

UNESP

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá

2003



1110000537



***"Caracterização de Sistemas de  
Cogeração Empregando  
Células de Combustível"***

***ELISÂNGELA MARTINS LEAL***

**220**



“CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS DE COGERAÇÃO EMPREGANDO  
CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

ELISÂNGELA MARTINS LEAL

Tese apresentada à Faculdade de  
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,  
Universidade Estadual Paulista, para a  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Mecânica (Área de  
Transmissão e Conversão de Energia).

537

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira  
Co-orientador: Prof. Dr. Ennio Peres da Silva

537

Guaratinguetá

2003

FACULDADE DE ENGENHARIA  
DE GUARATINGUETÁ  
BIBLIOTECA



Data: 24/10/03  
Valor: 20,00  
C/D/T: C/1/E04

Leal, Elisângela Martins  
L435c Caracterização de sistemas de cogeração empregando células de combustível / Elisângela Martins Leal . - Guaratinguetá : [s,n,], 2003 242f. : il.

Bibliografia: f.: 203-213  
Inclui apêndice  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2003  
Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira  
Co-orientador: Prof. Dr. Ennio Peres da Silva

1. Cogeração I. Título

CDU 536.72

**“CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS DE COGERAÇÃO  
EMPREGANDO CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL”**

**ELISÂNGELA MARTINS LEAL**

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“DOUTOR 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

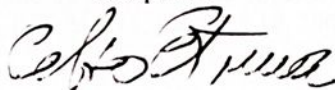
**BANCA EXAMINADORA:**



**Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA**  
Orientador / Unesp-FEG



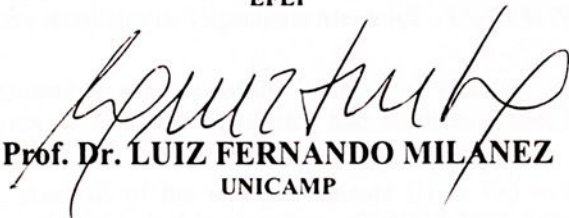
**Prof. Dr. CARLOS DANIEL EBINUMA**  
Unesp-FEG



**Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA**  
UNISAL



**Prof. Dr. ELECTO EDUARDO SILVA LORA**  
EFEI



**Prof. Dr. LUIZ FERNANDO MILANEZ**  
UNICAMP

Agosto de 2003

## 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
1998/2000	Mestrado em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista
1999/2003	Doutorado em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista

### ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS

1. LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, J. L. Study of Fuel Cell Co-generation Systems applied to a Dairy Industry. Journal of Power Sources, Vol.106, pp. 102 – 108, 2002.
2. SILVEIRA, J. L., BEYENE, A., LEAL, E. M., SANTANA, J. A., OKADA, D. Thermo-economic analysis of cogeneration system of a university campus. Applied Thermal Engineering, Vol. 22, pp. 1471 – 1483, 2002.
3. SILVEIRA, J. L., LEAL, Elisangela Martins, RAGONHA JR, L. F. Analysis of a Molten Carbonate Fuel Cell: Cogeneration to produce Electricity and Cold Water. Energy, V.26, p.891-904, 2001.
4. LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, J. L. Analysis of the ethanol use in molten carbonate fuel cell. Digital Journal of UNESP, Special volume, 2001. Available at [www.feg.unesp.br/revistadigital](http://www.feg.unesp.br/revistadigital)
5. FERNANDES FILHO, G. E F, LEAL, Elisangela Martins, DIAS, R. A. The balance of electricity offer and demand: tendencies and challenges. Digital Journal of UNESP, Special volume, 2001. Available at [www.feg.unesp.br/revistadigital](http://www.feg.unesp.br/revistadigital).
6. SILVEIRA, J. L. MIRÓ, L. S., LEAL, Elisangela Martins, GROTE, Z. V. Análisis Funcional Termoeconómico: un criterio para la optimización del diseño de un sistema de cogeneración aplicado a la industria de celulosa. Centro de Información Tecnológica – CIT. Vol.11, n.4, p.13-18, 2000.

### ARTIGOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

1. LEAL, Elisangela Martins; SILVEIRA, José Luz. Análise energética, exergética e econômica de um sistema de cogeração com célula de combustível. In: IV Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica (CIBEM), 2003. Coimbra. Anais do IV Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica. 2003.
2. LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, José Luz. Technical and economic analysis of a fuel cell cogeneration systems. In: XVII Congresso Latino-Americano de Geração e Transmissão de Energia Elétrica (CLAGTEE 2003). Águas de São Pedro, São Paulo, 2003.
3. LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, José Luz. Technical and economic analysis of a solid oxide fuel cell (SOFC) cogeneration system. In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica – COBEM 2003. São Paulo, 2003.
4. LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, J. L. Quantitative studies of the influence of reactants in fuel cell cogeneration systems. In: 9th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences – ENCIT 2002. Caxambu, MG, Brazil. 2002.
5. LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, J. L. Analysis of the reactants amount ( $H_2$  e  $O_2$ ) in fuel cell cogeneration systems. In: 2nd National Congress of Mechanical Engineering – CONEM 2002. João Pessoa, PB, Brazil. 2002

6. LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, J. L. Electrochemical analysis of solid oxide fuel cell. In: Congress of Scientific Initiation and Post-graduation 2002, Guaratinguetá, SP, Brazil. 2002.
7. LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, J. L. Study of Fuel Cell Cogeneration Systems Applied To a Dairy Industry. 7<sup>th</sup> Grove Fuel Cell Symposium. Commercialising fuel cells: The issues outstanding. London. UK. 2001.
8. LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, J. L. Analysis of the ethanol use in molten carbonate fuel cell. In: Congress of Scientific Initiation and Post-graduation 2001, Guaratinguetá, SP, Brazil. 2001.
9. TORRES, F. S., LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, J. L. Preliminary analysis of the automotive systems with fuel cell. In: Congress of Scientific Initiation and Post-graduation 2001, Guaratinguetá, SP, Brazil. 2001.
10. GALLO, G., LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, J. L. Preliminary analysis of the fuel cell / gas turbine hybrid systems. In: Congress of Scientific Initiation and Post-graduation 2001, Guaratinguetá, SP, Brazil. 2001.
11. LEAL, Elisangela Martins, DIAS, R. A., FERNANDES FILHO, G. E F. The balance of electricity offer and demand: tendencies and challenges. In: Congress of Scientific Initiation and Post-graduation 2001, Guaratinguetá, SP, Brazil. 2001.
12. LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, J. L. Electrochemical analysis of the molten carbonate fuel cell. In: Congress of Scientific Initiation and Post-graduation 2000, Guaratinguetá, SP, Brazil. 2000.
13. SILVEIRA, J. L., LEAL, Elisangela Martins. Study of Fuel Cell Cogeneration System applied to a Brazilian Tertiary Sector. In: 2000 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE'2000), Orlando, FL, USA. 2000.
14. SILVEIRA, J. L., LEAL, Elisangela Martins. Analysis of the cogeneration system using fuel cell: cases study. In: In: 8th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences – ENCIT 2000, Porto Alegre, RS, Brazil. 2000.
15. SILVEIRA, J. L., LEAL, Elisangela Martins, GROTE, Zilmara Volpe, MIRÓ, Laura Sisó. Optimization of Cogeneration Systems Associated to a Hospital: the exergetic manufacturing cost. In: International conference on nonlinear dynamics, chaos, control and their applications in engineering sciences - ICONNE 2000, Campos do Jordão, SP, Brazil. 2000.
16. SILVEIRA, J. L., LEAL, Elisangela Martins. Fuel cell cogeneration: an efficient alternative of decentralized energy generation. In: 4<sup>th</sup> Latin-American Congress of electricity generation and transmission – CLAGTEE'2000, Viña del Mar, Chile. 2000.
17. SILVEIRA, J. L., LEAL, Elisangela Martins. Thermodynamic analysis of molten carbonate fuel cell cogeneration system. In: 15<sup>th</sup> Brazilian Congress of Mechanical Engineering – COBEM'99, Águas de Lindóia, SP, Brazil. 1999.
18. REIS, J. A., SILVEIRA, J. L., LEAL, Elisangela Martins. Experimental Analysis on the Desempenho of an Internal Combustion Engine: The Recovery of Residual Heat of the Jacket Water and Exhaust Gases. 15<sup>th</sup> Brazilian Congress of Mechanical Engineering – COBEM'99, Águas de Lindóia, SP, Brazil. 1999.
19. SILVEIRA, J. L., LEAL, Elisangela Martins. Thermoeconomic study of fuel cell cogeneration system implantation. In: 4th Ibero-American Congress of Mechanical Engineering – CIDIM'99, Santiago, Chile, 1999.
20. SILVEIRA, J. L., LEAL, Elisangela Martins. Study of a Fuel Cell Cogeneration System: Energetic, Exergetic and Economic Analyses. In: 2nd OLLE LINDSTRÖM SYMPOSIUM ON RENEWABLE ENERGY, BIOENERGY, 1999, Stockholm, Sweden. 1999.
21. LEAL, Elisangela Martins, SILVEIRA, J. L. Energy, exergy and economic analysis of fuel cell cogeneration system. In: Congress of Scientific Initiation and Post-graduation 1999, Guaratinguetá, SP, Brazil. 1999.
22. SILVEIRA, J. L., LEAL, Elisangela Martins, MIRÓ, L. S., GROTE, Z. V. Use of Residual Heat in Small Gas Turbines: Cogeneration in an University Campus. Congress of conditioned air, refrigeration, heating and ventilation of MERCOSUL, Porto Alegre, RS, Brazil. 1998.
23. SILVEIRA, J. L., LEAL, Elisangela Martins, MIRÓ, L. S., GROTE, Z. V. Comparison between energy-economic and exergy-economic analysis for cogeneration system optimization. In: 7<sup>th</sup> Latin-American Congress of heat and mass transfer - LATCYM'98, Salta, Argentina. 1998.
24. SILVEIRA, Jose Luz, MIRÓ, L. S., LEAL, Elisangela Martins, GROTE, Z. V. The use of gas turbine associated to a absorption refrigeration system for simultaneous production of electricity and thermal comfort in an university campus. In: 7<sup>th</sup> Latin-American Congress of heat and mass transfer - LATCYM'98, Salta, Argentina. 1998.

*“Amo o SENHOR porque Ele ouve a minha voz e as minhas súplicas.  
Porque inclinou para mim os seus ouvidos, invocá-lo-ei enquanto eu viver.  
Laços de morte me cercaram, e angústias do inferno se apoderaram de mim;  
caí em tribulação e tristeza.  
Então invoquei o nome do SENHOR: ó SENHOR, livra-me a alma.  
Compassivo e justo é o SENHOR; o nosso DEUS é misericordioso.  
O SENHOR vela pelos simples; achava-me prostrado e ele me salvou.  
Volta a minha alma ao teu sossego, pois o SENHOR tem sido generoso para contigo.  
Pois livraste da morte a minha alma, das lágrimas, os meus olhos,  
da queda, os meus pés.  
Andarei na presença do SENHOR, na terra dos viventes.  
Eu cria, ainda que disse: estive sobremodo aflito.  
Eu disse na minha perturbação: todo homem é mentiroso.  
Que darei ao SENHOR por todos os seus benefícios para comigo?  
Tomarei o cálice da salvação e invocarei o nome do SENHOR.  
Cumprirei os meus votos ao SENHOR, na presença de todo o seu povo.  
Preciosa é aos olhos do SENHOR a morte de seus santos.  
SENHOR, deveras sou teu servo, teu servo, filho de tua serva; quebraste as  
minhas cadeias.  
Oferecer-te-ei sacrifícios de ações de graças e invocarei o nome do SENHOR.  
Cumprirei os meus votos ao SENHOR, na presença de todo o seu povo, nos átrios  
da Casa do SENHOR, no meio de ti, ó Jerusalém.  
Aleluia!”*

*Salmo 116*



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, por Seu grande amor, fidelidade e misericórdia pela minha vida.

Ao meu amigo, companheiro de todas as horas, Amauri, pela compreensão, dedicação e apoio.

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

Aos meus sogros, Enancy e Amauri, pela força e apoio.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Luz Silveira, e ao meu co-orientador, Prof. Dr. Ennio Peres da Silva, pelos ensinamentos durante este período de realização do trabalho.

Aos meus colegas da pós-graduação, Alexandre, Diovana, Eliane, Felix, Holanda, Mário, Paulos, Rubens, Zilmara e outros, pela amizade e momentos que passamos juntos.

À Dra. Maria Isabel Caires, pelos ensinamentos, amizade e apoio quando precisei.

À empresa Alfalon, por ter cedido as folhas de teflon para realização do experimento.

A Faculdade de Engenharia Química de Lorena, em especial ao DEMAR e DEBIQ, que forneceram o ácido fosfórico e o resistor para a experiência.

Aos Professores e Funcionários do departamento de energia da FE/campus de Guaratinguetá que me auxiliaram quando precisei.

## **APOIO FINANCEIRO**

**ESTE TRABALHO CONTOU COM O APOIO FINANCEIRO DA FAPESP.**

**FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO**

**PROCESSO NÚMERO 1999/08851-0**



**LEAL, E.M.** *Caracterização de sistemas de cogeração empregando células de combustível.* Guaratinguetá, 2003. 243 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

## **RESUMO**

Neste trabalho, são executadas análises de viabilidade técnica e econômica de sistemas de cogeração que utilizam célula de combustível do tipo carbonato fundido e do tipo óxido sólido, verificando a possibilidade do emprego desta modalidade tecnológica de geração de energia em sistemas de cogeração. Os estudos de caso realizados contemplam uma microempresa do setor de eletro-eletrônicos e um laticínio de médio porte. Também é analisada, experimentalmente, uma célula de combustível do tipo ácido fosfórico de pequeno porte além de ser executado estudo de viabilidade econômica do sistema PC25C.

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, analisam-se os 3 principais tipos de células de combustível empregadas em sistemas de cogeração, a saber, a célula de combustível do tipo ácido fosfórico, do tipo carbonato fundido e do tipo óxido sólido.

Em uma primeira etapa é realizado um estudo experimental de uma célula de combustível do tipo ácido fosfórico de pequeno porte, fazendo-se uma comparação com a célula PC25C da Ansaldo. Além disso, aplica-se uma metodologia de estudo de viabilidade econômica do sistema PC25C, visando encontrar pontos factíveis da utilização deste sistema.

Em um segundo estágio, aplica-se uma metodologia de estudo para análise de um sistema de cogeração empregando célula de combustível do tipo carbonato fundido associada 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. São realizadas comparações entre o sistema de cogeração com célula de combustível e com motor de combustão interna, de modo a encontrar a melhor tecnologia em termos de economia energética e financeira.

Em outra etapa, efetuam-se as análises energética, exergética e econômica de 3 configurações de sistema de cogeração com célula de combustível do tipo óxido sólido. Esse estudo contempla um laticínio de médio porte, de modo a suprir a eletricidade necessária ao estabelecimento. São realizadas comparações entre o sistema de cogeração com célula de combustível, com turbina a vapor e com turbina a gás, de modo a encontrar a melhor tecnologia em termos de economia energética.

Este trabalho apresenta, por fim, aspectos relevantes que associam as vantagens do uso de sistemas de cogeração empregando células de combustível, tanto do ponto de vista energético e econômico, como em relação aos níveis de emissão de poluentes. Além disso, são apresentadas sugestões para a continuidade deste trabalho.

**PALAVRAS-CHAVES:** Célula de combustível, cogeração, conservação de energia, análise técnica, análise econômica.



**LEAL, E.M.** *Characterization of Fuel Cell Cogeneration Systems.* Guaratinguetá, 2003. 243 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

### **ABSTRACT**

In this work, a technical and economical feasibility of a molten carbonate and solid oxide fuel cell cogeneration systems is carried out. The case studies are both a computer center building and a dairy industry of medium size. Also, the experimental analysis of a phosphoric acid fuel cell in lab scale and the economical feasibility study of a PC25C system are executed.

