*T
    %+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
    A_H2O_g = 30.09200;
    B_H2O_g = 6.832514;
    C_H2O_g = 6.793435;
    D_H2O_g = -2.534480;
    E_H2O_g = 0.082189;

    %Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
    debido al aumento de temperatura del agua gas.
    intH_g = A_H2O_g*(T-373.15) + B_H2O_g*(T.^2-373.15^2)
        /2000 + C_H2O_g*(T.^3-373.15^3)/(3e6) + D_H2O_g*(T
        .^4-373.15^4)/(4e9) - 1e6*E_H2O_g*(T.^-1-373.15^-1);
    intS_g = A_H2O_g*log(T/373.15) + B_H2O_g*(T-373.15)
        /1000 + C_H2O_g*(T.^2-373.15^2)/(2e6) + D_H2O_g*(T
        .^3-373.15^3)/(3e9) - 5e5*E_H2O_g*(T.^-2-373.15^-2);

    %Finalmente, cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.
    K]
    DH_H2O = DHo_H2O + intH_l + DH_H2O_cf + intH_g;
    DS_H2O = DSo_H2O + intS_l + DH_H2O_cf/373.15 + intS_g;

%% Datos Termodinamicos oxidacion electroquimica de CO: CO(g)
+1/2O2(g)->CO2(g)

%CO2(g)
    DHo_CO2 = -393.522e3; %Entalpia estandar de formacion [J/
    mol]
    DSo_CO2 = 213.794; %Entropia estandar de formacion [J/mol.K
    ]

    %Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
    DH_CO2 = zeros(1,length(T));
    DS_CO2 = zeros(1,length(T));
    for i = 1:length(T)
        if T(i)<=1200

```

```

%Constantes para el polinomio de la capacidad
calorifica: Cp = A + B*T
%+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_CO2 = 24.99735;
B_CO2 = 55.18696;
C_CO2 = -33.69137;
D_CO2 = 7.948387;
E_CO2 = -0.136638;

DH_CO2(i) = DHo_CO2 + A_CO2*(T(i)-298.15) + B_CO2*(
    T(i)^2-298.15^2)/2000 + C_CO2*(T(i)^3-298.15^3)
    /(3e6) + D_CO2*(T(i)^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*
    E_CO2*(T(i)^-1-298.15^-1);
DS_CO2(i) = DSo_CO2 + A_CO2*log(T(i)/298.15) +
    B_CO2*(T(i)-298.15)/1000 + C_CO2*(T(i)
    ^2-298.15^2)/(2e6) + D_CO2*(T(i)^3-298.15^3)/(3e9
    ) - 5e5*E_CO2*(T(i)^-2-298.15^-2);
else
%Se genera la integral del Cp hasta la temperatura
de 1200 K
A_CO2 = 24.99735;
B_CO2 = 55.18696;
C_CO2 = -33.69137;
D_CO2 = 7.948387;
E_CO2 = -0.136638;
int_DH_CO2_1200 = A_CO2*(1200-298.15) + B_CO2
    *(1200^2-298.15^2)/2000 + C_CO2*(1200^3-298.15^3)
    /(3e6) + D_CO2*(1200^4-298.15^4)/(4e9) - 1e6*
    E_CO2*(1200^-1-298.15^-1);
int_DS_CO2_1200 = A_CO2*log(1200/298.15) + B_CO2
    *(1200-298.15)/1000 + C_CO2*(1200^2-298.15^2)/(2
    e6) + D_CO2*(1200^3-298.15^3)/(3e9) - 5e5*E_CO2
    *(1200^-2-298.15^-2);

%Constantes para el polinomio de la capacidad
calorifica: Cp = A + B*T
%+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_CO2 = 58.16639;
B_CO2 = 2.720074;
C_CO2 = -0.492289;
D_CO2 = 0.03884;
E_CO2 = -6.447293;

DH_CO2(i) = DHo_CO2 + int_DH_CO2_1200 + A_CO2*(T(i)
    -1200) + B_CO2*(T(i)^2-1200^2)/2000 + C_CO2*(T(i)
    ^3-1200^3)/(3e6) + D_CO2*(T(i)^4-1200^4)/(4e9) -
    1e6*E_CO2*(T(i)^-1-1200^-1);

```

