



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

“SIMULACIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE
METANOL DIRECTO EN OpenFOAM”

Tesis que presenta

L. I. F. MARICARMEN DUARTE AKÉ

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México

2021



DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Firma: _____

Maricarmen Duarte Aké

Mérida, Yucatán, México, a 30 de agosto de 2021

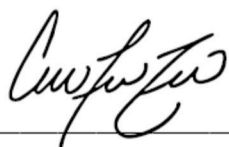
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Maricarmen Duarte Aké titulado “Simulación de una celda de combustible de metanol directo en OpenFOAM”, fue realizado en la Unidad de Energía Renovable, laboratorio de Tecnología del Hidrógeno del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del(a) Dr.(a) Luis Carlos Ordóñez López perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda

Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 12 de agosto de 2021

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por la beca número 906059 otorgada para la realización de esta investigación.

Al proyecto LENERSE- SENER-CONACYT –254667.

Al laboratorio de Tecnología del Hidrógeno por la facilidad de usar la computadora donde se inició este trabajo de investigación.

A mi director de tesis, el Dr. Luis Carlos Ordóñez, por su orientación, paciencia y su constante apoyo para la finalización de este proyecto.

A mis tutores, la Dra. Beatriz Escobar y el Dr. Wilian Pech por sus revisiones y sugerencias.

Al Dr. Miguel Uh Zapata por su disposición para enseñarme CFD en el CIMAT Unidad Mérida.

A mis padres Fausto Duarte y Emilia Aké que siempre me han apoyado en todos mis proyectos.

A mi hermana Fátima que siempre me ha apoyado con su perspectiva científica de la vida. A mis hermanos Miguel y Óscar que siempre están pendientes de mí.

A mi esposo Omar por todo el apoyo emocional y económico en esta etapa de mi vida.

A mis compañeros de la unidad: Ileana, Emmanuelle, Rigo, Rosario, Katya, Estefanía, Eros que hicieron que la etapa en la maestría fuera más divertida.

Contenido

Listado de símbolos.....	iii
Listado de tablas.....	v
Listado de figuras.....	vi
Glosario.....	vii
Resumen.....	viii
Abstract.....	ix
Introducción.....	1
ANTECEDENTES.....	3
1.1 Celda de combustible.....	3
1.2 Celda de combustible tipo PEM de hidrógeno, H ₂ PEMFC.....	6
1.3 Celda de combustible tipo PEM de metanol directo, DMFC.....	7
1.3.1 Funcionamiento y componentes de una celda de combustible DMFC.....	8
1.3.2 Algunos problemas en las DMFC.....	10
1.4 Dinámica Computacional de Fluidos (CFD, Computational Fluid Dynamics).....	12
1.5 Modelamiento de celdas de combustible por Dinámica Computacional de Fluidos	13
1.5.1 Modelamiento matemático de DMFC.....	13
1.5.2 Modelo de tres dimensiones de una DMFC.....	14
1.6 OpenFOAM.....	18
Objetivos.....	21
Objetivo General:.....	21
Objetivos Específicos:.....	21
CAPÍTULO 2.....	22
METODOLOGÍA.....	22
2.1 Caso de estudio.....	22
2.1.1 Geometría y mallado.....	23
2.2 Modelo Matemático.....	25
2.2.1 Suposiciones.....	25
2.2.2 Ecuaciones gobernantes.....	26
2.2.3 Ecuaciones constitutivas.....	26
2.2.4 Condiciones de frontera.....	28
2.3 Implementación numérica.....	29

2.3.1	Procedimiento de solución.....	29
2.3.2	Parámetros y propiedades	29
2.4	Validación	34
CAPÍTULO 3	35
RESULTADOS	35
3.1	Curva de polarización	36
3.2	Evaluación de los parámetros de la celda a lo largo de su geometría	38
3.3	Discusión general	54
Conclusiones	55
Perspectivas	56
REFERENCIAS	57
Anexo A. Conceptos básicos de programación en OpenFOAM	60
Anexo B. Códigos de la herramienta de simulación de celdas de combustible modificados en OpenFOAM	62
B.1	pemfcSinglephaseNonIsothermalSolver.C.....	62
B.2	anodeActivationOverpotential.H	66
B.3	anodeExchangeCurrentDensity.H.....	67
B.4	cathodeActivationOverpotential.H	68
B.5	cathodeExchangeCurrentDensity.H.....	69
B.6	concentration.H	70
B.7	totalCurrent.H	72
B.8	functionTotalCurrent.H	74
Anexo C. Árbol de la estructura del programa	76
Anexo D. Cálculo de la capacidad calorífica molar, viscosidad dinámica y conductividad térmica del metanol	82

Listado de símbolos

α_c	Coeficiente de transferencia de carga catódico
α_a	Coeficiente de transferencia de carga anódico
$E_{act,c}$	Energía de activación cátodo
$E_{act,a}$	Energía de activación ánodo
$i_{0,c}^{ref}$	Densidad de corriente de intercambio de referencia catódica
$i_{0,a}^{ref}$	Densidad de corriente de intercambio de referencia anódica
$C_{CH_3OH}^{ref}$	Concentración de metanol de referencia
$C_{O_2}^{ref}$	Concentración de oxígeno de referencia
ΔH_{H_2O}	Entalpía de formación del agua
S_{CH_3OH}	Entropía estándar del metanol
S_{O_2}	Entropía estándar del oxígeno
S_{N_2}	Entropía estándar del nitrógeno
S_{H_2O}	Entropía estándar del agua
M_{CH_3OH}	Masa molar del metanol
M_{O_2}	Masa molar del oxígeno
M_{N_2}	Masa molar del nitrógeno
M_{H_2O}	Masa molar del vapor de agua
ρ_{air}	Densidad de la mezcla de aire
ρ_{fuel}	Densidad del combustible
ρ_{Mem}	Densidad de la membrana
ρ_{BP}	Densidad del plato bipolar
Cp_{air}	Capacidad calorífica del aire
Cp_{fuel}	Capacidad calorífica del combustible
Cp_{GDL}	Capacidad calorífica de la capa difusora
Cp_{CL}	Capacidad calorífica de la capa catalítica
Cp_{Mem}	Capacidad calorífica de la membrana
Cp_{BP}	Capacidad calorífica del plato bipolar
k_{air}	Conductividad térmica del aire
k_{fuel}	Conductividad térmica del combustible
k_{GDL}	Conductividad térmica de la capa difusora

k_{CL}	Conductividad térmica de la capa catalítica
k_{Mem}	Conductividad térmica de la membrana
k_{BP}	Conductividad térmica del plato bipolar
$\sigma_{e,GDL}$	Conductividad eléctrica de la capa difusora
$\sigma_{e,CL}$	Conductividad eléctrica de la capa catalítica
$\sigma_{e,BP}$	Conductividad eléctrica del plato bipolar
μ_{air}	Viscosidad dinámica del aire
μ_{fuel}	Viscosidad dinámica del combustible
V	Voltaje de la celda
T_{cell}	Temperatura de la celda
p_{air}	Presión del aire
p_{fuel}	Presión del combustible
U_{air}	Velocidad del aire
U_{fuel}	Velocidad del combustible
$D_{O_2,air}$	Difusividad fija efectiva del O ₂ en la mezcla de aire en la capa difusora
$D_{O_2,GDL}^{eff}$	Difusividad fija efectiva del O ₂ en la mezcla de aire en la capa difusora
$D_{O_2,CL}^{eff}$	Difusividad fija efectiva del O ₂ en la mezcla de aire en la capa catalítica
$D_{CH_3OH}^{eff}$	Difusividad fija efectiva del CH ₃ OH en la mezcla de combustible
$D_{CH_3OH,GDL}^{eff}$	Difusividad fija efectiva del CH ₃ OH en la capa difusora
$D_{CH_3OH,CL}^{eff}$	Difusividad fija efectiva del CH ₃ OH en la capa catalítica
y_{O_2}	Fracción de masa del Oxígeno
y_{H_2O}	Fracción de masa del Vapor de agua
y_{N_2}	Fracción de masa del Nitrógeno
y_{CH_3OH}	Fracción de masa del Metanol
y_{CO_2}	Fracción de masa del Dióxido de Carbono
y_{H_2O}	Fracción de masa del vapor de agua

Listado de tablas

TABLA 1.1 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALGUNOS ALCOHOLES BAJO CONDICIONES ESTÁNDAR [6].	5
TABLA 1.2 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS TIPOS DE DMFC SEGÚN SU ALIMENTACIÓN [5,10].	10
TABLA 1.3 r_E Y S_i EN LAS ECUACIONES DE MOMENTO.	16
TABLA 1.4 TÉRMINOS FUENTE S_k DE LAS ECUACIONES DE ESPECIES EN EL ÁNODO Y EL CÁTODO.	17
TABLA 2. 1 COMPARACIÓN DE ECUACIONES GOBERNANTES DE BEALE[20], KONE[19] Y GE Y LIU [21].	23
TABLA 2. 2 DIMENSIONES DE LA CELDA	24
TABLA 2. 3 PROPIEDADES DEL MALLADO	24
TABLA 2. 4 CONDICIONES DE FRONTERA	28
TABLA 2. 5 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS	30
TABLA 2. 6 PROPIEDADES A 353 K	31
TABLA 2. 7 CONDICIONES DE OPERACIÓN INICIALES	33
TABLA 3.1 LIBRERÍAS AÑADIDAS Y MODIFICADAS DE LA HERRAMIENTA.	35
TABLA 3.2 VALORES DE VOLTAJE Y DENSIDAD DE CORRIENTE OBTENIDOS.	38

Listado de figuras

FIGURA 1.1 CELDA DE COMBUSTIBLE DE WILLIAM GROVE [3].	3
FIGURA 1.2 TIPOS DE CELDA DE COMBUSTIBLE SEGÚN EL ELECTROLITO USADO [5].	4
FIGURA 1.3 REACCIONES EN LOS ELECTRODOS Y FLUJO DE CARGA [8].	7
FIGURA 1.4 ESQUEMA DE LOS COMPONENTES DE UNA DMFC [4].	9
FIGURA 1.5 ESQUEMA DEL DOMINIO DEL MODELO	15
FIGURA 1. 6 ESTRUCTURA DE OPENFOAM [19].	19
FIGURA 1.7 ESTRUCTURA DEL DIRECTORIO DE CASO [19].	20
FIGURA 2.1 MALLADO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE	25
FIGURA 3.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN COMPARATIVAS DEL MODELO DE GE Y LIU [22] Y EL SIMULADO.	37
FIGURA 3.2 PERFIL DE PRESIÓN EN EL CÁTODO. (A) VISTA DE LA ENTRADA. (B) VISTA DE LA SALIDA.	39
FIGURA 3. 3 PERFIL DE PRESIÓN EN EL ÁNODO. (A) VISTA DE LA SALIDA. (B) VISTA DE LA ENTRADA.	39
FIGURA 3. 4 FRACCIÓN DE MASA CON LOS CANALES VISIBLES. (A) FRACCIÓN DE MASA DEL OXÍGENO. (B) FRACCIÓN DE MASA DEL AGUA.	41
FIGURA 3.5 FRACCIÓN DE MASA CANALES NO VISIBLES. (A) FRACCIÓN DE MASA DEL OXÍGENO. (B) FRACCIÓN DE MASA DEL AGUA.	42
FIGURA 3. 6 VARIACIÓN DE LA FRACCIÓN DE MASA DEL OXÍGENO Y DEL AGUA A LO LARGO DEL EJE Z. TOMADO DESDE UN PUNTO MEDIO DE LA GEOMETRÍA.	43
FIGURA 3.7 FRACCIÓN DE MASA EN EL ÁNODO. (A) FRACCIÓN DE MASA DEL METANOL. (B) FRACCIÓN DE MASA DEL DIÓXIDO DE CARBONO	44
FIGURA 3. 8 VARIACIÓN DE LA FRACCIÓN DE MASA DEL METANOL Y DEL DIÓXIDO DE CARBONO A LO LARGO DEL EJE Z. TOMADO DESDE UN PUNTO MEDIO DE LA GEOMETRÍA.	45
FIGURA 3. 9 DISTRIBUCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE (A) Y LA TEMPERATURA (B) A LO LARGO DE LA MEMBRANA.	45
FIGURA 3. 10 DISTRIBUCIÓN DE DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO (A) Y SOBREPOTENCIAL DE ACTIVACIÓN EN EL CÁTODO (B).	46
FIGURA 3. 11 DISTRIBUCIÓN DE DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO (A) Y SOBREPOTENCIAL DE ACTIVACIÓN EN EL ÁNODO (B).	47
FIGURA 3. 12 TEMPERATURA DE LA CELDA VISTA DESDE LA ENTRADA.	48
FIGURA 3. 13 TEMPERATURA DE LA CELDA VISTA DESDE LA SALIDA.	48
FIGURA 3. 14 TEMPERATURA DE LA CELDA A LO LARGO DEL CÁTODO.	49
FIGURA 3. 15 TEMPERATURA DE LA CELDA A LO LARGO DEL ÁNODO.	49
FIGURA 3. 16 VISTA DE LA DISTRIBUCIÓN DE TEMPERATURA EN TODA LA CELDA. (A) VISTA DESDE LA ENTRADA. (B) VISTA DESDE LA SALIDA.	50
FIGURA 3. 17 CONCENTRACIÓN DE METANOL (A) Y DE OXÍGENO (B).	51
FIGURA 3. 18 SOBREPOTENCIAL DE ACTIVACIÓN EN EL ÁNODO (A) Y EN EL CÁTODO (B).	52
FIGURA 3. 19 COMPARACIÓN DEL SOBREPOTENCIAL DE ACTIVACIÓN EN EL CÁTODO (A) Y LA TEMPERATURA (B).	52
FIGURA 3. 20 COMPARACIÓN DEL SOBREPOTENCIAL ÓHMICO (A) Y LA DENSIDAD CORRIENTE (B) EN LA MEMBRANA.	53

Glosario

DMFC	De su acrónimo en inglés, Direct Methanol Fuel Cell. Celda de Combustible de Metanol Directo
DEFC	De su acrónimo en inglés, Direct Ethanol Fuel Cell. Celda de Combustible de Etanol
DPFC	De su acrónimo en inglés, Direct Propanol Fuel Cell. Celda de Combustible de Propanol
PEMFC	De su acrónimo en inglés, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. Celda de Combustible de Electrolito de Membrana Polimérica
H ₂ PEMFC	De su acrónimo en inglés, Hydrogen (fueled) Polymer Electrolyte Fuel Cell. Celda de Combustible de Electrolito de Membrada Polimérica de Hidrógeno
CFD	De su acrónimo en inglés, Computational Fluid Dynamics. Dinámica Computacional de Fluidos
SIMPLE	De su acrónimo en inglés, Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations. Método Semimplícito para ecuaciones relacionadas a la Presión
W	Trabajo
G	Energía de Gibbs
H	Entalpía
C	Concentración molar (mol m^{-3})
D	Coefficiente de difusión ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E	Voltaje (V)
F	Constante de Faraday (C mol^{-1})
I	Densidad de corriente (A m^{-2})
M	Peso molecular (g mol^{-1})
P	Presión (N m^{-3})
Q	Tasa de flujo ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
R	Resistencia (Ω)
R _c	Constante del gas ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
S	Término fuente
T	Temperatura (K)
V	Velocidad (m s^{-1})
X	Fracción molar

Resumen

El estudio de las celdas de combustible en la actualidad es parte del esfuerzo de los científicos por encontrar alternativas a los combustibles fósiles que han mermado la calidad de vida de las personas en todo el mundo. Las celdas de combustibles son estudiadas en el campo de las energías renovables debido a que han demostrado ser eficientes y confiables.

Los programas computacionales de simulación son muy importantes en cualquier área de estudio científico ya que ayudan a predecir con precisión el comportamiento de casi cualquier dispositivo. En este trabajo se utilizó una herramienta de simulación de código abierto llamada OpenFOAM para realizar la simulación de una celda de combustible de metanol directo. Se utilizó un programa con librerías establecidas para los fenómenos de las celdas de combustible y se modificaron las librerías de la electroquímica de la celda. Se añadieron los sobrepotenciales de la celda y las concentraciones para hacer el cálculo de las densidades de corriente anódica y catódica. Al final se modificó el código que resuelve la densidad de corriente total en toda la celda modificando el objeto de la función de corriente para que se resuelva con la misma herramienta del código original, es decir que resuelva la función de corriente con el algoritmo de encontrar raíces de Ridder.

Una vez que se compiló el programa, se introdujeron parámetros distintos para la celda, en primer lugar, se modificaron las propiedades del combustible haciendo cálculos de capacidad calorífica molar, viscosidad dinámica y conductividad térmica del metanol en forma de gas, junto con los parámetros que se especifican en la metodología.

Se probaron distintos voltajes para obtener una curva de polarización y esta se comparó con otra encontrada en la literatura. Se encontró similitud con los resultados obtenidos en la literatura, por lo que se obtuvieron visualizaciones de estos. Las simulaciones muestran que existe una diferencia entre los resultados obtenidos debido a que se utilizó una geometría distinta a la planteada por el artículo con la cual se comparó, sin embargo, la diferencia es mínima y es acorde a los artículos consultados.

Abstract

Nowadays Fuel Cell Technology research is part of a larger commitment of the scientific community for finding fossil fuels' replacement. Fossil fuels and its effects have shaken people's quality of life all around the world. Fuel Cell Technology belongs to the renewable energies field because of their efficiency and reliability.

Simulation software is of great importance in the science and technology field. It helps predicting very accurately almost any device behavior. In this work, OpenFOAM, an open-source code software, was used to simulate a Direct Methanol Fuel Cell. An already existing toolkit was modified to adapt it to solve for the fuel cell. The Electrochemistry library was modified. Overpotentials, concentrations and local current densities were added. The object function total current was modified and adapted to be able to be solved by the Ridder's Root algorithm.

Once the program was compiled, many parameters and properties were modified and added. Fuel properties, heat capacity, viscosity and thermal conductivity were calculated for methanol in gas form. All modified parameters are specified in the Methodology chapter.

Different voltages were tried to form a polarization curve which was then compared to previous research. As their similarity was close, visual results were displayed. The difference is due to the different geometries used in both this work and the one we compared it to.

Introducción

Una prioridad de la sociedad del siglo XXI es la sostenibilidad energética, una manera de alcanzarla es con el desarrollo de tecnología que haga a la humanidad más independiente de la obtención de energía de fuentes no renovables, es decir, encontrar la manera de producir energía a partir de recursos renovables. El desarrollo de tecnología para la obtención de energía renovable se ha ampliado y ha producido nuevos descubrimientos en los últimos años. Las tecnologías más populares son las celdas solares y los aerogeneradores, por ser las más viables en cuestión de su relación costo-beneficio y también por tener mayor disponibilidad en el mercado [1, 2].

La movilidad es un problema que se ha ido acrecentando debido al crecimiento poblacional, el transporte en las grandes ciudades requiere el uso de automóviles, autobuses, trenes, etc. Todos estos son normalmente alimentados con combustibles derivados del petróleo, el cual es un recurso no renovable. La búsqueda de tecnologías más amigables con el ambiente ha llevado al desarrollo de celdas de combustible, las cuales generan electricidad a partir de combustibles distintos a los derivados del petróleo. Su desarrollo inició a principios del siglo XIX y continúa hasta ahora debido a su potencial para reducir los altos niveles de CO₂ y otras moléculas dañinas para las personas, que se encuentran en el ambiente.

La celda de combustible de hidrógeno es ampliamente investigada, incluso hay automóviles que usan la tecnología y ya existen estaciones de combustible de hidrógeno (H₂). Su principal problema es la producción y manejo de su combustible, para obtener el hidrógeno se requiere un gran gasto energético y su almacenamiento es igualmente problemático. Por esto, se consideran otras alternativas, como lo son las celdas de combustible de consumo directo de alcohol, estas pueden utilizar como combustible metanol, etanol, propanol, entre otros.

Al estar en desarrollo, las celdas de combustible enfrentan diversos problemas, uno de los más importantes es el costo de los materiales requeridos para su fabricación. Gracias a las herramientas computacionales de simulación, se han desarrollado modelos con resultados muy cercanos a los resultados empíricos. En la actualidad, estas herramientas se encuentran en desarrollo y cada vez hay más investigación donde se utilizan debido a que son útiles para visualizar resultados cercanos a la realidad antes de que estos se realicen físicamente.

Este trabajo consiste en una simulación tridimensional de una celda de combustible de alcohol directo utilizando un software de dinámica computacional de fluidos, y una herramienta para la simulación de celdas de combustibles tipo PEM modificada.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Celda de combustible

En 1839, William Grove descubrió el principio de operación básico de las celdas de combustible, haciendo la electrólisis inversa del agua para generar electricidad del hidrógeno y oxígeno. Su aparato, ilustrado en la Figura 1.1, era frágil, pues estaba hecha de vidrio. El electrolito utilizaba ácido sulfúrico diluido en donde los electrodos de platino estaban sumergidos. El arreglo son dos electrodos de platino con un extremo sumergido en el ácido sulfúrico y el otro extremo en oxígeno e hidrógeno produce un flujo corriente constante [3].

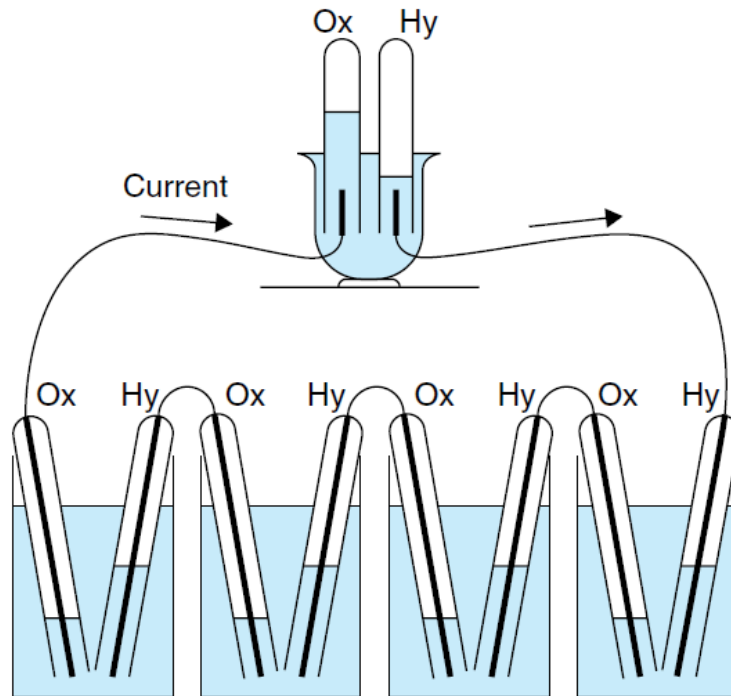


Figura 1.1 Celda de combustible de William Grove [3].