Initially, the pertinent concepts of fuel cells are discussed in a global manner, followed by the studies on the necessary principles for the fuel cell operation comprehension. In the next step, the three main types of fuel cell (phosphoric acid fuel cell, molten carbonate fuel cell and solid oxide fuel cell) used in a cogeneration systems are studied.

In the first step, an experimental study of a phosphoric acid fuel cell and a comparison with a PC25C of Ansaldo is executed. Besides, the feasibility study of a PC25C system is carried out, seeking the feasible points of the use of phosphoric acid fuel cell cogeneration systems.

In the second stage, a methodology for the study of a molten carbonate fuel cell cogeneration system associated with an absorption refrigeration system to produce electricity and cold water for a computer center building is carried out. This methodology contemplates the technical and economical analyses of the system. Moreover, a comparison between the molten carbonate fuel cell cogeneration system and an internal combustion engine cogeneration system is executed.

In another step, the solid oxide fuel cell cogeneration system (SOFCCS) for a dairy industry of medium size in way to supply the necessary electricity demand to the establishment is analyzed. This study is for three configurations of SOFCCS.

Comparisons between SOFCCS, steam turbine and gas turbine cogeneration systems are carried out in order to find the best technology for energy saving.

The results, in both cases, show that there is technical and economical viability of applying the fuel cell in cogeneration systems, which is growing up in the energy scene of the World.

This work presents the important aspects that associate the advantages of the use of fuel cell cogeneration systems in both the energy and economic point of view and the pollutants emissions pinpoint. Besides, some suggestions to continue this work are presented.

**KEYWORDS:** Fuel cells, cogeneration, energy conservation, technical analysis, economical analysis.



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>30</b>
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	30
1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA .....	32
1.3 ESTRUTURA DA TESE.....	33
<b>CAPÍTULO 2 – CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL .....</b>	<b>34</b>
2.1 INTRODUÇÃO.....	34
2.2 PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO.....	36
2.3 ESTADO-DA-ARTE.....	39
2.4 PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS.....	41
2.5 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NO DESEMPENHO....	43
2.5.1 Temperatura e pressão.....	43
2.5.2 Utilização dos reagentes e composição do gás.....	45
2.5.3 Densidade de corrente .....	46
2.5 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ALCALINO.....	49
2.6 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DO TIPO MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS (PEMFC).....	51
2.6.1 A matriz eletrolítica.....	51
2.6.2 As reações parciais e os eletrodos .....	52
2.6.3 Efeito de contaminantes .....	53
2.6.4 Futuras pesquisas e desenvolvimentos .....	53
2.7 PROCESSAMENTO DE COMBUSTÍVEIS .....	54
2.7.1 Reforma a vapor .....	55
2.7.1.1 Reforma a vapor de alguns combustíveis .....	56
2.7.2 Oxidação parcial.....	65
2.7.3 Reação de simples troca .....	66
2.7.4 Oxidação preferencial.....	66
2.8 COMENTÁRIOS.....	67



## **CAPÍTULO 3 - CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ÁCIDO**

<b>FOSFÓRICO (PAFC)</b> .....	<b>68</b>
3.1. INTRODUÇÃO.....	68
3.2. A CÉLULA PAFC.....	70
3.2.1. A matriz eletrolítica.....	72
3.2.2. Os eletrodos e o eletrocatalisador.....	73
3.3. DESEMPENHO DO DISPOSITIVO.....	74
3.3.1 Efeito da pressão.....	77
3.3.2 Efeito da temperatura.....	78
3.3.3. Efeito da composição e utilização do gás reagente.....	78
3.3.4. Efeito de impurezas.....	80
3.3.5 Efeito da densidade de corrente.....	83
3.3.6 Efeito do tempo de vida útil.....	83
3.3.7 Resultados apresentados por fabricante do dispositivo.....	84
3.4 ANÁLISE EXPERIMENTAL.....	86
3.5 COMENTÁRIOS.....	90

## **CAPÍTULO 4 - CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO CARBONATO**

<b>FUNDIDO (MCFC)</b> .....	<b>92</b>
4.1 INTRODUÇÃO.....	92
4.2 A MATRIZ ELETROLÍTICA.....	95
4.3 OS ELETRODOS.....	96
4.3.1 Anodo.....	96
4.3.2 Catodo.....	98
4.4 O PROCESSO DE REFORMA INTERNA.....	99
4.5. TERMODINÂMICA E ELETROQUÍMICA.....	100
4.6 ESTUDO DE CASO.....	106
4.6.1 As necessidades energéticas do estabelecimento.....	106
4.6.2 O sistema de cogeração proposto.....	107
4.6.3 Análise energética e exérgica do sistema.....	108
4.6.4 Comparação com outras formas de cogeração.....	120



## CAPÍTULO 5 - CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO

(SOFC).....	126
5.1 INTRODUÇÃO.....	126
5.2. A MATRIZ ELETROLÍTICA E INTERCONNECTORES .....	130
5.3 OS ELETRODOS DA SOFC .....	131
5.4 ANÁLISE DE DESEMPENHO .....	132
5.4.1 Polarização por ativação.....	133
5.4.2 Polarização por concentração .....	135
5.4.2.1 Polarização por concentração no anodo.....	139
5.4.2.2 Polarização por concentração no catodo.....	141
5.4.3 Polarização por queda ôhmica.....	146
5.4.4 Tensão de saída e potência elétrica produzida .....	149
5.5 ESTUDO DE CASO.....	156
5.5.1 As necessidades energéticas do estabelecimento .....	156
5.5.2 O sistema de cogeração proposto .....	158
5.5.3 Considerações.....	158
5.5.4 Análise energética e exergética .....	160
5.5.5 Comparação com outras formas de cogeração .....	169
5.5.5.1 Empregando turbina a vapor de contra-pressão.....	170
5.5.5.2 Empregando turbina a gás.....	171
5.5.6 Comentários e comparação entre os sistemas.....	173
<b>CAPÍTULO 6 – ANÁLISE ECONÔMICA .....</b>	<b>175</b>
6.1 INTRODUÇÃO.....	175
6.1.1 Investimento e custos de produção.....	176
6.1.2 Métodos de análise econômica.....	177
6.2 ANÁLISE ECONÔMICA DO SISTEMA PC25C (PAFC).....	177
6.2.1 Cálculo do custo de produção de eletricidade e água quente .....	178
6.2.2 Resultados da análise econômica .....	178
6.3 ANÁLISE ECONÔMICA DO SISTEMA DE COGERAÇÃO EMPREGANDO UMA MCFC.....	180

6.3.1 Cálculo do custo de produção de eletricidade e água gelada .....	181
6.3.2 Cálculo do custo de investimento e manutenção do sistema a ser instalado...	181
6.3.3 Cálculo da receita líquida anual .....	182
6.3.4 Resultados da análise econômica .....	182
6.4 ANÁLISE ECONÔMICA DO SISTEMA DE COGERAÇÃO EMPREGANDO UMA SOFC.....	189
6.4.1 Cálculo do custo de produção de eletricidade e vapor .....	189
6.4.2 Cálculo dos custos de investimento e manutenção.....	189
6.4.3 Receita líquida anual .....	190
6.4.4 Resultados da análise econômica .....	191
<b>CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>195</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>203</b>
<b>APÊNDICE A – ANÁLISE TERMOECONÔMICA .....</b>	<b>214</b>
<b>APÊNDICE B – PLANEJAMENTO E REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO .</b>	<b>226</b>
<b>ANEXO A – CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA PC25C DA ANSALDO ..</b>	<b>241</b>



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Representação de célula de combustível mostrando os gases reagentes/produtos e o fluxo de íons para SOFC, MCFC, PAFC e PEMFC .....	37
FIGURA 2.2 - Características de polarização de uma célula de combustível do tipo alcalino ...	50
FIGURA 2.3 – Efeito do envenenamento por CO sobre o eletrodo de H <sub>2</sub> em uma célula de combustível do tipo polímero sólido - PEMFC .....	53
FIGURA 2.4 - Curva fluxo molar em função da temperatura dos componentes no processo de reforma do CH <sub>4</sub> em relação a razão vapor/carbono. ....	59
FIGURA 2.5 - Curva fluxo molar em função da temperatura dos componentes no processo de reforma do C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> em relação a razão vapor/carbono.....	60
FIGURA 2.6 - Curva fluxo molar em função da temperatura dos componentes no processo de reforma do CH <sub>3</sub> OH em relação a razão vapor/carbono.....	61
FIGURA 2.7 - Curva fluxo molar em função da temperatura dos componentes no processo de reforma do C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH em relação a razão vapor/carbono. ....	62
FIGURA 2.8 - Curva fluxo molar em função da temperatura dos componentes no processo de reforma do biogás em relação a razão vapor/carbono.....	63
FIGURA 2.9 - Curva fluxo molar em função da temperatura dos componentes no processo de reforma do gás natural em relação a razão vapor/carbono. ....	64
FIGURA 2.10 - Comparação na produção de hidrogênio em função da temperatura no processo de reforma dos combustíveis estudados. ....	65
FIGURA 3.1 - Princípio básico da célula de combustível do tipo ácido fosfórico.....	70
FIGURA 3.2 – Aperfeiçoamento no desempenho da PAFC utilizando combustível rico em hidrogênio e ar.....	72
FIGURA 3.3 – Resultados obtidos para o potencial reversível padrão para uma célula de combustível operando com hidrogênio e oxigênio.....	75
FIGURA 3.4 – Contribuição da polarização no anodo, catodo e eletrólito de uma célula unitária PAFC .....	76
FIGURA 3.5 – Eletricidade produzida em função do calor recuperado em uma PAFC. ....	84
FIGURA 3.6 – Calor recuperado em função da temperatura fornecida do cliente em uma PAFC.....	85

FIGURA 3.7 – Consumo de combustível (gás natural) em função da eletricidade produzida em uma PAFC. ....	85
FIGURA 3.8 – Esquema da célula eletroquímica. ....	86
FIGURA 3.9 – Curva experimental tensão em função da densidade de corrente. ....	88
FIGURA 3.10 – Curva experimental densidade de energia em função da densidade de corrente. ....	88
FIGURA 3.11 – Curva experimental calor gerado em função da densidade de corrente. ....	89
FIGURA 3.12 – Curva consumo de hidrogênio e oxigênio em função da potência produzida pela célula ( $180^{\circ}\text{C} \leq T \leq 200^{\circ}\text{C}$ ). ....	91
FIGURA 4.1 - Diagrama da célula de combustível do tipo carbonato fundido mostrando as principais reações que ocorrem na célula. ....	94
FIGURA 4.2 - Diagrama da célula de combustível do tipo carbonato fundido mostrando o processo de reciclagem de $\text{CO}_2$ do anodo. ....	94
FIGURA 4.3 - Principais tipos de configurações para o processo de reforma a vapor. ....	100
FIGURA 4.4 – Resultados obtidos para a influência da temperatura e composição do gás combustível na sobretensão em cada eletrodo para razão vapor/carbono de 3,0. ....	102
FIGURA 4.5 - Resultados obtidos para a curva tensão em função da densidade de corrente, para razão vapor/carbono de 3,0 e utilização de combustível e oxidante de 75% e 50%, respectivamente. ....	103
FIGURA 4.6 - Resultados obtidos para a curva densidade de energia em função da densidade de corrente, para razão vapor/carbono de 3,0 e utilização de combustível e oxidante de 75% e 50%, respectivamente. ....	103
FIGURA 4.7 - Resultados obtidos para a curva calor gerado em função da densidade de corrente, para razão vapor/carbono de 3,0 e utilização de combustível e oxidante de 75% e 50%, respectivamente. ....	104
FIGURA 4.8 - Resultados obtidos para a curva densidade de energia em função da calor gerado, para razão vapor/carbono de 3,0 e utilização de combustível e oxidante de 75% e 50%, respectivamente. ....	104
FIGURA 4.9 - Energia diária requerida. ....	106
FIGURA 4.10 - Sistema de cogeração proposto. ....	107

FIGURA 4.11 – Diagrama de Sankey para o sistema de cogeração empregando uma MCFC e utilizando gás natural como combustível .....	112
FIGURA 4.12 - Diagrama de Sankey para o sistema de cogeração empregando uma MCFC e utilizando etanol como combustível.....	113
FIGURA 4.13 - Diagrama de Grassman para o sistema de cogeração empregando uma MCFC e utilizando gás natural como combustível .....	118
FIGURA 4.14 - Diagrama de Grassman para o sistema de cogeração empregando uma MCFC e utilizando etanol como combustível.....	119
FIGURA 4.15 - Primeira configuração de circuito térmico utilizando motor de combustão interna .....	121
FIGURA 4.16 - Segunda configuração de circuito térmico utilizando motor de combustão interna .....	121
FIGURA 5.1 - Principais tipos de configuração da SOFC .....	128
FIGURA 5.2 - Caminho de condução do íon $O^{2-}$ através do eletrólito YSZ, entre os locais vagos na estrutura octaédrica .....	131
FIGURA 5.3 - Resultados obtidos de densidade de corrente de intercâmbio em função da temperatura.....	134
FIGURA 5.4 - Resultados obtidos para a curva sobretensão por ativação em função da densidade de corrente para temperaturas entre 800°C e 1100°C.....	135
FIGURA 5.5 - Resultados obtidos para a curva sobretensão por concentração em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no anodo ( $800^{\circ}C \leq T \leq 1100^{\circ}C$ ).....	143
FIGURA 5.6 - Resultados obtidos da curva sobretensão por concentração em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no catodo ( $800^{\circ}C \leq T \leq 1100^{\circ}C$ ).....	144
FIGURA 5.7 - Resultado obtido da curva sobretensão por concentração em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no eletrólito ( $800^{\circ}C \leq T \leq 1100^{\circ}C$ ).....	144
FIGURA 5.8 - Resultado obtido da curva sobretensão por concentração em função da densidade de corrente utilizando gás natural como combustível. ....	146

FIGURA 5.9 - Resultado obtido para a curva sobretensão por queda ôhmica em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no anodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).....	147
FIGURA 5.10 - Resultado obtido para a curva sobretensão por queda ôhmica em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no catodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).....	147
FIGURA 5.11 - Resultado obtido para a curva sobretensão por queda ôhmica em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no eletrólito ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).....	148
FIGURA 5.12 - Resultado obtido para a curva tensão em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no anodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).....	150
FIGURA 5.13 - Resultado obtido para a curva tensão em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no catodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).....	150
FIGURA 5.14 - Resultado obtido para a curva tensão em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no eletrólito ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).....	151
FIGURA 5.15 - Resultado obtido para a curva densidade de energia em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no anodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).....	152
FIGURA 5.16 - Resultado obtido para a curva densidade de energia em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no catodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).....	152
FIGURA 5.17 - Resultado obtido para a curva densidade de energia em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no eletrólito ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).....	153
FIGURA 5.18 - Resultado obtido para a curva calor gerado em função da densidade de energia para células SOFC suportadas no anodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).....	154
FIGURA 5.19 - Resultado obtido para a curva calor em função da densidade de energia para células SOFC suportadas no catodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).....	154
FIGURA 5.20 - Resultado obtido para a curva calor em função da densidade de energia para células SOFC suportadas no eletrólito ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).....	155
FIGURA 5.21 - Curvas de carga do laticínio .....	156
FIGURA 5.22 - Consumo de vapor no processo .....	157
FIGURA 5.23 - Configuração 1 do sistema de cogeração proposto.....	159