```

        DS_CO2(i) = DSo_CO2 + int_DS_CO2_1200 + A_CO2*log(T
            (i)/1200) + B_CO2*(T(i)-1200)/1000 + C_CO2*(T(i)
            ^2-1200^2)/(2e6) + D_CO2*(T(i)^3-1200^3)/(3e9) -
            5e5*E_CO2*(T(i)^-2-1200^-2);
    end
end

%CO(g)
DHo_CO = -110.527e3; %Entalpia estandar de formacion [J/mol
    ]
DSo_CO = 197.653; %Entropia estandar de formacion [J/mol.K]

%Constantes para el polinomio de la capacidad calorifica:
    Cp = A + B*T
    %+ C*T^2 + D*T^3 + E/T^2
A_CO = 25.56759;
B_CO = 6.09613;
C_CO = 4.054656;
D_CO = -2.671301;
E_CO = 0.131021;
if any(T>1300)
    display('Los datos termodinamicos para el CO aplican
        solo hasta un temperatura de 1300 K, de manera que lo
        resultados ahora mostrados son tentativos')
end

%Cambios de entalpia [J/mol] y entropia [J/mol.K]
DH_CO = DHo_CO + A_CO*(T-298.15) + B_CO*(T.^2-298.15^2)
    /2000 + C_CO*(T.^3-298.15^3)/(3e6) + D_CO*(T.^4-298.15^4)
    /(4e9) - 1e6*E_CO*(T.^-1-298.15^-1);
DS_CO = DSo_CO + A_CO*log(T/298.15) + B_CO*(T-298.15)/1000
    + C_CO*(T.^2-298.15^2)/(2e6) + D_CO*(T.^3-298.15^3)/(3e9)
    - 5e5*E_CO*(T.^-2-298.15^-2);

%% Calculo de voltaje reversible
nu_e = 2; %Moles de electrones generados por mol H2 y de CO
    oxidado [mol_eq/mol]
F = 96485.33; %Constante de Faraday [C/mol_eq]

%H2(g) + 1/2 O2(g) -> H2O(g)
DH_oxH2 = DH_H2O - DH_H2 - 0.5*DH_O2; %Cambio de entalpia
    de la rxn de ox. de H2 [J/mol]
DS_oxH2 = DS_H2O - DS_H2 - 0.5*DS_O2; %Cambio de entropia
    de la rxn de ox. de H2 [J/mol.K]
DG_oxH2 = DH_oxH2 - T.*DS_oxH2; %Cambio de energia libre de
    Gibbs de la rxn de ox. de H2 [J/mol]

```

```

DE_rev_oxH2 = -DG_oxH2/(nu_e*F); %Voltaje reversible para
    rxn de ox. de H2 [V]

%CO(g) + 1/2 O2(g) -> CO2(g)
DH_oxCO = DH_CO2 - DH_CO - 0.5*DH_O2; %Cambio de entalpia
    de la rxn de ox. de CO [J/mol]
DS_oxCO = DS_CO2 - DS_CO - 0.5*DS_O2; %Cambio de entropia
    de la rxn de ox. de CO [J/mol.K]
DG_oxCO = DH_oxCO - T.*DS_oxCO; %Cambio de energia libre de
    Gibbs de la rxn de ox. de CO [J/mol]
DE_rev_oxCO = -DG_oxCO/(nu_e*F); %Voltaje reversible para
    rxn de ox. de CO [V]