Una celda de combustible es, básicamente, un dispositivo que produce energía eléctrica directamente de un combustible por medio de un proceso electroquímico [3].

Por lo tanto, las celdas de combustible son similares a las baterías en que usan un proceso electroquímico similar para la obtención de energía. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no necesita ser recargada (eléctricamente), opera eficiente y silenciosamente. Cuando se usa hidrógeno como combustible, genera solamente electricidad y agua.

Termodinámicamente hablando, las máquinas térmicas están limitadas por la eficiencia de Carnot, mientras que las celdas de combustible no [4].

En la celda electroquímica no aplica ningún criterio de las máquinas de calor, la eficiencia del ciclo de Carnot es irrelevante ya que limita el trabajo a la máxima temperatura del ciclo. En cambio, el trabajo máximo para una celda electroquímica es igual al cambio de la energía de Gibbs entre productos y reactantes: $W_{max,cell} = -\Delta G$ [4].

Una celda de combustible se compone de un ánodo, un cátodo, y un electrolito entre ellos. En la actualidad diferentes tecnologías de celdas de combustible se encuentran en desarrollo y se clasifican de acuerdo al material que es usado como electrolito (Figura 1.2): celda de combustible de óxido sólido (solid oxide fuel cell, SOFC), celda de combustible de membrana electrolítica polimérica (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC), celda de combustible de ácido fosfórico (phosphoric acid fuel cell, PAFC), celda de combustible de carbonato fundido (molten carbonate fuel cell, MCFC) y celda de combustible alcalina (AFC). Entre ellas las PEMFC's tienen un mayor índice de densidad de energía y la mayor rapidez de encendido y apagado. Según el combustible usado, las PEMFC's se pueden clasificar en celdas de combustible líquido directo (direct liquid fuel cell, DLFC) y de hidrógeno (hydrogen-fueled PEMFC, H₂PEMFC).

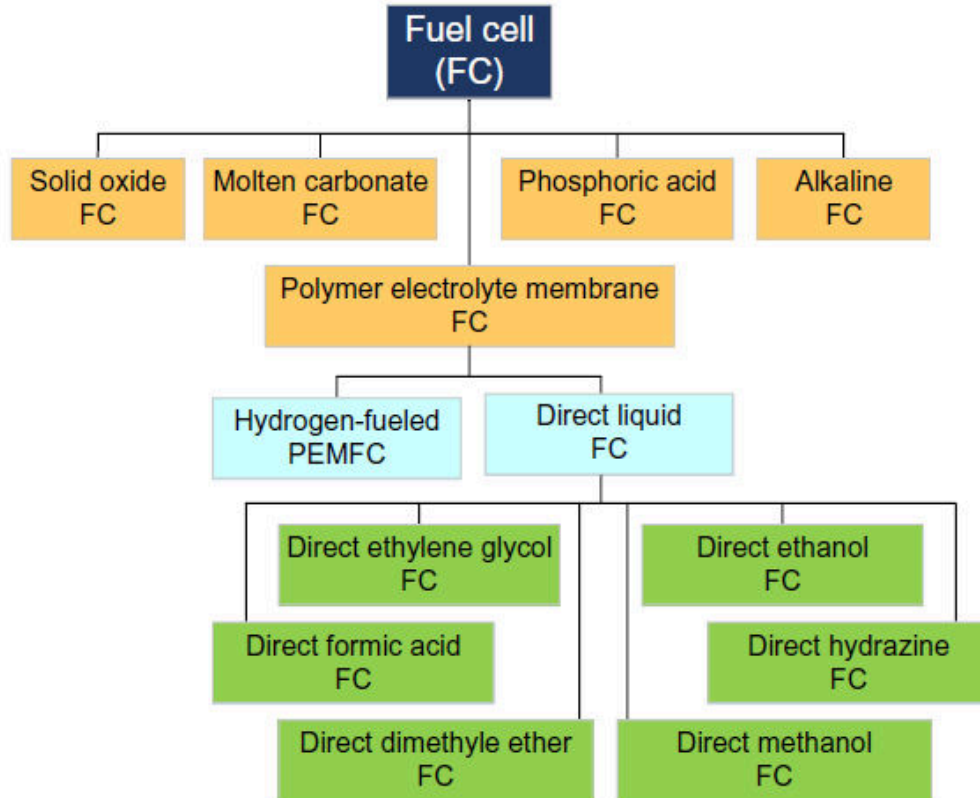


Figura 1.2 Tipos de celda de combustible según el electrolito usado [5].

En la actualidad las celdas de combustibles más comunes son la de óxido sólido (SOFC), metanol directo (DMFC), y de hidrógeno (H₂PEMFC).

Las celdas de consumo directo de alcohol utilizan membranas poliméricas para su funcionamiento por lo que entran en esa clasificación. La obtención de combustible hidrógeno y su manejo son complicaciones para el uso de celdas de combustible de hidrógeno, por lo que se estudian alternativas de combustible como lo son el metanol, el etanol, propanol, etilenglicol, entre otros. En la tabla 1.1 podemos encontrar las propiedades termodinámicas asociadas a algunos de estos alcoholes. Con ΔG^\ominus cambio de energía de Gibbs ΔG_i^\ominus ; E^\ominus potencial anódico; E_{fem} , fuerza electromotriz estándar; ΔG , cambio de energía de Gibbs; W_e , densidad de energía; ΔH , cambio de entalpía; ϵ_r , eficiencia de energía reversible [6].

Tabla 1.1 Propiedades termodinámicas de la oxidación electroquímica de algunos alcoholes bajo condiciones estándar [6].

Combustible Propiedades	ΔG^\ominus (kJ mol ⁻¹)	E^\ominus (V) vs EEH	E_{fem} (V)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	W_e (kWh kg ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ϵ_r
CH₃OH, metanol	-9.3	0.016	1.213	-702.7	6.09	-726.7	0.967
C₂H₅OH, etanol	-97.3	0.084	1.145	-1326.7	8.01	-1367.9	0.970
CH₂OH— CH₂OH, etilenglicol	-4.8	0.005	1.224	-118 1.5	5.29	-1190.2	0.992
C₃H₇OH, propanol	-168	0.097	1.132	-1965.3	9.10	-2023.2	0.971
C₄H₉OH, butanol	-243	0.105	1.124	-2602.1	9.77	-2676.8	0.972

La celda de metanol directo (DMFC) es, entre las celdas de combustible de consumo directo de alcohol, la que se encuentra en un estado de mayor desarrollo, debido a su estructura simple (está compuesto de un enlace de carbón), bajas emisiones de contaminantes, operación rápida y alta densidad de energía. También promete ser usada en dispositivos portables, como laptops, teléfonos celulares, cámaras digitales, etc [5].

La celda de combustible de etanol directo (DEFC) es una alternativa a la DMFC, principalmente porque el etanol es más amigable con el ambiente no es tóxico y puede producirse a partir de varias materias primas ricas en azúcares. Además, tiene una mayor energía específica y un mayor punto de ebullición [7].

La celda de propanol directo (DPFC) surge como alternativa ya que el propanol es relativamente menos tóxico que otros alcoholes, a potenciales bajos, los catalizadores del ánodo son menos propensos al envenenamiento. Por el tamaño de la molécula del alcohol, se reduce la permeación del combustible a través de la membrana hacia el compartimiento catódico [7].

En el presente trabajo se estudian las propiedades y modelos de celdas tipo PEM de metanol (CH₃OH).

1.2 Celda de combustible tipo PEM de hidrógeno, H₂PEMFC

La celda de combustible tipo PEM de hidrógeno (H₂) es un tipo de celda que tiene una membrana polimérica de intercambio protónico como electrolito, generalmente Nafion®. El proceso básico de la celda son las reacciones que se dan en el ánodo y en el cátodo. En el ánodo se oxida el hidrógeno por lo que libera electrones y se generan iones H⁺, esto se representa con la siguiente ecuación química:



En el cátodo el oxígeno reacciona con los electrones tomados del electrodo, y los iones H⁺ del electrolito, para formar agua, esto se representa con la siguiente ecuación química:



Por lo que la reacción global de la celda electroquímica es la siguiente:



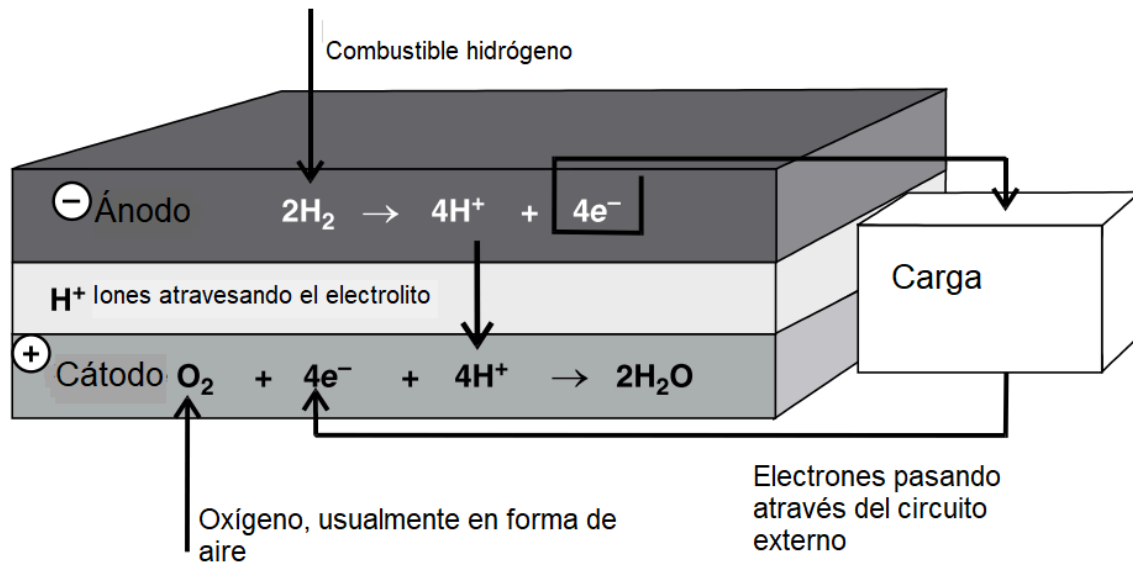


Figura 1.3 Reacciones en los electrodos y flujo de carga [8].

El producto de la reacción es agua por lo que este tipo de celda es el más estudiado en la actualidad.

1.3 Celda de combustible tipo PEM de metanol directo, DMFC

La celda de combustible de metanol directo, DMFC es un tipo de celda de electrolito de membrana polimérica (PEMFC), la cual usa una membrana plástica especial (comúnmente Nafion®) en medio de la celda como electrolito. Esta es el corazón de la celda, ya que gracias a ella se genera energía eléctrica cuando se le proporciona combustible y aire.

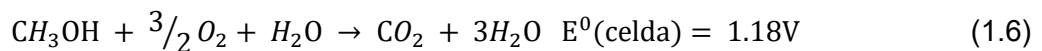
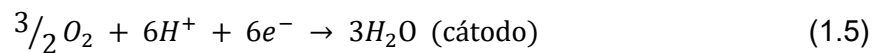
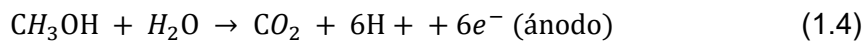
Dentro de este tipo de celdas, también se pueden clasificar como pasivas y activas. En las DMFC pasivas, el metanol y el oxígeno (reactantes) son suministrados en la capa catalítica, el metanol por capilaridad y el oxígeno por difusión. El CO_2 (productos) y el agua son removidos por medios pasivos como la difusión, convección natural y capilaridad, todo esto depende de la arquitectura de los platos bipolares. En las DMFC activas los reactantes son suministrados por medios externos como bombas o turbinas.

Las DMFC pasivas son la mejor opción para reemplazar las baterías en dispositivos portables, con una perspectiva a futuro prometedora. Sin embargo, presentan algunos problemas que impiden su comercialización inmediata, como la permeación de metanol, reacción cinética lenta del metanol, manejo de calor, de agua, durabilidad, estabilidad y costos.

1.3.1 Funcionamiento y componentes de una celda de combustible DMFC

La celda de combustible de metanol directo (DMFC) es un dispositivo que usa metanol como fuente de energía. En la Figura 1.4 se puede observar un esquema del funcionamiento de una DMFC de membrana polimérica de intercambio protónico (medio ácido). La celda tiene un ánodo, en donde el metanol es electro-oxidado a CO_2 , protones, electrones y un cátodo, en donde el oxígeno es reducido a agua líquida o vapor. Los protones producidos en el ánodo migran a través de la membrana polimérica al cátodo, donde reaccionan con el oxígeno del aire para producir agua. Los electrones producidos en el ánodo contienen el cambio de energía libre de la reacción química a través del circuito externo, donde pueden hacer funcionar un motor. [4]

Las reacciones involucradas se muestran a continuación:



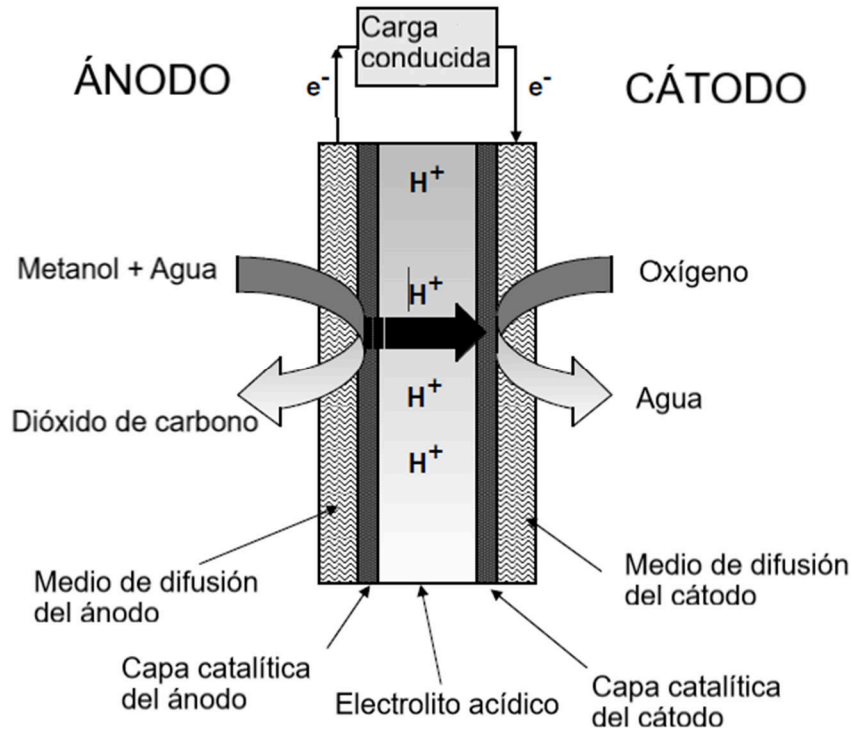


Figura 1.4 Esquema de los componentes de una DMFC [4].

La celda de combustible es un dispositivo que se compone de un ánodo, un cátodo con una membrana polimérica en medio. El colector de corriente es usualmente una placa de acero inoxidable, en la cual se maquinan los canales de flujo, que deja que el dióxido de carbono escape y que el combustible entre. Las funciones de medios de difusión del ánodo y cátodo son proveer una superficie porosa para sostener las capas catalíticas, distribuir uniformemente a los reactantes y conducir a los electrones hacia el colector de corriente. La función de las capas catalíticas es establecer un límite trifásico entre los reactantes, un conductor protónico y un catalizador. Los catalizadores más usados son Pt-Ru y Pt. La membrana polimérica protónica se encuentra entre el ánodo y el cátodo, ésta ayuda al paso de protones y restringe la transmisión de electrones. El polímero más usado es el Nafion perfluorsulfónico ácido, ya que tiene estabilidad térmica y química, al igual que alta conductividad protónica [9].

Tabla 1.2 Ventajas y Desventajas de los tipos de DMFC según su alimentación [5,10].

Tipo de DMFC	Equipo	Ventajas	Desventajas
Activa	Stack de celdas		
	Bomba de combustible		
	Sensores	Monitoreo cuantitativo de:	El sistema es complicado e incrementa su costo. Consumo de energía parásita.
	Separador de CO ₂	Temperatura, velocidad de flujo, concentración, etc.	
	Controles electrónicos		
	Ventiladores		
Calentadores			
Pasiva	Ninguno	Mecanismos naturales para su operación: capilaridad, gravedad, concentración, ósmosis.	
Semi-pasiva	Ánodo o cátodo activo	Su lado activo ayuda a evitar los problemas más comunes, como la permeación de metanol, el exceso de agua, etc.	

1.3.2 Algunos problemas en las DMFC

La oxidación del metanol en el ánodo genera dióxido de carbono (CO₂) y produce seis protones y seis electrones (Ec. 1.1) de manera ideal, pero también genera varios productos intermedios, entre ellos, el monóxido de carbono (CO), el cual se adsorbe fuertemente en los sitios catalíticamente activos del platino y los envenena. Por esto se han desarrollado diferentes alternativas, siendo la aleación Pt-Ru, la más estudiada, debido a los buenos resultados obtenidos [11].

El paso de metanol desde el ánodo hacia el cátodo a través de la membrana se denomina permeación (crossover, en inglés). Es un aspecto muy relevante en la disminución de eficiencia de la celda de combustible, ya que las moléculas de metanol que atraviesan la membrana son oxidadas inmediatamente por el oxígeno en la superficie catalítica del electrodo positivo. Esto tiene dos efectos negativos: la auto descarga del metanol, la falta de producción de electricidad junto con sobre producción de calor, acompañado de una reducción drástica del voltaje del electrodo positivo [12]. La permeación de metanol depende de la concentración de éste, a menor concentración menor permeación.

Para alcanzar un rendimiento óptimo de la DMFC, se requiere una distribución uniforme de metanol en la capa catalítica del ánodo. Si esto no ocurre, se crean lugares que absorben el metanol, lo que resulta en partículas catalíticas sin usar, y finalmente, el rendimiento disminuye. Este proceso depende de la estructura del colector de corriente. Cuando hay poca concentración de metanol, disminuye la permeación de este a través de la membrana. Si se aumenta la concentración de metanol, se reducen las pérdidas de transporte de masa e incrementa la temperatura de la celda, lo que ayuda a mejorar la actividad electroquímica en la celda. Debido a esta diferencia de los efectos de la concentración de metanol, se requiere obtener una concentración óptima de metanol en el reservorio y en la zona del ánodo.

Otro problema es el manejo del dióxido de carbono. El CO_2 se genera en la zona del ánodo donde se dan las reacciones electroquímicas y, debido a que este es gaseoso, se transporta a contracorriente hacia el reservorio y deja la celda en el respiradero del tanque de combustible. Si el CO_2 no sale apropiadamente, se acumula en la capa catalítica del ánodo y se reducen los sitios activos del catalizador para la reacción de oxidación anódica. El CO_2 también puede bloquear los poros de la capa difusiva anódica y cubrir las aberturas del colector de corriente anódico, lo que incrementa la resistencia del transporte de masa y reduce el rendimiento de la celda [5].

El manejo de agua es otro problema que presentan estas celdas. Una molécula de agua en el ánodo es necesaria para la oxidación de una molécula de metanol. Si hay un exceso de agua, se generan $6 e^-$ y si no hay agua suficiente no se puede completar la oxidación del metanol, por lo tanto, la selectividad se inclina hacia la formación de compuestos intermedios como ácido fórmico, formaldehído, y metilformato, junto con una cantidad baja de electrones. Estas especies intermedias pueden reducir sitios catalíticos en el catalizador y reducir el desempeño de la celda.

El oxígeno es obtenido del aire y se transfiere por el cátodo por difusión y convección natural. El oxígeno es importante para la reducción en el cátodo. Si no hay la cantidad adecuada de oxígeno,

puede haber depolarización por la baja concentración, resistencia de transporte de masa entre la capa catalítica y el colector de corriente catódico.

Finalmente, el mayor obstáculo es el costo. El platino es el catalizador usado principalmente, y es un material muy costoso. La membrana polimérica y el colector de corriente añaden un costo extra en su manufactura y operación.

1.4 Dinámica Computacional de Fluidos (CFD, Computational Fluid Dynamics)

Las herramientas computacionales ayudan a hacer modelados de diversos sistemas. El modelado matemático y simulación nos dan una visualización de los posibles resultados sin necesidad de construir un dispositivo real, que, en el caso de las celdas de combustible, es de gran ayuda pues algunos de sus componentes tienen altos costos. Por lo tanto, se pueden reducir costos y tiempo de fabricación que se generarían al elaborarlas por prueba y error.

La Dinámica Computacional de Fluidos es una herramienta que toma en cuenta tres principios físicos fundamentales: la masa se conserva; Segunda Ley de Newton (fuerza= masa x aceleración); y la energía se conserva. Estos principios físicos fundamentales se pueden expresar en términos de ecuaciones matemáticas básicas, que pueden ser ecuaciones integrales o ecuaciones diferenciales parciales. Por lo tanto, esta herramienta es el arte de reemplazar las integrales o derivadas parciales de estas ecuaciones con formas algebraicas discretizadas, las cuales se resuelven para obtener números para los valores de los campos de flujo en puntos discretos del tiempo y/o espacio. El producto final es una colección de números, en contraste con las soluciones analíticas [13].

El método de elemento finito es un método numérico para solucionar problemas de ingeniería, física y matemáticas. Los problemas típicos que se resuelven con este método son: análisis estructural, transferencia de calor, dinámica de fluidos, transporte de masa y, potencial electromagnético. La formulación de elemento finito nos da un sistema de ecuaciones algebraicas simultáneas a resolver, en lugar de ecuaciones diferenciales. Estos métodos numéricos dan valores aproximados de las variables con números discretos en puntos del continuo. El proceso de modelar un cuerpo dividiéndolo en un sistema equivalente de cuerpos más pequeño o unidades (elementos finitos de volumen) interconectados en puntos comunes a dos o más elementos (nodos) y/o líneas fronterizas y/o superficies es llamado discretización. En resumen, el método de elemento finito, en vez de resolver el problema para el cuerpo entero en una

operación, se formulan ecuaciones para cada elemento finito y se combinan para obtener la solución del cuerpo entero [14].

Algunos softwares que utilizan CFD son ANSYS Fluent, OpenFOAM, COMSOL, entre otros.

ANSYS FLUENT® es un software comercial que utiliza la dinámica computacional de fluidos (CFD, por sus siglas en inglés). Incluye modelos físicos validados con resultados precisos, y ofrece resolver simulaciones de modelos CFD grandes y complejos rápidamente. Debido a que este es un software comercial, requiere una licencia para usar todas sus funciones.

