CIENCIA E INGENIERIA Vol.XIX,Nº2,pág.73 a 84(1987)

INFLUENCIA DE LA TRANSFERENCIA DE MASA SOBRE LA POTENCIA DE UNA CELDA DE COMBUSTION

M.E. LAGO y F.P. PLACHCO
Escuela de Ingeniería Química e Ingeniería de Sistemas
Universidad de Los Andes
Mérida, Venezuela

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la influencia de la Transferencia de Masa en el funcionamiento de un generador electroquímico de energía, representado por una Celda de Combustión H_2-O_2, alcalina (HOK 6M), de diseño propi

A fín de favorecer la Transferencia de Masa iónica y el aprovechamiento del electrocatalizador, se propone solubilizar los reactivos (H_2 y O_2), en el electrolito (HOK 6M), mediante burbujeo individual en contracorriente antes de que lleguen a los respectivos compartimientos de la Celda. Se modifica el caudal del electrolito en un amplio rango y se estudia la posibilidad de aplicar vibraciones ultrasónicas externas.

De acuerdo al estudio experimental que se realiza el mayor obstáculo está en la Transferencia de Masa iónica de los reactivos a la superficie de los electrodos.

ABSTRACT

Mass transfer influence on fuel cell power. In the present work, the influence of Mass Transfer in the functioning of a Fuel Cell H_2-O_2 (HOK 6M) designed by our study group is studied.

With the aim of helping the ionic Mass Transfer and the maximum profit in the use of the electrocatalyst, it is proposed to dissolve the reactives (H_2 and O_2) in the alkaline electrolyte (HOK 6M) by means of individual bubbling in countercurrent before the reactives arrive to the respective cell's compartment. The flow of the electrolite is modified in a wide range. Also the posibility of applying external ultrasonic vibrations is studied.

The results of the experimental study show that the greatest obstacle was found in the ionic Mass Transfer of the reactives to the surface of the electrodes.

INTRODUCCION

Los generadores electroquímicos de energía son dispositivos que permiten la conversión directa de energía química contenida en el sistema "combustible + oxidante" en energía eléctrica. Estos generadores llamados en un principio elementos de

combustión, se los conoce en la actualidad como Celdas de Combustión.

El principio de los generadores electroquímicos o celdas de combustión fue formulado por primera vez por Grove en 1842, quien describe la alternativa de utilizar reacciones de oxidación de combustibles naturales para obtener directamente energía eléctrica, <1>.

Las Celdas de Combustión aventajan a las máquinas térmicas. En las plantas termoeléctricas, para la obtención de energía eléctrica se utiliza también la energía química de la reacción del oxidante (oxígeno del aire) con el reductor (combustible). Sin embargo, en este caso, la transformación de la energía transcurre de manera más compleja: la energía química se transforma primeramente en calor, después en energía mecánica y sólo después de esto en energía eléctrica. Teóricamente el rendimiento de la transformación de energía química en eléctrica, pasando por la forma calor, es muy bajo.

En las Celdas de Combustión la conversión de calor en energía mecánica no está presente, como consecuencia la eficiencia teórica aprovechable de las Celdas es muy superior a las de las máquinas térmicas. La Celda de Combustión no presenta la limitación de Carnot. Estas celdas carecen de partes móviles, funcionan sin ruido, con seguridad y es despreciable la contaminación atmosférica que pudiesen producir.

Sin embargo, se prefirieron los convertidores térmicos de energía en lugar de los electroquímicos fundamentalmente debido al desconocimiento de la cinética de las celdas electroquímicas.

Después de más de un siglo del trabajo de Grove resurgieron las Celdas de Combustión. El interés en los convertidores no limitados por Carnot no se basó en el uso económico de reservas de combustibles fósiles ni con el fín de reemplazar las máquinas de combustión interna que contaminan el medio ambiente sino con el fín de transportar al espacio el máximo de energía, con el mínimo peso en los viajes especiales.

Las investigaciones en Celdas de Combustión, crearon el desarrollo de dos tendencias teóricas de la electroquímica

actual: la teoría de los electrodos porosos y la de la electrocatálisis.