DE_rev_oxH2_oxCO = [DE_rev_oxH2; DE_rev_oxCO];
end

```

Anexo B

Datos termodinámicos

En este anexo se presentan los datos termodinámicos de las especies involucradas en las reacciones heterogénea y electroquímicas que ocurren en una SOFC alimentada con gas de síntesis.

En la Tabla B.1 se enseñan las entalpías de formación estándar, las entropías estándar y las entalpías de cambio de fase de los compuestos gaseosos involucrados en las reacciones anteriormente mencionadas.

Tabla B.1: Entalpías de formación estándar, entropías estándar y entalpías de cambio de fase para las especies CO(g), H₂O(l), H₂O(g), CO₂(g), H₂(g), O₂(g) [30].

Especie	$\Delta_f H_{298,15\text{ K}}^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta S_{298,15\text{ K}}^\circ$ J (mol K) ⁻¹	$\Delta H_{\text{trs}}^\circ$ kJ mol ⁻¹
CO(g)	-110,527	197,653	-
H ₂ O(l)	-285,83	69,95	40,7 (373,15 K)
H ₂ O(g)	0	-	-
CO ₂ (g)	-393,522	213,794	-
H ₂ (g)	0	130,68	-
O ₂ (g)	0	205,15	-

Por otra parte, en la Ecuación (B.1) se enseña la serie de potencia en función de la temperatura que define los calores específicos de todas las especies gaseosas mencionadas en la tabla anterior. En la Tabla B.2 se enseñan los coeficientes que definen estos polinomios.

$$C_p(t) = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + \frac{E}{t^2} \quad (\text{B.1})$$

En esta ecuación, C_p está en unidades de J (mol K)⁻¹ y $t = T \cdot 10^{-3}$, con T la temperatura de operación en la celda en unidades K.

