

UNESP

Universidade Estadual de Maringá

Guaratingetá

2000



1110000421



***"Análise Técnico-Econômica
de Sistemas de Co-Geração
Utilizando Células de
Combustível:
Estudos de Casos"***

ELISÂNGELA MARTINS LEAL

115

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA

**CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO**

**“ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DE SISTEMAS DE CO-GERAÇÃO
UTILIZANDO CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL: ESTUDOS DE CASOS”**

ELISÂNGELA MARTINS LEAL

Dissertação apresentada na Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá da
Universidade Estadual Paulista, para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Mecânica (Área de
Transmissão e Conversão de Energia).

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

Guaratinguetá

2000

421



24/6/00

R\$ 30,00

Doação

Ficha catalográfica preparada na Seção de Aquisição e Tratamento da Informação
da Biblioteca - FEG/UNESP

Leal, Elisângela Martins

L435a

**Análise técnico-econômica de sistemas de co-geração utilizando
células de combustível: Estudos de casos. / Elisângela Martins Leal.**
Guaratinguetá, 2000.

191 f.: il.; 30 cm

Bibliografia: f.185-191.

**Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2000.**

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

1. Co-geração - célula de combustível I. Título

CDU 536.72

T536.72 (043)

L435a

**“ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DE SISTEMAS DE CO-GERAÇÃO
UTILIZANDO CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL: ESTUDOS DE CASOS”**

ELISÂNGELA MARTINS LEAL

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Luz Silveira
Coordenador

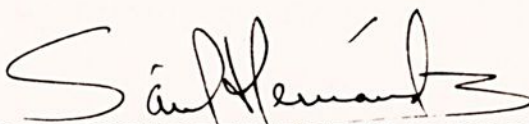
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JÚNIOR
Unesp-Feg



Prof. Dr. OSCAR HERNANDEZ MENDOZA
UFU

Janeiro 2000

DADOS CURRICULARES

ELISÂNGELA MARTINS LEAL

NASCIMENTO 26.01.1975 - Vila Velha/ES

FILIAÇÃO Edison Martins

Elvira Laurinda Martins

1993/1997 Curso de Graduação em Engenharia Química

Faculdade de Engenharia Química de Lorena

OS MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS AO MEU AMIGO
E COMPANHHEIRO DE TODAS AS HORAS, AMARIL
POR SUA COMPREENSÃO, DEDICAÇÃO E APOIO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida, pela alegria e força, enfim... por tudo.

Agradeço aos meus pais, Edison e Elvira, que me incentivaram em tudo, com um maravilhoso amor e carinho, proporcionando sempre amor e carinho.

Agradeço aos meus sogros, Eunice e Amauri, pela força e apoio.

Agradeço ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. José Luiz Silveira, pelos ensinamentos, durante este período de realização do trabalho.

Agradeço aos meus colegas e funcionários da FEG, que me auxiliaram quando precisei.

**OS MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS AO MEU AMIGO
E COMPANHEIRO DE TODAS AS HORAS, AMAURI.
POR SUA COMPREENSÃO, DEDICAÇÃO E APOIO.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida, pela alegria e força, enfim ... por tudo.

Agradeço aos meus pais, Edison e Elvira, que me incentivaram em tudo, proporcionando sempre amor e carinho.

Agradeço aos meus sogros, Enancy e Amauri, pela força e apoio.

Agradeço ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. José Luz Silveira, pelos ensinamentos, durante este período de realização do trabalho.

Agradeço aos meus colegas e funcionários da FEG, que me auxiliaram quando precisei.

ESTE TRABALHO CUSTOU COM O APOIO FINANCEIRO DA CAPES.

SUMÁRIO

APOIO FINANCEIRO

LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	17
LISTA DE SÍMBOLOS	18
RESUMO	22
ABSTRACT	24

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	26
-------------------------	----

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	26
1.2. OBJETIVOS DA PESQUISA	27
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	28

CAPÍTULO 2 - CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	30
-------------------------------------	----

2.1. INTRODUÇÃO	30
-----------------	----

2.1.1. CLASSIFICAÇÃO DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	30
---	----

2.2. HISTÓRICO	33
----------------	----

2.3. USO COMERCIAL DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	34
---	----

2.4. TIPOS DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	36
--------------------------------------	----

2.4.1. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ALCALINO (AFC)	36
---	----

2.4.2. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC)	39
---	----

2.4.2.1. Generalidades e Principais de Operação	39
---	----

2.4.2.2. A Matriz Eletrolítica	40
--------------------------------	----

2.4.2.3. A Reação Catódica: Redução Catalítica do Oxigênio	41
--	----

2.4.2.4. Efeitos da Temperatura, Pressão e Contaminantes	42
--	----

2.4.2.5. Pesquisas e Futuros Desenvolvimentos	43
---	----

2.4.3. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO CARBONADO FUNDIDO (MFC)	44
--	----

2.4.3.1. Generalidades e Principais de Operação	44
---	----

2.4.3.2. A Matriz Eletrolítica	47
--------------------------------	----

2.4.3.3. Oxidação Catalítica do Combustível	47
---	----

2.4.3.4. Redução Catalítica do Oxigênio	48
---	----

2.4.3.5. Efeitos da Temperatura, Pressão e Contaminantes	49
--	----

ESTE TRABALHO CONTOU COM O APOIO FINANCEIRO DA CAPES.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	17
LISTA DE SÍMBOLOS	18
RESUMO	22
ABSTRACT	24
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	26
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	26
1.2. OBJETIVOS DA PESQUISA	27
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	28
CAPÍTULO 2 - CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	30
2.1. INTRODUÇÃO	30
2.1.1. CLASSIFICAÇÃO DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	30
2.2. HISTÓRICO	33
2.3. USO COMERCIAL DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	34
2.4. TIPOS DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	36
2.4.1. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ALCALINO (AFC)	36
2.4.2. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC)	39
2.4.2.1. <i>Generalidades e Princípios de Operação</i>	39
2.4.2.2. <i>A Matriz Eletrolítica</i>	40
2.4.2.3. <i>A Reação Catódica: Redução Catalítica do Oxigênio</i>	41
2.4.2.4. <i>Efeitos da Temperatura, Pressão e Contaminantes</i>	42
2.4.2.5. <i>Pesquisas e Futuros Desenvolvimentos</i>	43
2.4.3. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO CARBONATO FUNDIDO (MCFC)	44
2.4.3.1. <i>Generalidades e Princípios de Operação</i>	44
2.4.3.2. <i>A Matriz Eletrolítica</i>	47
2.4.3.3. <i>Oxidação Catalítica do Combustível</i>	47
2.4.3.4. <i>Redução Catalítica do Oxigênio</i>	48
2.4.3.5. <i>Efeitos da Temperatura, Pressão e Contaminantes</i>	49

2.4.3.6. <i>O Processo de Reforma Interna</i>	52
2.4.3.7. <i>Pesquisas e Futuros Desenvolvimentos</i>	53
2.4.4. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)	54
2.4.4.1. <i>Generalidades e Princípios de Operação</i>	54
2.4.4.2. <i>A Matriz Eletrolítica e Interconectores</i>	58
2.4.4.3. <i>As Reações Catódica e Anódica</i>	59
2.4.4.4. <i>Efeitos da Temperatura, Pressão e Contaminantes</i>	60
2.4.4.5. <i>Futuras Pesquisas e Desenvolvimentos</i>	62
2.4.5. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS (PEMFC)	62
2.4.5.1. <i>Generalidades e Princípios de Operação</i>	62
2.4.5.2. <i>A Matriz Eletrolítica</i>	65
2.4.5.3. <i>As Reações Parciais e Eletrodos</i>	66
2.4.5.4. <i>Efeitos da Temperatura, Pressão e Contaminantes</i>	66
2.4.5.5. <i>Futuras Pesquisas e Desenvolvimentos</i>	68
2.5. CO-GERAÇÃO COM CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	69
CAPÍTULO 3 - TERMODINÂMICA E ELETROQUÍMICA	73
3.1. INTRODUÇÃO	73
3.1.1. O TRABALHO ELÉTRICO	73
3.2. A CÉLULA DE COMBUSTÍVEL IDEAL	74
3.2.1. TERMODINÂMICA DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	74
3.2.2. ELETROQUÍMICA DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	77
3.2.2.1. <i>Potencial de Eletrodo: Relação de Nernst</i>	77
3.2.2.2. <i>Potencial Reversível Padrão da Célula</i>	80
3.3. A CÉLULA DE COMBUSTÍVEL REAL	82
3.3.1. ASPECTOS CINÉTICOS DOS ELETRODOS EM CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	83
3.3.2. ESTUDO DA POLARIZAÇÃO POR ATIVAÇÃO (α_a)	84
3.3.3. ESTUDO DA POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO (α_c)	87
3.3.4. ESTUDO DA POLARIZAÇÃO OHMICA OU RESISTIVA (α_Ω)	88
3.3.5. POTENCIAL PRODUZIDO PELA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	89
3.3.6. EFICIÊNCIA DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	90

CAPÍTULO 4 - CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO CARBONATO FUNDIDO (MCFC)	93
4.1. O PROCESSO QUÍMICO QUE OCORRE NA CÉLULA	93
4.2. O PROCESSO DE REFORMA INTERNA	94
4.2.1. RAZÃO VAPOR/CARBONO	97
4.2.2. O PROCESSO DE REFORMA A VAPOR APLICADO A ALGUNS COMBUSTÍVEIS	97
4.2.2.1. <i>Reforma a vapor do gás natural</i>	98
4.2.2.2. <i>Reforma a vapor do biogás</i>	105
4.3. UTILIZAÇÃO DOS GASES REAGENTES NAS REAÇÕES ANÓDICA E CATÓDICA	107
4.3.1. UTILIZAÇÃO DO GÁS NATURAL APÓS O PROCESSO DE REFORMA E DO OXIDANTE	108
4.4. O POTENCIAL DE EQUILÍBRIO E AS PERDAS POR POLARIZAÇÃO	112
4.5. EFICIÊNCIA	114
4.6. COMENTÁRIOS	120
CAPÍTULO 5 - ESTUDO DE CASO 1: "ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DE UM SISTEMA DE CO-GERAÇÃO EMPREGANDO CÉLULA DE COMBUSTÍVEL PARA UMA MICROEMPRESA DO SETOR DE ELETRO-ELETRÔNICOS"	121
5.1. AS NECESSIDADES ENERGÉTICAS DO ESTABELECIMENTO	121
5.2. O SISTEMA DE CO-GERAÇÃO PROPOSTO	122
5.2.1. ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA DO SISTEMA	123
5.3. COMPARAÇÃO COM OUTRAS FORMAS DE CO-GERAÇÃO	132
5.4. ANÁLISE ECONÔMICA DO SISTEMA DE CO-GERAÇÃO	137
5.4.1. INTRODUÇÃO	137
5.4.2. CÁLCULO DO CUSTO DE PRODUÇÃO DE ELETRICIDADE E ÁGUA GELADA	139
5.4.3. CÁLCULO DO CUSTO DE INVESTIMENTO E MANUTENÇÃO DO SISTEMA A SER INSTALADO	139

5.4.4. CÁLCULO DA RECEITA LÍQUIDA ANUAL	140
5.4.5. RESULTADOS DA ANÁLISE ECONÔMICA	141
CAPÍTULO 6 - ESTUDO DE CASO 2: "ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DE UM SISTEMA DE CO-GERAÇÃO EMPREGANDO CÉLULA DE COMBUSTÍVEL PARA UM LATICÍNIO DE MÉDIO PORTE"	146
6.1. AS NECESSIDADES ENERGÉTICAS DO ESTABELECIMENTO	146
6.2. O SISTEMA DE CO-GERAÇÃO PROPOSTO	148
6.2.1. ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA DO SISTEMA	149
6.2.2. ANÁLISE ECONÔMICA DO SISTEMA	153
6.2.2.1. <i>Cálculo do custo de produção de eletricidade e vapor</i>	153
6.2.2.2. <i>Cálculo dos custos de investimento e manutenção</i>	153
6.2.2.3. <i>Receita líquida anual</i>	154
6.2.2.4. <i>Considerações para a análise econômica</i>	154
6.3. COMPARAÇÃO COM OUTRAS FORMAS DE CO-GERAÇÃO	159
6.3.1. EMPREGANDO TURBINA A VAPOR DE CONTRA-PRESSÃO	159
6.3.1.1. <i>Análise energética do sistema</i>	160
6.3.1.2. <i>Análise econômica do sistema</i>	161
6.3.2. EMPREGANDO TURBINA A GÁS	163
6.3.2.1. <i>Análise energética do sistema</i>	163
6.3.2.2. <i>Análise econômica do sistema</i>	166
6.3.3. COMENTÁRIOS E COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS	168
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÃO E COMENTÁRIOS	173
ANEXO - REAÇÕES QUÍMICAS	176
1. CRITÉRIO PARA O EQUILÍBRIO DE REAÇÕES QUÍMICAS	176
2. A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO PARA MISTURAS GASOSAS	178
3. PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO	168
3.1. <i>Constante de equilíbrio</i>	181
3.2. <i>Determinação das composições de equilíbrio</i>	182
3.3. <i>Determinação da eficiência calorífica</i>	183
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	185



LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	- Princípio básico de uma célula de combustível do tipo alcalino.	37
FIGURA 2.2	- Célula de combustível de 1 kW.	38
FIGURA 2.3	- Características de polarização de uma célula de combustível do tipo alcalino.	38
FIGURA 2.4	- Princípio básico da célula de combustível do tipo ácido fosfórico.	40
FIGURA 2.5	- Curva de performance da célula de combustível do tipo ácido fosfórico em função da pressão.	43
FIGURA 2.6	- Princípio básico de uma célula de combustível do tipo carbonato fundido.	46
FIGURA 2.7	- Princípio de operação da célula de combustível utilizando eletrólito de óxido sólido.	56
FIGURA 2.8	- Design plano da célula de combustível do tipo óxido sólido.	57
FIGURA 2.9	- Design tubular da célula de combustível do tipo óxido sólido.	57
FIGURA 2.10	- Design monolítico da célula de combustível do tipo óxido sólido.	58
FIGURA 2.11	- Densidade de corrente versus pressão parcial de oxigênio a $\eta = 0$ e $\eta = -0,2$ V; $T = 1000^{\circ}\text{C}$.	61
FIGURA 2.12	- Princípio básico da célula de combustível do tipo membrana de troca de prótons.	64
FIGURA 2.13	- Estruturas químicas dos polímeros: (a) Dupont Nafion® e (b) Dow	65
FIGURA 2.14	- Efeito da diluição (vapor d'água) no catodo até a saturação em relação a temperatura da célula para diferentes pressões.	67
FIGURA 2.15	- Efeito do envenenamento por CO sobre o eletrodo de H_2 em uma célula de combustível do tipo polímero sólido.	68
FIGURA 2.16	- Níveis de emissão de NO_x (kg/MWh) em relação as tecnologias de produção de energia.	71
FIGURA 2.17	- Calor estimado em função da porcentagem de carga estimada para diferentes tecnologias de geração de energia.	72
FIGURA 2.18	- Eficiência do ciclo simples para diferentes tecnologias como função da potência elétrica de saída.	72
FIGURA 3.1	- Esquema de uma célula de combustível.	74

FIGURA 3.2	- Potencial reversível padrão para as mais importantes reações de uma célula de combustível.	82
FIGURA 3.3	- Curva típica do potencial da célula versus corrente para células de combustível, ilustrando regiões onde ocorrem os vários tipos de sobrepotenciais.	84
FIGURA 4.1.	- Principais tipos de configurações para o processo de reforma a vapor.	95
FIGURA 4.2.	- Esquema do conceito da reforma interna em uma célula de combustível.	96
FIGURA 4.3.	- Curva temperatura versus número de mol's dos componentes do gás no processo de reforma em relação a razão vapor/carbono.	101
FIGURA 4.4.	- Curva conversão de metano a hidrogênio versus temperatura em relação a razão vapor/carbono.	102
FIGURA 4.5.	- Curva temperatura versus número de mol's dos componentes do gás no processo de reforma do biogás em relação a razão vapor/carbono.	105
FIGURA 4.6.	- Curva conversão do metano versus temperatura em relação a razão vapor/carbono.	106
FIGURA 4.7.	- Influência da temperatura e composição do gás combustível sobre a resistência de polarização em cada eletrodo.	113
FIGURA 4.8.	- Potencial produzido e eficiência de potencial de uma célula de combustível do tipo carbonato fundido em função da utilização de combustível ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 650^\circ\text{C}$ e $\varepsilon = 0,75 \text{ V}$).	117
FIGURA 5.1.	- Energia diária requerida.	122
FIGURA 5.2.	- Sistema de co-geração proposto.	123
FIGURA 5.3.	- Primeira configuração de circuito térmico utilizando motor de combustão interna.	133
FIGURA 5.4.	- Segunda configuração de circuito térmico utilizando motor de combustão interna.	133
FIGURA 5.5.	- Custo de produção de eletricidade e potência frigorífica em função do período de amortização de capital para uma razão vapor/carbono de 2,5.	142
FIGURA 5.6.	- Receita anual esperada em função do período de amortização de capital k para razão vapor/carbono de 2,5 e 3,0.	145
FIGURA 6.1.	- Curvas de carga do laticínio.	146
FIGURA 6.2.	- Consumo de vapor no processo.	147

FIGURA 6.3. - O sistema de co-geração proposto.	148
FIGURA 6.4. - Receita anual esperada em função da tarifa de eletricidade comprada via rede, para uma taxa anual de juros de 8% e $k = 6$ anos.	155
FIGURA 6.5. - Resultados obtidos dos custos de produção de eletricidade (linha contínua) e custos de produção de vapor (linha tracejada) em função do payback ($r = 8\%$).	156
FIGURA 6.6. - Receita anual esperada em função do <i>payback</i> (em anos), para uma taxa anual de juros de 8%.	158
FIGURA 6.7. - Sistema de co-geração empregando turbina a vapor de contra-pressão.	159
FIGURA 6.8. - Resultados de receita líquida em função do período de amortização de capital para uma taxa anual de juros de 8%.	162
FIGURA 6.9. - Sistema de co-geração empregando turbina a gás suprindo o vapor de processo.	163
FIGURA 6.10. - Fluxo mássico do gás de saída da turbina versus temperatura	165
FIGURA 6.11. - Resultados obtidos de receita líquida em função do período de amortização de capital para uma taxa anual de juros de 8%.	168
FIGURA 6.12. - Resultados obtidos de receita líquida em função do período de amortização de capital, ($r = 8\%$ e $P_{Vel} = 0,06$ US\$/kWh).	171
FIGURA 6.13. - Resultados obtidos na Figura 6.12.	172

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	- Classificação e caracterização das células de combustível.	31
TABELA 2.2	- Características dos tipos de células de combustível.	32
TABELA 2.3	- Quantidades máximas permitidas de impurezas na célula de combustível do tipo ácido fosfórico.	44
TABELA 2.4	- Composição do eletrólito da célula de combustível do tipo carbonato fundido atualmente disponível.	47
TABELA 2.5	- Contaminantes e seus efeitos em células de combustível do tipo carbonato fundido.	52
TABELA 2.6	- Vantagens do sistema SOFC sobre outras células de combustível.	55
TABELA 2.7	- Características atuais do sistema célula de combustível do tipo óxido sólido	55
TABELA 2.8	- Características e possíveis vantagens do sistema PEMFC sobre células de combustível de alta temperatura	63
TABELA 2.9	- Principais tipos de células de combustível sob ponto de vista da co-geração.	71
TABELA 4.1.	- Composição do gás natural da bacia de Campos	97
TABELA 4.2.	- Composição do biogás.	98
TABELA 4.3.	- Valores calculados da constante de equilíbrio para as reações 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8	99
TABELA 4.4.	- Fração molar e quantidade de átomos de carbono dos constituintes do gás natural que participam da reação de reforma.	100
TABELA 4.5.	- Composições de equilíbrio na saída do processo de reforma a vapor para razão vapor/carbono de 2,0.	103
TABELA 4.6.	- Composições de equilíbrio na saída do processo de reforma a vapor para razão vapor/carbono de 2,5.	104
TABELA 4.7.	- Composições de equilíbrio na saída do processo de reforma a vapor para razão vapor/carbono de 3,0.	104
TABELA 4.8.	- Composição do gás na saída da célula de combustível como função da utilização (650°C, 1 atm e vapor/carbono = 2,0).	109
TABELA 4.9.	- Composição do gás na saída da célula de combustível como função da utilização (650°C, 1 atm e vapor/carbono = 2,5).	110

TABELA 4.10.	- Composição do gás na saída da célula de combustível como função da utilização (650°C , 1 atm e vapor/carbono = 3,0).	111
TABELA 4.11.	- Valores de entalpia de formação, variação da entalpia, entropia e função molar de Gibbs para cada componente da reação 5.26 em determinadas temperaturas	115
TABELA 4.12.	- Valores da função de Gibbs para a reação 5.26 e eficiência termodinâmica ideal da célula de combustível em determinadas temperaturas	115
TABELA 4.13.	- Valores da eficiência calorífica de acordo com a temperatura e razão vapor/carbono	118
TABELA 4.14.	- Eficiência da célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor operando a $T = 650^{\circ}\text{C}$ e $P = 1$ atm	119
TABELA 4.15.	- Eficiência líquida de um sistema empregando célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor operando a $T = 650^{\circ}\text{C}$ e $P = 1$ atm.	120
TABELA 5.1.	- Fração molar e exergia química padrão dos componentes do ar atmosférico.	125
TABELA 5.2.	- Propriedades termodinâmicas do sistema para razão vapor/carbono de 2,5.	126
TABELA 5.3.	- Propriedades termodinâmicas do sistema para razão vapor/carbono de 3,0.	127
TABELA 5.4.	- Performance energética do sistema para razão vapor/carbono de 2,5.	128
TABELA 5.5.	- Performance energética do sistema para razão vapor/carbono de 3,0.	128
TABELA 5.6.	- Exergia química padrão para os componentes dos gases no sistema.	129
TABELA 5.7.	- Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da figura 6.2, para razão vapor/carbono de 2,5.	130
TABELA 5.8.	- Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da figura 6.2, para razão vapor/carbono de 3,0.	131
TABELA 5.9.	- Performance exérgica do sistema para uma razão vapor/carbono de 2,5.	132

TABELA 5.10	- Performance exergética do sistema para uma razão vapor/carbono de 3,0.	132
TABELA 5.11.	- Características dos motores selecionados para a configuração de circuito térmico que aproveita apenas a energia dos gases de exaustão.	135
TABELA 5.12.	- Características dos motores selecionados para a configuração de circuito térmico que aproveita a energia dos gases de exaustão e da água de refrigeração.	136
TABELA 5.13.	- Valores para o custo alvo de investimento em sistemas que utilizam células de combustível para diversos segmentos de mercado.	138
TABELA 5.14.	- Custos de produção de eletricidade e água gelada no sistema de co-geração para uma razão vapor/carbono de 2,5.	143
TABELA 5.15.	- Custos de produção de eletricidade e água gelada no sistema de co-geração para uma razão vapor/carbono de 3,0.	144
TABELA 6.1.	Dados gerais do estabelecimento	147
TABELA 6.2	Propriedades termodinâmicas do sistema de co-geração mostrado na Figura 6.3.	150
TABELA 6.3	Performance energética do sistema de co-geração mostrado na Figura 6.3	151
TABELA 6.4	Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da Figura 6.3.	152
TABELA 6.5	Performance exergética do sistema de co-geração mostrado na Figura 6.3.	152
TABELA 6.6	Propriedades termodinâmicas do sistema da Figura 6.7 em função das pressões do ponto 1.	160
TABELA 6.7	Eletricidade produzida em função das pressões do ponto 1.	161
TABELA 6.8	Valores para o custo inicial de investimento em caldeira de superaquecimento	162
TABELA 6.9	Dados referentes às turbinas a gás pré-selecionadas plotadas no gráfico da Figura 6.10, nas condições ISO	165
TABELA 6.10.	Dados referentes às turbinas pré-selecionadas nas condições locais.	166
TABELA 6.11.	Custo inicial de investimento para as turbinas a gás pré-selecionadas.	167
TABELA 6.12.	Resultados obtidos das análises energéticas dos sistemas	169

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC	- Alkaline Fuel Cell Célula de Combustível do tipo Alcalino
MCFC	- Molten Carbonate Fuel Cell Célula de Combustível do tipo Carbonato Fundido
PAFC	- Phosphoric Acid Fuel Cell Célula de Combustível do tipo Ácido Fosfórico
PEMFC	- Proton Exchange Membrane Fuel Cell Célula de Combustível do tipo Membrana de Troca de Prótons
SPFC	- Solid Polymer Fuel Cell Célula de Combustível do tipo Polímero Sólido
SOFC	- Solid Oxide Fuel Cell Célula de Combustível do tipo Óxido Sólido
S.R.A.	- Sistema de Refrigeração por Absorção

LISTA DE SÍMBOLOS

A	- Área [m^2 ou cm^2]
a	- Atividade [kPa/kPa]
c	- Velocidade [m/s]
C	- Concentração [kmol/ m^3]
C_{comb}	- Custo do combustível [US\$/kWh]
C_{el}	- Custo de produção de energia elétrica na co-geração [US\$/kWh]
CM_{CC}	- Custo de manutenção da caldeira convencional [US\$/kWh]
CM_{CR}	- Custo de manutenção da caldeira de recuperação [US\$/kWh]
CM_{SC}	- Custo de manutenção do sistema de co-geração [US\$/kWh]
CM_{SRA}	- Custo de manutenção no S.R.A. [US\$/kWh]
CM_{STG}	- Custo de manutenção da turbina a gás [US\$/kWh]
C_{oleo}	- Custo do óleo combustível da caldeira convencional [US\$/kWh]
COP	- Coeficiente de performance [-]
C_p	- Calor específico a pressão constante [kJ/kg.K]
C_{PF}	- Custo de produção de potência frigorífica na co-geração [US\$/kWh]
C_v	- Custo de produção de vapor na co-geração [US\$/kWh]
C_{vc}	- Custo de produção de vapor em caldeira convencional [US\$/kWh]
$\mathcal{D}$	- Coeficiente de difusão [$cm^2/s.mol$]
e	- Carga eletrônica [$1,6021 \times 10^{-19} C$]
E_a	- Energia de ativação [kJ ou J]
E_c	- Calor efetivamente recuperado dos gases de exaustão [kW]
E_{comb}	- Potência suprida pelo combustível [kW]
E_{cv}	- Calor fornecido para o processo [kW]
E_p	- Potência elétrica produzida [kW]
E_r	- Potência elétrica requerida no processo [kW]
E_v	- Calor fornecido para a água na caldeira [kW]
Ex	- Exergia [kW]
f	- Fugacidade [kPa]
f	- Fator de anuidade [1/ano]
F_n	- Constante de Faraday [96.487,309 C/mol]
G	- Função de Gibbs [kW]
G	- Função de Gibbs [kJ]
$\bar{g}$	- Função de Gibbs específica molar [kJ/kmol]
g	- aceleração da gravidade [$9,81 m/s^2$]
GP_{el}	- Ganho anual devido a produção de eletricidade [US\$/ano]
GP_{PF}	- Ganho anual devido a potência frigorífica [US\$/ano]
GP_v	- Ganho anual devido a produção de vapor [US\$/ano]
H	- Entalpia [kW]
H	- Entalpia [kJ]
h	- Entalpia específica [kJ/kg]

$\bar{h}$	- Entalpia específica molar [kJ/kmol]
Heat Rate	- Relação entre a potência suprida pelo combustível e a potência de eixo produzida [Btu/kWh]
i	- corrente [A]
I	- Irreversibilidade [kW]
I_{CalS}	- Investimento em caldeira de superaquecimento [US\$]
I_{CC}	- Investimento em caldeira convencional [US\$]
I_{CR}	- Investimento na caldeira de recuperação [US\$]
I_{FC}	- Investimento em célula de combustível [US\$]
I_{PL}	- Investimento na planta de co-geração [US\$]
I_{SRA}	- Investimento no S.R.A. [US\$]
I_{STG}	- Investimento na turbina a gás [US\$]
I_{turb}	- Investimento na turbina a vapor [US\$]
j	- densidade de corrente [A/cm ²]
k	- Período de amortização de capital investido [anos]
K	- Constante de equilíbrio da reação [-]
ℓ_{eq}	- Comprimento equivalente entre eletrodos [m ou cm]
m	- fluxo mássico [kg/s]
m_{G}	- fluxo mássico dos gases da turbina a gás [kg/s]
N	- Número de mol's por unidade de tempo [kmol/s]
n	- Número de elétrons transferidos por mol de combustível [mol e ⁻ /mol]
n	- Número de mol's do componente [kmol ou mol]
$\dot{n}$	- Taxa de transferência de massa [s ⁻¹ .cm ⁻¹]
N_{A}	- Número de Avogadro [6,022 x 10 ²³ partículas/mol]
PCI	- Poder calorífico inferior [kJ/kg ou kJ/kmol]
P	- Pressão [kPa ou MPa]
P_{el}	- Tarifa de eletricidade [US\$/kWh]
PE_{PF}	- Preço da energia elétrica para a potência frigorífica [US\$/kWh]
Per	- Perdas no processo [kW]
P_{F}	- Potência frigorífica [kW]
PVel	- Preço de venda de energia elétrica excedente [US\$/kWh]
Q	- Calor transferido [kW]
r	- taxa anual de juros [%]
R	- constante universal dos gases [8,315 kJ/kmol.K]
$\mathcal{R}$	- variação linear do sobrepotencial ohmico [Ω]
R_{e}	- Resistência do eletrólito [Ω]
R	- Receita anual esperada [US\$/ano]
R_{et}	- Resistência do eletrodo [Ω]
S	- Entropia [kW/K]
S	- Entropia [kJ/K]
s	- Entropia específica [kJ/kg.K]
$\bar{s}$	- Entropia específica molar [kJ/kmol.K]

T	- Temperatura [$^{\circ}\text{C}$ ou K]
t	- tempo [s]
V	- Volume [m^3]
W	- Trabalho [kJ]
$\mathbf{W}$	- Potência [kW]
x	- fração molar [kmol/kmol]
Z	- Resistência por polarização em cada eletrodo [Ω/cm^2]
z	- cota [m]

SÍMBOLOS GREGOS

α_a	- Polarização por ativação [V]
α_c	- Polarização por concentração [V]
α_{Ω}	- Polarização ohmica [V]
δ	- Espessura equivalente da camada de difusão [m]
ε	- Diferença de potencial entre eletrodos [V]
ϕ	- Coeficiente de fugacidade [kPa/kPa]
η_{Cal}	- Eficiência da caldeira convencional [%]
η_{CR}	- Eficiência da caldeira de recuperação [%]
η_{ex}	- Eficiência de expansão para as turbinas a vapor [%]
η_E	- Eficiência eletroquímica [%]
η_{FC}	- Eficiência da célula de combustível [%]
η_{GC}	- Eficiência de geração de calor [%]
η_{GE}	- Eficiência de geração de eletricidade [%]
η_G	- Eficiência global do sistema [%]
η_{GROSS}	- Eficiência bruta do sistema célula de combustível [%]
η_{ger}	- Eficiência do gerador elétrico [%]
η_H	- Eficiência calorífica [%]
η_i	- Eficiência de corrente [%]
η_{NET}	- Eficiência líquida do sistema célula de combustível [%]
η_T	- Eficiência térmica [%]
η_{Td}	- Eficiência termodinâmica [%]
$\eta_{\text{Td,i}}$	- Eficiência termodinâmica ideal [%]
η_{inv}	- Eficiência do inversor c.c./a.c. [%]
η_v	- Eficiência de potencial [%]
σ	- Condutividade específica [$\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$]
ψ	- Coeficiente de transferência [-]
Γ	- Fração molar disponível [kmol/kmol]

SOBRESCRITOS

- 0 - Refere-se ao estado padrão ($P = 1 \text{ atm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$).
n+ - Eletrovalência do componente.

SUBESCRITOS

- an - Anodo.
elet. - Elétrico.
Prod - Produtos.
reag. - Reagentes.
T - Temperatura.
max. - Máximo.
TOT. - Total.
c - Cinética.
cat - Catodo.
p - Potencial
f - Física ou termomecânica.
ch - Química.
0 - Refere-se ao estado padrão ($P = 1 \text{ atm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$).
i - Número do componente em uma mistura gasosa.
espEl - Espécie no eletrólito.
el - Espécie no eletrodo.
R - Reação.
ent. - Entrada
Sai. - Saida

LEAL, E.M. *Análise Técnico-econômica de Sistemas de Co-geração utilizando Células de Combustível*. Guaratinguetá, 2000. 191 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

RESUMO

Neste trabalho, analisa-se a viabilidade técnica e econômica da instalação de sistemas de co-geração que utilizam células de combustível aplicados a uma microempresa do setor de eletro-eletrônicos e um laticínio de médio porte.

Inicialmente, são discutidos os conceitos pertinentes às células de combustível em âmbito geral, seguido de estudos sobre os princípios necessários à compreensão do funcionamento desse dispositivo energético.

Posteriormente, aplica-se uma metodologia de estudo para análise de um sistema de co-geração empregando célula de combustível do tipo carbonato fundido associado a um sistema de refrigeração por absorção, visando a produção de eletricidade e água gelada necessária para condicionamento de ambientes, em um prédio onde funciona uma microempresa. Esta metodologia consta da análise energética, exergética e viabilidade econômica da aplicação do sistema.

Em outra etapa, efetuam-se as análises energética, exergética e econômica de sistemas de cogeração com células de combustível, para um laticínio de médio porte, de modo a suprir a demanda de vapor necessária ao estabelecimento. São realizadas comparações entre os sistemas de modo a encontrar a melhor tecnologia (célula de combustível, turbina a vapor e turbina a gás) em termos de economia nos gastos de eletricidade e vapor.

Os resultados, em ambos os casos, mostram que existe viabilidade técnica e econômica para o emprego desta modalidade tecnológica de geração de energia, que vem ganhando espaço no contexto energético mundial.

Conclui-se com aspectos relevantes associando as vantagens do uso de sistemas de co-geração empregando células de combustível, tanto do ponto de vista energético e econômico, como em relação aos níveis de emissão de poluentes.

PALAVRAS-CHAVES: Célula de combustível, co-geração, conservação de energia, análise técnica, análise econômica.

LEAL, E.M. *Technicoeconomic Analysis of Fuel Cell Cogeneration Systems.*

Guaratinguetá, 2000. 191 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

ABSTRACT

In this work, the technical and economic viability of installation of fuel cell cogeneration systems is analyzed, applied to the computer center building and dairy industry of medium size.

Initially, the pertinent concepts of fuel cells are discussed in a global manner, followed by studies on the necessary principles for understanding of energy device operation.

In the next step a methodology for the study of the molten carbonate fuel cell cogeneration system associated with an absorption refrigeration system is applied to produce electricity and cold water for the air conditioning system, for a computer center building. This methodology is applied to technical and economic analysis.

In another step analyses of the fuel cell cogeneration system, for a dairy industry of medium size in way to supply the necessary steam demand to the establishment. Comparisons between the systems to find the best technology in economic terms are realized.

The results, in both cases, shown that there is technical and economical viability to apply this technological modality of energy generation, which is obtaining a large space in the global context.

It was concluded with important aspects associating the advantages of the use of fuel cell cogeneration systems as of the energy and economic point of view, as in relation to the levels of pollutants emission.

KEYWORDS: Fuel Cells, cogeneration, energy conservation, technical analysis, economic analysis.

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Atualmente a sociedade tem enfrentado grandes problemas. Entre eles estão os relacionados à poluição do meio ambiente e o crescente aumento da demanda de energia elétrica. De acordo com a Agência Internacional de Energia, entre 1970 e 1990, esse aumento foi de 4% ao ano, com uma previsão de aumento entre 1990 e 2010, ainda maior (Fuji Research, 1997). A construção de grandes usinas termelétricas, hidrelétricas ou nucleares vem se tornando inviável devido aos inúmeros aspectos ambientais e sociais associados.

Nesse contexto, várias pesquisas têm sido realizadas sobre as novas tecnologias que apresentam características como alta eficiência, segurança, confiabilidade, baixo nível de emissões de poluentes e menor custo econômico. Deve-se também considerar os estudos em otimização de sistemas energéticos de plantas operantes e a busca de alternativas para a geração e distribuição de energia.

A célula de combustível tem sido considerada uma das melhores tecnologias de geração de energia, apresentando alta eficiência e baixos níveis de emissão de poluentes. Sistemas de cogeração empregando esse dispositivo utilizam o calor residual da célula para aquecimento de água, produção de vapor, geração de eletricidade (PAFC), produção de gás (MCFC) e produção de hidrogênio (SOFC), e tem sido aplicada com

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Este capítulo tem como finalidade identificar o objeto de estudo da pesquisa, apresentando a sua importância em âmbito geral. São apresentados também, os objetivos, contexto e estrutura da dissertação.

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Atualmente a sociedade tem enfrentado grandes problemas. Dentre eles estão os relacionados a proteção do meio ambiente e o crescente aumento da demanda de energia elétrica. De acordo com a Agência Internacional de Energia, entre 1970 e 1990, esta aumentou de 4% ao ano, com uma previsão de aumento entre 1990 e 2010, ainda maior (Fujita Research, 1997). A construção de grandes usinas termelétricas, hidroelétricas ou nucleares vem se tornando inviável devido aos inerentes impactos ambientais e riscos associados.

Neste contexto, vários estudos têm sido direcionados na busca de tecnologias que apresentem características como alta eficiência, segurança, confiabilidade, baixos níveis de emissões de poluentes além de serem técnico-economicamente viáveis. Deve-se também considerar os estudos em otimização de sistemas energéticos de plantas operantes e a busca de materiais alternativos para a geração e conservação de energia.

A célula de combustível tem surgido como uma das mais promissoras tecnologias de geração de energia, apresentando alto índice de eficiência e baixos níveis de emissão de poluentes. Sistemas de co-geração empregando este dispositivo, utilizando matrizes eletrolíticas a base de ácido fosfórico (PAFC), carbonato fundido (MCFC) e óxido sólido (SOFC), e têm sido aplicados com



sucesso. Os principais avanços tecnológicos em células de combustível tem ocorrido no Japão, E.U.A. e alguns países da União Européia.

No Brasil, as pesquisas em células de combustível têm sido desenvolvidas principalmente para as do tipo ácido fosfórico. Desde 1977 há referências de pesquisas com células de combustível no Brasil, sendo que quatro instituições destacam-se por suas atividades na área: o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) da Universidade de São Paulo (USP), a coordenação de Programas de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade do Rio de Janeiro, o Grupo de Fontes não Convencionais de Energia da Universidade Federal do Ceará e o Grupo de Eletroquímica da Universidade de São Carlos/USP. O estudo de sistemas de co-geração empregando células de combustível vem apenas sendo desenvolvido pela Universidade Estadual Paulista, campus de Guaratinguetá, com as atividades do Departamento de Energia.

1.2. OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo principal da pesquisa é identificar as condições técnicas e econômicas mais favoráveis para aplicações das células de combustível em sistemas de geração combinada de eletricidade e calor, no panorama energético brasileiro.

São também objetivos desta pesquisa:

- montar uma base de dados técnicos, evidenciando a sua versatilidade em relação a sua aplicação (estacionária ou móvel), e com isso, proporcionando ferramentas necessárias a futuros projetos;
- delimitar o assunto de maneira crítica, procurando apontar lacunas no conhecimento produzido para futuras pesquisas nesta área;

- configurar informações como fonte de consulta sobre o assunto, podendo ser aproveitado como material de referência para outros pesquisadores e didático para estudantes.
- desenvolver análise econômica comparando o benefício entre o sistema de co-geração proposto e outros, considerando as necessidades elétrica e térmica de dois segmentos.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A estrutura da dissertação é constituída por sete capítulos. Cada qual tem a finalidade de expor os assuntos discutidos nos objetivos desta pesquisa:

O Capítulo 1 sob o título “INTRODUÇÃO”, identifica o objeto de estudo, os objetivos da pesquisa, sua importância e a estrutura da dissertação, para a orientação dos assuntos abordados.

No Capítulo 2, “CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL”, são apresentadas informações pertinentes às células, origem, uso comercial, tipos mais usuais, propriedades e aplicações.

O Capítulo 3, “TERMODINÂMICA E ELETROQUÍMICA”, apresenta os conceitos e princípios básicos necessários a compreensão do funcionamento das células de combustível. São desenvolvidas as metodologias para a realização dos estudos de caso a serem apresentados nos capítulos 5 e 6.

O Capítulo 4, intitulado “CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO CARBONATO FUNDIDO”, mostra detalhadamente os princípios de operação, tipos básicos e níveis de performance deste dispositivo. Este capítulo também se configura como necessário para os estudos de caso a serem realizados nos capítulos 5 e 6.

O Capítulo 5, “ESTUDO DE CASO 1: ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DE UM SISTEMA DE CO-GERAÇÃO PARA UMA MICROEMPRESA DO SETOR DE ELETRO-ELETRÔNICOS”, apresenta um estudo de caso referente a aplicação de um sistema de co-geração utilizando a célula de combustível do tipo carbonato fundido. Efetuam-se análises técnica e econômica no caso onde satisfaz-se a demanda elétrica do estabelecimento, verificando-se a viabilidade do emprego da célula de combustível em questão.

No Capítulo 6, “ESTUDO DE CASO 2: ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DE UM SISTEMA DE CO-GERAÇÃO PARA UM LATICÍNIO DE MÉDIO PORTE”, é apresentado um estudo de caso onde aplica-se um sistema de co-geração utilizando uma célula de combustível em particular, de modo a satisfazer a demanda térmica do estabelecimento. São realizadas análises técnica e econômica, com o propósito de identificar a viabilidade do emprego de uma célula de combustível em relação a outros sistemas de co-geração.

Finalmente no Capítulo 7, “CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS”, são apresentadas algumas conclusões a respeito deste trabalho e em relação ao estudo de viabilidade técnica e econômica dos estudos de caso. Possíveis recomendações sobre a continuidade deste trabalho são apresentadas.



CAPÍTULO 2 - CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

2.1. INTRODUÇÃO

As células de combustível têm emergido como uma das mais promissoras tecnologias para geração de energia. Com muitas características atrativas, têm sido utilizadas por terem grandes potenciais de mercado conforme demonstrado em vários estudos. As principais pesquisas nesta linha tem sido desenvolvidas no Japão, E.U.A. e alguns países da União Européia (Mugerwa *et al.*, 1993).

Podem ser definidas como dispositivos eletroquímicos em que a energia química de um combustível é convertida em eletricidade em corrente contínua de baixa tensão (Stoker *et al.*, 1975). Seu princípio de funcionamento consiste em converter a energia livre de Gibbs na oxidação isotérmica do combustível em trabalho elétrico.

2.1.1. CLASSIFICAÇÃO DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Desde a invenção da célula de combustível, muitos tipos de sistemas têm sido desenvolvidos. Muitas classificações têm aparecido na literatura pelo fato de existir um grande número de variáveis, tais como tipos de combustíveis e eletrólitos, temperatura de operação, sistemas primários e regenerativos e sistemas diretos ou indiretos. Após a crise energética de 1973, que foi instrumento para o renascimento das células de combustível, estas foram classificadas pelo tipo de eletrólito e temperatura (ver Tabela 2.1). Assim, cada tipo de célula assume uma característica particular, como pode ser visto na Tabela 2.2.

TABELA 2.1. Classificação e caracterização das células de combustível [Thorogood, 1995].

Tipo de Célula de Combustível	Temp. (°C)	Eletrodos	Eletrólitos	Combustível	Agente de Oxidação
Baixa Temperatura: AFC	60 a 80	<i>Anodo:</i> eletrodos de Níquel sinterizado ou eletrodo chapeado de Pd ou Pd-Ag. <i>Catodo:</i> eletrodos de Ni-NiO (enriquecido com Li).	45% KOH a 28,5 atm. ou 80% a 85% KOH para pressões entre 2 e 3 atm.	H ₂ puro	O ₂ puro
Baixa Temperatura: PEMFC	60 a 100	Eletrodos de metal em suporte de carbono com cobertura catalítica.	Membrana polimérica	H ₂ puro	O ₂ puro
Média Temperatura: PAFC	160 a 220	Eletrodos de metal e carbono poroso com limite trifásico; eletrodos de metal catalítico e óxidos	H ₃ PO ₄ 95 - 97% em peso.	H ₂ puro. <i>Eletrodos cobertos:</i> gás reformado ou gás de carvão	O ₂ (puro) O ₂ (ar)
Alta Temperatura: MCFC	600 a 700	<i>Anodo:</i> liga de níquel e metais tais como o cromo. <i>Catodo:</i> eletrodos de NiO enriquecido com Li.	Mistura de carbonatos alcalinos fundidos (basicamente Na, K e Li).	H ₂ (impuro), CO (monóxido de carbono), hidrocarbonetos	O ₂ (impuro) Ar
Alta Temperatura: SOFC	800 a 1200	<i>Catodo:</i> Manganato de lantânio dopado com estrôncio; <i>Anodo:</i> cermet de Ni-ZrO ₂ em suporte de YSZ	Liga estabilizada de ítrio-zircônio (ZrO ₂ e 8-10% de Y ₂ O ₃ ; YSZ)	H ₂ (impuro), CO, hidrocarbonetos	Ar

TABELA 2.2. Características dos tipos de células de combustível [Penner *et al.*, 1995]

Parâmetros	Tipo de Célula de Combustível			
	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC (tubular)
Pressão de Operação [atm].	1 a 5	1 a 8	1 a 3	1 a >10.
Material de Construção	Carbono grafite	Carbono grafite	Níquel e Aço Inoxidável	Cerâmicas e Metais
Densidade de energia:				
pounds/kW	8 - 10	~ 25	~ 60	~ 40
kg/kW	4 - 5	~ 12,5	~ 30	~ 20
ft ³ /kW	~ 0,2	0,4	~ 1	~ 1
litros/kW	3 - 5	11,33	~ 28,32	~ 28,32
Rejeição de calor, kWt/kW	~ 0,48 a 0,80	~ 0,55 a 0,74	~ 0,25 a 0,60	~ 0,52 a 0,60
Meio refrigerante	Água	Água	Ar em excesso	Ar em excesso
Agentes de Redução:				
H ₂	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível
CO	Venenoso	Venenoso a >3%	Combustível	Combustível
CH ₄	Diluyente	Diluyente	Combustível	Combustível
NH ₃	Venenoso	Venenoso	Diluyente	Combustível
Cl ₂	Venenoso	Venenoso	Venenoso	Venenoso
S ₂	Venenoso	Venenoso	Venenoso	Venenoso
Problemas Especiais	Controle na mistura na membrana	Operação a alta voltagem	Utilização de muito combustível	Utilização de muito combustível ou oxidante

2.2. HISTÓRICO

No século dezenove foi reconhecido que a célula eletroquímica (ou bateria voltaica) representava a direta conversão da energia química em trabalho. A lei de conservação desta energia, isto é, a Primeira Lei da Termodinâmica, parece ter sido primeiro afirmada por Sir William Grove, em 1846. Grove inventou uma “bateria voltaica gasosa” em 1839, que convertia diretamente a energia química do hidrogênio e oxigênio em eletricidade c.c. (corrente contínua) utilizando um anodo e catodo de platina, imersos em ácido sulfúrico. Esta bateria tornaria-se reconhecida como a essência do que é hoje a *célula de combustível* depois de desenvolvimentos feitos por Ludwing Mond e Charles Langer em 1889. A célula por eles desenvolvida continha 2 eletrodos feitos de materiais catalíticos com grande área de contato separados por um espaço contendo um eletrólito poroso altamente condutor, dentro de uma estrutura uniforme parecendo um capacitor. Este dispositivo utilizava o ar e o gás industrial de carvão sendo, portanto, o primeiro dispositivo a trabalhar em modo prático (Penner *et al.*, 1995).

As tentativas no início do século 20 de desenvolver sistemas empregando células de combustível, que pudessem converter carvão diretamente em eletricidade, encontravam dificuldades devido a falta de compreensão dos materiais empregados no dispositivo e cinética do eletrodo. Paralelamente, o motor de combustão interna foi desenvolvido e o petróleo descoberto e explorado. Portanto, os veículos elétricos e outras aproximações eletroquímicas a produção de energia foram suplantados rapidamente.

Em 1932, os primeiros dispositivos bem sucedidos da célula resultaram das invenções de Francis Bacon. Bacon utilizou um eletrólito alcalino menos corrosivo em uma célula hidrogênio-oxigênio, e deste modo, pode empregar eletrodos mais baratos (de níquel) que os empregados por Mond e Langer (de platina).

Na década de 1950, uma agência federal, então pouco conhecida chamada NASA, passou a procurar um gerador compacto de eletricidade para

fornecer potência a bordo para uma série de missões no espaço. Após ter rejeitado várias tecnologias, esta decidiu investir em células de combustível. A agência financiou mais de 200 contratos de pesquisa em todos os aspectos da tecnologia da célula de combustível. Estas foram empregadas com sucesso nas missões da Apollo (Penner *et al.*, 1995).

Estes sucessos conduziram às predições nos anos sessenta que células de combustível seriam a resolução dos problemas de energia do mundo. As mesmas qualidades que fazem das células de combustível ideais para a exploração do espaço, provou ser um propósito complicado ao trazer a tecnologia à terra.

Quase 40 anos depois e mais de US\$ 1 bilhão investidos em pesquisa foram devotados para dirigir às barreiras ao uso das células de combustível para aplicações estacionárias. Um eletrólito alcalino, tal como usado para aplicações do espaço, requer o hidrogênio muito puro, criando problemas com o uso de combustíveis comuns tais como o gás natural ou o carvão. Os combustíveis comuns encurtam também as vidas de componentes eletroquímicos das pilhas alcalinas ao projeto da NASA (Williams, 1998).