Para el diseño de la Celda de Combustión que aquí se utiliza fue necesario realizar investigaciones previas sobre diferentes tipos de electrodos. El éxito del presente estudio se debe en gran parte al aporte de estas investigaciones.

El objeto fundamental del presente trabajo consiste en realizar estudios básicos de la Transferencia de Masa que se presenta en la conversión directa de energía química en energía eléctrica con la finalidad de contribuir al reemplazo de los métodos tradicionales de conversión de energía que se hallan sujetos a la limitación de Carnot, de baja eficiencia, malgastando combustibles fósiles no renovables que podrían aprovecharse con otros fines de mayor utilidad económica y con un rendimiento superior.

ANALISIS TEORICO

Fundamentos de las Hipótesis de Trabajo

La Transferencia de Masa forma parte del proceso global en la transformación de energía química en energía eléctrica.

El proceso electroquímico de producción de energía eléctrica puede considerarse en forma simplificada como una sucesión de etapas, cada una de las cuales, independientemente considerada ocurre con una velocidad determinada.

El proceso comienza con el transporte de las especies aceptoras como las dadoras de electrones hacia la interfase, luego se produce la reacción electroquímica en la interfase, la transferencia de carga toma lugar, y una corriente de electrones se genera. Finalmente los productos de la reacción electroquímica, si no se produce depósito, se transportan al seno de la solución.

Cuando surge un problema de suministro de reactivos a la interfase entonces los Fenómenos de Transporte en la solución se convierten en la etapa limitante. El transporte empieza a controlar la velocidad de transferencia de carga.

El transporte de materia se puede efectuar por tres mecanismos: Difusión, migración y convección. El fundamental es el de Difusión molecular.

Un proceso de difusión ocurre siempre que el potencial químico $_i$ de una sustancia x_i tiene valores diferentes en el interior de una fase. Es decir, siempre que se tenga un gradiente de potencial químico. Este gradiente puede ser ocasionado por una diferencia de concentración de uno de los componentes del sistema como por cualquier otra magnitud que incida sobre el potencial químico, <2>.

Como el transcurso de una reacción electroquímica siempre va acompañada de variaciones de concentración cerca de la superficie del electrodo, se observa difusión molecular en todos los procesos electródicos sin excepción, sin embargo, los otros mecanismos pueden superponerse o no estar presentes.

La reacción electroquímica que tiene lugar en la interfase es una reacción electrocatalítica heterogénea de superficie. El electrodo es el catalizador de las reacciones de transferencia de carga. Este electrocatalizador sólido actúa como punto de reunión de los reactivos o sustrato y promueve la reacción electródica.

Si los electrodos son planos, formados por placas, se observa que la intensidad de corriente por unidad de material electródico es muy pequeña, con este tipo de electrodo las Celdas de Combustión no se conciben, ellas no tienen uso práctico. En un electrodo plano, el hecho fundamental es que la capa de difusión difícilmente lograría tener un espesor menor de aproximadamente 10^{-2} - 10^{-3} cm.

El tipo de electrodo a utilizar en un generador electroquímico de energía representa uno de los requisitos que se deben satisfacer para que el generador actúe como tal.

El generador electroquímico de energía puede utilizarse como generador o bien como motor electroquímico. En el primer caso es de capital importancia el rendimiento de la conversión y en el segundo el interés radica en la Potencia y no tanto en el rendimiento de conversión. La potencia interpretada como la cantidad de energía que se obtiene en la unidad de tiempo, para

ser comparada por unidad de masa o de volumen de la fuente de corriente.

Cuando el interés es la potencia del generador, uno de los factores importantes que determinan esta magnitud, es la superficie de contacto del material de los electrodos con la solución. De allí, que se utilizan electrodos porosos de gran superficie, cuyo empleo permite además disminuir la polarización de los mismos.