FIGURA 5.24 - Configuração 2 do sistema de cogeração proposto.....	159
FIGURA 5.25 - Configuração 3 do sistema de cogeração proposto.....	159
FIGURA 5.26 – Diagrama de Sankey para o sistema de cogeração empregando uma SOFC e caldeira de recuperação de calor .....	163
FIGURA 5.27 – Diagrama de Sankey para o sistema de cogeração empregando uma SOFC e sistema de refrigeração por absorção. ....	164
FIGURA 5.28 – Diagrama de Grassman para o sistema de cogeração empregando uma SOFC e caldeira de recuperação de calor .....	168
FIGURA 5.29 - Diagrama de Grassman para o sistema de cogeração empregando uma SOFC e sistema de refrigeração por absorção. ....	169
FIGURA 5.30 - Sistema de cogeração empregando turbina a vapor de contra-pressão.....	170
FIGURA 5.31 - Sistema de cogeração empregando turbina a gás.....	171
FIGURA 6.1 - Custo de geração de eletricidade e água quente em função do período de amortização de capital ( $r=12\%$ ). ....	179
FIGURA 6.2 - Custo de geração de eletricidade e potência frigorífica em função do período de amortização de capital para gás natural como combustível (Obs.: Linha tracejada $H = 6000$ h/ano e linha contínua $H = 7000$ h/ano). ....	184
FIGURA 6.3 - Custo de geração de eletricidade e potência frigorífica em função do período de amortização de capital para etanol como combustível (Obs.: Linha tracejada $H = 6000$ h/ano e linha contínua $H = 7000$ h/ano).....	185
FIGURA 6.4 - Receita anual esperada em função do payback ( $r = 12\%$ ) para gás natural (linha tracejada) e etanol (linha contínua) como combustíveis.....	187
FIGURA 6.5 - Resultados obtidos dos custos de geração de eletricidade (linha contínua) e custos de produção de vapor (linha tracejada) em função do payback ( $r = 8\%$ ). ....	191
FIGURA 6.6 - Resultados obtidos dos custos de geração de eletricidade (linha contínua) e custos de produção de água gelada (linha tracejada) em função do payback ( $r = 12\%$ ). ...	192
FIGURA 6.7 - Receita anual esperada em função do payback (em anos), para uma taxa anual de juros de $8\%$ (eletricidade + vapor = linha contínua; eletricidade + água gelada = linha tracejada).....	194

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Acréscimo no consumo de energia (% ao ano) por região, 1997-2020 .....	31
TABELA 2.1 - Principais tipos de células de combustível .....	35
TABELA 2.2 - Composição do gás natural da bacia de Campos .....	56
TABELA 2.3 - Composição do biogás .....	57
TABELA 2.4 - Quantidade de água utilizada no processo de reforma a vapor do $\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , gás natural e biogás.....	58
TABELA 3.1 – Evolução dos componentes da PAFC .....	69
TABELA 3.2 – Quantidades máximas permitidas de impurezas na célula de combustível do tipo ácido fosfórico .....	81
TABELA 3.3 – Dependência de $\kappa$ com relação à temperatura .....	82
TABELA 3.4 – Valores de BETAFC para a célula unitária do experimento ( $180^\circ\text{C} \leq$ $T \leq 200^\circ\text{C}$ ) e para a célula fornecida pela Ansaldo ( $T = 200^\circ\text{C}$ ) .....	90
TABELA 4.1 – Evolução dos componentes da MCFC .....	93
TABELA 4.2 – Valores de BETAFC para $600^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$ , razão V/C = 3.0 e utilização do combustível e oxidante de 75% e 50%, respectivamente.....	105
TABELA 4.3 - Fração molar e exergia química padrão dos componentes do ar atmosférico .....	108
TABELA 4.4 - Propriedades termodinâmicas do sistema para gás natural como combustível.....	110
TABELA 4.5 - Propriedades termodinâmicas do sistema para etanol como combustível.....	110
TABELA 4.6 - Resultados de desempenho energético do sistema .....	111
TABELA 4.7 - Exergia química padrão para os componentes dos gases no sistema .....	114
TABELA 4.8 - Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da Figura 4.10, para gás natural como combustível.....	115
TABELA 4.9 - Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da Figura 4.10, para etanol como combustível.....	115

TABELA 4.10 - Resultados de desempenho exergético de cada componente e eficiência exergética global para gás natural como combustível. ....	116
TABELA 4.11 - Resultados de desempenho exergético de cada componente e eficiência exergética global para etanol como combustível. ....	116
TABELA 4.12 - Motores selecionados para a configuração da Figura 4.11 .....	122
TABELA 4.13 - Motores selecionados para a configuração da Figura 4.12 .....	123
TABELA 4.14 – Resultados obtidos das análises energéticas dos sistemas .....	124
TABELA 5.1 – Evolução dos componentes das células tubulares SOFC .....	129
TABELA 5.2 – Características dos componentes da SOFC .....	133
TABELA 5.3 – Coeficientes de difusão ordinária binária a uma atmosfera .....	137
TABELA 5.4 – Densidade de corrente limite para células suportadas no eletrodo ( $T = 1000^{\circ}\text{C}$ , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ como combustível e ar como oxidante) variando-se a porosidade e o fator de tortuosidade.....	145
TABELA 5.5 – Valores de BETAFC para $900^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000^{\circ}\text{C}$ . ....	155
TABELA 5.6 - Dados gerais do estabelecimento .....	157
TABELA 5.7 – Propriedades termodinâmicas do sistema de cogeração mostrado nas Figuras 5.23 e 5.24.....	160
TABELA 5.8 – Propriedades termodinâmicas do sistema de cogeração mostrado na Figura 5.25.....	161
TABELA 5.9 - Desempenho energético dos sistemas de cogeração mostrados nas Figuras 5.23 a 5.25 .....	161
TABELA 5.10 – Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da Figura 5.23 e 5.24.....	165
TABELA 5.11 – Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da Figura 5.25.....	166
TABELA 5.12 - Desempenho exergético do sistema de cogeração mostrado na Figura 5.23.....	166
TABELA 5.13 - Desempenho exergético do sistema de cogeração mostrado na Figura 5.24.....	167

TABELA 5.14 - Desempenho exergetico do sistema de cogeraçao mostrado na Figura 5.25.....	167
TABELA 5.15 - Propriedades termodinamicas do sistema da Figura 5.26 em funçao das pressões do ponto 1.....	171
TABELA 5.16 - Dados referentes às turbinas a gás pré-selecionadas nas condições ISO.....	173
TABELA 5.17 - Dados referentes às turbinas pré-selecionadas nas condições locais.....	173
TABELA 5.18 - Resultados obtidos das análises energéticas dos sistemas.....	174
TABELA 6.1 – Valores para o custo de investimento em sistemas que utilizam células de combustível para diversos segmentos de mercado.....	177
TABELA 6.2 – Custos de produção de eletricidade e água quente no sistema PC25C....	180
TABELA 6.3 – Custos de produção de eletricidade e água gelada no sistema de cogeração para gás natural como combustível.....	186
TABELA 6.4 – Custos de produção de eletricidade e água gelada no sistema de cogeração para etanol como combustível.....	186

## 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
- e.m.f. - Força eletromotriz
- YSZ - Ítria-Zircônia (óxido de ítrio e óxido de zircônio)
- R.D.V. - Reação determinante da velocidade
- S.R.A. - Sistema de Refrigeração por Absorção
- C.R.Q.S. - Caldeira de recuperação com queima suplementar
- C.R. - Caldeira de recuperação de calor
- T.C. - Trocador de Calor
- C.C. - Câmara de Combustão
- Comp. - Compressor
- B. - Bomba

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Lambda$	- Área [ $m^2$ ou $cm^2$ ]
$\Lambda_c$	- Área livre de escoamento [ $m^2$ ]
$\Lambda_s$	- Área da superfície do sólido poroso [ $m^2/kg$ ]
$B_\theta$	- Permeabilidade através do eletrodo poroso [-]
$c$	- Velocidade [m/s]
$C$	- Concentração [ $kmol/m^3$ ]
$C_{comb}$	- Custo do combustível [US\$/kWh]
$C_{cel}$	- Custo de compra de eletricidade [US\$/kWh]
$C_{el}$	- Custo de produção de energia elétrica na cogeração [US\$/kWh]
$CM_{CC}$	- Custo de manutenção da caldeira convencional [US\$/kWh]
$CM_{CR}$	- Custo de manutenção da caldeira de recuperação [US\$/kWh]
$CM_{ex}$	- Custo de manufatura exergético [US\$/kWh]
$CM_{FC}$	- Custo de manutenção da célula de combustível [US\$/kWh]
$CM_{SC}$	- Custo de manutenção do sistema de cogeração [US\$/kWh]
$CM_{sistema}$	- Custo de manutenção do sistema [US\$/kWh]
$CM_{SRA}$	- Custo de manutenção do sistema de refrigeração por absorção [US\$/kWh]
$C_{oleo}$	- Custo do óleo combustível da caldeira convencional [US\$/kWh]
$COP$	- Coeficiente de desempenho [-]
$C_p$	- Calor específico a pressão constante [kJ/kg.K]
$C_{PF}$	- Custo de produção de potência frigorífica na cogeração [US\$/kWh]
$C_v$	- Custo de produção de vapor na cogeração [US\$/kWh]
$C_{vc}$	- Custo de produção de vapor em caldeira convencional [US\$/kWh]
$D$	- Coeficiente de difusão [ $m^2/s$ ]
$D_{AB}$	- Coeficiente binário de difusão ordinária [ $m^2/s$ ]
$D_{Hl}$	- Diâmetro hidráulico [m]
$D_k$	- Coeficiente de difusão de Knudsen [ $m^2/s.mol$ ]
$E$	- Tensão de operação da célula [V]
$E$	- Tensão de equilíbrio [V]
$E_{aq}$	- Fluxo de calor recuperado na forma de água quente [kW]
$E_c$	- Fluxo de calor efetivamente recuperado dos gases de exaustão [kW]
$E_{comb}$	- Potência suprida pelo combustível [kW]
$E_{ex}$	- Fluxo de calor fornecido para o processo [kW]
$E_p$	- Potência elétrica produzida [kW]
$E_r$	- Potência elétrica requerida no estabelecimento [kW]
$E_v$	- Fluxo de calor fornecido para a água na caldeira [kW]
$Ex$	- Fluxo de exergia [kW]
$ex$	- Exergia específica [kJ/kg]

$f$	- Fator de anuidade [1/ano]
$f_{pel}$	- Fator de ponderação da eletricidade produzida [-]
$f_{paq}$	- Fator de ponderação da água quente produzida [-]
$F_n$	- Constante de Faraday [96.487,309 C/mol]
$G$	- Função de Gibbs [kJ]
$\bar{g}$	- Função de Gibbs específica molar [kJ/kmol]
$g$	- Aceleração da gravidade [9,81 m/s <sup>2</sup> ]
$GP_{el}$	- 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]
$H$	- Fluxo de entalpia [kW]
$H$	- Entalpia [kJ]
$\bar{h}$	- Entalpia específica molar [kJ/kmol]
$h$	- Entalpia específica [kJ/kg]
$h_{TC}$	- Coeficiente de transferência de calor [W/m <sup>2</sup> .K]
Heat Rate	- Relação entre a potência suprida pelo combustível e a potência de eixo produzida [Btu/kWh]
$i$	- Corrente [A]
$I$	- Fluxo de irreversibilidade [kW]
$I_{CC}$	- 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 cogeração [US\$]
$I_{sistema}$	- Investimento no sistema [US\$]
$I_{SRA}$	- Investimento no S.R.A. [US\$]
$I_I$	- Irreversibilidade total da planta por unidade de tempo [kW]
$j$	- Densidade de corrente [A/m <sup>2</sup> ]
$j_0$	- Densidade de corrente de intercâmbio [A/m <sup>2</sup> ]
$k$	- Período de amortização de capital investido [anos]
$K$	- Constante de equilíbrio da reação [-]
$l_{anodo}$	- Espessura do anodo [m]
$l_{catodo}$	- Espessura do catodo [m]
$m$	- fluxo mássico [kg/s]
$m_G$	- fluxo mássico dos gases de exaustão [kg/s]
$\bar{M}_i$	- Massa molecular do componente i [kg/kmol]
$N$	- Fluxo molar [kmol/s]
$n$	- Número de mol's do componente [kmol ou mol]
$n_e$	- Número de elétrons transferidos por mol de combustível [mol e <sup>-</sup> /mol]
$n_s$	- Número de serpentinas
$P$	- Pressão [kPa ou MPa]

PCI	- Poder calorífico inferior [kJ/kg ou kJ/kmol]
Pel	- Tarifa de eletricidade [US\$/kWh]
PE <sub>PF</sub>	- Preço da energia elétrica para a potência frigorífica [US\$/kWh]
Per	- Taxa de perdas no processo [kW]
P <sub>f</sub>	- Potência frigorífica [kW]
p <sub>i</sub>	- Pressão parcial do componente i na mistura [kPa ou MPa]
PV <sub>el</sub>	- Preço de venda de energia elétrica excedente [US\$/kWh]
Pr	- Número de Prandtl [-]
Q	- Fluxo de calor transferido [kW]
q	- Vazão específica relativa [kg/m <sup>2</sup> .s]
$\bar{r}$	- Raio médio do poro [m]
r	- Taxa anual de juros [%]
R	- Receita anual esperada [US\$/ano]
Rel	- Relação entre a área livre de escoamento pela área frontal [-]
$\bar{R}_g$	- Constante universal dos gases [8,315 kJ/kmol.K]
Rp	- Razão de pressão [-]
R <sub>t</sub>	- Resistência total dos componentes da célula [Ω]
r <sub>ic</sub>	- Resistência a transferência de carga [Ω.m <sup>2</sup> ]
S	- Entropia [kJ/K]
$\bar{s}$	- Entropia específica molar [kJ/kmol.K]
s	- Entropia específica [kJ/kg.K]
S <sub>ger,vc</sub>	- Taxa de geração de entropia no volume de controle [kW/K]
T	- Temperatura [°C ou K]
U	- Coeficiente global de transferência de calor [W/m <sup>2</sup> .K]
U <sub>f</sub>	- Utilização de combustível [-]
W	- Trabalho [kJ]
W	- Potência [kW]
x	- Fração molar [kmol/kmol]
x	- coordenada
z	- Cota [m]

## SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha_{\text{anodo}}$	- Resistência por polarização no anodo [Ω/cm <sup>2</sup> ]
$\alpha_{\text{catodo}}$	- Resistência por polarização no catodo [Ω/cm <sup>2</sup> ]
$\alpha_{\text{ativ}}$	- Polarização por ativação [V]
$\alpha_{\text{conc}}$	- Polarização por concentração [V]
$\alpha_{\text{ohm}}$	- Polarização por queda ôhmica [V]
$\beta$	- Porosidade [-]
$\delta$	- Espessura equivalente da camada de difusão [m]
$\varepsilon$	- Diferença de potencial entre eletrodos [V]

$\eta_{Cal}$	- Eficiência da caldeira convencional [%]
$\eta_{CR}$	- Eficiência da caldeira de recuperação [%]
$\eta_{ex}$	- Eficiência de expansão para as turbinas a vapor [%]
$\eta_{GC}$	- Eficiência de geração de calor [%]
$\eta_{GE}$	- Eficiência de geração de eletricidade [%]
$\eta_{Global}$	- Eficiência global do sistema [%]
$\eta_{GF}$	- Eficiência de geração de frio [%]
$\eta_{ger}$	- Eficiência do gerador elétrico [%]
$\mu$	- Viscosidade dinâmica [kg/m.s]
$v$	- Velocidade da molécula de gás [m/s]
$\rho$	- Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_m$	- Resistividade [[ $\Omega$ .m]
$\rho_s$	- Densidade <i>bulk</i> do sólido [kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	- Diâmetro de colisão [Å]
$\tau$	- Fator de tortuosidade [-]
$\Omega_D$	- Colisão integral baseada no potencial de Lennard-Jones [-]
$\psi$	- Eficiência exergética ou racional [%]
$\Psi$	- Coeficiente de transferência de carga [-]

#### SOBRESCRITOS

0 - Refere-se ao estado padrão ( P = 1 atm e T = 25°C).