2.3. USO COMERCIAL DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

A comercialização de células de combustível está sendo conduzida pelo mundo desenvolvido. As três áreas chave onde avanços estão sendo feitos são Japão, Estados Unidos e a Europa. Mas mesmo nestas três regiões, os estágios de implementação da tecnologia são diferentes. Em geral, o primeiro sistema comercial é o que emprega a célula de combustível do tipo ácido fosfórico (PAFC) - para o qual a tecnologia é mais madura (Nurdim, 1996).

O Japão lidera o mundo na implementação da célula de combustível. Da base mundial instalada de 38 MW, o Japão conta por aproximadamente 80% (30 MW). Um das principais razões para este acontecimento é o subsídio dado pelo governo japonês às pesquisas em células de combustível. Em 1995, as pesquisas e o desenvolvimento receberam 100% de subsídio, plantas de demonstrações 50 % e setores de provas, 33,3 % (Nurdim, 1996).

A partir de 1995, o Japão teve instalados acima de 100 plantas utilizando sistemas células de combustível do tipo ácido fosfórico (geralmente pequenas unidades de 50 kW - 500 kW usadas em co-geração). A maior planta foi a da Companhia de Eletricidade de Tóquio (11 MW PAFC). Esta planta está ativada desde 1997 e assegurou a liderança a Companhia de Eletricidade de Tóquio, que expressa interesse em continuar o uso da tecnologia. Também expressaram interesse na célula de combustível do tipo carbonato fundido (MCFC) para geração na faixa de 10 a 50 MW, mas acreditam que a comercialização levará alguns anos. Contudo, uma planta MCFC de demonstração de 1 MW está sendo estudada a quase 1 ano. Espera-se para 2005, que esta planta lidere a implementação comercial de plantas com capacidade entre 10 e 50 MW (Nurdim, 1996).

Os Estados Unidos seguem atrás do Japão na implementação da Célula de Combustível, mas alguns dos maiores avanços estão sendo feitos na instalação da planta piloto de 2 MW MCFC, construída em Santa Clara, Califórnia. Atualmente, a introdução de plantas utilizando células de combustível do tipo carbonato fundido nos E.U.A. está sendo subsidiada pelo Departamento de Defesa em um terço do custo total do sistema, ou seja, US\$ 1.000/kW.

Os avanços nos E.U.A. estão ocorrendo também na distribuição da célula de combustível utilizando membrana de troca de proton (PEMFC) como eletrólito em sistemas móveis. Um protótipo envolvendo ônibus utilizando a PEMFC, tem sido estudado pela empresa Ballard. Este sistema produz 205 kW, possui uma autonomia de 400 km e atinge velocidades superiores a 95 km/h. Embora seja o dobro do custo de um ônibus a diesel, a versão comercial será mais barata.

A Europa segue atrás dos E.U.A. com poucas instalações de células. O desenvolvimento de pesquisas relacionado a células de combustível utilizando óxido sólido (SOFC) como eletrólito vem sendo realizado.

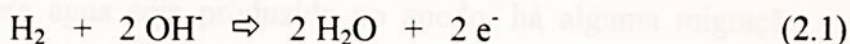


2.4. TIPOS DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

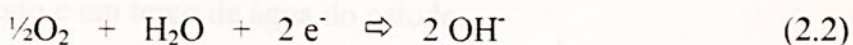
2.4.1. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ALCALINO (AFC)

O pioneiro da pesquisa, no desenvolvimento e demonstração da célula de combustível do tipo alcalino foi o Dr. Francis T. Bacon. Sua pesquisa nesta área iniciou-se em 1932 e 20 anos depois, completou a construção de uma planta de 5 kW, efetuando a avaliação da performance do sistema. Uma das principais razões pela escolha do eletrólito alcalino foi o de empregar metais não nobres como eletrocatalisadores. Nesta célula, níquel sinterizado foi utilizado para o anodo e óxido de níquel dopado com lítio para o catodo (o lítio melhora a condutividade eletrônica e a resistência a corrosão do óxido) (Barendrecht, 1993). O eletrólito empregado por Bacon foi KOH a 30%, a temperatura de 200°C e pressão de 50 atm (a 200°C e 45 atm, a voltagem da célula foi de 0,78 V a 800 mA/cm²). A Figura 2.1 mostra o esquema de uma AFC e seu princípio de operação. As reações que ocorrem são (Srinivasan *et al.*, 1993):

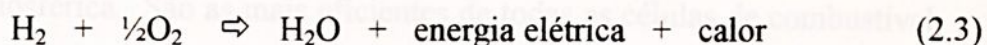
- *Reação Anódica (oxidação do H₂ puro):*



- *Reação Catódica (redução do O₂ puro):*



- *A reação global será:*



Desse modo, água e calor devem ser removidos durante a operação da célula. Isto pode ser facilmente conseguido porque o eletrólito tem que ser circulado. Água pode ser removida por evaporação.

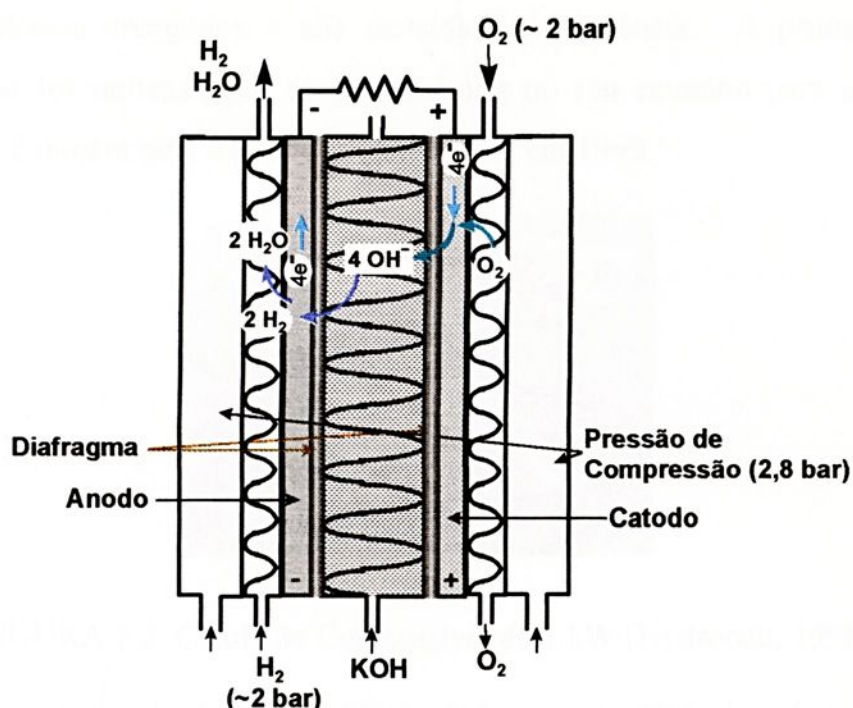


FIGURA 2.1. Princípio básico de uma célula de combustível do tipo alcalino [Srinivasan *et al.*, 1993].

A escolha do hidróxido de potássio se deve a este ser o hidróxido alcalino de maior condutividade. Os íons hidroxila são as espécies condutoras no eletrólito. Embora água seja produzida no anodo, há alguma migração desta para o catodo. Por isto, há no fluxo de saída de gases em torno de dois terços de água do anodo e um terço de água do catodo.

Células de combustível do tipo alcalino operam em torno de 60-80°C a pressão atmosférica. São as mais eficientes de todas as células de combustível porém seu maior empecilho está na completa remoção de CO₂ do fluxo de gás que entra no catodo e anodo. Mesmo uma pequena fração de CO₂ contido no ar é suficiente para contaminar o eletrólito e formar depósitos sólidos no eletrodo poroso (Srinivasan *et al.*, 1993).

A AFC é utilizada em aplicações espaciais e terrestres, empregando H₂ e O₂ puros. Para o caso do uso de ar, deve-se remover o CO₂ com aparelhos específicos, o que torna o sistema relativamente caro. O sistema AFC é um dos mais atrativos para aplicações em transporte pela capacidade de atingir

alta eficiência energética e alta densidade de potência. A primeira AFC comercial foi utilizada por Neil Armstrong no seu caminho para a lua. A Figura 2.2 mostra uma foto tirada pela NASA em 1960.

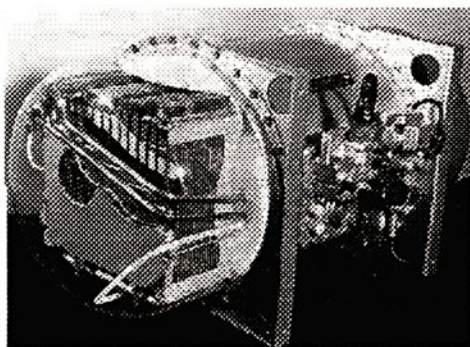


FIGURA 2.2. Célula de Combustível de 1 kW [Hydrocell, 1998].

A polarização devido a oxidação do H_2 (η_{H_2}) é 20 % da polarização total em correntes de altas densidades, sendo a polarização na redução do O_2 (η_{O_2}) de maior intensidade (ver Figura 2.3). As células de combustível do tipo alcalino são mais eficientes que as do tipo ácido: Para um catodo de Pt de $0,25 \text{ mg/cm}^2$, operando em um eletrólito 30 % KOH a 70°C e 100 mA/cm^2 , o potencial é $0,868 \text{ V}$ enquanto em 96 % H_3PO_4 a 165°C e 100 mA/cm^2 , o potencial é $0,730 \text{ V}$. Isto resulta em eficiências de 10 a 15 % maiores (Barendrecht, 1993).

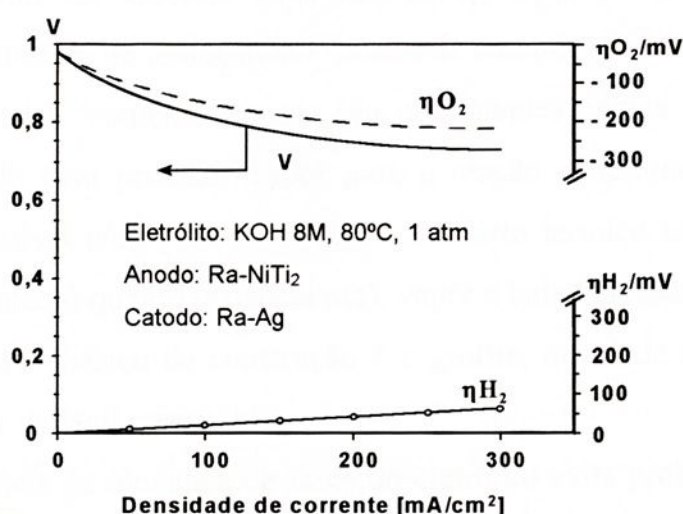


FIGURA 2.3. Características de polarização de uma célula de combustível do tipo alcalino [Barendrecht, 1993].

2.4.2. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC)

2.4.2.1. Generalidades e Princípios de Operação

As células de combustível do tipo ácido fosfórico são consideradas células da primeira geração e encontram-se em um estágio mais avançado de pesquisa. Esta tecnologia pode ser encontrada comercialmente disponível em tamanhos que variam de poucos kW a 11 MW. Seu desenvolvimento vem sendo direcionado para o aperfeiçoamento do sistema a partir da eletroquímica básica. A meta a ser atingida é o aumento da eficiência global do sistema, que é hoje de aproximadamente 45 % para 50 % (base PCI) (Mugerwa *et al.*, 1993).

O sistema PAFC em funcionamento opera a 200 °C, pressão de 8 atm, atingindo densidades de corrente de 325 mA/cm² a 0,73 V, utilizando hidrogênio proveniente do processo de reforma de um combustível e ar como reagentes (Appleby, 1994).

O avanço nas pesquisas é resultado de (Penner *et al.*, 1995 e Srinivasan *et al.*, 1993):

- ♦ O ácido fosfórico não interage com os óxidos de carbono. Devido a temperatura de operação, a PAFC possui pequena tolerância (de 1 a 2%) ao monóxido de carbono (nos eletrodos); portanto não são necessários equipamentos de remoção dos óxidos de carbono.
- ♦ operam em temperaturas que são consistentes com a utilização do calor rejeitado para produzir vapor para a reação endotérmica de reforma do combustível e/ou para satisfazer o conforto térmico em ambientes (tanto aquecimento quanto resfriamento), vapor a baixa pressão e água quente.
- ♦ o material básico de construção é o grafite, que é de custo relativamente baixo e de fácil manuseio.
- ♦ a ausência de mudança de fases do eletrólito evita problemas mecânicos e operacionais.
- ♦ estabilidade em meio eletroquímico a temperaturas acima ou próximas a 225°C.
- ♦ condutividade relativamente boa do eletrólito em temperaturas acima de 150°C.

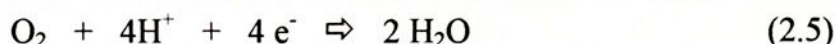
Os princípios de operação da célula estão representados na Figura 2.4.

As reações que ocorrem são:

- *Reação Anódica:*



- *Reação Catódica:*



- *A reação global será:*



Um combustível reformado e o oxidante entram nas câmaras do anodo e catodo, dissolvem-se no eletrólito e difundem-se nos lados eletrocatalíticos dos eletrodos porosos gás-difusores (Barendrecht, 1993).

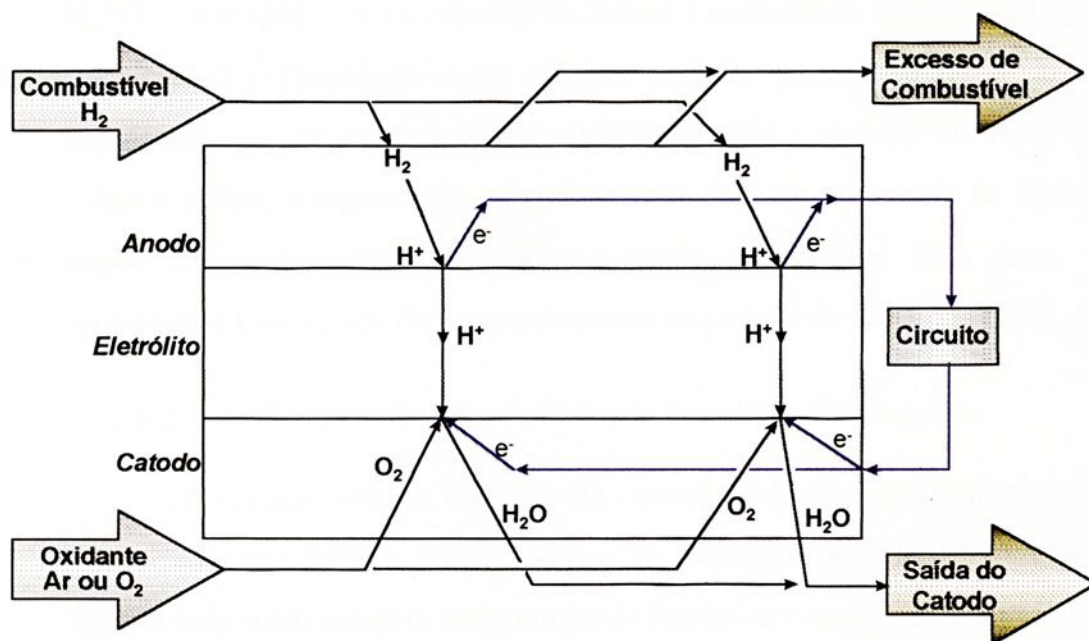
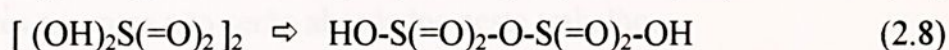
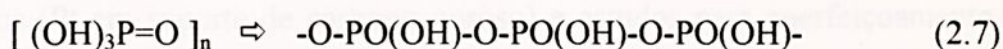


FIGURA 2.4 - Princípio básico da célula de combustível do tipo ácido fosfórico [Srinivasan *et al.*, 1993].

2.4.2.2. A Matriz Eletrolítica

O sistema PAFC utiliza uma matriz eletrolítica de carbetto de silício (SiC) poroso, onde está retido, por ação capilar, ácido fosfórico altamente concentrado (95-97% em peso). Este eletrólito apresenta alta condutividade iônica (a 200°C, $>0,6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) e baixa volatilidade com a temperatura (Barendrecht, 1993).

O ácido orto-fosfórico não é normalmente considerado um ácido forte mas, em temperaturas acima do ponto de ebulição da água, inicia-se um processo de desidratação do ácido, formando cadeias poliméricas de pirofosfato. O ácido fosfórico é o único sistema anfótero auto-ionizante. Ácido sulfúrico (que é um ácido relativamente forte) possui a mesma propriedade em menor grau. Este dimeriza-se formando o ácido pirossulfúrico. Suas estruturas estão representadas como se segue (Appleby, 1994):



O ácido orto-fosfórico (H_3PO_4), pode auto ionizar-se dando H_4PO_4^+ e H_2PO_4^- . Os íons correspondentes na cadeia pirofosfórica são $-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2^- - \text{O}$ e $-\text{O}-\text{P}(\text{O})_2^- - \text{O}$. Presumidamente, prótons poderão passar em torno da cadeia resultando em alta condutividade a 200°C ; quando a pressão do vapor d'água sobre o polímero higroscópio aproximar-se de 0,2 bar, a pressão de rejeição do vapor no catodo quando se utiliza oxigênio do ar, será 50% deste. Esta propriedade fornece um fácil gerenciamento da pressão de vapor (Appleby, 1994).

2.4.2.3. A Reação Catódica: Redução Catalítica do Oxigênio

A reação catódica é dada pela equação 2.5. O problema inicialmente encontrado nas PAFCs foi a cinética da redução catalítica do O_2 que foi considerada relativamente lenta em ácido fosfórico comparado a outros ácidos. Entretanto, para temperaturas de operação acima de 150°C , ocorrerá um aumento na velocidade de reação do oxigênio. A razão encontrada para uma velocidade de reação lenta, abaixo de 150°C , foi que a adsorção do ânion (passo intermediário determinante da velocidade da reação) pelas moléculas de ácido fosfórico é inibida. Acima de 150°C , o ácido está predominantemente em estado polimérico e facilitaria a adsorção do ânion provavelmente pelo tamanho da molécula e sua característica anfótera. Hoje, o passo que

determina a velocidade na reação de redução do O_2 sobre a platina em ácido fosfórico é aceita como (Srinivasan *et al.*, 1993):



Existem muitos mecanismos de reação que tentam explicar a cinética da reação de redução do oxigênio e também da oxidação do hidrogênio sobre a platina em ácido fosfórico, que têm sido extensivamente estudados e publicados. Há também grandes problemas com os materiais utilizados como eletrodos (Pt em suporte de carbono poroso) e estudos para aperfeiçoamento destes. Estes assuntos não serão abordados neste trabalho.

2.4.2.4. *Efeitos da Temperatura, Pressão e Contaminantes*

a) Temperatura. O aumento na temperatura tem um efeito benéfico sobre a cinética e termodinâmica do sistema. A pressão de 5 bar e 200 mA/cm^2 um acréscimo de 10°C na temperatura (iniciando em 190°C) resultará em um aumento de 15 mV na voltagem da célula. Entretanto, ocorrerá uma maior taxa de corrosão do suporte de carbono e eletrodo. A temperatura recomendada para operação do sistema é de aproximadamente 200°C (Barendrecht, 1993).

b) Pressão. Um aumento na pressão terá um efeito benéfico na voltagem da célula (vide Figura 2.5). A influência desta propriedade sobre corrosão no sistema não é clara. Em qualquer caso, um aumento na pressão de 1 a 5 bar, a 205°C e 200 mA/cm^2 , provoca um aumento na voltagem de 120 mV. O ganho na voltagem da célula pode competir com o aumento do custo para equipamentos que suportem a pressão (Barendrecht, 1993).

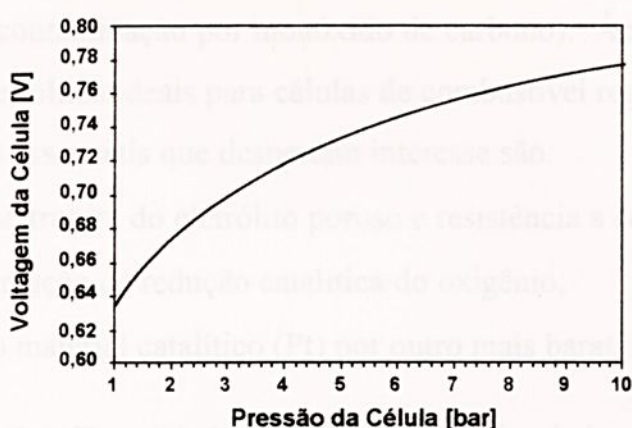


FIGURA 2.5. Curva de performance da célula de combustível do tipo ácido fosfórico em função da pressão [Mugerwa *et al.*, 1993].

c) **Contaminantes.** Um problema encontrado da década de 1960 até 1980 foi o envenenamento do eletrodo de hidrogênio por CO e H₂S que estão presentes em combustíveis que passam pelo processo de reforma. Depois da inclusão da reforma a vapor e da reação de troca água-gás no processador de combustíveis, os níveis de CO ficam reduzidos para 1-2%. Com a introdução de um hidrodesulfurizador, os níveis de sulfeto de hidrogênio ficam significativamente reduzidos (ppm). Um avanço na tecnologia da PAFC foi a descoberta da inibição do envenenamento por CO pelo aumento da temperatura (Barendrecht, 1993). A Tabela 2.3 mostra a quantidade máxima permitida de impurezas na PAFC.

2.4.2.5. Pesquisas e Futuros Desenvolvimentos

Historicamente, ácido sulfúrico, perclórico e fluorídrico foram investigados como eletrólitos na primeira era ativa de pesquisa e desenvolvimento em células de combustível do tipo ácido. Ácido sulfúrico tem características instáveis nos potenciais de operação do anodo. Ácido perclórico sendo um agente fortemente oxidante, causa explosão do combustível. Além disso, estes ácidos perdem água a temperaturas acima de 100°C e tem alta pressão de vapor. Por todas estas razões, estes ácidos não podem competir com o ácido fosfórico, particularmente pela temperatura de operação da célula ter que ser maior que 150°C (mínima temperatura requerida

para minimizar a contaminação por monóxido de carbono). Ácido clorídrico e bromídrico são eletrólitos ideais para células de combustível regenerativas.

Os pontos essenciais que despertam interesse são:

- ♦ otimização da estrutura do eletrólito poroso e resistência a corrosão;
- ♦ otimização da reação de redução catalítica do oxigênio;
- ♦ substituição do material catalítico (Pt) por outro mais barato.

TABELA 2.3. Quantidades máximas permitidas de impurezas na célula de combustível do tipo ácido fosfórico [Berger, 1968].

Tipo de impureza	Efeito
CO ₂	Diluyente
CH ₄	Diluyente
N ₂	Diluyente
CO	<1% a 175°C
	<1,5% a 190°C
	<2% a 200°C
H ₂ S, COS	<100 ppm
C ₂ ⁺	<100 ppm
Cl ⁻	<1 ppm
NH ₃	<1 ppm

2.4.3. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO CARBONATO FUNDIDO (MCFC)

2.4.3.1. Generalidades e Princípios de Operação

As células de combustível do tipo carbonato fundido são consideradas células da segunda geração. Esta tecnologia tem sido extensivamente estudada em várias pesquisas e programas de desenvolvimento. O interesse é devido a MCFC

ter características promissoras para geração de energia elétrica em grande escala. Inclui-se também, sua alta eficiência, capacidade de utilizar uma grande variedade de combustíveis, a possibilidade de reforma interna, baixos níveis de emissões de poluentes, entre outros.

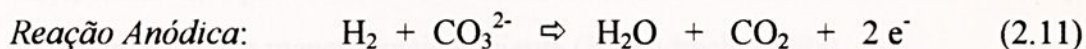
O dispositivo possui as seguintes características (Giorgi *et al.*, 1994):

- ♦ temperatura de operação variando de 600 a 700 °C;
- ♦ um anodo de níquel (Ni) poroso contendo um aditivo antissinterizante adequado (usualmente cromo ou alumínio);
- ♦ um catodo de óxido de níquel (NiO) poroso dopado com lítio *in situ*;
- ♦ uma matriz de aluminato de lítio (LiAlO₂) impregnado com eletrólito carbonato alcalino (mistura Li/K ou Li/Na) geralmente em composição eutética (de mesmo ponto de fusão).

Um esquema básico de uma MCFC é mostrado na Figura 2.6. Uma mistura de carbonato alcalino é retida por ação capilar em uma matriz porosa. No catodo, oxigênio reage com dióxido de carbono (CO₂) e elétrons para formar íons carbonatos:



Os íons carbonatos atravessam a matriz eletrolítica do catodo ao anodo. No anodo, a oxidação do hidrogênio consome os íons carbonatos formando vapor d'água e dióxido de carbono, liberando elétrons que passam pelo circuito externo (Appleby, 1994):



Nas células de combustível do tipo carbonato fundido atualmente disponíveis, dióxido de carbono produzido no anodo deverá ser transferido para o catodo, onde é consumido. A transferência de CO₂ da saída do anodo a entrada do catodo pode ser realizada de duas maneiras:

1. O gás de saída do anodo é queimado com excesso de ar e o gás resultante da queima é misturado ao gás de entrada do anodo, depois da remoção de vapor.
2. Uso de um dispositivo de remoção de CO₂ do gás de saída do catodo.

O último método irá fornecer um oxidante rico porque este não estará diluído em nitrogênio. Isto resultará em aumento da voltagem da célula (Srinivansan *et al.*, 1993).

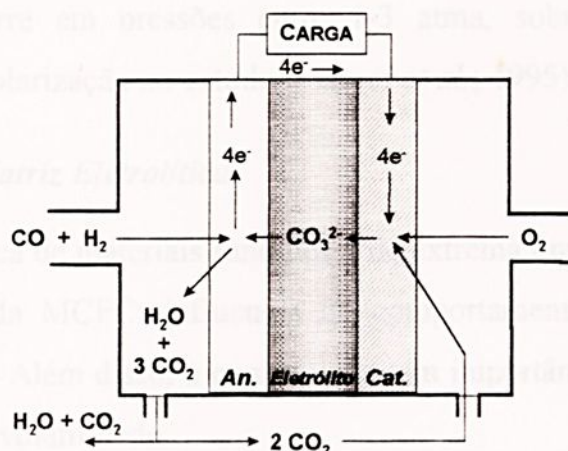


FIGURA 2.6. Princípio básico de uma célula de combustível do tipo carbonato fundido [Srinivasan *et al.*, 1993].

Devido a sua alta temperatura de operação, a eficiência ideal ($\Delta G/\Delta H$) para a reação global diminui (já que $T \cdot \Delta S$ aumenta). Entretanto, há a redução das perdas por polarizações ocasionando um aumento na eficiência real. Além disso a temperatura da MCFC é suficientemente alta para produzir calor rejeitado disponível para (pré)processamento do combustível, aplicações em co-geração ou fornecer trabalho de compressão para permitir operação pressurizada da MCFC e, por consequência, melhorar a voltagem da célula. O mais importante uso deste calor, contudo, é para reforma do combustível externa ou internamente, sendo que no último caso, é a maneira mais eficiente (Barendrecht, 1993).

A densidade de energia da atual MCFC sob condições padrão é aproximadamente $0,123 \text{ W/cm}^2$, isto é, $0,75 \text{ V}$ a 165 mA/cm^2 , quando gás natural reformado é utilizado como combustível. Esta densidade de energia é considerada baixa em relação a outras células em altas densidades de correntes (que variam acima de 200 mA/cm^2). A redução dos custos da MCFC requer o aumento da densidade de corrente para $250\text{-}300 \text{ mA/cm}^2$ e diminuição das perdas ôhmicas e por polarizações (Penner *et al.*, 1995).

A escolha de melhores condições de operação (tal como operação pressurizada) pode resultar no aumento da densidade de energia. Informações atualmente disponíveis indicam que o ganho na performance com o aumento da pressão ocorre em pressões entre 1-3 atma, sobretudo causado pela diminuição da polarização no catodo (Penner *et al.*, 1995).

2.4.3.2. A Matriz Eletrolítica

A química de materiais fundidos é de extrema importância para o bom funcionamento da MCFC: influencia no comportamento eletrocatalítico do anodo e catodo. Além disso, a composição tem importância na condutividade total, corrosão e volatilidade.

O eletrólito consiste de uma mistura eutética de carbonatos alcalinos. Exemplos de algumas composições são mostradas na Tabela 2.5. Esta mistura fica retida em uma matriz cerâmica porosa, isolante e quimicamente inerte de γ -LiAlO₂, predominantemente (Terada *et al.*, 1998).

TABELA 2.4. Composição do eletrólito da célula de combustível do tipo carbonato fundido atualmente disponível [Terada *et al.*, 1998].

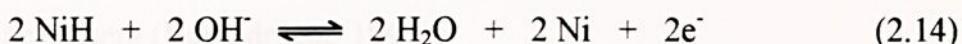
Misturas (%)		
Lítio	Potássio	Sódio
62	38	-
50	-	50
70	30	-
~ 50 (em peso)	~ 50 (em peso)	-

2.4.3.3. Oxidação Catalítica do Combustível

O material comumente empregado no anodo é uma liga de níquel (Ni) e 10% em peso de cromo (Cr). Entretanto, existem pesquisas para o desenvolvimento de materiais para o anodo. LiFeO₂ (também usado como

material para o catodo), LiTiO_3 e outros estão sendo estudados. No momento há uma maior atenção para a liga de níquel e 5 % em peso de alumínio.

Dois tipos de mecanismos são propostos para a reação anódica. O primeiro é (Barendrecht, 1993):



Nota: r.d.v.: reação que determina a velocidade.

O segundo é a relação entre as equações 2.12 e 2.13:



Pequenas quantidades de enxofre (S) no fluxo poderá diminuir a performance do sistema, logo, estes contaminantes devem ser removidos.

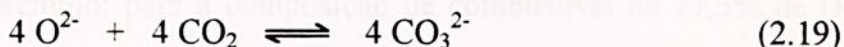
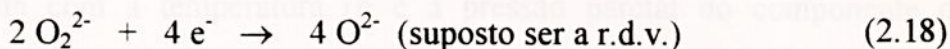
2.4.3.4. Redução Catalítica do Oxigênio

O catodo é constituído por óxido de níquel (NiO) dopado com lítio e é uma estrutura porosa geralmente formada pela oxidação *in situ* ou processo de “litiação” de níquel sinterizado. Como o NiO dopado com lítio é um composto não estequiométrico ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, sendo que $0,022 \leq x \leq 0,04$), sua condutividade eletrônica é muito maior que do NiO (Srinivasan *et al.*, 1993).

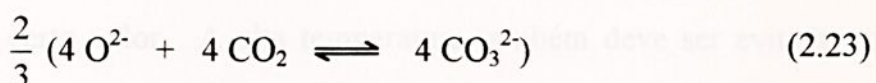
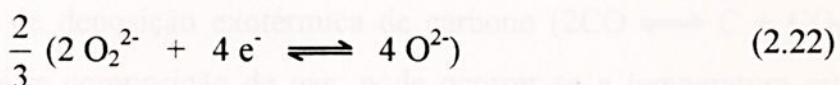
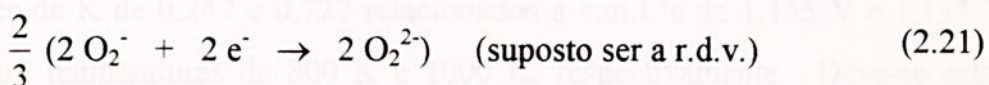
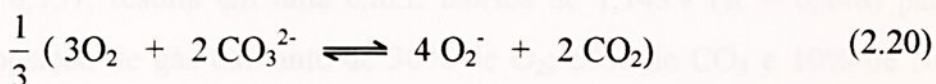
A reação de redução de oxigênio no catodo é complexa e depende dos cátions presentes no eletrólito. O oxigênio reage com íons carbonatos e forma íons peróxidos e/ou superóxidos. Em Li_2CO_3 puro, as espécies peróxidas são dominantes, enquanto em presença de compostos ricos em potássio, os superóxidos são dominantes. Em uma mistura eutética de 68% de Li_2CO_3 e 32% de K_2CO_3 , ambas espécies (peróxidos e superóxidos) estão presentes.

O mecanismo de redução do oxigênio é complexo e regido pela química dos materiais fundidos, especialmente a acidez deste (que é fortemente dependente da composição catiônica). Em materiais com menor

acidez (rico em lítio e/ou se potássio for substituído por sódio) o mecanismo do peróxido provavelmente será (Barendrecht, 1993):



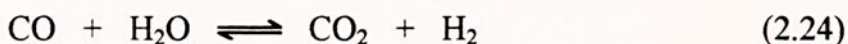
Em materiais com maior acidez, o mecanismo do superóxido provavelmente será (Barendrecht, 1993):



sendo: O_2^- o íon superóxido, O_2^{2-} o íon peróxido e O^{2-} o íon óxido. Estes resultados tem sido alcançados em eletrodos de ouro totalmente imersos; embora fossem encontradas pequenas mudanças na densidade de corrente. Com outras técnicas ou por outros pesquisadores, maiores mudanças na densidade de corrente foram calculadas. Há ainda uma considerável falta de entendimento do preciso mecanismo do catodo, regido pelo material do catodo e sua química. Materiais tais como LiFeO_2 (ferrito de lítio) e LiMnO_3 (manganato de lítio) estão sendo estudados. Outra linha de estudo é o processo de dopagem com cobalto (Co), cobre (Cu) ou magnésio (Mg) para melhorar a condutividade.

2.4.3.5. Efeitos da Temperatura, Pressão e Contaminantes

a) Temperatura. A temperatura na célula de combustível do tipo carbonato fundido tem, em princípio, influência em sua força eletromotriz (e.m.f.). Para o combustível, a constante de equilíbrio, K, da reação de troca água-gás:



é dada por:

$$K = \frac{p[\text{CO}]p[\text{H}_2\text{O}]}{p[\text{CO}_2]p[\text{H}_2]} \quad (2.25)$$

e aumenta com a temperatura (p é a pressão parcial do componente da mistura). Um exemplo: para a composição de combustível de 77,5% de H_2 ; 19,4% de CO_2 ; 3,1% de H_2O (saturada a 25 °C) a 1 atm, a composição de equilíbrio do gás a 990 K é $p[\text{H}_2] = 0,649$; $p[\text{CO}_2] = 0,068$; $p[\text{CO}] = 0,126$ e $p[\text{H}_2\text{O}] = 0,157$, resulta em uma e.m.f. teórica de 1,143V ($K = 0,448$) para uma composição de gás oxidante de 30% de O_2 ; 60% de CO_2 e 10% de N_2 . Valores de K de 0,247 e 0,727 relacionados a e.m.f.'s de 1,155 V e 1,133 V são para temperaturas de 800 K e 1000 K, respectivamente. Deve-se estar ciente da reação de deposição exotérmica de carbono ($2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$) que, para uma certa composição de gás, pode ocorrer se a temperatura está abaixo de um certo valor. A alta temperatura também deve ser evitada por causa da reação de decomposição endotérmica do metano ($\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$).

Pela termodinâmica, o aumento da temperatura conduz a perdas na força eletromotriz. Entretanto, as perdas por polarizações são menores em maiores temperaturas e o resultado líquido é uma maior voltagem dinâmica da célula; este efeito é mais significativo no catodo. A 160 mA/cm², a polarização no catodo mostra um decréscimo de 160 mV, com a mudança de temperatura de 550 °C para 650 °C (Selman, 1986). Uma característica muito importante do aumento da temperatura é o decréscimo das perdas ôhmicas (Srinivasan *et al.*, 1993).

b) Pressão. A influência da pressão foi mencionada no item anterior como resultado da reação de troca água-gás. A partir da Lei de Nernst e solubilidade do gás, demonstra-se que o aumento da pressão resulta em aumento da voltagem da célula, $\Delta\epsilon_p$. O cálculo exato é impossível, pelas mesmas razões como para a influência da temperatura: o valor observado pode ser maior que o calculado termodinamicamente. Para 160 mA/cm² a 650 °C e para uma

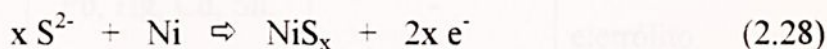
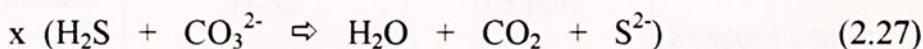
grande variedade de composição do gás combustível, a seguinte relação pode ser encontrada (Berger, 1968):

$$\Delta \varepsilon_p \text{ (mV)} = 76,5 \cdot \text{Log}\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (2.26)$$

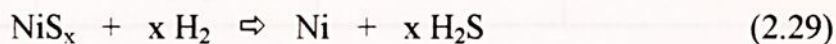
Na troca de pressão, deve-se ter muito cuidado com a composição do gás, de maneira que não ocorra deposição indesejável de carbono.

c) Contaminantes. A célula de combustível do tipo carbonato fundido não tem problemas como envenenamento do eletrodo por CO como em células de combustível que trabalham em baixas temperaturas. Na verdade, CO é usado como combustível. O gás combustível derivado de combustíveis fósseis pode conter muitos contaminantes. Alguns desses contaminantes e seus efeitos na performance da MCFC são mostrados na Tabela 2.5.

Uma MCFC pode tolerar concentrações menores que 10 ppm de H₂S no combustível e menores que 1 ppm de SO₂ no oxidante, simultaneamente. O anodo de Ni absorve H₂S, que bloqueia os locais eletroquimicamente ativos e impede a reação de troca água-gás. Há a formação de NiS_x de acordo com (Barendrecht, 1993):



Em baixas concentrações de H₂S, estes danos permanentes são evitados devido a:



Contaminantes prejudicam a estabilidade e podem causar redução do tempo de vida da célula. Progressos nesta área ajudarão a atingir 40.000 h de tempo de operação.

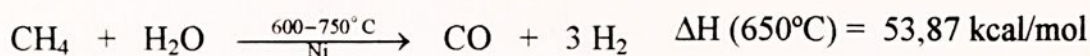
TABELA 2.5. Contaminantes e seus efeitos em células de combustível do tipo carbonato fundido [Jansen *et al.*, 1994]

Classe	Contaminante	Tolerância	Efeito
Compostos contendo enxofre (S)	H ₂ S	< 10 ppm	Perdas de voltagem.
	COS	-	Reação com o
	CS ₂	-	eletrólito via SO ₂
	SO ₂	< 1 ppm	
Compostos contendo halogênios.	HCl	0,1 ppm	Corrosão.
	HF	0,1 ppm	Reação com o
	HBr	0,1 ppm	eletrólito.
	SnCl ₂	-	
Compostos contendo nitrogênio.	NH ₃	1 % vol.	Reação com o eletrólito via NO _x
	HCN	-	
	NO _x	1 % vol.	
Traço de metais	Zn	5 ppm	Depósitos sobre o eletrodo. Reações com o eletrólito.
	As	1 ppm	
	H ₂ Se	0,5 ppm	
	Pb, Hg, Cd, Sn,	-	
	H ₂ Te, AsH ₃	-	
Hidrocarbonos	C ₆ H ₆ , C ₁₀ H ₈ , C ₁₄ H ₁₀	traços	Deposição de carbono.

2.4.3.6. O Processo de Reforma Interna

O processo de reforma interna consiste de um processo químico de reforma dentro da célula, próximo aos locais eletroquimicamente ativos. Este tipo de configuração permite eliminar o processador de combustíveis externo, que existe, por exemplo, em uma célula de combustível do tipo ácido fosfórico. Esta alternativa também tem a vantagem de aumentar a eficiência do sistema devido a qualidade do calor e economizar água.

A reação endotérmica (e catalítica) de reforma a vapor para o metano, é:



que ocorre simultaneamente com a oxidação eletroquímica do hidrogênio (onde se produz calor e água necessários). O processo de reforma interna elimina a necessidade de um trocador de calor externo e a água produzida pela reação do hidrogênio será utilizada na reação de troca água-gás. A reação de reforma é favorecida pela alta temperatura e baixa pressão. Níquel, suportado em MgO ou LiAlO₂, tem atividade catalítica suficiente para o processo de reforma a 650°C (Barendrecht, 1993).

2.4.3.7. Pesquisas e Futuros Desenvolvimentos

Estudos com o objetivo de melhorar o sistema MCFC e alcançar a performance desejada, não estão ligados a um simples problema: uma alternativa para o eletrólito de carbonato que evite a dissolução do eletrodo. Um pequeno resumo sobre alguns problemas é dado a seguir:

1. Eletrodos.

Anodo: eletrocatalise, reforma interna.

Catodo: eletrocatalise, dissolução como função da composição do eletrólito, material do catodo e composição do gás.

2. Matriz Eletrolítica.

Matriz: Redução da espessura versus tensão, melhoramento da estrutura porosa.

Eletrólito: Otimização da química de fusão em relação a umidade e eletrocatalise no anodo e catodo, composições alternativas, corrosão e dissolução dos eletrodos e das placas de separação, modo de evitar a segregação dos cátions, deslocamento durante a operação, evaporação.

3. Contaminantes: tolerância ao enxofre.

4. Controle de CO₂: estudo de vários conceitos eletroquímicos (exemplo: tipo de membrana cerâmica com diferentes permeabilidades para CO₂ e H₂).

5. Reforma Interna: Degradação catalítica e umidade, efeito da composição do gás.

2.4.4. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

2.4.4.1. Generalidades e Princípios de Operação

As células de combustível do tipo óxido sólido são também consideradas células da segunda geração. Das células de combustível atualmente disponíveis, as SOFCs são as que operam em maiores temperaturas oferecendo vantagens em relação a performance do sistema. Entretanto, isto implica em escolher materiais adequados de construção. A Tabela 2.6 mostra algumas vantagens do sistema SOFC em relação a outras células de combustível.

A célula de combustível do tipo óxido sólido apresenta um sistema eletrolítico em estado sólido, operando a temperaturas entre 800°C e 1200 °C. As eficiências de produção de energia elétrica a partir da energia química podem ser maiores que 50%. A Tabela 2.7 mostra o estágio atual de desenvolvimento da célula de combustível do tipo óxido sólido.

A SOFC utiliza normalmente óxido de zircônio (ZrO_2) dopado com 8-10% molar de óxido de ítrio (Y_2O_3). Esta liga é melhor conhecida como liga de Ítrio-Zircônio estabilizada, YSZ. A 1000 °C, este composto é suficientemente eletrocondutor; e as espécies que atravessam o eletrólito, são os íons O^{2-} .

A busca por temperaturas menores para eletrólitos sólidos não tem tido muito sucesso. Manganato de lantânio (LaMnO_3) dopado com estrôncio (Sr) e o cermet de níquel-zircônio são usados como material para o anodo e catodo, respectivamente. Cromato de lantânio (LaCrO_3) dopado com magnésio (Mg) ou estrôncio (Sr) são usados como materiais para interconectores para as multicélulas (Knudsen *et al.*, 1994).

TABELA 2.6. Vantagens do sistema SOFC sobre outras células de combustível [Penner *et al.*, 1995].

Características Operacionais	Vantagens
Alta temperatura de operação	Permite uso direto de combustíveis sem a necessidade de haver um reformador separado, O gás de exaustão do dispositivo pode ser usado para produzir energia útil, tanto para calor de processo como em ciclos “bottoming” utilizando turbinas a vapor para geração de eletricidade adicional.
Alta densidade de potência, especialmente para <i>designs</i> planos.	Redução do custo de material por unidade de potência gerada.
Uso de materiais cerâmicos	Os materiais são inerentemente estáveis nos meios locais a que são submetidos. Baixa razão de inter-difusão, baixa corrosão e longa vida. Não há a necessidade de controle de líquidos corrosivos.
Flexibilidade a combustíveis	Podem operar com diferentes combustíveis sem o devido processamento destes (fora da célula) ou modificação no design da célula.

TABELA 2.7. Características atuais da célula de combustível do tipo óxido sólido [Hashimoto, 1994].

Performance	200 a 300 mA/cm ² (0,6 a 0,7 V/célula)
Densidade de Potência	0,1 a 0,2 W/cm ² (com resistência de 0,37 Ω/cm ²)
Área da célula	20 a 400 cm ² (máximo)
Capacidade de cada célula	até 1.300 W (máximo a.c. 25 kW)
Tipos mais comuns	Planar (sendo testado em muitos programas)
	Tubular (sendo testado em poucos programas)
	Monolítico (sendo desenvolvido)

O princípio de operação da SOFC é mostrado na Figura 2.7. No anodo, hidrogênio reage com os íons óxidos (O^{2-}), transportados através do eletrólito, para produzir água. Elétrons atravessam o circuito externo. No catodo, elétrons reagem com oxigênio e produzem íons óxidos. O processo global é a reação do oxigênio e hidrogênio formando água. Monóxido de carbono (CO) pode ser usado como reagente (no lugar do hidrogênio), e o produto da reação correspondente será o dióxido de carbono (Srinivasan *et al.*, 1993).

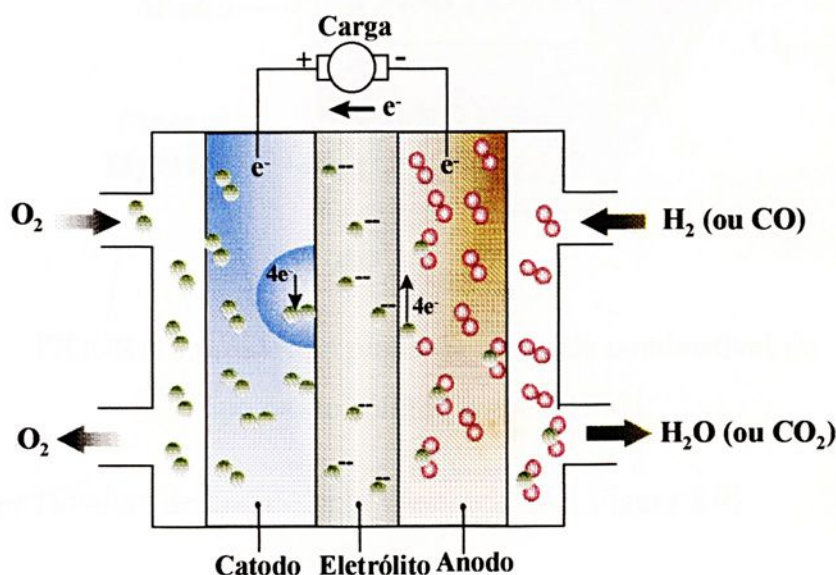


FIGURA 2.7. Princípio de operação da célula de combustível utilizando eletrólito de óxido sólido. [Drenckhahn *et al.*, 1990].

O princípio da célula de combustível do tipo óxido sólido pode também ser aplicado em um *sensor* para medição da pressão parcial do oxigênio em determinada mistura gasosa. O potencial de circuito aberto pode ser expresso em termos das pressões parciais do oxigênio no anodo (subscrito an) e catodo (subscrito cat). Então:

$$\varepsilon = \frac{RT}{4F_n} \ln \left(\frac{p[O_2]_{\text{cat}}}{p[O_2]_{\text{an}}} \right) \quad (2.30)$$

sendo: ε a voltagem da célula [V], R a constante universal dos gases [8,314 kJ/kg K], F_n a constante de Faraday [96.487 kJ/V kmol elétrons].

No momento, existem três tipos de *design* da SOFC:

1. *Design Plano* (há problemas quanto a passagem de gás pelo eletrólito a alta temperatura; Figura 2.8).

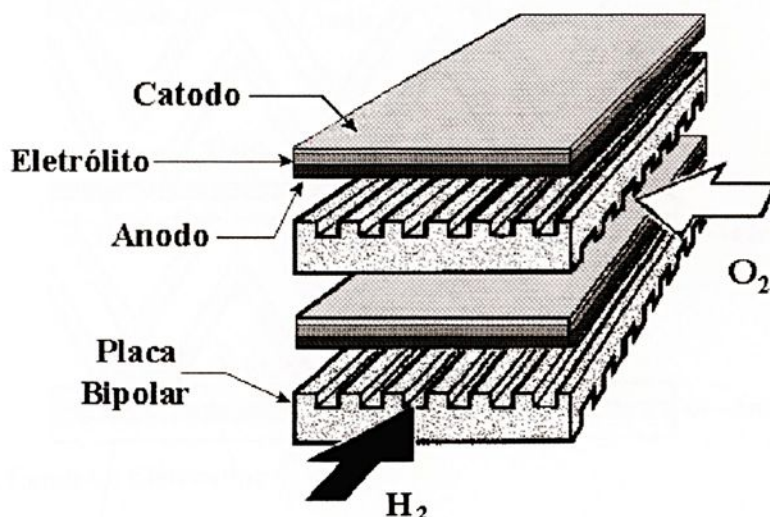


FIGURA 2.8. Design plano da célula de combustível do tipo óxido sólido [Weber, 1997].

2. *Design Tubular* (defendido pela Westinghouse; Figura 2.9).