En un electrodo poroso en el cual se presenta el contacto triple metaleleelectrolito-gas, como se muestra en la Figura 1, el espesor del mismo va disminuyendo desde el seno del electrolito hasta el contacto con el sólido metálico, con lo cual se logra una disminución de la capa de difusión hasta 10^{-6} cm y por lo tanto un gran aumento en la densidad de corriente límite, <1>. La corriente máxima se alcanza a una distancia media del menisco indicada por la zona rayada en el dibujo (Figura 1)

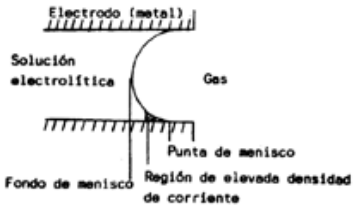

FIGURA 1. Representación esquemática de la interfase trifásica: metal - electrolito - gas, en un poro simple

Los electrodos porosos que trabajan con gases son muy activos, pues permite obtener corrientes de difusión máximas, especialmente grandes por difusión a través de capas del menisco bastante delgadas. Sin embargo en el interior de los electrodos de una Celda de Combustión habrá poca actividad debido al espesor de la capa de difusión. De manera que si bien los electrodos han de tener poros, el catalizador debe concentrarse sólo en una pequeña región de elevada densidad de corriente cerca del límite

trifásico, ubicado a la entrada del poro, (Figura 1). El hecho común es que el catalizador se distribuye uniformemente en todo el electrodo y se verá en casi su totalidad malgastado. La eficiencia del funcionamiento del electrodo poroso-gaseoso depende de la distribución del electrolito y del gas en los poros.

Se propone solubilizar los gases de reacción en la solución electrolítica de manera de utilizar toda la superficie del electrodo poroso y aprovechar en todo su extensión el catalizador. El electrolito saturado en los reactivos circula a través de los electrodos de manera que la Transferencia de Masa es favorecida por la convección y se espera un aumento considerable en la intensidad de corriente.

Como el proceso de Difusión está aún presente, se propone la posibilidad de utilizar vibraciones ultrasónicas desde el exterior a fín de destruir la capa de difusión y anular el efecto dominante de la Difusión molecular.

ESTUDIO EXPERIMENTAL

Se realiza el estudio de la Transferencia de Masa iónica en el funcionamiento de una Celda de Combustión H_2-O_2, alcalina (HOK 6M), de diseño propio, mostrado en la Figura 2.

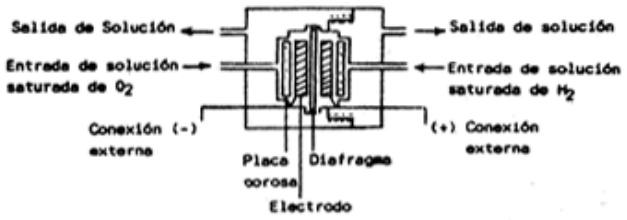

FIGURA 2. Celda de Combustión. Corte longitudinal

Celda: La Celda es de forma cilíndrica construída en acrílico. En su interior se hallan los dos electrodos iguales, formado por un conjunto de mallas de acero inoxidable, previamente platinadas, superpuestas hasta formar un cilindro de 1,086 cm de altura y 1,6 cm de diámetro. Su porosidad calculada por pesada es de 79,14%. Un diagrama poroso separa los compartimientos anódico y catiódico, y se coloca delante de cada electrodo en ambas entradas de alimentación, una placa de vidrio poroso que asegura un perfil de velocidad plano.

Las semiecuaciones en cada uno de los electrodos son:

$1/2\ O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2HO^-$ Reacción catódica

$H_2 + 2HO^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$ Reacción anódica

Reacción de la Celda:

$1/2\ O_2 + H_2 \longrightarrow H_2O$

La celda se hace trabajar a temperatura ambiente bajo una carga constante de 100

Equipo de Trabajo: La Figura 3 muestra el diagrama de flujo del equipo que se utiliza. Antes de poner en funcionamiento la Celda, se hace pasar nitrógeno a través de todas las líneas de flujo del sistema.

Luego se suministra el H_2 y O_2. Estos gases se solubilizan previamente en el electrolito (HOK 6M), mediante burbujeo individual en contracorriente en las columnas de absorción respectivas (T_1 y T_2). El electrolito llega saturado en estos gases a los respectivos compartimientos.