OpenFOAM es un software libre distribuido bajo una licencia conocida como GPL, General Public License. Esta le da al usuario la libertad de modificar y redistribuir el software, así como una garantía de uso libre.

1.5 Modelamiento de celdas de combustible por Dinámica Computacional de Fluidos

El modelamiento por medio de CFD es una herramienta invaluable en el desarrollo de celdas de combustible, ya que brinda la posibilidad de investigar los fenómenos de transporte, así como los fenómenos electroquímicos en ellas.

El modelo incluido en el software ANSYS®, incluye a la celda de combustible y electrólisis, ya que ambos incluyen el modelo de triple fase, es decir las dos capas catalíticas y el electrolito de conducción iónica (membrana polimérica). Este módulo permite simular PEMFC, SOFC, y electrólisis de alta temperatura [15].

En el caso de OpenFOAM existen herramientas para modelar celdas de combustible. Existe un proyecto llamado OpenFuelCell que es un repositorio de códigos abiertos que contienen las librerías públicas necesarias para resolver las ecuaciones que describen el comportamiento de estas celdas. La primera herramienta fue desarrollada para SOFC y una herramienta para celdas tipo PEM desarrollada por Jean-Paul Kone [16] a partir de ésta.

1.5.1 Modelamiento matemático de DMFC

El objetivo principal del modelo matemático de una DMFC es que se entiendan los procesos internos que ocurren en ella y que no son visibles. Estos procesos incluyen las reacciones, el transporte de masa y de calor. Estos modelos buscan describir cuantitativamente las interacciones en los fenómenos físicos y electroquímicos que ocurren en las diferentes capas de

la celda de combustible. Un aspecto importante que considerar es que se pueden evaluar diversos diseños usando CFD [17].

Se hará un paréntesis para explicar los tipos de modelos realizados para estudiar las DMFC. Se consideran dos tipos de modelos: los básicos y los avanzados; los básicos son los modelos analíticos y semiempíricos y los avanzados son los llamados mecanísticos.

Los modelos analíticos son usualmente unidimensionales, se utilizan para entender el efecto de las variables del desempeño de la celda, como el crossover de metanol y es útil porque los cálculos no requieren sistemas de algoritmos complejos. Se basan en ecuaciones diferenciales o algebraicas derivadas de los principios de operación teóricos de las DMFC. Debido a que dependen de simplificaciones, es difícil aplicarlos al espacio por lo que no se puede visualizar el efecto de cualquier geometría en el modelo [17].

Los modelos semiempíricos usan datos experimentales obtenidos de estudios reales de estos sistemas electroquímicos. Los datos son usados para construir ecuaciones empíricas que permiten predecir el desempeño de la celda de combustible como función de diferentes condiciones de operación usando correlaciones empíricas [17].

Finalmente, los modelos mecanísticos son modelos de transporte que usan ecuaciones diferenciales y algebraicas derivadas de la física y electroquímica que gobierna los fenómenos que ocurren dentro de la celda. En esta categoría entran el CFD que se explicó en la sección anterior. Estos modelos pueden ser multidominio o dominio simple; isotérmicos o no isotérmicos; transitorios o estacionarios [17].

1.5.2 Modelo de tres dimensiones de una DMFC

Jiabin Ge y Hongtan Liu [18] realizaron un modelo matemático mecanístico de una DMFC. Esta celda es de tres dimensiones, de una fase y multi componente. Se acoplaron las ecuaciones clásicas de continuidad, momento y de conservación de las especies junto con las ecuaciones de cinética electroquímica de las capas catalíticas el ánodo y el cátodo.

En la Figura 1.5 se presenta el esquema del dominio del modelo. h_c , es la altura del canal, t_d , t_c y t_m son los grosores de las capas difusora, catalíticas y de la membrana respectivamente.; w_c , w_s y w_t son los anchos del canal, el colector y la capa difusora respectivamente. L_c es el largo del canal.

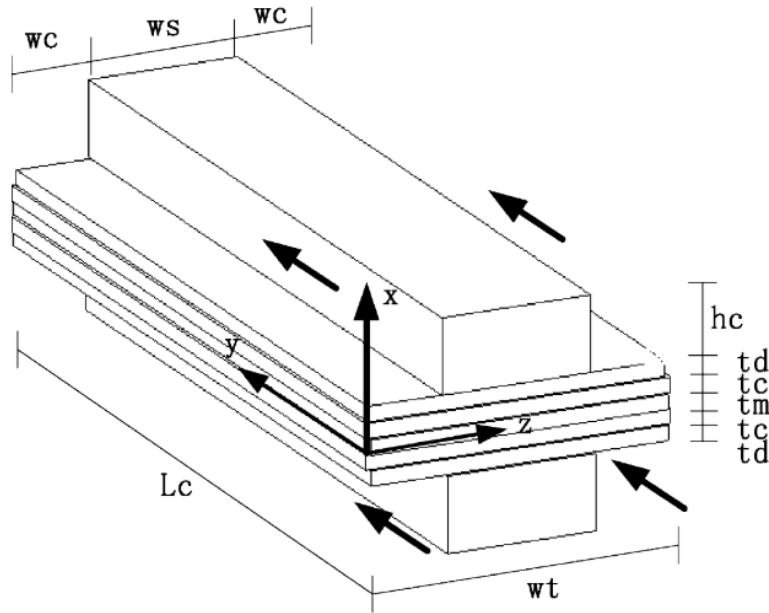


Figura 1.5 Esquema del dominio del modelo

En este modelo se hacen las siguientes suposiciones: los fluidos son incompresibles; todos los flujos son laminares y todos los procesos son estacionarios e isotérmicos; los efectos del dióxido de carbono generado en el ánodo son despreciables; la membrana es impermeable a gases y está totalmente hidratada.

Tanto en el ánodo como en el cátodo, las ecuaciones gobernantes para el campo de flujos y concentración de especies tienen la misma forma.

Ecuaciones de continuidad:

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0, \quad (7.7)$$

Ecuaciones de momento:

$$\rho \vec{V} \cdot \nabla \vec{V} = -\nabla P + r_\epsilon \mu \Delta \vec{V} + \rho S_i, \quad (1.8)$$

donde V es la velocidad, P es la presión, ρ es la densidad del fluido, μ es la viscosidad, r_ϵ es un factor de corrección del medio poroso y S_i son los términos fuente, los cuales varían de acuerdo con el dominio según la Tabla 1.6:

Tabla 1.3 r_ε y S_i en las ecuaciones de momento.

	r_ε	S_i
Canal	1.0	0
Difusor	$2.25 \left(\frac{1}{\varepsilon_d} - 1 \right)^2$	$-\varepsilon_d \frac{\mu}{k} \vec{V}$
Catalizador	$2.25 \left(\frac{1}{\varepsilon_c} - 1 \right)^2$	$-\varepsilon_c \frac{\mu}{k} \vec{V} + \frac{k_\phi}{k_h} C_H^+ z F \nabla \phi$

En la Tabla 1.3 ε_d y ε_c son las porosidades de las capas difusoras y catalíticas respectivamente; k es la permeabilidad del agua, k_ϕ es la permeabilidad electrocinética de la membrana y k_h es la permeabilidad hidráulica de la membrana; z es el número de carga y C_H^+ la concentración de protones que se toma como la concentración de carga fijada y ϕ es el potencial de fase de la membrana.

Ecuaciones de especies

$$\rho \vec{V} \cdot \nabla X_k = \rho D_k^{eff} \Delta X_k + S_k, \quad (1.9)$$

$$\sum_k X_k = 1. \quad (1.10)$$

En la Tabla 1.4 se representan los valores que toman los términos fuente. K representa metanol o agua en el ánodo, y oxígeno, nitrógeno, o vapor de agua en el cátodo, X_k es la fracción molar de especies k , S_k es la velocidad de generación de especies k por unidad de volumen, D_k^{eff} el coeficiente de difusión en el k -ésimo componente, j_a y j_c son las densidades de corriente volumétricas en el ánodo y el cátodo, respectivamente.

La difusividad eléctrica es:

$$D_k^{eff} = D_k \varepsilon^{1.5}, \quad (1.11)$$

Donde ε es la porosidad del medio y D_k es la difusividad del k -ésimo componente.

Tabla 1.4 Términos fuente S_k de las ecuaciones de especies en el ánodo y el cátodo.

	Ánodo		Cátodo			
	Metanol	Agua	Protón	Oxígeno	Agua	Protón
Canal	0	0	0	0	0	0
Capas difusoras	0	0	0	0	0	0
Capas catalíticas	$-\frac{M_m}{6F}j_a$	$-\frac{M_w}{6F}j_a$	$-\frac{1}{F}j_a$	$-\frac{M_o}{4F}j_c$	$-\frac{M_w}{2F}j_c$	$-\frac{1}{F}j_c$

La cinética electroquímica está definida por la ecuación de Tafel modificada que se usa en el ánodo y el cátodo, la cual da la correlación entre la velocidad de reacción y el sobrepotencial:

$$j_a = j_a^{ref} \left(\frac{X_{CH}}{X_{CH}^{ref}} \right)^{\gamma_a} e^{\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_a}, \quad (1.12)$$

$$j_c = j_c^{ref} \left(\frac{X_o}{X_o^{ref}} \right)^{\gamma_c} e^{\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c}. \quad (1.13)$$

Se puede determinar el voltaje de la celda con los sobrepotenciales en el ánodo y cátodo:

$$E_{cell} = E_0 - \eta_a - \eta_c - IR_m, \quad (1.14)$$

donde E_0 es el voltaje de corto circuito, R_m la resistencia de la membrana e I es la densidad de corriente promedio de la celda dada por:

$$I = \int_0^{t_c} j_a dz. \quad (1.15)$$

Si se asume que la membrana está siempre hidratada, la conductividad iónica se puede determinar de la siguiente manera:

$$\sigma_m(T) = \sigma_m^{ref} e^{1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)}. \quad (1.16)$$

La resistencia de la membrana:

$$R_m = \int_0^{t_m} \frac{1}{\sigma_m} dz = \frac{t_m}{\sigma_m}. \quad (1.17)$$

Si se asume que la membrana está siempre hidratada, la conductividad iónica se puede determinar de la siguiente manera:

$$\sigma_m(T) = \sigma_m^{ref} e^{1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)}. \quad (1.18)$$

La resistencia de la membrana está dada por:

$$R_m = \int_0^{t_m} \frac{1}{\sigma_m} dz = \frac{t_m}{\sigma_m}. \quad (1.19)$$

1.6 OpenFOAM

OpenFOAM (Open Source Field Operation and Manipulation) es una librería en C++, usada para crear dos tipos de aplicaciones: solucionadores y utilidades. Los solucionadores o “solvers” están diseñados para resolver problemas específicos de la mecánica del medio continuo. Las utilidades están diseñadas para realizar tareas que involucran la manipulación de datos. OpenFOAM permite que los usuarios puedan crear nuevos solucionadores y utilidades con base en su conocimiento del método de resolución, física y programación [19].

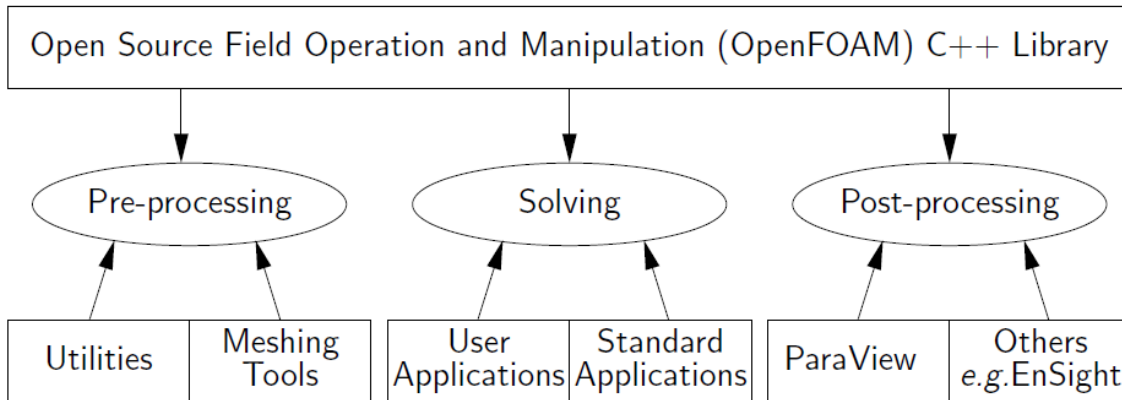


Figura 1. 6 Estructura de OpenFOAM [19].

La estructura de un programa es la siguiente:

Contiene un directorio de constantes, en el cual tiene una descripción completa del mallado en una subcarpeta llamada “polyMesh”. También incluye archivos que especifican las propiedades físicas de la aplicación requerida.

Contiene un directorio del sistema para definir parámetros asociados al procedimiento de solución mismo. Este directorio a su vez contiene al menos tres archivos: controlDict, en donde se definen los parámetros de control *start/end time*, *time step* y otros relacionados a datos de salida; fvSchemes, se definen los esquemas de discretización para la solución del problema; fvSolution, se definen los solucionadores de ecuaciones, tolerancias y otros controles de algoritmos.

Contiene uno o varios directorios de tiempo que contienen archivos individuales de datos de campos particulares. Los datos pueden ser valores iniciales y condiciones de frontera que el usuario puede especificar para el problema particular.

En el **Anexo A** se explican algunos conceptos básicos de programación en C++ usada en este trabajo

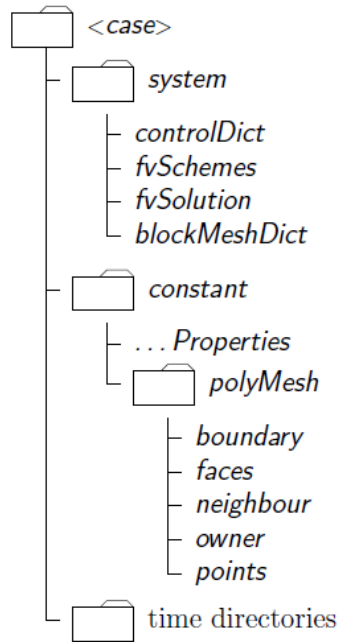


Figura 1.7 Estructura del directorio de caso [19].

Para el presente trabajo se utilizará una herramienta para celdas de combustible llamada OpenFuelCell que está desarrollada para OpenFOAM.

Objetivos

Objetivo General:

Modelar una celda de combustible de metanol, en tres dimensiones, por medio de la dinámica computacional de fluidos y validar los datos obtenidos con los resultados publicados en la literatura.

Objetivos Específicos:

- Estudiar los fenómenos presentes en una DMFC común.
- Utilizar la herramienta OpenFuelCell en OpenFOAM para realizar la simulación de una celda tipo DMFC.
- Contrastar los modelos usados para resolver la celda para modificar los parámetros necesarios para la resolución del modelo.
- Evaluar desempeño de la simulación comparando los datos obtenidos con los de estudios similares.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1 Caso de estudio

Se usa la herramienta “modelo de una celda de combustible tipo PEM de una fase no isotérmica” de Kone [20] que a su vez está basada en la herramienta desarrollada por Beale [21] que resuelve para una celda tipo SOFC. La herramienta consiste en un programa principal que resuelve los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en la celda. El código principal se puede encontrar en el **Anexo B.1**. Este se usó como base para la simulación de una celda de metanol con las modificaciones correspondientes.

OpenFOAM es un software de licencia libre, se ejecuta en cualquier sistema operativo Linux. La herramienta corre en OpenFOAM 4.0, por lo que se recomienda ejecutarlo en Ubuntu 16.04.

En el presente trabajo se decidió resolver el modelo de celda de metanol en el software OpenFOAM por los siguientes motivos:

- OpenFOAM al ser de código abierto, permite inspeccionar las librerías, las utilidades y las aplicaciones.
- Al ya existir una herramienta para celdas de combustible, que comparten ecuaciones de conservación similares (Tabla 2.1), se pueden implementar los mismos modelos, haciendo los cambios necesarios para las diferentes celdas.
- Hasta el momento de escribir este trabajo, no se encuentra un modelo “open source” para celdas de metanol, por lo que esta es una aportación al desarrollo de estas.

Tabla 2.1 Comparación de ecuaciones gobernantes de Beale[21], Kone[20] y Ge y Liu [22].

	Beale	Kone	Ge y Liu
Continuidad	$\nabla \cdot \rho \vec{V} = 0$	$\nabla \cdot \rho \vec{V} = 0$	$\nabla \cdot \rho \vec{V} = 0$
Momento	$\nabla \cdot \rho \vec{V} \vec{V} = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla \vec{V}) - \frac{\mu \vec{V}}{\kappa_D}$	$\nabla \cdot \rho \vec{V} \vec{V} = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla \vec{V}) - \frac{\mu \vec{V}}{\kappa_D}$	$\nabla \cdot \rho \vec{V} \vec{V} = -\nabla p + r_\varepsilon \mu \nabla^2 \vec{V} + \rho S_i$
Especies	$\nabla \cdot \rho \vec{V} Y_i = \nabla \cdot \rho D_i^{eff} \nabla Y_i$	$\nabla \cdot \rho \vec{V} Y_i = \nabla \cdot \rho D_i^{eff} \nabla Y_i$	$\rho \vec{V} \cdot \nabla Y_i = \rho D_i^{eff} \nabla^2 Y_i + S_i$

Esta herramienta es de código abierto. Consiste en un programa principal, clases de librerías relevantes y un caso de simulación preparado. Las librerías contenidas en el programa se pueden encontrar en el **Anexo C** al final de este documento donde se encuentra el árbol del programa.

El programa empieza leyendo el archivo pemfcSinglePhaseNonIsothermal.C, se leen los archivos necesarios para la creación de mallas y sus regiones. Para compilar se ejecuta el script “Allwmake”. Si el código se compila con éxito, se procede a la creación de la malla con el script “make mesh”. Después de esto se pueden ejecutar los programas con el script “make run”, el cual hace que se resuelva el código en todo el dominio. Al final para poder visualizar la simulación se utiliza el script “make view”. OpenFOAM incluye un visualizador llamado paraView. Con escribir el nombre en la terminal se pueden visualizar los archivos generados.

2.1.1 Geometría y mallado

La geometría y el mallado permanecieron igual a los proporcionados por la herramienta. La celda es un paralelepípedo rectangular y sus dimensiones se especifican en la Tabla 2.2

Tabla 2.2 Dimensiones de la celda.

	Plato Bipolar	Canal	Capa difusora	Capa catalítica	Membrana
x-ancho (mm)	3	1.5	0.41	0.0037	0.127
y- alto (mm)	22	2	22	22	22
z-largo (mm)	22	22	22	22	22

En OpenFOAM, se requiere el archivo de mallado para generarlo, este archivo es llamado blockMeshDict. Este especifica los puntos, caras y celdas que, al momento de ser llamado, se escribe en el directorio constant/polyMesh.

El archivo blockMeshDict primero construye una malla principal que se divide en nueve bloques. Para esto primero se crea una lista de puntos (vértices), los cuales definen cada uno de los nueve bloques que se crean. Entonces se crean nueve bloques hexaédricos con su número de celdas y tamaños definidos.

Ya que este proceso está terminado, se crean los “patches”. Que son los límites entre cada bloque. Después de este proceso se crea una malla global que a su vez se divide en regiones gracias al archivo topoSetDict, el cual genera una malla para cada región y en el caso de las capas difusoras y catalíticas especifica que son zonas porosas.

El mallado se puede observar en la figura 2.1, este tiene todos sus elementos hexaédricos y su número se encuentra en la Tabla 2.2.

Tabla 2. 3 Propiedades del mallado.

	Puntos	Caras	Caras internas	Celdas
Número de elementos	144,900	413,798	393,514	134,552

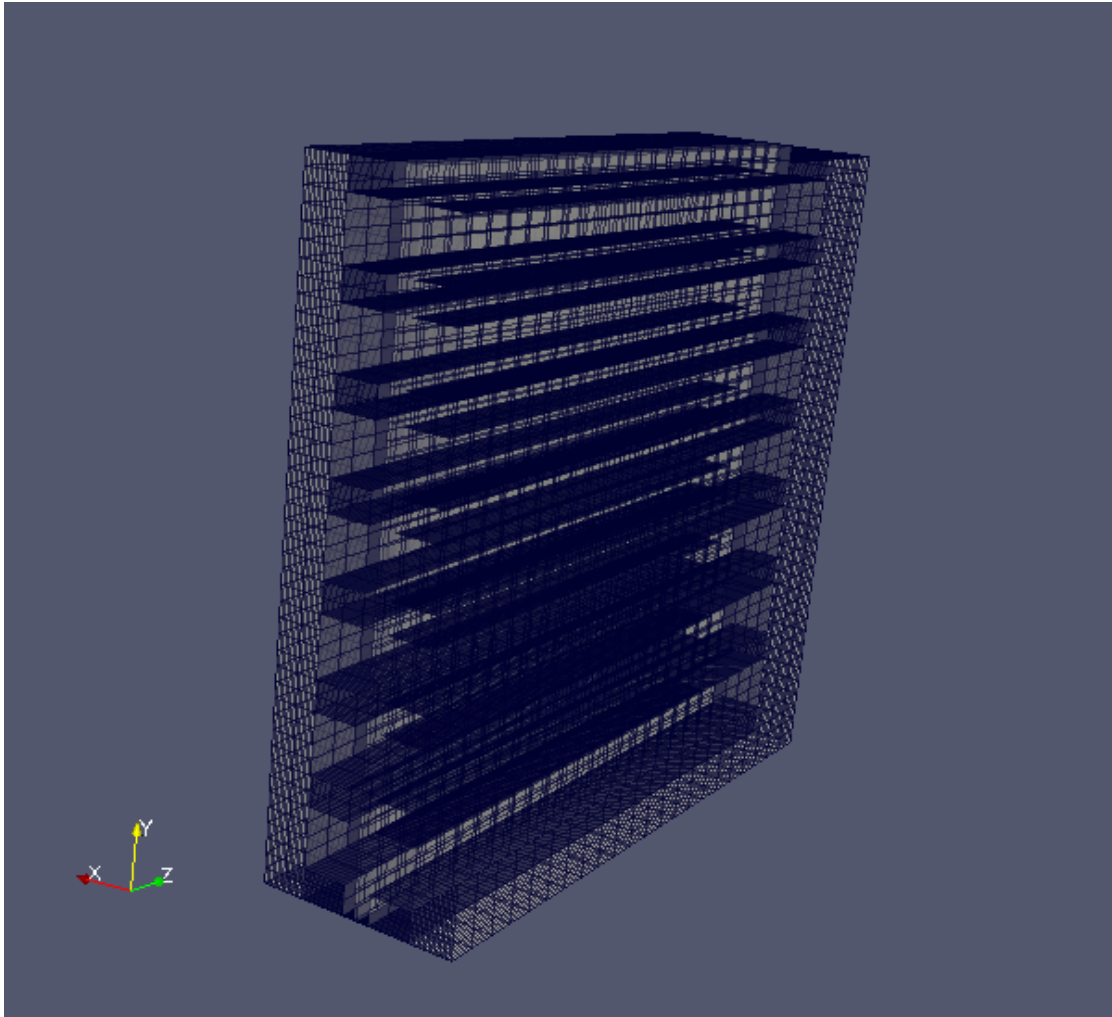


Figura 2.1 Mallado de la celda de combustible.