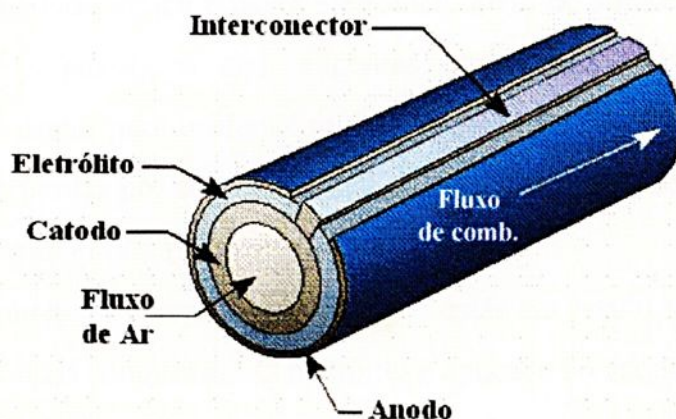


FIGURA 2.9. Design tubular da célula de combustível do tipo óxido sólido [Bevc, 1997].

3. *Design Monolítico* (proposto pela Argonne National Laboratory; é a construção mais compacta; Figura 2.10).

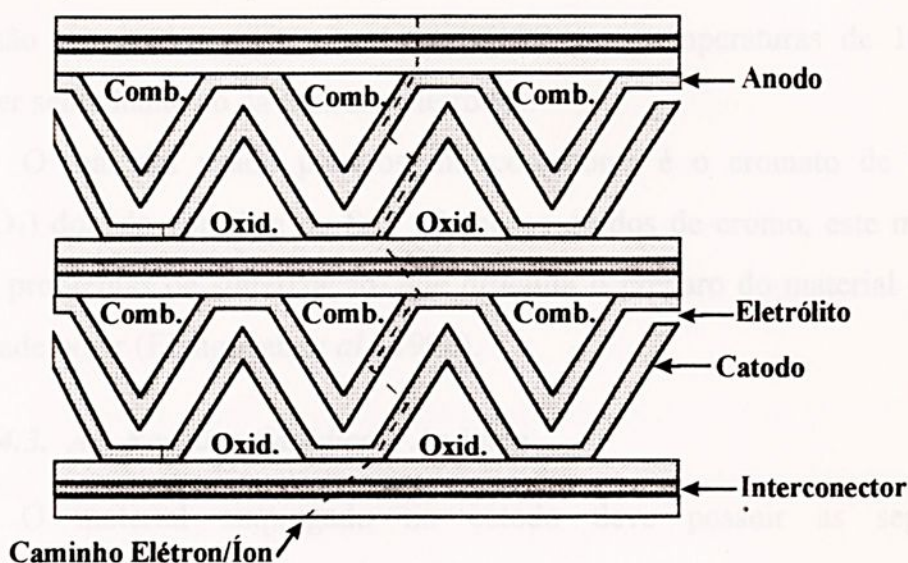


FIGURA 2.10. Design monolítico da célula de combustível do tipo óxido sólido [Srinivasan *et al.*, 1997] (Nota: Comb.: combustível; Oxid.: oxidante)

2.4.4.2. A Matriz Eletrolítica e Interconectores

Devido a alta temperatura de operação da célula, o eletrólito deve ter alta condutividade iônica e baixa eletrônica, além de apresentar alta densidade para evitar a passagem dos reagentes através da matriz. O material comumente usado para o eletrólito é o YSZ (liga ítrio-zircônio estabilizado). Para reduzir perdas por sobrepotencial ôhmico, a camada do eletrólito deve ser fina (Srinivasan *et al.*, 1993).

Como todos componentes da SOFC estão em estado sólido, o processo de fabricação é mais complexo. O eletrólito é aplicado ao anodo e catodo por EVD (Electrochemical Vapor Deposition: técnica de deposição de vapor eletroquímico utilizada para produzir finas camadas de metal refratário) (Srinivasan *et al.*, 1993).

A substituição por outros eletrólitos sólidos é impedida pelo fato de que outros óxidos são quimicamente menos estáveis em meios encontrados nas SOFCs em operação. O maior problema desses materiais está na suscetividade destes a condução eletrônica (Barendrecht, 1993).

Os interconectores da célula são também muito importantes. O material deve ter apenas condutividade eletrônica e seu coeficiente de expansão térmica (aproximadamente $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ para temperaturas de 1000°C) deve ser semelhante ao da matriz e eletrodos.

O material usado para os interconectores é o cromato de lantânio (LaCrO_3) dopado com Mg ou Sr. Como os óxidos de cromo, este material possui problemas de sinterização, que dificulta o preparo do material de alta densidade no ar (Elangovan *et al.*, 1998).

2.4.4.3. As Reações Catódica e Anódica

O material empregado no catodo deve possuir as seguintes características (Costamagna *et al.*, 1998 a):

1. ser estável em meio oxidante;
2. ter condutividade eletrônica de, no mínimo, $50 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$;
3. ter porosidade de aproximadamente 30%;
4. mostrar boa atividade para a redução do oxigênio sob condições operantes;
5. ter coeficiente de expansão térmica próximo ao dos outros componentes da célula.

Atualmente, o material para o catodo é o manganato de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, com $0,10 \leq x \leq 0,15$). Sua porosidade se situa em torno de 20-40% do material para permitir um rápido transporte de massa de gases reagentes e produtos. A 1000°C , sua condutividade eletrônica específica é de $77-80 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Perdas por resistência na célula são da ordem de 50% para o catodo. Para melhorar a condutividade, materiais alternativos tem sido propostos (Costamagna *et al.*, 1998 a).

Para o mecanismo de redução do oxigênio, supõe-se que o oxigênio é primeiro adsorvido no lado ativo eletrocatalítico (passo que determina a velocidade da reação), ocorrendo, depois, uma rápida reação com elétrons (Barendrecht, 1993).

O material que compõe o anodo deve ser estável em meio redutor e sua condutividade deve ser maior que $120 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Um material adequado é o cermet de Ni-ZrO_2 (níquel-óxido de zircônio) para o qual, YSZ serve como substrato poroso para a fase níquel. Níquel conduz elétrons e também serve como catálise para a oxidação eletroquímica no caso de hidrogênio ser usado como combustível. Para a oxidação eletroquímica direta do metano, apenas platina tem comportamento catalítico suficiente para que ocorra maior conversão do combustível (Costamagna *et al.*, 1998 b).

Pesquisas sobre o comportamento catalítico de óxidos sólidos (tal como $\text{LaSr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$) em meio redutor estão sendo realizadas. Em relação ao mecanismo e cinética da oxidação do metano, a pesquisa está apenas iniciando.

2.4.4.4. Efeitos da Temperatura, Pressão e Contaminantes

a) Temperatura: Pela Termodinâmica, altas temperaturas conduzem a menores eficiências ideais ($\Delta G/\Delta H$). Entretanto, para temperaturas entre 900-1000 °C, observa-se um aumento de 70 mV na voltagem da célula por 100°C a 300 mA/cm^2 . Pressupõem-se que este aumento em relação a temperatura é devido ao decréscimo das perdas por polarizações ôhmicas (Barendrecht, 1993).

b) Pressão: No momento, dados sobre a influência da pressão em SOFCs estão sob investigação. Espera-se, no entanto, que o aumento da pressão conduza a um aumento da força eletromotriz da célula. Um estudo realizado por Divisek *et al.* (1994), explica a influência da pressão parcial do oxigênio em relação a densidade de corrente da célula (Figura 2.11). Nesta figura, z_e representa a ordem das reações eletroquímicas parciais (anódica e catódica). Para a redução do oxigênio foram consideradas duas ordens de reação eletroquímica diferentes ($z_e = 0,5$ a $p\text{O}_2 < 0,2$ bar e $z_e = 1$ a $p\text{O}_2 > 0,2$ bar), obtidas a potencial constante. Calcula-se, também, a ordem zero para avaliar a evolução do oxigênio. Além disso, a mudança da densidade de corrente ($\text{Log } j_0$) versus $\text{Log } p\text{O}_2$, mostra uma queda

(m) de 0,83 para pressões parciais de oxigênio maiores e 0,19 para pressões de oxigênio menores. Isto indica que j_0 depende da pO_2 , de acordo com $j_0 \sim (pO_2)^m$.

c) Contaminantes: SOFCs operam bem com hidrogênio seco ou úmido, com monóxido de carbono como combustível ou uma mistura entre eles. Além disso, a alta temperatura de operação minimiza o processo de envenenamento catalítico. Em geral, compostos contendo enxofre prejudicam a performance da célula. A 700 °C, a tolerância do anodo a H_2S é de aproximadamente 5 ppm, porém a 1000 °C, concentrações de H_2S até 90 ppm são toleradas devido a reversibilidade da absorção química do enxofre. Estes valores de tolerância a enxofre são uma ou duas ordens de magnitude maiores que qualquer outro tipo de célula de combustível. Outros contaminantes, tais como metais pesados não tem sido estudados até agora (Srinivasan *et al.*, 1993 e Barendrecht, 1993).

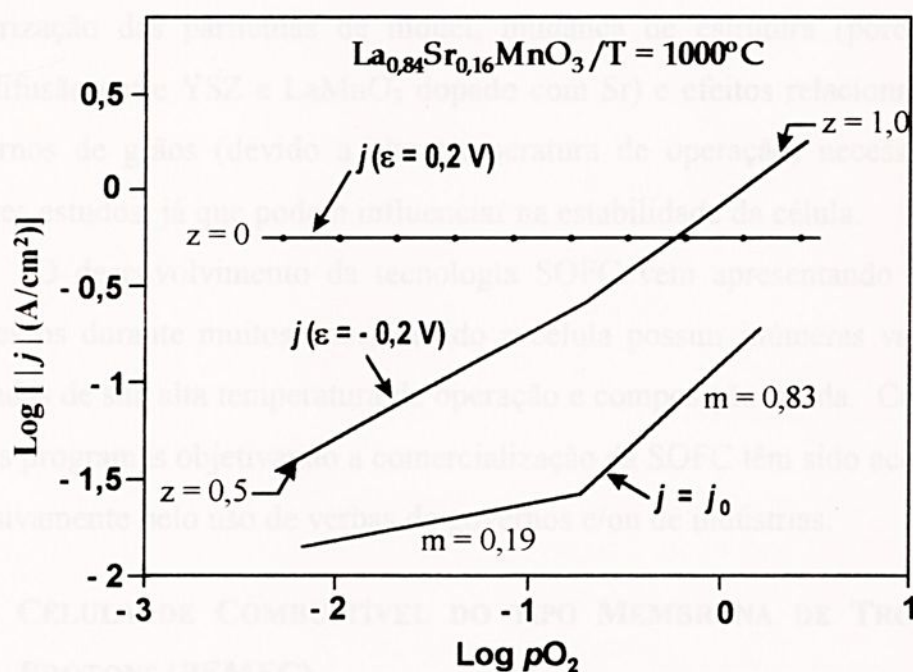


FIGURA 2.11. Densidade de corrente versus pressão parcial de oxigênio a $\eta = 0$ e $\eta = -0,2 \text{ V}$; $T = 1000^\circ\text{C}$ [Divisek *et al.*, 1994].

2.4.4.5. Futuras Pesquisas e Desenvolvimento

Estudos necessários no setor eletroquímico e termomecânico conduzirão ao progresso da célula de combustível do tipo óxido sólido. Na área eletroquímica, o estudo da transferência de elétrons e controle do transporte de massa tem por objetivo identificar o processo de difusão na superfície do eletrodo oxidante, a distância a partir da interface trifásica em adição a difusão molecular e nos poros do eletrodo. É importante estudar a redução direta do oxigênio no eletrodo de ar e interface do eletrólito YSZ, comparando com o processo (na zona trifásica) que ocorre em células com eletrólitos líquidos. O mesmo se aplica a cinética do eletrodo combustível com os efeitos causados pelos contaminantes (exemplo: gases contendo enxofre).

Em relação a eletrocatalise, deve-se entender os efeitos da mistura entre condutividade iônica e eletrônica. Efeitos de envelhecimento (sinterização das partículas de níquel, mudança de estrutura (porosidade), interdifusão entre YSZ e LaMnO_3 dopado com Sr) e efeitos relacionados aos contornos de grãos (devido a alta temperatura de operação) necessitam de maiores estudos, já que podem influenciar na estabilidade da célula.

O desenvolvimento da tecnologia SOFC vem apresentando grandes progressos durante muitos anos, devido a célula possuir inúmeras vantagens derivadas de sua alta temperatura de operação e composição sólida. Com isso, muitos programas objetivando a comercialização da SOFC têm sido acelerados agressivamente pelo uso de verbas de governos e/ou de indústrias.

2.4.5. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS (PEMFC)

2.4.5.1. Generalidades e Princípios de Operação

As células de combustível do tipo membrana de troca de prótons são também chamadas de células de combustível do tipo polímero sólido (SPFC). Estes dispositivos estão sendo extensivamente estudados, principalmente na



área automotiva. As características e possíveis vantagens do sistema PEMFC estão resumidas na Tabela 2.8. A célula consiste de uma membrana sólida que age como eletrólito entre dois eletrodos porosos de carbono e utiliza platina como catalisador. Um diagrama esquemático da célula é mostrado na Figura 2.12. Em geral, estas células operam em vários níveis de pressão e abaixo de 100 °C. A temperatura de operação é limitada porque os polímeros prótons-condutores atualmente disponíveis dependem de água para ter condutividade iônica aceitável. As reações eletroquímicas que ocorrem sob a platina são:

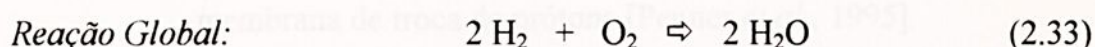
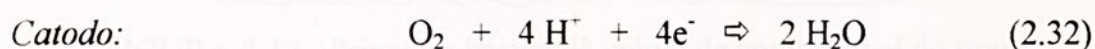
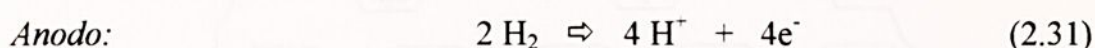


TABELA 2.8. Características e possíveis vantagens do sistema PEMFC sobre células de combustível de alta temperatura [Penner *et al.*, 1995].

Características	Possíveis vantagens
Baixa temperatura de operação	Baixo custo e longa vida. Facilidade de um rápido start-up. Facilidade de uma rápida parada.
Alta voltagem a alta densidade de potência	Baixo custo unitário e maior eficiência.
Eletrólito sólido	Não é corrosivo e não há necessidade de redistribuição ou renovação do eletrólito. A célula tolera maiores pressões sem grandes dificuldades no controle.

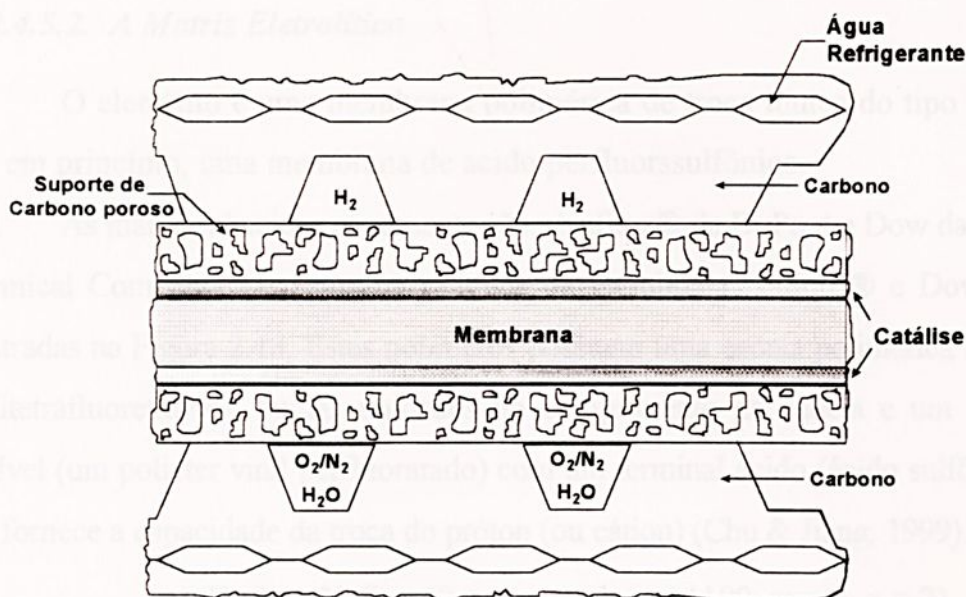


FIGURA 2.12. Princípio básico da célula de combustível do tipo membrana de troca de prótons [Penner *et al.*, 1995].

Devido a dificuldade em processar combustíveis (reforma a vapor) a baixas temperaturas, o combustível geralmente utilizado em PEMFCs é o hidrogênio, que pode ser estocado ou produzido em reformadores auxiliares.

O sistema PEMFC possui poucos problemas em relação a corrosão (eletrólito sólido) e longa vida. Problemas relacionados a membrana tais como custo elevado, aderência do eletrocatalisador e gerenciamento de água, constitui-se como desvantagens deste sistema. Observa-se que na equação 2.32, há a formação de água na célula. Esta água deve ser removida (Barendrecht, 1993).

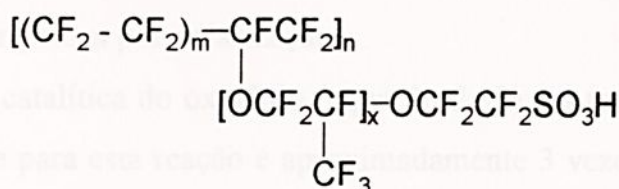
Os avanços para melhorar a performance da PEMFC têm sido rápidos. Em aplicações móveis, metanol é o candidato a combustível. Desenvolvimentos vêm sendo direcionados na reforma deste combustível ou sua direta conversão na célula. Em uma célula de combustível do tipo membrana de troca de prótons simples, operando com metanol diretamente, a performance atinge 260 W/cm^2 a 800 mA/cm^2 . Outros resultados importantes foram obtidos com 4-5 células, durante muitas horas de teste (Penner *et al.*, 1995). Entretanto, há ainda numerosas mudanças técnicas a serem realizadas no sistema PEMFC para aplicações estacionárias ou em transportes.

2.4.5.2. A Matriz Eletrolítica

O eletrólito é uma membrana polimérica de troca iônica do tipo ácido e é, em princípio, uma membrana de ácido perfluorssulfônico.

As mais conhecidas atualmente são: Nafion[®] da DuPont e Dow da Dow Chemical Company. A estrutura química da membrana Nafion[®] e Dow são mostradas na Figura 2.13. Estes polímeros possuem uma cadeia polimérica PTFE (politetrafluoretileno), muitas unidades no comprimento da cadeia e um braço flexível (um poliéter vinil perfluorinado) com um terminal ácido (ácido sulfônico) que fornece a capacidade da troca do próton (ou cátion) (Chu & Jiang, 1999).

(a) DuPont Nafion (Peso equivalente: 1100; $m = 5$, $x = 2$)



(b) Polímero Dow (Peso equivalente: 800; $m = 10.5$)

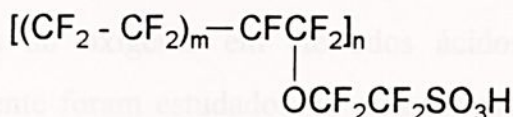


FIGURA 2.13. Estruturas químicas dos polímeros

(a) DuPont Nafion[®] e (b) Dow [Penner *et al.*, 1995].

Nota: Peso equivalente: razão de peso do polímero pelo número de grupos ácidos.

Estes polímeros possuem as seguintes propriedades desejáveis: Alta solubilidade a oxigênio, alta condutividade de prótons, alta estabilidade química, baixa densidade e alta resistência mecânica. Para o uso do Nafion[®], recomenda-se não trabalhar em temperaturas acima de 85 °C enquanto os polímeros desenvolvidos pela Dow, a temperatura não pode ultrapassar 100 °C. A pressão de operação, com oxigênio, deve estar entre 1 e 8 atm; com ar, acima de 8 atm (Srinivasan *et al.*, 1993).

Há uma intensiva pesquisa para aplicar condutores de prótons em estado sólido. Um dos mais interessantes condutores é o hidrogeno-uranil-fosfato. A temperatura de operação varia de 100-400 °C.

2.4.5.3. *As Reações Parciais e Eletrodos*

O material empregado nos eletrodos das PEMFCs é platina em suporte de carbono (carregamento de 0,4 mg/cm²). A 80 °C e 3 atm H₂ / 5 atm ar, a célula possui performance de 0,78 V a 200 mA/cm² (Barendrecht, 1993).

Platina atua como agente catalítico nas reações das PEMFCs, devido a células operarem em temperaturas baixas (por causa da membrana). É de vital importância ter uma catálise altamente ativa (que opere, em temperaturas baixas) para reduzir perdas por polarização.

A redução catalítica do oxigênio (equação 2.32) é a reação mais lenta (a troca de corrente para esta reação é aproximadamente 3 vezes menor que a oxidação do hidrogênio), logo o desafio é de acentuar a atividade eletrocatalítica desta reação. Muitas investigações relacionadas a cinética da redução catalítica do oxigênio em eletrodos ácidos têm sido realizadas. Apenas recentemente foram estudados os parâmetros da cinética do eletrodo (Delime *et al.*, 1998).

2.4.5.4. *Efeito da Temperatura, Pressão e Contaminantes*

a) Temperatura e Pressão. O aumento da temperatura e pressão pode ter um efeito benéfico. Embora haja o aumento de perdas por polarizações nos eletrodos, haverá maiores densidades de corrente (acima de 600 mA/cm²). Um estudo realizado por Wilkison *et al.* (1994) mostra o efeito da temperatura e pressão sobre a performance da célula e aumento da diluição do gás reagente (Figura 2.14).

Para temperaturas de operação entre 70-90 °C, a diluição do gás reagente pode ter significativo impacto em pressões menores ($P < 0,3$ bar) tipicamente considerado em aplicações móveis.



Deve-se ter em mente que, umidades relativas baixas, aumentará a concentração do gás reagente e pode desidratar a membrana eletrolítica polimérica que resulta em aumento na resistência iônica (causando grandes perdas ôhmicas).

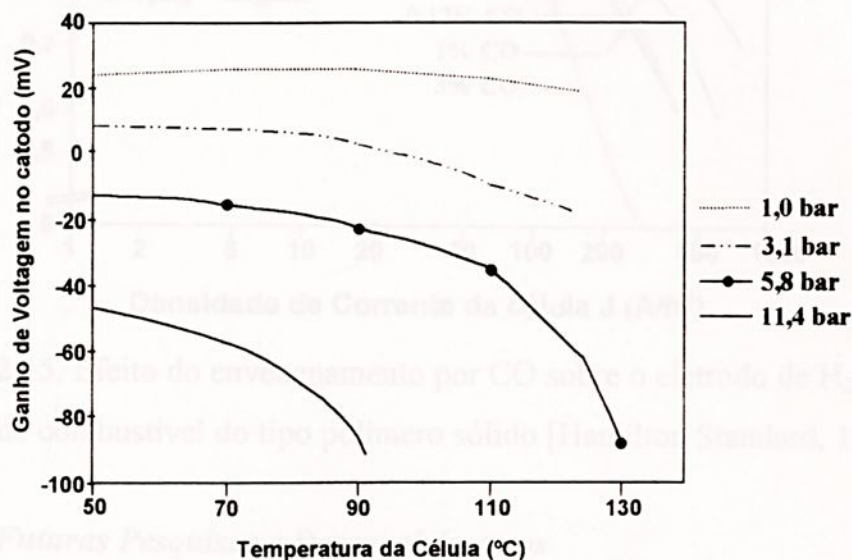


FIGURA 2.14. Efeito da diluição (vapor d'água) no catodo até a saturação em relação a temperatura da célula para diferentes pressões [Wilkinson *et al.*, 1994].

b) Contaminantes. A célula de combustível do tipo membrana de troca de prótons é insensível a CO_2 no oxidante. Isto possibilita o uso de gases reformados diretamente. O maior contaminante é o monóxido de carbono. Um estudo realizado por Hamilton Standards Division da United Technologies Corporation (1993) demonstra um acentuado decréscimo na performance da célula (Figura 2.15) quando há 0,17% de CO no gás oxidante. De acordo com Prater (1990), o nível de CO pode ser significativamente reduzido (de 1 a 2% para 100 ppm) pela passagem de metanol em uma pequena quantidade de oxigênio (1-2%) sobre catálise de platina em alumina. Este nível de CO pode ser tolerado por um anodo composto de uma liga catalítica de platina-rutênio.

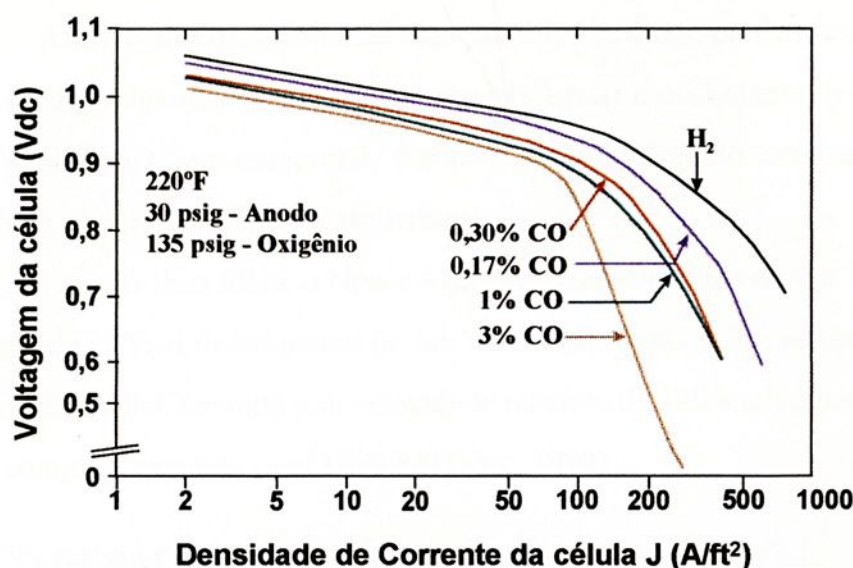


FIGURA 2.15. Efeito do envenenamento por CO sobre o eletrodo de H₂ em uma célula de combustível do tipo polímero sólido [Hamilton Standard, 1993].

2.4.5.5. Futuras Pesquisas e Desenvolvidos

Pesquisas estão voltadas para minimizar o custo do polímero condutor. Para o eletrodo de oxigênio, complexos de metais de transição pirolisados poderão ser aplicados.

Em relação ao desenvolvimento, uma linha altamente promissora e muito interessante está na aplicação da célula em automóveis e ônibus. A previsão do primeiro carro comercialmente disponível movido a célula de combustível é para 2004. Para 2020, a previsão será de 20 milhões de unidades (Voz, 1999).

O motivo que impulsiona a fabricação de automóveis e ônibus com células de combustível é, além da preocupação com o meio ambiente (a célula polui menos que o motor de combustão interna e quase sem ruído), as previsões do fim do petróleo. Empresas como a Daimler-Chrysler, Mercedes-Benz, Ford, Honda, Toyota, GM já apresentaram seus protótipos. Empresas como a Ballard Automotive e a norte americana Ecostar (divisão da Ford) mantém seis ônibus em circulação nos E.U.A. e três no Canadá.

Atualmente o combustível utilizado é o hidrogênio (neste caso, não há emissão de poluentes na atmosfera, apenas água) e o oxidante, o oxigênio do ar. Porém, para uso comercial, testa-se o metanol como combustível (neste caso há a emissão de CO_2 na atmosfera).

Para ter uma idéia, o Necar 4 da Mercedes-Benz faz de 0 a 100 km/h em 16 segundos. Tem desempenho de um carro com motor 1.8 e autonomia de 450 km. O Zafira da Chevrolet tem velocidade máxima de 120 km/h e pesa 1850 kg (o carro comum a gasolina pesa 1300 kg) (Voz, 1999).

2.5. CO-GERAÇÃO COM CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Em todo mundo, tornaram-se objetivos prioritários da ciência, da engenharia e dos governos, a necessidade crescente de se economizar energia e buscar novas tecnologias de geração de energia para o futuro, levando-se sempre em consideração os efeitos relacionados com o meio ambiente. A escassez iminente de combustíveis fósseis tem exigido da humanidade o uso racional de energia primária e como consequência, novas plantas técnicas têm sido concebidas visando a conservação desta energia. Neste contexto, destacam-se as tecnologias de co-geração.

Existem muitos conceitos concernentes a co-geração: “técnica de conservação de energia primária”, “produção simultânea de duas formas de energia (energia mecânica ou elétrica e calor útil) a partir da queima de um único combustível”. Como resumo das concepções, definimos co-geração como a produção simultânea de eletricidade (ou energia mecânica) e energia térmica útil. O uso correto deste sistema implica em um balanço entre energia elétrica (ou mecânica) exigida e calor de processo exigido em quantidade e qualidade. É precisamente este aproveitamento da energia térmica que torna possível um rendimento global na utilização da energia muito elevado, e em definitivo, uma economia de energia primária (Silveira, 1994).

Atualmente o interesse na co-geração tem aumentado. A reavaliação das vantagens da produção simultânea de eletricidade e calor útil se justifica pelo crescente custo dos combustíveis e dificuldades em se obter ganhos de eficiência adicionais em termelétricas convencionais, possibilidade da diminuição dos custos de energia, aumento dos lucros, competitividade dos produtos no mercado mundial e também aos iminentes riscos de déficit de energia (Pantalena, 1997).

Embora células de combustível não sejam máquinas térmicas, significantes quantidades de calor são produzidas neste sistema, que podem ser usadas para produzir vapor, água quente ou fria, ar quente ou frio, ou serem convertidas em eletricidade via turbina a gás ou a vapor ou uma combinação entre elas (Bettmann *et al.*, 1993).

As células de combustível convertem a energia química (ou energia livre de Gibbs) de um combustível diretamente em eletricidade em um processo eletroquímico, enquanto simultaneamente produzem calor. Todavia, será necessário que os combustíveis (tais como gás natural ou biogás) passem por um processo de reforma a vapor, convertendo-o em um gás rico em hidrogênio, que será cataliticamente oxidado dentro do dispositivo. Em princípio, a energia livre de Gibbs pode ser convertida a 100% de eficiência, porém eficiências práticas poderão ser menores pois o sistema rejeitará energia de Gibbs não convertida na forma de calor (Appleby, 1994).

Estas tecnologias permitem a recuperação de calor residual, disponível desde 200°C a 1000°C, que pode ser utilizado, dependendo do equipamento de recuperação de calor associado, para produzir calor útil (Silveira & Gomes, 1997).

A Tabela 2.9 mostra os principais tipos de células de combustível empregadas em co-geração.



TABELA 2.9. Principais tipos de células de combustível sob ponto de vista da co-geração

Tipo de Célula	Eletrólito	Temperatura de Operação	Reagentes
Ácido Fosfórico (PAFC)	H_3PO_4	180-210°C	H_2 de reforma/ O_2 (ar)
Carbonato Fundido (MCFC)	$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$	650-700°C	Gás natural/ carvão
Óxido Sólido (SOFC)	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$	900-1100°C	Gás natural/carvão

Comparadas com plantas de co-geração convencionais, as plantas de co-geração com células de combustível emitem baixos níveis de NO_x , SO_x e CO_2 e são silenciosas durante a operação, uma vez que possuem poucas partes móveis. A Figura 2.16 mostra uma comparação entre tecnologias de produção de energia (com e sem co-geração) em relação aos níveis de emissão de NO_x . Os níveis apresentados na Figura, reportam-se a utilização de gás natural como combustível.

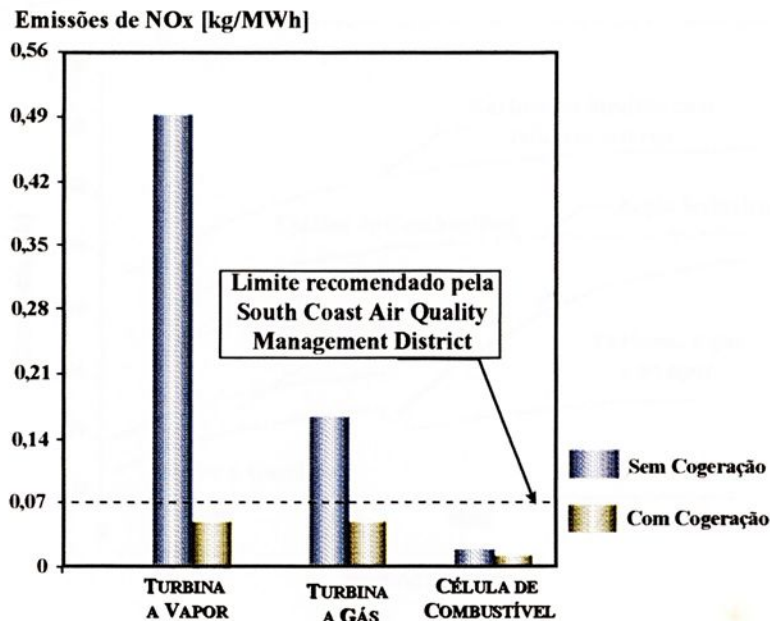


FIGURA 2.16. Níveis de emissão de NO_x (kg/MWh) em relação as tecnologias de geração de energia [Lloyd *et al.*, 1994]

As plantas de co-geração com células de combustível atingem eficiências de aproximadamente 83% (alguns casos até 90%), que podem ser obtidas através da utilização de calor residual (Kuehn, 1994). As Figuras 2.17 e 2.18 ilustram diferentes tecnologias em termo relativo a taxa de calor e eficiência.

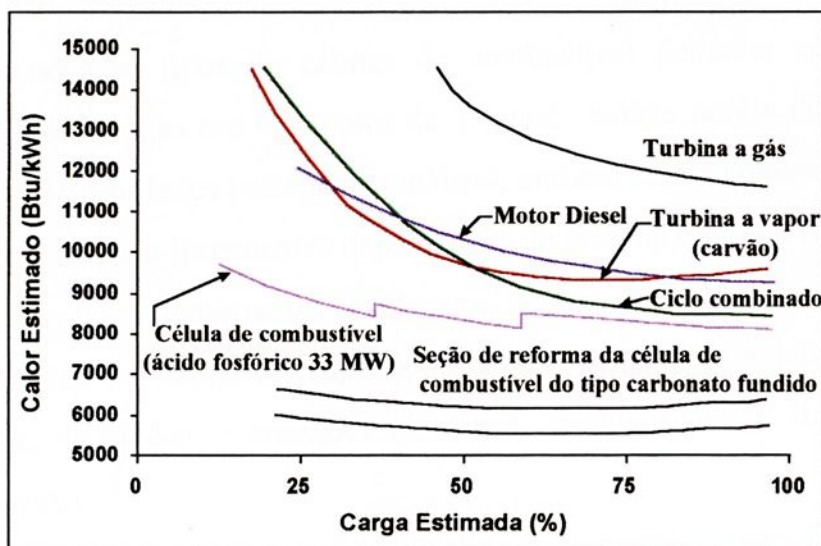


FIGURA 2.17. Calor estimado em função da porcentagem de carga estimada para diferentes tecnologias de geração de energia [Thorogood, 1995].

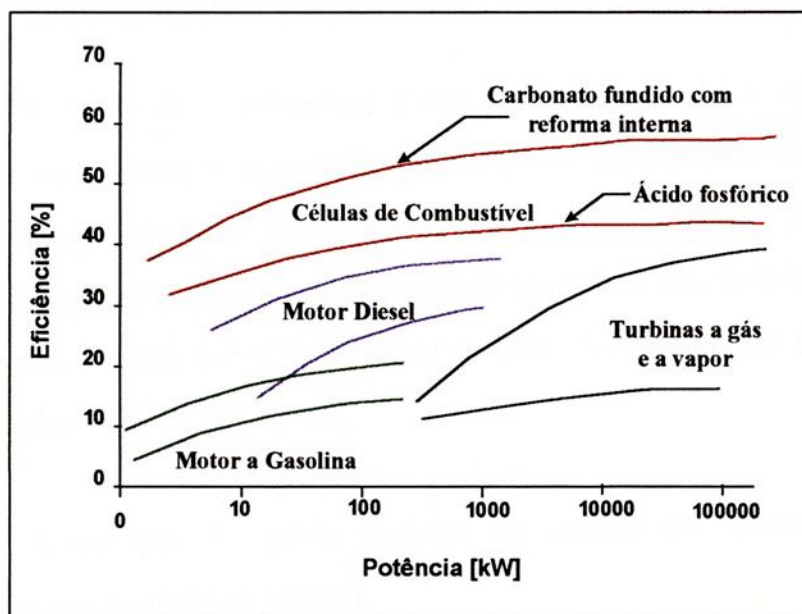


FIGURA 2.18. Eficiência do ciclo simples para diferentes tecnologias como função da potência elétrica de saída [Thorogood, 1995].

CAPÍTULO 3 - TERMODINÂMICA E ELETROQUÍMICA DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

3.1 INTRODUÇÃO

Todos os tipos de células de combustível possuem características comuns relacionadas aos Princípios da Termodinâmica, porém diferem-se em relação a eletroquímica (cinética e catálise), embora sejam governadas por leis similares e estejam fortemente dependentes do sistema químico envolvido.

As mais importantes vantagens destes sistemas são a eficiência termodinâmica, o tempo de resposta ou partida, emissões (incluindo emissões químicas, de ruídos e emissões térmicas), modularidade e flexibilidade a combustíveis.

Este capítulo tem por finalidade apresentar os Princípios da Termodinâmica e Eletroquímica aplicados para análise de células de combustível.

3.1.1 O TRABALHO ELÉTRICO

A célula de combustível é um dispositivo onde a única forma de trabalho no sistema é o trabalho elétrico. Considerando-se um processo quase-estático para esse sistema e sendo ε a diferença de potencial entre eletrodos (que no Sistema Internacional de unidades, S.I., é dada em volts, V), i a corrente elétrica (no S.I., dado em ampére, A) e t o tempo (s), tem-se que (Van Wylen *et al.*, 1995):

$$\delta W = - \varepsilon \cdot i \cdot dt \quad (3.1)$$

A equação 3.1 pode também ser escrita em termos de potência (trabalho por unidade de tempo):

$$\frac{\delta W}{dt} = - \varepsilon \cdot i \quad (3.2)$$

FIGURA 3.1. Esquema de uma célula de combustível (Van Wylen, 1995)

3.2. A CÉLULA DE COMBUSTÍVEL IDEAL

O objetivo em realizar a análise em uma célula de combustível considerando todo processo como ideal é obter a quantidade máxima de alguns parâmetros relacionados a este dispositivo. Por exemplo: a máxima energia que poderá ser extraída de uma quantidade determinada de combustível em um processo reversível ou o máximo potencial que poderá ser obtido a partir de uma reação química irreversível. Assume-se também que, as velocidades das reações diretas que ocorrem em uma célula de combustível, em superfícies catalíticas apropriadas, são suficientemente altas para impedir a interferência de qualquer outro processo eletroquímico.

3.2.1 TERMODINÂMICA DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

O estudo da aplicação dos Princípios da Termodinâmica em células de combustível envolve o conceito de sistemas reagentes.

Como mencionado anteriormente, a célula de combustível é um dispositivo que converte a energia química de um combustível em eletricidade, em um processo que, a princípio, é considerado isotérmico. A Figura 3.1 mostra o esquema de uma célula de combustível destacando-se a produção de trabalho elétrico e a transferência de calor (Wark Jr., 1995).

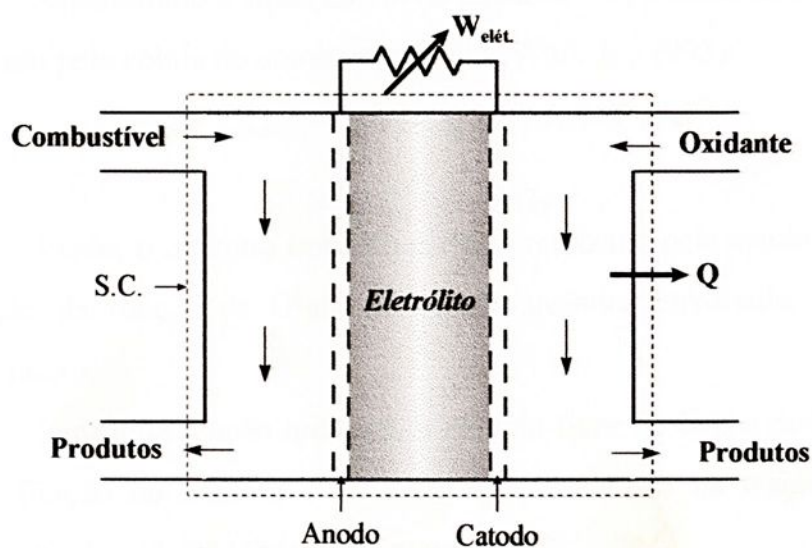


FIGURA 3.1. Esquema de uma célula de combustível [Wark Jr., 1995].

Desprezando os efeitos relacionados as energias cinética e potencial, a Primeira Lei da Termodinâmica aplicada ao volume de controle ilustrado na Figura 3.1, é dada por (Appleby, 1993):

$$Q - W_{\text{elet.}} = \Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reag}} \quad (3.3)$$

sendo Q o calor transferido do dispositivo, W o trabalho (que, no caso da célula de combustível, é o trabalho elétrico) e ΔH a variação da entalpia da reação.

Uma expressão geral para H , para qualquer fase de um sistema com vários componentes, pode ser escrita como sendo (Wark Jr., 1995):

$$H = \sum N_i \bar{h}_i \quad (3.4)$$

sendo: N_i o número de mol's do componente i na mistura por unidade de tempo e $\bar{h}_i$ a entalpia molar de cada componente. Então a equação 3.3 pode ser re-escrita como:

$$Q - W_{\text{elet.}} = \sum_{\text{prod}} N_i \bar{h}_i - \sum_{\text{reag}} N_i \bar{h}_i \quad (3.5)$$

A máxima energia disponível no sistema pode ser descrita pela variação da entalpia e entropia (ΔH e ΔS). Esta será obtida considerando o processo internamente reversível na célula de combustível. Para um processo reversível e isotérmico, tem-se que:

$$Q = T \cdot \Delta S \quad (3.6)$$

Substituindo a equação 3.6 na equação 3.3, o máximo trabalho elétrico realizado pela célula de combustível será (Wark Jr., 1995):

$$-W_{\text{elet.max.}} = \Delta H - Q = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.7)$$

$$W_{\text{elet.max.}} = -\Delta G_T \quad (3.8)$$

Então, o máximo trabalho elétrico realizado pela célula é medido pela variação da função de Gibbs da reação química envolvida, a determinada temperatura.

Para uma reação química, a energia livre de Gibbs pode ser expressa como função do número n de elétrons transferidos na reação, por mol de combustível oxidado. Ou seja (Kettani, 1970):

$$\Delta G = -n F_n \varepsilon \quad (3.9)$$

sendo: F_n o número de Coulombs por mol de elétrons transferidos, também chamado de constante de Faraday, e seu valor é igual a:

$$F_n = N_A \cdot e = 96.485,309 \text{ C/mol}, \quad (3.10)$$

N_A é o número de Avogadro e equivale a $6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, e é a carga eletrônica e equivale a $1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$.

A exergia total de um fluxo consistindo de n_i componentes, na ausência de efeitos magnéticos, elétricos e nucleares, em geral é dada por (Utigkar *et al.*, 1995):

$$EX_{TOT} = EX_c + EX_p + EX_{TM} + EX_{ch} \quad (3.11)$$

sendo:

$$EX_c = \text{exergia cinética} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot c_0^2 \quad (3.12)$$

$$EX_p = \text{exergia potencial} = m \cdot g \cdot z_0 \quad (3.13)$$

$$EX_{TM} = \text{exergia termomecânica} = \sum_{i=1}^n N_i (\bar{h}_i - \bar{h}_i^0) - T_0 \sum_{i=1}^n N_i (\bar{s}_i - \bar{s}_i^0) \quad (3.14)$$

$$EX_{ch} = \text{exergia química} = \sum_{i=1}^n x_i EX_{ch,i}^0 + m R T_0 \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (3.15)$$

Sendo: m , o fluxo mássico; c_0 , a velocidade relacionada ao estado de referência, g , a aceleração da gravidade, z_0 , a cota de referência, x_i , a fração molar de cada componente na mistura ($x_i = n_i/n_{total}$), $EX_{ch,i}^0$, a exergia química padrão de cada componente e R , a constante universal dos gases ($R = 8,315 \text{ J/mol.K}$).

Desprezando-se as variações nas exergias cinética e potencial, a exergia total de um fluxo pode ser escrita como (Utigkar *et al.*, 1995):

$$EX_{TOT} = \sum_{i=1}^n N_i (\bar{h}_i - \bar{h}_i^0) - T_0 \sum_{i=1}^n N_i (\bar{s}_i - \bar{s}_i^0) + \sum_{i=1}^n x_i EX_{ch,i}^0 + m R T_0 \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (3.16)$$

3.2.2 ELETROQUÍMICA DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

A aplicação dos conceitos eletroquímicos em uma célula de combustível envolve o entendimento em relação ao mecanismo, equilíbrio e velocidade das reações, além da aplicação dos Princípios da Termodinâmica. Os dispositivos que convertem energia eletroquímica utilizam principalmente a energia química de combustíveis, e normalmente apresentam maior eficiência que máquinas térmicas. Muitos dos combustíveis utilizados são orgânicos, devido a facilidade em obtê-los (Appleby, 1994).

3.2.2.1. Potencial do Eletrodo: Relação de Nernst

Combinando a Primeira e a Segunda Leis da Termodinâmica, obtém-se (Wylen *et al.*, 1995):

$$dH = T dS + V dP \quad (3.17)$$

sendo V o volume.

Por outro lado, a equação da função de Gibbs, fornece:

$$G = H - T.S \quad (3.18)$$

Derivando a equação 3.18, considerando a temperatura constante:

$$dG = dH - T.dS \quad (3.19)$$

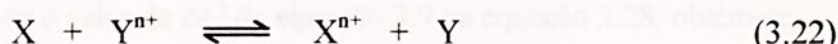
A combinação entre as equações 3.17 e 3.19, conduz a $dG = V.dP$, após a integração, tem-se:

$$\Delta G = G - G_0 = \int_{P^0}^{P_r} V dP \quad (3.20)$$

Para um gás perfeito, $PV = RT$, onde $R = n_i.R$ com n_i sendo o número de mol's do componente i e R , a constante universal dos gases. Então:

$$\Delta G = \int_{P^0}^P RT \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (3.21)$$

Considerando a seguinte equação de equilíbrio eletroquímica:



Pode-se escrever que:

$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 \quad (3.23)$$

sendo ΔG_1 e ΔG_2 as variações de energia livre para os produtos da reação direta e para os reagentes, respectivamente. Logo, para a reação representada pela equação 3.22, tem-se (Kettani, 1970):

$$\Delta G_1 = RT \ln(P_{X^{n+}}) - RT \ln(P_{X^{n+}}^0) + RT \ln(P_Y) - RT \ln(P_Y^0) \quad (3.24)$$

e

$$\Delta G_2 = RT \ln(P_X) - RT \ln(P_X^0) + RT \ln(P_{Y^{n+}}) - RT \ln(P_{Y^{n+}}^0) \quad (3.25)$$

Assim, rearranjando:

$$\Delta G = RT \ln\left(\frac{P_{X^{n+}} P_Y}{P_X P_{Y^{n+}}}\right) - RT \ln\left(\frac{P_{X^{n+}}^0 P_Y^0}{P_X^0 P_{Y^{n+}}^0}\right) \quad (3.26)$$

Assumindo que o gás não é perfeito, a equação 3.26 é válida somente se a pressão é multiplicada por um coeficiente chamado *coeficiente de fugacidade* ϕ , tal que $f = \phi P$, sendo f a *fugacidade* (Wark Jr, 1995). A atividade a de um composto químico é definida como a razão da fugacidade do produto em relação a fugacidade padrão deste, f_0 . Então:

$$a = \frac{f}{f_0} \quad (3.27)$$

Substituindo o valor de a dado pela equação 3.27 em 3.26, resulta (Kettani, 1970):

$$\Delta G = \Delta G_0 - RT \ln\left(\frac{a_{X^{n+}} a_Y}{a_X a_{Y^{n+}}}\right) \quad (3.28)$$

sendo ΔG_0 dado pela equação (Bonnefille & Robert, 1976):

$$\Delta G_{0,T} = -RT \ln K_0 \quad (3.29)$$

onde K_0 é a constante de equilíbrio da reação.