El hidrógeno puro de alimentación proviene de un generador de hidrógeno. y el oxígeno de una bombona comercial. Este último se lava previamente (frasco lavadores A: SO_4H_2 1M y B: HOK 6M), antes de entrar en la columna (T_1).

Para medir la potencia suministrada por la Celda, se fijan las condiciones de trabajo según la situación que se analice. Se

miden los caudales de entrada de H_2 y O_2 disueltos en el electrolito, cuando el ensayo es con flujo de reactivos; se conecta el circuito eléctrico, se mide la diferencia de potencial a circuito abierto, se cierra el circuito y se miden la intensidad de corriente y la diferencia de potencial a través del tiempo hasta alcanzar el estado estacionario.

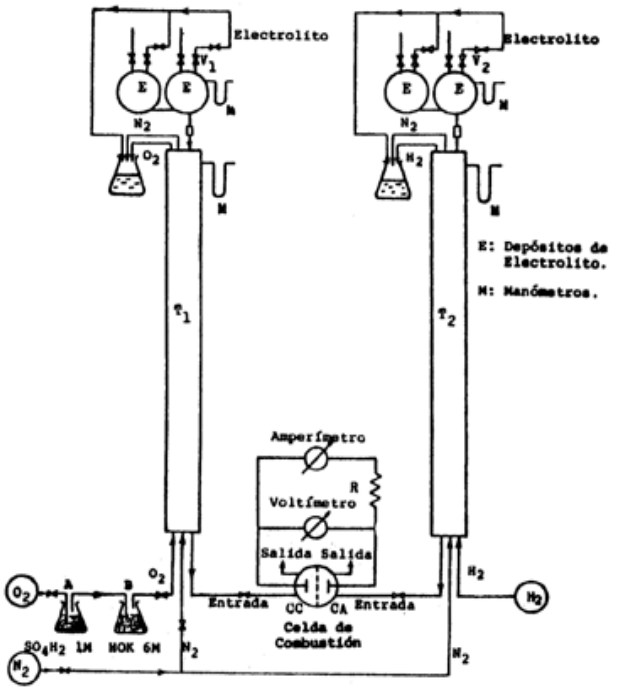

FIGURA 3. Diagrama del equipo de trabajo

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Se elige como reacción de la celda la eficiente combustión electroquímica del hidrógeno para estudiar la influencia que

tiene la Transferencia de Masa en el desarrollo de la Potencia de esta Celda de Combustión cuando se somete a una carga constante de 100

Elección de los Electrodos: La elección del tipo de electrodos que se utiliza en la Celda de Combustión propuesta, se realiza en base a estudios previos sucesivos, <3>, <4>. Ellos involucran medidas de Transferencia de Masa iónica y modelos matemáticos que debieron comprobarse experimentalmente para poder decidir sobre el diseño más adecuado de esta Celda y sus electrodos de trabajo. Se selecciona para este estudio el electrodo poroso de mallas según se describe en el estudio experimental.

La Celda propuesta se hace funcionar con electrodos planos de Pt pulido y con los electrodos porosos de mallas elegidos, suministrando los gases de reacción en forma directa a la Celda. Se observa que el electrodo al que se le deposita negro de Pt produce una Potencia por unidad de área de electrodo superior en un 48% a la de un electrodo de Pt en igualdad de condiciones. No sólo el tipo de electrodo (plano o poroso) sino la textura del catalizador (pulido o granular) influyen en el aumento de la Potencia de la Celda.

Suministro de reactivos solubilizados en el electrolito: La Potencia que se obtiene en los ensayos con electrodos porosos y suministro directo de H_2 y O_2 a la Celda se compara con aquellos en donde el H_2 y O_2 se pasan a través de las columnas de absorción y entran en la Celda solubilizados en el electrolito.

El efecto sobre la Potencia de la celda es notable, el valor de la Potencia aumenta en más de 100 veces cuando los reactivos se solubilizan previamente en el electrolito en vez de realizarse el suministro directo de los mismos.

Es evidente que la superficie del electrodo y el costoso catalizador se están utilizando más eficientemente. Además la convección mantiene el suministro de los iones en el tiempo. El nivel del suministro dependerá de la velocidad del flujo del electrolito.