2.2 Modelo Matemático

2.2.1 Suposiciones

Se toman en cuenta las siguientes suposiciones para el modelamiento de la celda de combustible de metanol directo:

- i. Se considera un modelo de estado estacionario no isotérmico
- ii. Los fluidos son incompresibles
- iii. Los flujos son laminares
- iv. Los gases y mezclas de ellos son ideales
- v. Los componentes de la celda son considerados isotrópicos y homogéneos

- vi. Se asume que la membrana está completamente hidratada y es impermeable a los gases reactantes
- vii. Se asume que las reacciones solo ocurren en una interfaz en la membrana
- viii. Se aplican condiciones adiabáticas a en las paredes de la celda

2.2.2 Ecuaciones gobernantes

Las ecuaciones gobernantes para los campos de flujo, concentración de especies y energía son las siguientes:

La ecuación de conservación de continuidad:

$$\nabla \cdot \rho \vec{V} = 0. \quad (2.1)$$

La ecuación de conservación de momento:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} \vec{V}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla \vec{V}) + S_i. \quad (2.2)$$

La ecuación de conservación de las especies:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} Y_i) = (\nabla \cdot \rho D_k^{eff} \nabla Y_i). \quad (2.3)$$

La ecuación de la energía:

$$\nabla \cdot (\rho c_p \vec{V} T) = \nabla \cdot (k \nabla T) + S_E^{react}, \quad (2.4)$$

donde el término fuente de energía es:

$$S_E^{react} = \frac{1}{\delta_{MEA}} \left(\eta_{act} - \frac{T \Delta S}{n_i F} \right). \quad (2.5)$$

El voltaje:

$$E_{celda} = E_0 - \eta_a - \eta_c - \eta_\Omega. \quad (2.6)$$

2.2.3 Ecuaciones constitutivas

La ecuación de Nernst [23]:

$$E_0 = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln Q. \quad (2.7)$$

El potencial de electrodo [23]:

$$E_0 = -\Delta G = -(\Delta H - T\Delta S). \quad (2.8)$$

La constante de equilibrio [23]:

$$Q = \frac{\prod_j [P_j]^{b_j}}{\prod_i [R_i]^{a_i}}, \quad (2.9)$$

donde $[P_j]$ y $[R_i]$ son concentraciones molares de los productos y reactantes, b_j y a_i son sus coeficientes estequiométricos.

El sobrepotencial en el ánodo [24]:

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left(\frac{I C_{CH_3OH}^{ref}}{i_{0,a} C_{CH_3OH}} \right). \quad (2.10)$$

El sobrepotencial en el cátodo [24]:

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{I C_{O_2}^{ref}}{i_{0,c} C_{O_2}} \right). \quad (2.11)$$

La densidad de corriente de transferencia anódica [24]:

$$i_{0,a} = i_{0,a}^{ref} \exp \left[\frac{E_{act,a}}{R} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (2.12)$$

La densidad de corriente de transferencia catódica [24]:

$$i_{0,c} = i_{0,c}^{ref} \exp \left[\frac{E_{act,c}}{R} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (2.13)$$

El sobrepotencial óhmico [24]:

$$\eta_\Omega = IR. \quad (2.14)$$

La conductividad iónica de la membrana [25]:

$$\sigma_m(T) = \sigma_m^{ref} \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (2.15)$$

La concentración de metanol:

$$C_{CH_3OH} = \frac{Y_{CH_3OH} \rho_{CH_3OH}}{M_{CH_3OH}}. \quad (2.16)$$

La concentración de oxígeno:

$$C_{O_2} = \frac{Y_{O_2} \rho_{O_2}}{M_{O_2}}. \quad (2.17)$$

2.2.4 Condiciones de frontera

Las condiciones de frontera aplicadas a todo el dominio del modelo, a las interfaces entre los diferentes componentes están especificados en la Tabla 2.4.

Se aplicaron condiciones de frontera de Dirichlet en las entradas y condiciones de frontera de Neumann en las salidas [20]. Se asume que el gradiente en la dirección del flujo es cero.

Tabla 2.4 Condiciones de frontera.

	Momento	Transporte de especies	Energía
Entrada Ánodo	$u_{fuel} = 12.5 \text{ m s}^{-1}$	$y_{CH_3OH} = 0.9$ $y_{H_2O} = 0.1$	$T = 353K$
Salida Ánodo	$p_{fuel} = 101325 \text{ Pa}$	$\nabla y_{CH_3OH} = 0$ $\nabla y_{H_2O} = 0$ $y_{O_2} = 0.2$	$\nabla T = 0$
Entrada Cátodo	$u_{air} = 25 \text{ m s}^{-1}$	$y_{H_2O} = 0.15$ $y_{N_2} = 0.65$ $\nabla y_{O_2} = 0$	$T = 353K$
Salida Cátodo	$p_{air} = 101325 \text{ Pa}$	$\nabla y_{H_2O} = 0$ $\nabla y_{N_2} = 0$	$\nabla T = 0$
Paredes	$u = 0$	$\nabla y = 0$	$\nabla T = 0$

2.3 Implementación numérica

2.3.1 Procedimiento de solución

El algoritmo general procede de la siguiente manera:

- i) Se inicializan las mallas, constantes y otros parámetros. Se especifican campos iniciales y condiciones de frontera, propiedades físicas, voltajes de celda y densidad de corriente promedio.
- ii) Se asigna la temperatura en las mallas.
- iii) Se calculan densidades, viscosidades y las ecuaciones de presión y momento del aire y el combustible, de acuerdo con el algoritmo SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations).
- iv) Se calculan los coeficientes de difusión y las ecuaciones de fracción de masa del aire y el combustible.
- v) Se calcula el potencial de Nernst y densidad de corrientes superficial.
- vi) Se calculan los términos fuente de calor en el volumen del electrolito.
- vii) Se calculan flujos másicos electroquímicos.
- viii) Se integran las mallas pequeñas a la global.
- ix) Se resuelve la ecuación de temperatura.
- x) Se repiten todos los pasos hasta alcanzar una convergencia.

2.3.2 Parámetros y propiedades

Todos los parámetros de entrada son calculados (**Anexo D**), parte del modelo de la celda de Kone u obtenidos de diversas fuentes que se citan en las Tablas 2.5, 2.6 y 2.7.

Tabla 2.5 Parámetros termodinámicos.

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidades	Referencia
Coeficiente de transferencia de carga catódico	α_c	0.5	-	Asumido
Coeficiente de transferencia de carga anódico	α_a	0.5	-	Asumido
Energía de activación cátodo	$E_{act,c}$	73220	$J mol^{-1}$	[24]
Energía de activación ánodo	$E_{act,a}$	35570	$J mol^{-1}$	[24]
Densidad de corriente de intercambio de referencia catódica	$i_{0,c}^{ref}$	0.0422 2	$A m^{-2}$	[26]
Densidad de corriente de intercambio de referencia anódica	$i_{0,a}^{ref}$	94.25	$A m^{-2}$	[26]
Concentración de metanol de referencia	$C_{CH_3OH}^{ref}$	2000	$mol m^{-3}$	[22]
Concentración de oxígeno de referencia	$C_{O_2}^{ref}$	0.472	$mol m^{-3}$	[22]
Entalpía de formación del agua	ΔH_{H_2O}	24182 6	$J mol^{-1}$	[27]
Entropía estándar del metanol	S_{CH_3OH}	239.70	$J mol^{-1} K^{-1}$	[27]
Entropía estándar del oxígeno	S_{O_2}	205.04	$J mol^{-1} K^{-1}$	[27]
Entropía estándar del nitrógeno	S_{N_2}	191.50	$J mol^{-1} K^{-1}$	[27]
Entropía estándar del agua	S_{H_2O}	188.72	$J mol^{-1} K^{-1}$	[27]

Tabla 2.6 Propiedades a 353 K.

Propiedad	Símbolo	Valor	Unidades	Referencia
Masa molar del metanol	M_{CH_3OH}	32.04	$kg\ Kmol^{-1}$	NIST
Masa molar del oxígeno	M_{O_2}	32.04	$kg\ Kmol^{-1}$	NIST
Masa molar del nitrógeno	M_{N_2}	28.02	$kg\ Kmol^{-1}$	NIST
Masa molar del vapor de agua	M_{H_2O}	18.01	$kg\ Kmol^{-1}$	NIST
Densidad de la mezcla de aire	ρ_{air}	0.914	$kg\ m^3$	Calculada
Densidad del combustible	ρ_{fuel}	1.138	$kg\ m^3$	NIST
Densidad de la membrana	ρ_{Mem}	1980	$kg\ m^3$	Modelo
Densidad del plato bipolar	ρ_{BP}	1880	$kg\ m^3$	Modelo
Capacidad calorífica del aire	Cp_{air}	1108.85	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	Calculado
Capacidad calorífica del combustible	Cp_{fuel}	3743	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	Calculado
Capacidad calorífica de la capa difusora	Cp_{GDL}	710	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	Modelo
Capacidad calorífica de la capa catalítica	Cp_{CL}	710	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	Modelo
Capacidad calorífica de la membrana	Cp_{Mem}	2000	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	Modelo
Capacidad calorífica del plato bipolar	Cp_{BP}	875	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	Modelo
Conductividad térmica del aire	k_{air}	0.02867	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	Calculado
Conductividad térmica del combustible	k_{fuel}	0.01805811	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	Calculado
Conductividad térmica de la capa difusora	k_{GDL}	1.6	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	Modelo
Conductividad térmica de la capa catalítica	k_{CL}	8	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	Modelo

Conductividad térmica de la membrana	k_{Mem}	0.67	$W m^{-1} K^{-1}$	Modelo
Conductividad térmica del plato bipolar	k_{BP}	10.7	$W m^{-1} K^{-1}$	Modelo
Conductividad eléctrica de la capa difusora	$\sigma_{e,GDL}$	5000	$S m^{-1}$	Modelo
Conductividad eléctrica de la capa catalítica	$\sigma_{e,CL}$	1000	$S m^{-1}$	Modelo
Conductividad eléctrica del plato bipolar	$\sigma_{e,BP}$	83000	$S m^{-1}$	Modelo
Viscosidad dinámica del aire	μ_{air}	1.5158×10^{-5}	$Pa s$	calculado
Viscosidad dinámica del combustible	μ_{fuel}	1.15×10^{-5}	$Pa s$	[28]

Tabla 2.7 Condiciones de operación iniciales.

Condición	Símbolo	Valor	Unidades	Referencia
Voltaje de la celda	V	0-0.9	V	Modelo
Temperatura de la celda	T_{cell}	353	K	Modelo
Presión del aire	p_{air}	101325	Pa	Modelo
Presión del combustible	p_{fuel}	101325	Pa	Modelo
Velocidad del aire	U_{air}	25	$m\ s^{-1}$	[22]
Velocidad del combustible	U_{fuel}	12.5	$m\ s^{-1}$	[22]
Difusividad fija efectiva del O_2 en el aire en la capa difusora	$D_{O_2,air}$	2.939×10^{-5}	$m^2\ s^{-1}$	Modelo
Difusividad fija efectiva del O_2 en el aire en la capa difusora	$D_{O_2,GDL}^{eff}$	modelo FSG	$m^2\ s^{-1}$	Calculado
Difusividad fija efectiva del O_2 en el aire en la capa catalítica	$D_{O_2,CL}^{eff}$	modelo FSG	$m^2\ s^{-1}$	Calculado
Difusividad fija efectiva del CH_3OH en el combustible	$D_{CH_3OH}^{eff}$	2.11143×10^{-5}	$m^2\ s^{-1}$	[26]
Difusividad fija efectiva del CH_3OH en la capa difusora	$D_{CH_3OH,GDL}^{eff}$	7.465×10^{-6}	$m^2\ s^{-1}$	Calculado
Difusividad fija efectiva del CH_3OH en la capa catalítica	$D_{CH_3OH,CL}^{eff}$	1.8885×10^{-6}	$m^2\ s^{-1}$	Calculado
Fracciones de masa en el aire				
Oxígeno	y_{O_2}	0.2	-	
Vapor de agua	y_{H_2O}	0.15	-	
Nitrógeno	y_{N_2}	0.65	-	
Fracciones de masa en el combustible				
CH_3OH	y_{CH_3OH}	0.9	-	
CO_2	y_{CO_2}	0		
H_2O	y_{H_2O}	0.1		

2.4 Validación

La celda de Ge y Liu [22] con la que se validó el modelo tiene un volumen de 275.6 mm^3 y el del modelo planteado tiene 3365.9296 mm^3 . El volumen del canal del primero es de 52 mm^3 mientras que el del canal del modelo es de 66 mm^3 . Por lo tanto, tienen dimensiones de canal similar, por lo que se pudo obtener una curva de polarización similar, lo que valida hasta cierto punto el modelo adaptado realizado en el presente trabajo.

Para la obtención de la curva de polarización fue necesario variar el voltaje para obtener diferentes corrientes promedio por cada voltaje probado.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

Los códigos modificados de la herramienta se presentan en el **Anexo B**. Se describen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Librerías añadidas y modificadas de la herramienta.

Propiedad	Notas
Sobrepotencial de activación en el ánodo	Ecuación 2.10, añadida
Densidad de corriente de intercambio anódica	Ecuación 2.12, añadida
Sobrepotencial de activación en el cátodo	Ecuación 2.11, modificada
Densidad de corriente de intercambio catódica	Ecuación 2.13, modificada
Concentración	Ecuación 2.15 y Ecuación 2.16, añadida
Corriente total	Ecuación 2.6, modificada
Función de corriente total	Resolución de corriente total, modificada

El sobrepotencial de activación en el ánodo (**Anexo B.2**), la densidad de corriente de intercambio anódica (**Anexo B.3**), el sobrepotencial de activación en el cátodo (**Anexo B.4**), la densidad de corriente de intercambio catódica (**Anexo B.5**), la concentración (**Anexo B.6**) y la corriente total (**Anexo B.7**) pertenecen a las librerías de electroquímica, estas fueron modificadas y añadidas para adaptarlas a una celda de metanol directo. En comparación con el código de Kone, este solo tomaba en cuenta los sobrepotenciales de la reacción en el cátodo pues infería que la reacción en el cátodo sería similar a la del ánodo. En el caso de la celda de metanol, se modificó el sobrepotencial y la densidad de corriente en el cátodo y se añadieron las librerías de sobrepotencial y densidad de corriente en el cátodo. También se añadió la librería para calcular la concentración de especies en la celda ya que estas concentraciones forman parte del cálculo de las densidades de corriente de intercambio que a su vez son usadas para el cálculo de los sobrepotenciales de activación. La corriente total es la que se obtiene al despejar la ecuación de voltaje de la celda de la ecuación 2.6. Se obtiene una función de voltaje que se expresa en la ecuación 3.1.

$$f(I) = E_0 - E_{celda} - IR - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \frac{I C_{O_2}^{ref}}{i_{0,c} C_{O_2}} - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \frac{I C_{CH_3OH}^{ref}}{i_{0,a} C_{CH_3OH}}. \quad (3.1)$$

Se modificó la función de corriente total localizada en la librería de herramientas como se ve en el **Anexo B.8**. Esta función utiliza el método de Ridder[29] para encontrar raíces por lo se introdujeron los nuevos parámetros para el caso de la celda de metanol como se describe en la función de la ecuación 3.1.

OpenFOAM permite visualizar diversos resultados por medio de la herramienta incluida en el software llamada ParaView. Después de resolver el problema, se le pide a OpenFOAM que genere archivos VTK (Visualization Tool Kit, por sus siglas en inglés) para luego poder visualizarlos en ParaView. A continuación, se presentan los resultados de forma visual.

3.1 Curva de polarización

Se obtuvo una curva de polarización acorde a la literatura, esta se presenta en la Figura 3.1. Esta es una curva potencioestática donde se fija el voltaje y se obtiene la corriente. Se realizó el cálculo con un rango voltaje de 0.3 a 0.95 V en pasos de 0.5 V como se muestra en la Tabla 3.2.

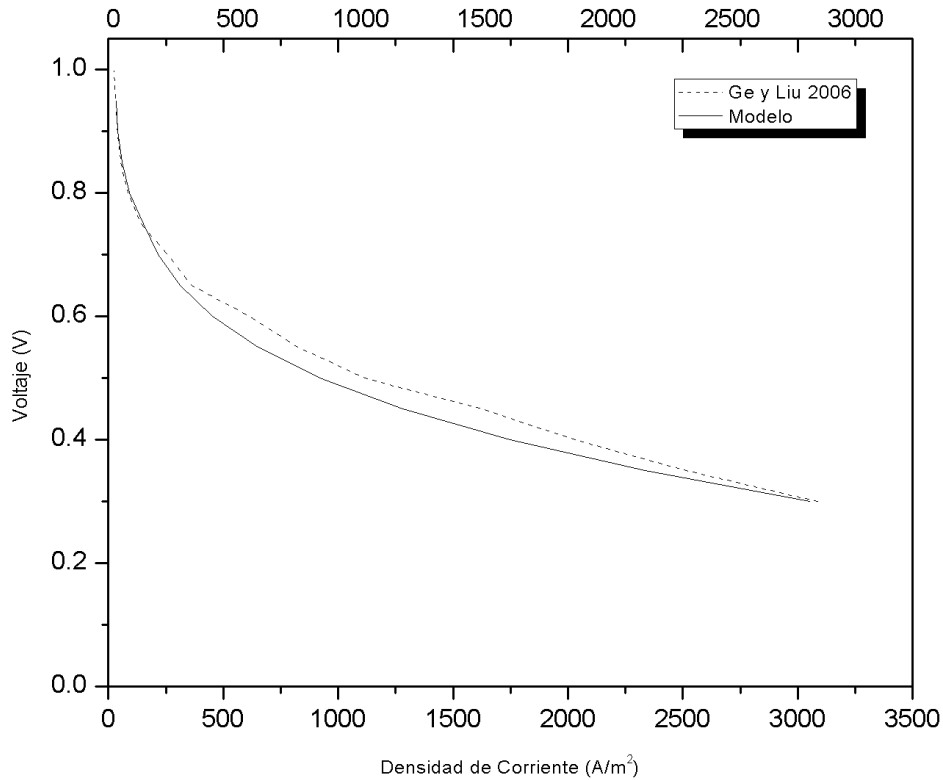


Figura 3.1 Curvas de polarización comparativas del modelo de Ge y Liu [22] y el simulado.

La curva que se obtuvo se validó con respecto a los resultados presentados por Ge y Liu [22] se usaron parámetros y dimensiones geométricas de la celda similares. Ge y Liu [22] presentan la corriente normalizada a lo largo del área de su geometría al igual que el modelo realizado en esta tesis. De igual manera, se utilizó la misma presión de entrada, 1024 Pa, en conjunto con las mismas velocidades de entrada tanto del combustible (metanol) en el ánodo, como del aire en el cátodo, respectivamente, 12.5 m/s y 25 m/s.

Se pueden observar las tres regiones de pérdidas de potencial descritas por Murgía [30]. La primera región va de 0 a 300 A/m² y es conocida como región de pérdidas de potencial por activación, es debida a la energía de activación que se debe alcanzar tanto en el ánodo como en el cátodo para que puedan ocurrir las reacciones electroquímicas. La siguiente región está de 300 a 1800 A/m² y es conocida como región de pérdidas óhmicas, aquí la pérdida de voltaje a mayores densidades de corriente es más lineal y depende de la conductividad iónica de la

membrana y la conductividad eléctrica de los distintos componentes de la celda de combustible. La última región va de 1800 a 3000 A/m² y es conocida como la región de pérdidas por concentración, relacionada a la velocidad limitada de transporte de masa por difusión de las especies electroactivas hacia los sitios activos.

La curva de polarización obtenida muestra las tres regiones por lo que es posible validar las modificaciones realizadas en el programa.

Tabla 3.2 Valores de voltaje y densidad de corriente obtenidos.

Voltaje (V)	Densidad de Corriente (A/m²)
0.3	2833.095
0.35	2169.486
0.4	1623.579
0.45	1189.16
0.5	854.4755
0.55	604.1526
0.6	421.6604
0.65	291.3765
0.7	199.8594
0.75	141
0.8	85
0.85	54
0.9	39
0.95	32

3.2 Evaluación de los parámetros de la celda a lo largo de su geometría

A continuación, se presentan los resultados que se procesaron en la herramienta ParaView 5.9.1. Todos los parámetros presentados están a un voltaje constante de 0.45 V.

En la Figura 3.2 (a) y (b) se observan los perfiles de presión en el área del cátodo, donde se encuentran los canales y las capas difusoras y catalíticas. Se puede observar un aumento de presión a los 4 mm y permanece así hasta los 11 mm. Se observa cómo la presión es mayor en la entrada y cae en la salida.