#### SUBESCRITOS

0 - Refere-se ao estado padrão ( P = 1 atm e T = 25°C).

anodo ou a - Anodo.

catodo ou c - Catodo

CH - Química.

elet - Elétrico.

i - Número do componente em uma mistura gasosa.

L - Limite

P - Produtos.

p - Potencial

PF - Potência frigorífica

R - Reagentes.

rev - reversível

T - Temperatura.

TM - Termomecânica ou física.

TOT. - Total.

# CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Este capítulo tem como principal meta identificar o objeto de estudo da pesquisa. São apresentados os objetivos, contexto e estrutura da tese.

## 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Entre as principais atividades das ciências aplicadas desenvolvidas nos últimos anos, têm ocupado um lugar importante os estudos sobre novas tecnologias de geração de energia, otimização de sistemas energéticos e a busca de materiais alternativos para a geração e conservação de energia.

Energia é um insumo indispensável para toda e qualquer atividade humana. O uso da energia em equilíbrio com o desenvolvimento sócio-econômico representa um dos grandes desafios da humanidade. Porém, torna-se importante compreender claramente os processos envolvidos nas transformações energéticas e suas conseqüências, principalmente as ambientais.

De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN 2002), em termos mundiais, cerca de 64% da energia elétrica produzida é proveniente de fontes térmicas convencionais (carvão, gás e petróleo), 17% provém de fontes hidráulicas e 17% de fontes nucleares. No Brasil, cerca de 6% da energia elétrica produzida é proveniente de fontes térmicas e de 93% é proveniente de fontes hidráulicas. Além disso, existem diferentes projeções com respeito ao crescimento do consumo mundial de energia até 2020, porém mostrando pequenas variações entre 2 e 2,1% ao ano (PATUSCO, 2002). A Tabela 1.1 mostra o acréscimo no consumo de energia por região no mundo de 1997 a 2020.

Diante deste quadro, a construção de grandes usinas termelétricas, hidroelétricas ou nucleares vem se tornando inviável devido aos inerentes impactos ambientais e riscos associados. Neste contexto, surge a oportunidade de serem avaliadas as novas tecnologias de geração de energia.



TABELA 1.1 – Acréscimo no consumo de energia (% ao ano) por região de 1997 a 2020 [PATUSCO, 2002].

Grupos de Países	IEO2002	IEO2001	DRI-WEFA	IEA
MUNDO	2,1	2,1	2,1	2,0
Industrializados	1,2	1,1	1,1	0,9
Desenvolvimento	3,3	3,4	2,7	3,4
EE/FSU	1,5	1,4	1,3	1,6

Nota: **IEO2002**: Energy Information Administration (EIA), World Energy Projection System (2002). **IEO2001**: EIA, International Energy Outlook 2001. DOE/EIA-0484(2001) (Washington, DC, March 2001), Table A1, p. 169. **DRI-WEFA**: World Energy Service: World Outlook 2000 (Lexington, MA, January 2001). **IEA**: International Energy Agency, World Energy Outlook 2000 (Paris, France, November 2000), pp.364-418. Grupos de países: **Industrializados**: Estados Unidos, Canadá, México, Inglaterra, França, Alemanha, Itália, Outros Industrializados da Europa, Japão e Australásia. **Em desenvolvimento**: China, Índia, Coreia do Sul, Turquia, Países da África, Países da América Central e do Sul e outros Países em desenvolvimento da Ásia e do Oriente Médio. **EE/FSU**: Rússia, Ucrânia, Belarus, Casaquistão, Bulgária, Albânia, Croácia, Outros da Antiga União Soviética, Outros da Europa em Reestruturação Econômica.

O termo utilizado para o dispositivo estudado neste trabalho vem do inglês *fuel cell*, que tem sido traduzido de três formas: célula de combustível, célula a combustível ou somente célula combustível. Nesta tese, convencionou-se utilizar o termo célula de combustível.

A célula de combustível tem surgido como uma das mais promissoras tecnologias de geração de energia, apresentando alta eficiência e baixo impacto ambiental. Sistemas de cogeração empregando esse dispositivo têm sido aplicados com sucesso. Os principais avanços tecnológicos em células de combustível têm 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 e as do tipo membrana de troca de prótons. Desde a década de 1970, vários grupos vêm pesquisando na área de célula de combustível, com destaque para o Instituto de Química de São Carlos (Universidade de São Paulo - USP). Hoje várias instituições se dedicam diretamente ou indiretamente ao desenvolvimento da tecnologia de células de combustível: o Instituto de Química de São Carlos (USP), o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP), a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Universidade Federal do Ceará.

Universidade Federal do Rio de Janeiro (Coordenação de Programas de Pós-graduação em Engenharia - COPPE), a Universidade Estadual Paulista (UNESP) e o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Além disso, algumas empresas vêm desenvolvendo suas pesquisas com o intuito de comercializar tais dispositivos. Entre elas destacam-se a CEMIG (Centrais Elétricas de Minas Gerais), Electrocell, Clamper, UniTech, COPEL (Companhia Paranaense de Energia), Petrobrás (CENPES), entre outras, além dos esforços de órgãos governamentais tais como o Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) com o seu programa PBCaC, FINEP, BNDES, FAPESP, entre outros. Também houve a criação do Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio (CENEH), que funciona no Instituto de Física na UNICAMP.

Desde 1996, estudos de sistemas de cogeração empregando células de combustível vêm sendo desenvolvidos pela Universidade Estadual Paulista, campus de Guaratinguetá, com as atividades do Departamento de Energia.

## 1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo principal desta pesquisa é analisar os aspectos relacionados aos sistemas de cogeração que utilizam células de combustível, destacando-se a sua importância e contribuição como dispositivo de geração descentralizada de energia limpa e renovável. Com isso, pretende-se avaliar tais sistemas qualitativa e quantitativamente, efetuando-se o levantamento de curvas de desempenho com o propósito de efetuar comparações com outras tecnologias em termos energéticos, exergéticos e econômicos, além de estudar a viabilidade da aplicação dessa tecnologia nas condições brasileiras.

São também objetivos desta pesquisa:

- efetuar análise termodinâmica de sistemas que empregam células de combustível;
- estudar os materiais constituintes das células empregadas em cogeração;
- levantar curvas de potência de diferentes células empregada em cogeração;
- levantar curvas de tensão em relação à quantidade e qualidade dos reagentes utilizados;
- desenvolver estudos econômicos de sistemas com células de combustível.



### 1.3 ESTRUTURA DA TESE

A tese 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, célula de combustível, além de expor os objetivos, contexto e estrutura da tese para a orientação dos assuntos abordados.

O Capítulo 2, “CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL”, apresenta as informações pertinentes às células, seus tipos e seu modo de funcionamento, as variáveis que influenciam no desempenho do sistema, o estado da arte, além de abordar as células de combustível não utilizadas em sistemas de cogeração.

Os Capítulos 3, 4 e 5, sob os títulos “CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ÁCIDO FOSFÓRICO”, “CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO CARBONATO FUNDIDO”, “CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO”, respectivamente, apresentam os conceitos e princípios necessários a compreensão do funcionamento das células de combustível em questão.

O Capítulo 6, intitulado “ANÁLISE ECONÔMICA”, mostra detalhadamente a análise econômica das células de combustível utilizadas em sistemas de cogeração, apresentadas nos capítulos 3, 4 e 5.

Finalmente no Capítulo 7, “CONCLUSÕES”, são apresentadas algumas conclusões a respeito deste trabalho. Possíveis recomendações sobre a continuidade deste trabalho são também apresentadas.



## CAPÍTULO 2 – CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Este capítulo tem como finalidade apresentar as principais características das células de combustível como dispositivo conversor de energia. São mostrados os princípios de operação das células, a termodinâmica e as variáveis que influenciam no desempenho do dispositivo, o estado da arte, bem como alguns tipos de células de combustível que não são empregadas em sistemas de cogeração, que são a célula de combustível do tipo alcalina e a célula de combustível do tipo membrana de troca de prótons.

### 2.1 INTRODUÇÃO

As definições dadas às células de combustível contém, em geral, termos em comum. Por exemplo, de acordo com Stoker *et al.* (1975), as células de combustível podem ser definidas como *dispositivos eletroquímicos em que a energia química de um combustível é convertida em energia elétrica em corrente contínua de baixa tensão*. Já segundo Bonnefille e Robert (1976), são *conversores em que a energia química liberada em uma reação de oxidação-redução é transformada em energia elétrica*. De acordo com Hirschenhofer *et al.* (1994), são *dispositivos que diretamente convertem energia química de seus reagentes em energia elétrica em corrente contínua de baixa tensão via reações eletroquímicas, mas sem consumir os materiais que estão contidos em sua estrutura*. A definição dada por Hirschenhofer *et al.* parece abranger as outras duas definições.

Desde sua invenção, muitos tipos de células de combustível têm sido desenvolvidos e estão em diferentes fases de desenvolvimento. Os dispositivos podem ser classificados através do uso de diversas categorias, entretanto, a classificação mais comum das células de combustível é pelo tipo de eletrólito utilizado e também pela temperatura de operação. A Tabela 2.1 mostra os principais tipos de células de combustível e suas diferenças.

TABELA 2.1 – Principais tipos de células de combustível [HIRSCHENHOFER *et al.* 1994].

	Baixa Temperatura		Média Temperatura	Alta Temperatura	
Tipo ⇨	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temp. (°C)	60 - 80	80 - 100	150 - 220	600 - 700	800 - 1000
Material de Construção	Carbono grafite	Carbono grafite	Carbono grafite	Níquel e Aço Inoxidável	Materiais cerâmicos e Metais
Eletrólitos	KOH: ~85% peso (alta temperatura), 35% a 50% peso (baixa temperatura)	Membrana polimérica	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 95 - 100% em peso.	Combinação de Carbonatos alcalinos (Li, Na e K)	Liga estabilizada de ítrio-zircônio (ZrO <sub>2</sub> e 8-10% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; YSZ)
<b>Agentes de Redução:</b>					
H <sub>2</sub>	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível
CO	Venenoso (50 ppm)	Venenoso	Venenoso (<0.5%)	Combustível <sup>a</sup>	Combustível
CH <sub>4</sub>	Diluyente	Venenoso	Diluyente	Diluyente <sup>b</sup>	Combustível <sup>a</sup>
CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O	Diluyente	Venenoso	Diluyente	Diluyente	Diluyente
S (como H <sub>2</sub> S e COS)	-	Venenoso	Venenoso (< 50 ppm)	Venenoso (< 0.5 ppm)	Venenoso (< 1.0 ppm)
Agente de Oxidação	O <sub>2</sub> puro	O <sub>2</sub> puro	O <sub>2</sub> (puro) O <sub>2</sub> (ar)	O <sub>2</sub> (impuro) Ar	Ar
Pressão de Operação [atm].	-	1 a 5	1 a 8	1 a 3	1 a >10.
Catalisador	Platina	Platina	Platina	Níquel	CaTiO <sub>3</sub> natural

<sup>a</sup> Na realidade, CO com H<sub>2</sub>O reagem formando H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O reagem mais rapidamente (processo de reforma) formando H<sub>2</sub> e CO do que a oxidação direta do CH<sub>4</sub> no eletrodo.

<sup>b</sup> Combustível para MCFC com reforma interna.



Embora células de combustível não sejam máquinas térmicas, significativas quantidades de calor são produzidas nesse 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). Esses dispositivos convertem a energia química de um combustível diretamente em eletricidade em um processo eletroquímico, enquanto simultaneamente produzem calor. Todavia, será necessário que os combustíveis (tais como gás natural, biogás, etanol, entre outros) passem por um processo de reforma a vapor, convertendo-o em um gás rico em hidrogênio, que será cataliticamente oxidado dentro do dispositivo (APPLEBY, 1994).

Sistemas de cogeração empregando células de combustível permitem a recuperação de calor residual, disponível de 200°C a 1000°C, que pode ser utilizado, dependendo do equipamento de recuperação de calor associado, para produzir calor útil. Os principais tipos de células de combustível empregados em cogeração são a célula de combustível do tipo ácido fosfórico (PAFC), a célula de combustível do tipo carbonato fundido (MCFC) e a célula de combustível do tipo óxido sólido (SOFC). Essas três células serão assuntos abordados em capítulos separados.

## 2.2 PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO

Uma célula de combustível unitária é constituída de dois eletrodos porosos (anodo e catodo) separados por um eletrólito. A Figura 2.1 mostra um diagrama de uma célula de combustível contendo o fluxo de combustível e oxidante, além das direções do fluxo de íons pelas células SOFC, MCFC, PAFC e PEMFC. Deve-se notar que a movimentação e direção da espécie iônica é diferente em cada célula, o que influencia o local de produção de água. Este tipo de ocorrência causa significativos impactos no sistema. Na célula, o combustível é oxidado em um dos eletrodos (anodo) enquanto o oxidante é reduzido no outro eletrodo (catodo). O processo completa-se com a circulação de íons pelo eletrólito e de elétrons pelo circuito externo (produção de energia elétrica). Appleby e Foulkes (1989) notaram que, em teoria, qualquer substância capaz de oxidar quimicamente pode ser fornecida em fluxo contínuo (como

um fluido), podendo ser “queimada” galvanicamente no anodo de uma célula de combustível. De modo semelhante, o oxidante pode ser qualquer fluido que possa ser reduzido a uma taxa suficiente para que a reação ocorra. No estado atual de desenvolvimento, o único combustível que fornece densidades de corrente de interesse prático é o hidrogênio. Esse combustível pode ser obtido por eletrólise da água ou a partir de hidrocarbonetos ou álcoois, através de um processo chamado de reforma a vapor. O oxidante utilizado mais comum é o oxigênio gasoso que está pronta e economicamente disponível no ar para aplicações estacionárias e terrestres.

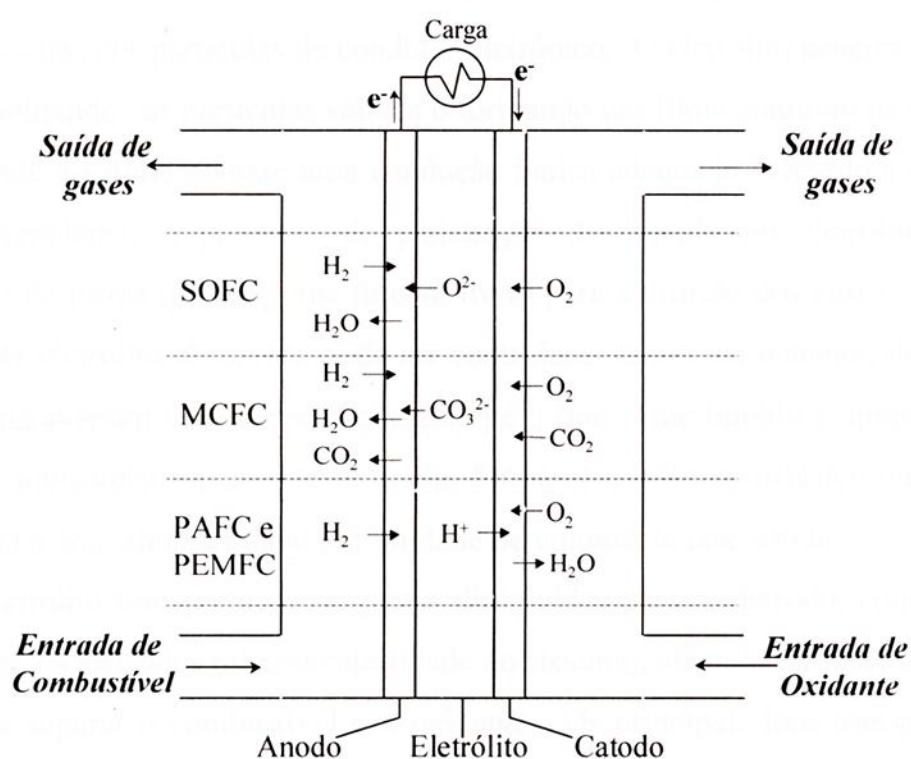


FIGURA 2.1 - Representação de célula de combustível mostrando os gases reagentes/produzidos e o fluxo de íons para SOFC, MCFC, PAFC e PEMFC [HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994].