Tabla B.2: Coeficientes de las series de potencia que definen los C_p de las especies CO(g) , $\text{H}_2\text{O(l)}$, $\text{H}_2\text{O(g)}$, $\text{CO}_2\text{(g)}$, $\text{H}_2\text{(g)}$, $\text{O}_2\text{(g)}$ [30].

CO(g)		
Temperatura / K	298,15 - 1.300	
A	25,56759	
B	6,09613	
C	4,054656	
D	-2,671301	
E	0.131021	

H₂O		
Temperatura / K	Líquido	Gas
	298,15 - 373,15	373,15 - 1.700
A	-203,6060	30,092
B	1523,29	6,832514
C	-3196,413	6,793435
D	2474,455	-2,53448
E	3,855326	0,082189

CO₂(g)		
Temperatura / K	298,15 - 1.200	1.200 - 6.000
A	24,99735	55,16639
B	55,18696	2,729974
C	-33,69137	-0,492289
D	7,94837	0,03884
E	-0,136638	-6,447293

H₂(g)		
Temperatura / K	298,15 - 1.000	1.000 - 2.500
A	33,066178	18,563083
B	-11,363417	12,257357
C	11,432816	-2,859786
D	-2,772874	0,268238
E	-0,158558	1,97799

O₂(g)		
Temperatura / K	298,15 - 700	700 - 2.000
A	31,32234	30,03235
B	-20,23531	8,772972
C	57,86644	-3,988133
D	-36,50624	0,788313
E	-0,007374	-0,741599

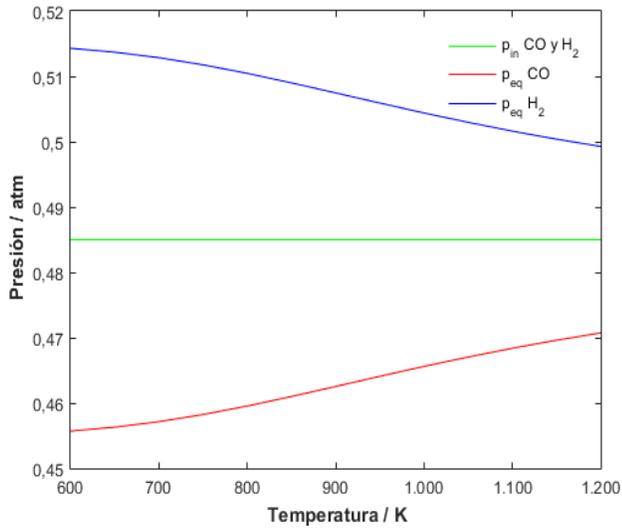
Anexo C

Análisis de sensibilidad de CO₂

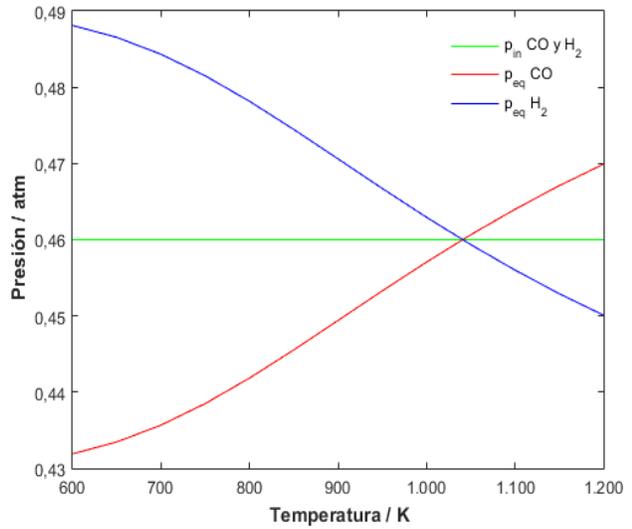
En la presente sección se estudia el efecto que tiene el dióxido de carbono en el gas de síntesis que se alimenta la SOFC. En específico, se analiza cómo varían las presiones de equilibrio de H₂ y CO para distintas fracciones molares de CO₂ de entrada. Todos los escenarios contemplaron una entrada equivalente de H₂ y CO, con una humedad del 3% de H₂O. En las Figuras C.1a, C.1b, C.1c y C.1d se graficaron las presiones de equilibrio de H₂ y CO para fracciones molares de entrada de CO₂ de 0%, 5%, 10% y 15%, respectivamente.