Substituindo-se o valor de ΔG da equação 3.9 na equação 3.28, obtém-se:

$$-nF_n \varepsilon = -nF_n \varepsilon_0 - RT \operatorname{Ln} \left(\frac{a_{X^{n+}} a_Y}{a_X a_{Y^{n+}}} \right) \quad (3.30)$$

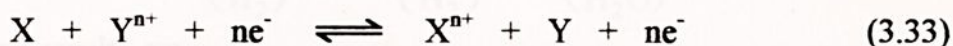
ou

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF_n} \operatorname{Ln} \left(\frac{a_{X^{n+}} a_Y}{a_X a_{Y^{n+}}} \right) \quad (3.31)$$

A equação 3.31 é conhecida como *equação de Nernst*. ε_0 é chamado de potencial padrão da célula que se comporta uniformemente quando todas as perdas são desprezadas. Seu valor pode ser obtido a partir da equação 3.29. Ou seja:

$$\varepsilon_0 = \frac{RT}{nF_n} \operatorname{Ln} K_0 \quad (3.32)$$

A relação 3.32 representa o máximo potencial teórico que pode ser atingido pela célula de combustível. Como será visto posteriormente, ε_0 é maior que a voltagem real de saída da célula; isto ocorre devido a existência de perdas na célula de combustível. Para ter uma base de comparação entre os diferentes materiais na célula, é necessário definir um potencial padrão para um único eletrodo em vez de para toda célula. Note que a reação 3.22 pode ser escrita (Kettani, 1970):



Esta reação pode ser considerada como a soma das reações parciais:



e



Define-se V_{0X} como o potencial padrão do elemento X e V_{0Y} como o potencial padrão do elemento Y; então para o potencial padrão total da célula:

$$V_0 = V_{0Y} - V_{0X} \quad (3.36)$$

E, similarmente:

$$V = V_Y - V_X \quad (3.37)$$

3.2.2.2. Potencial Reversível Padrão da Célula

Nesta seção são apresentadas as fórmulas para o potencial reversível dos tipos mais comuns de células de combustível. Como oxidante, oxigênio do ar é utilizado. Utilizando hidrogênio como combustível, tem-se:

a) Célula de Combustível do tipo Ácido Fosfórico (PAFC):

Considere as reações químicas parciais, representadas pelas equações 2.4 e 2.5, que ocorrem no anodo e catodo da PAFC. O potencial de equilíbrio nos eletrodos e o potencial reversível padrão (e.m.f.) da célula pode ser escrito como (Barendrecht, 1993):

$$\text{An} \quad E\left(\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}\right) = E^0\left(\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}\right) + \frac{RT}{2F} \text{Ln}\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]}\right) \quad (3.38)$$

$$\text{Ca} \quad E\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right) = E^0\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right) + \frac{RT}{2F} \text{Ln}\left(\frac{[\text{O}_2]^{1/2}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}]}\right) \quad (3.39)$$

$$\text{e.m.f.} \quad \varepsilon\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2}\right) = -E\left(\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}\right) + E\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right) \quad (3.40)$$

Que resulta em:

$$\text{e.m.f.} \quad \varepsilon\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2}\right) = \varepsilon_0\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2}\right) + \frac{RT}{2F} \text{Ln}\left(\frac{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}]}\right) \quad (3.41)$$

Ou seja, para $[\text{H}^+]_{\text{Ca}} = [\text{H}^+]_{\text{An}}$ e $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{Ca}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{An}} = [\text{H}_2\text{O}]$.

b) Célula de Combustível do tipo Carbonato Fundido (MCFC):

Considere as reações químicas parciais, representadas pelas equações 2.11 e 2.10, que ocorrem no anodo e catodo da MCFC. O potencial de

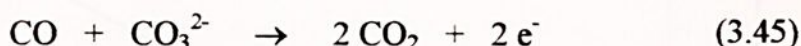
equilíbrio nos eletrodos e o potencial reversível padrão (e.m.f.) da célula pode ser escrito a partir de (Barendrecht, 1993):

$$\text{An} \quad E\left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}\right) = E^0\left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2]}{[\text{H}_2][\text{CO}_3^{2-}]}\right) \quad (3.42)$$

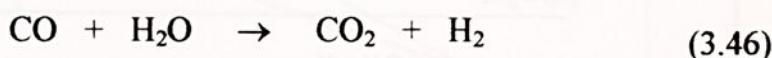
$$\text{Ca} \quad E\left(\frac{\text{O}_2}{\text{CO}_3^{2-}}\right) = E^0\left(\frac{\text{O}_2}{\text{CO}_3^{2-}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{O}_2]^{1/2}[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_3^{2-}]}\right) \quad (3.43)$$

$$\text{e.m.f.} \quad \varepsilon\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2}\right) = \varepsilon_0\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}]}\right) \quad (3.44)$$

Considerando monóxido de carbono (CO) como combustível, tem-se a seguinte reação anódica:



Se a reação de simples troca:



é uma reação de velocidade relativamente lenta; a reação catódica será a reação representada pela equação 2.10. Então:

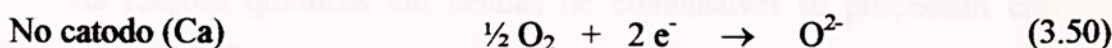
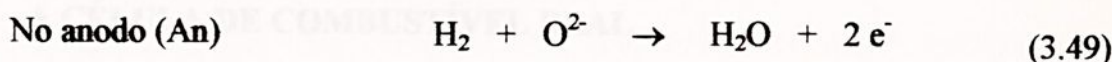
$$\text{An} \quad E\left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}\right) = E^0\left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}][\text{CO}_3^{2-}]}\right) \quad (3.47)$$

A equação para o potencial no catodo é dada pela equação 3.43.

$$\text{e.m.f.} \quad \varepsilon\left(\frac{\text{O}_2}{\text{CO}}\right) = \varepsilon_0\left(\frac{\text{O}_2}{\text{CO}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{CO}][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{CO}_2]}\right) \quad (3.48)$$

c) Célula de Combustível do tipo Óxido Sólido:

Considere as seguintes reações químicas parciais:



O potencial de equilíbrio nos eletrodos e o potencial reversível padrão (e.m.f.) da célula pode ser escrito como (Barendrecht, 1993):

$$\text{An} \quad E\left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}\right) = E^0\left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{O}^{2-}]}\right) \quad (3.51)$$

$$\text{Ca} \quad E\left(\frac{\text{O}_2}{\text{O}^{2-}}\right) = E^0\left(\frac{\text{O}_2}{\text{O}^{2-}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{O}^{2-}]}\right) \quad (3.52)$$

$$\text{e.m.f.} \quad \varepsilon\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2}\right) = \varepsilon_0\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}]}\right) \quad (3.53)$$

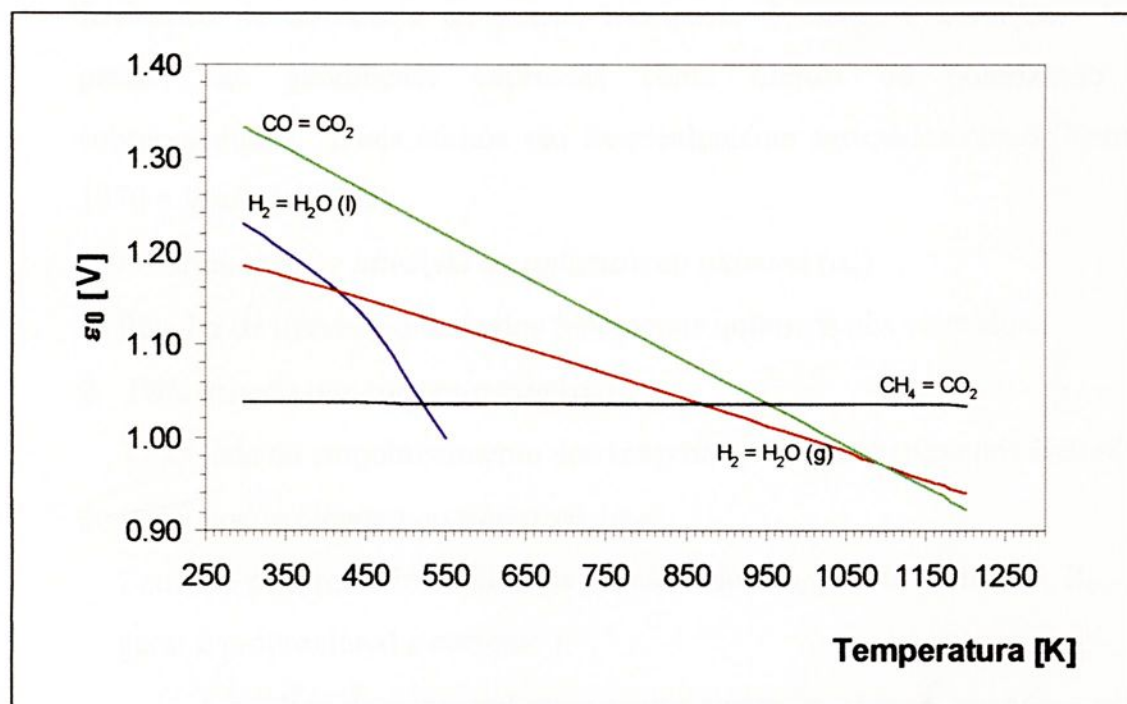


FIGURA 3.2. Potencial reversível padrão para as mais importantes reações de uma célula de combustível.

O gráfico representado pela Figura 3.2 mostra que quanto maior a temperatura, menor será o potencial reversível padrão. Deve-se notar, também que, este potencial é intrínseco a reação química considerada.

3.3 A CÉLULA DE COMBUSTÍVEL REAL

As reações químicas em células de combustível se processam em várias etapas. Cada etapa consome uma certa quantidade de energia. Na superfície de um eletrodo poroso negativo (anodo), um agente redutor (o combustível) é dissociado em elétrons (que fluem através de uma carga externa

a célula) e íons (que atravessam o eletrólito). Este processo requer a transferência de elétrons, desorção dos íons e seu transporte através do eletrólito para o catodo. A redução de um agente oxidante (na maioria dos casos, o oxigênio) se processa com a adsorção da molécula do oxidante e desorção dos produtos.

Cada passo descrito acima conduz a perdas no potencial devido ao fenômeno de transporte de massa, transporte de carga e adsorção. Estas perdas são geralmente expressas como efeitos de polarização ou sobrepotenciais. Estes efeitos são frequentemente agrupados como (Kettani, 1970 e Wark Jr, 1995):

1. *Polarização por ativação ou polarização química* (α_a)

Resulta da irreversibilidade dos fenômenos químicos nos eletrodos.

2. *Polarização por concentração* (α_c)

Vinculada ao empobrecimento dos reagentes nas vizinhanças dos eletrodos.

3. *Polarização Ohmica ou Resistiva*, (α_Ω)

Causada pela resistência elétrica do eletrodo, R_{elt} , ou do eletrólito, R_e . Em geral é proporcional a corrente i .

A medida do potencial em circuito aberto, ε_0 (isto é, quando a célula de combustível não está produzindo energia elétrica e é medido o potencial em cada eletrodo); pode ser dada pela equação de Nernst, como mostrado na seção 3.2.2.1. Entretanto, quando a célula de combustível está produzindo trabalho elétrico, os valores medidos do potencial da célula são sempre menores que em circuito aberto, ou seja, há uma perda de parte da energia de Gibbs disponível.

3.3.1. ASPECTOS CINÉTICOS DOS ELETRODOS EM CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

A influência da cinética química sobre a performance de células de combustível que operam em temperaturas entre 25°C e 200°C é melhor ilustrada pela curva mostrada na Figura 3.3. Nesta figura estão destacadas 3

distintas regiões. O motivo predominante das dificuldades em se atingir altas eficiências energéticas, reside na baixa atividade eletrocatalítica da maioria dos materiais empregados para o eletrodo positivo (catodo). O eletrodo negativo mostra uma relação linear entre seu potencial e a densidade de corrente em toda faixa de variação (Srinivasan *et al.*, 1993).

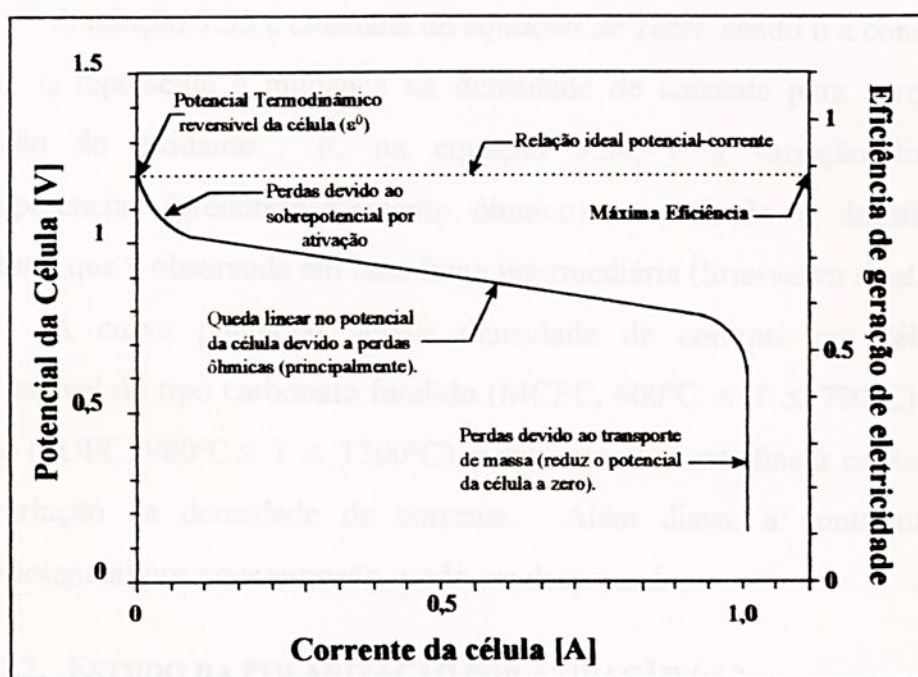


FIGURA 3.3. Curva típica do potencial da célula versus corrente para células de combustível, ilustrando regiões onde ocorrem os vários tipos de sobrepotenciais [Srinivasan *et al.*, 1993].

Observa-se na Figura 3.3 que o potencial produzido pela célula de combustível diminui quando aumenta-se a corrente da célula. No eletrodo positivo, a relação entre o seu potencial e a densidade de corrente é exponencial. Então, para baixas densidades de correntes ($< 100 \text{ mA/cm}^2$, Lee & Lalk, 1998), as perdas no potencial da célula é devido aos efeitos de polarização por ativação no eletrodo positivo, o qual possui comportamento logarítmico. Nota-se que as perdas devido a polarização ôhmica tem comportamento linear. A eficiência de uma célula de combustível é de 8% a

16% menor que o valor teórico encontrado. De zero até o valor final da região linear, o potencial da célula pode ser expresso pela relação:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - b \cdot \text{Log } i - R \cdot i \quad (3.54)$$

com:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_r + b \cdot \text{Log } i_0 \quad (3.55)$$

A relação 3.55 é chamada de *equação de Tafel*, sendo b a constante de Tafel, i_0 representa a mudança na densidade de corrente para a reação de redução do oxidante. R , na equação 3.54, é a variação linear do sobrepotencial (predominantemente ôhmico) em relação a densidade de corrente, que é observada em uma faixa intermediária (Srinivasan *et al.*, 1993).

A curva potencial versus densidade de corrente em células de combustível do tipo carbonato fundido (MCFC, $600^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$) e óxido sólido (SOFC, $980^\circ\text{C} \leq T \leq 1200^\circ\text{C}$), é aproximadamente linear em toda faixa de variação da densidade de corrente. Além disso, a contribuição do sobrepotencial por concentração, pode ser desprezada.

3.3.2. ESTUDO DA POLARIZAÇÃO POR ATIVAÇÃO (α_a)

A polarização por ativação ou polarização química é também conhecida como sobrepotencial por ativação.

Considere a reação 3.35. Para que a oxidação de X ocorra, X deverá ser transportado e adsorvido na superfície do anodo. Este processo necessita de uma certa quantidade de energia chamada *energia de ativação*. Acredita-se que uma fração Ψ ($0 \leq \Psi \leq 1$, Ψ é também chamado de *coeficiente de transferência*) da energia livre de Gibbs, participe do processo de ativação. Ou seja:

$$E_a = \Psi \Delta G \quad (3.56)$$

$$\Psi \Delta G = -\Psi n F_n \alpha_a \quad (3.57)$$

Para X^{n+} :

$$(\Psi - 1) \Delta G = (1 - \Psi) n F_n \alpha_a \quad (3.58)$$

Portanto, as razões de reação e, conseqüentemente, as densidades de correntes j_1 e j_2 , para as reações $X \rightarrow X^{n+}$ e $X^{n+} \rightarrow X$ são, respectivamente:

$$j_1 = j_0 \exp\left(-\frac{\Psi \Delta G}{RT}\right) \quad (3.59)$$

ou

$$j_1 = j_0 \exp\left(-\frac{\Psi n F_n \alpha_a}{RT}\right) \quad (3.60)$$

e

$$j_2 = j_0 \exp\left(-\frac{(1-\Psi) n F_n \alpha_a}{RT}\right) \quad (3.61)$$

sendo j_0 a densidade de corrente de ambas direções no estado de equilíbrio. A densidade de corrente no anodo será:

$$j_{AN} = j_1 - j_2 - j_0 \quad (3.62)$$

Combinando as equações 3.60, 3.61 e 3.62 e resolvendo para α_a , tem-se:

$$\alpha_a = \left(\frac{RT}{\Psi n F_n}\right) \left[-\ln j_0 + \ln(j_{AN} + j_0) - \ln\left(1 + j_0 \exp\left(\frac{n F_n \alpha_a}{RT}\right)\right) \right] \quad (3.63)$$

O terceiro termo dentro do colchete pode ser desprezado para quase todos valores de j_{AN} . Portanto a equação 3.63 pode ser escrita de maneira simplificada, resultando na equação de Tafel.

$$\alpha_a = a + b \ln(j_{AN} + j_0) \quad (3.64)$$

sendo:

$$a = -\left(\frac{RT}{n F_n \Psi}\right) \ln j_0 \quad (3.65)$$

$$b = \frac{RT}{n F_n \Psi} \quad (3.66)$$

A equação de Tafel mostra que a polarização por ativação tem comportamento logaritmico. A equação 3.64 mostra que grandes valores de j_0 conduz a baixas polarizações e vice-versa.

Para eliminar os efeitos da polarização por ativação é necessário maximizar a área da interface combustível/eletrodo/eletrolito. Para este propósito, materiais catalíticos estão sendo pesquisados e usados como materiais para eletrodos gas-difusores.

3.3.3. ESTUDO DA POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO (α_c)

A polarização por concentração é também conhecida como sobrepotencial, sobretensão ou sobrevoltagem por concentração.

A transferência de íons em um eletrólito ocorre de três modos:

- 1) *Migração*: em qualquer instante, os elétrons que circulam na carga externa a célula, correspondem aos íons que atravessam o eletrólito;
- 2) *Convecção*: os íons atravessam o eletrólito pela influência de fatores físicos tais como gradientes de temperatura, agitação mecânica, etc.
- 3) *Difusão*: a existência desta propriedade é devida ao fenômeno de Hittorf (explicado abaixo).

Considere um sistema eletrodos/eletrólito. Os íons que atravessam o eletrólito são oxidados no eletrodo e saem do sistema, seja em forma gasosa ou depósito sobre o outro eletrodo. Hittorf observou que próximo aos eletrodos, a concentração das espécies reativas é menor que no centro da solução. Portanto, existe um gradiente de concentração que provoca um movimento dos meios mais concentradas aos menos concentrados.

Admitindo-se que o fenômeno de difusão é o preponderante. Seja uma espécie iônica, de eletrovalência ω . A concentração desta espécie no centro do eletrólito será C_{espEl} enquanto que próximo ao eletrodo é C_{el} . Assumindo-se que δ é a espessura equivalente da camada de difusão na superfície do eletrodo, a Lei de Fick da difusão é dada por:

$$\dot{n} = -\mathcal{D} \nabla C \quad (3.67)$$

sendo: $\dot{n}$ a taxa de transferência de massa, $\mathcal{D}$ o coeficiente de difusão e C a concentração dos íons. Depois da integração:

$$\dot{n} = \mathcal{D} (C_{espEl} - C_{el}) / \delta \quad (3.68)$$

A taxa de transferência de massa pode ser expressa como função da densidade de corrente pela relação:

$$\dot{n} = j / nF_n \quad (3.69)$$

Inserindo a equação 3.69 em 3.68, tem-se:

$$j = nF_n \mathcal{D} (C_{espEl} - C_{el}) / \delta \quad (3.70)$$

Enquanto j aumenta, o valor de C_{el} diminui segundo a equação 3.70.

Um dos limites da densidade de corrente é dado quando $C_{el} = 0$. Neste caso j assume um valor j_1 . Então:

$$j_1 = nF_n \mathcal{D} C_{espEl} / \delta \quad (3.71)$$

e, consequentemente,

$$(j/j_1) = 1 - (C_{el}/C_{espEl}) \quad (3.72)$$

Isto demonstra que a polarização por concentração pode ser dada por:

$$\alpha_c = \frac{RT}{nF_n} \ln \left(\frac{C_{el}}{C_{espEl}} \right) \quad (3.73)$$

ou

$$\alpha_c = \frac{RT}{nF_n} \ln \left(1 - \frac{j}{j_1} \right) \quad (3.74)$$

Para diminuir o efeito da polarização por concentração tem-se que aumentar o limite da densidade de corrente. Isto pode ser obtido aumentando-se a temperatura de operação. Esta tende a acelerar a razão de difusão e o transporte de íons.

3.3.4. ESTUDO DA POLARIZAÇÃO OHMICA OU RESISTIVA (α_Ω)

O estudo da polarização ohmica ou resistiva considera os efeitos que ocorrem no eletrólito. Quando elétrons movem-se em um circuito externo a célula, deve-se ter um movimento (no eletrólito) associado de íons. Como os materiais utilizados em uma célula de combustível não são perfeitos condutores, haverá perdas internas do potencial da célula. A Lei de Ohm, neste caso, é (Bonnefille & Robert, 1976):

$$\alpha_\Omega = \mathcal{R}i \quad (3.75)$$

sendo: $\mathcal{R}$ a resistência do eletrólito, que pode ser expressa em termos do comprimento equivalente (ℓ_{eq}) entre dois eletrodos, da área geométrica A e da condutividade específica do eletrólito σ . Logo (Bonnefille & Robert, 1976):

$$\alpha_{\Omega} = \frac{i}{A} \cdot \frac{\ell_{eq}}{\sigma} \quad (3.76)$$

ou

$$\alpha_{\Omega} = j \cdot \frac{\ell_{eq}}{\sigma} \quad (3.77)$$

A equação 3.77 mostra que para um dado arranjo geométrico, quando σ aumenta, α_{Ω} diminui. Para reduzir o efeito da polarização ohmica é necessário aumentar a condutividade específica (a um máximo) dos elementos que compõe a célula. Isto pode ser feito pela escolha de um bom design, isto é, mínimo volume e máxima potência.

Em adição a polarização ohmica que resulta da resistência do eletrólito, haverá a polarização ohmica provocada por um aumento ou diminuição da concentração do eletrólito próximo ao eletrodo devido a formação ou desorção dos íons. Uma vez que a escolha do eletrólito será correspondente a uma condutividade específica máxima, um aumento ou decréscimo da concentração do eletrólito próximo aos eletrodos resultará em um menor valor de σ (Bonnefille & Robert, 1976).

3.3.5 POTENCIAL PRODUZIDO PELA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

O potencial ou tensão final produzida por uma célula de combustível é igual a diferença entre o potencial reversível e a soma de todos os efeitos das polarizações. Os sobrepotenciais de ativação e concentração surgem diretamente sobre o eletrodo, enquanto que o sobrepotencial resistivo pode ocorrer tanto nos eletrodos como no eletrólito. Portanto (Kettani, 1970):

$$\varepsilon_{saida} = \varepsilon_0 - \sum \text{polarizações} \quad (3.78)$$

ou seja:

$$\varepsilon_{saida} = \varepsilon_0 + \left(\frac{RT}{n F_n \Psi} \right) \text{Ln } j_0 - \frac{RT}{n F_n \Psi} \text{Ln}(j_{AN} + j_0) - \frac{RT}{n F_n} \text{Ln} \left(1 - \frac{j}{j_1} \right) - j \cdot \frac{\ell_{eq}}{\sigma} \quad (3.79)$$

Nota-se que a polarização por ativação é predominante em baixas densidades de corrente enquanto que a polarização por concentração torna-se predominante em maiores densidades de corrente. A equação 3.79 mostra que o potencial produzido pela célula é afetado por vários fatores, entre eles a temperatura, pressão e concentração do eletrólito.

3.3.6 EFICIÊNCIA DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

A tensão real de uma célula de combustível utilizada na avaliação das eficiências intrínsecas a esta, varia de acordo com a composição dos fluxos de combustível e oxidante no anodo e catodo, respectivamente, em condições de operação conhecidas. A *eficiência da célula de combustível* (η_{FC}) descreve a conversão da energia química do combustível no anodo em eletricidade (cc) e é definida como (Mugerwa & Blomen, 1993):

$$\eta_{FC} = \eta_E \cdot \eta_H \quad (3.80)$$

sendo η_H , a eficiência calorífica e η_E a eficiência eletroquímica.

A eficiência calorífica (η_H) que pode ser definida como:

$$\eta_H = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_c} = \frac{PCI_{H_2,T} \Gamma_{H_2}}{\sum PCI_{i,T} \Gamma_i} \quad (3.81)$$

sendo: $\sum PCI_{i,T}$ o somatório do poder calorífico inferior do componente i da mistura combustível gasosa em uma determinada temperatura T , Γ_i a fração molar disponível do componente i da mistura e $PCI_{H_2,T}$, o poder calorífico inferior do hidrogênio em uma determinada temperatura. Nota-se que, se uma célula de combustível utiliza H_2 puro como combustível, η_H será igual a 1 e η_{FC} será igual a η_E .

A eficiência eletroquímica (η_E), é dada por:

$$\eta_E = \eta_{Td} \cdot \eta_V \cdot \eta_i \quad (3.82)$$

sendo: η_{Td} a eficiência termodinâmica do dispositivo, η_V , a eficiência de potencial e η_i a eficiência de corrente.

Então (Mugerwa & Blomen, 1993):

$$\eta_{FC} = \eta_{Td} \cdot \eta_v \cdot \eta_i \cdot \eta_H \quad (3.83)$$

A eficiência de Primeira Lei de um dispositivo (η_I) é usualmente definida como a energia útil produzida dividido pela energia requerida na entrada. Para uma célula de combustível, a energia produzida por mol de combustível é $W_{\text{elet.}}$, enquanto que a energia requerida é a entalpia de reação ($\Delta \bar{h}_R$) liberada pela reação química completa. A eficiência termodinâmica ideal ou eficiência de Primeira Lei, $\eta_{Td,i}$, de uma célula de combustível operando a temperatura T , será (Wark Jr., 1995):

$$\eta_{Td,i} = \frac{\bar{W}_{\text{elet. max.}}}{\Delta \bar{h}_R} = \frac{\Delta \bar{g}_R}{\Delta \bar{h}_R} \quad (3.84)$$

sendo que todos estão em base molar. A equação da eficiência de Primeira Lei pode também ser escrita como (Wark Jr., 1995):

$$\eta_{Td,i} = 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T \Delta \bar{s}_R}{\Delta \bar{h}_R} = 1 - \frac{Q_{\text{rev}}}{\Delta H} \quad (3.85)$$

Para uma reação química exotérmica (maioria dos casos da célula de combustível), o termo ΔH é negativo. Se a variação da entropia (ΔS) for positiva, $\Delta \bar{g}_{R,T} > \Delta \bar{h}_{R,T}$ e $\eta_{Td,i} > 1,0$. Como a definição da eficiência de Primeira Lei é arbitrária, um valor maior que 100% não tem muito significado. Neste caso, não há a violação da Primeira Lei porque a energia produzida $W_{\text{elet.}}$ é igual a soma a energia liberada internamente, ΔH , e calor, Q .

A equação 3.85 fornece a eficiência termodinâmica ideal de uma célula de combustível, porém, deve-se levar em consideração a fração molar disponível de hidrogênio (Γ_{H_2}) para a reação. Então, a eficiência termodinâmica será (Mugerwa & Blomen, 1993):

$$\eta_{Td} = \frac{\Delta \bar{g}_r}{\Delta \bar{h}_r} = \frac{-n F_n \varepsilon_{T,P} \Gamma_{H_2}}{PCI_{H_2,T} \Gamma_{H_2}} \quad (3.86)$$

A eficiência de potencial é definida como a relação entre a tensão real da célula (ε) e a tensão da célula em circuito aberto (ε_0). Ou seja:

$$\eta_v = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (3.87)$$

Em sistemas reais operando com células de combustível, parte dos reagentes podem não participar da reação, resultando em uma incompleta conversão de reagentes em produtos. Este comportamento define a eficiência de corrente (η_i). Ou seja (Selman, 1993):

$$\eta_i = \frac{N_{\text{reag,entra}} - N_{\text{reag,sai}}}{N_{\text{reag,entra}}} \quad (3.88)$$

sendo: $N_{\text{reag,entra}}$ e $N_{\text{reag,sai}}$ o número de mol's dos reagentes na entrada e saída da célula, respectivamente.

A eficiência da célula de combustível (η_{FC}) apresentada até aqui, diz respeito apenas a seção de potência desta, não levando em consideração, por exemplo, a eficiência de conversão elétrica de corrente contínua para corrente alternada. A eficiência de conversão elétrica bruta (η_{GROSS}) para um sistema célula de combustível, desprezando-se as cargas parasitas, é definida como (Appleby, 1993):

$$\eta_{GROSS} = \eta_{FC} \cdot \eta_{PC} \quad (3.89)$$

sendo: η_{PC} , a razão entre a potência em corrente alternada e a potência em corrente contínua.

As perdas parasitas que ocorrem em uma célula de combustível são aquelas devido a algumas inevitáveis passagens do gás pelo eletrólito juntamente com perdas de tensão entre o catodo e anodo (por exemplo, condutividade eletrônica da matriz eletrolítica, entre outros). A eficiência elétrica líquida da célula, inclui as perdas parasitas, e é calculada como:

$$\eta_{NET} = \frac{\text{Potencia (ac)} - \text{Perdas parasitas}}{\text{PCI do combustivel}} \quad (3.90)$$

CAPÍTULO 4 - CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO CARBONATO FUNDIDO (MCFC)

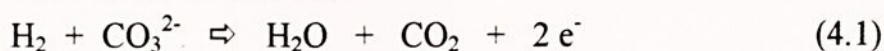
Neste capítulo são apresentados alguns conceitos referente a célula de combustível do tipo carbonato fundido (MCFC) bem como os cálculos referentes a célula.

A primeira MCFC foi demonstrada por Broers e Ketelaar na década de 1950 (Selman, 1993). O rápido desenvolvimento desta tecnologia possui alguns obstáculos, tais como a alta temperatura de operação, a corrosividade do eletrólito e a complexidade do processo que ocorre no eletrodo.

4.1. O PROCESSO QUÍMICO QUE OCORRE NA CÉLULA

O eletrólito utilizado na célula de combustível do tipo carbonato fundido é o único (até hoje) que pode ser utilizado em temperaturas de operação moderadamente altas (entre 600°C e 800°C).

A principal reação no anodo é a oxidação do hidrogênio:

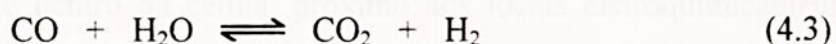


A reação global no catodo é a redução de O_2 e CO_2 :



A reação eletroquímica líquida é a oxidação do hidrogênio a água, com a transferência de 2 elétrons do anodo para o catodo. Observa-se que, uma molécula de CO_2 do fluxo de saída do anodo deve ser recirculada para o catodo.

No anodo, outros gases combustíveis, tais como CO , CH_4 , etc., são oxidados para produzir hidrogênio. Embora a oxidação eletroquímica direta do CO seja possível, esta ocorre a uma baixa velocidade se comparada com a do hidrogênio. Então, a oxidação do CO ocorre principalmente via reação de troca água-gás:



que na temperatura de operação da MCFC, o equilíbrio é rapidamente atingido sobre leito catalítico (normalmente níquel).

A reação eletroquímica direta de combustíveis orgânicos (CH_4 , CH_3OH , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, etc) tem velocidade de reação muito lenta, portanto esta reação pode ser desprezada. Logo, quando utilizam-se tais combustíveis, estes devem passar por um processo chamado de reforma a vapor.



Este processo pode ser realizado em um reformador separado (reforma externa) ou dentro da célula de combustível (reforma interna).

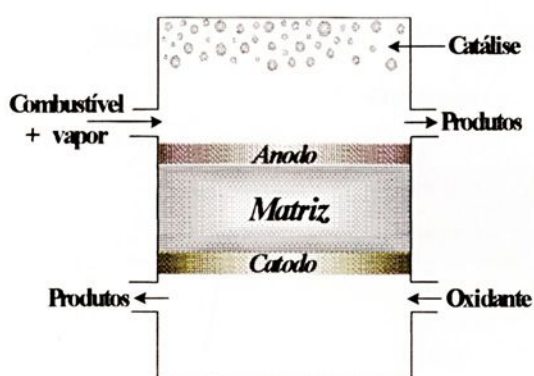
Água e dióxido de carbono são importantes componentes para o gás combustível. Água produzida pela principal reação anódica (equação 4.1), pode ser consumida na reação de reforma a vapor (equação 4.4) e na reação de troca água-gás (equação 4.3) e produzir mais hidrogênio para ser consumido na principal reação anódica (equação 4.1). Contudo, vapor também deve estar presente no gás de alimentação para evitar a deposição de carbono nos locais eletroquimicamente ativos do eletrodo.

4.2. O PROCESSO DE REFORMA INTERNA

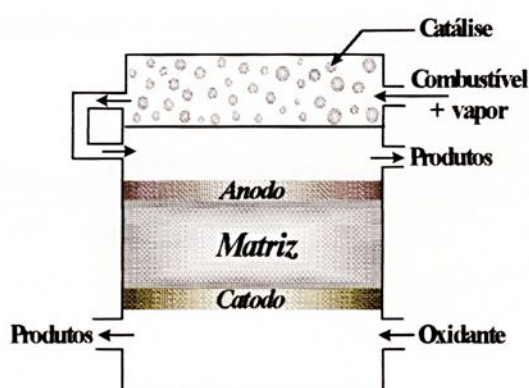
Em um sistema convencional utilizando célula de combustível, um combustível orgânico é alimentado em um processador de combustíveis onde passa por um processo de reforma a vapor para produzir uma mistura de H_2 , H_2O , CO e CO_2 . Cabe aqui salientar que a reação no processo de reforma a vapor de combustíveis orgânicos é endotérmica, portanto necessita de calor para que a reação se processe. O gás *resultante* deste processo é, então, o gás de alimentação da célula de combustível.

Já em células de combustível com reforma a vapor interna, o processo de reforma ocorre dentro da célula, próximo aos locais eletroquimicamente ativos. Este conceito é factível em células de combustível que operam em

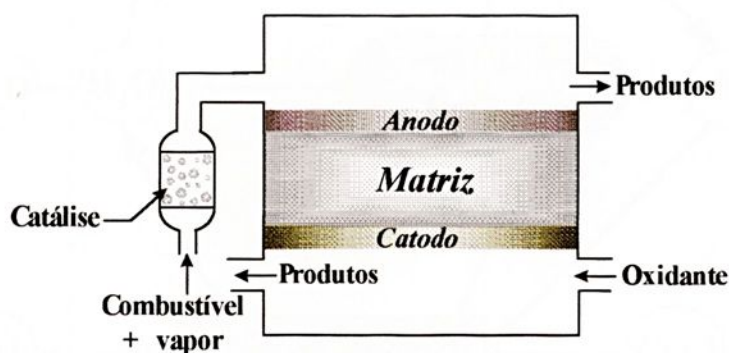
altas temperaturas devido também a reação ser sustentada pela oxidação anódica do hidrogênio, com a ajuda de um catalisador apropriado. As principais configurações de células de combustível para o processo de reforma estão ilustrados na Figura 4.1. Um esquema do conceito da reforma interna é mostrado na Figura 4.2.



Reforma Interna Direta
(Direct Internal Reforming - DIR)



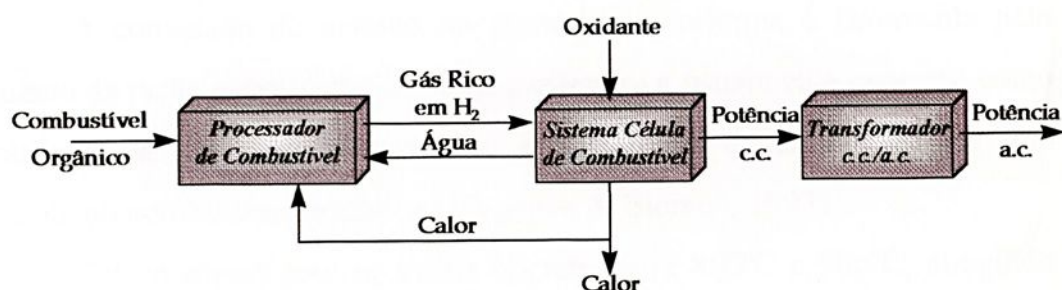
Reforma Interna Indireta
(Indirect Internal Reforming - IIR)



Reforma Externa
(External Reforming - ER)

FIGURA 4.1. Principais tipos de configurações para o processo de reforma a vapor [Selman, 1993].

Sistema Convencional empregando Célula de Combustível



Sistema empregando Célula de Combustível com Reforma Interna

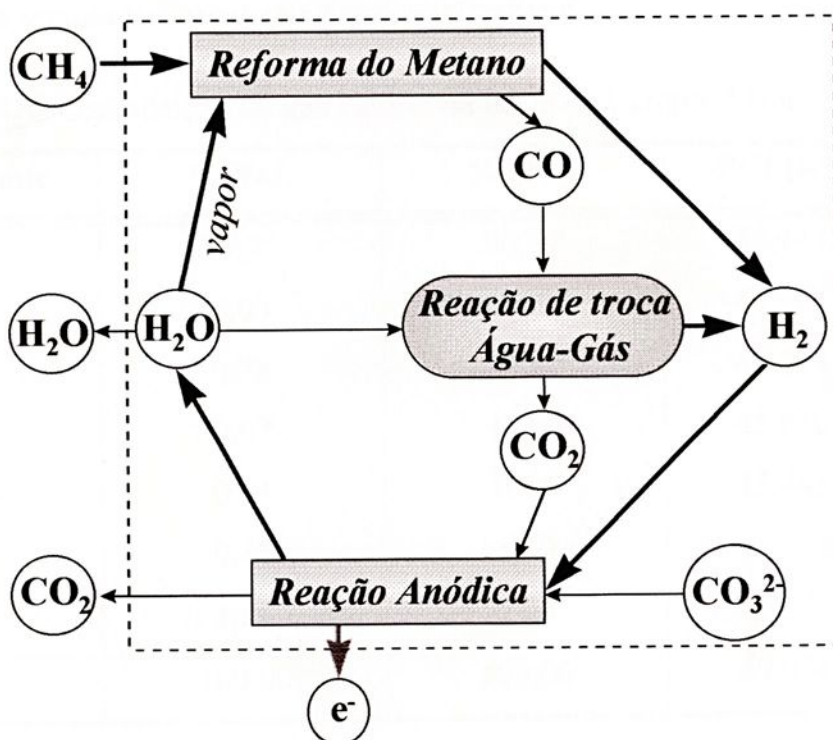
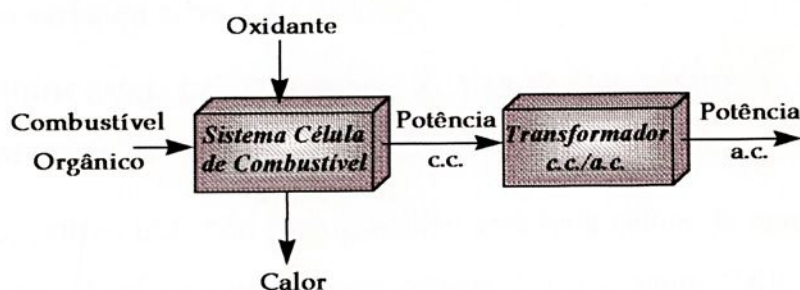


FIGURA 4.2. Esquema do conceito da reforma interna em uma célula de combustível [Selman, 1993].

4.2.1. RAZÃO VAPOR/CARBONO

A conversão do metano no processo de reforma é favorecida pelo aumento da razão vapor/carbono. Este parâmetro é usualmente expresso como a razão molar do vapor em relação a quantidade de átomos de carbono presente no combustível orgânico (Mugerwa & Blomen, 1993).

Reformadores convencionais operam entre 800°C e 900°C, atingindo conversões de aproximadamente 95% a 99% de metano, com a razão vapor/carbono variando entre 2,5 a 3,0.

4.2.2. O PROCESSO DE REFORMA A VAPOR APLICADO A ALGUNS COMBUSTÍVEIS

O dispositivo utilizado para a análise será uma célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor (DIR-MCFC). Considere as seguintes composições dos combustíveis:

TABELA 4.1. Composição do gás natural da bacia de Campos [Tuna, 1998]

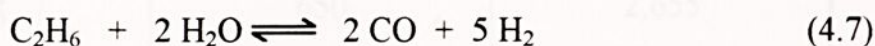
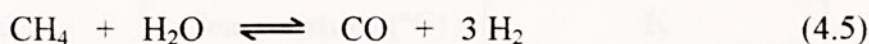
Componente	% Vol.	% Mas.	PCI [kJ/kg]
CH ₄	89,35	80,92	50.143,75
C ₂ H ₆	8,03	13,64	47.593,33
C ₃ H ₈	0,78	1,94	46.454,55
C ₄ H ₁₀	0,07	0,23	45.810,34
C ₅ H ₁₂	0,01	0,04	45.445,83
CO ₂	0,48	1,20	-
N ₂	1,28	2,03	-
Total	100,00	100,00	49.024,14

TABELA 4.2. Composição do biogás [Naumamm & Myrén, 1995].

Componente	% Vol.	% Mas.	PCI [kJ/kg]
CH ₄	60	35,29	50.143,75
CO ₂	40	64,71	-
H ₂ S	traços	traços	-
Total	100,00	100,00	17.697,79

4.2.2.1. Reforma a vapor do gás natural

Considere as seguintes reações estequiométricas de equilíbrio:



Todos os processos envolvem a reação de troca água-gás (equação 4.6). Admitindo-se que compostos contendo mais de 2 átomos de carbonos participem apenas da reação de quebra com hidrogênio (hydrocracking), tem-se para as seguintes reações estequiométricas de equilíbrio:



As constantes de equilíbrio para as reações 4.5 a 4.8, podem ser escritas como (considerando a pressão em todo processo constante, e igual a 1 atm (101,3 kPa)):

$$K_{4.5} = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2}^3}{x_{\text{CH}_4} x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.12)$$

$$K_{4.6} = \frac{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.13)$$

$$K_{4.7} = \frac{x_{\text{CO}}^2 x_{\text{H}_2}^5}{x_{\text{C}_2\text{H}_5} x_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (4.14)$$

$$K_{4.8} = \frac{1}{K_{4.5}} \quad (4.15)$$

As constantes de equilíbrio foram determinadas a partir de dados termodinâmicos (vide Anexo). Para uma faixa de temperatura entre 600°C e 700°C, os valores da constante são:

TABELA 4.3. Valores calculados da constante de equilíbrio para as reações 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8.

Equação	Temperatura (°C)	K
4.5	600	0,500
	650	2,655
	700	11,970
4.6	600	2,474
	650	1,891
	700	1,491
4.7	600	$5,272 \times 10^3$
	650	$8,668 \times 10^4$
	700	$1,075 \times 10^6$
4.8	600	2,007
	650	0,377
	700	0,084

Observa-se pelos valores de K, que as reações 4.5 e 4.7 são favorecidas termodinamicamente pelo aumento da temperatura e que na reação 4.8 (que é a reação inversa a 4.5), o valor da constante de equilíbrio vai diminuindo, destacando assim a orientação da reação.

A partir deste ponto, introduz-se o conceito da razão vapor/carbono explicado anteriormente no item 4.2.1. Pretende-se, nesta análise, verificar a

influência do aumento deste parâmetro sobre a conversão do combustível. Então, em 1 mol de gás natural, tem-se:

TABELA 4.4. Fração Molar e quantidade de átomos de carbono dos constituintes do gás natural que participam da reação de reforma.

Componente	x_i	Quantidade de átomos de carbono
CH ₄	0,8935	0,8935
C ₂ H ₆	0,0803	0,1606
Total	0,9738	1,0541
Para:		
Razão vapor/carbono	Quantidade total de átomos de carbono	Quantidade de H ₂ O a ser utilizada (mol)
2,0	1,0541	2,1082
2,5	1,0541	2,6353
3,0	1,0541	3,1623

As composições de equilíbrio podem ser calculadas, resolvendo-se um sistema de equações não-lineares formado pela constante de equilíbrio e o balanço de massa, correspondendo a cada processo de reforma a vapor. Devido a complexidade da solução analítica, foi utilizado um programa de equilíbrio químico (gazeq) que está disponível na internet (contactando pelo e-mail c.morley@dial.pipex.com ou pelo site www.c.morley.ukgateway.net/gseqmain.htm). As composições de equilíbrio das reações de reforma representadas pelas equações 4.5, 4.6 e 4.7 ocorrendo dentro da célula são mostradas na Figura 4.3.

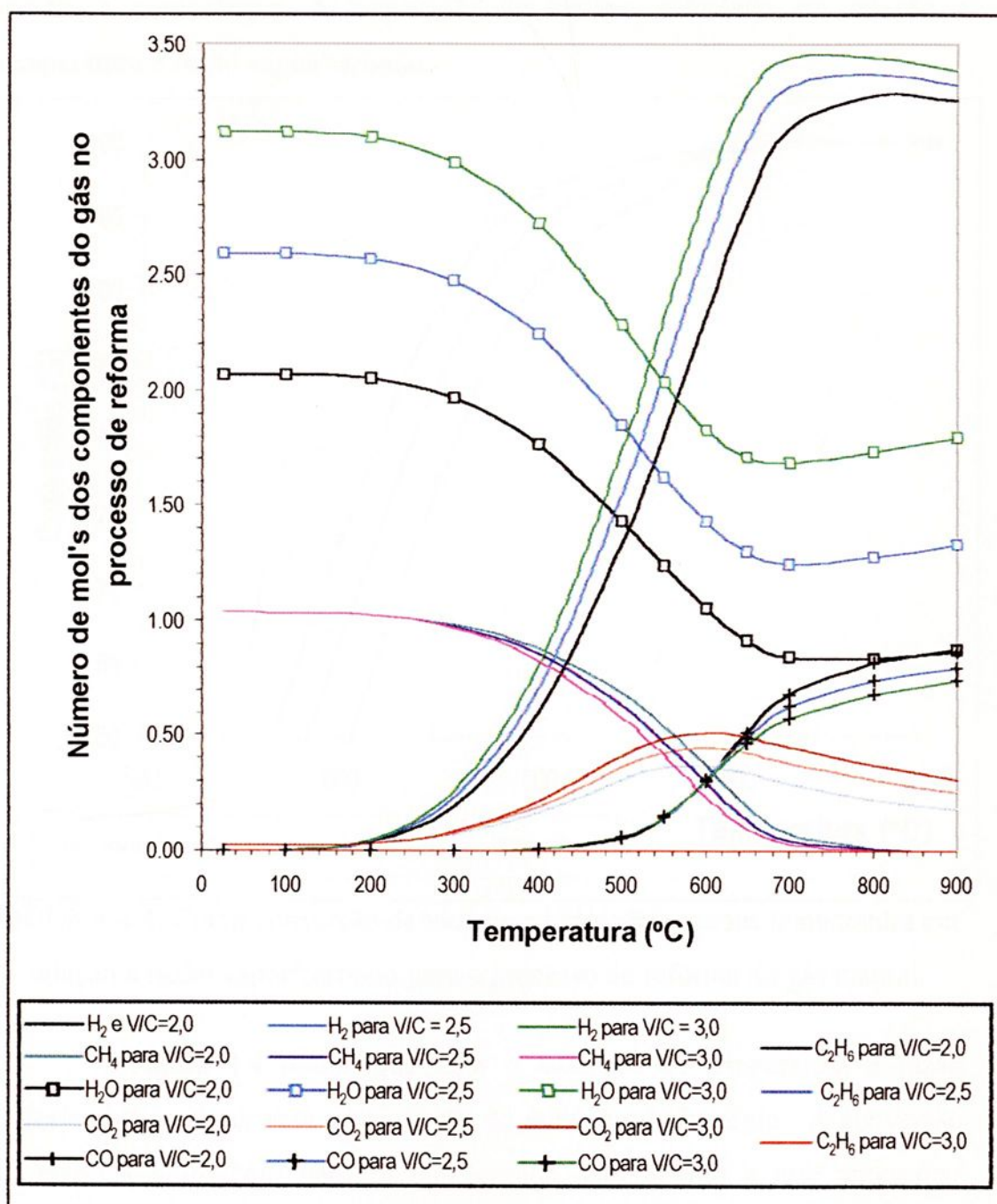


FIGURA 4.3. Curva temperatura versus número de mol's dos componentes do gás no processo de reforma em relação a razão vapor/carbono.

Os resultados obtidos e mostrados na Figura 4.3, mostram que há uma maior produção de hidrogênio a medida que a temperatura e a razão vapor/carbono aumenta. Este comportamento já era esperado devido ao aumento da constante de equilíbrio, calculada anteriormente. A Figura 4.4

mostra a porcentagem de conversão do metano calculada em relação a temperatura e razão vapor/carbono.