Seja qual for a natureza do eletrólito, os fenômenos que ocorrem nos eletrodos podem ser resumidos como segue: (1) Transporte de elétrons do coletor de corrente para o local de reação através de um condutor eletrônico, (2) reação eletroquímica em um local eletroquimicamente ativo, isto é, em um ponto onde o gás, o condutor eletrônico e o condutor iônico estão ao mesmo tempo presentes (chamado "limite

trifásico"); (3) transporte de íons do local de reação para o eletrólito pelo condutor iônico.

Assim, o eletrodo deve ser formado por uma mistura de materiais condutores iônico/eletrônico e porosos de tal forma que o gás possa chegar aos locais ativos. Dois parâmetros são de grande importância para um bom desempenho dos eletrodos: a área no limite trifásico deve ser eficiente, pois esta é a área ativa para a reação eletroquímica e boa condutividade iônica e eletrônica.

No caso das células de combustível com eletrólito líquido (tais como a célula de combustível do tipo alcalina, ácido fosfórico e carbonato fundido), o eletrodo é formado apenas por partículas de condutor eletrônico. O eletrólito penetra na estrutura sólida, "molhando" as partículas sólidas e formando um filme contínuo na estrutura. A continuidade do filme garante uma condução iônica adequada. Devido à presença de um hidrorrepelente, o processo de penetração do líquido no eletrólito pode ser controlado de forma que os poros fiquem livres para a difusão dos gases. A espessura do filme de eletrólito absorvido pode ser controlada da mesma maneira, de forma que os reagentes possam difundir-se facilmente pelo fino filme líquido e atingir a camada condutora iônica/eletrônica. Deste modo, forma-se um limite trifásico muito grande, quase igual à área efetiva global por unidade de volume da fase sólida.

O eletrólito transporta os reagentes dissolvidos para o eletrodo, conduz a carga iônica entre os eletrodos (eletroneutralidade do sistema), além de fornecer uma barreira física para separar o combustível e o oxidante. Os principais íons transportados em células de combustível que operam em baixas temperaturas (PEMFC, AFC, PAFC) são prótons ( $H^+$ ) ou hidroxilas ( $OH^-$ ); já em células de combustível que operam em altas temperaturas, são os íons de carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) e os íons oxigênio ( $O^{2-}$ ), respectivamente para MCFC e SOFC (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994).

Outras partes de importância são: (i) os *interconectores* que devem fornecer uma conexão elétrica entre células adjacentes e uma barreira de separação entre o combustível e o oxidante. Com isso, todo interconector deve ser um condutor elétrico e impermeável a gases. Porém, o interconector da célula de combustível do tipo óxido sólido tubular é um caso especial e possui uma função um pouco diferente; (ii) a

estrutura de distribuição dos gases reagentes através da superfície do eletrodo, que serve como suporte mecânico. (iii) os reservatórios de eletrólito para células de combustível que operam com eletrólito líquido; (iv) os coletores de corrente que fornecem um caminho para a passagem de corrente entre os eletrodos.

As propriedades físico-químicas e termo-mecânicas de materiais usados nos componentes da célula (eletrodo, eletrólito, interconectores, coletores de corrente, entre outros) determinam a temperatura de operação e a vida útil de uma célula de combustível.

## 2.3 ESTADO DA ARTE

A célula de combustível foi uma invenção do século XIX, porém seu desenvolvimento deu-se no século XX. Sir William Grove é, em geral, reconhecido como o *pai da célula de combustível*. As idéias de Grove surgiram de seus experimentos, em 1839, com a eletrólise da água. Grove deduziu que deveria ser possível reverter o processo, reagindo hidrogênio com oxigênio para gerar eletricidade. Em 1889, Ludwig Mond e Charles Langer tentaram construir o primeiro dispositivo prático, o qual utilizava ar e gás industrial de carvão. Foi nesta ocasião que o termo *célula de combustível* apareceu (PENNER *et al.*, 1995).

No início do século XX, as novas tentativas de se desenvolver sistemas com células de combustível que pudessem converter carvão ou carbono em eletricidade também falharam em função da falta de conhecimento da cinética dos materiais e eletrodos. Nesta mesma época ocorreu o desenvolvimento do motor de combustão interna, cujo processo era bem conhecido e o petróleo já descoberto era rapidamente explorado. Portanto, veículos elétricos e outros métodos eletroquímicos para a produção de energia foram em pouco tempo substituídos.

As primeiras células de combustível bem sucedidas foram resultado das invenções, em 1932, do engenheiro Francis Bacon. Ele melhorou os caríssimos catalisadores (a base de platina) usados por Mond e Langer em uma célula de hidrogênio-oxigênio, usando um eletrólito alcalino menos corrosivo e eletrodos de níquel mais baratos. Entretanto, os desafios técnicos eram desanimadores, e foi



somente no ano de 1959, que Bacon e seus auxiliares foram capazes de demonstrar um sistema de 5 kW, capaz de alimentar uma máquina de solda. Em outubro daquele mesmo ano, Harry Karl Ihrig, da *Allis-Chalmers Manufacturing Company*, demonstrou seu famoso trator de 20 HP acionado por célula de combustível (PENNER *et al.*, 1995).

No final dos anos de 1950, uma agência federal americana, *The National Advisory Committee for Aeronautics* (NACA, atualmente a *National Aeronautics and Space Administration*, NASA), começou a pesquisar seriamente um gerador de eletricidade compacto a ser usado a bordo das naves de uma série de missões espaciais tripuladas que estavam para acontecer. Após desistir de vários conversores de energia, a NASA se voltou para as células de combustível. A agência assinou mais de 200 contratos de pesquisa com relação a todos os aspectos da tecnologia das células de combustível. Estes dispositivos foram usados, de forma satisfatória, nas missões do programa Apolo e do ônibus espacial (PENNER *et al.*, 1995).

Aproximadamente 30 anos depois, mais de 1 bilhão de dólares foram empregados em pesquisa para resolver os problemas relativos ao uso de células de combustível em 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 também reduzem a vida dos componentes eletroquímicos similares ao da célula projetada pela NASA.

As células de combustível do tipo ácido fosfórico estão começando a serem oferecidas comercialmente. Uma unidade de 11 MW opera em Tóquio (Japão) e mais de 100 unidades de 200 kW estão instaladas ao redor do mundo. As células de combustível do tipo carbonato fundido, em escala comercial, já foram demonstradas com sucesso. Conforme descrito em outros trabalhos, a comercialização deste tipo de célula, de projeto da *Energy Research Corporation* (ERC), já se iniciou, com significativo interesse por parte dos compradores. As células de combustível do tipo óxido sólido estão no centro dos esforços dos fornecedores de energia elétrica para trazer esta tecnologia ao mercado (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994).

## 2.4 PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS

Tratando a célula de combustível como um volume de controle e aplicando a Primeira Lei da Termodinâmica para regime permanente, considerando desprezíveis as variações de energia cinética e energia potencial na entrada e saída da célula, tem-se (WARK Jr., 1995):

$$Q_{vc} - W_{vc} + \sum_i (N_i \bar{h}_i)_R - \sum_i (N_i \bar{h}_i)_P = 0 \quad (2.1)$$

O balanço de entropia para o volume de controle pode ser escrito como (WARK Jr., 1995):

$$\frac{Q_{vc}}{T} - \sum_i (N_i \bar{s}_i)_R - \sum_i (N_i \bar{s}_i)_P + S_{ger,vc} = 0 \quad (2.2)$$

Combinando as equações (2.1) e (2.2), tem-se:

$$W_{vc} = - \left[ \sum_i (N_i \bar{g}_i)_P - \sum_i (N_i \bar{g}_i)_R \right] - T S_{ger,vc} \quad (2.3)$$

sendo:

$$\bar{g}_i(T, \rho_i) = \bar{h}_i(T) - T \bar{s}_i(T, \rho_i) \quad (2.3 a)$$

$$\bar{g}_i(T, \rho_i) = \bar{g}_i^0(T, \rho_i) + \bar{R}_g T \ln \left( \frac{\rho_i}{P_0} \right) \quad (2.3 b)$$

Uma vez que não há trabalho mecânico envolvido na célula de combustível,  $W_{vc}$  é o trabalho elétrico produzido pela célula. Isto é (WARK Jr., 1995):

$$W_{el} = n_e F_n E = - \left[ \sum_i (N_i \bar{g}_i)_P - \sum_i (N_i \bar{g}_i)_R \right] - T S_{ger,vc} \quad (2.4)$$

$$n_e F_n E = - \Delta G^0 - \left[ \sum_i \left( N_i \bar{R}_g T \ln \frac{P_i}{P_0} \right)_P - \sum_i \left( N_i \bar{R}_g T \ln \frac{P_i}{P_0} \right)_R \right] - T S_{ger,vc} \quad (2.5)$$

$$\Delta G^0 = \bar{R}_g T \ln K(T) \quad (2.6)$$

Para uma célula de combustível a hidrogênio, com pressões conhecidas dos reagentes e produtos, tem-se:

$$E = \frac{\bar{R}_g T}{2F_n} \ln K - \frac{\bar{R}_g T}{4F_n} \ln \left[ \frac{p_{H_2O}^2 P_0}{p_{H_2}^2 p_{O_2}} \right] - \frac{S_{ger,vc} T}{2F_n} \quad (2.7)$$

sendo, de acordo com Chan *et al.* (2001):

$$\frac{S_{ger,vc} T}{2F_n} = \alpha_{ativ} + \alpha_{ohm} + \alpha_{conc} \quad (2.8)$$

O primeiro termo no lado direito da equação (2.7) mostra o efeito da temperatura sobre o potencial da célula enquanto o segundo termo mostra o efeito da pressão dos reagentes e produtos sobre o potencial de célula. O efeito da irreversibilidade na queda de tensão é considerada no terceiro termo da equação e pode ser expressa pelas polarizações por ativação, por queda ôhmica e por concentração.

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

$$EX_{TOT} = EX_c + EX_p + EX_{TM} + EX_{CH} \quad (2.9)$$

sendo:

$$EX_c = \text{exergia cinética} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot c_0^2 \quad (2.10)$$

$$EX_p = \text{exergia potencial} = m \cdot g \cdot z_0 \quad (2.11)$$

$$EX_{TM} = \text{exergia termomecânica} = \sum_{i=1}^n N_i (\bar{h}_i - \bar{h}_i^0) - T_0 \sum_{i=1}^n N_i (\bar{s}_i - \bar{s}_i^0) \quad (2.12)$$

$$EX_{ch} = \text{exergia química} = \sum_{i=1}^n x_i EX_{ch,i}^0 + m \bar{R}_g T_0 \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (2.13)$$

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

$$EX_{TOT} = \sum_{i=1}^n N_i (\bar{h}_i - \bar{h}_i^0) - T_0 \sum_{i=1}^n N_i (\bar{s}_i - \bar{s}_i^0) + \sum_{i=1}^n x_i EX_{ch,i}^0 + m \bar{R}_g T_0 \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (2.14)$$

## 2.5 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NO DESEMPENHO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

O desempenho de uma célula de combustível pode ser afetado por várias variáveis como temperatura, pressão, utilização dos reagentes, impurezas, tempo de vida útil, porosidade dos eletrodos, entre outras, que influenciam no potencial reversível da célula e na magnitude das perdas no dispositivo. Uma noção clara do impacto das variáveis no comportamento de uma célula de combustível permite analisar o sistema para prever como tais dispositivos interagirão em um sistema gerador de energia. Na prática, a escolha dos parâmetros operacionais leva à obtenção de um desempenho ótimo e vida útil aceitável. As necessidades específicas de um sistema célula de combustível, tais como potência e tensão, podem ser selecionadas de acordo com a aplicação. A partir disso e através de estudos inter-relacionados ao ciclo e à produção de energia, tais necessidades são definidas tanto para o sistema como para as células individuais. Uma vez que isso é conhecido, procura-se selecionar o ponto de operação da célula e do sistema como um todo tendo em mente que as decisões tomadas na seleção impacta o projeto do sistema e gera custos.

### 2.5.1 Temperatura e Pressão

O efeito da temperatura e pressão sobre o potencial reversível ( $E_{rev}$ ) da célula de combustível também pode ser analisado levando-se em consideração as mudanças da energia livre de Gibbs com a temperatura e pressão.

Sabendo que o máximo trabalho elétrico ( $W_{el,max}$ ) realizado pela célula é medido pela variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) da reação química envolvida, em determinada temperatura e pressão e, considerando o caso em que todos os reagentes e produtos estão no estado padrão ( $T = 298,15$  K e  $P = 1$  atm), tem-se (HIRSCHENHOFER, *et al.*, 1994):

$$W_{el,max} = -\Delta G_R^0 \quad (2.15)$$

Para uma reação química, a energia livre de Gibbs pode ser expressa em função do número de elétrons ( $n_e$ ) transferidos na reação por mol de combustível oxidado durante um intervalo de tempo. Ou seja:

$$\Delta G_R^0 = -n_e \cdot F_n \cdot E^0 \quad (2.16)$$

A variação da função de Gibbs da reação química envolvida pode ser também escrita como:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R \quad (2.17)$$

As variações do potencial reversível da célula com a temperatura e pressão, podem ser expressas, respectivamente, por (BARENDRECHT, 1993):

$$E_{\text{rev}} = E^0 + \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P (T - 298,15) + \frac{\Delta S}{n_e F_n} (T - 298,15) \quad (2.18)$$

$$E_{\text{rev}} = E^0 - \frac{(\Delta n)R_g T}{n_e F_n} \ln(P) \quad (2.19)$$

sendo:  $\Delta n$ , a mudança em número das moléculas de gás durante a reação. Observa-se que, a partir das equações (2.18) e (2.19), o potencial reversível diminui com o aumento da temperatura enquanto que o potencial reversível aumenta com o aumento da pressão.

Devido à variação de entropia para a reação  $H_2/O_2$  ser negativa, o potencial reversível da célula  $H_2/O_2$  diminui de 0,84 mV/°C, com o aumento da temperatura (sendo o produto da reação água líquida). Para a mesma reação, existe uma variação negativa no volume, portanto, o potencial reversível aumenta se a pressão do sistema aumentar.

O aumento na pressão de operação tem muitos efeitos benéficos sobre o desempenho da célula devido à pressão parcial do reagente, solubilidade do gás, a redução de perdas de eletrólito por evaporação, entre outros. Entretanto, existem desvantagens tais como a necessidade do aumento na espessura das tubulações e aumento do custo associado ao processo de compressão. Portanto, os benefícios causados pelo aumento na pressão de operação devem ser confrontados com problemas de projeto da célula e materiais constituintes, além dos custos associados à energia requerida para a pressurização do sistema.

## 2.5.2 Utilização dos reagentes e composição do oxidante e combustível

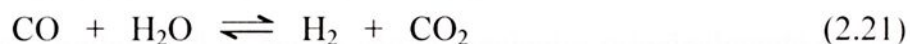
A utilização dos reagentes e a composição dos gases combustível e oxidante, têm impacto sobre a eficiência de uma célula de combustível. É possível visualizar que os gases combustível e oxidante contendo uma maior concentração dos reagentes eletroquímicos produzirão uma maior tensão na célula.