A partir de la Figura C.1a se desprendió que una alimentación sin trazas de CO₂ no propicia que ocurra la WGSR en su sentido inverso para el rango de temperaturas estudiado, ya que el cociente de reacción toma su valor mínimo, promoviendo siempre la reacción directa. Al contrario, los otros tres gráficos de la Figura C.1 mostraron que una entrada de CO₂ en el gas de síntesis puede promover la WGSR inversa bajo ciertas condiciones de operación, generando más monóxido de carbono y consumiendo hidrógeno. La WGSR inversa ocurre a partir de la temperatura en la que las curvas de las presiones de equilibrio de H₂ y CO se intersectan en los gráficos, puesto que, a partir de esta temperatura, existe una mayor cantidad de monóxido de carbono en el equilibrio que el que ingresó en la alimentación (y por consiguiente una menor cantidad de hidrógeno en el equilibrio).

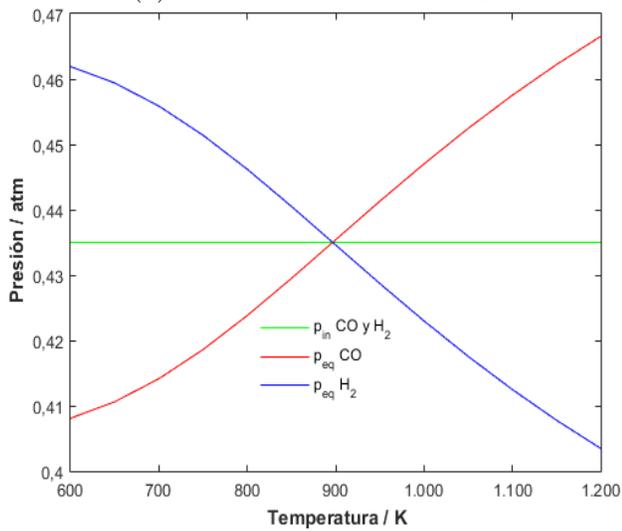
Además, en base a las Figuras C.1b, C.1c y C.1d fue notorio que para mayores fracciones de dióxido de carbono en la alimentación, la WGSR inversa comienza a tener lugar a temperaturas de operación cada vez más bajas. Por ejemplo, para una entrada de 5% de CO₂, la reacción inversa ocurre a partir de los 1.030 K, mientras que para una entrada de 15% de CO₂, se lleva a cabo desde los 820 K, tal como se aprecia en las Figuras C.1b y C.1d, respectivamente.