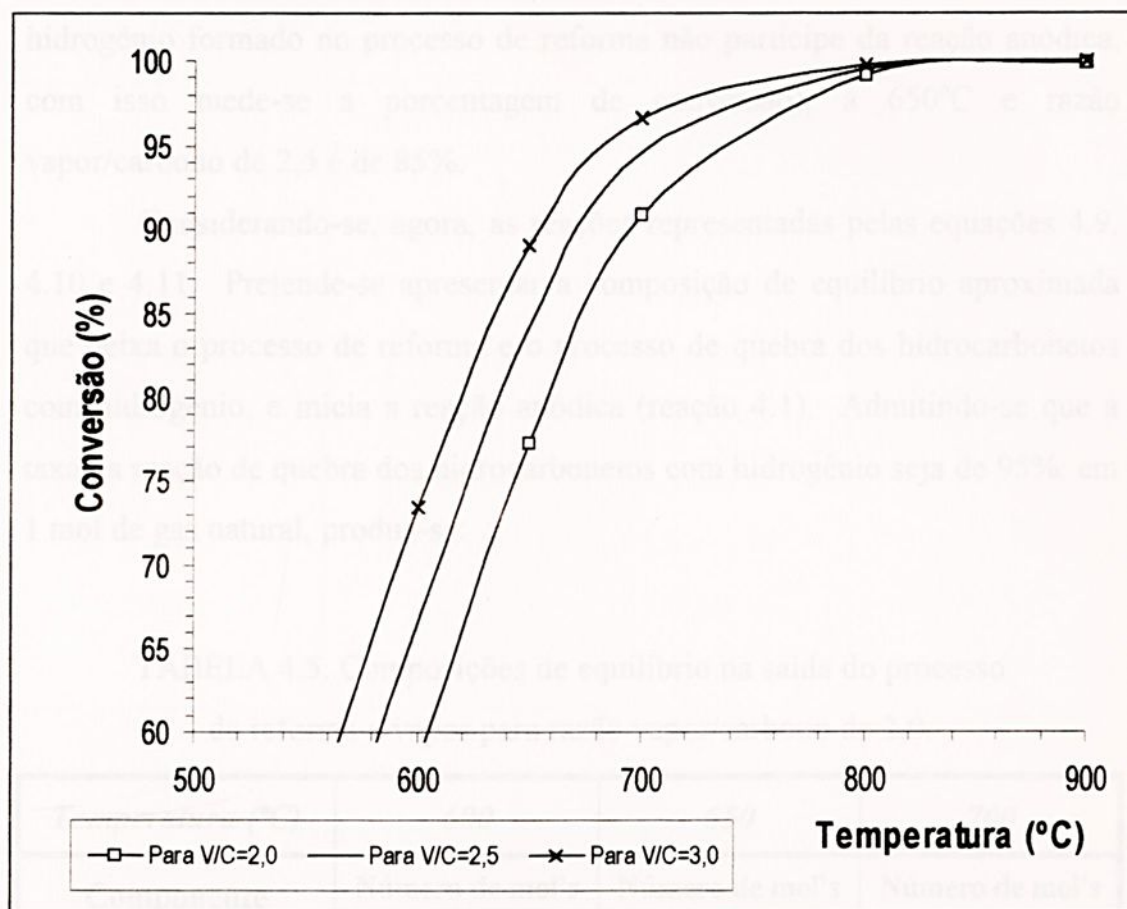


FIGURA 4.4. Curva conversão de metano a hidrogênio versus temperatura em relação a razão vapor/carbono para o processo de reforma do gás natural.

A Figura 4.4 indica que com o aumento da temperatura e razão vapor/carbono, maior será a conversão do metano a hidrogênio. A conversão do etano a hidrogênio não foi considerada aqui devido a este apresentar conversão próxima a 100% na faixa de temperatura mostrada no gráfico. Nota-se também que para a temperatura de 650°C (que está na faixa de temperatura de operação da célula de combustível em questão) a conversão do metano a hidrogênio foi de 77,3% para razão vapor/carbono de 2, 84,3% para razão vapor/carbono de 2,5 e 89,07% para razão vapor/carbono de 3,0. Estes valores estão próximos aos mencionados na literatura por pesquisadores deste dispositivo. De acordo com Selman (1993) e Appleby (1996), a conversão do

CH₄ a hidrogênio em uma célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna em circuito aberto (este cuidado é necessário para que o hidrogênio formado no processo de reforma não participe da reação anódica, com isso mede-se a porcentagem de conversão), a 650°C e razão vapor/carbono de 2,5 é de 85%.

Considerando-se, agora, as reações representadas pelas equações 4.9, 4.10 e 4.11. Pretende-se apresentar a composição de equilíbrio aproximada que deixa o processo de reforma e o processo de quebra dos hidrocarbonetos com hidrogênio, e inicia a reação anódica (reação 4.1). Admitindo-se que a taxa da reação de quebra dos hidrocarbonetos com hidrogênio seja de 95%, em 1 mol de gás natural, produz-se:

TABELA 4.5. Composições de equilíbrio na saída do processo de reforma a vapor para razão vapor/carbono de 2,0.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>600</i>	<i>650</i>	<i>700</i>
Componente	Número de mol's	Número de mol's	Número de mol's
H ₂	2,3730	2,8664	3,1928
CO	0,3146	0,5225	0,6940
CO ₂	0,3865	0,3539	0,3070
CH ₄	0,3832	0,2079	0,0830
H ₂ O	1,0810	0,9383	0,8610
C ₃ H ₈	3,900 x 10 ⁻⁴	3,900 x 10 ⁻⁴	3,900 x 10 ⁻⁴
C ₄ H ₁₀	3,500 x 10 ⁻⁵	3,500 x 10 ⁻⁵	3,500 x 10 ⁻⁵
C ₅ H ₁₂	5,000 x 10 ⁻⁶	5,000 x 10 ⁻⁶	5,000 x 10 ⁻⁶
N ₂	0,0128	0,0128	0,0128

TABELA 4.6. Composições de equilíbrio na saída do processo
de reforma a vapor para razão vapor/carbono de 2,5.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>600</i>	<i>650</i>	<i>700</i>
Componente	Número de mol's	Número de mol's	Número de mol's
H₂	2,6814	3,1432	3,3834
CO	0,3147	0,5021	0,6402
CO₂	0,4635	0,4384	0,3949
CH₄	0,3061	0,1438	0,0492
H₂O	1,4666	1,3293	1,2783
C₃H₈	$3,900 \times 10^{-4}$	$3,900 \times 10^{-4}$	$3,900 \times 10^{-4}$
C₄H₁₀	$3,500 \times 10^{-5}$	$3,500 \times 10^{-5}$	$3,500 \times 10^{-5}$
C₅H₁₂	$5,000 \times 10^{-6}$	$5,000 \times 10^{-6}$	$5,000 \times 10^{-6}$
N₂	0,0128	0,0128	0,0128

TABELA 4.7. Composições de equilíbrio na saída do processo
de reforma a vapor para razão vapor/carbono de 3,0.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>600</i>	<i>650</i>	<i>700</i>
Componente	Número de mol's	Número de mol's	Número de mol's
H₂	2,9377	3,3468	3,5123
CO	0,3094	0,4732	0,5850
CO₂	0,5315	0,5110	0,4685
CH₄	0,2433	0,1001	0,0308
H₂O	1,8755	1,7528	1,7260
C₃H₈	$3,900 \times 10^{-4}$	$3,900 \times 10^{-4}$	$3,900 \times 10^{-4}$
C₄H₁₀	$3,500 \times 10^{-5}$	$3,500 \times 10^{-5}$	$3,500 \times 10^{-5}$
C₅H₁₂	$5,000 \times 10^{-6}$	$5,000 \times 10^{-6}$	$5,000 \times 10^{-6}$
N₂	0,0128	0,0128	0,0128

Os resultados obtidos e mostrados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7, mostram que um aumento da temperatura e na razão vapor/carbono, ocasiona um

acréscimo no fornecimento de hidrogênio para a reação de reforma do gás natural, apesar do aumento da porcentagem de água no gás resultante.

4.2.2.2. Reforma a vapor do biogás

Para o biogás (composição dada pela Tabela 4.2), também considera-se as reações de equilíbrio representadas pelas equações 4.5, 4.6 e 4.8 e que a pressão em todo processo de reforma a vapor é constante e igual a 1 atm (101,325 kPa).

Em 1 mol do combustível, tem-se:

Razão vapor/carbono	Quantidade de H ₂ O a ser utilizada (mol)
2,00	1,20
2,50	1,50
3,00	1,80

As composições de equilíbrio da reação de reforma do biogás é mostrada na Figura 4.5.

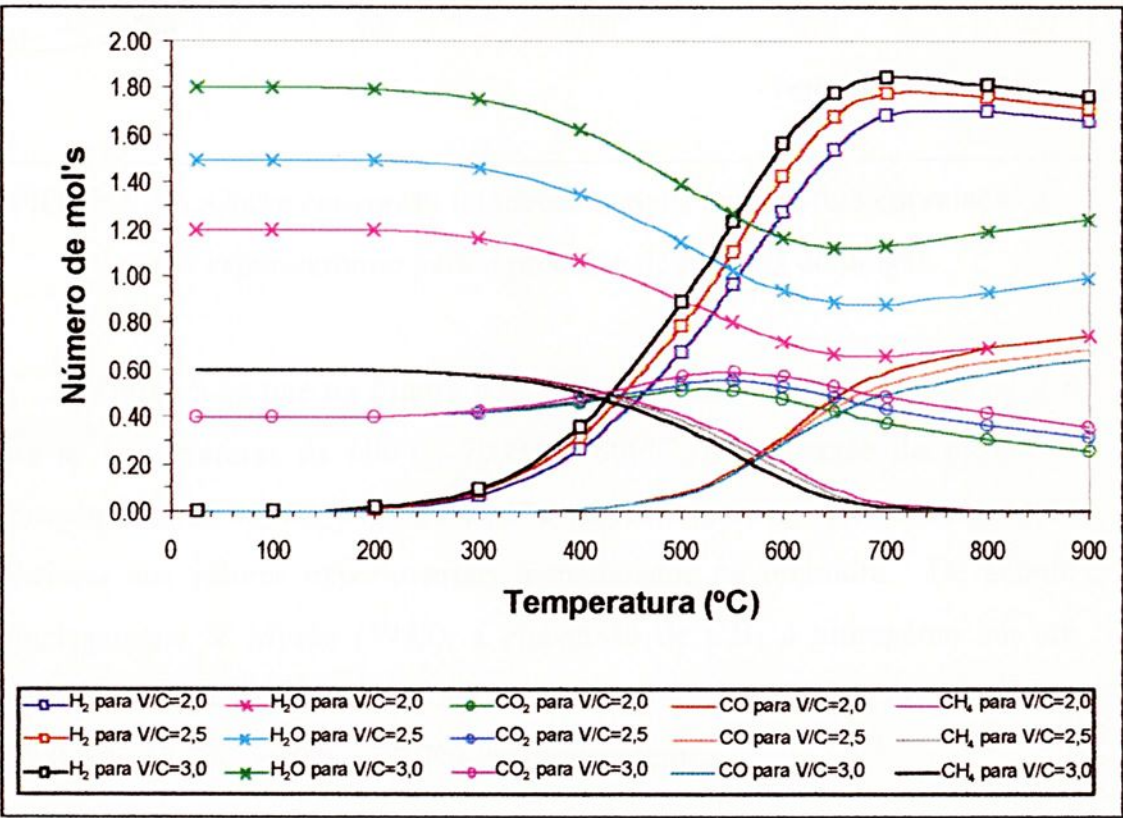


FIGURA 4.5. Curva temperatura versus número de mol's dos componentes do gás no processo de reforma do biogás em relação a razão vapor/carbono.

Na Figura 4.5, também destacam-se uma maior produção de hidrogênio com o aumento da temperatura e razão vapor/carbono. A Figura 4.6 mostra a porcentagem de conversão do metano calculada em relação a temperatura e razão vapor/carbono.

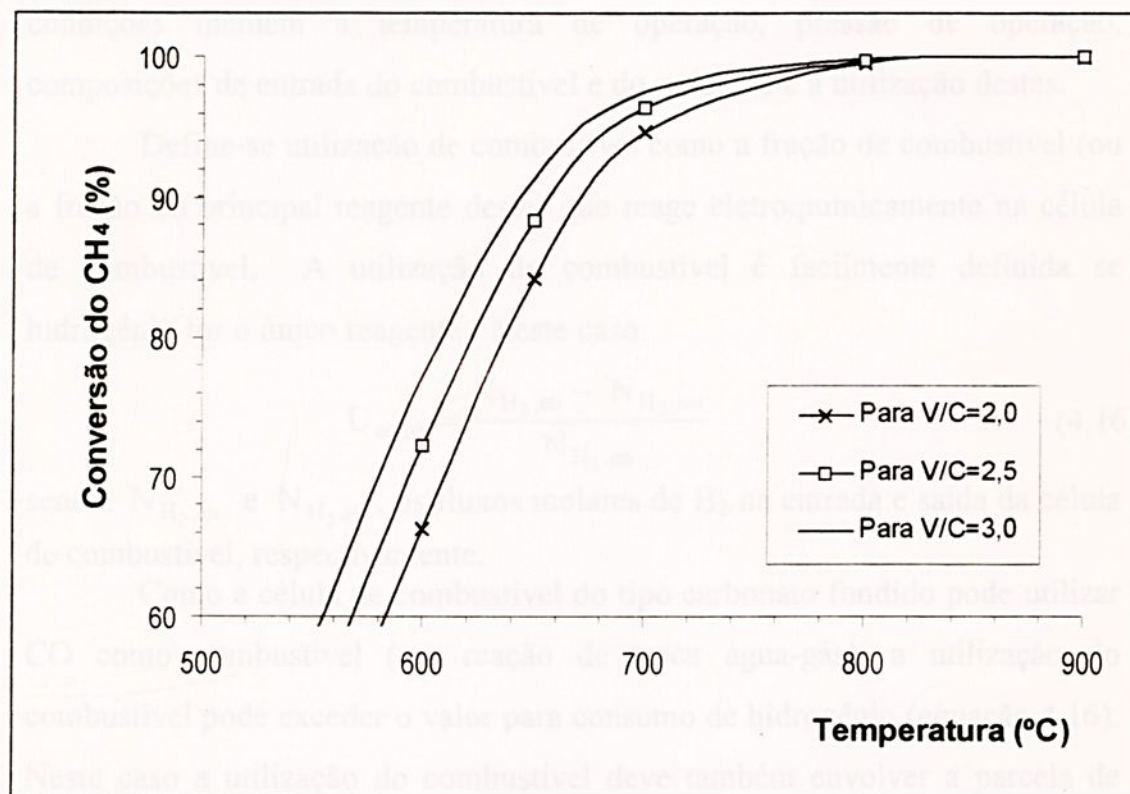


FIGURA 4.6. Curva conversão do metano versus temperatura em relação a razão vapor/carbono para o processo de reforma do biogás.

Observa-se que na Figura 4.6, para uma razão vapor/carbono de 2 e para as temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C, a conversão do metano a hidrogênio foi de 66,3%, 94,7% e 99,6%, respectivamente. Estes valores estão próximos aos valores experimentais mencionados na literatura. De acordo com Naumann & Myrén (1995), a conversão de CH_4 a hidrogênio em um processador de combustíveis, a 600°C, 700°C e 800°C, e razão vapor/carbono de 2,0 é de 68,7%, 96,0% e 99,7%, respectivamente.

4.3. UTILIZAÇÃO DOS GASES REAGENTES NAS REAÇÕES ANÓDICA E CATÓDICA

Os dados de voltagem e corrente para uma célula de combustível caracterizam sua performance em determinadas condições de operação. Estas condições incluem a temperatura de operação, pressão de operação, composições de entrada do combustível e do oxidante e a utilização destes.

Define-se utilização de combustível como a fração de combustível (ou a fração do principal reagente deste) que reage eletroquimicamente na célula de combustível. A utilização de combustível é facilmente definida se hidrogênio for o único reagente. Neste caso:

$$U_{\text{comb}} = \frac{N_{\text{H}_2,\text{en}} - N_{\text{H}_2,\text{sai}}}{N_{\text{H}_2,\text{en}}} \quad (4.16)$$

sendo: $N_{\text{H}_2,\text{en}}$ e $N_{\text{H}_2,\text{sai}}$, os fluxos molares de H_2 na entrada e saída da célula de combustível, respectivamente.

Como a célula de combustível do tipo carbonato fundido pode utilizar CO como combustível (via reação de troca água-gás), a utilização do combustível pode exceder o valor para consumo de hidrogênio (equação 4.16). Neste caso a utilização do combustível deve também envolver a parcela de monóxido de carbono reagido. Ou seja:

$$U_{\text{comb}} = \frac{N_{\text{H}_2,\text{en}} + N_{\text{CO},\text{en}} - N_{\text{H}_2,\text{sai}} - N_{\text{CO},\text{sai}}}{N_{\text{H}_2,\text{en}} + N_{\text{CO},\text{en}}} \quad (4.17)$$

A utilização do oxidante pode ser definida de maneira similar. A célula de combustível do tipo carbonato fundido possui dois gases reagentes para a reação catódica: o CO_2 e o O_2 . A utilização é, então, definida em relação ao reagente limitante. Práticos sistemas indicam que o dióxido de carbono é o reagente limitante. Sendo assim, a utilização do oxidante é baseada no consumo de CO_2 :

$$U_{\text{oxid}} = \frac{N_{\text{CO}_2,\text{en}} - N_{\text{CO}_2,\text{sai}}}{N_{\text{CO}_2,\text{en}}} \quad (4.18)$$

4.3.1. UTILIZAÇÃO DO GÁS NATURAL APÓS O PROCESSO DE REFORMA E DO OXIDANTE

As Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 mostraram as composições de equilíbrio na saída do processo de reforma a vapor do gás natural (de composição dada pela Tabela 4.1) para as razões vapor/carbono de 2,0, 2,5 e 3,0. Nesta análise, pretende-se verificar a composição de saída do anodo e catodo da célula de combustível do tipo carbonato fundido.

Como já mencionado, a célula de combustível do tipo carbonato fundido utiliza dióxido de carbono e oxigênio como oxidantes. Destaca-se a importância de haver a recirculação do gás de saída do anodo para o catodo, aproveitando-se, assim, o dióxido de carbono existente no gás de saída do anodo. Existem pesquisadores da célula de combustível que também defendem a recirculação do hidrogênio do gás de saída do anodo para o próprio anodo.

As Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10 mostram a composição do gás *na saída* da célula de combustível como função da utilização do gás, para a temperatura de 650°C. Nota-se que esta temperatura é a temperatura média (recomendada por pesquisadores do dispositivo, Penner *et al.*, 1995 e Appleby, 1994) da célula de combustível do tipo carbonato fundido. O combustível utilizado é o gás natural reformado. Ressalta-se que a composição de equilíbrio do gás reformado, que é dada pelas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 (e baseada em 1 mol de gás natural), será a composição de entrada na reação anódica (ou seja, quando a utilização do combustível for nula), observadas as condições de temperatura e razão vapor/carbono. A composição resultante foi estabelecida sobre o equilíbrio da reação de troca água-gás (constante de equilíbrio fornecida pela Tabela 4.3). O oxidante utilizado é constituído por 30% de O₂, 60% de CO₂ e 10% de N₂. Foram consideradas mesmas utilizações para oxidante e combustível.



TABELA 4.8. Composição do gás na saída da célula de combustível como função da utilização (650°C, 1 atm e razão vapor/carbono = 2,0).

Gás	Utilização [%]				
	0	25	50	75	90
<i>Anodo</i>	<i>Número de mol's</i>				
H ₂	2,8664	2,1498	1,4332	0,7166	0,2866
CO	0,5225	0,6953	0,5400	0,2905	0,1195
CO ₂	0,3539	1,0705	1,7871	2,5037	2,9337
CH ₄	0,2079	0,2079	0,2079	0,2079	0,2079
H ₂ O	0,9383	1,6549	2,3715	3,0881	3,5181
C ₃ H ₈	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$
C ₄ H ₁₀	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$
C ₅ H ₁₂	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$
N ₂	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128
<i>Catodo</i>					
O ₂	0,300	0,225	0,150	0,075	0,030
CO ₂	0,600	0,4500	0,300	0,1500	0,060
N ₂	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100

TABELA 4.9. Composição do gás na saída da célula de combustível como função da utilização (650°C, 1 atm e razão vapor/carbono = 2,5).

Gás	Utilização [%]				
	0	25	50	75	90
<i>Anodo</i>	<i>Número de mol's</i>				
H ₂	3,1432	2,3574	1,5716	0,7858	0,3143
CO	0,5021	0,6822	0,5445	0,2980	0,1235
CO ₂	0,4384	1,2242	2,0100	2,7958	3,2673
CH ₄	0,1438	0,1438	0,1438	0,1438	0,1438
H ₂ O	1,3293	2,1151	2,9009	3,6867	4,1582
C ₃ H ₈	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$
C ₄ H ₁₀	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$
C ₅ H ₁₂	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$
N ₂	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128
<i>Catodo</i>					
O ₂	0,300	0,225	0,150	0,075	0,030
CO ₂	0,600	0,4500	0,300	0,1500	0,060
N ₂	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100

TABELA 4.10. Composição do gás na saída da célula de combustível como função da utilização (650°C, 1 atm e razão vapor/carbono = 3,0).

Gás	Utilização [%]				
	0	25	50	75	90
<i>Anodo</i>	<i>Número de mol's</i>				
H ₂	3,3468	2,5101	1,6734	0,8367	0,3347
CO	0,4732	0,6532	0,5334	0,2965	0,1237
CO ₂	0,511	1,3477	2,1844	3,0211	3,5231
CH ₄	0,1001	0,1001	0,1001	0,1001	0,1001
H ₂ O	1,7528	2,5895	3,4262	4,2629	4,7649
C ₃ H ₈	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$
C ₄ H ₁₀	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$
C ₅ H ₁₂	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$
N ₂	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128
<i>Catodo</i>					
O ₂	0,300	0,225	0,150	0,075	0,030
CO ₂	0,600	0,4500	0,300	0,1500	0,060
N ₂	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100

4.4. O POTENCIAL DE EQUILÍBRIO E AS PERDAS POR POLARIZAÇÃO

A estrutura e características individuais de cada componente de uma célula de combustível determinam a resistência ôhmica e as perdas por polarização, além de serem muito importantes para determinar a performance final do dispositivo.

Pesquisadores deste dispositivo tem apresentado modelos matemáticos para compreender a distribuição da função densidade de corrente e temperatura em células simples e no dispositivo. O conceito de balanço do potencial é a base para uma das equações chaves na modelagem (Selman, 1993).

O seguinte balanço de potencial deve ser satisfeito em qualquer ponto no plano da célula (Selman, 1993):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - j \cdot \mathcal{R}_t - jZ_{an} - jZ_{cat} \quad (4.19)$$

sendo: ε , o potencial real (uniforme) da célula [V], ε_0 , o potencial de equilíbrio local (dado pela equação de Nernst) [V], j , a densidade de corrente local [A/cm²], $\mathcal{R}_t$, a resistência ôhmica [Ω] e Z , a “resistência por polarização” em cada eletrodo [Ω /cm²].

A resistência por polarização não é constante mas pode ser tratada por aproximação como uma constante efetiva.

Para quantificar a resistência por polarização, pode-se usar modelos de eletrodos porosos ou correlações empíricas baseadas em medidas experimentais. De acordo com Yuh e Selman (1991), a polarização em cada eletrodo pode ser calculada por:

$$Z_{an} = 2,27 \times 10^{-5} (p_{H_2})^{-0,42} (p_{CO_2})^{-0,17} (p_{H_2O})^{-1,0} \exp\left(\frac{53.500}{RT}\right) \quad (4.20)$$

$$Z_{cat} = e^{-11,8} (p_{O_2})^{-0,43} (p_{CO_2})^{-0,09} \exp\left(\frac{77.300}{RT}\right) \quad (4.21)$$

sendo que Z é dado em ohm.cm², as pressões parciais estão em atm e R (constante universal dos gases) é dada em J/mol.K. A Figura 4.7 mostra a influência do aumento

da temperatura e mudança na composição do gás combustível sobre a resistência de polarização (Z) em cada eletrodo, dada pelas equações 4.20 e 4.21. Admite-se que a pressão é constante em todo processo (1 atm) e a composição no catodo é fornecida pelas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10 (utilização nula).

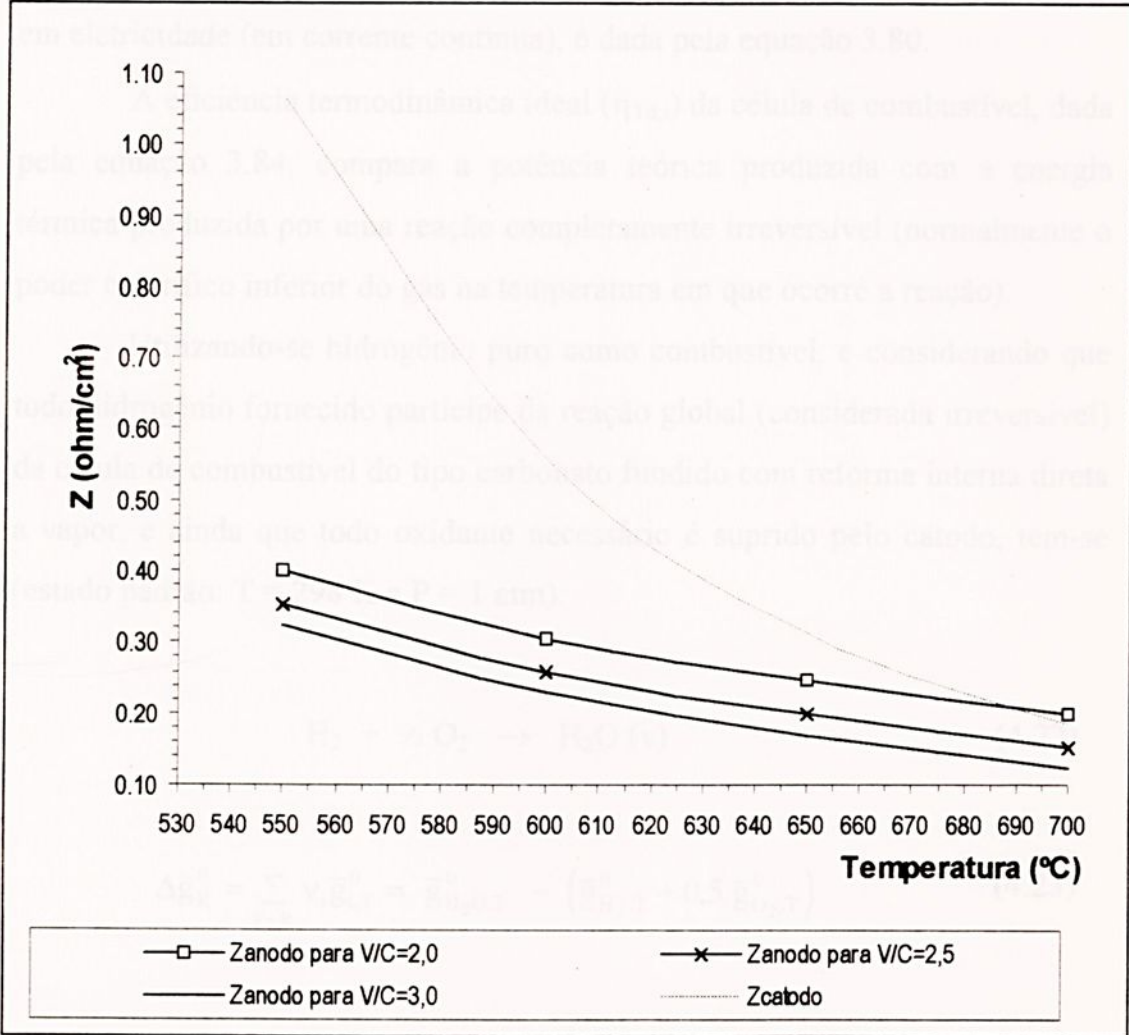


FIGURA 4.7. Influência da temperatura e composição do gás combustível sobre a resistência de polarização em cada eletrodo.

Verifica-se, através do resultado obtido (Figura 4.7), que com o aumento da temperatura e razão vapor/carbono, há um decréscimo na resistência por polarização em ambos eletrodos. Isto se deve principalmente ao aumento da energia de ativação das reações cinéticas em cada eletrodo e da dependência dos processos de transporte com a temperatura.

4.5. EFICIÊNCIA

Como discutido no capítulo 3, existem várias definições de eficiências utilizadas para a célula de combustível. A eficiência de uma célula de combustível, que descreve a conversão da energia química de um combustível em eletricidade (em corrente contínua), é dada pela equação 3.80.

A eficiência termodinâmica ideal ($\eta_{Td,i}$) da célula de combustível, dada pela equação 3.84, compara a potência teórica produzida com a energia térmica produzida por uma reação completamente irreversível (normalmente o poder calorífico inferior do gás na temperatura em que ocorre a reação).

Utilizando-se hidrogênio puro como combustível, e considerando que todo hidrogênio fornecido participe da reação global (considerada irreversível) da célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor, e ainda que todo oxidante necessário é suprido pelo catodo, tem-se (estado padrão: $T = 298 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$):



$$\Delta \bar{g}_R^0 = \sum_{P-R} \nu_i \bar{g}_{i,T}^0 = \bar{g}_{\text{H}_2\text{O},T}^0 - (\bar{g}_{\text{H}_2,T}^0 + 0,5 \cdot \bar{g}_{\text{O}_2,T}^0) \quad (4.23)$$

$$\bar{g}_{i,T}^0 = \Delta \bar{h}_{f,298,i}^0 + (\bar{h}_{i,T}^0 - \bar{h}_{i,298}^0) - T \cdot \bar{s}_{i,T}^0 \quad (4.24)$$

Temperatura (°C)	$\Delta \bar{g}_R^0$ (kJ/mol)	$\eta_{Td,i}$ (%)
600	-192.598,58	82,63
650	-196.843,77	82,25
700	-192.013,69	79,43

TABELA 4.11. Valores de entalpia de formação, variação da entalpia, entropia e função molar de Gibbs para cada componente da reação 4.22 em determinadas temperaturas.

<i>Para temperatura de 600°C</i>				
Componente	$\Delta h_{f,298,i}^0$ (kJ/kmol)	$(h_{i,T}^0 - h_{i,298}^0)$ (kJ/kmol)	$T \cdot s_{i,T}^0$ (kJ/kmol)	$g_{i,T}^0$ (kJ/kmol)
H ₂	0	16.876,94	141.422,91	- 124.545,97
O ₂	0	18.326,65	208.419,58	- 190.092,93
H ₂ O (v)	-241.820,00	20.862,36	198.233,37	- 419.191,01
<i>Para temperatura de 650°C</i>				
Componente	$\Delta h_{f,298,i}^0$ (kJ/kmol)	$(h_{i,T}^0 - h_{i,298}^0)$ (kJ/kmol)	$T \cdot s_{i,T}^0$ (kJ/kmol)	$g_{i,T}^0$ (kJ/kmol)
H ₂	0	18.372,15	151.068,85	-132.696,70
O ₂	0	20.042,03	222.131,06	- 202.089,03
H ₂ O (v)	-241.820,00	22.856,42	211.648,04	- 432.584,99
<i>Para temperatura de 700°C</i>				
Componente	$\Delta h_{f,298,i}^0$ (kJ/kmol)	$(h_{i,T}^0 - h_{i,298}^0)$ (kJ/kmol)	$T \cdot s_{i,T}^0$ (kJ/kmol)	$g_{i,T}^0$ (kJ/kmol)
H ₂	0	19.874,65	160.795,61	-140.920,96
O ₂	0	21.772,53	235.938,92	- 214.166,39
H ₂ O (v)	-241.820,00	24.883,42	225.193,53	- 440.049,84

TABELA 4.12. Valores da função de Gibbs para a reação 4.22 e eficiência termodinâmica ideal da célula de combustível em determinadas temperaturas.

Temperatura (°C)	Δg_R^0 (kJ/kmol)	$\eta_{Td,i}$ (%)
600	- 199.598,58	82,55
650	- 198.843,77	82,23
700	- 192.045,69	79,42

Os resultados para a eficiência termodinâmica ideal mostrados na Tabela 4.12, indicam que um aumento da temperatura na célula de combustível influencia no decréscimo da máxima eficiência atingida pela célula.

A tensão real de uma célula de combustível é dada pela equação 4.19. Pelo fato de ser difícil quantificar as perdas por resistência ôhmica (já que esta depende exclusivamente do material empregado nos eletrodos e eletrólito e da composição do eletrólito), será admitido um valor para a tensão de saída da célula de combustível do tipo carbonato fundido. De acordo com Wilemski & Wolf (1986), uma célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor (DIR-MCFC), operando a 1 atm, 650°C, 80% de utilização do combustível e 25% de utilização do oxidante possui um potencial de 0,75 V. De acordo com Appleby (1993), uma IR-MCFC operando a 1 atm, 650°C, 86% de utilização de combustível possui um potencial de 0,76 V a uma corrente de 150 mA/cm².

Admitindo-se um valor de 0,75 V como potencial de saída da célula, a Figura 4.8 mostra os valores do potencial produzido em relação a utilização de combustível e a eficiência de potencial para a DIR-MCFC, com o emprego do gás natural como combustível.

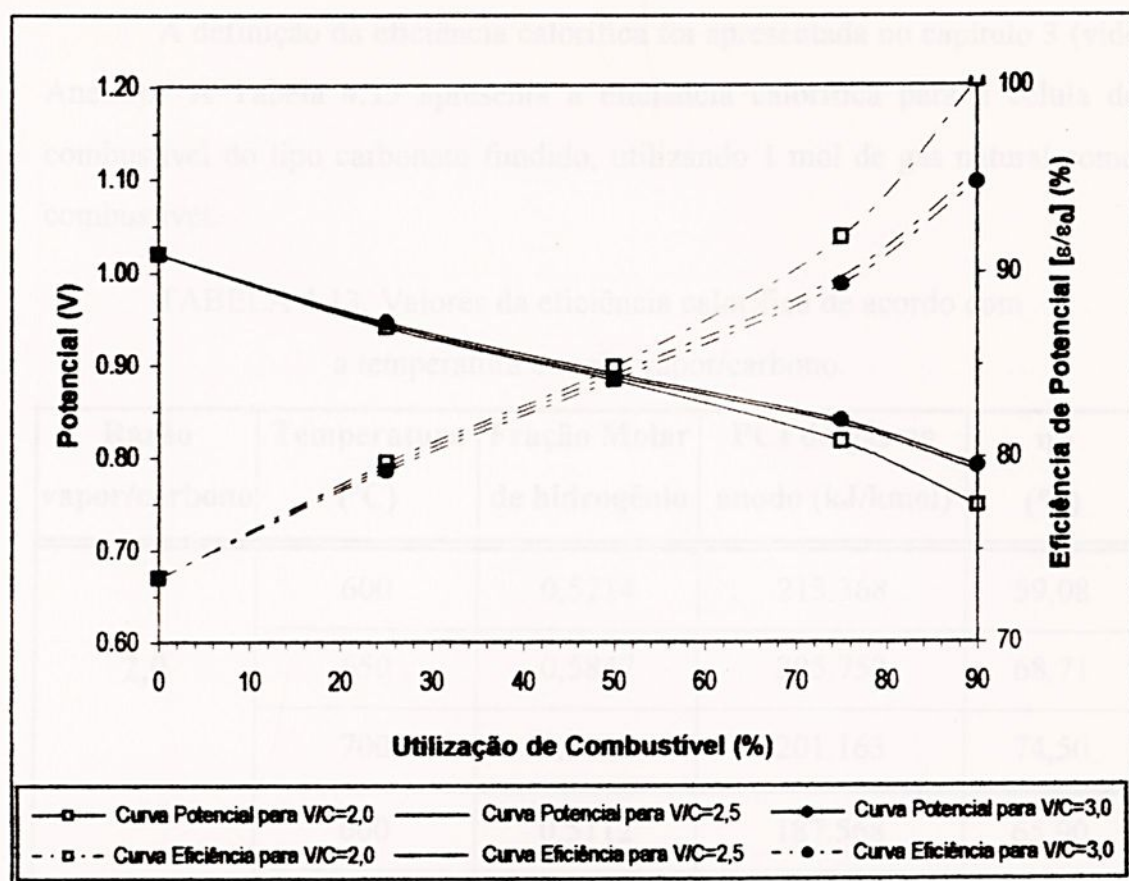


FIGURA 4.8. Potencial produzido e eficiência de potencial de uma célula de combustível do tipo carbonato fundido em função da utilização de combustível ($P = 1 \text{ atm}$ e $T = 650^\circ\text{C}$ e $\varepsilon = 0,75 \text{ V}$).

Os resultados mostram que quanto maior a utilização de combustível, para uma mesma temperatura, menor será o potencial produzido pela célula. Observa-se também que um aumento na utilização de combustível, provoca um aumento na eficiência de potencial da célula. Este comportamento é explicado pelo fato de que quanto maior a utilização do combustível, a constante de equilíbrio (K) aumenta, ocasionando o decréscimo da função molar de Gibbs. Como o potencial produzido pela célula é proporcional a função de Gibbs (equação de Nernst), seu valor diminui com o decréscimo desta. Com o decréscimo do potencial produzido, este valor estará mais próximo ao potencial adotado ($0,75 \text{ V}$) e portanto, há um aumento na eficiência de potencial.

A eficiência de corrente de uma célula possui a mesma definição da utilização de combustível (discutida anteriormente).

A definição da eficiência calorífica foi apresentada no capítulo 3 (vide Anexo). A Tabela 4.13 apresenta a eficiência calorífica para a célula de combustível do tipo carbonato fundido, utilizando 1 mol de gás natural como combustível.

TABELA 4.13. Valores da eficiência calorífica de acordo com a temperatura e razão vapor/carbono.

Razão vapor/carbono	Temperatura (°C)	Fração Molar de hidrogênio	PCI do gás no anodo (kJ/kmol)	η_H (%)
2,0	600	0,5214	213.368	59,08
	650	0,5847	205.752	68,71
	700	0,6198	201.163	74,50
2,5	600	0,5112	187.568	65,90
	650	0,5643	182.829	74,63
	700	0,5875	180.520	78,69
3,0	600	0,4970	168.172	71,46
	650	0,5401	165.299	79,00
	700	0,5545	164.212	81,63

A Tabela 4.13 mostra que, quanto maior a razão vapor/carbono e a temperatura, maior será a eficiência calorífica da célula. Isto se deve a maior conversão do combustível a hidrogênio, quando estes dois fatores (temperatura e razão vapor/carbono) aumentam.

A eficiência da célula de combustível (η_{FC}) do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor, operando a 650°C, 1 atm, potencial de saída de 0,75 V e gás natural como combustível, é descrita na Tabela 4.14.

TABELA 4.14. Eficiência da célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor operando a $T = 650^{\circ}\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$.

Razão vapor/carbono	η_{TD} (-)	η_V (-)	η_i (-)	η_H (-)	η_{FC} (%)
2,0	0,9535	0,9185	0,7500	0,6872	45,14
2,5	0,9535	0,8976	0,7500	0,7463	47,90
3,0	0,9535	0,8932	0,7500	0,7900	50,46
2,0	0,9535	1,0028	0,9000	0,6872	59,14
2,5	0,9535	0,9535	0,9000	0,7463	61,07
3,0	0,9535	0,9484	0,9000	0,7900	64,30

Os resultados mostram que, para uma mesma temperatura, e aumentando a utilização de combustível e a razão vapor/carbono, maior será a eficiência da célula de combustível. Células de combustível do tipo carbonato fundido práticas operam a $0,75 \text{ V}$ e 150 mA/cm^2 , com utilização do gás no anodo de 75%. A eficiência líquida do sistema célula de combustível (que engloba a célula de combustível e o inversor c.c./a.c.), desprezando-se as perdas parasitas, é dada pela equação 3.89. A Tabela 4.15 mostra a eficiência líquida de um sistema empregando a célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor operando a temperatura de 650°C e pressão de 1 atm .

TABELA 4.15. Eficiência líquida de um sistema empregando célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor ($T = 650^{\circ}\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$).

Razão vapor/carbono	η_{FC} (%)	η_{inv} (%)	η_{NET} (%)	η_{inv} (%)	η_{NET} (%)
2,0	45,14	97	43,82	99	44,69
2,5	47,90	97	46,46	99	47,42
3,0	50,46	97	48,95	99	49,96
2,0	59,14	97	57,37	99	58,55
2,5	61,07	97	59,24	99	60,46
3,0	64,30	97	62,37	99	63,66

Os sistemas reais empregando células de combustível do tipo carbonato fundido operam a temperatura média de 650°C , pressão de 1 atm e utilização de combustível de 75%. Os valores fornecidos pela Tabela 4.15, para a utilização de 75% de combustível, estão próximos aos mencionados na literatura por pesquisadores do dispositivo.

4.6. COMENTÁRIOS

Nos próximos capítulos (capítulo 5 e capítulo 6), serão realizados estudos de casos envolvendo o emprego da célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor, em sistemas de co-geração. Os valores obtidos de eficiência e as equações fornecidas no capítulo 4, além de outros detalhes tais como a composição dos fluxos envolvidos no sistema, são de fundamental importância para a análise proposta.

CAPÍTULO 5 - ESTUDO DE CASO 1: “ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DE UM SISTEMA DE CO-GERAÇÃO EMPREGANDO CÉLULA DE COMBUSTÍVEL PARA UMA MICROEMPRESA DO SETOR DE ELETRO-ELETRÔNICOS”

Vários estudos comprovam o grande potencial de mercado que as células de combustível possuem. Entretanto, uma maior penetração no mercado depende fortemente do custo do sistema (como a célula de combustível está sob pesquisa intensiva, seus custos ainda são altos). Porém, esta modalidade tecnológica de geração de energia vem despertando interesse em todo mundo, principalmente em concessionárias de energia elétrica e gás, propiciando a redução de custo necessária a viabilidade da aplicação deste dispositivo energético.

Neste capítulo é realizado um estudo de caso envolvendo o emprego de um sistema de co-geração utilizando uma célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor. Serão efetuadas comparações técnicas do emprego deste sistema de co-geração e outros, verificando a relação custo/benefício.

5.1. AS NECESSIDADES ENERGÉTICAS DO ESTABELECIMENTO

Para a análise proposta, adotou-se um prédio que possui uma área de 380 m² onde funciona uma microempresa do setor de eletro-eletrônicos, com as necessidades energéticas mostradas na Figura 5.1.



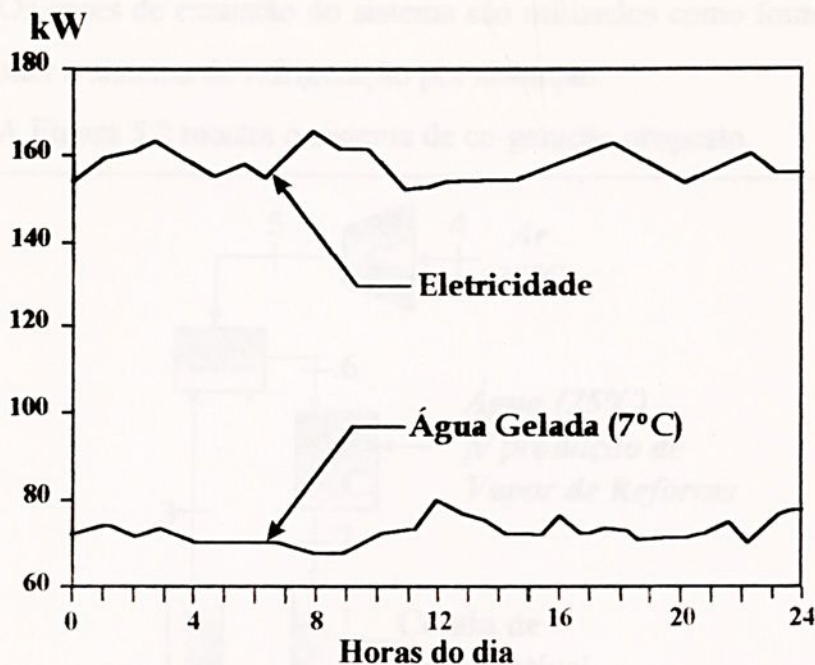


FIGURA 5.1. Energia diária requerida [Silveira & Gomes, 1999].

Observa-se que a demanda elétrica de pico do estabelecimento se situa em torno de 165 kW e que a potência frigorífica média é de 76 kW. Este último valor refere-se a produção de água gelada a 7°C necessária ao sistema de ar condicionado do prédio.

5.2. O SISTEMA DE CO-GERAÇÃO PROPOSTO

A escolha de um ciclo de co-geração é função das demandas elétrica e térmica do recinto, sendo ainda um fator importante o nível de temperatura desejado para utilização de calor. Um sistema de co-geração pode ser dimensionado para operar em paridade térmica ou elétrica.

Para análise em questão, foi escolhido um sistema utilizando célula de combustível tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor (DIR-MCFC) associado a um sistema de refrigeração por absorção, de modo a atender a produção requerida de eletricidade (paridade elétrica) ao mesmo tempo produzindo água gelada necessária ao estabelecimento.

Os gases de exaustão do sistema são utilizados como fonte de energia para acionar o sistema de refrigeração por absorção.

A Figura 5.2 mostra o sistema de co-geração proposto.

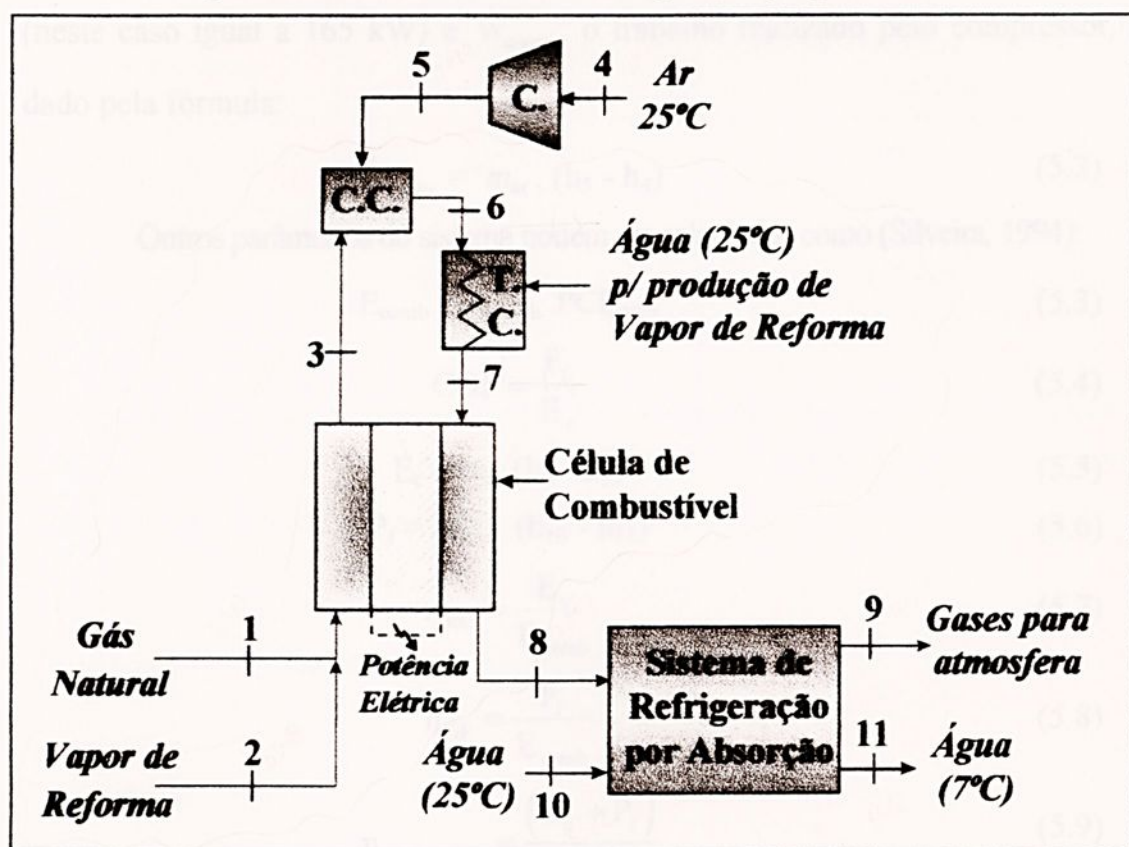


FIGURA 5.2. Sistema de co-geração proposto.

5.2.1. ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA DO SISTEMA

Os balanços de massa e energia são ferramentas essenciais para a análise pretendida, porém, quando um sistema envolve o consumo de um ou mais reagentes ou a formação de um ou mais produtos, um balanço sobre o meio reacional é necessário.

A análise energética do sistema da Figura 5.2, foi realizada a partir das seguintes informações:

A eficiência de geração de energia elétrica, desprezando-se as perdas parasitas, dada pela equação 3.89, pode também ser escrita como (Silveira, 1994):

$$\eta_{GE} = \frac{\text{Potencia (a.c.)} + \dot{W}_{\text{comp.}}}{E_{\text{comb}}} \quad (5.1)$$

sendo que a Potência (a.c.) é a potência elétrica necessária ao estabelecimento (neste caso igual a 165 kW) e $\dot{W}_{\text{comp}}$, o trabalho realizado pelo compressor, dado pela fórmula:

$$\dot{W}_{\text{comp}} = m_{ar} \cdot (h_5 - h_4) \quad (5.2)$$

Outros parâmetros do sistema podem ser calculados como (Silveira, 1994):

$$E_{\text{comb}} = m_{\text{comb}} \cdot \text{PCI}_{\text{comb}} \quad (5.3)$$

$$\text{COP} = \frac{P_f}{E_c} \quad (5.4)$$

$$E_c = m_8 \cdot (h_8 - h_9) \quad (5.5)$$

$$P_f = m_{\text{água}} \cdot (h_{10} - h_{11}) \quad (5.6)$$

$$\eta_{RC} = \frac{E_c}{E_{\text{comb}}} \quad (5.7)$$

$$\eta_{GF} = \frac{P_f}{E_{\text{comb}}} \quad (5.8)$$

$$\eta_{\text{Global(PF)}} = \frac{(E_p + P_f)}{E_{\text{comb}}} \quad (5.9)$$

$$\eta_{\text{Global(RC)}} = \frac{(E_p + E_c)}{E_{\text{comb}}} \quad (5.10)$$

As seguintes considerações foram feitas para a análise pretendida:

- ♦ Gás Natural como combustível (composição dada no capítulo 4 pela Tabela 4.1);
- ♦ Razão vapor/carbono de 2,5 e 3,0 (Selman, 1993);
- ♦ Utilização de 75% do gás no anodo (Selman, 1993);
- ♦ Um valor de 0,65 para o coeficiente de performance (COP) do sistema de refrigeração por absorção (Petbow, 1991);
- ♦ compressor de eficiência isoentrópica de 78% com uma relação de compressão de 8 (Silveira, 1994);
- ♦ eficiência do inversor (c.c/a.c) de 97% (Mugerwa, 1993);

- ♦ Ar utilizado com a composição dada pela Tabela 5.1.