A utilização refere-se à fração de combustível e oxidante total introduzidos na célula de combustível que reagem eletroquimicamente. Em células que operam em baixas temperaturas, a determinação da utilização de combustível ( $U_f$ ) é relativamente direta quando  $H_2$  é usado como combustível devido a este ser o único reagente que está envolvido na reação eletroquímica, isto é:

$$U_f = \frac{H_{2,entra} - H_{2,sai}}{H_{2,entra}} = \frac{H_{2,consumido}}{H_{2,entra}} \quad (2.20)$$

sendo  $H_{2,entra}$  e  $H_{2,sai}$  as concentrações de  $H_2$  na entrada e saída da célula de combustível, respectivamente. Entretanto, hidrogênio pode ser consumido por vários outros caminhos ou perdido via vazamentos na célula. Estes caminhos aumentam a utilização aparente de  $H_2$  sem contribuir com a produção de energia elétrica. Um tipo similar de cálculo é usado para determinar a utilização de oxidante. Particularmente na MCFC, dois gases reagentes,  $O_2$  e  $CO_2$ , são utilizados na reação eletroquímica. A utilização de oxidante deve estar baseada no reagente limitante. Frequentemente o  $O_2$ , que está disponível no ar, está presente em excesso e o  $CO_2$  é o reagente limitante.

Uma vantagem significativa de células de combustível que operam em altas temperaturas é a possibilidade de usar CO como combustível. A reação de oxidação de CO em uma MCFC possui velocidade lenta se comparada com a reação de oxidação do  $H_2$ . A reação de troca água-gás é:



A reação acima atinge o equilíbrio rapidamente em temperaturas menores que  $650^\circ C$  para produzir  $H_2$ . Como  $H_2$  é consumido na reação parcial no anodo, a reação está direcionada para a direita uma vez que  $H_2O$  e  $CO_2$  são produzidos em iguais quantidades. Devido à reação de troca, a utilização de combustível na MCFC pode exceder o valor da

utilização de  $H_2$ , baseado na concentração de entrada de  $H_2$ . Ou seja, a reação de troca pode fornecer uma quantidade adicional de hidrogênio, o qual reagirá no anodo. Logo, a utilização do combustível para uma MCFC, pode ser dada por:

$$U_f = \frac{H_{2,\text{consumido}}}{H_{2,\text{entra}} + CO_{\text{entra}}} \quad (2.22)$$

sendo o  $H_{2,\text{consumido}}$  proveniente do  $H_2$  presente no fluxo de combustível na entrada da célula ( $H_{2,\text{entra}}$ ) e qualquer  $H_2$  produzido na célula pela reação de troca água-gás ( $CO_{\text{entra}}$ ).

A composição do gás muda entre a entrada e a saída da célula por causa da reação eletroquímica. Isto leva a uma redução no potencial da célula, devido ao potencial se ajustar ao menor potencial do eletrodo dado pela equação de Nernst. Uma vez que os eletrodos são usualmente bons condutores elétricos e possuem superfícies equipotenciais, o potencial da célula não excederá o menor valor (local) do potencial de Nernst. No caso da célula de combustível com o fluxo de combustível e oxidante na mesma direção, o menor potencial de Nernst ocorre na saída da célula. Quando os fluxos dos gases estão em fluxo contracorrente ou cruzado, existe uma maior dificuldade para se determinar a localização do menor potencial de Nernst.

### 2.5.3 Densidade de corrente

A produção de energia elétrica em uma célula de combustível ocorre quando uma corrente razoável é produzida. Entretanto, a tensão real de uma célula é menor que o potencial de equilíbrio devido às perdas irreversíveis provocadas pelo aumento da corrente no sistema. Observa-se também que quanto maiores forem as correntes, maiores serão as diferenças entre os potenciais dos eletrodos e seus valores de equilíbrio. Várias são as fontes que contribuem para estes desvios em relação ao valor de equilíbrio, denominadas de polarização eletródica ( $\alpha$ ).

Em uma célula de combustível as perdas são provenientes principalmente de três fontes: (1) polarização por ativação ( $\alpha_{\text{ativ}}$ ), (2) polarização por queda ôhmica ( $\alpha_{\text{ohm}}$ ), e (3) polarização por concentração ( $\alpha_{\text{conc}}$ ).

**Polarização por ativação:** Este caso corresponde à situação em que a velocidade da reação eletroquímica na superfície de eletrodo é controlada pela cinética do eletrodo. Em outras palavras, existe uma barreira para a ativação da reação eletroquímica que deve ser superada pela espécie reagente. Se a concentração do reagente é elevada e/ou a corrente é baixa, a reação de transferência do elétron do eletrodo para a espécie ou vice-versa é limitada por uma barreira de energia de ativação, podendo ser a etapa determinante de velocidade (R.D.V.), e aparecer como consequência o fenômeno de polarização por ativação (CAIRES, 1996). Um eletrocatalisador incorporado à estrutura do eletrodo desempenha um papel fundamental no aumento das velocidades das reações e, conseqüentemente, minimização da sobretensão de ativação. Uma expressão geral que relaciona a polarização por ativação ( $\alpha_{\text{ativ}}$ ) com a densidade de corrente é dada pela equação de Butler-Volmer (BONNEFILLE; ROBERT, 1976):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\Psi n_e F_n \alpha_{\text{ativ}}}{R_g T} \right] - \exp \left[ \frac{(1 - \Psi) n_e F_n \alpha_{\text{ativ}}}{R_g T} \right] \right\} \quad (2.23)$$

sendo:  $\Psi$  o coeficiente de transferência de carga, que no caso da célula de combustível é considerado ser igual a 0,5 (CHAN *et al.*, 2001; MURUGESAMOORTHY *et al.*, 1993; ELANGO VAN *et al.*, 1998; KNUDSEN *et al.*, 1994; HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994).

Existem dois casos especiais da equação (2.23) que são quando a polarização por ativação tem valores altos ou quando tem valores baixos. No primeiro caso, o primeiro termo exponencial da equação (2.23) será muito maior que o segundo termo, podendo este ser desprezado da equação. Rearranjando a equação simplificada (BONNEFILLE; ROBERT, 1976):

$$\alpha_{\text{ativ}} = \left( \frac{R_g T}{\Psi n_e F_n} \right) \ln j_0 + \left( \frac{R_g T}{\Psi n_e F_n} \right) \ln j \quad (2.24)$$

que é a equação de Tafel. Sob baixa polarização por ativação, o termo  $(\Psi \cdot \alpha_{\text{ativ}} \cdot F_n / R_g T)$  na equação (2.23) será muito menor que a unidade e os termos exponenciais podem ser ampliados em uma série de Taylor. Desprezando os termos com ordem superior a um, tem-se:

$$\alpha_{\text{ativ}} = \left( \frac{R_g T}{\Psi n_e F_n} \right) \frac{j}{j_0} \quad (2.25)$$

A equação (2.25) é a relação linear de tensão-corrente.

**Polarização por queda ôhmica:** Resulta da existência de resistências internas das células, tais como resistência de contato, resistência do eletrólito ao transporte dos íons e resistências intrínsecas dos materiais que compõem a célula. Se a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga for pequena (condutividade do eletrólito baixa) ou ainda se a corrente for muito elevada, pode haver dificuldades na manutenção da eletroneutralidade da solução e conseqüentemente pode haver um retardamento do processo eletroquímico global. Este fenômeno é governado pela Lei de Ohm e resulta também em um afastamento do potencial medido do eletrodo de seu valor de equilíbrio (CAIRES, 1996).

$$\alpha_{\text{ohm}} = i R_t \quad (2.26)$$

sendo  $R_t$  a resistência total dos componentes da célula. A resistência de cada material usado em uma célula qualquer pode ser calculada a partir de sua resistividade ( $\rho_m$ ), que é função da temperatura. Ou seja (CHAN *et al.*, 2001):

$$R_t = \frac{\rho_m \delta}{A} \quad (2.27)$$

$$\rho_m = a \exp(b/T) \quad (2.28)$$

sendo:  $a$  e  $b$  constantes que são específicas de cada material.

**Polarização por concentração:** Resulta, principalmente, da falta de reagentes nos sítios ativos quando a taxa de conversão de energia é elevada (alta densidade de corrente). Em outras palavras, há a formação de um gradiente de concentração. Isto ocorre nos casos em que o transporte do reagente aos sítios ativos é feito numa velocidade inferior a das etapas subseqüentes, ou seja, da sua dissolução no eletrólito ou do seu consumo na reação em curso (CAIRES, 1996). Esse gradiente de concentração pode dar origem a uma polarização severa e conduz a uma corrente limitante. A polarização por concentração normalmente não dá origem a grandes perdas de tensão até o momento em que a densidade de corrente atinge a corrente limitante.

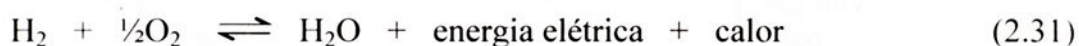
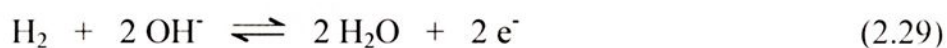
Na prática, os eletrodos devem possuir elevada área interfacial e serem porosos para garantir o fácil e contínuo acesso dos reagentes gasosos. A sobretensão por concentração pode ser calculada a partir de (EG&G SERVICES PARSONS, Inc., 2000):

$$\alpha_{\text{conc}} = \frac{R_g T}{n_e F_n} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.29)$$

sendo:  $i_L$  a corrente limitante [A].

## 2.5 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ALCALINO

O pioneiro da pesquisa, desenvolvimento e demonstração da célula de combustível do tipo alcalino (AFC) foi o Dr. Francis T. Bacon. Sua pesquisa nesta área iniciou-se em 1932 e somente em 1952 Bacon completou a construção de uma planta de 5 kW, efetuando então a avaliação do desempenho do sistema. Uma das principais razões pela escolha do eletrólito alcalino foi o de empregar metais não nobres como catalisadores (níquel sinterizado como material para o anodo e óxido de níquel dopado com lítio para o catodo) (BARENDRECHT, 1993). O eletrólito empregado por Bacon foi KOH a 30% à temperatura de 200°C e pressão de 50 atm. As reações anódica, catódica e global da célula são (SRINIVASAN *et al.*, 1993):



De acordo com a reação global, água e calor devem ser removidos durante a operação da célula. Isto pode ser facilmente conseguido porque o eletrólito deve ser circulado.

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.

Atualmente, as células de combustível do tipo alcalino operam em torno de 60-80°C à pressão atmosférica. Seu maior empecilho está na completa remoção de CO<sub>2</sub> do fluxo de gás que entra no catodo e anodo. Mesmo uma pequena fração de CO<sub>2</sub> 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  $H_2$  e  $O_2$  puros. Para o caso do uso de ar, deve-se remover o  $CO_2$  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 pela NASA em uma de suas missões do espaço.

A sobretensão devida à oxidação do  $H_2$  ( $\alpha_{H_2}$ ) é 20 % da sobretensão total em correntes de altas densidades, sendo a sobretensão na redução do  $O_2$  ( $\alpha_{O_2}$ ) de maior intensidade (ver Figura 2.2). 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  $70^\circ\text{C}$  e  $1000 \text{ A/m}^2$ , o potencial é  $0,868 \text{ V}$  enquanto que em 96 %  $H_3PO_4$  a  $165^\circ\text{C}$  e  $1000 \text{ A/m}^2$ , o potencial é  $0,730 \text{ V}$ . Isto resulta em eficiências de 10 a 15 % maiores (BARENDRECHT, 1993).

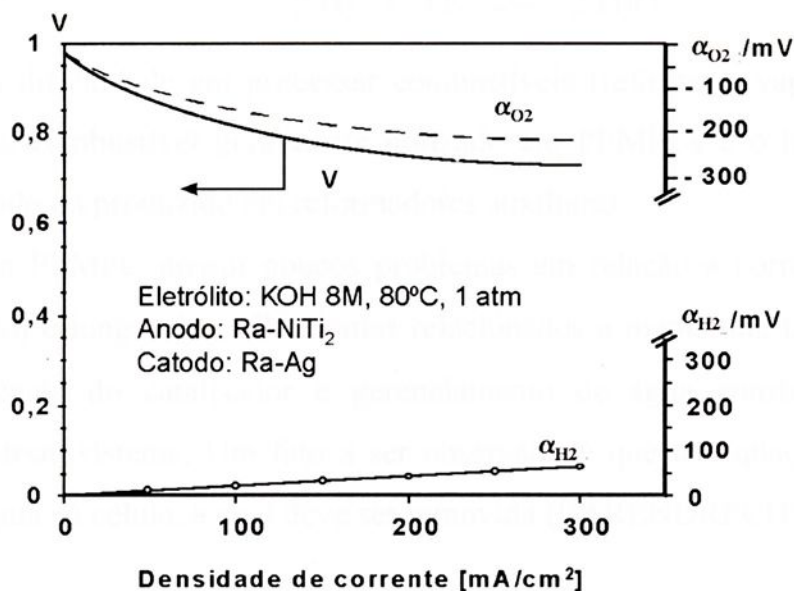
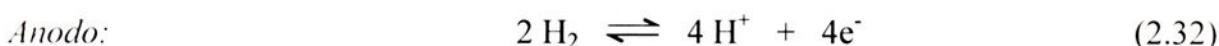


FIGURA 2.2 - Características de polarização de uma célula de combustível do tipo alcalino [BARENDRECHT, 1993].

## 2.6 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DO TIPO MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS (PEMFC)

O uso de membranas poliméricas orgânicas para troca de cátions em células de combustível foi concebido originalmente por William T. Grubbs em 1959. Foram usados ácidos fortes para fornecer um contato entre a membrana e as superfícies catalíticas. No decorrer do desenvolvimento descobriu-se que a célula funcionava bem sem o ácido. Como resultado, a célula PEM utiliza apenas a membrana hidratada.

A célula de combustível do tipo membrana de troca de prótons (PEMFC) consiste de uma membrana polimérica sólida que age como eletrólito entre dois eletrodos porosos de carbono e utiliza platina como catalisador. 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 sobre a platina são:



Devido à dificuldade em processar combustíveis (reforma a vapor) em 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 à corrosão (eletrólito polímero sólido) e longa vida. Problemas relacionados a membrana tais como custo elevado, aderência do catalisador e gerenciamento de água constituem-se como desvantagens deste sistema. Um fato a ser observado é que na equação (2.34) há a formação de água na célula, a qual deve ser removida (BARENDRECHT, 1993).

### 2.6.1 A Matriz eletrolítica

O eletrólito é uma membrana polimérica de troca iônica do tipo ácido e é, em princípio, uma membrana de ácido perfluorossulfônico. As membranas mais conhecidas

atualmente são o Nafion<sup>®</sup> da DuPont e o Dow<sup>®</sup> da Dow Chemical Company. Estes polímeros possuem uma cadeia polimérica PTFE (politetrafluoretileno), onde se localiza um braço (um poliéter vinil perfluorinado) com um terminal ácido (ácido sulfônico) que fornece a capacidade da troca do próton (ou cátion).

Estes polímeros possuem as seguintes propriedades: alta solubilidade ao oxigênio, alta condutividade de prótons, alta estabilidade química, baixa densidade e alta resistência mecânica. Para o uso do Nafion<sup>®</sup> 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 utilizando oxigênio deve ser de 1 a 8 atm; já para a utilização de ar, a pressão deve estar acima de 8 atm (PENNER *et al.*, 1995).

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 a 400 °C (SRINIVASAN *et al.*, 1993).

## 2.6.2 As reações parciais e os eletrodos

No estado atual de desenvolvimento, o material empregado nos eletrodos das células PEM é platina em suporte de carbono (carregamento de 0,4 mg/cm<sup>2</sup>). A 80 °C e 3 atm H<sub>2</sub> / 5 atm ar atmosférico, a célula possui um desempenho de 0,78 V a 200 mA/cm<sup>2</sup> (BARENDRECHT, 1993).