Influencia del Flujo: Se observa que la Potencia alcanzada en estado estacionario cuando la celda trabaja con una carga constante de 100 , es mayor a medida que el flujo es mayor. Esto se atribuye a que la concentración de reactivos que se suministra a los electrodos se mantiene a un nivel superior cuando el flujo es mayor. Sin embargo, experimentalmente se observa que el efecto de aumentar el caudal no conduce a un aumento indefinido de Potencia.

Aparentemente, la velocidad de reacción de los iones llega a ser significativa, el suministro es mayor que la velocidad con que pueden consumirse. La Potencia tiende a ser independiente del caudal a valores superiores de flujos.

Teniendo en cuenta éste hecho, se debería tratar de no sobrepasar éste valor máximo de flujo, para evitar un aumento innecesario en los costos de operación.

Ultrasonido: De acuerdo a las observaciones anteriores la potencia de la Celda es afectada por la Transferencia de Masa de los iones a la superficie de reacción. Se logra un aumento significativo en el valor de la Potencia solubilizando los reactivos en el electrolito y aumentando el flujo de alimentación, sin embargo, en ambos casos se llega a un límite: la saturación de los reactivos en el electrolito en el primer caso y el flujo óptimo en el segundo.

Se propone la posibilidad de aumentar aún más la Potencia desde el exterior, alterando la Transferencia de Masa con aplicaciones de vibraciones ultrasónicas.

El efecto del ultrasonido se observa utilizando el electrodo poroso de mallas en la electrólisis del SO_4Cu 0.05M/SO_4H_2 1.5M. Las vibraciones del ultrasonido producen un aumento en la intensidad de corriente de un 30%.

Es evidente que el ultrasonido favorece la Difusión molecular y con ello la Transferencia de Masa. Se espera que las vibraciones destruyan la capa límite de masa de manera que los iones no se hallen sujetos al gradiente de concentración.

Sin embargo, el ultrasonido produce además otros efectos tangibles como lo son la variación en el flujo del electrolito y aumento de temperatura del sistema.

El flujo original del electrolito se ve aumentado en aproximadamente el doble o triple según se deje funcionar el ultrasonido sobre la celda menor o mayor tiempo. Para establecer si el aumento de la intensidad de corriente se debe exclusivamente al aumento de flujo o también a las vibraciones, se realizan ensayos con pulsos de ultrasonido, observándose un aumento instantáneo de intensidad de corriente con el pulso, indicando que el aumento en la intensidad de corriente se produce por las vibraciones además del efecto que tendrían el aumento del flujo.

El ultrasonido produce también un aumento de temperatura de 7°/hr cuando se lo mantiene funcionando por dos o tres horas a temperatura ambiente.

CONCLUSIONES

- El rendimiento máximo de la Celda de Combustión propuesta con respecto al teórico es de 99,9%.

- Es posible un aumento de 10.000 veces en el valor de la Potencia de la Celda H_2-O_2 (HOK 6M), sometida a una carga de 100 cuando trabaja con: electrodos porosos de mallas platinadas con negro de Pt, reactivos previamente solubilizados en el electrolito y caudal óptimo del electrolito, con respecto a cuando trabaja con: electrodos planos de Pt pulido, suministro directo de los reactivos a los compartimientos de la Celda, en igualdad de condiciones.

- La Transferencia de Masa de los reactivos a la superficie de los electrodos es el mayor obstáculo en el buen funcionamiento de la Celda de Combustión.

REFERENCIAS

<1> BOCKRIS J. O'M., REDDY A.K.N.; "Electroquímica Moderna", Volumen 2, Ed. Reverté, S.A. Barcelona, España (1980)

<2> FOLKER W.; "Cinética Electroquímica", E.U.D.E.B.A., Buenos Aires, Argentina (1971)

<3> DIAZ N. M.A.; "Transferencia de Masa con reacción química en un lecho poroso conductor", Tesis de Grado, Ingeniería Química, ULA, Mérida-Venezuela (1978)

<4> LUCENA S. H.N.; "Estudio de la Transferencia de Masa en un lecho poroso conductor", Trabajo de Ascenso, Ingeniería Química, ULA, Mérida-Venezuela (1986)