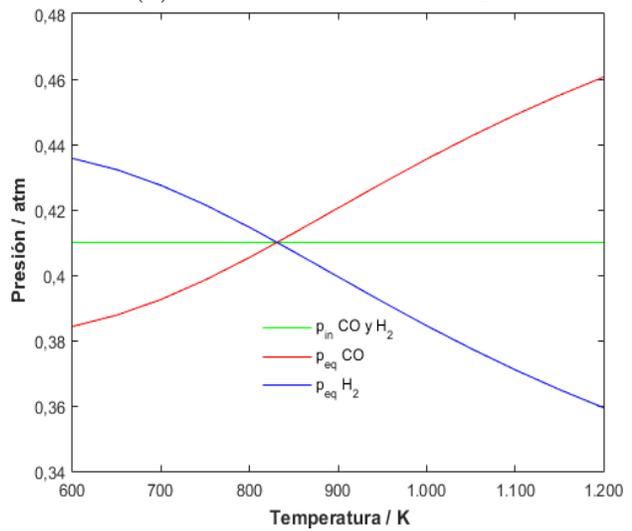
(a) Entrada con 0% de CO₂.



(b) Entrada con 5% de CO₂.



(c) Entrada con 10% de CO₂.



(d) Entrada con 15% de CO₂.

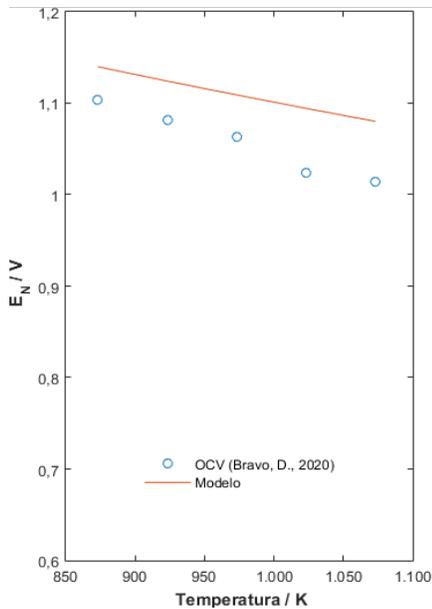
Figura C.1: Presiones de entrada contra presiones de equilibrio de hidrógeno y monóxido de carbono en función de la temperatura. La concentración de dióxido de carbono a la entrada va aumentando en cada gráfico y se fija la humedad de entrada en un 3%.

Anexo D

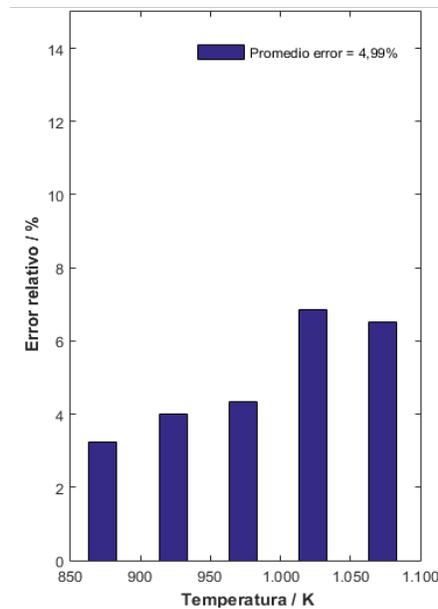
Modelo con reacción de Boudouard

En este apéndice se enseña el cambio del modelo cuando se incluye el efecto de la reacción de Boudouard a través de un consumo del 5 % del CO que ingresa en el gas de síntesis y una producción de CO₂ igual a la mitad de este monóxido de carbono consumido. Este cambio se representa mediante la comparación del modelo con los mismos datos OCVs experimentales que se utilizaron en la Sección 5.4.1.

Como se observa en la Ecuación (1.7), la reacción de Boudouard genera carbón superficial además del dióxido de carbono gaseoso. Cabe destacar que la producción de carbón no es tomada en cuenta por esta versión del modelo con reacción de Boudouard. De esta manera, los efectos perjudiciales sobre el rendimiento de la celda que tiene la formación de carbono en la superficie anódica no son considerados.

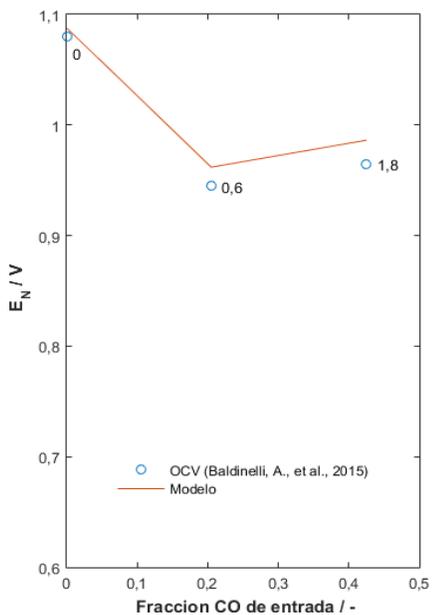


(a) E_N contra datos OCVs de la SOFC en función de la temperatura.