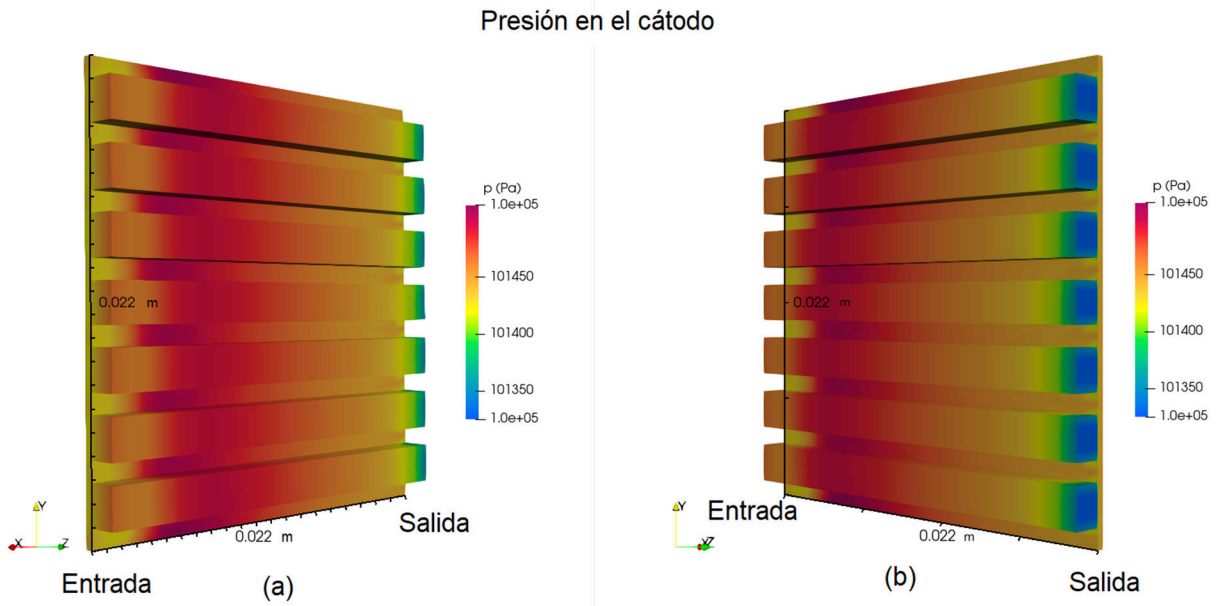


Figura 3.2 Perfil de presión en el cátodo. (a) Vista de la entrada. (b) Vista de la salida.

En la Figura 3.3 (a) y (b) se observan los perfiles de presión en el área del ánodo, donde se encuentran los canales y las capas difusora y catalítica. Estos perfiles son similares a los del ánodo. Se observa un aumento de presión en la entrada y una disminución de este a la salida.

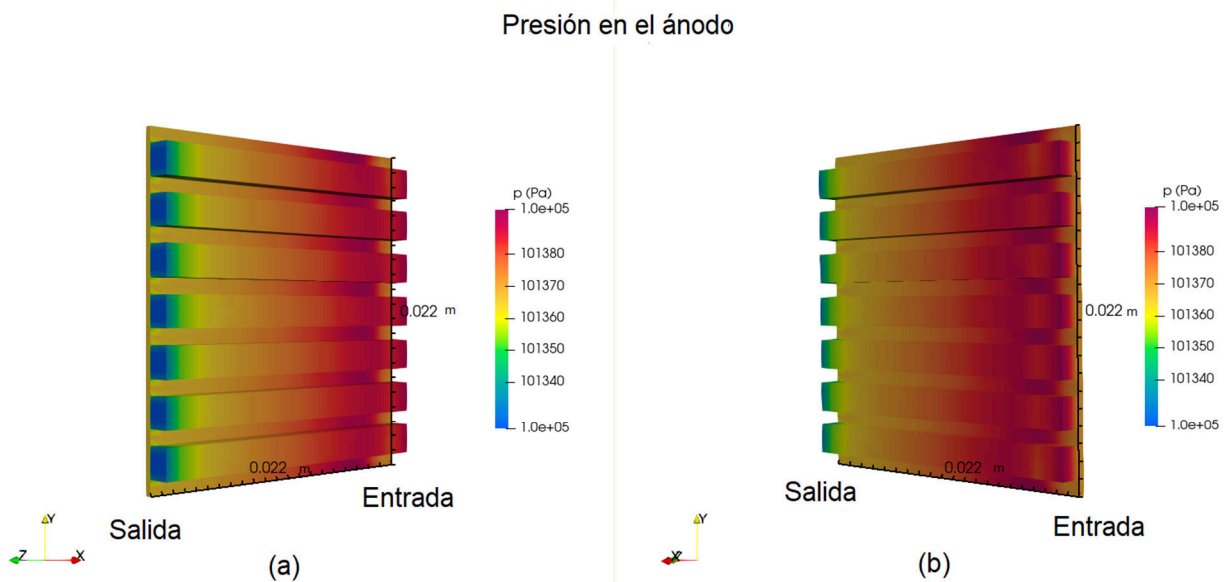


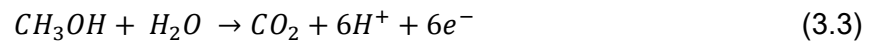
Figura 3.3 Perfil de presión en el ánodo. (a) Vista de la salida. (b) Vista de la entrada.

Las fracciones de masa de las especies involucradas se ven afectadas a lo largo de la geometría de los canales.

Las reacciones electroquímicas son para el cátodo:



Para el ánodo:



Las especies involucradas en la simulación del compartimiento catódico son: agua, nitrógeno y oxígeno. El área del ánodo incluye los canales, la capa difusora y la capa catalítica.

En la Figura 3.4 (a) se puede observar la variación de la fracción de masa de oxígeno a lo largo de los canales, siendo esta constante, sin embargo, se observa cómo la capa difusora lo distribuye a lo largo de la geometría, se observa la disminución de esta fracción en la capa difusora debido a su reducción en esta. La Figura 3.5(a) es la parte posterior de estas dos capas delgadas siendo visible la capa catalítica donde se observa con mayor precisión el perfil con que se reduce el oxígeno y se observa la disminución de fracción de masa a la salida.

Fracción de masa de O_2 y H_2O en el ánodo

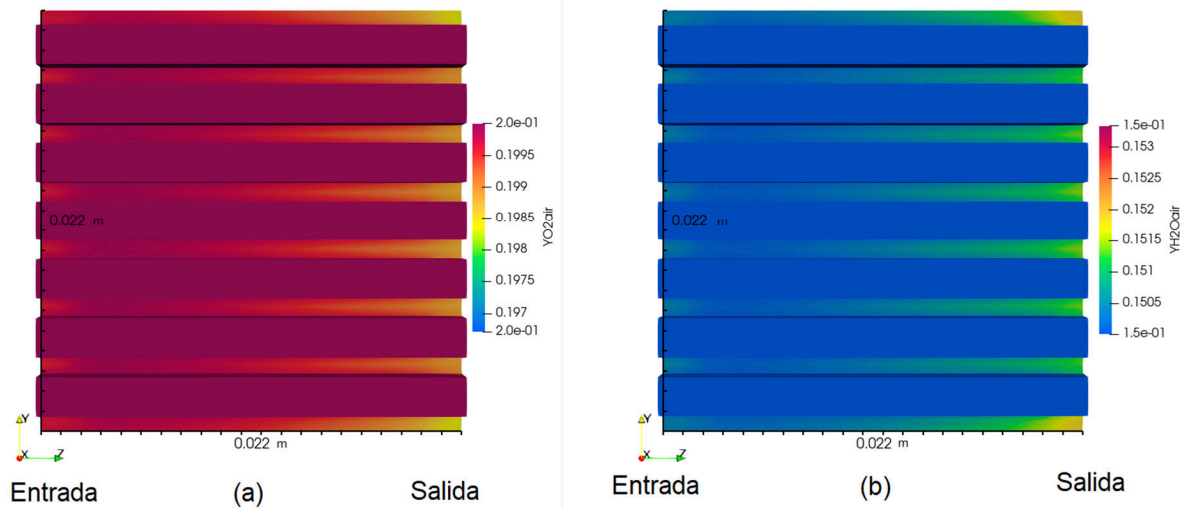


Figura 3. 4 Fracción de masa con los canales visibles. (a) Fracción de masa del oxígeno. (b) Fracción de masa del agua.

No se observa gran variación en los canales de la Figura 3.4 (b), similar al oxígeno, pero sí en la capa difusora, que se observa debajo de estos. Siendo al final donde se observa un aumento de la fracción de masa de agua. En la Figura 3.5 (b) se observa la parte posterior de la capa catalítica donde se observa el aumento de la fracción de masa del agua debido a su formación de esta por la reacción electroquímica en el cátodo.

Fracción de masa de O_2 y H_2O en el cátodo

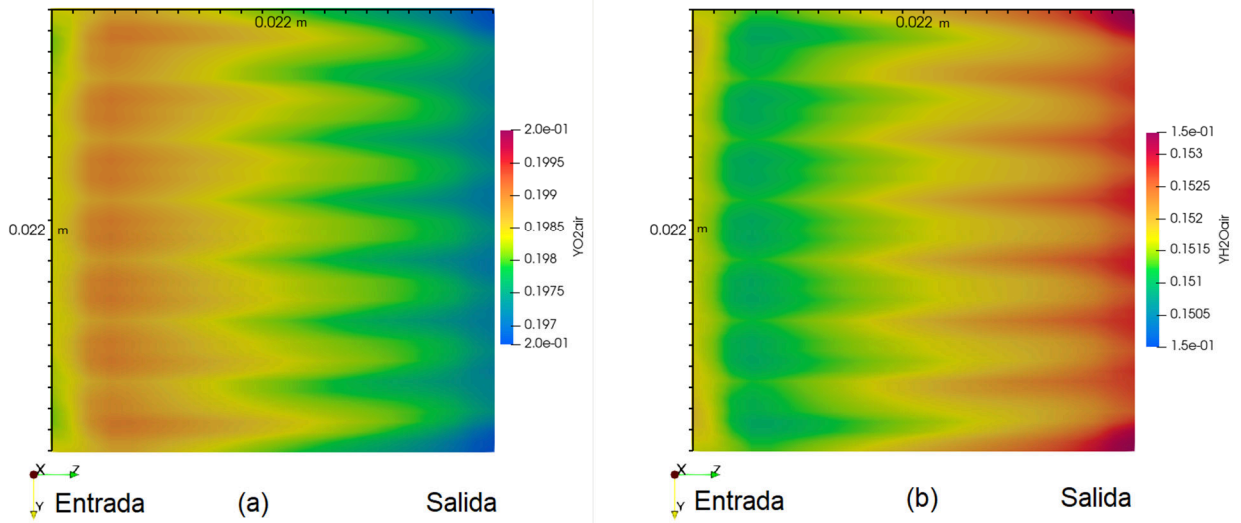


Figura 3.5 Fracción de masa canales no visibles. (a) Fracción de masa del oxígeno. (b) Fracción de masa del agua.

La Figura 3.6 es una comparación de las fracciones de masa del oxígeno y del agua a lo largo del cátodo. Esta nos muestra la reducción del oxígeno a mayor distancia en z y la producción de agua a mayor distancia. Como se observa visualmente en la Figura 3.5,

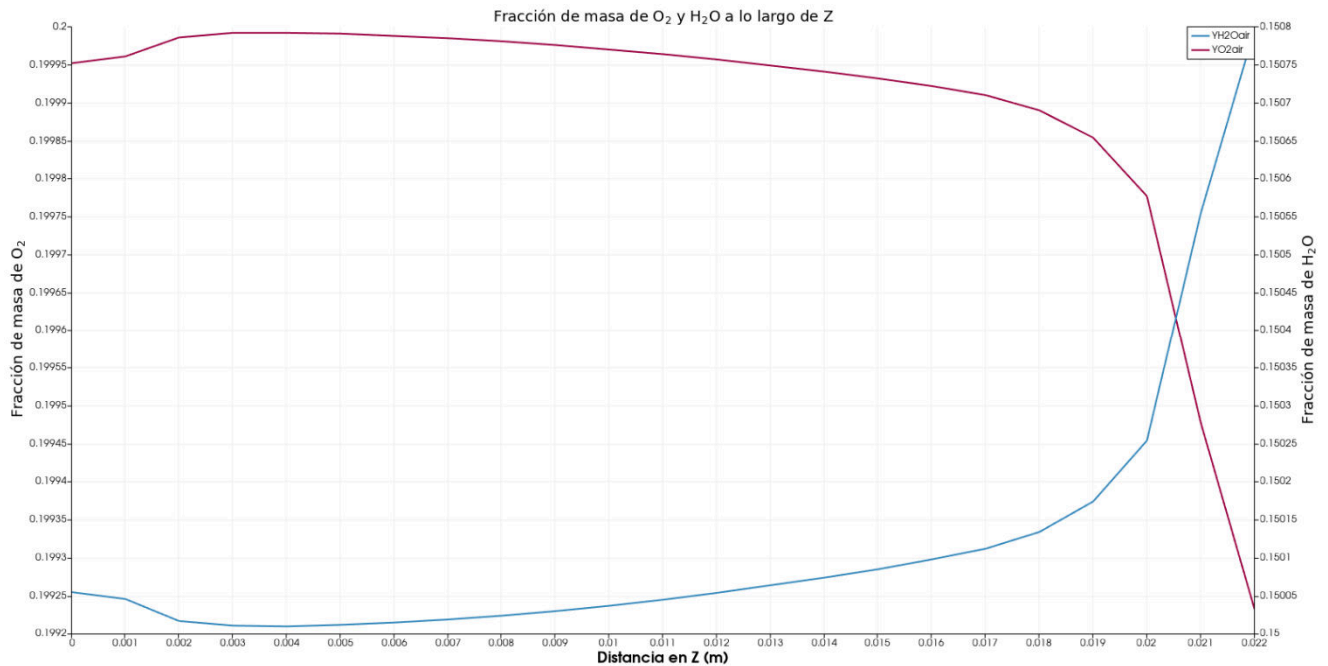


Figura 3. 6 Variación de la fracción de masa del oxígeno y del agua a lo largo del eje z. Tomado desde un punto medio de la geometría.

En el ánodo ocurre la oxidación de metanol para formar dióxido de carbono (ecuación 3.3). En los perfiles de la simulación se observa que la fracción de masa del metanol en la Figura 3.7 (a) y el dióxido de carbono en la Figura 3.7 (b). Esta vista muestra de frente la capa catalítica donde se observa mejor el perfil de la fracción de masa de cada sustancia. Se observa la disminución de fracción de masa metanol y el aumento de fracción masa del dióxido de carbono a la salida.

Fracción de masa del CH_3OH y el CO_2 en el ánodo

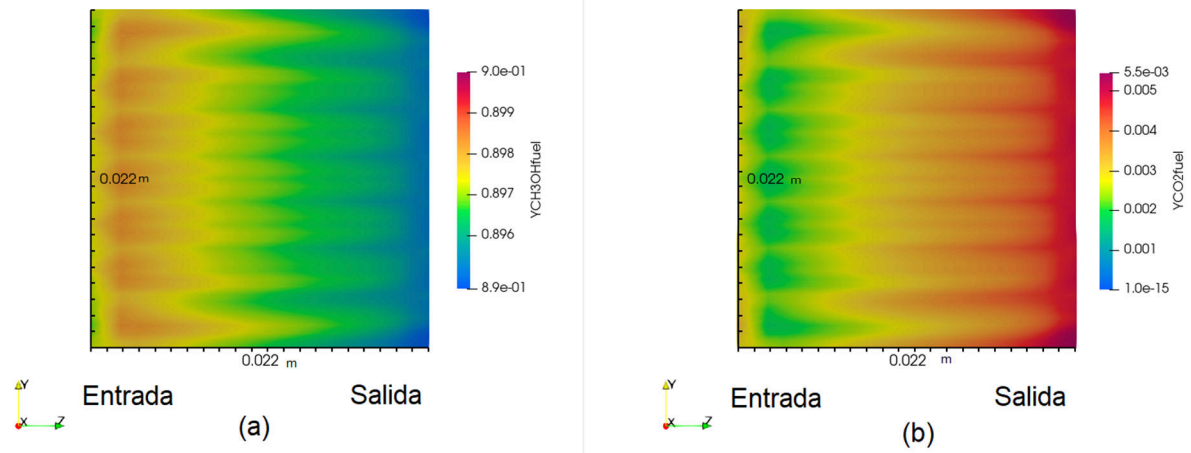


Figura 3.7 Fracción de masa en el ánodo. (a) Fracción de masa del metanol. (b) Fracción de masa del dióxido de carbono

La Figura 3.8 es la comparación del cambio de fracción de masa de las especies involucradas en la reacción anódica. Se observa la disminución de metanol y el aumento de dióxido de carbono a mayor distancia en z

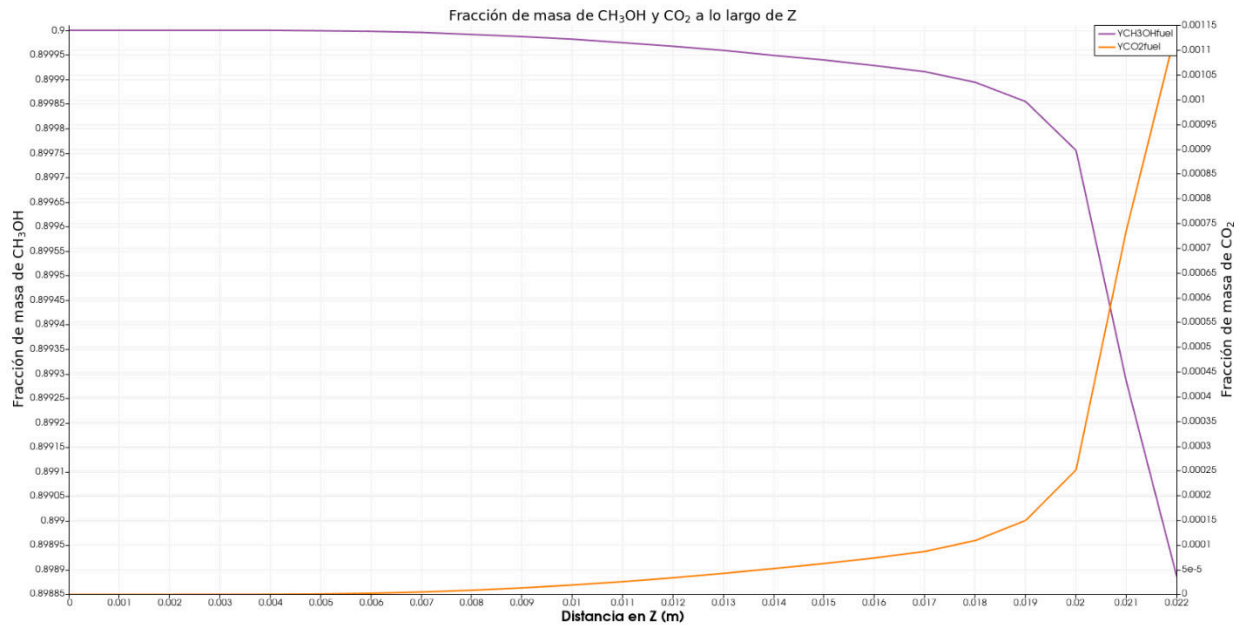


Figura 3. 8 Variación de la fracción de masa del metanol y del dióxido de carbono a lo largo del eje z. Tomado desde un punto medio de la geometría.

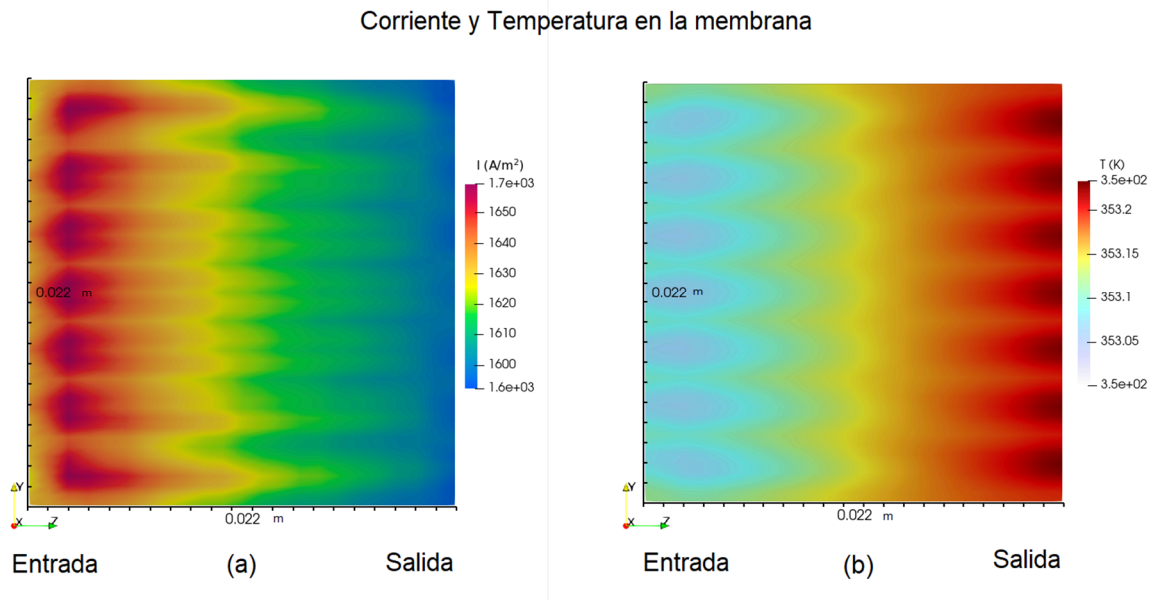


Figura 3. 9 Distribución de la densidad de corriente (a) y la temperatura (b) a lo largo de la membrana.

La Figura 3.9 (a) muestra la distribución de la densidad de corriente a lo largo de la membrana. En la entrada es de 1660 A/m^2 mientras que a la salida encontramos 1600 A/m^2 . Estos resultados se obtuvieron de las modificaciones realizadas a las ecuaciones de la celda y con la función de corriente total resuelta. Esta es la densidad de corriente total observada. En este perfil se observa que la densidad de corriente va disminuyendo en los bordes debido a que en esta área disminuye la superficie activa. La Figura 3.9 (b) muestra la distribución de la temperatura a lo largo de la membrana, se puede observar una mayor temperatura a la salida con un aumento de alrededor de 0.2 K .

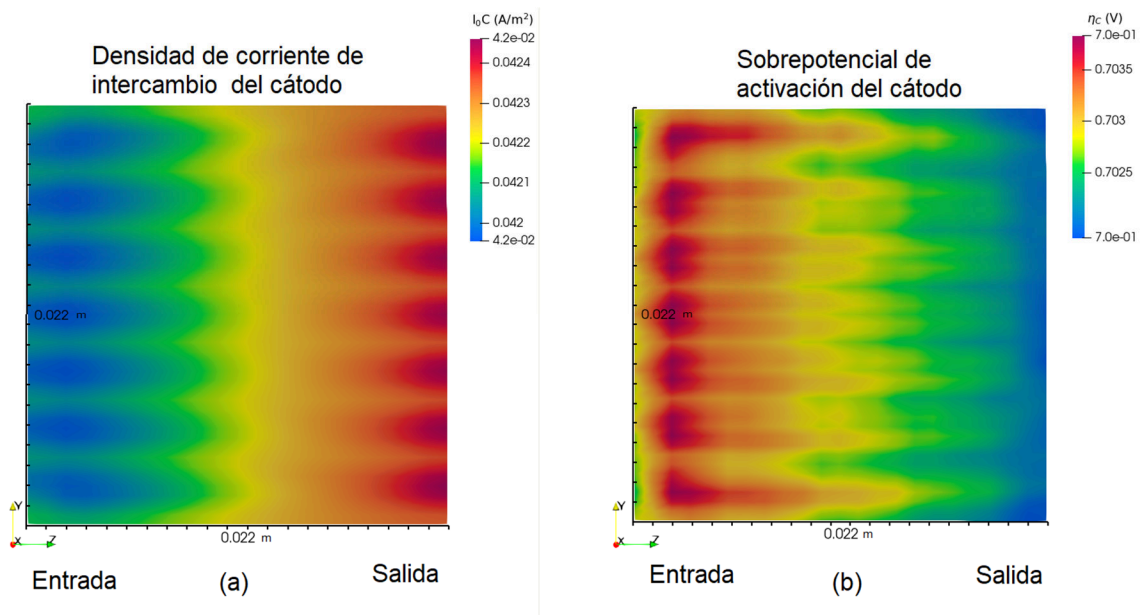


Figura 3. 10 Distribución de densidad de corriente de intercambio (a) y sobrepotencial de activación en el cátodo (b).