TABELA 5.1. Fração molar e exergia química padrão dos componentes do ar atmosférico [Wark Jr., 1995].

Componente	Fração Molar $x_{0,i}$	Exergia Química Padrão, ex_i (kJ/kmol)
N ₂	0,7567	691,1
O ₂	0,2035	3.946,7
H ₂ O	0,0303	8.667,9
CO ₂	0,0003	20.108,5
Ar	0,0092	11.622,3

De acordo com a Tabela 4.14 (que fornece o valor da eficiência da célula de combustível), para razão vapor/carbono de 2,5, tem-se:

$$\eta_{GE} = 0,479 \cdot 0,97 = 0,46$$

e para razão vapor/carbono de 3,0, tem-se:

$$\eta_{GE} = 0,505 \cdot 0,97 = 0,49$$

Potência (a.c.) necessária = 165 kW;

Para a razão vapor/carbono de 2,5, tem-se:

m_{GN} = fluxo mássico de gás natural = 0,0102 kg/s.

m_{ar} = fluxo mássico de ar = 0,219 kg/s.

$\dot{W}_{comp} = 68,09$ kW.

Para a razão vapor/carbono de 3,0, tem-se:

m_{GN} = fluxo mássico de gás natural = 0,0096 kg/s

m_{ar} = fluxo mássico de ar = 0,2090 kg/s

$\dot{W}_{comp} = 65,094$ kW.

As Tabelas 5.2 e 5.3 mostram os fluxos mássicos e os valores de temperatura, entalpia e entropia em cada ponto da Figura 5.2.

**TABELA 5.2. Propriedades termodinâmicas do sistema
para razão vapor/carbono de 2,5.**

Pontos	m (kg/s)	T (°C)	P (MPa)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)
1	0,010	530	0,101	3.101,62	13,33
2	0,028	530	0,101	3.552,00	8,91
3	0,113	650	0,101	2.197,21	14,44
4	0,219	25	0,101	307,65	6,84
5	0,219	260	0,811	620,12	7,43
6	0,332	1200	0,101	2.008,39	9,61
7	0,332	650	0,101	1.175,10	8,91
8	0,257	650	0,101	1.226,72	9,38
9	0,257	150	0,101	537,46	8,32
10	1,522	25	0,101	104,87	0,37
11	1,522	7	0,101	29,38	0,11

A Tabela 5.4 mostra os resultados de performance energética do sistema, para uma razão vapor/carbono de 2,5 e a Tabela 5.5, para uma razão vapor/carbono de 3,0.

TABELA 5.3. Propriedades termodinâmicas do sistema
para razão vapor/carbono de 3,0.

Pontos	m (kg/s)	T (°C)	P (MPa)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)
1	0,0096	530	0,101	3.101,62	13,33
2	0,031	530	0,101	3.552,00	8,91
3	0,128	650	0,101	2.108,46	14,01
4	0,209	25	0,101	303,45	6,76
5	0,209	260	0,810	620,12	7,43
6	0,337	1200	0,101	2.059,94	9,78
7	0,337	650	0,101	1.203,38	9,06
8	0,250	650	0,101	1.272,74	9,63
9	0,250	150	0,101	556,49	8,52
10	1,539	25	0,101	104,87	0,37
11	1,539	7	0,101	29,38	0,11

A Tabela 5.4 mostra os resultados de performance energética do sistema, para uma razão vapor/carbono de 2,5 e a Tabela 5.5, para uma razão vapor/carbono de 3,0.

TABELA 5.4. Resultados de performance energética do sistema
para razão vapor/carbono de 2,5.

Parâmetro		Valor
Potência Elétrica Fornecida [kW]	E_p	233,1
Energia Térmica Recuperada [kW]	E_c	176,8
Potência Refrigerífica Fornecida [kW]	P_f	114,9
Fornecimento de Energia do Combustível [kW]	E_{comb}	501,7
Eficiência de Produção de Eletricidade [%]	η_{GE}	46,5
Eficiência de Produção de Calor Útil [%]	η_{GC}	35,2
Eficiência de Produção de Frio [%]	η_{GF}	22,9
Eficiência Global (relacionada a potência refrigerífica) [%]	$\eta_{Global(PF)}$	69,4
Eficiência Global (relacionada a recuperação de calor) [%]	$\eta_{Global(RC)}$	81,7

TABELA 5.5. Resultados de performance energética do sistema
para razão vapor/carbono de 3,0.

Parâmetro		Valor
Potência Elétrica Fornecida [kW]	E_p	230,1
Energia Térmica Recuperada [kW]	E_c	178,7
Potência Refrigerífica Fornecida [kW]	P_f	116,1
Fornecimento de Energia do Combustível [kW]	E_{comb}	470,1
Eficiência de Produção de Eletricidade [%]	η_{GE}	49,0
Eficiência de Produção de Calor Útil [%]	η_{GC}	38,0
Eficiência de Produção de Frio [%]	η_{GF}	24,7
Eficiência Global (relacionada a potência refrigerífica) [%]	$\eta_{Global(PF)}$	73,7
Eficiência Global (relacionada a recuperação de calor) [%]	$\eta_{Global(RC)}$	87,0

Os resultados de performance energética do sistema (Tabelas 5.4 e 5.5) mostram que um aumento na razão vapor/carbono ocasiona um aumento na performance do dispositivo. Este fato já era esperado devido a melhor conversão do metano a hidrogênio, quando há um aumento deste parâmetro (ocorre um aumento na taxa da reação anódica, que é a uma das principais reações para produção de energia elétrica).

De acordo com o Capítulo 3, a exergia total de um fluxo consistindo de n_i componentes, desprezando-se as variações nas exergias cinética e potencial, é dada pela equação 3.16. A Tabela 5.6 mostra alguns valores da exergia química padrão utilizada na análise pretendida. Outros destes valores estão mostrados na Tabela 5.1.

TABELA 5.6. Exergia química padrão para os componentes dos gases no sistema [Wark Jr., 1995]

Componente	Exergia Química Padrão [kJ/kg]
CH ₄	50.144
C ₂ H ₆	47.593
C ₃ H ₈	46.455
C ₄ H ₁₀	45.810
C ₅ H ₁₂	45.446
H ₂	120.900
CO	10.107

Para análise da performance exergética do sistema, assume-se que (Silveira & Gomes, 1999):

$$I = \sum Ex_{entra} - \sum Ex_{sai} \quad (5.11)$$

Um parâmetro da análise exergética muito importante é a eficiência exergética ou racional (Ψ), que é dada por (Silveira & Gomes, 1999):

$$I = \sum Ex_{entra} - \sum Ex_{sai} \geq 0 \quad (5.12)$$

$$\sum Ex_{entra} \geq \sum Ex_{sai} \quad (5.13)$$

$$\frac{\sum Ex_{sai}}{\sum Ex_{entra}} \leq 1 \quad (5.14)$$

$$\Psi = \frac{\sum Ex_{sai}}{\sum Ex_{entra}} \quad (5.15)$$

As Tabelas 5.7 e 5.8 mostram os fluxos mássicos e os valores de exergia química, exergia termomecânica e exergia total em cada ponto da Figura 5.2.

TABELA 5.7. Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da Figura 5.2, para razão vapor/carbono de 2,5.

Pontos	m (kg/s)	T (°C)	ex_{TM} (kJ/kg)	ex_{Ch} (kJ/kg)	Ex_{TOT} (kW)
1	0,010	530	1.609,96	48.988,12	517,78
2	0,028	530	900,12	0	24,75
3	0,113	650	691,52	4.384,04	572,55
4	0,219	25	0	61,18	13,37
5	0,219	260	132,91	61,18	42,43
6	0,332	1200	1.004,29	114,72	370,88
7	0,332	650	385,58	114,72	165,82
8	0,257	650	397,83	100,44	127,79
9	0,257	150	26,56	100,44	32,57
10	1,522	25	0	0	0
11	1,522	7	2,36	0	3,59

TABELA 5.8. Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da Figura 5.2, para razão vapor/carbono de 3,0.

Pontos	m (kg/s)	T (°C)	$ex_{TM}(kJ/kg)$	$ex_{Ch}(kJ/kg)$	Ex_{TOT} (kW)
1	0,0096	530	1.609,96	48.988,12	485,19
2	0,031	530	900,12	0	27,81
3	0,128	650	704,00	3.469,20	535,45
4	0,209	25	0	61,18	12,79
5	0,209	260	132,75	61,18	40,53
6	0,337	1200	1.029,92	116,64	386,75
7	0,337	650	395,27	116,64	172,67
8	0,250	650	413,42	99,23	127,89
9	0,250	150	27,54	99,23	31,62
10	1,539	25	0	0	0
11	1,539	7	2,36	0	3,63

A Tabela 5.9 indica os parâmetros de performance exergética do sistema de co-geração proposto, quando utiliza-se uma razão vapor/carbono de 2,5 e a Tabela 5.10 mostra esses parâmetros quando utiliza-se uma razão vapor/carbono de 3,0.

TABELA 5.9. Resultados de performance exergética do sistema para uma razão vapor/carbono de 2,5.

Componente	ΣEx_{entra} [kW]	ΣEx_{sai} [kW]	I [kW]	ψ [-]
Compressor	81,69	42,43	39,26	0,52
Câmara de Combustão	614,99	370,88	244,11	0,60
S.R.A.	127,79	36,16	91,63	0,28
Trocador de Calor	872,18	708,34	163,83	0,81
Célula de Combustível	542,53	233,09	309,44	0,43 *

Obs.: S.R.A.: Sistema de Refrigeração por Absorção

* Eficiência dada pela razão entre a potência elétrica e a exergia do combustível que entra somada a exergia do vapor.

TABELA 5.10. Resultados de performance exergética do sistema para uma razão vapor/carbono de 3,0.

Componente	ΣEx_{entra} [kW]	ΣEx_{sai} [kW]	I [kW]	ψ
Compressor	78,09	40,53	37,56	0,52
Câmara de Combustão	575,98	386,75	189,23	0,67
S.R.A.	127,89	35,25	92,63	0,28
Trocador de Calor	856,50	685,67	170,83	0,80
Célula de Combustível	513,00	230,09	282,91	0,45 *

Obs.: S.R.A.: Sistema de Refrigeração por Absorção

* Eficiência dada pela razão entre a potência elétrica e a exergia do combustível que entra somada a exergia do vapor.

5.3. COMPARAÇÃO COM OUTRAS FORMAS DE CO-GERAÇÃO

Para a análise proposta, apresenta-se duas opções de circuitos térmicos para o mesmo estabelecimento, de modo a comparar com o sistema de co-

geração empregando célula de combustível. Assim, em ambos os casos, o sistema de co-geração produz água quente utilizando um circuito intermediário para alimentar o sistema de refrigeração por absorção, sendo que no primeiro caso existe apenas uma fonte de recuperação do calor residual, ou seja, apenas o calor proveniente dos gases de escape do motor é utilizado (Figura 5.3). Já no segundo caso existem duas fontes de recuperação de calor, uma que aproveita o calor proveniente dos gases de escape do motor e outra que aproveita o calor proveniente da água de refrigeração do motor (Figura 5.4).

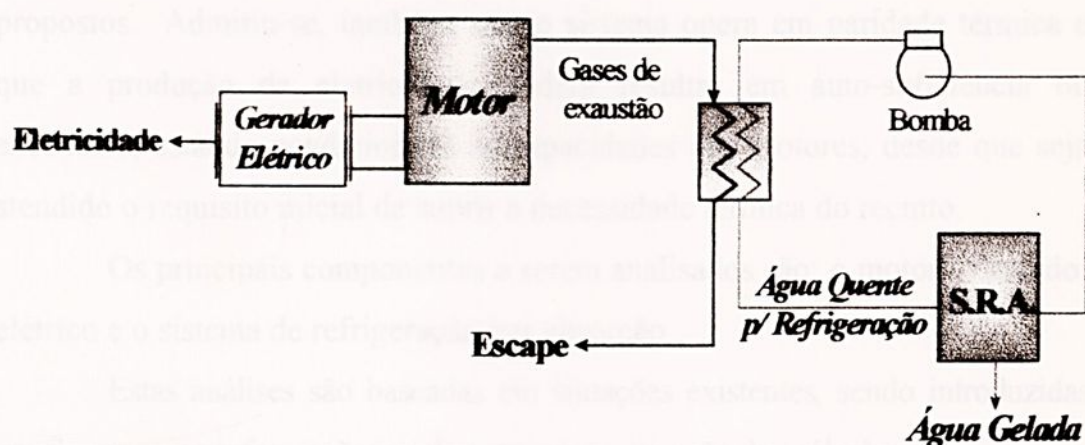


FIGURA 5.3. Primeira configuração de circuito térmico utilizando motor de combustão interna [Gomes, 1998].

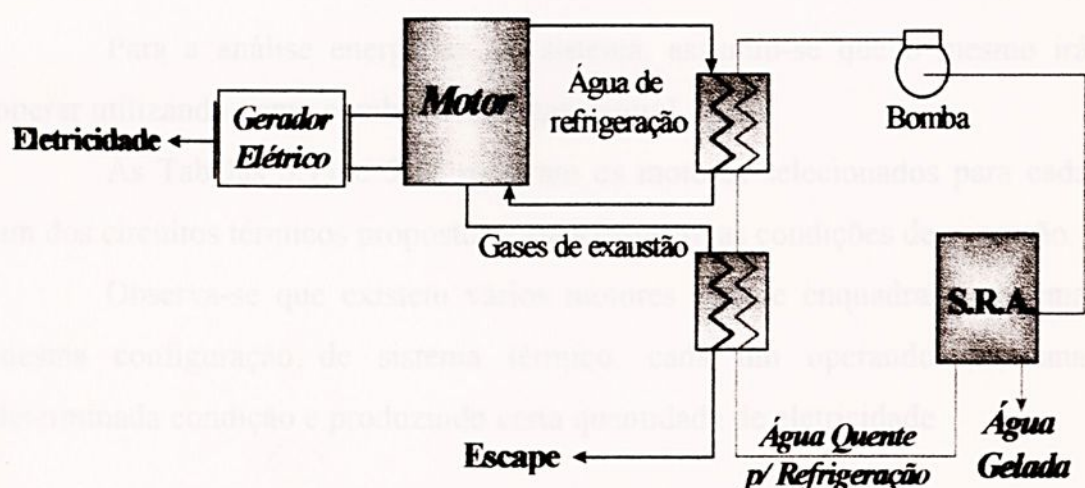


FIGURA 5.4. Segunda configuração de circuito térmico utilizando motor de combustão interna [Gomes, 1998].

Para a segunda configuração de circuito térmico, considera-se que de todo o calor recuperado para o circuito térmico intermediário, 70% é proveniente dos gases de exaustão e 30% da água de refrigeração do motor.

Admitiu-se um coeficiente de performance do sistema de refrigeração por absorção de 0,65 e uma eficiência dos trocadores de calor de 0,80. A partir da análise energética, foi possível determinar quais os motores e suas respectivas condições de utilização que melhor atenderiam as necessidades energéticas do recinto para cada uma das configurações de circuitos térmicos propostos. Admitiu-se, também, que o sistema opera em paridade térmica e que a produção de eletricidade poderá resultar em auto-suficiência ou excedente, estando condicionada às capacidades dos motores, desde que seja atendido o requisito inicial de suprir a necessidade térmica do recinto.

Os principais componentes a serem analisados são: o motor; o gerador elétrico e o sistema de refrigeração por absorção.

Estas análises são baseadas em situações existentes, sendo introduzidas em alguns casos informações suplementares à execução dos cálculos.

A análise energética do sistema foi realizada a partir das equações 5.3 e 5.4, incorporando a equação:

$$E_c = \eta_{CR} \cdot m \cdot C_{pG} \cdot \Delta T \quad (5.16)$$

Para a análise energética do sistema, assumiu-se que o mesmo irá operar utilizando como combustível o gás natural.

As Tabelas 5.11 e 5.12 mostram os motores selecionados para cada um dos circuitos térmicos propostos e suas respectivas condições de operação.

Observa-se que existem vários motores que se enquadram em uma mesma configuração de sistema térmico, cada um operando em uma determinada condição e produzindo certa quantidade de eletricidade.

TABELA 5.11. Características dos motores selecionados para a configuração de circuito térmico que aproveita apenas a energia dos gases de exaustão [Gomes, 1998].

Fabricante	Motor 1	Motor 2	Motor 3	Motor 4	Motor 5
	<i>Geveke Motoren</i>	<i>Geveke Motoren</i>	<i>Geveke Motoren</i>	<i>Guascor</i>	<i>Guascor</i>
Modelo	3408SITA V8	3412SITA V12	3412SITA V12	FGL/D180/ 55 ⁰ (6L)	FGL/D180/ 30 ⁰ (6L)
Relação de compressão	1:11	1:11	1:11	1:11	1:11
Rotação (rpm)	1.500	1.500	1.000	1.500	1.500
Potência do motor (kW)	271,3	303,2 * 404,3	263,2 * 526,3	255,0	275,0
Potência do gerador (kW)	255,0	285,0	247,4	239,7	258,5
Consumo de combustível (m³/h)	88,2	104,5	93,5	66,6	71,2
Condição de uso (%)	100	75	50	100	100
Eficiência do motor	35%	33%	32%	33 %	33 %
Eficiência do gerador	94%	94%	94%	94%	94%
Eficiência elétrica	32,9%	31%	30,1%	31 %	31 %
Temp. dos gases de escape (°C)	425	410	395	440	440
Fluxo dos gases de escape (kg/s)	0,422	0,500	0,476	0,383	0,408

* Potência do motor quando operando com 100% de sua capacidade.

Os resultados das análises energéticas (Tabelas 5.4 e 5.5) e exergéticas (Tabelas 5.9 e 5.10) do sistema de conversão empregando uma célula de combustível revelaram que o emprego de esta tecnologia de geração de energia é viável tecnicamente. Observa-se que, este dispositivo apresenta uma maior eficiência de geração elétrica para razão vapor/combustível de 2,3, de 46,3% e para razão vapor/combustível de 3,0, de 49%, mas a do motor (a qual variou entre 31 e 35%).

TABELA 5.12. Características dos motores selecionados para a configuração de circuito térmico que aproveita a energia dos gases de exaustão e da água de refrigeração [Gomes, 1998].

Fabricante	Motor 1B	Motor 2B	Motor 3B
	<i>Geveke motoren</i>	<i>Geveke motoren</i>	<i>Geveke motoren</i>
Modelo	3406SITA L6	3408SITA V12	3412SITA V12
Relação de compressão	1:11	1:11	1:11
Rotação (rpm)	1.500	1.500	1.500
Potência do motor (kW)	202,1	203,5 * 271,3	202,1 * 404,3
Potência do gerador (kW)	190,0	191,3	188,0
Consumo de combustível (m ³ /h)	65,7	70,1	74,2
Condição de uso (%)	100	75	50
Eficiência do motor	35%	33%	31%
Eficiência do gerador	94%	94%	93%
Eficiência elétrica	32,9%	31%	28,8%
Temp. dos gases de escape (°C)	425	410	395
Fluxo dos gases de escape (kg/s)	0,314	0,336	0,355

*Potência do motor quando operando com 100% de sua capacidade

Os resultados das análises energética (Tabelas 5.4 e 5.5) e exergetica (Tabelas 5.9 e 5.10) do sistema de co-geração empregando uma célula de combustível mostram que o emprego dessa modalidade tecnológica de geração de energia é viável tecnicamente. Observa-se que, este dispositivo apresenta uma maior eficiência de geração elétrica (para razão vapor/carbono de 2,5, de 46,5% e para razão vapor/carbono de 3,0, de 49%) que a do motor (a qual variou entre 31 e 35%).

Em unidades geradoras de energia convencionais, o processo de combustão converte a energia química disponível no combustível em energia térmica (para depois transformar em energia elétrica). Este processo é limitado pela eficiência de Carnot. Em princípio as células de combustível convertem a energia química (ou energia livre de Gibbs) diretamente em trabalho elétrico, portanto, sem ser limitado pela eficiência de Carnot.

Para as células atualmente disponíveis, não é possível converter toda energia contida em um combustível. A utilização eletroquímica da energia contida em um combustível pode atingir valores máximos de 85% (Appleby, 1994). Além disso, para evitar a formação de carbono nas reações inerentes ao processo, vapor é adicionado ao fluxo de entrada do combustível. Este processo juntamente com o acúmulo de produtos de reação, dilui o potencial químico do combustível, diminuindo a produção de trabalho elétrico.

5.4. ANÁLISE ECONÔMICA DO SISTEMA DE CO-GERAÇÃO

5.4.1. INTRODUÇÃO

A viabilidade econômica da instalação de um sistema de co-geração depende que o custo de produção de eletricidade (ou energia mecânica) seja menor que os custos suplementares em relação aos sistemas convencionais de atendimento. As experiências internacionais mostram que a tendência do crescimento das tarifas de energia elétrica encoraja a instalação de sistemas de co-geração de baixo custo de instalação e manutenção. A existência de um local conveniente para a instalação da unidade e a disponibilidade de combustíveis mais baratos asseguram a redução do custo de instalação e operação da unidade (Silveira, 1994).

Um menor tempo de retorno e a confiabilidade no fornecimento de energia são argumentos que incentivam o investimento em tecnologias de co-geração. O retorno do investimento depende de alguns fatores, tais como: o

custo da compra de eletricidade da rede, o preço da venda do excedente, a quantidade de calor e eletricidade produzida, o período de utilização do equipamento e o custo de manutenção e operação.

O custo de aquisição da unidade cogeradora envolve custos dos componentes da unidade, dependendo do porte e principalmente do tipo de gerador elétrico empregado. Com a finalidade de reduzir os custos, a maioria dos sistemas utilizam geradores assíncronos que são mais simples e conseqüentemente mais baratos (Silveira & Gomes, 1999).

De acordo com Wolk (1999), um aumento no volume de produção das células de combustível é a chave para reduzir os custos de produção deste dispositivo. A Tabela 5.13 mostra um relatório sobre os custos alvos de investimentos em sistemas que utilizam células de combustível. As conclusões deste relatório indicam que células de combustível possuem uma melhor oportunidade em prédios comerciais devido a níveis de demanda energética coerente com a tecnologia comercialmente disponível.

TABELA 5.13. Valores para o custo de investimento em sistemas que utilizam células de combustível para diversos segmentos de mercado [Wolk, 1999].

Segmento do Mercado	Capacidade MW	Custo permitido US\$/kW	Custo subsidiado permitido US\$/kW
Co-geração no setor comercial	0,2 - 2	1.500 - 2.000	800 - 1.300
Co-geração no setor Industrial	5 - 200	1.000 - 1.200	800 - 1.000
Distribuidoras de Energia	5 - 20	1.300 - 1.500	800 - 1.300
Estação Central	100 - 600	900 - 1000	700 - 900

Obs.: valores para uma significativa penetração no mercado. Operação e manutenção, incluindo troca dos dispositivos de 5 em 5 anos, são assumidos custos de 2 ¢/kWh.

5.4.2. CÁLCULO DO CUSTO DE PRODUÇÃO DE ELETRICIDADE E ÁGUA GELADA

Nesta seção, a metodologia utilizada para a análise econômica do sistema de co-geração proposto é apresentada, sendo que os principais fatores para o estudo de viabilidade econômica do sistema são os custos de produção de eletricidade e potência frigorífica. Neste sentido é mostrado um método de alocação destes custos em que o “pay-back” ou período de amortização é um dado de entrada para o estudo de viabilidade econômica.

Os custos de produção de energia elétrica e potência frigorífica podem ser determinados pelas seguintes equações (Silveira, 1994):

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (5.17)$$

$$f = \frac{q^k (q - 1)}{(q^k - 1)} \quad (5.18)$$

$$C_{ef} = \frac{(I_{pl} - I_{SRA}) \cdot f}{H \cdot E_p} + \frac{C_{comb}}{E_p} \cdot \left(E_{comb} - E_c - \frac{P_{er}}{2} \right) + CM_{SC} \quad (5.19)$$

$$C_{PF} = \frac{I_{SRA} \cdot f}{H \cdot P_f} + C_{comb} \cdot \left(E_c + \frac{P_{er}}{2} \right) + CM_{SRA} \quad (5.20)$$

$$P_{er} = E_{comb} - E_p - E_c \quad (5.21)$$

Observa-se que, nesta metodologia de cálculo, as parcelas do custo do combustível agregado à produção de eletricidade e potência frigorífica consideram a energia líquida utilizada, incluindo as parcelas do custo das perdas.

5.4.3. CÁLCULO DO CUSTO DE INVESTIMENTO E MANUTENÇÃO DO SISTEMA A SER INSTALADO

O custo total de investimento de um sistema é a soma do custo de aquisição e o custo de instalação deste sistema. Para a análise pretendida, considerou-se que o sistema a ser instalado no estabelecimento possui dois módulos, basicamente: a célula

de combustível e o sistema de refrigeração por absorção. Logo, pode-se dizer que o investimento total será (Silveira & Gomes, 1999):

$$I_{PL} = I_{FC} + I_{SRA} \quad (5.22)$$

Alguns estudos sugerem que o custo de investimento em um sistema de refrigeração por absorção (I_{SRA}) para a produção de água gelada estejam entre 600 e 900 US\$/TR (aproximadamente 170 e 256 US\$/kW) (Pantalena, 1997). Neste estudo adotou-se o valor de 200 US\$/kW para o custo de investimento do sistema de refrigeração por absorção (Hu, 1986).

O custo de manutenção do sistema de co-geração (CM_{SC}) corresponde a soma do custo de manutenção da célula de combustível (CM_{FC}) e o custo de manutenção do sistema de refrigeração por absorção (CM_{SRA}):

$$CM_{SC} = CM_{FC} + CM_{SRA} \quad (5.23)$$

Para o caso da célula de combustível foi considerado o valor de 0,012 US\$/kWh como sendo o valor médio do custo de manutenção (Silveira & Gomes, 1999). Para o caso do custo de manutenção do sistema de refrigeração por absorção adotou-se o valor de 0,008 US\$/kWh (Silveira & Gomes, 1999).

5.4.4. CÁLCULO DA RECEITA LÍQUIDA ANUAL

A receita líquida anual esperada é a soma dos ganhos ou benefícios anuais devido à instalação do sistema (ganhos devido à produção de eletricidade e ar frio).

Os ganhos anuais devido à instalação do sistema pretendido podem ser calculados pelas equações (Pantalena, 1997):

$$GP_{el} = E_r \cdot H \cdot (P_{el} - C_{el}) + (E_p - E_r) \cdot H \cdot (PV_{el} - C_{el}) \quad (5.24)$$

$$GP_{PF} = P_f \cdot H \cdot (PE_{PF} - C_{PF}) \quad (5.25)$$

sendo: $PE_{PF} = 0,045$ US\$/kWh (Silveira & Gomes, 1999).

A receita anual esperada (R), é calculada pela soma dos ganhos anuais do sistema, ou seja:

$$R = GP_{el} + GP_{PF} \quad (5.26)$$

5.4.5. RESULTADOS DA ANÁLISE ECONÔMICA

Para o estudo de viabilidade econômica da instalação proposta foram feitas as seguintes considerações:

- ♦ horas de utilização do sistema por ano, variando de 6000 a 7000 h/ano (que equivale a um funcionamento de 250 a 290 dias por ano, 24 h/dia);
- ♦ um valor de 0,011 US\$/kWh para o custo do combustível (Pantalena, 1997)
- ♦ preço da eletricidade comprada da rede local de 0,090 US\$/kWh (Silveira *et al.*, 1995);
- ♦ o custo de investimento em célula de combustível (I_{FC}), conforme Matsumoto (1994) e Kuehn (1994), se situa em torno de 1000 US\$/kW, considerando-se uma produção em massa. De acordo com Krumpelt (1994), o custo específico de investimento em célula de combustível se situa em torno de 1.500 US\$/kW, também para produção em massa;
- ♦ para o custo de investimento em células de combustível (I_{FC}), considerando-se um pequeno e médio volume de produção, foram utilizados os valores variando de 2.000 US\$/kW a 4.000 US\$/kW.

Utilizando-se as considerações mencionadas e as equações definidas anteriormente, os resultados da análise de viabilidade econômica da instalação pretendida para o prédio estudado são mostrados a seguir.

A Figura 5.5 mostra os custos de produção de eletricidade (C_{el}) e potência frigorífica (C_{PF}), para uma razão vapor/carbono de 2,5, em função do período de amortização de capital (em anos), variando-se o período de utilização do equipamento ($H = 7000$ e 6000 h/ano) e o investimento inicial em célula de combustível, para uma taxa anual de juros de 12%.



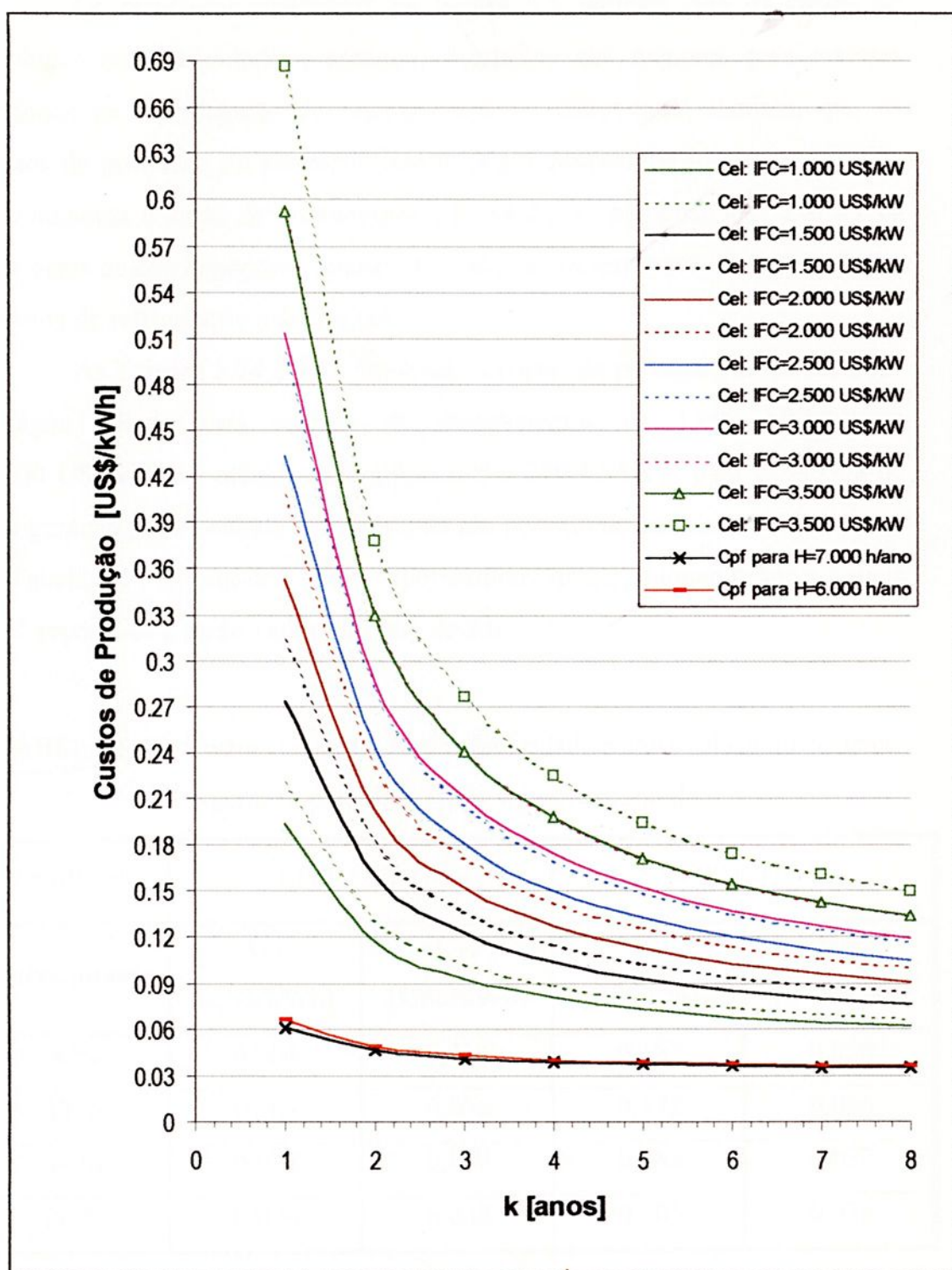


FIGURA 5.5. Custo de produção de eletricidade e potência frigorífica em função do período de amortização de capital para uma razão vapor/carbono de 2,5 (Obs.: Linha tracejada $H = 6000$ h/ano e linha contínua $H = 7000$ h/ano).

Os resultados mostrados na Figura 5.5 indicam que os custos de produção de eletricidade e potência frigorífica são menores para maiores períodos de amortização dos equipamentos. Observa-se, também que os custos de produção de potência frigorífica permanecem constantes a medida que aumenta o custo de investimento em células de combustível. Isto indica que estes custos dependem apenas do custo de investimento e instalação do sistema de refrigeração por absorção.

As Tabelas 5.14 e 5.15 mostram os custos de produção de eletricidade e água gelada para valores de investimentos de 1.000 US\$/kW e 4.000 US\$/kW em células de combustível e 200 US\$/kW para o sistema de refrigeração por absorção, considerando um período de amortização de 6 anos. A Tabela 5.14 reporta-se a razão vapor/carbono de 2,5, enquanto que a Tabela 5.15 reporta-se a razão vapor/carbono de 3,0.

TABELA 5.14. Custos de produção de eletricidade e água gelada no sistema de co-geração para uma razão vapor/carbono de 2,5.

<i>Investimento</i>	<i>1.000 US\$/kW</i>		<i>4.000 US\$/kW</i>	
Juros anuais	C_{el} [US\$/kWh]	C_{PF} [US\$/kWh]	C_{el} [US\$/kWh]	C_{PF} [US\$/kWh]
8 %	0,064	0,036	0,157	0,036
12 %	0,068	0,036	0,172	0,036
16 %	0,072	0,037	0,188	0,037
20 %	0,076	0,038	0,205	0,038

TABELA 5.15. Custos de produção de eletricidade e água gelada no sistema de co-geração para uma razão vapor/carbono de 3,0.

<i>Investimento</i>	<i>1.000 US\$/kW</i>		<i>4.000 US\$/kW</i>	
Juros anuais	C_{el} [US\$/kWh]	C_{PF} [US\$/kWh]	C_{el} [US\$/kWh]	C_{PF} [US\$/kWh]
8 %	0,063	0,034	0,156	0,034
12 %	0,067	0,035	0,172	0,035
16 %	0,071	0,036	0,188	0,036
20 %	0,075	0,036	0,204	0,036

As Tabelas 5.14 e 5.15 mostram a influência do aumento no custo inicial de investimento sobre o custo de produção de eletricidade. Nota-se também que este custo é um pouco menor para uma razão vapor/carbono maior. Os custos de produção de água gelada também seguem esta premissa e verifica-se (em uma mesma Tabela) que os valores de custo de produção de água gelada é o mesmo em ambos valores de investimento em células de combustível. Esta observação reforça o que já foi indicado na Figura 5.5, sobre a dependência deste custo.

A Figura 5.6 mostra a receita anual esperada em função do período de amortização de capital k , considerando uma taxa anual de juros de 12% e um período de utilização dos equipamentos de 7.000 h/ano, para razão vapor/carbono de 2,5 e 3,0 e uma faixa de investimento em célula de combustível de 1.000 a 3.500 US\$/kW, dependendo do volume de unidades produzidas.

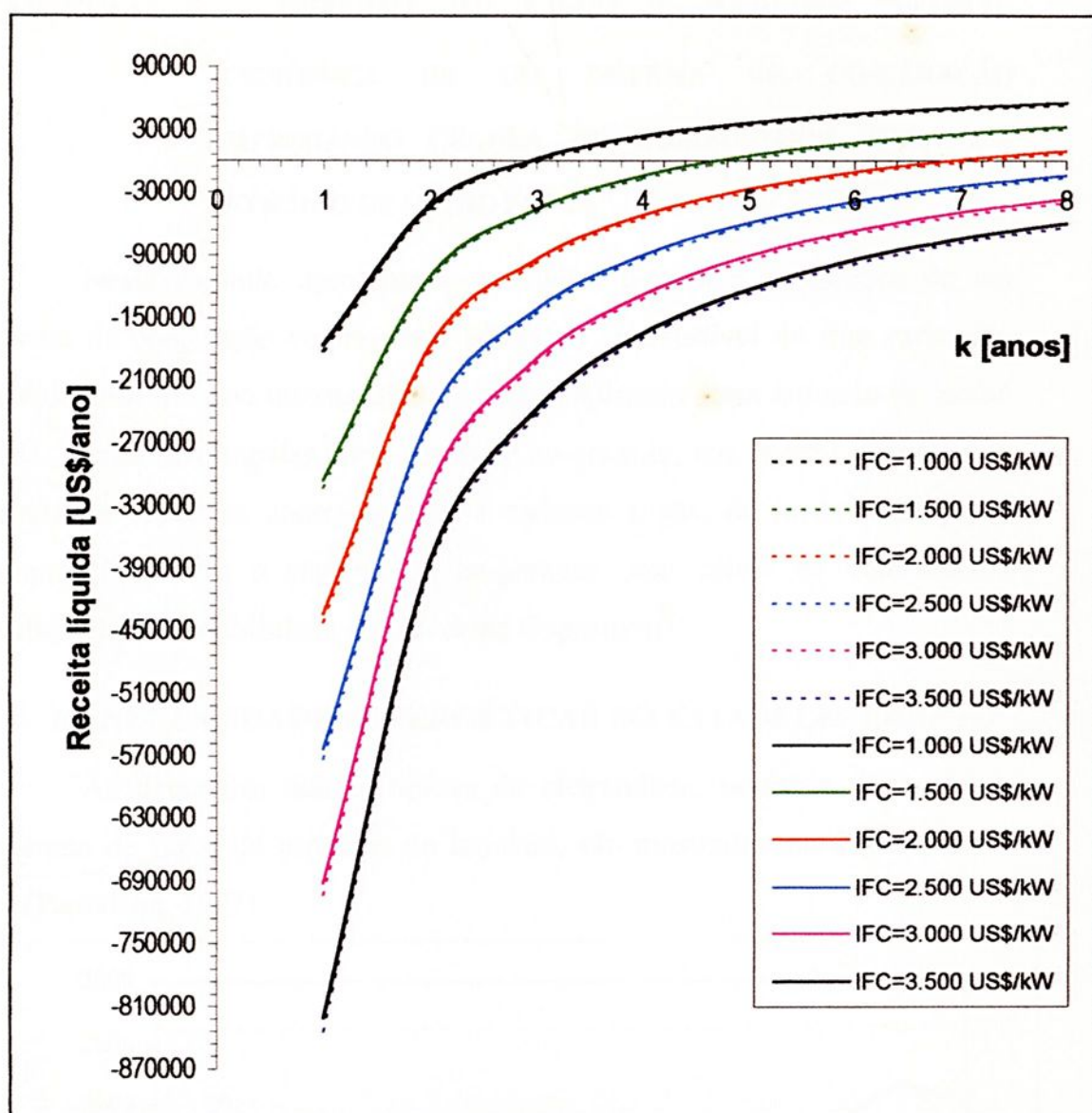


FIGURA 5.6. Receita anual esperada em função do *payback* ($r = 12\%$) para uma razão vapor/carbono de 2,5 (linha tracejada) e 3,0 (linha contínua).

Verifica-se, através do gráfico apresentado pela Figura 5.6 que, há viabilidade econômica para o emprego de um sistema de co-geração utilizando célula de combustível, para valores de investimento (em células) entre 1.000 US\$/kW e 2.000 US\$/kW (valores do período de amortização de capital entre 3 e 7 anos). Estes valores de investimentos estão sendo estimados para os próximos anos. Outro fato a ser observado é que os valores de receita líquida em relação a variação da razão vapor/carbono estão próximos.

CAPÍTULO 6 - ESTUDO DE CASO 2: "ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DE UM SISTEMA DE CO-GERAÇÃO EMPREGANDO CÉLULA DE COMBUSTÍVEL PARA UM LATICÍNIO DE MÉDIO PORTE"

Neste capítulo apresenta-se a análise técnica e econômica de um sistema de co-geração empregando célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor, aplicado a um laticínio de médio porte. Serão investigadas alternativas de co-geração, tais como o emprego de turbinas a vapor de contra-pressão e turbinas a gás, de modo a propiciar comparações entre o sistema de co-geração com célula de combustível, verificando-se a viabilidade do uso deste dispositivo.

6.1. AS NECESSIDADES ENERGÉTICAS DO ESTABELECIMENTO

As demandas diárias típicas de eletricidade, potência frigorífica e consumo de vapor de processo do laticínio, são mostradas nas Figuras 6.1 e 6.2 (Pantalena, 1997).

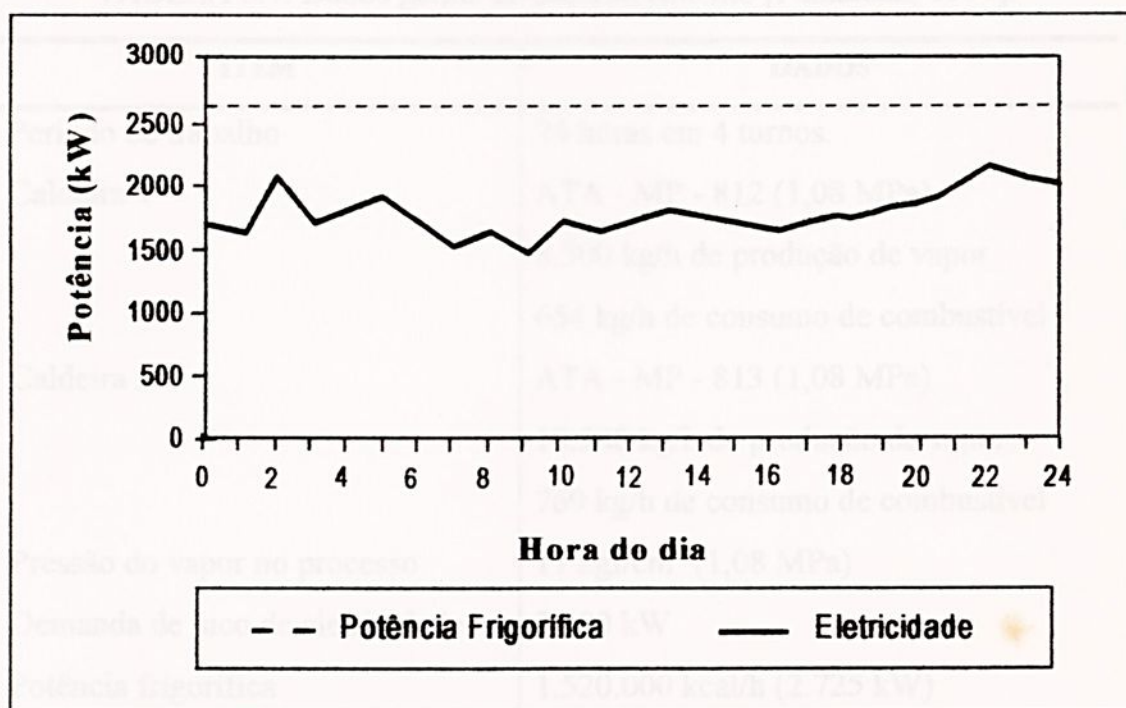


FIGURA 6.1. Curvas de carga do laticínio [Pantalena, 1997].

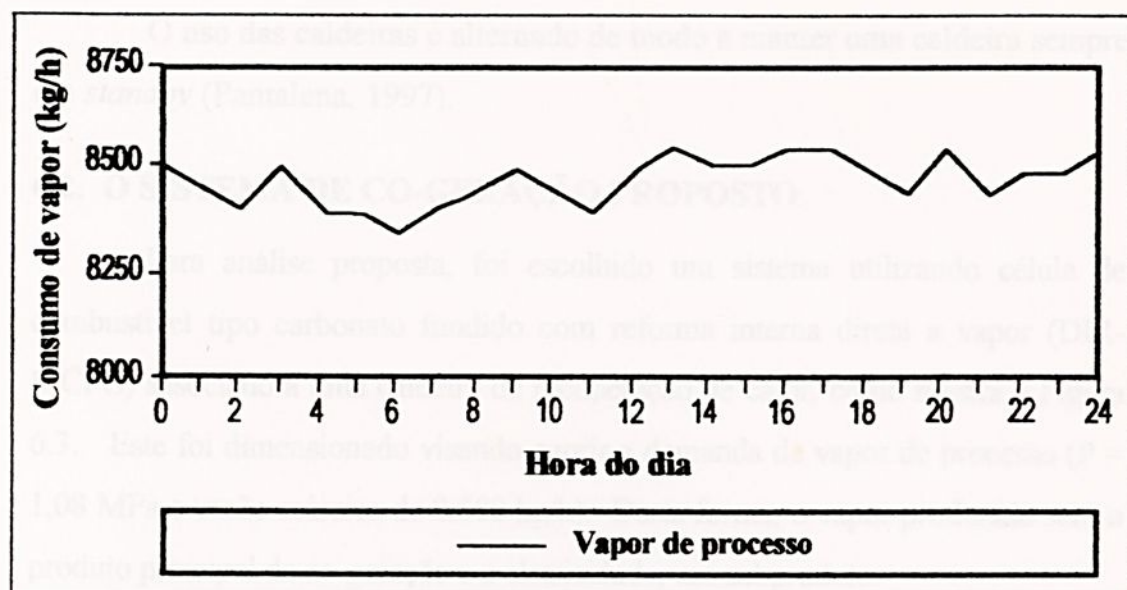


FIGURA 6.2. Consumo de vapor no processo [Pantalena, 1997].

Observa-se que a demanda elétrica de pico do estabelecimento é de 2.100 kW. A potência frigorífica de 2.725 kW, se refere a produção de água gelada a 1°C necessária ao funcionamento da câmara frigorífica da unidade. Outros dados importantes são apresentados na Tabela 6.1.

TABELA 6.1. Dados gerais do estabelecimento [Pantalena, 1997].

ITEM	DADOS
Período de trabalho	24 horas em 4 turnos.
Caldeira 1	ATA - MP - 812 (1,08 MPa) 8.500 kg/h de produção de vapor 654 kg/h de consumo de combustível
Caldeira 2	ATA - MP - 813 (1,08 MPa) 10.500 kg/h de produção de vapor 769 kg/h de consumo de combustível
Pressão do vapor no processo	11 kgf/cm ² (1,08 MPa)
Demanda de pico de eletricidade	2.100 kW
Potência frigorífica	1.520.000 kcal/h (2.725 kW)

O uso das caldeiras é alternado de modo a manter uma caldeira sempre em *standby* (Pantalena, 1997).

6.2. O SISTEMA DE CO-GERAÇÃO PROPOSTO

Para análise proposta, foi escolhido um sistema utilizando célula de combustível tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor (DIR-MCFC) associado a uma caldeira de recuperação de calor, como mostra a Figura 6.3. Este foi dimensionado visando suprir a demanda de vapor de processo ($P = 1,08 \text{ MPa}$ e vazão mássica de 8.500 kg/h). Desta forma, o vapor produzido será o produto principal da co-geração e a eletricidade, um subproduto.

Os gases de exaustão da célula de combustível são utilizados como fonte de energia para acionar a caldeira de recuperação de calor.