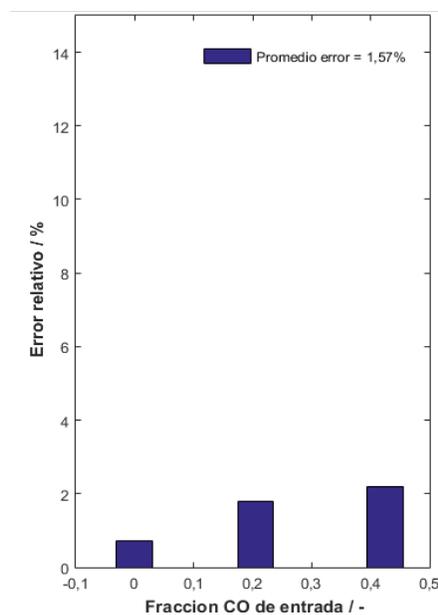


(b) Error relativo del modelo según datos OCVs para cada temperatura.

Figura D.1: Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Bravo, D. (2020) [18]. Composición fija de gas de síntesis con 1:1 de CO/H_2 , humedad de 3% y sin CO_2 . Se consideran los efectos de la reacción de Boudouard.

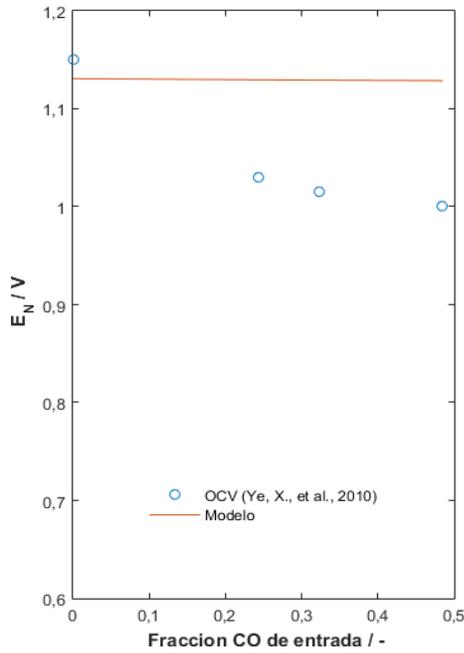


(a) E_N contra datos OCVs de la SOFC en función de la concentración de entrada de CO.

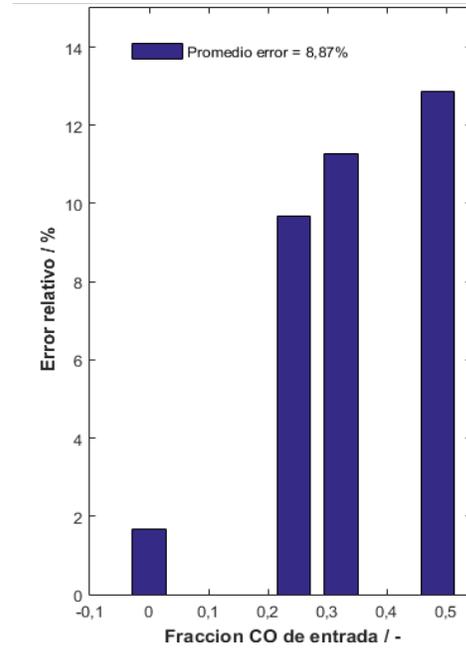


(b) Error relativo del modelo según datos OCVs para concentraciones de entrada de CO.

Figura D.2: Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Baldinelli, A., et al. (2015) [17]. Se opera a una temperatura fija de 800 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.3. Se consideran los efectos de la reacción de Boudouard. Los valores que acompañan a los voltajes de equilibrio son la razón CO/CO_2 .

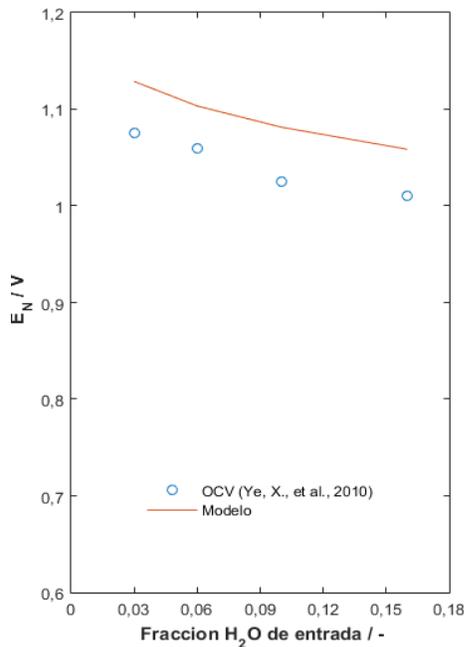


(a) E_N contra datos OCVs de la SOFC en función de la concentración de entrada de CO.

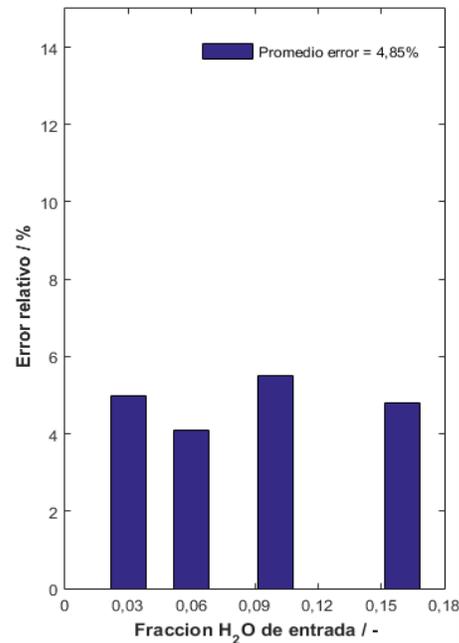


(b) Error relativo del modelo según datos OCVs para concentraciones de entrada de CO.

Figura D.3: Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Ye, X., et al. (2010) [22]. Se opera a una temperatura fija de 750 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.4. Se consideran los efectos de la reacción de Boudouard.