La Figura 3.10 muestra una comparación entre la distribución de la densidad de corriente de intercambio en el ánodo (a) con el sobrepotencial de activación en el cátodo (b). La densidad de corriente de intercambio en el cátodo (**ecuación 2.13**) representa la velocidad a la que ocurren las reacciones electroquímicas en el equilibrio y depende de la temperatura por lo que un aumento de esta provoca un aumento de esta. El sobrepotencial de activación en el cátodo (**ecuación 2.11**) y la densidad de corriente de intercambio del cátodo se relacionan inversamente, y esto se puede observar al contrastar ambas figuras.

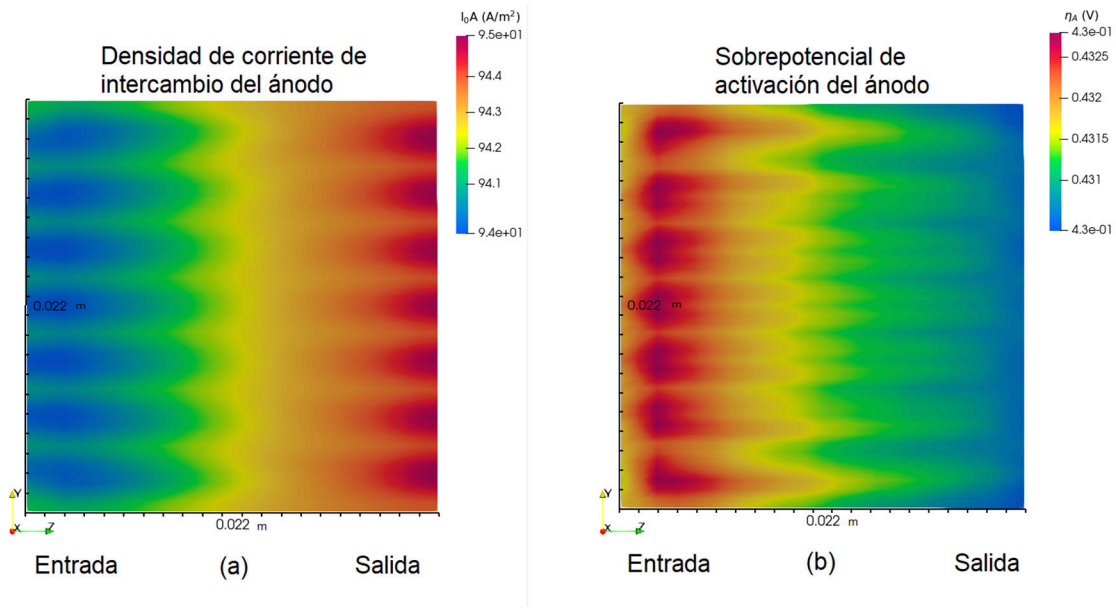


Figura 3. 11 Distribución de densidad de corriente de intercambio (a) y sobrepotencial de activación en el ánodo (b).

La Figura 3.11 hace una comparativa similar a la anterior, pero en el ánodo. Donde también observamos el comportamiento inverso en la densidad de corriente de intercambio (a) (**ecuación 2.12**) y el sobrepotencial de activación en el ánodo (b) (**ecuación 2.10**).

En los platos bipolares se pueden observar los perfiles de temperatura. Tanto en el plato bipolar del cátodo en la Figura 3.12 como del ánodo en la Figura 3.13 se observa un comportamiento similar en su distribución de temperatura debido a la geometría de la celda.

Temperatura en el plato bipolar del cátodo

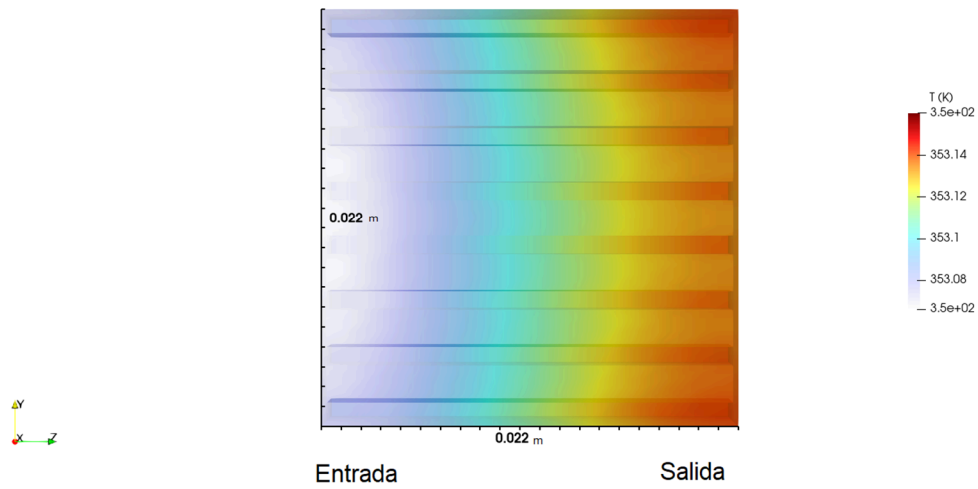


Figura 3. 12 Temperatura de la celda vista desde la entrada.

Temperatura en el plato bipolar del ánodo

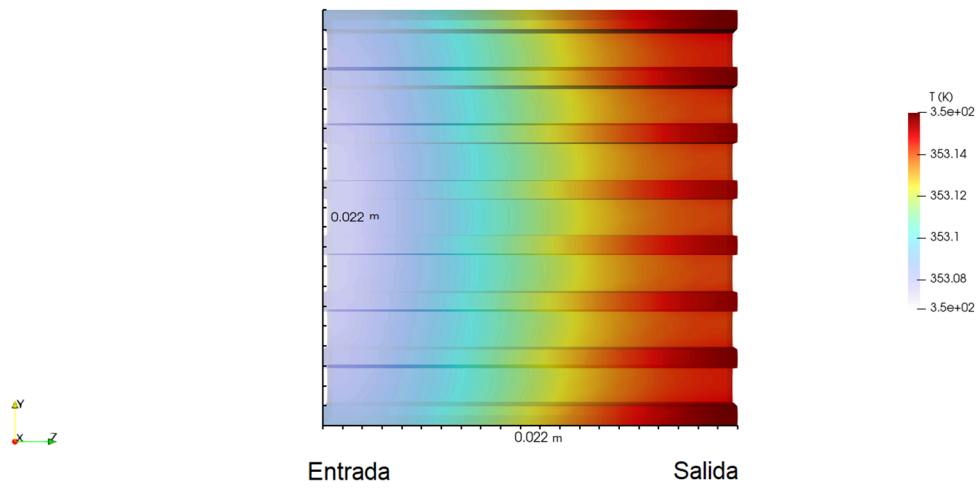


Figura 3. 13 Temperatura de la celda vista desde la salida.

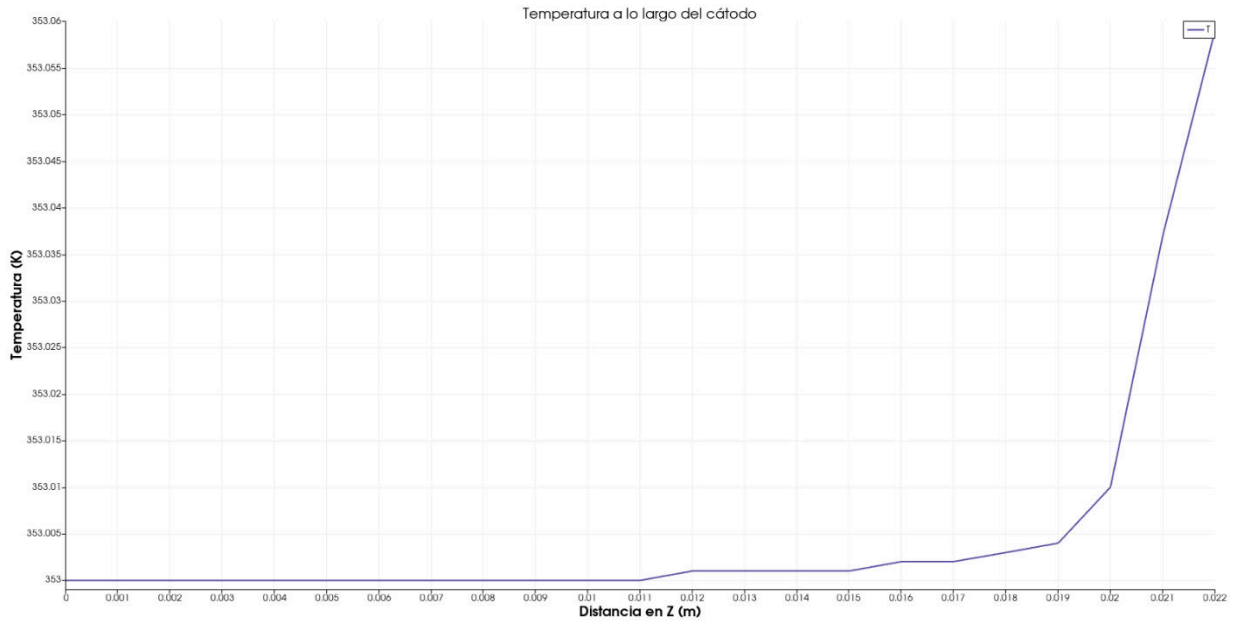


Figura 3. 14 Temperatura de la celda a lo largo del cátodo.

La Figura 3.14 muestra la distribución de temperatura a lo largo del eje z, mostrando como esta aumenta desde la mitad de esta alcanzando un máximo al final. Estos datos corresponden a un punto medio del cátodo por lo que la diferencia en este caso es pequeña.

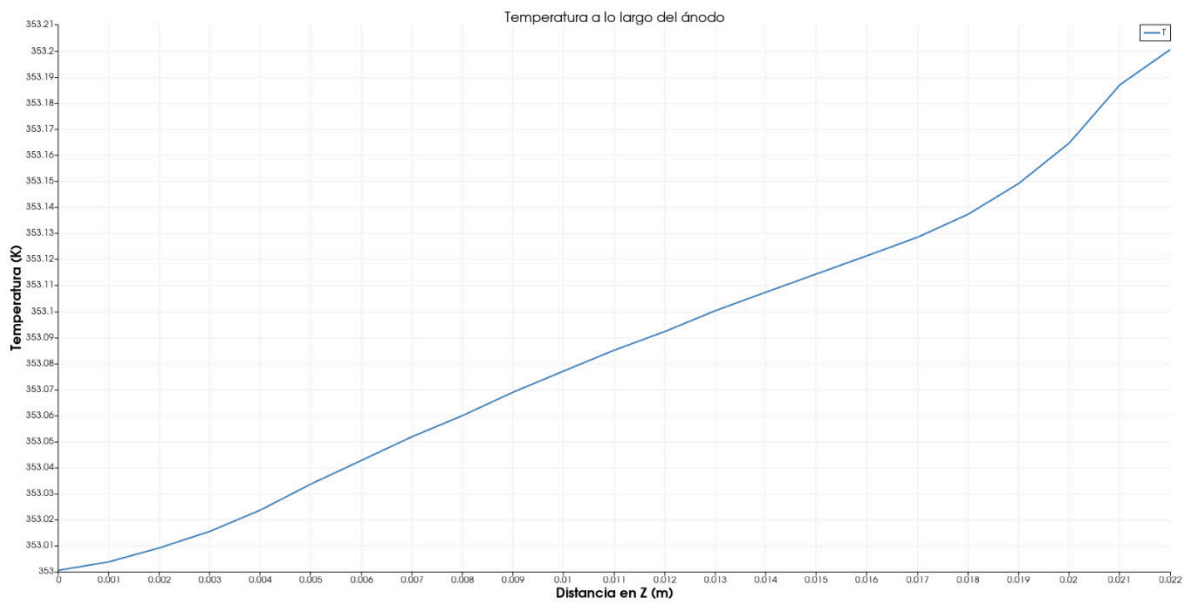


Figura 3. 15 Temperatura de la celda a lo largo del ánodo.

La Figura 3.15 muestra la variación de la temperatura de la celda a lo largo de un punto medio en el ánodo. Esta variación es más lineal que la anterior, pero esto es debido al punto elegido para comparar ambos.

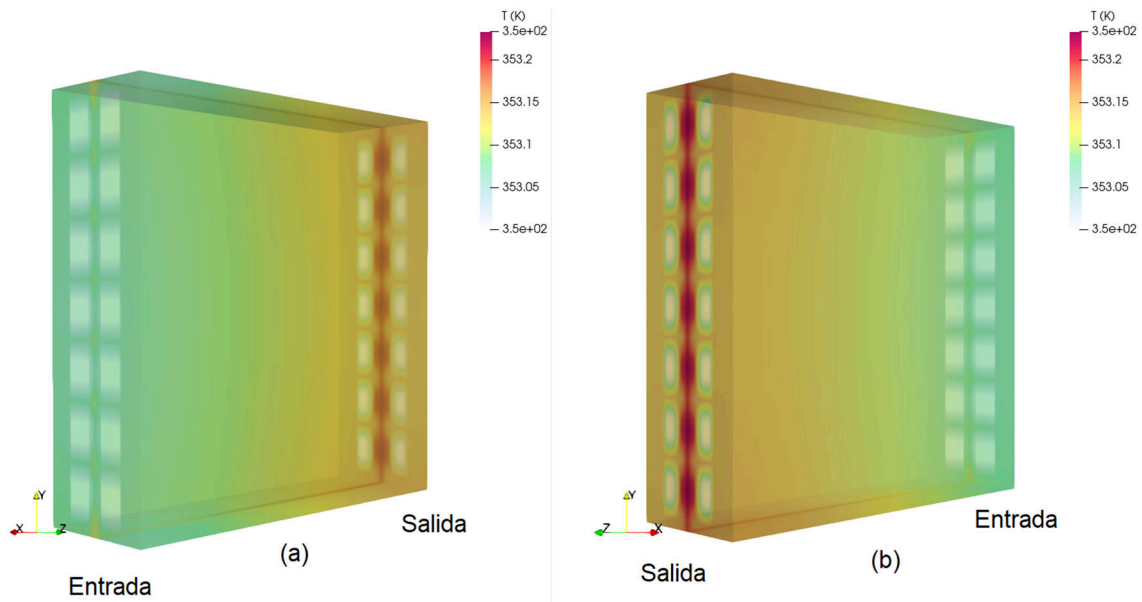


Figura 3. 16 Vista de la distribución de temperatura en toda la celda. (a) Vista desde la entrada. (b) Vista desde la salida.

La Figura 3.16 ilustra la temperatura general de la celda y como se distribuye fuera y dentro de ella. Se observa un ligero aumento de temperatura a la salida como se ha visto en los perfiles anteriores. En general la temperatura no es muy uniforme en la celda debido a que no hay muchas fuentes de calor en ella más que la reacción electroquímica, que a pesar de ser exotérmica no es suficiente para generar un gran aumento de temperatura.

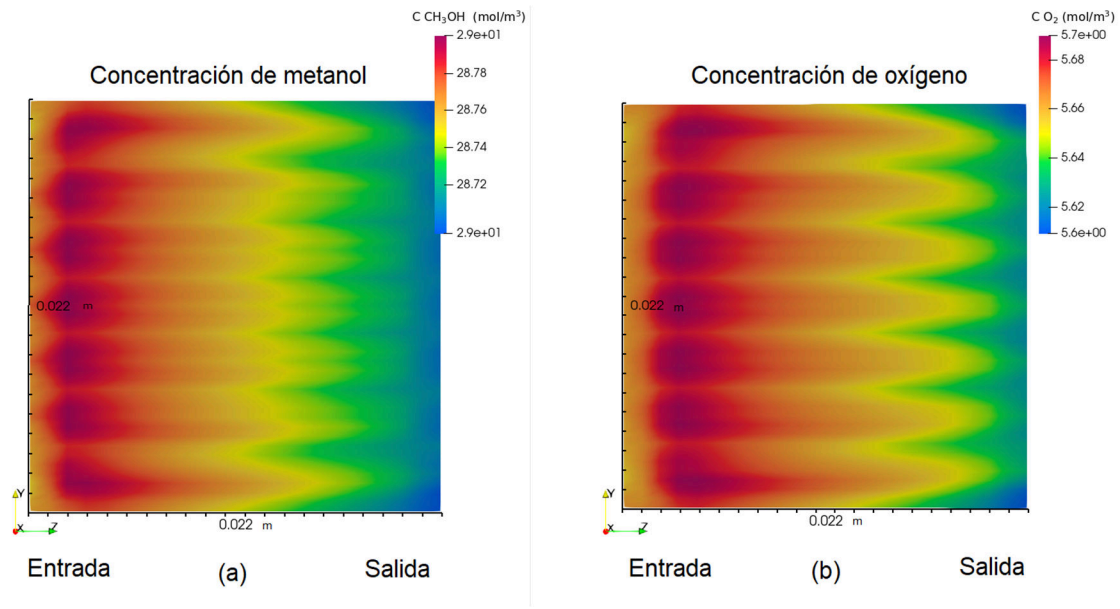


Figura 3. 17 Concentración de metanol (a) y de oxígeno (b).

Se anexaron al modelo dos funciones de concentración para resolver la ecuación de corriente, por lo que también se obtuvieron perfiles de concentración tanto para el metanol (**ecuación 2.15**) en la Figura 3.17 (a), como para el oxígeno (**ecuación 2.16**) en la Figura 3.17 (b). Se observa como la concentración tanto de metanol como de oxígeno son elevadas al inicio y van disminuyendo, con perfiles bastante similares, a la salida. Estos perfiles son similares al perfil de densidad de corriente, ya que al inicio hay bastante concentración de especies que reaccionan y producen la densidad de corriente en comparación con el final donde ya se consumieron las especies y baja la densidad de corriente.

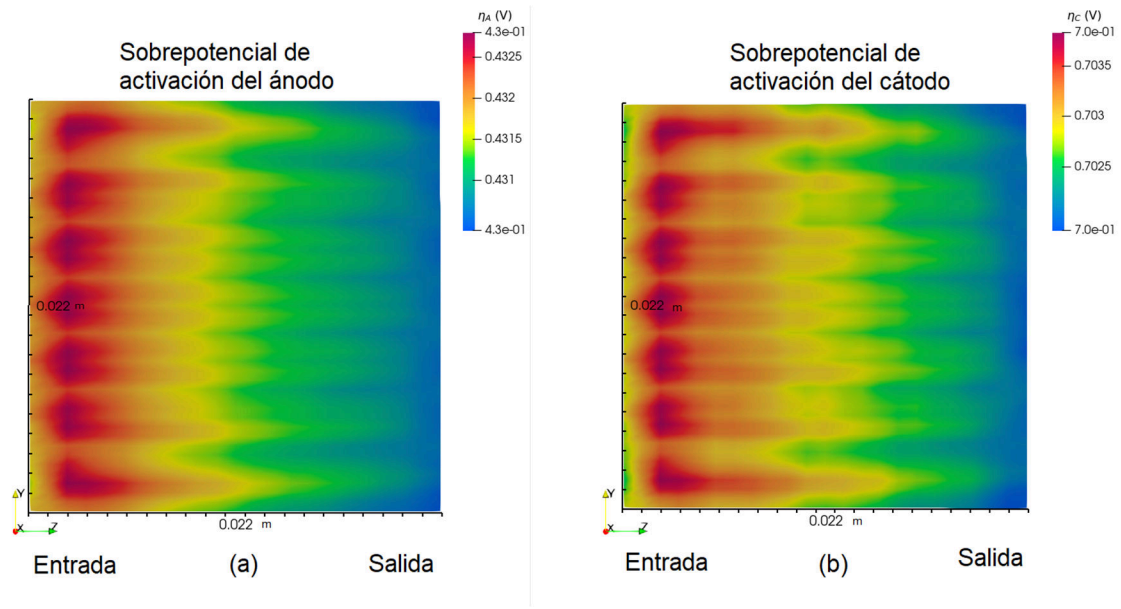


Figura 3. 18 Sobrepotencial de activación en el ánodo (a) y en el cátodo (b).

La Figura 3.18 compara los sobrepotenciales de activación en el ánodo (a) y en el cátodo (b) y tienen un comportamiento similar a lo ya observado.

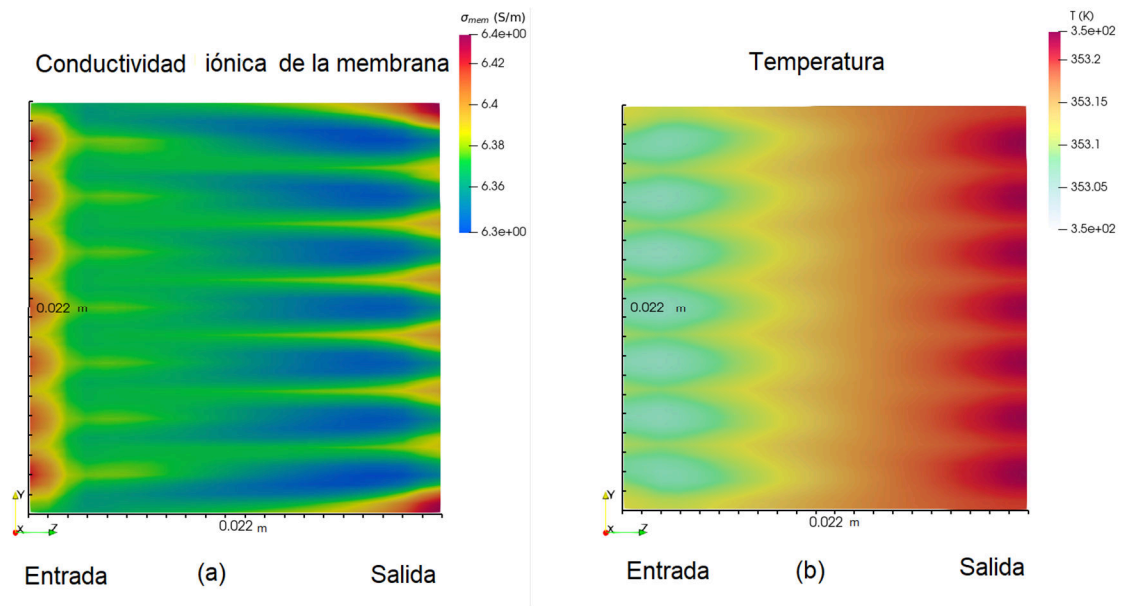


Figura 3. 19 Comparación del sobrepotencial de activación en el cátodo (a) y la temperatura (b).