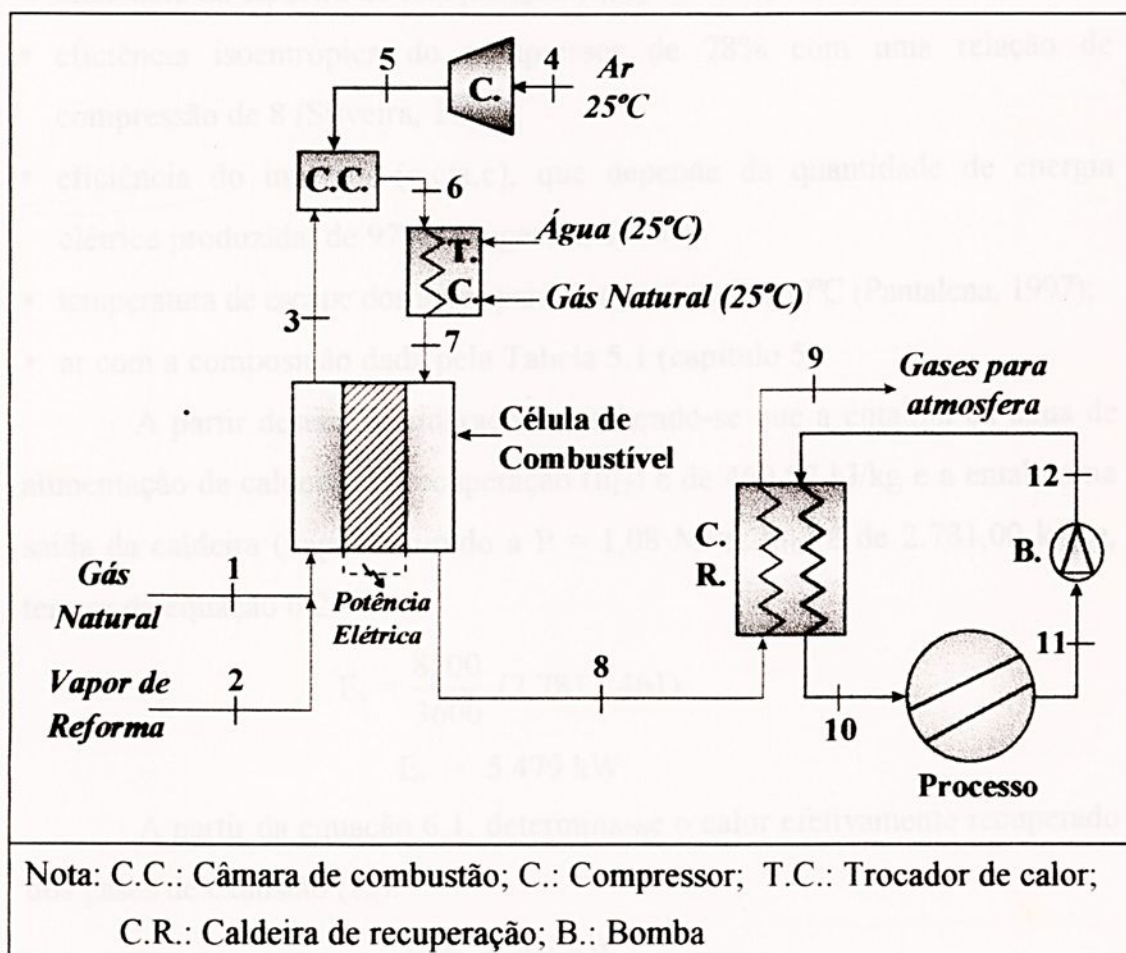


FIGURA 6.3. O sistema de co-geração proposto

6.2.1. ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA DO SISTEMA

A análise energética do sistema da Figura 6.3 foi realizada com o emprego das equações do capítulo 5, incorporando as equações 6.1 e 6.2:

$$E_c = \frac{E_v}{\eta_{CR}} = m_8 \cdot (h_8 - h_9) \quad (6.1)$$

$$E_v = m_{\text{água}} \cdot (h_{10} - h_{12}) \quad (6.2)$$

As considerações realizadas para a análise pretendida são:

- ♦ Gás Natural como combustível (composição dada no capítulo 4 pela Tabela 4.1);
- ♦ Razão vapor/carbono de 3,0 (Selman, 1993);
- ♦ Utilização de 75% do gás no anodo (Selman, 1993);
- ♦ eficiência da caldeira de recuperação (η_{CR}) de 73%;
- ♦ eficiência isoentrópica do compressor de 78% com uma relação de compressão de 8 (Silveira, 1994);
- ♦ eficiência do inversor (c.c/a.c), que depende da quantidade de energia elétrica produzida, de 97% (Mugerwa, 1993);
- ♦ temperatura de escape dos gases para a atmosfera de 150°C (Pantalena, 1997);
- ♦ ar com a composição dada pela Tabela 5.1 (capítulo 5).

A partir destas considerações e sabendo-se que a entalpia da água de alimentação da caldeira de recuperação (h_{12}) é de 460,57 kJ/kg e a entalpia na saída da caldeira (vapor saturado a $P = 1,08$ MPa; h_{10}) é de 2.781,00 kJ/kg, tem-se da equação 6.2:

$$E_v = \frac{8500}{3600} \cdot (2.781 - 461)$$

$$E_v = 5.479 \text{ kW}$$

A partir da equação 6.1, determina-se o calor efetivamente recuperado dos gases de exaustão (E_c):

$$E_c = 7.502 \text{ kW}$$

$$7.502 = m_8 \cdot (h_8 - h_9)$$

A determinação da entalpia do fluxo 8 e 9 da Figura 6.3 depende da fração molar de cada constituinte nos gases de exaustão e da temperatura do fluxo. Considerando a pressão em todo o processo constante e igual a 1 atm, e ainda, a temperatura do fluxo 8 sendo a temperatura média de trabalho da célula de combustível (650°C) e a temperatura média de exaustão do fluxo 9 de 150°C, tem-se:

$$7.501,81 = m_8 \cdot (1.306 - 571)$$

$$m_8 = 10,21 \text{ kg/s}$$

Os fluxos mássicos, temperatura, entalpia e entropia de cada ponto do sistema considerado na Figura 6.3, são mostrados na Tabela 6.2.

TABELA 6.2. Propriedades termodinâmicas do sistema de co-geração mostrado na Figura 6.3.

Pontos	m (kg/s)	T (°C)	P (MPa)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)
1	0,44	530	0,101	3.101,68	13,22
2	1,29	530	0,101	3.552,00	8,91
3	5,79	650	0,101	2.108,46	14,01
4	8,48	25	0,101	307,65	6,83
5	8,48	260	0,811	553,89	7,40
6	14,27	1200	0,101	2.088,01	9,87
7	14,27	650	0,101	1.218,30	9,13
8	10,21	650	0,101	1.305,65	9,81
9	10,21	150	0,101	570,53	8,68
10	2,36	183,3	1,080	2.781,00	6,56
11	2,36	183,3	1,080	777,70	2,17
12	2,36	109,7	1,200	460,57	1,41

O trabalho do compressor pode ser calculado a partir da equação 5.2.

Ou seja:

$$\dot{W}_{\text{comp}} = m_{\text{ar}} \cdot (h_5 - h_4)$$

$$\dot{W}_{\text{comp}} = 2.720,31 \text{ kW}$$

Os parâmetros de performance energética do sistema proposto são apresentados pela Tabela 6.3.

TABELA 6.3. Performance energética do sistema de co-geração mostrado na Figura 6.3

Parâmetro	Valor
Potência Elétrica Fornecida [kW]	10.637
Energia Térmica Recuperada [kW]	7.502
Fornecimento de Energia do Combustível [kW]	21.730
Eficiência de Produção de Eletricidade [%]	48,95
Eficiência de Produção de Calor Útil [%]	34,52
Eficiência Global [%]	83,47

Para a análise exergética proposta, foram utilizadas as equações e as informações sobre a exergia química padrão descritas no capítulo 5. A Tabela 6.4 mostra os fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total para o sistema de co-geração proposto. Os parâmetros de performance exergética do sistema de co-geração proposto são mostrados na Tabela 6.5.

TABELA 6.4. Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da Figura 6.3.

Pontos	m (kg/s)	T (°C)	ex_{TM} (kJ/kg)	ex_{Ch} (kJ/kg)	Ex_{TOT} (kW)
1	0,443	530	1.614,02	48.989,44	22.430
2	1,287	530	900,12	0	1.286
3	5,931	650	704,00	2.917,28	21.478
4	8,476	25	0	61,18	527
5	8,476	260	143,76	61,18	1.766
6	14,407	1200	1.050,96	117,20	16.994
7	14,407	650	400,64	117,20	7.533
8	10,205	650	424,33	94,45	5.294
9	10,205	150	28,24	94,45	1.252
10	2,361	183,3	829,78	0	1.959
11	2,361	183,3	135,06	0	319
12	2,361	109,7	43,63	0	103

TABELA 6.5. Performance exergética do sistema de co-geração mostrado na Figura 6.3.

Componente	ΣEx_{entra} [kW]	ΣEx_{sai} [kW]	I [kW]	ψ [-]
Compressor	3.247,48	1.765,92	1.481,55	0,54
Câmara de Combustão	23.244,12	16.994,46	6.249,66	0,73
Trocador de Calor	38.708,99	31.248,96	7.460,03	0,81
Caldeira de Recuperação	5.397,02	3.211,23	2.185,80	0,59
Célula de Combustível *	23.715,51	10.636,79	13.078,72	0,45
Bomba	318,88	103,01	215,88	0,32

Obs.:

* Eficiência dada pela razão entre a potência elétrica e a exergia do combustível que entra somada a exergia do vapor.

6.2.2. ANÁLISE ECONÔMICA DO SISTEMA

6.2.2.1. Cálculo do custo de produção de eletricidade e vapor

Os principais fatores para o estudo de viabilidade econômica do sistema são os custos de produção de eletricidade e vapor. A equação que define o custo de produção de eletricidade é (Silveira, 1994):

$$C_{el} = \frac{(I_{PL} - I_{CR}) \cdot f}{H \cdot E_p} + \frac{C_{comb}}{E_p} \cdot \left(E_{comb} - E_c - \frac{P_{er}}{2} \right) + CM_{SC} \quad (6.3)$$

O custo de produção de vapor pode ser determinado por (Silveira, 1994):

$$C_v = \frac{I_{CR} \cdot f}{H \cdot E_v} + \frac{C_{comb}}{E_v} \cdot \left(E_c + \frac{P_{er}}{2} \right) + CM_{CR} \quad (6.4)$$

O custo de produção de vapor em caldeira convencional é (Silveira, 1994):

$$C_{vc} = \frac{I_{CC} \cdot f}{H \cdot E_v} + \frac{C_{oleo}}{\eta_{cal}} + CM_{CC} \quad (6.5)$$

6.2.2.2. Cálculo dos custos de investimento e manutenção

O custo inicial de investimento na planta de co-geração a ser instalado é:

$$I_{PL} = I_{FC} + I_{CR} \quad (6.6)$$

Para o custo de investimento na caldeira de recuperação, foi adotado (Pantalena, 1997):

$$I_{CR} = 1,20 \cdot I_{CC} \quad (6.7)$$

O investimento adotado para a caldeira convencional (I_{CC}), segue de acordo com informações fornecidas por fabricantes (Pantalena, 1997):

$$I_{CC} = \text{US\$ } 70.000 \quad (6.8)$$

Como no capítulo 5, foram utilizados os valores que variam de 1.000 US\$/kW a 4.000 US\$/kW (para um alto e baixo volume de produção, respectivamente) para o investimento em células de combustível (I_{FC}).

Para os custos de manutenção, foram considerados os seguintes valores (Silveira & Gomes, 1999 e Pantalena, 1997):

$$CM_{SC} = 0,020 \text{ US\$/kWh};$$

$$CM_{CR} = \frac{0,10 \cdot I_{CR}}{H \cdot E_v} \quad (6.9)$$

$$CM_{CC} = \frac{0,10 \cdot I_{CC}}{H \cdot E_v} \quad (6.10)$$

6.2.2.3. Receita líquida anual

Os ganhos anuais de eletricidade podem ser calculados a partir da equação 5.26. Os ganhos anuais devido a produção de vapor, será (Silveira, 1994):

$$GP_v = E_v \cdot H \cdot (C_{ve} - C_v) \quad (6.11)$$

A receita anual esperada (R), é calculada pela soma dos ganhos anuais devido a produção de eletricidade e de vapor pelo sistema, ou seja:

$$R = GP_{el} + GP_v \quad (6.12)$$

6.2.2.4. Considerações para a análise econômica

As considerações feitas para o estudo de viabilidade econômica do sistema proposto foram:

- ♦ horas de utilização do sistema por ano de 7000 h/ano;
- ♦ um valor de 0,011 US\$/kWh para o custo do combustível (C_{comb} , Silveira & Gomes, 1999);
- ♦ preço de venda de excedente de eletricidade (P_{Vel}), variando de 0,050 a 0,070 US\$/kWh (Pantalena, 1997);
- ♦ um valor de 85% para a eficiência da caldeira convencional (η_{CC} ; Pantalena, 1997);

A Figura 6.4 mostra a receita anual esperada em função da tarifa de eletricidade comprada da rede (P_{el}), variando-se o custo de investimento em célula de combustível e o preço de venda de eletricidade excedente (P_{Vel}), para um

período de amortização de capital (k) de 6 anos e uma taxa anual de juros de 8%. Deve-se observar que o estabelecimento em questão é uma empresa de médio porte, podendo ser praticada uma taxa de juros menor que a prélio analisado (setor terciário) no capítulo 5. Pretende-se, nesta análise, verificar qual a tarifa de eletricidade que viabiliza o emprego da célula de combustível.

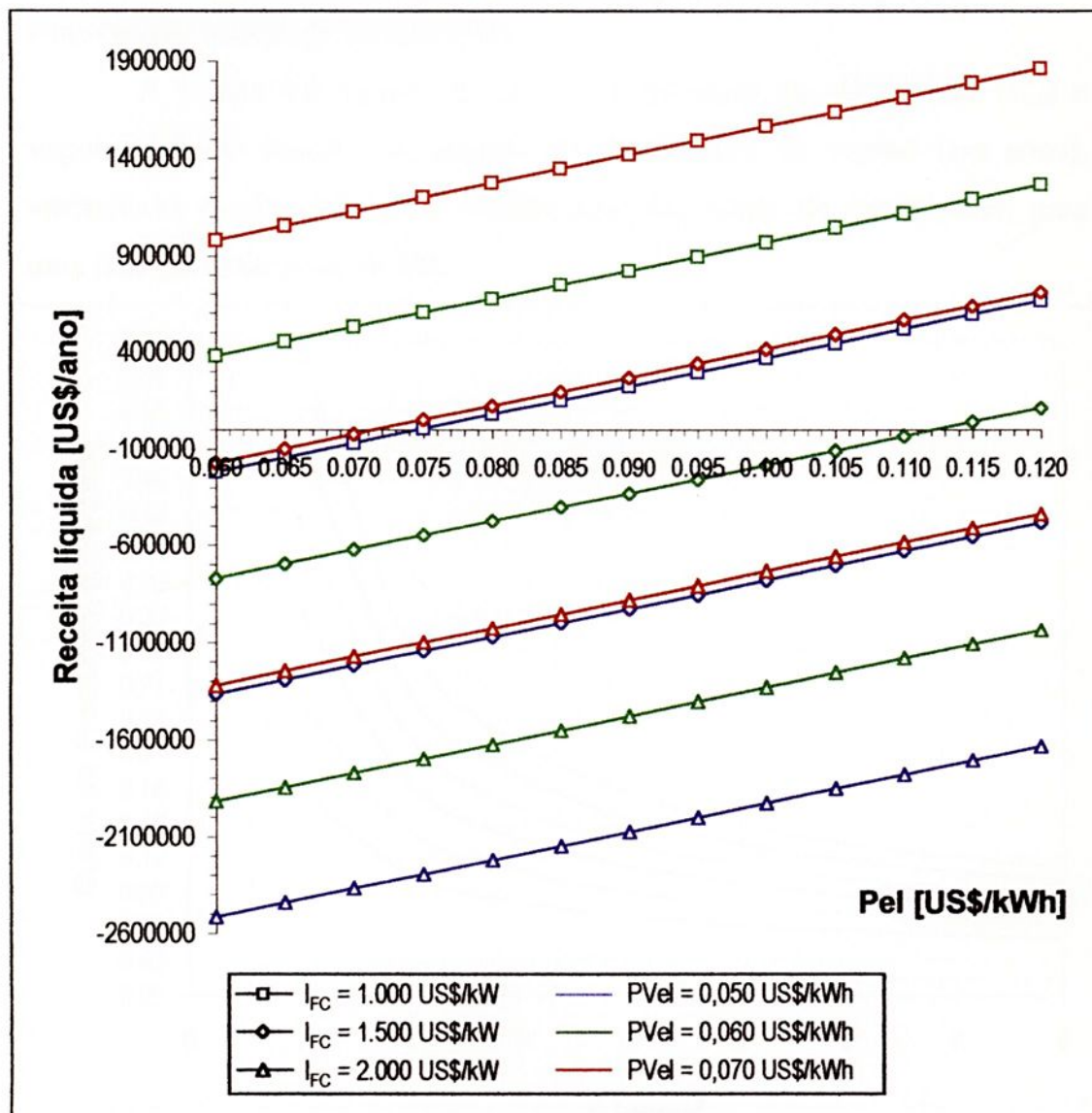


FIGURA 6.4. Receita anual esperada em função da tarifa de eletricidade comprada via rede, para uma taxa anual de juros de 8% e $k = 6$ anos.

Os resultados mostrados na Figura 6.4 indicam que para um investimento de 1.000 US\$/kW a 1.500 US\$/kW em célula de combustível, o

preço de eletricidade comprada via rede que viabiliza o uso do dispositivo energético, se situa em torno de 0,075 US\$/kWh. Portanto, nos próximos cálculos, será adotado um preço de compra de eletricidade via rede de 0,075 US\$/kWh. Observa-se, também que, para valores de investimentos acima de 2.000 US\$/kW, não existe viabilidade econômica em sistemas de cogeração empregando células de combustível.

A Figura 6.5 mostra os custos de produção de eletricidade (C_{el}) e vapor (C_{vc}) em função do período de amortização de capital (em anos), variando-se o custo inicial de investimento em célula de combustível, para uma taxa anual de juros de 8%.

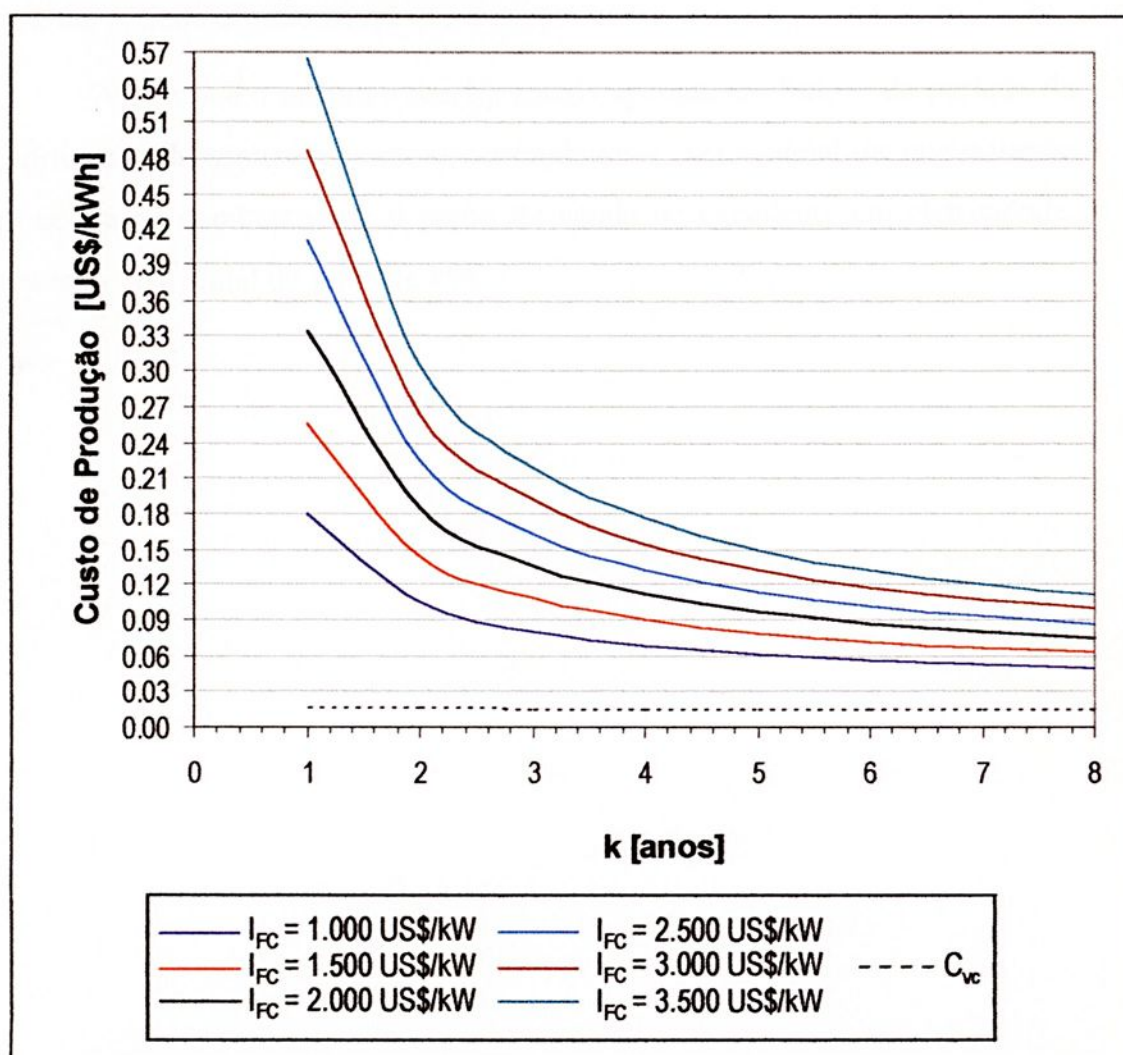


FIGURA 6.5. Resultados obtidos dos custos de produção de eletricidade (linha contínua) e custos de produção de vapor (linha tracejada) em função do payback ($r = 8\%$).

Os resultados mostrados na Figura 6.5 indicam que os custos de produção de eletricidade (C_e) são maiores que o custo de produção de vapor (C_v). Nota-se que este custo não se altera com o aumento do custo de investimento em células de combustível, o que indica que este não depende deste parâmetro, ou seja, esse custo depende somente do custo de investimento e instalação da caldeira de recuperação. Observa-se, também, que os valores mínimos necessários dos custos de produção de eletricidade, os quais garantem a viabilidade do sistema, devem estar próximos ao preço de venda de excedente de eletricidade (P_{Ve}), ou seja, 0,050 US\$/kWh e 0,070 US\$/kWh, para valores de investimento em células de combustível entre 1.000 US\$/kW e 1.500 US\$/kW (para um período de amortização de 6 anos).

A Figura 6.6 mostra a receita anual esperada em função do período de amortização de capital (em anos), variando-se o custo inicial de investimento em célula de combustível e o preço de venda de excedente em eletricidade, para uma taxa anual de juros de 8%.

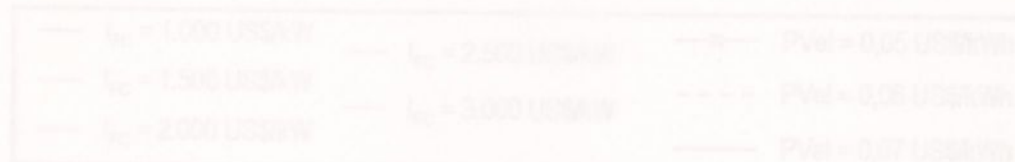


FIGURA 6.6. Receita anual esperada em função do período de amortização (em anos), para uma taxa anual de juros de 8%.

Verifica-se que existe viabilidade econômica para o emprego de sistemas de cogeração com célula de combustível, para preço de venda de excedente de eletricidade entre 0,050 US\$/kWh e 0,070 US\$/kWh. Os valores do período de amortização de capital são de 3,6 e 4,5, para investimento de ordem de 1.000 US\$/kW e 1,9 e 7,6, para investimento de 1.500 US\$/kW.

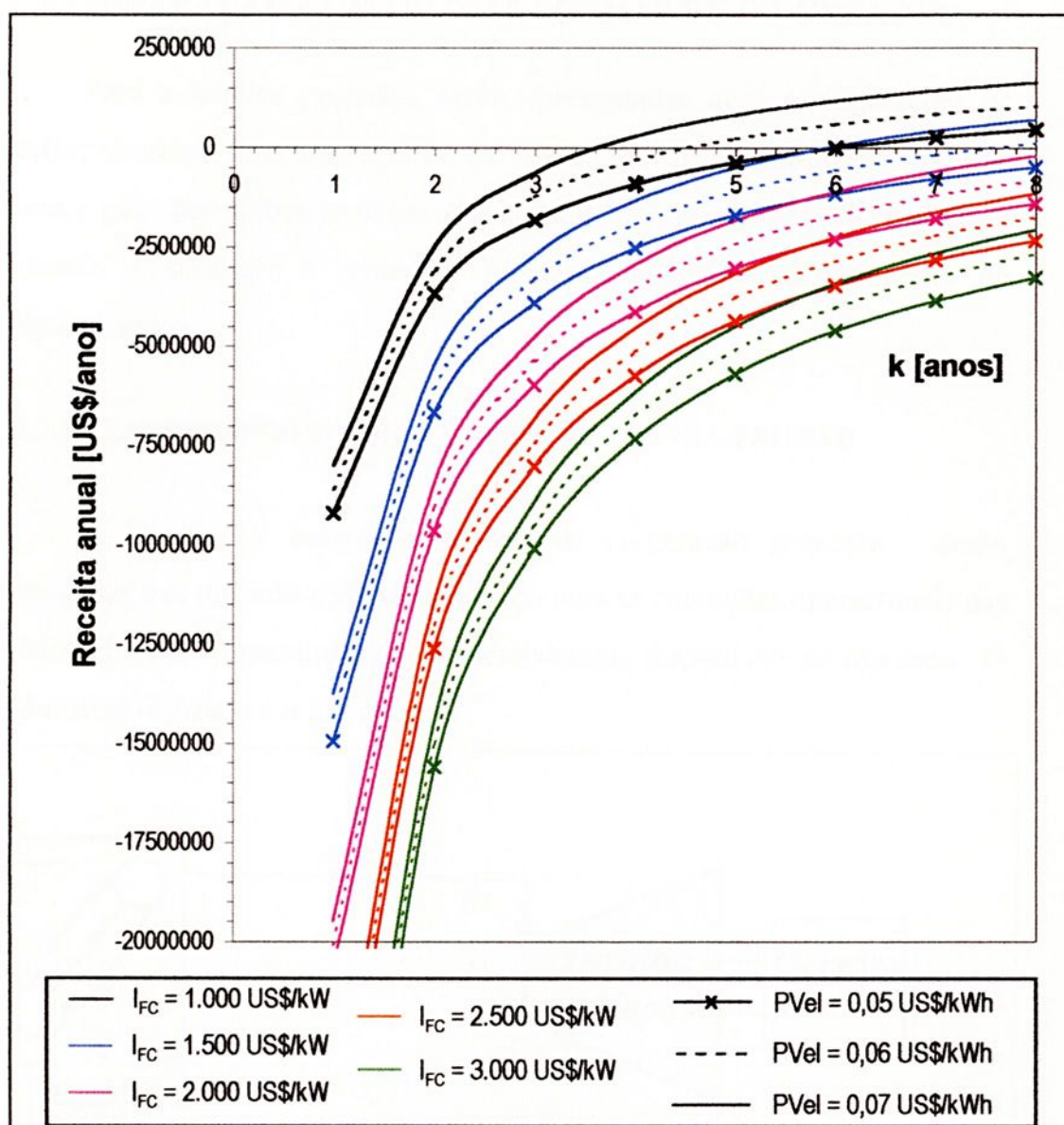


FIGURA 6.6. Receita anual esperada em função do *payback* (em anos), para uma taxa anual de juros de 8%.

Verifica-se que existe viabilidade econômica para o emprego de sistema de co-geração com célula de combustível, para preço de venda de excedente de eletricidade entre 0,060 US\$/kWh e 0,070 US\$/kWh. Os valores do período de amortização de capital são de 3,6 e 4,5, para investimento da ordem de 1.000 US\$/kW e 5,9 e 7,6, para investimento de 1.500 US\$/kW.

6.3. COMPARAÇÃO COM OUTRAS FORMAS DE CO-GERAÇÃO

Para a análise proposta, serão apresentadas duas configurações de circuitos térmicos, uma empregando turbina a vapor de contra-pressão e outra, turbina a gás. Em ambos os casos, o sistema de co-geração será dimensionado de modo a produzir a demanda requerida de vapor de processo do estabelecimento.

6.3.1. EMPREGANDO TURBINA A VAPOR DE CONTRA-PRESSÃO

A Figura 6.7 mostra o sistema de co-geração proposto. Serão investigadas três turbinas a vapor de acordo com as condições operacionais das caldeiras de vapor superaquecido, comercialmente disponíveis no mercado. O combustível utilizado é o gás natural.

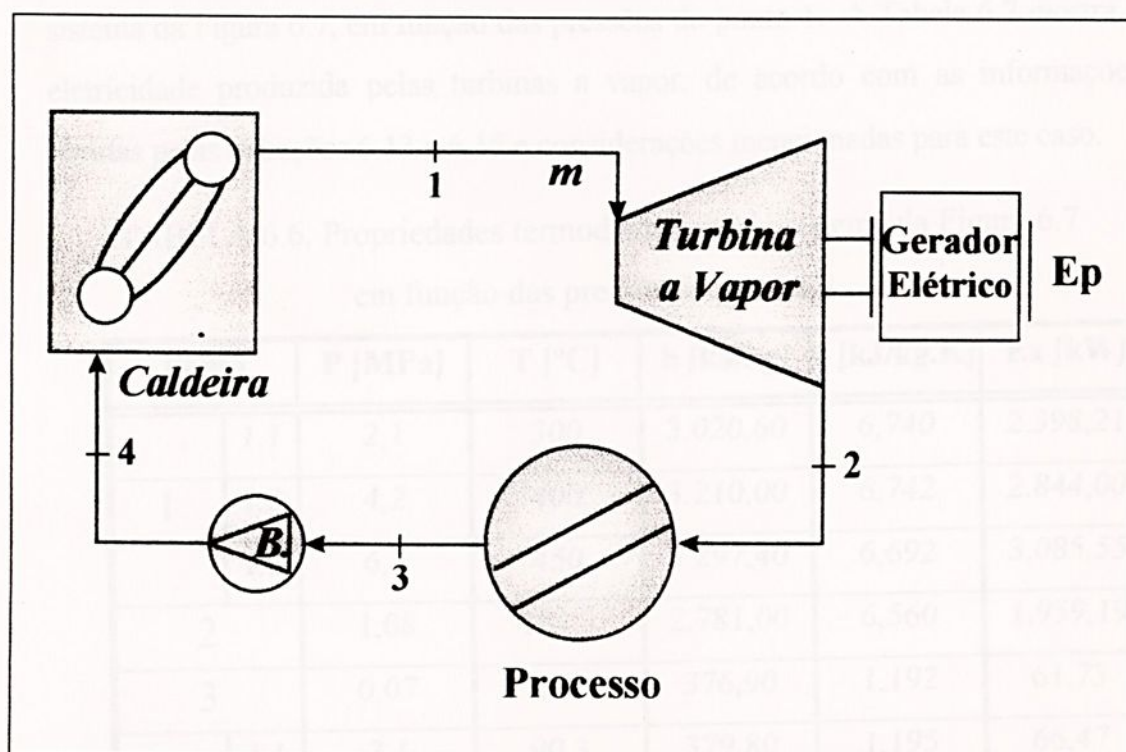


FIGURA 6.7. Sistema de co-geração empregando turbina a vapor de contra-pressão.

6.3.1.1. Análise energética do sistema

As seguintes considerações foram feitas para os cálculos realizados (Pantalena, 1997):

- Eficiência de expansão (η_{ex}) para as turbinas de 90%;
- perdas de carga nas tubulações, desprezíveis;
- rendimento do gerador elétrico (η_{ger}) de 95%;

A análise energética do sistema da Figura 6.7 foi realizada a partir das seguintes equações:

$$E_p = \dot{m} \cdot (h_1 - h_2) \cdot \eta_{ex} \cdot \eta_{ger} \quad (6.13)$$

$$E_{cv} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_3) \quad (6.14)$$

$$E_v = \dot{m} \cdot (h_1 - h_4) \quad (6.15)$$

A Tabela 6.6 mostra as propriedades termodinâmicas de cada ponto do sistema da Figura 6.7, em função das pressões do ponto 1. A Tabela 6.7 mostra a eletricidade produzida pelas turbinas a vapor, de acordo com as informações obtidas pelas equações 6.13 a 6.15 e considerações mencionadas para este caso.

TABELA 6.6. Propriedades termodinâmicas do sistema da Figura 6.7 em função das pressões do ponto 1.

Ponto	P [MPa]	T [°C]	h [kJ/kg]	s [kJ/kg.K]	Ex [kW]
1	1.1	2,1	3.020,60	6,740	2.398,21
	1.2	4,2	3.210,00	6,742	2.844,00
	1.3	6,3	3.297,40	6,692	3.085,55
2	1,08	183,3	2.781,00	6,560	1.959,19
3	0,07	90	376,90	1,192	61,73
4	4.1	2,1	379,80	1,195	66,47
	4.2	4,2	384,00	1,200	72,87
	4.3	6,3	383,90	1,194	76,85

TABELA 6.7. Eletricidade produzida em função das pressões do ponto 1.

Turbina	P ₁ [MPa]	T ₁ [°C]	E _p [kW]	E _{cv} [kW]
TV ₁	2,1	300	483,70	5.676
TV ₂	4,2	400	866,00	5.676
TV ₃	6,3	450	1.042,43	5.676

6.3.1.2. Análise econômica do sistema

Para a análise econômica do sistema de co-geração que emprega turbina a vapor de contra-pressão, foram utilizadas as considerações descritas no item 6.2.2.4. O custo de produção de eletricidade é determinado por (Pantalena, 1997):

$$C_{el} = \frac{(I_{PL} - I_{Cals}) \cdot f \cdot (1+t)}{H \cdot E_p} + \frac{C_{comb}}{E_p} \cdot \left(E_{comb} - E_c - \frac{P_{cr}}{2} \right) \quad (6.16)$$

sendo:

$$E_{comb} = m_{comb} \cdot PCI_{comb} = \frac{m \cdot (h_1 - h_4)}{\eta_{cal}} \quad (6.17)$$

$$I_{PL} = I_{Cals} + I_{turb} \quad (6.18)$$

$$I_{turb} = 57,761 \cdot (E_p)^{0,68} \quad (6.19)$$

$$C_v = \frac{I_{PL} \cdot f \cdot (1+t)}{H \cdot E_{cv}} + \frac{C_{comb}}{E_{cv}} \cdot \left(E_{cv} - \frac{P_{cr}}{2} \right) - \frac{E_p}{E_{cv}} C_{el} \quad (6.20)$$

Para o cálculo do custo de vapor em caldeira convencional, foi utilizada a equação 6.5. Os investimentos adotados para as caldeiras de superaquecimento, seguem de acordo com informações fornecidas por fabricantes, mostradas na Tabela 6.8 (Pantalena, 1997).

TABELA 6.8. Valores para o custo inicial de investimento em caldeira de superaquecimento [Pantalena, 1997].

P [MPa]	I _{CalS} [US\$]
2,1	90.000
4,2	100.000
6,3	110.000

As fórmulas empregadas para a obtenção do ganho na produção de eletricidade dependem da existência ou não de excedente de eletricidade produzida. A equação utilizada no caso de excedente de eletricidade ou quando o sistema é autossuficiente, é representada pela equação 5.26. Para o caso no qual há déficit de eletricidade, a equação utilizada é:

$$GP_{el} = E_p \cdot H \cdot (P_{el} - C_{el}) \quad (6.21)$$

O ganho devido a produção de vapor e a receita líquida são determinados pelas equações 6.11 e 6.12.

A Figura 6.8 mostra os resultados da receita líquida anual em função do período de amortização de capital investido, para os quais adotou-se uma taxa anual de juros de 8%.

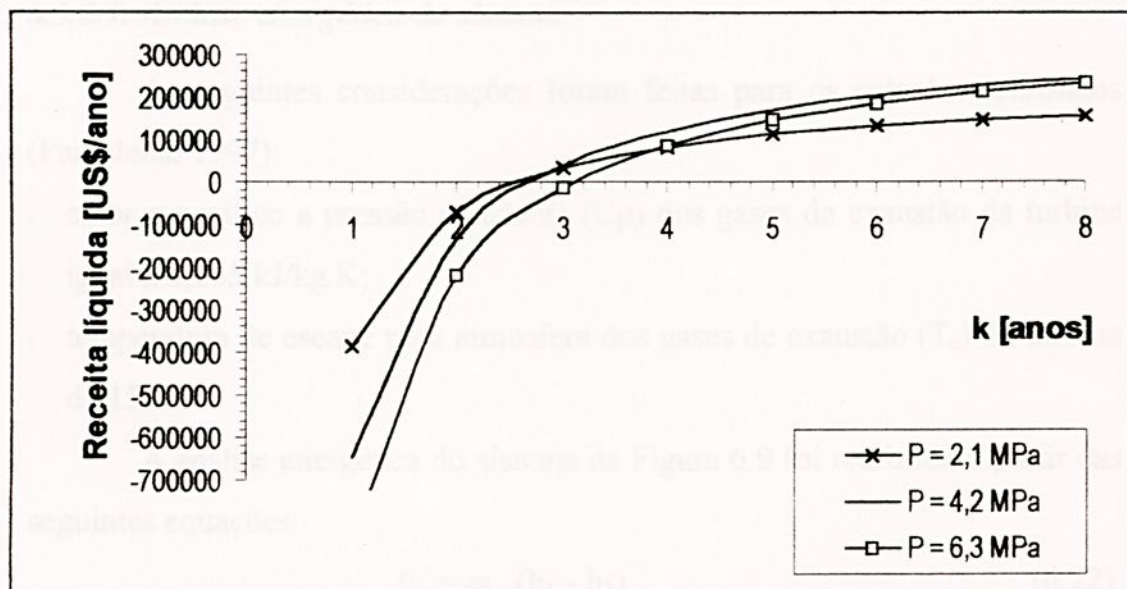


FIGURA 6.8. Resultados de receita líquida em função do período de amortização de capital para uma taxa anual de juros de 8%.

6.3.2. EMPREGANDO TURBINA A GÁS

A Figura 6.9 mostra o sistema de co-geração com turbina a gás em ciclo aberto. O sistema também foi dimensionado considerando-se a produção requerida de vapor de processo (paridade térmica).

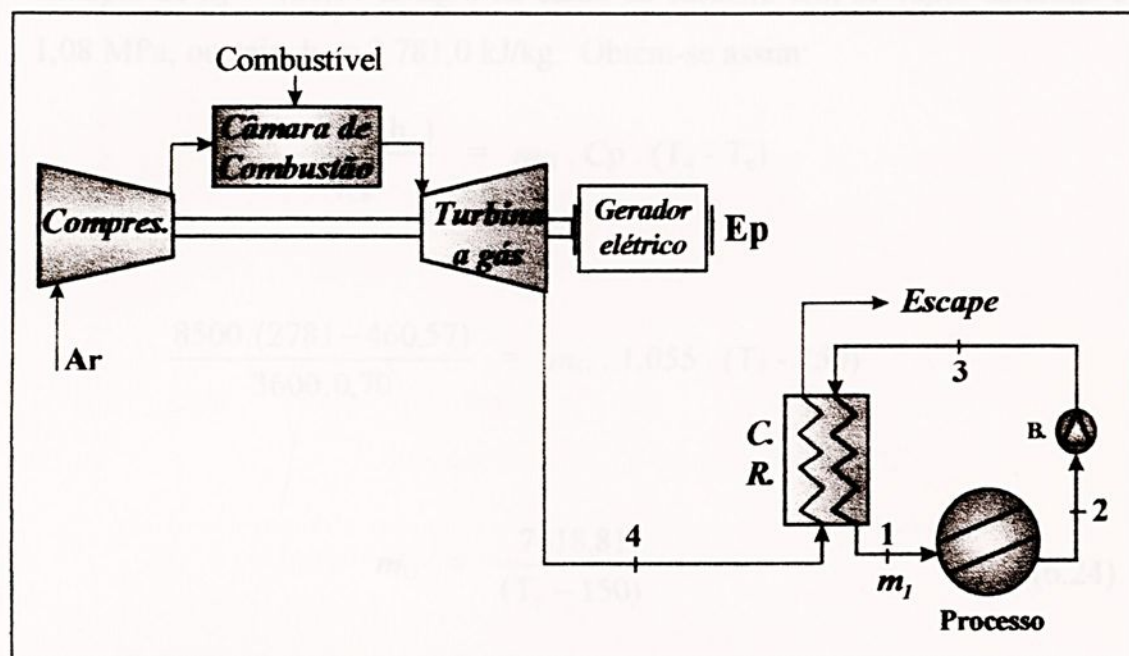


FIGURA 6.9. Sistema de co-geração empregando turbina a gás suprindo o vapor de processo.

6.3.2.1. Análise energética do sistema

As seguintes considerações foram feitas para os cálculos realizados (Pantalena, 1997):

- calor específico a pressão constante (C_p) dos gases de exaustão da turbina igual a 1,055 kJ/kg.K;
- temperatura de escape para atmosfera dos gases de exaustão (T_e) da turbina de 150°C;

A análise energética do sistema da Figura 6.9 foi realizada a partir das seguintes equações:

$$E_v = m \cdot (h_1 - h_3) \quad (6.22)$$

$$E_c = \frac{E_v}{\eta_{CR}} = m_G \cdot C_p \cdot (T_4 - T_e) \quad (6.23)$$

A água de alimentação da caldeira de recuperação de calor possui uma entalpia de $h_3 = 460,57 \text{ kJ/kg}$ e na saída da caldeira tem-se vapor saturado à 1,08 MPa, ou seja, $h_1 = 2.781,0 \text{ kJ/kg}$. Obtém-se assim:

$$\frac{m \cdot (h_1 - h_3)}{\eta_{CR}} = m_G \cdot C_p \cdot (T_4 - T_e)$$

$$\frac{8500 \cdot (2781 - 460,57)}{3600 \cdot 0,70} = m_G \cdot 1,055 \cdot (T_4 - 150)$$

$$m_G = \frac{7418,81}{(T_4 - 150)} \quad (6.24)$$

A partir da equação 6.24, variando-se a temperatura dos gases que saem da turbina (T_4), obtém-se o gráfico da Figura 6.10, de onde é possível selecionar as turbinas a gás comercialmente disponíveis que mais se aproximam da curva. Os dados referentes às turbinas pré-selecionadas nas condições ISO, são mostrados na Tabela 6.9. Admitindo-se que a temperatura ambiente seja de 25°C (298 K), pressão de 1 atm (101,3 kPa) e umidade relativa de 60%, os sistemas pré-selecionados devem ser corrigidos para as condições locais. De acordo com Silveira (1994), o fator de correção para a temperatura T_4 é de 1,05 e para a eletricidade produzida (E_p) e *heat rate* (H.R.) é de 0,97. A Tabela 6.10 mostra os dados referentes às turbinas pré-selecionadas nas condições locais.

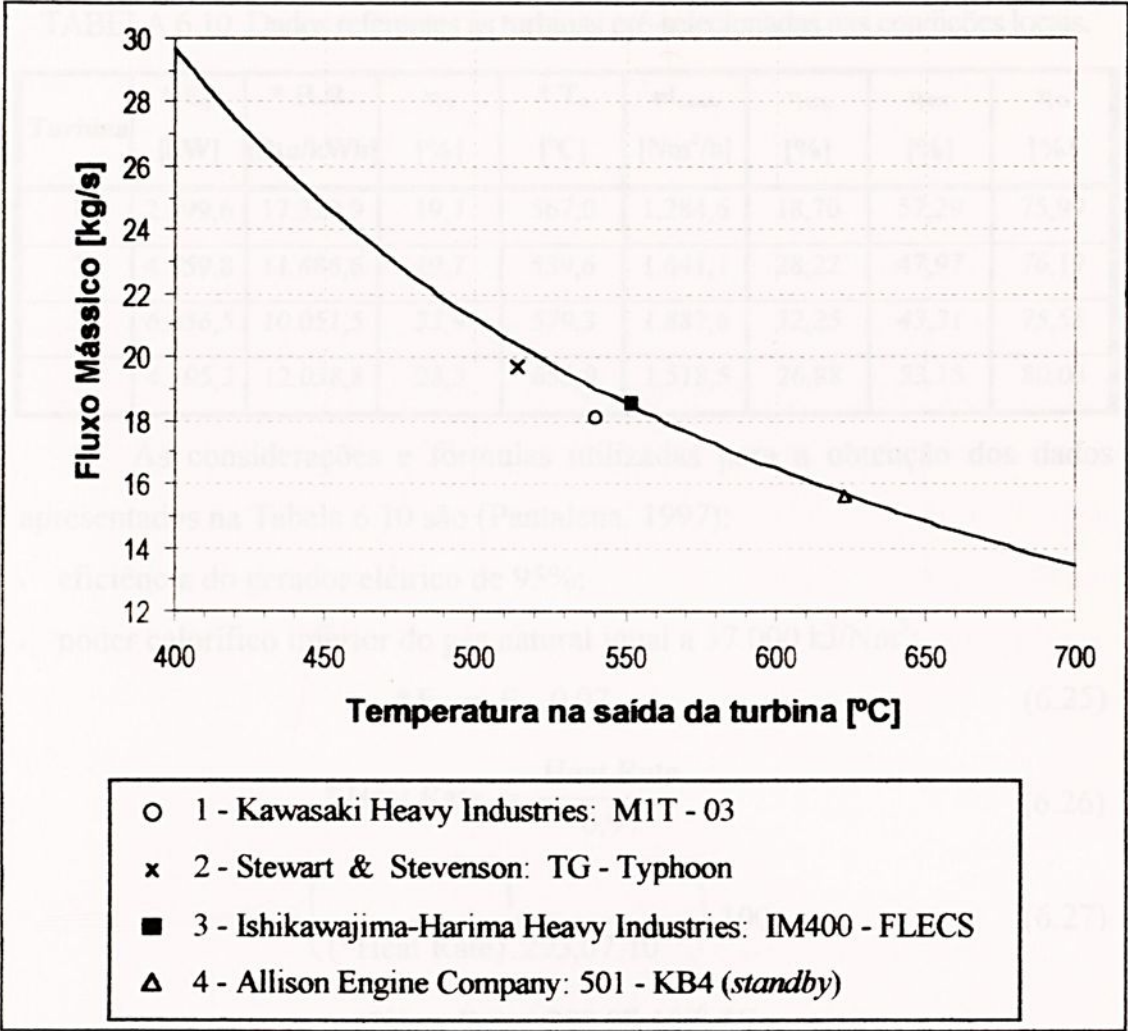


FIGURA 6.10. Fluxo mássico do gás de saída da turbina versus temperatura .

TABELA 6.9. Dados referentes às turbinas a gás pré-selecionadas plotadas no gráfico da Figura 6.10, nas condições ISO [Biasi, 1997] .

Turbina	Ep [kW]	H.R. [Btu/kWh]	Rp	m _G [kg/s]	n [rpm]	T ₄ [°C]
1	2.680,0	16.810,0	9,0	18,10	1.500/1.800	540,0
2	4.907,0	11.142,0	14,0	19,69	17.384	513,9
3	6.450,0	9.750,0	12,4	18,55	14.540	551,7
4	4.325,0	11.697,0	9,3	15,60	14.200	622,8

Nota: H.R.: Heat Rate

TABELA 6.10. Dados referentes às turbinas pré-selecionadas nas condições locais.

Turbina	* E _p [kW]	* H.R. [Btu/kWh]	η _T [%]	* T ₄ [°C]	m _{comb} [Nm ³ /h]	η _{GE} [%]	η _{GC} [%]	η _G [%]
1	2.599,6	17.329,9	19,7	567,0	1.284,6	18,70	57,29	75,99
2	4.759,8	11.486,6	29,7	539,6	1.641,1	28,22	47,97	76,19
3	6.256,5	10.051,5	33,9	579,3	1.887,6	32,25	43,31	75,55
4	4.195,3	12.058,8	28,3	653,9	1.518,5	26,88	53,15	80,03

As considerações e fórmulas utilizadas para a obtenção dos dados apresentados na Tabela 6.10 são (Pantalena, 1997):

- eficiência do gerador elétrico de 95%;
- poder calorífico inferior do gás natural igual a 37.000 kJ/Nm³;

$$*E_p = E_p \cdot 0,97 \quad (6.25)$$

$$* \text{Heat Rate} = \frac{\text{Heat Rate}}{0,97} \quad (6.26)$$

$$\eta_T = \left(\frac{1}{(*\text{Heat Rate}) \cdot 293,07 \cdot 10^{-6}} \right) \cdot 100 \quad (6.27)$$

$$m_{\text{comb}} = \frac{(*\text{Heat Rate}) \cdot 293,07 \cdot 10^{-6} \cdot *E_p}{\eta_{\text{ger}} \cdot \text{PCI}} \quad (6.28)$$

$$\eta_{GE} = \left(\frac{*E_p}{m_{\text{comb}} \cdot \text{PCI}} \right) \cdot 100 \quad (6.29)$$

$$\eta_{GC} = \left(\frac{m_G \cdot C_p \cdot (T_4 - T_c)}{m_{\text{comb}} \cdot \text{PCI}} \right) \cdot 100 \quad (6.30)$$

$$\eta_G = \eta_{GE} + \eta_{GC} \quad (6.31)$$

6.3.2.2. Análise econômica do sistema

Para a análise econômica do sistema de co-geração que emprega turbina a gás, foram utilizadas as considerações descritas no item 6.2.2.4, além

das considerações mencionadas para análise energética deste. O cálculo do custo de geração de energia elétrica, segue de acordo com Pantalena (1997):

$$C_{el} = \frac{I_{STG} \cdot f}{H \cdot E_p} + \frac{C_{comb}}{E_p} \cdot \left(E_{comb} - E_c - \frac{P_{et}}{2} \right) + CM_{STG} \quad (6.32)$$

Para o cálculo do custo de produção de vapor no sistema de cogeração e em caldeira convencional, foram utilizadas as equações 6.4 e 6.5. Para o custo de manutenção da turbina a gás, adotou-se um valor de 0,015 US\$/kWh (Pantalena, 1997). Os custos de manutenção da caldeira de recuperação e caldeira convencional, seguem de acordo com as equações 6.9 e 6.10. Para os valores de investimento na caldeira de recuperação e caldeira convencional, foram utilizadas as equações 6.7 e 6.8. Os custos de investimento para as turbinas a gás pré-selecionadas são fornecidos em função da capacidade de potência produzida. Estes custos estão mostrados na Tabela 6.11.