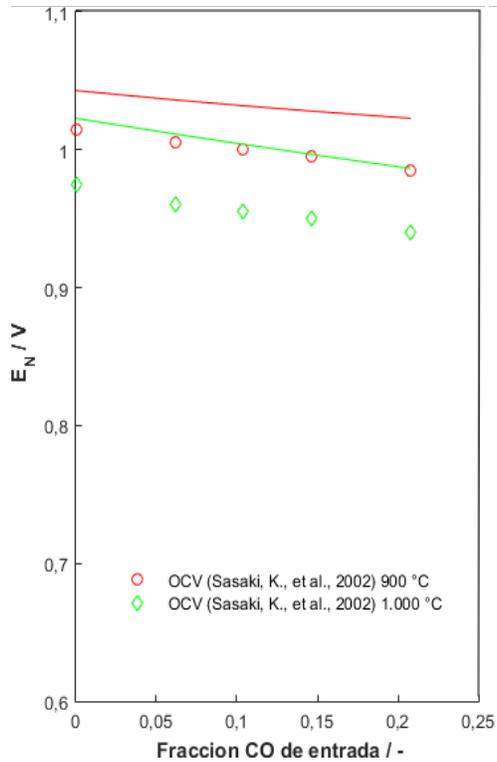


(a) E_N contra datos OCVs de la SOFC en función de la concentración de entrada de H₂O.

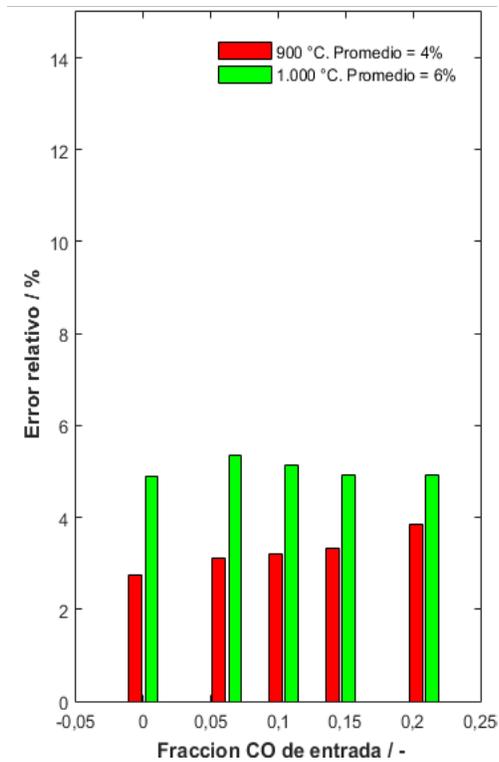


(b) Error relativo del modelo según datos OCVs para concentraciones de entrada de H₂O.

Figura D.4: Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Ye, X., et al. (2010) [22]. Se opera a una temperatura fija de 750 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.5. Se consideran los efectos de la reacción de Boudouard.

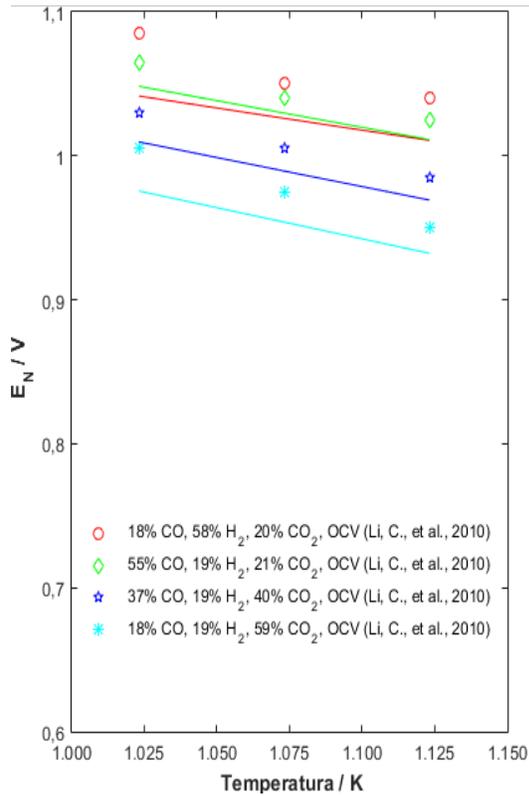


(a) E_N contra datos OCVs de la SOFC en función de la concentración de entrada de CO.

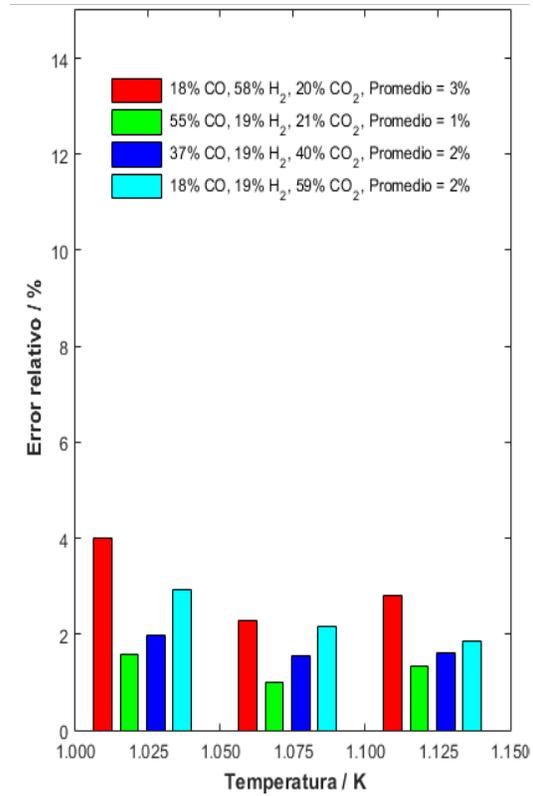


(b) Error relativo del modelo según datos OCVs para concentraciones de entrada de CO.

Figura D.5: Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Sasaki, K., et al. (2002) [9]. Se muestran conjuntos de datos OCVs para temperaturas de operación de 900 y 1000 °C. Las composiciones del gas de síntesis se muestran en la Tabla 5.6. Se consideran los efectos de la reacción de Boudouard.



(a) E_N contra datos OCVs de la SOFC en función de la temperatura de operación.



(b) Error relativo del modelo según datos OCVs para cada temperatura.

Figura D.6: Comparación entre datos del modelo y valores OCVs de Li, C., et al. (2010) [11]. Se muestran conjuntos de datos OCVs para cuatro composiciones de gas de síntesis de entrada, todas con una humedad del 3%. Se consideran los efectos de la reacción de Boudouard.