La conductividad iónica de la membrana (**ecuación 2.14**) varía con la temperatura de la celda. Se observa en la Figura 3.19 (a) una variación muy pequeña, es uniforme, con variaciones en la entrada y salida debidas a la arquitectura de la celda. La forma de los perfiles indica que la conductividad iónica varía ligeramente al paso de los canales y se mantiene normal en las entradas y salidas. Este comportamiento se compara con la temperatura en la Figura 3.19 (b) debido a que esta varía inversamente con la temperatura por lo que se observa un perfil inverso de ambas.

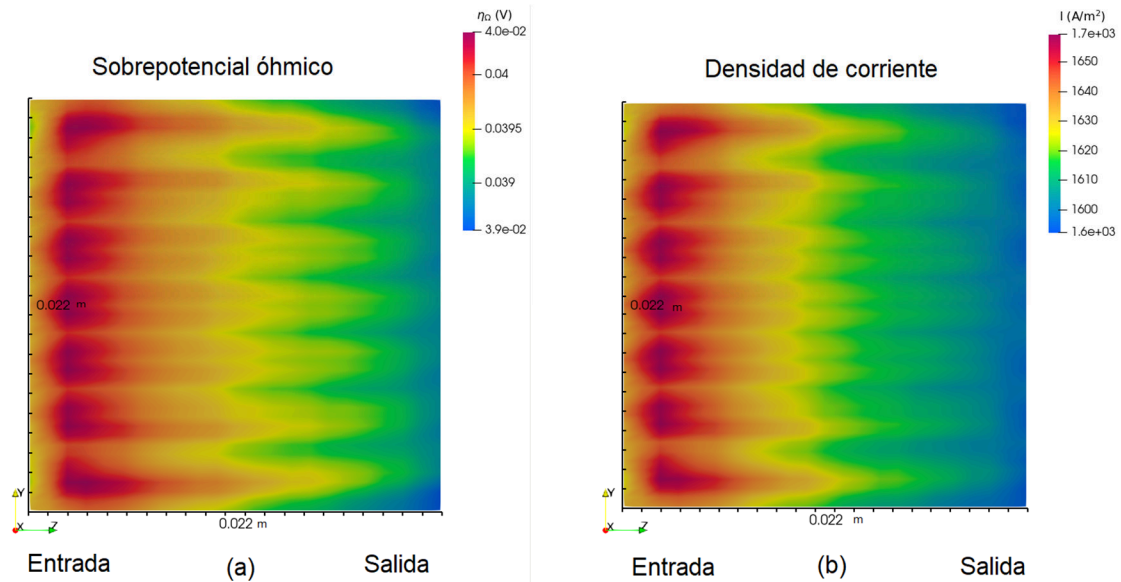


Figura 3. 20 Comparación del sobrepotencial óhmico (a) y la densidad corriente (b) en la membrana.

El sobrepotencial óhmico (**ecuación 2.14**) indica las pérdidas debidas a las resistencias iónicas y electrónicas, entonces, varía con la resistencia de la membrana y la densidad de corriente total. Como observamos en la Figura 3.20 el sobrepotencial óhmico (a) tiene un perfil acorde a la densidad de corriente (b), ya que es proporcional a ella.

3.3 Discusión general

El uso de esta herramienta fue gracias al desarrollo previo realizado por Beale [21], quien hizo las primeras librerías para la solución de una celda tipo SOFC como parte de un proyecto llamado “openfuelcell”. Las librerías que se añadieron para celdas de combustible tipo PEMFC fue hecho por Kone [20,31] quien añadió librerías tanto para el caso de un sistema de una fase y de uno multifase. La herramienta usada en este trabajo fue la de una sola fase, se realizaron las modificaciones descritas y se presentaron los resultados.

Este trabajo se encuentra depositado en GitHub y se puede acceder a el por medio del enlace:

<https://github.com/mariduake/DMFC-READY>

Danilov [32] muestra resultados en tres dimensiones pero con un modelo de dos fases, a pesar de las diferencias en los modelos, los resultados de fracción de masa y densidad de corriente son similares a los obtenidos en este trabajo. Por ejemplo, la fracción de masa de CO_2 es igualmente baja de 0.014, en este trabajo se obtuvo hasta 0.005 que es la mitad de lo obtenido por este. La corriente promedio es de 4500 A/m^2 pero no especifica a qué voltaje, en este trabajo tan solo se obtuvo una corriente de alrededor de 3000 A/m^2 .

Maslan [33] realizó un estudio en un software llamado ESI CF-ACE+ y muestra perfiles de presión, fracción molar y velocidad en diferentes tipos de canales. Al comparar con los canales paralelos que son similares a los que usamos en este trabajo, se observan resultados similares a estos. La presión, al igual que en nuestro caso es constante a pesar de la configuración de los canales, y la fracción molar muestra un comportamiento similar a la fracción masa de los resultados presentados aquí.

La concordancia de los resultados obtenidos se debe en gran parte a que los datos que usamos para el modelado fueron obtenidos de fuentes que la mayoría de los artículos consultados sobre modelamiento usan. Para este trabajo de tesis, es el caso de los datos de Wang y Wang [26] y a la consulta de datos físicos y químicos de una fuente confiable como es el libro de propiedades químicas de Yaws [27] y el de Poling [34].

A pesar de esto se encontraron algunos errores y puntos a mejorar. Una corrección en la librería del potencial de Nernst es requerida aparte de ajustar otras librerías y que sean más acordes a las planteadas en los artículos mencionados.

Conclusiones

El uso del código abierto de OpenFOAM permitió la revisión de todas sus librerías escritas en C++ y su modificación para adaptarlo a la solución de sistemas de celdas de combustible de alcohol directo. Por medio de la modificación de librerías como la de electroquímica de la celda de combustible, en conjunto con la modificación de parámetros de entrada, permitió obtener resultados interesantes tanto de la curva de polarización como de los perfiles de distintas propiedades a lo largo de la geometría. La curva de polarización se pudo validar al comparar los resultados con el trabajo de Ge y Liu. Se pudo describir un comportamiento de la curva similar para las zonas de pérdidas por activación, pérdidas óhmicas y pérdidas por resistencias a la transferencia de masa.

Se logró describir el comportamiento de distintos parámetros de la celda de metanol directo a lo largo de la geometría en tres dimensiones, siendo visibles los cambios de fracción de masa, de presión, de temperatura, de densidades de corriente en conjunto con sus sobrepotenciales. También se pudo describir el comportamiento del potencial de Nernst, asociado a los cambios de actividad de las especies y la temperatura, así como también los cambios observados en la conductividad de la membrana.

Al ser mayor la cantidad de vapor de agua en el cátodo, este presenta una mayor presión en comparación. El cambio de la presión en el ánodo fue menor.

La temperatura de la celda es mayor en la región de las capas delgadas de la membrana, el catalizador y la capa difusora debido a que ahí se producen las reacciones químicas. También es mayor la temperatura en el área de la salida en comparación a la entrada. La temperatura de operación fue de 353K, sin embargo, a lo largo de la geometría, no se generan gradientes importantes de temperatura.

Las densidades de corriente locales en el ánodo y en el cátodo permanecen similares a sus valores de referencia no habiendo una gran variación de estos.

Se logró calcular una densidad de corriente total con ayuda del método de Riddler para resolver la ecuación de voltaje de la celda donde esta está incluida. Gracias a esto se pudieron obtener las propiedades que dependen de la densidad de corriente total.

Perspectivas

Este trabajo es una base para el mejoramiento de la herramienta de celdas de combustible de alcohol directo. Describe las regiones de resistencias por activación y la zona de pérdidas óhmicas de manera correcta, sin embargo, se requiere completar el modelo matemático para describir de mejor manera la zona de resistencia por transferencia de masas.

Revisar las librerías de energyTransport, momentumTransport y multiSpeciesTransport para la modificación de las ecuaciones gobernantes del sistema, que en este estudio se dejaron como las hechas para la H₂PEMFC por su similitud con las de una DMFC.

Crear la librería de la permeación de metanol o “methanol crossover” ya que este modifica la corriente total obtenida, por lo que esto implica la modificación de la función de corriente total que se trabajó en este estudio.

Crear librerías que permitan usar otros combustibles, como lo son el etanol, propanol, etc.

Adaptar la geometría y el mallado a otros modelos de estudio más complejos.

REFERENCIAS

- [1] Cheng, M., Zhu, Y. (2014) The state of the art of wind energy conversion systems and technologies: A review, *Energy Convers. Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.08.037>.
- [2] Kannan, N., Vakeesan, D. (2016) Solar energy for future world: - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.022>.
- [3] Dicks, A. L., Rand, D. A. J. (2018) *Introducing Fuel Cells, Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118706992.ch1>.
- [4] Hoogers, G., Bauen, A., Chen, E., Hart, D., Hinsberger, M., Hogarth, M., Stone, R., Thompsett, D. (2002) *Fuel cell technology handbook*, CRC Press, Boca Raton.
- [5] Samimi, F., Rahimpour, M. R. (2018) *Direct Methanol Fuel Cell*, Methanol, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00014-5>.
- [6] Lamy, C., Belgsir, E. M., Léger, J. M. (2001) Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), *J. Appl. Electrochem.* <https://doi.org/10.1023/A:1017587310150>.
- [7] Dicks, A. L., Rand, D. A. J. (2018) *Direct Liquid Fuel Cells, Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118706992.ch6>.
- [8] Zhongfu, T., Chen, Z., Pingkuo, L., Reed, B., Jiayao, Z. (2015) Focus on fuel cell systems in China, *Renew. Sustain. Energy Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.057>.
- [9] Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Hasran, U. A., Daud, W. R. W. (2010) Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy.* <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.054>.
- [10] Kong, W. L., Masdar, M. S., Zainoodin, A. M. (2015) Performances on Direct Liquid Fuel Cell in Semi-Passive and Passive Modes, *Am. J. Chem.* <https://doi.org/10.5923/c.chemistry.201501.05>.
- [11] Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H., Wilkinson, D. P. (2006) A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell, *J. Power Sources.* <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.030>.
- [12] Broussely, M., Archdale, G. (2004) Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5-10 years, *J. Power Sources.* <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.031>.
- [13] Anderson, J. D. (1995) *Computational Fluid Dynamics: The Basics with Applications*, McGraw-Hill Book Co., New York.
- [14] Logan, D. L. (2007) *A First Course in the Finite Element Method*, Chris Carson.
- [15] ANSYS INC (2009) *Fuel Cells Module Manual*, (April) http://www.afs.enea.it/project/neptunius/docs/fluent/html/fuelcells/main_pre.htm. Consultado: 1 de septiembre de 2018.
- [16] Kone, J. (2018) *CFD modelling and simulation of multiphase flow in a PEM fuel cell using OpenFOAM* ., University of Nottingham.
- [17] Giacoppo, G., Cipiti, F., Barbera, O. (2020) Mathematical modeling approaches in direct methanol fuel cells, *Direct Methanol Fuel Cell Technology*, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819158-3.00014-8>.
- [18] Ge, J., Liu, H. (2006) A three-dimensional mathematical model for liquid-fed direct

- methanol fuel cells, *J. Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.001>.
- [19] OpenCFD (2020) Open ∇ FOAM User Guide.
- [20] Kone, J.-P., Zhang, X., Yan, Y., Hu, G., Ahmadi, G. (2018) CFD modeling and simulation of PEM fuel cell using OpenFOAM, *Energy Procedia*. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.04.011>.
- [21] Beale, S. B., Choi, H. W., Pharoah, J. G., Roth, H. K., Jasak, H., Jeon, D. H. (2016) Open-source computational model of a solid oxide fuel cell, *Comput. Phys. Commun.* <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.10.007>.
- [22] Ge, J., Liu, H. (2006) A three-dimensional mathematical model for liquid-fed direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.001>.
- [23] O'Hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W., Prinz, F. B. (2016) Chapter 2: Fuel Cell Thermodynamics, *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781119191766.ch2>.
- [24] Yu, B., Yang, Q., Kianimanesh, A., Freiheit, T., Park, S. S., Zhao, H., Xue, D. (2013) A CFD model with semi-empirical electrochemical relationships to study the influence of geometric and operating parameters on DMFC performance, *Int. J. Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.118>.
- [25] Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., Gottesfeld, S. (1991) Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *J. Electrochem. Soc.* <https://doi.org/10.1149/1.2085971>.
- [26] Wang, Z. H., Wang, C. Y. (2003) Mathematical Modeling of Liquid-Feed Direct Methanol Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* <https://doi.org/10.1149/1.1559061>.
- [27] Yaws, C. L. (1999) *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Environmental, Transport, Safety and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals*, Mc-Graw-Hill Education.
- [28] Todd, B., Young, J. B. (2002) Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling, *J. Power Sources*. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00277-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00277-X).
- [29] Ridders, C. J. F. (1979) A New Algorithm for Computing a Single Root of a Real Continuous Function, *IEEE Trans. Circuits Syst.* <https://doi.org/10.1109/TCS.1979.1084580>.
- [30] Murgia, G., Pisani, L., Shukla, A. K., Scott, K. (2003) A Numerical Model of a Liquid-Feed Solid Polymer Electrolyte DMFC and Its Experimental Validation, *J. Electrochem. Soc.* <https://doi.org/10.1149/1.1596951>.
- [31] Kone, J.-P., Zhang, X., Yan, Y., Adegbite, S. (2018) An Open-Source Toolbox for Multiphase Flow Simulation in a PEM Fuel Cell, *Comput. Inf. Sci.* <https://doi.org/10.5539/cis.v11n3p10>.
- [32] Danilov, V. A., Lim, J., Moon, I., Chang, H. (2006) Three-dimensional, two-phase, CFD model for the design of a direct methanol fuel cell, *J. Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.071>.
- [33] Maslan, N. H., Rosli, M. I., Goh, C. W., Masdar, M. S. (2015) Computational fluid dynamics simulation of the flow field of direct methanol fuel cells, *Int. J. Mech. Mechatronics Eng.*, 15(5), pp 114–125.
- [34] Poling, B., Prausnitz, J., John, O. (1959) *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-

Hill Book Co. <https://doi.org/10.1036/0070116822>.

Anexo A. Conceptos básicos de programación en OpenFOAM

OpenFOAM está programado en el lenguaje C++, que es un lenguaje orientado a objetos.

Las aplicaciones del solucionador, escritas usando las clases de OpenFOAM se parecen a las ecuaciones diferenciales parciales a solucionar. Por ejemplo, la ecuación:

$$\frac{\partial \rho \vec{U}}{\partial t} = \nabla \cdot \phi \vec{U} - \nabla \cdot \mu \nabla \vec{U} = -\nabla p, \text{ es representada por el siguiente código:}$$

```
solve
(
  fvm::ddt(rho, U)
+ fvm::div(phi, U)
- fvm::laplacian(mu, U)
==
- fvc::grad(p)
);
```

El lenguaje principal de OpenFOAM es C++ debido a las características propias de este, como lo son la herencia, las plantillas de clase, funciones virtuales y la sobrecarga del operador.

OpenFOAM tiene un script para compilar llamado wmake. Este puede ser llamado incluso para otros programas. Una clase está definida por una serie de instrucciones. El archivo que contiene la clase toma una extensión “.C”, este archivo puede ser compilado independientemente de otro código en una librería binaria ejecutable conocida como librería de objetos compartidos con la extensión “.so”. Cuando se compila el código de una clase nueva con extensión newApp.C donde se usa nc.C, ya compilado, este no se necesita recompilar, simplemente se llama a la librería nc.SO. Este proceso se denomina “dynamic linking” (Figura A.1).

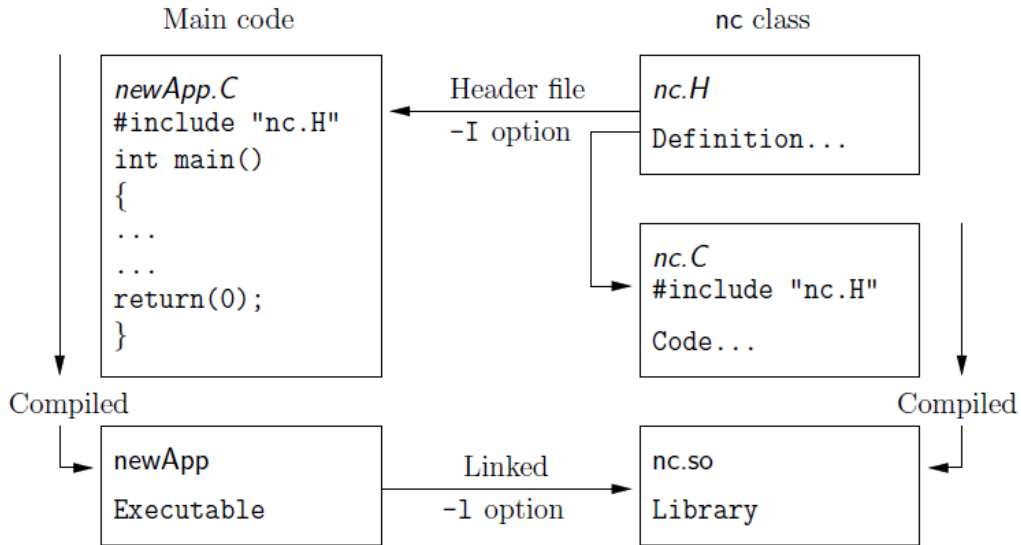


Figura A. 1 Compilación y “linking” en OpenFOAM

Para checar errores, el pedazo de código a compilar debe conocer las clases que usa y que las operaciones que realiza realmente existen. Por lo tanto, cada clase requiere una clase de declaración, que están contenida en un archivo “header” con la extensión “.H”, que incluye los nombres de las clases y sus funciones. Este archivo se incluye al inicio de cada pedazo de código usando la clase, y usando la declaración de la clase misma. Cualquier pieza de código .C puede requerir cualquier número de clases y debe iniciar con todos los archivos de extensión .H requeridos para declarar estas clases. Las clases a cambio pueden requerir otras clases y empezar con los archivos .H relevantes. Buscando recursivamente dentro de la jerarquía de clases se puede producir una lista completa de archivos “header” para todas las clases del nivel más alto. Estos archivos tipo “.H” son conocidos como dependencias. Con una lista de dependencias, un compilador puede checar los códigos fuente si ya fueron actualizados desde su última compilación y selectivamente compilar solo los que lo requieran. Los archivos header se incluyen en el código como # include “otherHeader”

Anexo B. Códigos de la herramienta de simulación de celdas de combustible modificados en OpenFOAM

B.1 pemfcSinglephaseNonIsothermalSolver.C

```
/*-----*
-----*\
Application
    pemfcSinglephaseNonIsothermalSolver
Description
    Solver that can simulate the single-phase non-isothermal operation
    of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)
\*-----*
-----*/

#include <iostream> // standard file
#include <stdio.h> // standard file
#include <iomanip> // standard file

#include "fvCFD.H" // OpenFOAM src file
#include "atomicWeights.H" // OpenFOAM src file
#include "physicalConstants.H"
#include "specie.H" // OpenFOAM src file
#include "speciesTable.H" // OpenFOAM src file
#include "pemfcSpecie.H"

#include "mypatchToPatchInterpolation.H" // new lib added (J.P.Kone,
20.07.2016)
#include "myContinuityErrs.H"
#include "initContinuityErrs.H" // OpenFOAM src file
#include "fixedGradientFvPatchFields.H" // OpenFOAM src file
#include "smearPatchToMesh.H"

#include "diffusivityModels.H"
```

```

#include "myPorosityModel.H" // new lib added (J.P.Kone, 26.07.2016)
#include "myIOporosityModelList.H" // new lib added (J.P.Kone,
26.07.2016)
#include "polyToddYoung.H"
#include "RiddersRoot.H"//added SBB
#include "functionIntegration.H" //added (J.P.Kone, 26.10.2016)
#include "functionElectrolyteResistance.H" //added (J.P.Kone,
26.10.2016)
#include "functionTotalCurrent.H" //added (J.P.Kone, 01.11.2016)

// * * * * *
* * * //

int main(int argc, char *argv[])
{
#   include "setRootCase.H"      // OpenFOAM src file
#   include "createTime.H" // OpenFOAM src file

    // Complete cell components
#   include "createMesh.H" // OpenFOAM src file
#   include "readCellProperties.H"
#   include "createCellFields.H"

    // BipolarPlate components
#   include "createAbpMesh.H"
#   include "createCbpMesh.H"
#   include "readAbpProperties.H"
#   include "readCbpProperties.H"
#   include "createAbpFields.H"
#   include "createCbpFields.H"

    // Fuel-related components
#   include "createFuelMesh.H"

```

```

# include "readFuelProperties.H"
# include "createFuelFields.H"
# include "createFuelSpecies.H"

// Electrolyte components
# include "createElectrolyteMesh.H"
# include "readElectrolyteProperties.H"
# include "readActivationParameters.H"//Added SBB
# include "createElectrolyteFields.H"

// Air-related components
# include "createAirMesh.H"
# include "readAirProperties.H"
# include "createAirFields.H"
# include "createAirSpecies.H"

# include "readRxnProperties.H"

# include "setGlobalPatchIds.H"

// calculate electrolyte thickness, tMem and thickness of gdl, tGdl
# include "geometricParameter.H"

// Cathode & Anode interpolation
# include "createPatchToPatchInterpolation.H"

// Gas diffusivity models
# include "createDiffusivityModels.H"

// * * * * *
* * * //

```

```

Info<< "\nStarting time loop\n" << endl;

bool firstTime = true;

for (runTime++; !runTime.end(); runTime++)
{
    Info<< "Time = " << runTime.timeName() << nl << endl;

#   include "mapFromCell.H"    // map global T to fluid regions

#   include "rhoFuel.H"
#   include "rhoAir.H"

#   include "muFuel.H"
#   include "muAir.H"

#   include "kFuel.H"
#   include "kAir.H"

#   include "solveAir.H" // air is solved before fuel
#   include "solveFuel.H"

#   include "ReynoldsNumber.H"

#   include "diffusivityFuel.H"
#   include "diffusivityAir.H"

#   include "YairEqn.H" // Yair is solved before fuel
#   include "YfuelEqn.H"

#   include "solveElectrochemistry.H" //modified for methanol