TABELA 6.11. Custo inicial de investimento para as turbinas a gás pré-selecionadas [Biasi, 1997].

Turbina	Ep [kW]	I _{STG} [US\$]
1	2.680,0	1.433.800,00
2	4.907,0	1.908.823,00
3	6.450,0	2.560.650,00
4	4.325,0	1.790.550,00

Para o cálculo do ganho na produção de eletricidade, foram utilizadas as equações 5.26 e 6.21 (para a geração de excedente de eletricidade ou déficit, respectivamente). Para os ganhos anuais devido a produção de vapor e a receita anual esperada, foram utilizadas as equações 6.11 e 6.12.

A Figura 6.11 mostra os resultados de receita líquida para o sistema de co-geração que emprega turbinas a gás, em função do período de amortização de capital, obtidos através do emprego das fórmulas e das considerações,

reportando-se a uma taxa anual de juros de 8% e a um preço de venda de eletricidade excedente (PVel) de 0,06 US\$/kWh.

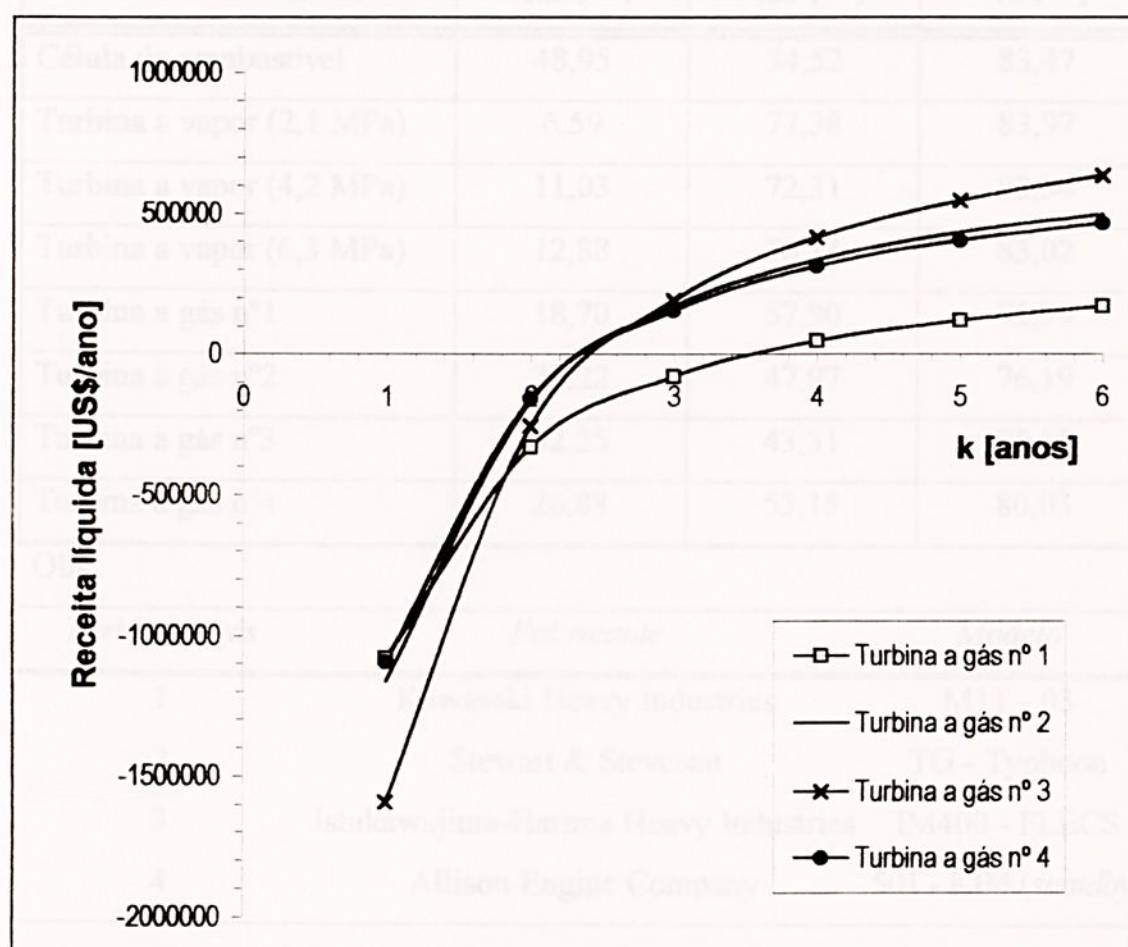


FIGURA 6.11. Resultados obtidos de receita líquida em função do período de amortização de capital para uma taxa anual de juros de 8%.

6.3.3. COMENTÁRIOS E COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS

Os resultados obtidos dos três sistemas (sistema de co-geração empregando célula de combustível, turbina a vapor de contra-pressão e turbina a gás) estão relacionados a produção requerida de vapor de processo necessário ao estabelecimento. A Tabela 6.12 mostra uma comparação entre os sistemas, em relação aos resultados da análise energética.

TABELA 6.12. Resultados obtidos das análises energéticas dos sistemas.

Sistema de co-geração	η_{GE} [%]	η_{GC} [%]	η_G [%]
Célula de combustível	48,95	34,52	83,47
Turbina a vapor (2,1 MPa)	6,59	77,38	83,97
Turbina a vapor (4,2 MPa)	11,03	72,31	83,34
Turbina a vapor (6,3 MPa)	12,88	70,14	83,02
Turbina a gás nº1	18,70	57,90	75,99
Turbina a gás nº2	28,22	47,97	76,19
Turbina a gás nº3	32,25	43,31	75,55
Turbina a gás nº4	26,88	53,15	80,03

Obs.:

<i>Turbina a gás</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Modelo</i>
1	Kawasaki Heavy Industries	MIT - 03
2	Stewart & Steveson	TG - Typhoon
3	Ishikawajima-Harima Heavy Industries	IM400 - FLECS
4	Allison Engine Company	501 - KB4 (<i>standby</i>)

Os resultados da análise energética dos sistemas mostram que o emprego de célula de combustível em tecnologias de geração simultânea de eletricidade e calor, é viável tecnicamente. Observa-se, também, que o sistema que apresenta maior eficiência global é o que utiliza turbina a vapor de contra-pressão, seguido da célula de combustível. Nota-se que este dispositivo energético possui a maior eficiência de geração de eletricidade (aproximadamente 49%) que os outros sistemas considerados.

Em relação aos resultados obtidos de análise econômica de cada sistema, tem-se:

1. Para o emprego de turbina a vapor de contra-pressão, observa-se através da Figura 6.8, que a planta que opera na pressão de 4,2 MPa é a que apresenta os melhores resultados de receita líquida.

2. Para os resultados obtidos de receita líquida mostrados na Figura 6.11, a turbina 3, ou seja, a turbina a gás da Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IM400 - FLECS) apresenta os melhores resultados em termos de receita líquida, mesmo tendo um custo inicial de investimento maior.

Considerando-se os melhores resultados de receita líquida para as plantas (em relação a um período de amortização de capital de 6 anos), com o emprego de célula de combustível, turbina a gás e turbina a vapor de contra-pressão, optou-se analisar os seguintes casos:

- CASO 1 - turbina a vapor utilizando caldeira de 4,2 MPa.
- CASO 2 - turbina a gás da Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IM400 - FLECS).
- CASO 3 - turbina a gás da Stewart & Steveson (TG - Typhoon).
- CASO 4 - célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor.

A Figura 6.12 mostra os resultados obtidos de receita líquida em função do período de amortização de capital, para uma taxa anual de juros de 8% e preço de venda de excedente de eletricidade (quando houver) de 0,06 US\$/kWh, de acordo com os casos acima mencionados, com o propósito de verificar qual a melhor tecnologia e a melhor planta em termos financeiros para ser utilizada no laticínio de médio porte. A Figura 6.13 mostra os resultados obtidos na Figura 6.12, com o objetivo de uma melhor visualização destes.

FIGURA 6.12. Resultados obtidos de receita líquida em função do período de amortização de capital, ($r = 8\%$ e $P_{Vel} = 0,06$ US\$/kWh).

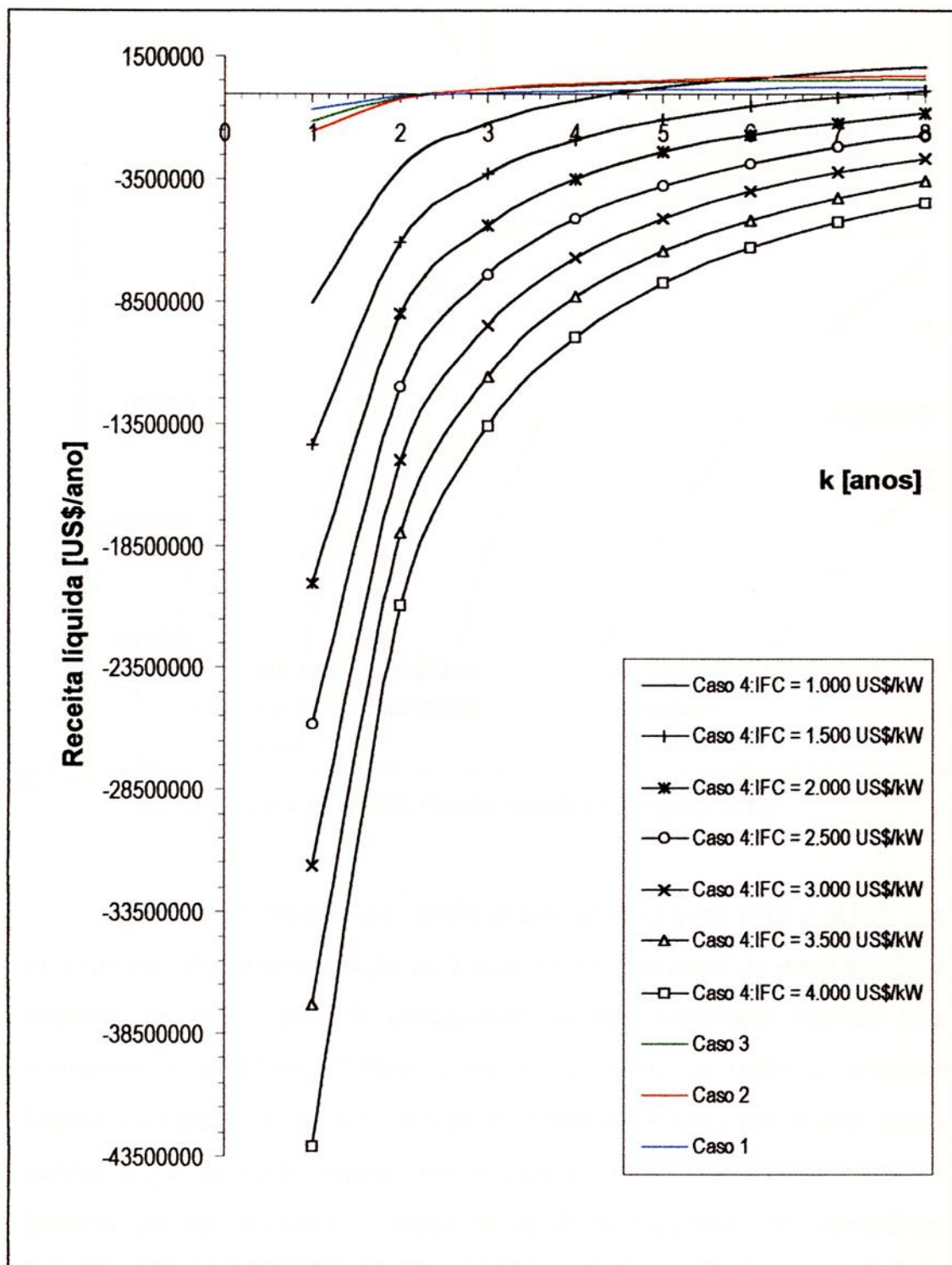


FIGURA 6.12. Resultados obtidos de receita líquida em função do período de amortização de capital, ($r = 8\%$ e $P_{vel} = 0,06$ US\$/kWh).

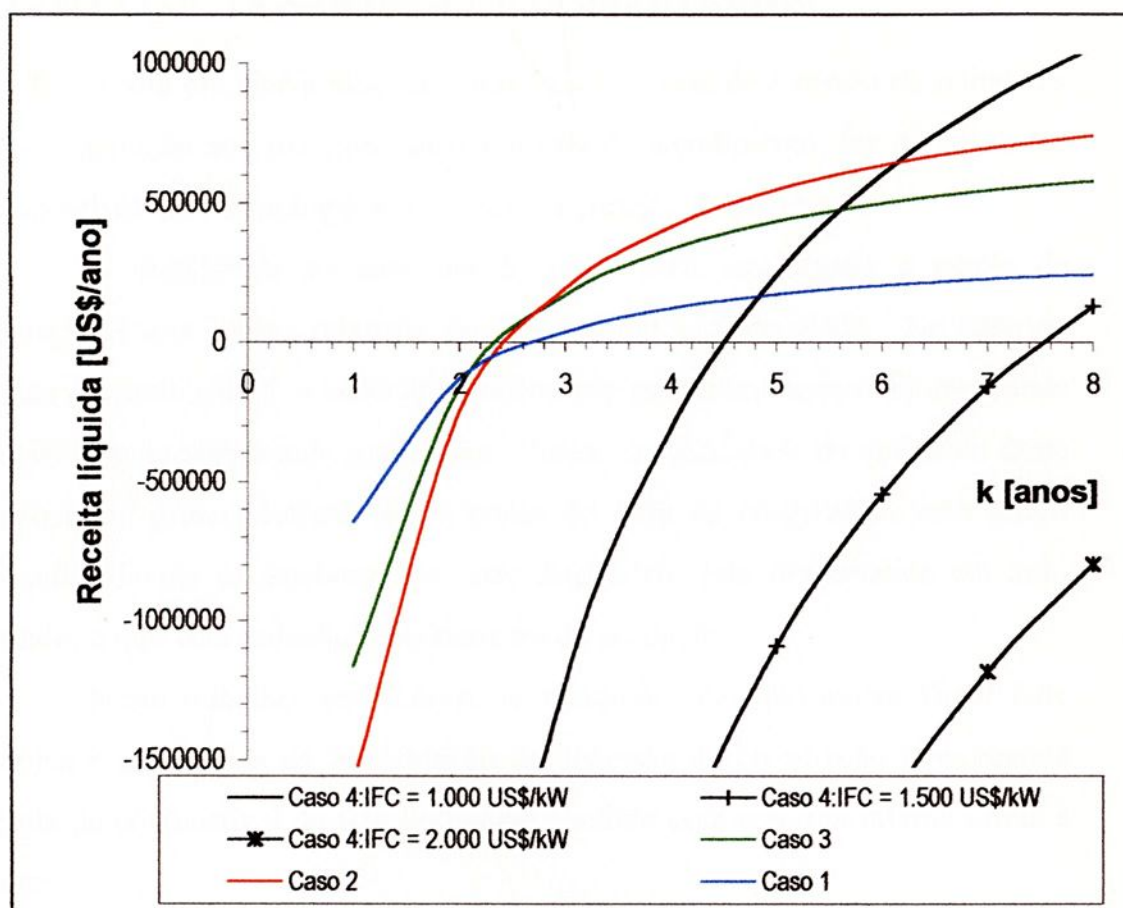


FIGURA 6.13. Resultados obtidos na Figura 6.12.

Observa-se, através dos gráficos anteriores (Figura 6.12 e 6.13), que para um período de amortização de 6 anos a uma taxa anual de juros de 8%, o emprego de uma célula de combustível do tipo carbonato fundido com investimento de 1.000 US\$/kW (caso 4) apresenta os melhores retornos financeiros (apesar de ter um custo de investimento maior), juntamente com a turbina a gás da Ishikawajima-Harima Heavy Industries (caso 2). Nota-se também que um aumento no preço de venda de excedente de eletricidade, permitirá um melhor retorno financeiro da célula de combustível, viabilizando valores de investimento de 1.500 US\$/kW.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

A alta eficiência associada aos baixos níveis de emissão de poluentes em comparação aos sistemas convencionais de atendimento, faz da célula de combustível uma tecnologia atrativa para a geração de energia.

A viabilidade de sistemas de co-geração está ligada a escala de operação e aos preços relativos do combustível e eletricidade. No caso da célula de combustível, o custo de investimento no sistema apresenta um grande significado na viabilidade econômica. Porém, a viabilidade da aplicação deste dispositivo, principalmente sob o ponto de vista da co-geração, vem sendo atingida, devido ao interesse que este dispositivo está despertando em todo mundo, o que vem induzindo ao aumento da produção.

Neste trabalho, verificou-se as condições em que existe viabilidade técnica e econômica da implantação de sistemas de co-geração empregando célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor.

As células de combustível do tipo carbonato fundido (MCFC) operam em temperaturas entre 600°C e 700°C. Este dispositivo possui 3 tipos de configuração para o processo de reforma a vapor. Um parâmetro muito importante deste processo é a razão entre o vapor de reforma e o número de átomos de carbono presentes em um combustível orgânico. Em uma MCFC, utilizam-se valores de razão vapor/carbono entre 2,0 e 3,0, atingindo-se valores de conversão de metano a hidrogênio de 77,3% e 89,07% e de eficiência de geração de energia elétrica entre 45% e 50% (para utilização de combustível de 75%), respectivamente, quando emprega-se gás natural como combustível.

Para o estudo de caso de uma planta de co-geração aplicado a microempresa, verificou-se que para uma maior razão vapor de reforma e átomos de carbono, obteve-se os melhores resultados de performance

energética. Valores de eficiência global foram de 81,7% e 86,96% para valores de razão vapor/carbono de 2,5 e 3,0, respectivamente. Quanto aos resultados de viabilidade econômica, observa-se que os valores estão próximos, mesmo variando-se a razão vapor/carbono.

No estudo de caso envolvendo um laticínio de médio porte, foi analisado um sistema de co-geração com célula de combustível do tipo carbonato fundido e investigadas alternativas de co-geração (turbina a vapor e turbina a gás), com o propósito de realizar comparações entre os sistemas. Observou-se que, os sistemas com células de combustível e turbinas a gás, apresentaram excedente de energia elétrica em relação a demanda necessária ao estabelecimento, sendo este excedente vendido para a concessionária. No caso das turbinas a vapor (que apresentaram déficit de energia elétrica) foi necessário comprar parte da energia elétrica proveniente das concessionárias, de modo a atender a demanda requerida.

No estudo de viabilidade técnica, verificou-se que o sistema de co-geração com célula de combustível apresentou uma eficiência de geração de eletricidade de 48,95%, porém o sistema de co-geração que obteve maior rendimento global foi com o uso de turbina a vapor. Quanto ao estudo de viabilidade econômica, efetuou-se uma comparação entre as tecnologias de geração de energia, com a finalidade de encontrar a melhor com relação a receita anual esperada. Como resultado da análise, verificou-se que o sistema de co-geração empregando célula de combustível com investimento inicial de 1.000 US\$/kW é o que apresenta melhores resultados de retornos financeiros, para um preço de venda de excedente de eletricidade de 0,06 US\$/kW.

Através do estudo, pode-se observar que a co-geração é uma tecnologia que apresenta sistemas com alta eficiência. O crescente aumento da demanda de energia elétrica no Brasil implica em grandes impactos ambientais ocasionados pela construção de grandes centrais geradoras de energia. A confiabilidade no fornecimento deve incorporar a implantação de tecnologias

de co-geração no setor industrial e terciário, empregando as tecnologias analisadas neste trabalho. A decisão de implantação desta tecnologia de co-geração deverá sempre ser calçada em análises técnico-econômicas baseadas em metodologias que consideram os múltiplos parâmetros relevantes em uma combinação criteriosa.

As células de combustível vem surgindo como uma modalidade tecnológica de geração de energia que está sob pesquisa intensiva. Os custos de investimento nestes sistemas ainda são altos. A célula de combustível do tipo ácido fosfórico (PC25C) da Ansaldo possui um custo de investimento de 3.000 US\$/kW (sistema comercialmente disponível).

Finalmente, o uso de células de combustível em sistemas de geração simultânea de eletricidade e calor, é viável técnica e economicamente, e representa a produção de energia limpa com alta eficiência, necessitando de uma maior divulgação no país, assim como um maior apoio fiscal e financeiro para implantação e manutenção destes sistemas.

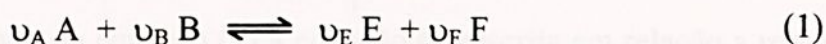
Como sugestões de trabalhos futuros, têm-se:

- Análise exergoeconômica para a otimização de sistemas empregando células de combustível;
- Análise de impactos ambientais associados ao uso do dispositivo;
- caracterização de sistemas de co-geração empregando células de combustível;
- Levantamento de curvas de energia (eletricidade e calor útil) e tensão em função do volume e do tipo de material eletrolítico utilizado.

ANEXO - REAÇÕES QUÍMICAS

1. CRITÉRIO PARA O EQUILÍBRIO DE REAÇÕES QUÍMICAS

Para muitas reações químicas, é necessário predizer o grau de extensão da reação. Considere a seguinte reação química genérica:



onde os reagentes A e B reagem para formar os produtos E e F, de acordo com os coeficientes estequiométricos ν_A , ν_B , ν_E e ν_F . Em qualquer instante, o sistema pode ser caracterizado pela temperatura, pressão e número de mol's das espécies químicas presentes, ou seja, por T , P , N_A , N_B , N_E e N_F . Geralmente, uma reação estequiométrica simples pode ser representada pela equação (Bonnefille & Robert, 1976):

$$0 = \sum_i \nu_i M_i \quad (2)$$

onde os M_i 's são os símbolos das espécies da reação. As quantidades ν_i são valores negativos para os reagentes do lado esquerdo da reação. Com o avanço da reação, as amplitudes relativas a mudança finita na composição, ΔN_i das i espécies estão relacionadas entre si através dos coeficientes estequiométricos. Esta relação é expressa por (Bonnefille & Robert, 1976):

$$\frac{\Delta N_A}{\nu_A} = \frac{\Delta N_B}{\nu_B} = \frac{\Delta N_E}{\nu_E} = \frac{\Delta N_F}{\nu_F} = \xi \quad (3)$$

sendo ξ a extensão da reação (ou "grau de avanço"). ξ pode ser definida em termos físicos por:

$$\xi = \frac{N_i - N_{i0}}{\nu_i} \quad (4)$$

sendo N_{i0} a quantidade de mol's relacionada ao início da reação. Isto será útil para redefinir a equação (3) em termos diferenciais:

$$\frac{dN_A}{\nu_A} = \frac{dN_B}{\nu_B} = \frac{dN_E}{\nu_E} = \frac{dN_F}{\nu_F} = d\xi \quad (5)$$

Então, em geral:

$$dN_i = \nu_i d\xi. \quad (6)$$

Sabe-se que o diferencial da função de Gibbs, G , para um sistema de composição variável, é dado por (Kettani, 1970):

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (7)$$

Substituindo na equação (7) a equação 6 reescrita em relação a reação química representada pela equação 1, tem-se:

$$dG = V dP - S dT + (\nu_E \mu_E + \nu_F \mu_F + \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B) d\xi \quad (8)$$

sendo μ_i o potencial químico da espécie i ou a função de Gibbs molar ($\mu_i \equiv \bar{g}_i$).

Sabendo-se que os valores de ν_A e ν_B são negativos, define-se *afinidade* (A), como (Kettani, 1970):

$$A = -(\nu_E \mu_E + \nu_F \mu_F - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B) \quad (9)$$

ou
$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_{\text{reag}} \nu_i \mu_i - \sum_{\text{prod}} \nu_i \mu_i \quad (10)$$

A afinidade (A) não pode ser confundida com a função de Helmholtz (A). Portanto, a equação 8 fica (Kettani, 1970):

$$dG = V dP - S dT - A d\xi \quad (11)$$

A partir da equação 11, o diferencial da função de Gibbs (G) para uma reação química a temperatura e pressão constantes, resulta em (Kettani, 1970):

$$dG_{T,P} = -A d\xi \quad \text{ou} \quad \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} = -A \quad (12)$$

Finalmente, com base na relação (12) e no critério de equilíbrio $dG_{T,P} \leq 0$, pode-se afirmar que, para reações que se processam a temperatura e pressão constantes (Bonnefille & Robert, 1976):

$$A d\xi > 0 \rightarrow \text{processo natural.}$$

$$A d\xi = 0 \rightarrow \text{processo de equilíbrio ou reversível.}$$

$$A d\xi < 0 \rightarrow \text{processo não natural.}$$

No caso em que a afinidade é zero, ou a função de Gibbs é minimizada em relação a ξ , o sistema está em equilíbrio e não ocorrem maiores mudanças em ambas direções. Neste caso especial (Bonnefille & Robert, 1976):

$$-A = \sum_{\text{prod}} \nu_i \mu_i - \sum_{\text{reag}} \nu_i \mu_i = 0 \quad (13)$$

ou
$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (\text{critério de equilíbrio}) \quad (14)$$

A equação (14) é freqüentemente chamada de *equação de equilíbrio da reação*. Esta equação é fundamental para prever as composições de equilíbrio para uma reação simples quando T , P e as composições a um determinado estado não equilibrado são conhecidas. Isto é aplicável se as espécies envolvidas são gases, líquidos ou sólidos.

2. A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO PARA MISTURAS GASOSAS

Como visto anteriormente, a reação atinge o equilíbrio quando a afinidade tende a zero para temperatura e pressão específicos. O potencial químico (μ_i) de um componente i em uma mistura de gases não ideais a temperatura T , pode ser expresso por (Wark Jr., 1995):

$$\mu_{i,T,P} = \bar{g}_i = \mu_{i,\text{ref},T} + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_{i,\text{ref}}} \right) \quad (15)$$

sendo: f_i a fugacidade do componente i na mistura. Relembrando as considerações atribuídas a um gás no estado de referência (indicado por um símbolo com sobrescrito "0"):

- gás ideal puro;
- pressão de referência P_0 (usualmente 1 atm ou 1 bar).

Então, $\mu_{i,\text{ref},T} = \mu_{i,T}^0 = g_{i,T}^0$ e $f_{i,\text{ref}} = P_0$. Consequentemente (Wark Jr., 1995):

$$\mu_{i,T,P} = g_{i,T}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{P_0} \right) \quad (16)$$

Substituindo esta relação na equação de equilíbrio de reação, equação 14, produz a expressão geral (Wark Jr., 1995):

$$\sum_i \nu_i \left[g_{i,T}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{P_0} \right) \right] = 0 \quad (17)$$

ou

$$\sum_i \nu_i g_{i,T}^0 = - RT \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{f_i}{P_0} \right) \quad (18)$$

O somatório do lado esquerdo da equação (18) é definido como ΔG_T^0 , ou:

$$\sum_i \nu_i g_{i,T}^0 \equiv \Delta G_T^0 \quad (19)$$

Relembrando que $(x \ln y = \ln y^x)$ e $(\ln x + \ln y = \ln xy)$.

Então, o lado direito da equação (18) pode ser escrito como (Wark Jr., 1995):

$$\sum_i \nu_i \ln \left(\frac{f_i}{P_0} \right) = \sum_i \left(\ln \left(\frac{f_i}{P_0} \right) \right)^{\nu_i} = \ln \prod_i \left(\frac{f_i}{P_0} \right)^{\nu_i} = \ln K_f \quad (20)$$

sendo Π um símbolo matemático que representa multiplicação. Logo:

$$K_f = \prod_i \left(\frac{f_i}{P_0} \right)^{\nu_i} \quad (21)$$

Substituindo os valores das equações 21 e 19 em 18, tem-se (Wark Jr., 1995):

$$\ln K_f = - \frac{\Delta G_T^0}{RT} \quad (22)$$

A quantidade K_f é conhecida como *constante de equilíbrio* para a reação baseada em valores f_i das espécies reagentes. ΔG_T^0 é a variação da função de Gibbs no estado de referência para a reação. Uma vez que os valores de $g_{i,T}^0$ possam ser avaliados na pressão de referência, os valores de ΔG_T^0 e $\Delta G_T^0/RT$ são somente função da temperatura.

Para a maioria das aplicações em engenharia, os reagentes das reações químicas envolvidas podem ser considerados como gases perfeitos. Em um desenvolvimento paralelo ao descrito (considerando os gases como reais), o

potencial químico para uma mistura de gases ideais pode ser escrito (Wark Jr., 1995):

$$\mu_{i,T,P} = g_{i,T}^0 + RT \ln \left(\frac{p_i}{P_0} \right) \quad (23)$$

sendo p_i a pressão parcial do componente i na mistura gasosa. Quando esta equação é substituída na equação de equilíbrio da reação (equação 14), depois de alguns rearranjos, encontra-se (Wark Jr., 1995):

$$\sum_{P-R} \nu_i g_{i,T}^0 = -RT \sum_{P-R} \nu_i \ln \left(\frac{p_i}{P_0} \right) \quad (24)$$

Finalmente, o somatório do lado direito da equação (24) é definido como $\ln K_p$; ou seja (Wark Jr., 1995):

$$\sum_i \nu_i \ln \left(\frac{p_i}{P_0} \right) = \sum_i \left(\ln \left(\frac{p_i}{P_0} \right) \right)^{\nu_i} = \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{P_0} \right)^{\nu_i} \equiv \ln K_p \quad (25)$$

$$K_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{P_0} \right)^{\nu_i} \quad (26)$$

A quantidade K_p é a constante de equilíbrio para a reação baseada nas pressões parciais das espécies reagentes. Nota-se que, K_f e K_p tem o mesmo valor numérico para uma dada reação a uma determinada temperatura. Então (Wark Jr., 1995):

$$\ln K_f = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} \quad \text{e} \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} \quad (27)$$

Este resultado não é mero acaso, mas é devido ao fato que o estado de referência de μ_i para ambos (gás perfeito e gás real) em uma mistura gasosa, foi considerado um gás perfeito a pressão de referência. Todavia, $\ln K_f$ e $\ln K_p$ estão relacionados às composições de equilíbrio das espécies reagentes por:

$$K_f \equiv \prod_i \left(\frac{f_i}{P_0} \right)^{\nu_i} \quad \text{e} \quad K_p \equiv \prod_i \left(\frac{p_i}{P_0} \right)^{\nu_i}$$

e, em geral, $p_i \neq f_i$. É esta diferença entre p_i e f_i que conduz a diferentes predições da composição de equilíbrio para misturas de gases reais e gases perfeitos. Isto é verdadeiro para reações que se processam em altas pressões.

Como notado acima, os valores de K_f e K_p são ambos baseados em uma mesma função em relação a temperatura. Por conveniência de notação, define-se o parâmetro K_0 como (Wark Jr., 1995):

$$K_0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right) \quad (28)$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_0 \quad (29)$$

O termo K_0 é muito utilizado para se referir a constante de equilíbrio e é baseada em dados do estado de referência. Devido ao uso do estado de referência, K_0 de uma dada reação depende apenas da temperatura. Contudo, a composição de equilíbrio para uma dada reação também depende da composição inicial e das equações governantes PvT da mistura. Para algumas determinadas reações químicas, os valores da constante de equilíbrio são tabelados. Estas tabelas podem ser encontradas no apêndice de livros de Termodinâmica, tais como Van Wylen *et al.* (1995), Moran & Shapiro (1995), Wark Jr. (1995), entre outros.

3. PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO

3.1. Constante de Equilíbrio

Em relação as reações estequiométricas de equilíbrio (4.5, 4.6, 4.7 e 4.8) fornecidas no Capítulo 4 da dissertação, o procedimento de cálculo das constantes de equilíbrio, foi:

De acordo com Maggio *et al.* (1998), as constantes de equilíbrio podem ser relacionadas com a temperatura por :

$$K_i = \exp\left[a_i + \frac{b_i}{T} + c_i \ln(T) + d_i T + e_i T^2 + f_i T^3\right] \quad (30)$$

Os coeficientes que aparecem na equação (30) estão diretamente relacionados com a reação química considerada. A Tabela 1 mostra os valores destes coeficientes para as reações 4.5, 4.6 e 4.7.

TABELA 1. Coeficientes para a constante de equilíbrio da equação 30 associada a determinada reação química (Maggio *et al.*, 1998).

Equação	a_i	$b_i \times 10^{-4}$	c_i	$d_i \times 10^2$	$e_i \times 10^6$	$f_i \times 10^{10}$
4.5	- 23,142	- 2,283	7,616	- 0,338	- 0,117	0,979
4.6	0,467	0,487	- 1,086	0,326	- 0,940	1,240
4.7	- 36,261	- 2,750	14,500	- 1,297	2,400	- 2,440

3.2. Determinação das Composições de Equilíbrio.

Considere 1 mol de gás natural (composição fornecida na Tabela 4.1), que participa da reação de reforma a vapor:

Componente	Número de mol's
CH ₄	0,8935
C ₂ H ₆	0,0803
C ₃ H ₈	0,0078
C ₄ H ₁₀	0,0007
C ₅ H ₁₂	0,0001
CO ₂	0,0048
N ₂	0,0128
Total	1,00

Para uma razão vapor/carbono de 2,5, a quantidade de H₂O utilizada será de 2,635 mol's para 1 mol de gás natural reagente.

Para a temperatura de 650°C e razão vapor/carbono de 2,5, a Figura 4.3 mostra:

- ↳ Quantidade de H_2 produzido: 3,160 mol's
- ↳ Quantidade de CO_2 produzido: 0,433 mol's
- ↳ Quantidade que não reagiu de CH_4 : 0,119 mol's
- ↳ Quantidade que não reagiu de H_2O : 1,330 mol's

Considerando as equações 4.9, 4.10 e 4.11 e a taxa de reação de 95%, tem-se:

- Quantidade de H_2 necessário: 0,017 mol's
- Quantidade de CH_4 produzido: 0,025 mol's
- Quantidade que não reagiu de C_3H_8 : $3,9 \times 10^{-4}$ mol's
- Quantidade que não reagiu de C_4H_{10} : $3,5 \times 10^{-5}$ mol's
- Quantidade que não reagiu de C_5H_{12} : $5,0 \times 10^{-6}$ mol's

Portanto, a composição de equilíbrio na saída do processo de reforma a vapor e o processo de quebra dos hidrocarbonetos com hidrogênio, para a temperatura de 650°C e razão vapor/carbono de 2,5, será:

Componente	Número de mol's
H_2	$3,160 - 0,017 = 3,143$
CO_2	$0,0048 + 0,433 = 0,438$
CH_4	$0,119 + 0,025 = 0,144$
H_2O	$= 1,330$
C_3H_8	$= 3,9 \times 10^{-4}$
C_4H_{10}	$= 3,5 \times 10^{-5}$
C_5H_{12}	$= 5,0 \times 10^{-6}$

3.3. Determinação da Eficiência Calorífica.

A eficiência calorífica de uma célula de combustível (como discutida no Capítulo 3 da dissertação) é definida como:

$$\eta_H = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_c} = \frac{PCI_{H_2,T} \Gamma_{H_2}}{\sum PCI_{i,T} \Gamma_i}$$

Esta eficiência leva em consideração a fração molar de hidrogênio que o combustível pode produzir, nas condições de temperatura e pressão da célula de combustível. Observa-se que, se hidrogênio puro for utilizado como combustível, esta eficiência terá o valor de 1. Ou seja:

$$\eta_H = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_c} = \frac{PCI_{H_2,T} \Gamma_{H_2}}{\sum PCI_{i,T} \Gamma_i} = \frac{PCI_{H_2,T} \Gamma_{H_2}}{PCI_{H_2,T} \Gamma_{H_2}} = 1$$

Para o caso estudado no capítulo 4 da dissertação, o qual foi utilizado o gás natural como combustível, as Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7, mostram as composições de equilíbrio na saída do processo de reforma e o processo de quebra dos hidrocarbonetos com hidrogênio, em condições determinadas de temperatura, pressão e razão vapor/carbono. Considerando-se a temperatura de 650°C e razão vapor/carbono de 2,5, a Tabela 4.6 mostra:

Componente	Número de mol's	Fração Molar
H ₂	3,1432	0,5643
CO	0,5021	0,0901
CO ₂	0,4384	0,0787
CH ₄	0,1438	0,0258
H ₂ O	1,3293	0,2387
C ₃ H ₈	3,900 x 10 ⁻⁴	0,0001
C ₄ H ₁₀	3,500 x 10 ⁻⁵	6,284 x 10 ⁻⁰⁶
C ₅ H ₁₂	5,000 x 10 ⁻⁶	8,977 x 10 ⁻⁰⁷
N ₂	0,0128	0,0023
Total	5,570	1,000

O poder calorífico inferior do combustível de composição química mostrada na Tabela 4.6 (indicada acima) é de 182.829 kJ/kmol e o poder calorífico inferior do hidrogênio é de 241.800 kJ/kmol. Portanto, a eficiência calorífica será:

$$\eta_H = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_c} = \frac{PCI_{H_2,T} \Gamma_{H_2}}{\sum PCI_{i,T} \Gamma_i} = \frac{241.800 \times 0,5643}{182.829} = 0,746$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGENCIA DE APLICAÇÃO DE ENERGIA. *Informação sobre o uso racional de energia*. São Paulo, n.º 23, 1992.
- APPLEBY, A.J. Characteristics of Fuel Cell Systems. In: BLOMEN, L.J.M.J. and MUGERWA, M.N. (Eds.) *Fuel Cell Systems*. 1 ed., New York: Plenum Press, 1993. Cap.5, p.157-199.
- APPLEBY, A.J. Fuel Cell Electrodes: evolution, properties and future prospects. *Journal of Power Sources*, V.49, n.º 1-3, p.15-34, 1994.
- BARENDRECHT, E., Electrochemistry of Fuel Cells. In: BLOMEN, L.J.M.J. and MUGERWA, M.N. (Eds.) *Fuel Cell Systems*. 1 ed., New York: Plenum Press, 1993. Cap.3, p.73-119.
- BERGER, C. *Handbook of Fuel Cell Technology*. New York: Prentice-Hall Englewood Cliffs, XV, 1968, 607p.
- BETTMANN, D., DRENCKHAHN, W. and REITER, K. Small Cogeneration Plants: from reciprocating engines to fuel cells. *Power Journal*. n.º 3/93, Siemens Power Generation, Vol. 1, pp. 47-51, 1993.
- BEVC, F. Advances in Solid Oxide Fuel Cells and Integrated Power Plants. *Proceedings of Institute of Mechanical Engineerings*. V. 211, Part A, pp.359-366, 1997.
- BONNEFILLE, R. and ROBERT, J. *Convertidores Directos de Energia*. Barcelona: Marcombo S.A., Boixareu Editores, 1976, 152 p.
- CHU, D. and JIANG, R. Comparative Studies of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stack and Single Cell. *Journal of Power Sources*. V. 80, n.º 1-2, pp. 226-234, 1999.
- COSTAMAGNA, P., COSTA, P. and ANTONUCCI, V. Micro-modelling of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes. *Electrochimica Acta*. V. 43, n.º 3-4, pp. 375-394, 1998 a.

- COSTAMAGNA, P., COSTA, P. and ARATO, E. Some More Considerations on the Optimization of Cermet Solid Oxide Fuel Cell Electrodes, *Electrochimica Acta*. V. 43, n.º 8, pp. 967-972, 1998 b.
- DELIME, F., LEGER, J.M. and LAMY, C. Optimization of Platinum Dispersion in Pt-PEM Electrodes: application to the electrooxidation of ethanol. *Journal of Applied Electrochemistry*. V.28, n.º1, pp. 27-35, 1998.
- DIVISEK, J., *et al.* The Kinetics of Electrochemical Reactions on High Temperature Fuel Cells Electrodes. *Journal of Power Sources*. V. 49, n.º 1-3, pp. 257-270, 1994.
- DRENCKHAHN, W., LEZUO, A. and REITER, K. Technical and Economic Aspects of Using Fuel Cells in Combined Heat and Power (CHP) Cogeneration Plants, *Journal VGB Kraftwerkstechnik*, V.4, n.º 71, p.1-13, 1991.
- ELANGO VAN, S. *et al.* Planar Solid Oxide Fuel Cell Integrated System Technology Development. *Journal of Power Sources*. V. 71, n.º 1-2, pp. 354-360, 1998.
- GIORGI, L., *et al.* Development and Characterization of Novel Cathode Materials for Molten Carbonate Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. V. 49, n.º 1-3, pp. 227-244, 1994.
- GOMES, L.A. *Estudo Termodinâmico de Sistemas de Cogeração com Células de Combustível*. Guaratinguetá, 1998. 103p. (Relatório final de atividades de pesquisa - Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo. Processo n.º 96/11739-0).
- HAMILTON STANDARDS of United Technologies Corporation, Hamilton Standards - Final Report for LANL #9-X53-D6272-1. In: BLOMEN, L.J.M.J. and MUGERWA, M.N. (Eds.) *Fuel Cell Systems*. 1 ed., New York: Plenum Press, 1993.
- HASHIMOTO, N. Global SOFC Activities and Evaluation Programmes. *Journal of Power Sources*. V. 49, n.º 1-3, pp. 103-114, 1994.

HYDROCELL U.K. Alkaline Fuel Cell [online]. Available from Word Wide Web:<URL:HTTP://www.fuelcells.co.uk/alkaline.html> [Last update 16/12/98]. Consultado em 02/02/1999.

HU,S.D., *Cogeneration*. Reston: Reston Publishing Company, 1986, 515p.

ISHIDA, M; YAMAMOTO, M and CHUANG, C. Graphic Exergy Analisis of Fuel Cell Systems Based on Exergy-Utilization Diagrams. In: Proceedings of Efficiency, Costs O. Systems - ECOS'92. pp. 293-298. 1992

JANSEN, D. and van der LAAG, P.C. Prospects for Advanced Coal-Fuelled Fuel Cell Power Plants. *Journal of Power Sources*. V. 49, n.º 1-3, pp. 151-165, 1994.

KETTANI, M. A. *Direct Energy Conversion*. London: Adison-Wesley Publishing Company, 1970, 434p.

KNUDSEN, P., BAGGER, C. and MOGENSEN, M. Combinig Science and Practise in the Danish 'DK-SOFC' Program. *Journal of Power Sources*. V. 49, n.º 1-3, pp. 291-298, 1994.

KOTAS, T.J. Exergy Concepts for Thermal Plant. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, V. 2, pp.105-114, 1980.

KRUMPELT, M., KUMAR, R. and MYLES, K.M. Fundamental of Fuel Cell System Integration. *Journal of Power Sources*. V.49, pp. 37-52, 1994

KUEHN, S. E. Fuel Cell Near Commercial Reality. *Power Engineering International*. v.2, pp. 37-41, 1994.

LEE, J.H. and LALK, T.R. Modeling Fuel Cell Stack. *Journal of Power Sources*, Vol. 73, n.º2, pp. 229-241, 1998.

LLOYD, A.C., LEONARD, J.H. and GEORGE, R. Fuel Cells and Air Quality: A California Perspective. *Journal of Power Sources*, Vol. 49, n.º 1-3, pp. 209-226, 1994.

MAGGIO, G., FRENI, S. and CAVALLARO, S., Light alcohols / methane fuelled molten carbonate fuel cells: a comparative study. *Journal of Power Sources*, Vol. 74, pp. 17-23, 1998.

- MINISTÉRIO DA CIENCIA E TECNOLOGIA. Células a Combustível [online]. Available from Word Wide Web: <URL:HTTP://www.mct.gov.br/gabin/cpmg/climate/program/port/hidrogen.html> [Last update 20/05/98]. Consultado em 03/11/98.
- MUGERWA, M.N. and BLOMEN, L.J.M.J. System Design and Optimization. In: BLOMEN, L.J.M.J. and MUGERWA, M.N.(Eds.) *Fuel Cell Systems*. 1 ed., New York: Plenum Press, 1993. Cap.6, p.201-244.
- NAUMANN, S.T. and MYRÉN, C. Fuel Processing of Biogas for Small Fuel Cell Power Plants. *Journal of Power Sources*. n.º56, pp. 45-49, 1995.
- NURDIM, M. Assessment of Strategic approaches to the Commercialization of Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, V.61, pp.15-20, 1996.
- ORLANDO, J.A. *Cogeneration Planner's Handbook*. Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1991, 305p.
- PANTALENA, A. *Cogeração para Laticínios de Pequeno e Médio Portes*. Guaratinguetá, 1997. 143p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Transmissão e Conversão de Energia) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista.
- PENNER, S.S. and ICERMAN, L. Non-Nuclear Energy Technologies. *Energy*; Vol. II, pp. 121-290, 1975.
- PENNER, S.S. *et al.* Commercialization of Fuel Cells. *Energy*, V. 20, n.º 5, pp. 331 - 470, 1995.
- PETBOW Generating Seta. CHP - Combined Heat and Power. *Petbow Installation Recommendations*, Section F, London, p.8, 1991.
- PETRECCA, G. *Industrial Energy Management: principles and applications*. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 1993, 419p.
- PRATER, K. Fundamentals of Fuel Cell Sytems. *Journal of Power Sources*, V. 29, n.º2, pp. 15-29, 1990.
- SELMAN, J.R. Research in Fuel Cells Systems. *Energy*, V. 11, n.º 153, pp. 40-53, 1986.

- SELMAN, J.R. Research, Development and Demonstration of Molten Carbonate Fuel Cell Systems. In: BLOMEN, L.J.M.J. and MUGERWA, M.N. (Eds.) *Fuel Cell Systems*. 1 ed., New York: Plenum Press, 1993. Cap.9, p.345-463.
- SHOESMITH, J.P., COLLINS, R.D., OAKLEY, M.J. and STEVESON, D.K. Status of Solid Polymer Fuel Cell System Development. *Journal of Power Sources*. V. 49, n.º 1-3, pp. 129-142, 1994.
- SILVEIRA, J.L. and GOMES, L.A. Fuel Cell Cogeneration System: technoeconomic analysis. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. V.3, pp.233-242, 1999.
- SILVEIRA, J.L. *Cogeração Disseminada para Pequenos Usuários: Estudo de Casos para o Setor Terciário*. Campinas, 1994. 193p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica - Energia) - Universidade Estadual de Campinas.
- SILVEIRA, J.L., WALTER, A.C.S. and LUENGO, C.A. Cogeneration for Small Users: Case Studies for Brazilian Tertiary Sector. *Proceedings of 1995 ASME COGEN TURBO*, 1995.
- SRINIVASAN, S., DAVÉ, B.B., MURUGESAMOORTHY, L.A., PARTHASARATHY, A. and APPLEBY, A.J. Overview of Fuel Cell Technology. In: BLOMEN, L.J.M.J. and MUGERWA, M.N. (Eds.) *Fuel Cell Systems*. 1 ed., New York: Plenum Press, 1993. Cap.2, p.37-72
- STEELE, B.C.H. Oxygen Transport and Exchange in Oxide Ceramics. *Journal of Power Sources*. V. 49, n.º 1-3, pp. 1-14, 1994.
- STOKER, H.S., SEAGER, S.L. and CAPENER, R.L., *Energy: from source to use*. Illinois: Scott, Foreman and Company, 1975. 303 p.
- TERADA, S., NAGASHIMA, I., HIGAKI, K. and ITO, Y. Stability of LiAlO_2 as Electrolyte Matrix for Molten Carbonate Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, V. 75, n.º 2, pp. 223-229, 1998.
- THOROGOOD, K.S.V. Fuel for Thought. *Power Engineering Journal*. V.23, pp. 49-55, 1995.

- TUNA, C.E. and SILVEIRA, J.L. Na Exergoeconomic Analysis Method for Optimization of Combined Heat and Power Systems. *Actas do 7º Congresso Latinoamericano de Transferência de Calor y Matéria - LATCYM'98*. V.1, pp.62-67, 1998.
- UTGKAR, P.S., DUBEY, S.P. and PRASADA RAO, P.J. Thermoeconomic Analysis of Gas Turbine Cogeneration Plant - A Case Study. *Journal of Power and Energy*. Proceedings of Institute of Mechanical Engineerings, Vol. 209, pp. 45-54, 1995.
- VAN WYLEN, G., SONNTAG, R. and BORGNAKKE, C. *Fundamentos da Termodinâmica Clássica*. Tradução da 4ª. edição americana, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. 1995, 486p.
- VOZ, H.P. Motor sem poluição deve estar pronto em 5 anos. *O Estado de São Paulo*. São Paulo, 2 de maio de 1999. Classificados: Autos 1, p.1 e 16.
- WARK JR., K. *Advanced Thermodynamics for Engineers*; 1ª ed, New York: McGraw-Hill, 1995, 557p.
- WEBER, A. Solid Oxide Fuel Cell [online]. Available from Word Wide Web: <URL:HTTP://www.etec.uni-karlsruhe.de/sofc_e.html> [Last update 04/97] Consultado em 23/01/1999.
- WILEMSKI G. and WOLF, T.L. Characteristics of Fuel Cell Power Plant. *Proceedings and Symposium of Electrochemical and Thermal Modelling of Battery, Fuel Cell and Photoenergy Conversion Systems*. New York: Pennington The Electrochemical Society, p.344, 1986.
- WILKINSON, D.P., VOSS, H.H. and PRATER, K. Water Management and Stack Design for Solid Polymer Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, V.49, n.º 1-3, pp. 117-127, 1994.

WILLIAMS, M.C. Fuel Cells Overview [online]. U.S. Department of Energy (DOE). Federal Energy Technology Center (FETC). Available from Word Wide

Web:<URL:HTTP://www.fetc.doe.gov/products/power/fuelcells/overview.html
> [last update 10 September 1998]. Consultado em 03/11/1998.

WOLK, R.H. Fuel cells for home and hospitals. *IEEE Spectrum*. V. 36, n.º 5, 1999.