A platina atua como agente catalítico nas reações que ocorrem nas células devido a esses dispositivos operarem em temperaturas baixas (por causa da membrana). É de vital importância ter-se um catalisador altamente ativo para reduzir as perdas por polarização.

A redução catalítica do oxigênio (equação 2.33) 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 está em acentuar a atividade catalítica dessa reação. Muitos trabalhos relacionados à cinética da redução catalítica do oxigênio em eletrodos ácidos têm sido realizados. Apenas recentemente foram estudados os parâmetros da cinética do eletrodo (PENNER *et al.*, 1995).



### 2.6.3 Efeito de contaminantes

A célula de combustível do tipo membrana de troca de prótons é insensível a  $\text{CO}_2$  no oxidante. Isto possibilita o uso de gases reformados diretamente. O maior contaminante é o monóxido de carbono. Um estudo realizado por *Hamilton Standards* (1993) demonstra um acentuado decréscimo no desempenho do dispositivo (Figura 2.3) quando há 0,17% de CO no gás oxidante.

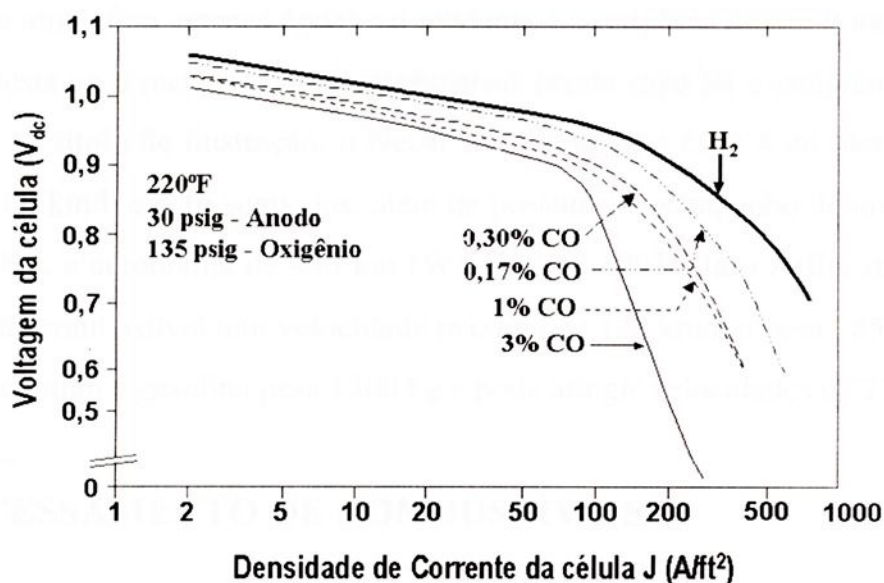


FIGURA 2.3 – Efeito do envenenamento por CO sobre o eletrodo de  $\text{H}_2$  em uma célula de combustível do tipo polímero sólido - PEMFC [HAMILTON STANDARD, 1993].

### 2.6.4 Futuras pesquisas e desenvolvimentos

Os dispositivos PEM estão sendo extensivamente estudados, principalmente na área automotiva. Os maiores avanços nestes sistemas estão ocorrendo nas principais montadoras de automóveis. As pesquisas estão voltadas para minimizar o custo do polímero condutor. Para o eletrodo de oxigênio, complexos de metais de transição pirolisados poderão ser aplicados.

A previsão do primeiro carro comercialmente disponível movido a célula de combustível é para 2004. Para 2020, a previsão é de 20 milhões de unidades. O motivo

que impulsiona a fabricação de automóveis e ônibus com células de combustível PEM é, além da preocupação com o meio ambiente (a célula polui menos que o motor de combustão interna e é menos barulhenta), as previsões do fim do petróleo. Empresas como a Daimler-Chrysler, Mercedes-Benz, Ford, Honda, Toyota e GM já apresentaram seus protótipos. Empresas como a Ballard Automotive e a norte americana Ecostar (divisão da Ford) mantêm seis ônibus em circulação nos E.U.A. e três no Canadá (WATKINS, 1993).

Atualmente o combustível utilizado é o hidrogênio (neste caso, não há emissão de poluentes na atmosfera, apenas água) e o oxidante é o oxigênio do ar. Porém, para uso comercial, testa-se o metanol como combustível (neste caso há a emissão de  $\text{CO}_2$  na atmosfera). A título de ilustração, o Necar (*Non Emission Car*) 4 da Mercedes-Benz faz de 0 a 100 km/h em 16 segundos, além de possuir o desempenho de um carro com motor de 1,8 L e autonomia de 450 km (WATKINS, 1993). Já o Zafira da Chevrolet com célula de combustível tem velocidade máxima de 120 km/h e pesa 1850 kg, sendo que o carro comum a gasolina pesa 1300 kg e pode atingir velocidades de 220 km/h.

## 2.7 PROCESSAMENTO DE COMBUSTÍVEIS

A célula de combustível utiliza hidrogênio como combustível. Porém, hidrogênio não está normalmente disponível com preços acessíveis, como é o caso dos combustíveis fósseis, por exemplo. Assim é necessário que haja o processamento de combustíveis para produção de um gás rico em hidrogênio. Este processamento de combustível depende do combustível e do tipo de célula utilizada. O tipo de célula determina quais constituintes são desejáveis e aceitáveis no combustível processado. Por exemplo, a PAFC necessita de um gás rico em hidrogênio que tenha menos de 5% de CO, enquanto que a MCFC e a SOFC são capazes de utilizar CO como combustível através da reação de simples troca água-gás, a qual pode ocorrer dentro da célula (processo de reforma a vapor interna). Os limites de contaminação são específicos para cada célula e, portanto ajudam a determinar os processos de limpeza ou purificação que são necessários (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994).



Hidrogênio é uma fonte de energia muito interessante devido a seu baixo impacto ambiental (a combustão de hidrogênio produz água como produto), seu alto conteúdo energético (kJ/kg) e a possibilidade de transporte utilizando uma variada gama de aplicações. Porém, o hidrogênio também apresenta uma alta velocidade de chama, é um gás explosivo e seu custo de produção, dependendo do processo utilizado, ainda é caro. Este pode ser produzido a partir de fontes primárias de energia, tais como os combustíveis fósseis (carvão, petróleo ou gás natural), a partir de intermediários químicos (tais como os produtos de refinaria, amônia, etanol), a partir de fontes alternativas de energia, tais como a biomassa, biogás e gás de lixo e a partir da eletrólise da água (PIETROGRANDE; BEZZECCHERI, 1993).

### 2.7.1 Reforma a vapor

Este é o método mais simples e comum de processamento de combustível: consiste em passar uma mistura de hidrocarboneto (ou álcool) e vapor através de um leito catalítico de alta temperatura. Tal processo ocorre em um reformador. A temperatura do reformador dependerá do combustível que será reformado. A reação de reforma é uma reação endotérmica. Normalmente, esse calor é fornecido pela combustão direta do combustível que pode ser, por exemplo, o gás de saída do anodo, o qual contém certa quantidade de combustível que não reagiu na célula.

As necessidades operacionais de um reformador em um sistema célula de combustível é diferente daquelas encontradas em indústrias químicas, nas quais a operação em carga máxima é constante. Sua operação é de tal maneira que permita a produção de um gás rico em hidrogênio para o subsistema de produção de energia, sempre seguindo as mudanças na demanda de energia, e é, portanto, necessário que o reformador deva responder rapidamente a mudanças no carregamento e que tenha características flexíveis de controle.

Em certos casos, o desempenho dinâmico do reformador é um fator limitante para que a célula atinja uma rápida resposta dinâmica. O principal objetivo de uma modelagem matemática sobre o reformador é investigar sua capacidade de fornecer



gases "adequados" (fluxo, temperatura, pressão e concentração) para as células de combustível sob vários modos de operação. A modelagem destaca as relações de entrada e saída no reformador.

O processo de reforma a vapor é influenciado pela quantidade de vapor que é adicionada ao combustível. A razão vapor/carbono, ou seja a razão molar do vapor em relação à quantidade de átomos de carbono presente no combustível, pode aumentar a taxa de conversão de um combustível orgânico. 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 (MUGERWA; BLOMEN, 1993).

### 2.7.1.1 Reforma a vapor de alguns combustíveis

Alguns combustíveis ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , gás natural da Bacia de Campos e biogás) foram selecionados para o processo de reforma a vapor, considerando uma razão vapor/carbono de 2, 2,5 e 3. As Tabelas 2.2 e 2.3 mostram as composições do gás natural e biogás, respectivamente.

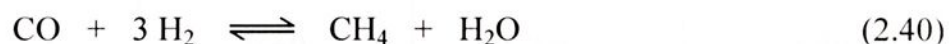
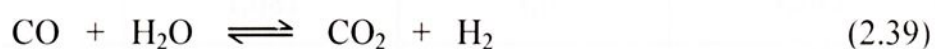
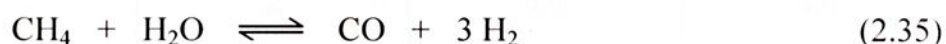
TABELA 2.2 - Composição do gás natural da Bacia de Campos [COMGAS, 1999]

Componente	% Volume	% Massa	PCI [kJ/kg]
$\text{CH}_4$	91,80	83,27	50.143,8
$\text{C}_2\text{H}_6$	5,58	9,49	47.593,3
$\text{C}_3\text{H}_8$	0,97	2,42	46.454,6
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	0,05	0,16	45.810,3
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	0,10	0,41	45.445,8
$\text{CO}_2$	0,80	2,00	-
$\text{N}_2$	1,42	2,25	-
Total	100,00	100,00	47.642,4

TABELA 2.3 - Composição do biogás [NAUMANN; MYRÉN, 1995].

Componente	% Volume	% Massa	PCI [kJ/kg]
CH <sub>4</sub>	60	35,29	50.143.8
CO <sub>2</sub>	40	64,71	-
H <sub>2</sub> S	traços	traços	-

Considere as seguintes reações como as principais reações do processo de reforma a vapor do metano, etano, propano, butano, metanol e etanol:



Admitindo-se que compostos contendo mais de 4 átomos de carbono participem apenas da reação de craqueamento (reação de formação de metano, metanação), tem-se a seguinte reação estequiométrica:



Como mencionado anteriormente, o processo de reforma a vapor é influenciado pela quantidade de vapor que é adicionada ao combustível. A Tabela 2.4 mostra os valores da razão vapor/carbono para 1 mol de cada combustível analisado.

TABELA 2.4 - Quantidade de água utilizada no processo de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , gás natural e biogás.

Componente	Átomos de C	Razão V/C	$\text{H}_2\text{O}$ utilizado
$\text{CH}_4$	1	2,0	2.0
	1	2,5	2.5
	1	3,0	3.0
$\text{C}_2\text{H}_6$	2	2,0	4.0
	2	2,5	5.0
	2	3,0	6.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2	2,0	4.0
	2	2,5	5.0
	2	3,0	6.0
gás natural	1,081	2,0	2.162
	1,081	2,5	2.702
	1,081	3,0	3.242
biogás	0,60	2,0	1.20
	0,60	2,5	1.50
	0,60	3,0	1.80

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. As composições das reações de reforma de cada combustível, representadas pelas equações (2.35) a (2.42), que ocorrem no reformador são mostradas nas Figuras 2.4 a 2.9. Os resultados obtidos e mostrados nas Figuras 2.4 a 2.9, mostram que há uma maior produção de hidrogênio à medida que a temperatura e a razão vapor/carbono aumenta. É interessante também notar o comportamento dessa curva no caso do etanol (Figura 2.7). Tal combustível será utilizado em um dos estudos de caso, devido a sua disponibilidade no Brasil, apresentado no Capítulo 4.

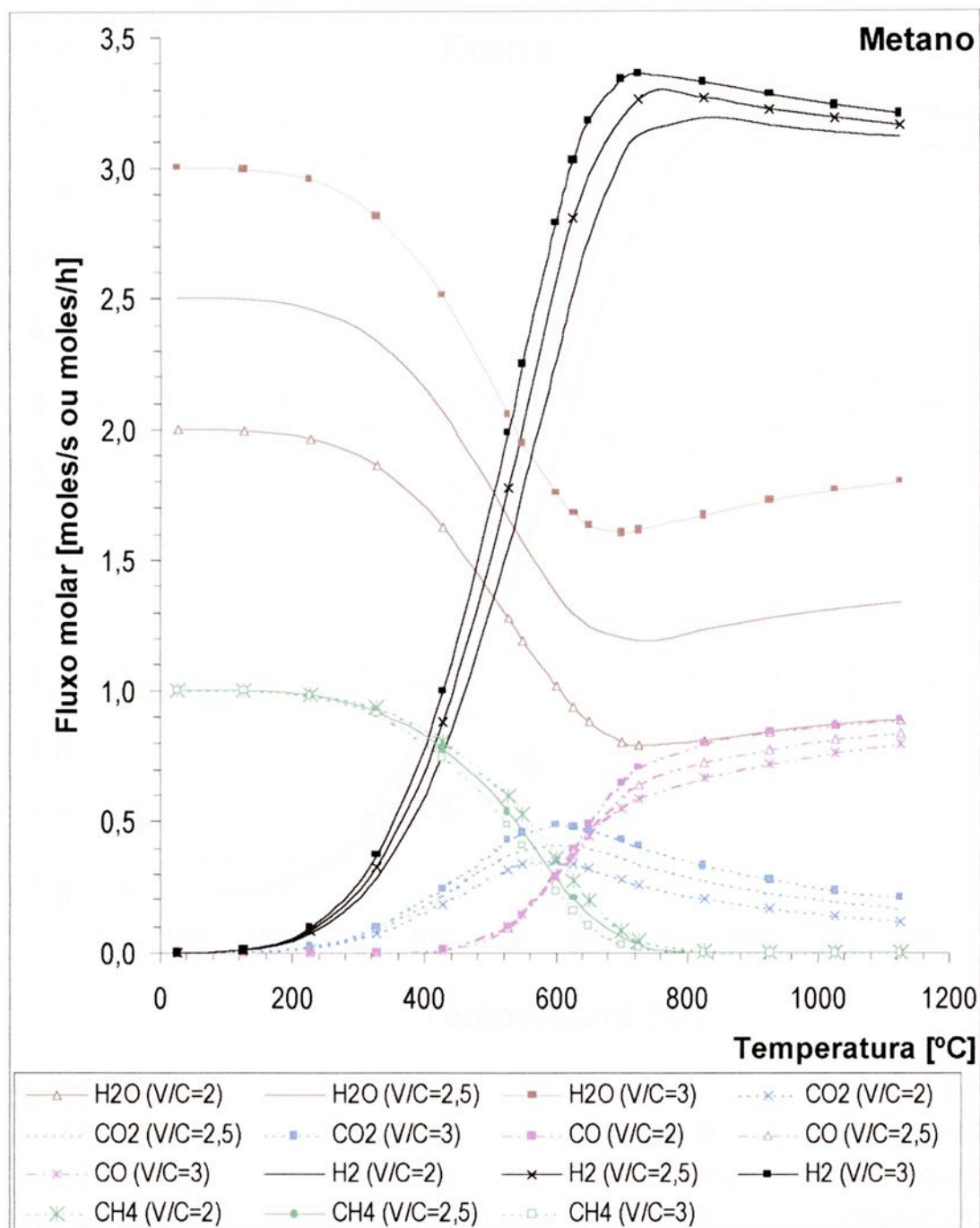


FIGURA 2.4 - Curva fluxo molar em função da temperatura dos componentes no processo de reforma do CH<sub>4</sub> em relação a razão vapor/carbono.