```

```

# include "mapToCell.H"

# include "solveEnergy.H"

runTime.write();

if(firstTime)
{
    firstTime = false;
}

Info<< "ExecutionTime = "
    << runTime.elapsedCpuTime()
    << " s\n\n" << endl;
}

Info<< "End\n" << endl;
return(0);
}

```

```

//
*****
** //

```

B.2 anodeActivationOverpotential.H

```

// calculate for DMFC Maricarmen Duarte 2021
// eta-anode= (RT/alpha*f)* ln (I*CMeRef/i0A*concMe)

scalarField etaActivationAnode(anodePatch.size());
{
    // Compute anodic overpotential
    etaActivationAnode =

```

```

(
    ((Rgas*anodeT)
    /(alphaAnodeElectrolyte.value()*F))
    *Foam::log((I * cMeRef.value()/(i0A * concMe))
);

    Info<< "min,mean,max (etaActCa) = " << gMin(etaActivationAnode) <<
" "
    << gAverage(etaActivationAnode) << " " <<
gMax(etaActivationAnode) << nl;
}

// Save data for output

scalarField& etaAtcAIn = etaActA.ref();
smearPatchToMesh smearetaActA(electrolyteMesh, electrolyteAnodeName);
etaAtcAIn = smearetaActA.smear(etaActivationAnode);
etaActA.correctBoundaryConditions();
etaActA.boundaryFieldRef()[electrolyteAnodeID] == etaActivationAnode;

```

B.3 anodeExchangeCurrentDensity.H

```

// calculating anode exchange current density (MARICARMEN DUARTE 2021)
// For anode (fuel)
//  $i_{0Anode} = i_{0,ref}(353.15) \cdot \exp[-E_{Act}/(R) \cdot (1/T - 1/353.15)]$ 
// where
//  $i_{0}(353.15)$  = reference exchange current density at 353.15K
//  $E_{Act}$  = Activation energy
//  $R$  = gas constant
//  $T$  = anode temperature
scalarField i0Anode(anodePatch.size());
{

```



```

// Compute local cathode exchange current density
i0Anode =
(
    i0AnodeElectrolyteReference.value()
    *Foam::exp((-1.*EAnodeElectrolyte.value())/(Rgas))
    *((1.0/anodeT)-(1.0/353.15)))
);

Info<< "min,mean,max (anodeT) = " << gMin(anodeT) << " "
    << gAverage(anodeT) << " " << gMax(anodeT) << nl;
Info<< "min,mean,max (i0An) = " << gMin(i0Anode) << " "
    << gAverage(i0Anode) << " " << gMax(i0Anode) << nl;
}

//save data for output (MARICARMEN DUARTE 2021)
scalarField& i0AIn = i0A.ref();
smearPatchToMesh smeari0A(electrolyteMesh, electrolyteAnodeName);
i0AIn = smeari0A.smear(i0Anode);
i0A.correctBoundaryConditions();
i0A.boundaryFieldRef()[electrolyteAnodeID] == i0Anode;

```

B.4 cathodeActivationOverpotential.H

```

//    Calculating cathode activation overpotential
//    calculate for DMFC Maricarmen Duarte
//    eta-cathode= (RT/alpha*f)* ln (I*cO2Ref/I0C*concO2)

scalarField etaActivationCathode(cathodePatch.size());
{
    // Compute cathodic overpotential
    etaActivationCathode =
    (

```

```

        ((Rgas*cathodeT)
        /(alphaCathodeElectrolyte.value()*F))
        *Foam::log(I * cO2Ref.value()/i0C * concO2)
    );

    Info<< "min,mean,max (etaActCa) = " << gMin(etaActivationCathode)
<< " "
        << gAverage(etaActivationCathode) << " " <<
gMax(etaActivationCathode) << nl;
}

// Save data for output

scalarField& etaAtcCIn = etaActC.ref();
smearPatchToMesh smearetaActC(electrolyteMesh, electrolyteCathodeName);
etaAtcCIn = smearetaActC.smear(etaActivationCathode);
etaActC.correctBoundaryConditions();
etaActC.boundaryFieldRef()[electrolyteCathodeID] ==
etaActivationCathode;

```

B.5 cathodeExchangeCurrentDensity.H

```

// calculating cathode exchange current density (J.P.Kone, 01.11.2016)

// For cathode (air)
// i0Cathode = i0,ref(353.15)*exp[-EAct/(R)*(1/T-1/353.15)]
// where
// i0(353.15) = reference exchange current density at 353.15K
// EAct = Activation energy
// R = gas constant
// T = cathode temperature
//

```

```

scalarField i0Cathode(cathodePatch.size());
{
    // Compute local cathode exchange current density
    i0Cathode =
    (
        i0CathodeElectrolyteReference.value()
        *Foam::exp((-1.*ECathodeElectrolyte.value()/(Rgas))
        *((1.0/cathodeT)-(1.0/353.15)))
    );

    Info<< "min,mean,max (cathodeT) = " << gMin(cathodeT) << " "
        << gAverage(cathodeT) << " " << gMax(cathodeT) << nl;
    Info<< "min,mean,max (i0Ca) = " << gMin(i0Cathode) << " "
        << gAverage(i0Cathode) << " " << gMax(i0Cathode) << nl;
}

// Save data for output (J.P.Kone, 05.07.2017)
scalarField& i0CIn = i0C.ref();
smearPatchToMesh smeari0C(electrolyteMesh, electrolyteCathodeName);
i0CIn = smeari0C.smear(i0Cathode);
i0C.correctBoundaryConditions();
i0C.boundaryFieldRef()[electrolyteCathodeID] == i0Cathode;

```

B.6 concentration.H

```

// calculating concentrations (CH3OH & O2){Maricarmen Duarte Aké}
// Conc_k =Y_k*rho_k/M_k
// where
// y_k = mass fraction of k
// rho_k = density of air

```

```

//      M_k = molecular weight of k
scalarField concentrationO2(cathodePatch.size());
{
    //Compute O2 concentration

    forAll(airSpecies, s)
    {
        if (airSpecies[s].rSign() == -1)
        {
            concentrationO2 =
            (
                (Yair[s].boundaryFieldRef()[cathodeID]
                 *rhoAir.boundaryFieldRef()[cathodeID])
                / (airSpecies[s].MW())
            );
            concentrationO2 *=1.0e+3;
        }
    }

    Info << "min,mean,max(concentrationO2)= " <<gMin(concentrationO2)<<
    " "
    << gAverage(concentrationO2) << " " << gMax(concentrationO2)
    <<nl;
}

//Save data for output
scalarField& concO2In=concO2.ref();
smearPatchToMesh smearconcO2(electrolyteMesh, electrolyteCathodeName);
concO2In = smearconcO2.smear(concentrationO2);
concO2.correctBoundaryConditions();
concO2.boundaryFieldRef()[electrolyteCathodeID] ==concentrationO2;

```

```

scalarField concentrationMe(anodePatch.size());
{
    //Compute CH3OH/Methanol concentration

    forAll(fuelSpecies, s)
    {
        if (airSpecies[s].rSign() == -1)
        {
            concentrationMe =
            (
                (Yfuel[s].boundaryFieldRef()[anodeID]
                 *rhoFuel.boundaryFieldRef()[anodeID])
                /(fuelSpecies[s].MW())
            );
            concentrationMe *=1.0e+3;
        }
    }
    Info << "min,mean,max(concentrationMe)= " <<gMin(concentrationMe)<<
    " "
        << gAverage(concentrationMe) << " " << gMax(concentrationMe)
<<nl;
}
//Save data for output
scalarField& concMeIn=concMe.ref();
smearPatchToMesh smearconcMe(electrolyteMesh, electrolyteAnodeName);
concMeIn = smearconcMe.smear(concentrationMe);
concMe.correctBoundaryConditions();
concMe.boundaryFieldRef()[electrolyteAnodeID] ==concentrationMe;

```

B.7 totalCurrent.H

```
// calculating local current densities (Maricarmen Duarte)
```

```

// from
// E_cell = E_Nernst - I*ASR -
// (R*T/alphaAnode*F*ln(I*cMeRef/I0anode*concentrationMe))
//      - (R*T/alphaCathode*F*ln(I*cO2Ref/I0cathode*concentrationO2))
// E_cell = cell potential
// E_Nernst = Nernst potential
// I = local current density
// ASR = area specific resistance
// R = gas constant
// T = temperature
// alpha = transfer coefficient
// F = Faraday's constant
// I0anode = anode exchange current density
// I0cathode = cathode exchange current density

scalarField I(cathodePatch.size(), anodePatch.size());
{
    scalar A;
    scalar B;
    scalar r0 = upperBoundary.value();
    scalar r1 = lowerBoundary.value();

    forAll (I, facei)
    {
        A = (Rgas*cathodeT[facei])/(alphaCathodeElectrolyte.value()*F);
        B = (Rgas*anodeT[facei])/(alphaAnodeElectrolyte.value()*F);

        functionTotalCurrent ftc
        (

```

```

        Nernst[facei],
        voltage.boundaryFieldRef()[electrolyteCathodeID][facei],
        R[facei],
        A,
        i0C[facei],
        B,
        i0A[facei],
        cO2Ref.value(),
        concO2[facei],
        cMeRef.value(),
        concMe[facei]
    );

    I[facei] = RiddersRoot<functionTotalCurrent>(ftc, 1.0e-
5).root(r0, r1); // upper boundary for root bracketing must be less
than the limiting current density

    }
}

```

B.8 functionTotalCurrent.H

```

class functionTotalCurrent
{
    scalar Nernst_, Vcell_, R_, A_, i0C_, B_, i0A_, cO2Ref_, cMeRef_,
concO2_, concMe_;

public:

    functionTotalCurrent(scalar Nernst, scalar Vcell, scalar R, scalar
A, scalar i0C, scalar B, scalar i0A,

```

```

scalar cO2Ref, scalar cMeRef, scalar concO2,
scalar concMe)
:
Nernst_(Nernst),
Vcell_(Vcell),
R_(R),
A_(A),
i0C_(i0C),
B_(B),
i0A_(i0A),
cO2Ref_(cO2Ref),
cMeRef_(cMeRef),
concO2_(concO2),
concMe_(concMe)
{}

scalar operator()(const scalar& i) const
{
    return Nernst_-(i*R_)-(A_*Foam::log(i*cO2Ref_/i0C_*concO2_))-
Vcell_-(B_*Foam::log(i*cMeRef_/i0A_*concMe_));
}
};

//MODIFIED FUNCTION TO ADAPT IT TO A DMFC
// MARICARMEN DUARTE AKE 2021
// cO2Ref, cMeRef /run/constant/cellProperties

```


Anexo C. Árbol de la estructura del programa

Listado de rutas de carpetas para el volumen

C:.

```
+---pemfcSinglePhaseNonIsothermalSolver
|   +---applications
|   |   \---Make
|   |       \---linux64GccDPInt32Opt
|   +---lib
|   |   +---diffusivityModels
|   |   |   +---binaryFSG
|   |   |   +---diffusivityModel
|   |   |   +---fixedDiffusivity
|   |   |   +---fsgDiffusionVolumes
|   |   |   +---fsgMolecularWeights
|   |   |   +---knudsen
|   |   |   \---porousFSG
|   |   +---lnInclude
|   |   +---Make
|   |   |   \---linux64GccDPInt32Opt
|   |   |       +---diffusivityModels
|   |   |       |   +---binaryFSG
|   |   |       |   +---diffusivityModel
|   |   |       |   +---fixedDiffusivity
|   |   |       |   +---fsgDiffusionVolumes
|   |   |       |   +---fsgMolecularWeights
|   |   |       |   +---knudsen
|   |   |       |   \---porousFSG
|   |   |       +---myContinuityErrs
|   |   |       +---myMeshWave
|   |   |       +---myPatchToPatchInterpolation
```

```

|   |   |       +---myPorosityModel
|   |   |       |   +---myDarcyForchheimer
|   |   |       |   +---myFixedCoeff
|   |   |       |   +---myPorosityModel
|   |   |       |   \---myPowerLaw
|   |   |       +---pemfcSpecie
|   |   |       +---polyToddYoung
|   |   |       +---regionProperties
|   |   |       \---smearPatchToMesh
|   | +---myContinuityErrs
|   | +---myMeshWave
|   | +---myPatchToPatchInterpolation
|   | +---myPorosityModel
|   | |   +---myDarcyForchheimer
|   | |   +---myFixedCoeff
|   | |   +---myPorosityModel
|   | |   \---myPowerLaw
|   | +---pemfcSpecie
|   | +---polyToddYoung
|   | +---regionProperties
|   | \---smearPatchToMesh
| \---src
|     +---constants
|     +---createFields
|     +---createMesh
|     +---createSpecies
|     +---diffusivity
|     +---electrochemistry
|     +---energyTransport
|     +---mapping

```

```

|      +---momentumTransport
|      +---multiSpeciesTransport
|      +---patch
|      +---physicalProperties
|      +---readParameters
|      +---readProperties
|      \---tools
|          +---functionIntegration
|          +---functions
|          +---ReynoldsNumber
|          \---RiddersRoot
\---run
    +---0
    |   +---air
    |   \---fuel
+---120
    |   +---abp
    |   +---air
    |   +---cbp
    |   +---electrolyte
    |   +---fuel
    |   \---uniform
+---60
    |   +---abp
    |   +---air
    |   +---cbp
    |   +---electrolyte
    |   +---fuel
    |   \---uniform
+---config

```

```

|   +---air
|   +---electrolyte
|   \---fuel
+---constant
|   +---abp
|   |   \---polyMesh
|   +---air
|   |   \---polyMesh
|   |       \---sets
|   +---cbp
|   |   \---polyMesh
|   +---electrolyte
|   |   \---polyMesh
|   |       \---sets
|   +---fuel
|   |   \---polyMesh
|   |       \---sets
|   \---polyMesh
|       \---sets
+---system
|   +---abp
|   +---air
|   +---cbp
|   +---electrolyte
|   \---fuel
\---VTK
    +---abp
        |   +---abpLeft
        |   +---abpSides
        |   +---abp_to_fuel

```

```

|   \---iFaces
+---abpLeft
+---abpSides
+---aclSides
+---agdlSides
+---air
|   +---airInlet
|   +---airOutlet
|   +---air_to_cbp
|   +---air_to_electrolyte
|   +---cclSides
|   +---cgdlSides
|   \---iFaces
+---airInlet
+---airOutlet
+---airSides
+---cbp
|   +---cbpRight
|   +---cbpSides
|   +---cbp_to_air
|   \---iFaces
+---cbpRight
+---cbpSides
+---cclSides
+---cgdlSides
+---electrolyte
|   +---electrolyteSides
|   +---electrolyte_to_air
|   +---electrolyte_to_fuel
|   \---iFaces

```

```
+---electrolyteSides
+---fuel
|   +---aclSides
|   +---agd1Sides
|   +---fuelInlet
|   +---fuelOutlet
|   +---fuel_to_abp
|   +---fuel_to_electrolyte
|   \---iFaces
+---fuelInlet
+---fuelOutlet
+---fuelSides
\---iFaces
```

Anexo D. Cálculo de la capacidad calorífica molar, viscosidad dinámica y conductividad térmica del metanol

Se asume que en la celda existen dos mezclas en el ánodo y en el cátodo. En las ecuaciones de conservación que gobiernan las celdas de combustible, se encuentran las propiedades físicas y químicas de los fluidos involucrados en las reacciones. Se menciona la viscosidad y la densidad para las ecuaciones de momento y transferencia de masa, y las capacidades caloríficas y la conductividad térmica para las ecuaciones de conservación de energía.

En la herramienta para simulación de celdas de combustible, ya están los cálculos para los compuestos involucrados en las celdas de Hidrógeno y de óxido sólido. Por lo tanto, en el presente trabajo se calcularon las propiedades correspondientes para el metanol. Se debe mencionar que el módulo usa un cálculo basado en el trabajo de Todd [28], que expone lo siguiente:

La teoría de cinética elemental propone que los gases son esferas rígidas de masa y diámetros específicos. En presencia de velocidad, temperatura y gradientes de concentración, la colisión de dichas esferas es responsable de la transferencia de momento (viscosidad), energía (conductividad térmica) y masa molecular (difusión). Las propiedades en una mezcla de gases pueden ser calculadas con datos de cada elemento de la mezcla.

La capacidad calorífica molar, la viscosidad dinámica y la conductividad térmica se calcula con los datos del metanol a diferentes temperaturas y se calculan los coeficientes para resolver la ecuación:

$$C_p = \sum_{k=0}^6 a_k \tau^k \quad (D.1)$$

$$\eta = \sum_{k=0}^6 b_k \tau^k \quad (D.2)$$

$$\lambda = \sum_{k=0}^6 c_k \tau^k \quad (D.3)$$

Donde:

C_p , es la capacidad calorífica isobárica.

η , es la viscosidad dinámica.

λ , es la conductividad térmica.

τ , es la $T/1000$ en Kelvin.

a, b, c , son los coeficientes que encontrar.

Para encontrar los coeficientes se usa el método de los mínimos cuadrados.

Se generaliza una curva de la forma

$$y = a_0 + a_1x + \dots + a_kx^k.$$

Que nos lleva a la siguiente matriz

$$\begin{bmatrix} 1 & x_1 & \dots & x_1^k \\ 1 & x_2 & \dots & x_2^k \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_n & \dots & x_n^k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_0 \\ y_1 \\ \vdots \\ y_k \end{bmatrix}$$

Que nos ayuda a calcular los coeficientes requeridos. En notación matricial, la primera ecuación es $y = Xa$.

Se pueden obtener vectores de solución de la siguiente manera:

$$a = (X^T X)^{-1} X^T y$$

Las capacidades caloríficas del metanol gas a diferentes temperaturas se obtuvieron de la página web del NIST (National Institute of Standards and Technology) CITAR PAGINA WEB <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67561&Mask=1#Thermo-Gas>

Tabla D. 1 Capacidad Calorífica del Metanol gas a diferentes temperaturas

	C_p (273 K)	C_p (473 K)	C_p (673 K)	C_p (873 K)	C_p (1073 K)	C_p (1273 K)	C_p (1473 K)
CH3OH	42.59	57.52	72.05	83.54	92.48	99.39	104.74

Que nos arroja un resultado de los coeficientes como se muestra en la Tabla xxx

Tabla D. 2 Coeficientes para calcular la capacidad calorífica del Metanol gas

	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	$C_p(1473 K)$
CH3OH	45.89	-138.48	709.40	-1125.82	917.63	-384.69	65.53	104.74

La viscosidad dinámica del metanol a altas temperaturas se estima de acuerdo al método Chung et al, presente en el libro de Poling[34] sobre propiedades de gases y líquidos:

$$\frac{\varepsilon}{\kappa} = \frac{T_c}{1.2593} \quad (D.4)$$

$$\sigma = 0.809V_c^{1/3} \quad (D.5)$$

$$T^* = 1.2593T_r \quad (D.6)$$

$$\eta = 40.785 \frac{F_c(MT)^{1/2}}{V_c^{2/3}\Omega_v} \quad (D.7)$$

Donde:

η , es la viscosidad en μP .

M, es el peso molar en g/mol.

T, es la temperatura en K.

V_c , es el volumen crítico en cm^3/mol .

Ω_v , es la integral de viscosidad de colisión de la siguiente ecuación:

$$\Omega_v = [A(T^*)^{-B}] + C[\exp(-DT^*)] + E[\exp(-FT^*)] \quad (D.8)$$

Donde A=1.16145, B=0.14847, C=0.52487, D=0.77320, E=2.16178 y F=2.43787.

$$F_c = 1 - 0.2756\omega + 0.059035\mu_r^4 + \kappa \quad (D.9)$$

ω , es el factor acéntrico.

κ , es un corrector especial para sustancias altamente polares como alcoholes y ácidos. Para el caso del metanol $\kappa = 0.215$.

El término μ_r es un momento dipolar sin dimensiones dado por:

$$\mu_r = 131.3 \frac{\mu}{(V_c T_c)^{1/2}} \quad (D.10)$$

Donde se obtuvieron los siguientes resultados para las diferentes temperaturas

Tabla D. 3 Viscosidad del metanol a diferentes temperaturas (N s/m²)

	η (273 K)	η (473 K)	η (673 K)	η (873 K)	η (1073 K)	η (1273 K)	η (1473 K)
CH3OH	88.64	155.37	216.8	83.54	92.48	99.39	104.74

Con los cuales se obtienen los coeficientes para los polinomios siguientes:

Tabla D. 4 Coeficientes para calcular la viscosidad del metanol gas

	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b	b_6	η (1473K)
CH3OH	11.25	181.4	612.85	-1097.2	910.24	-378.75	63.45	1.473

La conductividad térmica del metanol se estimó con el método de Chung, similar al anterior:

$$\frac{\lambda M'}{\eta C_v} = \frac{3.75\psi}{C_v/R} \quad (D.11)$$

Donde:

λ , es la conductividad térmica en W/(m K).

M' , es el peso molecular en kg/mol.

η , es la viscosidad en N s/m².

R , es la constante universal de los gases, 8.314 J/(mol K).

$$\Psi = 1 + \alpha \left\{ \frac{[0.215 + 0.28288\alpha - 1.061\beta + 0.26665Z]}{[0.6366 + \beta Z + 1.061\alpha\beta]} \right\} \quad (D.12)$$

$$\alpha = \frac{C_v}{R} - \frac{3}{2} \quad (D.13)$$

$$\beta = 0.7862 - 0.7109\omega + 1.3168\omega^2 \quad (D.14)$$

$$Z = 2.0 + 10.5T_r^{-2} \quad (D.15)$$

Tabla D. 5 Conductividad térmica del metanol gas a diferentes temperaturas

	λ (273 K)	λ (473 K)	λ (673 K)	λ (873 K)	λ (1073 K)	λ (1273 K)	λ (1473 K)
CH3OH	1.33	3.29	5.91	8.73	11.54	14.26	16.84

Tabla D. 6 Coeficientes para calcular la conductividad térmica del metanol

	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	λ (1473K)
CH3OH	1.67	-12.57	55.80	-62.84	41.09	-14.95	2.32	16.84

La densidad de la mezcla de gases se calcula en el programa de la siguiente manera

$$\rho = \frac{p}{RT} \sum x_i M_i = \frac{p}{RT} / \sum \frac{y_i}{M_j} \quad (\text{D.16})$$