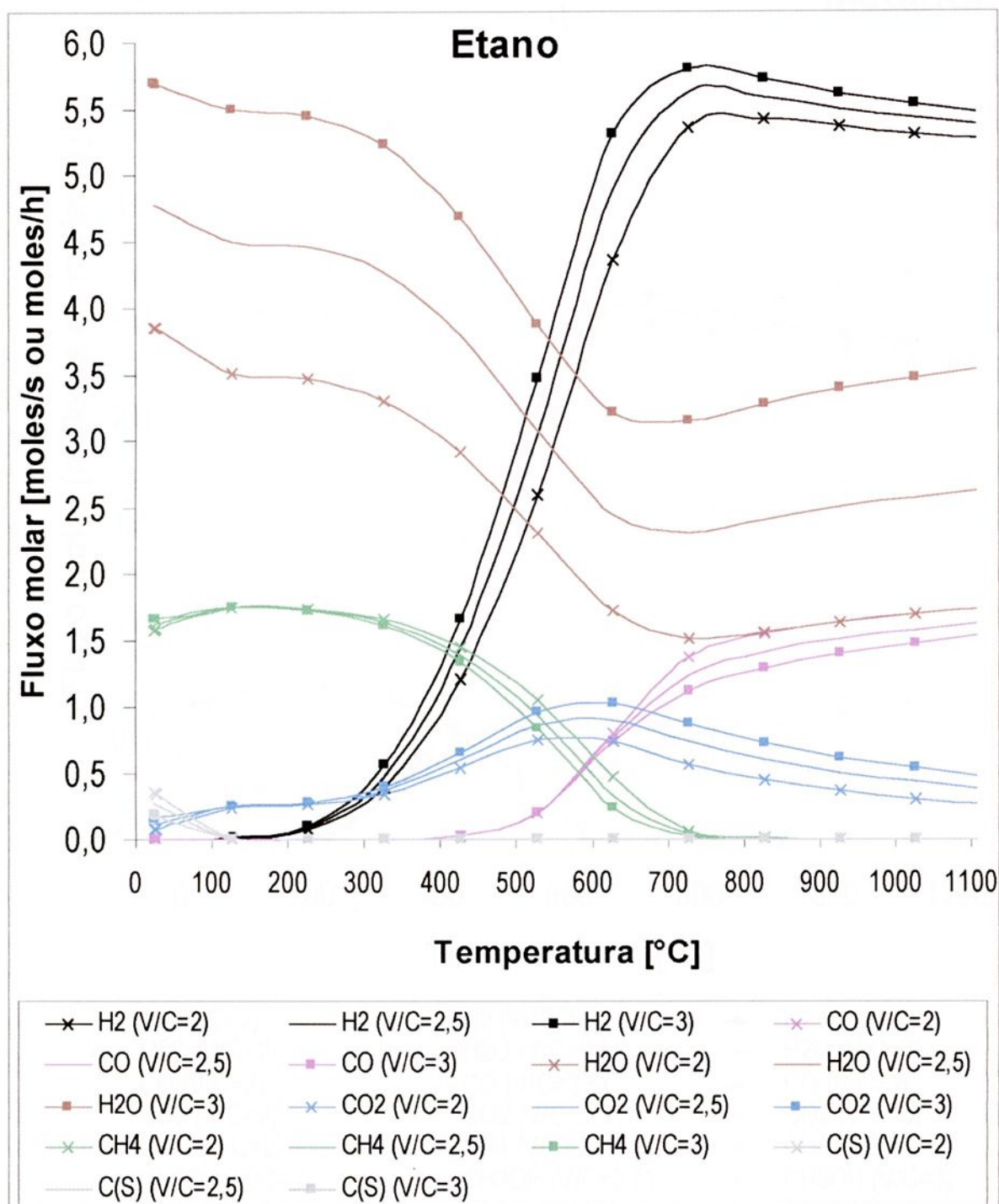


FIGURA 2.5 – Curva fluxo molar em função da temperatura dos componentes no processo do  $C_2H_6$  de reforma em relação a razão vapor/carbono.

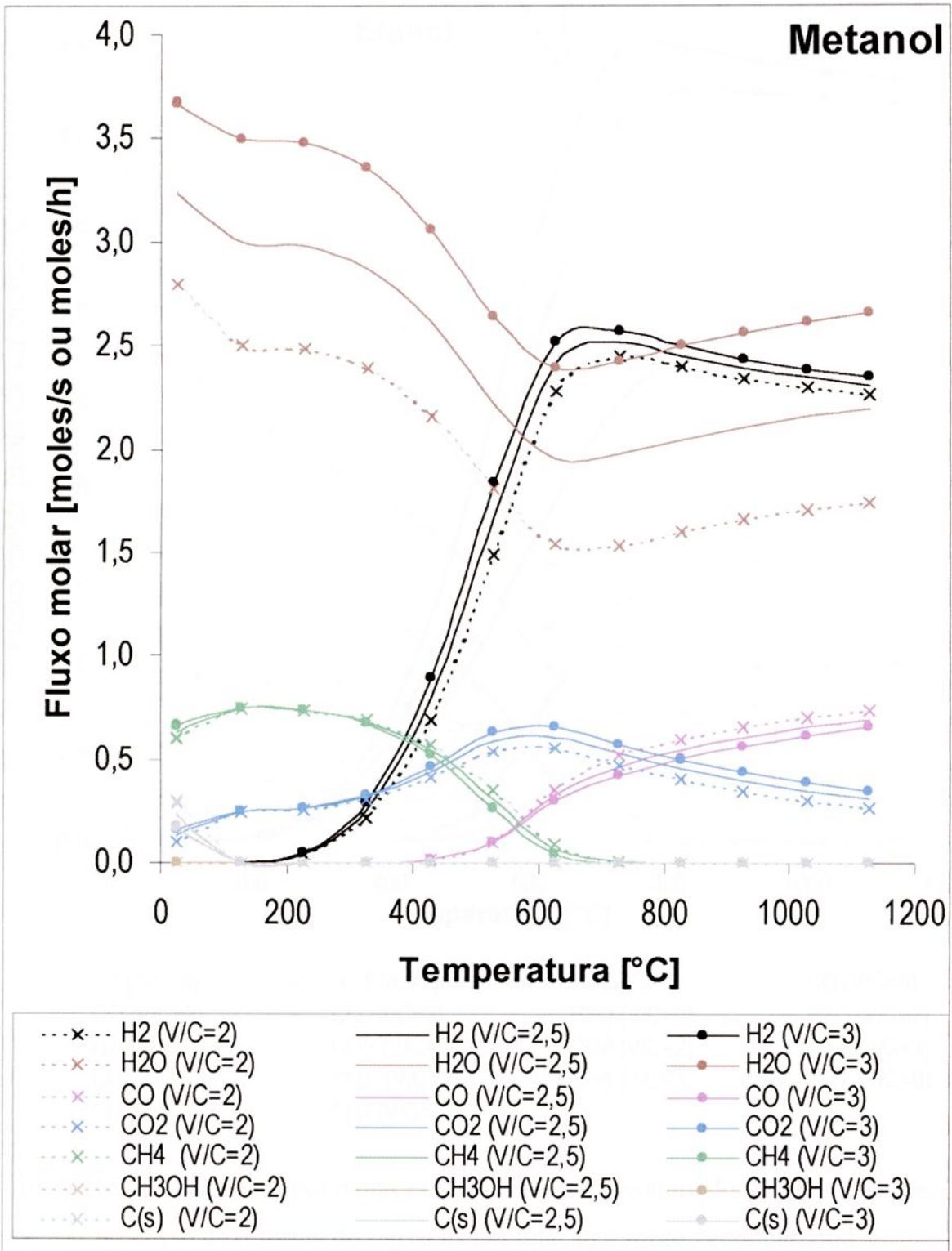


FIGURA 2.6 - Curva fluxo molar em função da temperatura dos componentes no processo de reforma do CH<sub>3</sub>OH em relação a razão vapor/carbono.

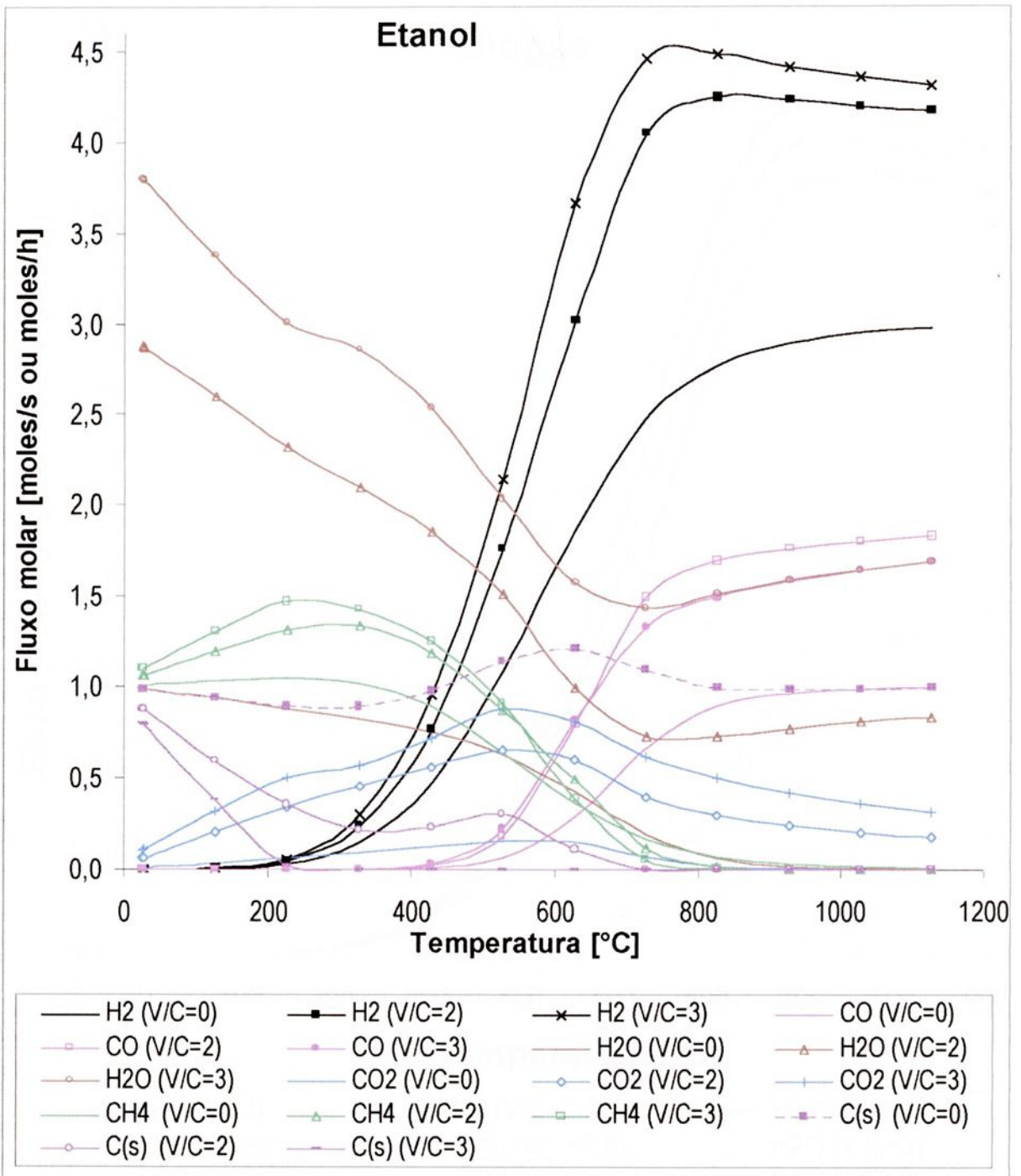


FIGURA 2.7 - Curva fluxo molar em função da temperatura dos componentes no processo de reforma do  $C_2H_5OH$  em relação a razão vapor/carbono.

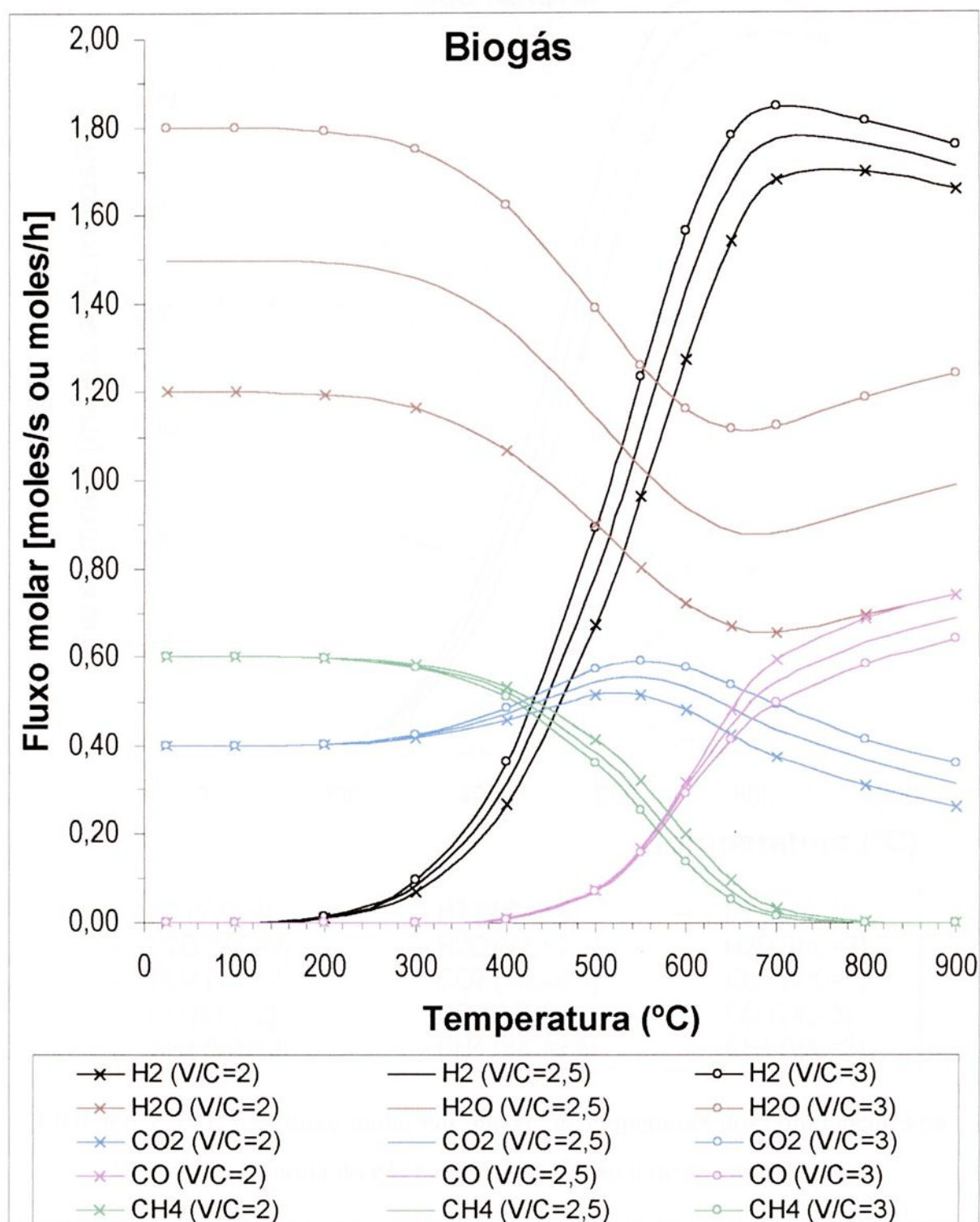


FIGURA 2.8 - Curva fluxo molar em função da temperatura dos componentes no processo de reforma do biogás em relação a razão vapor/carbono.

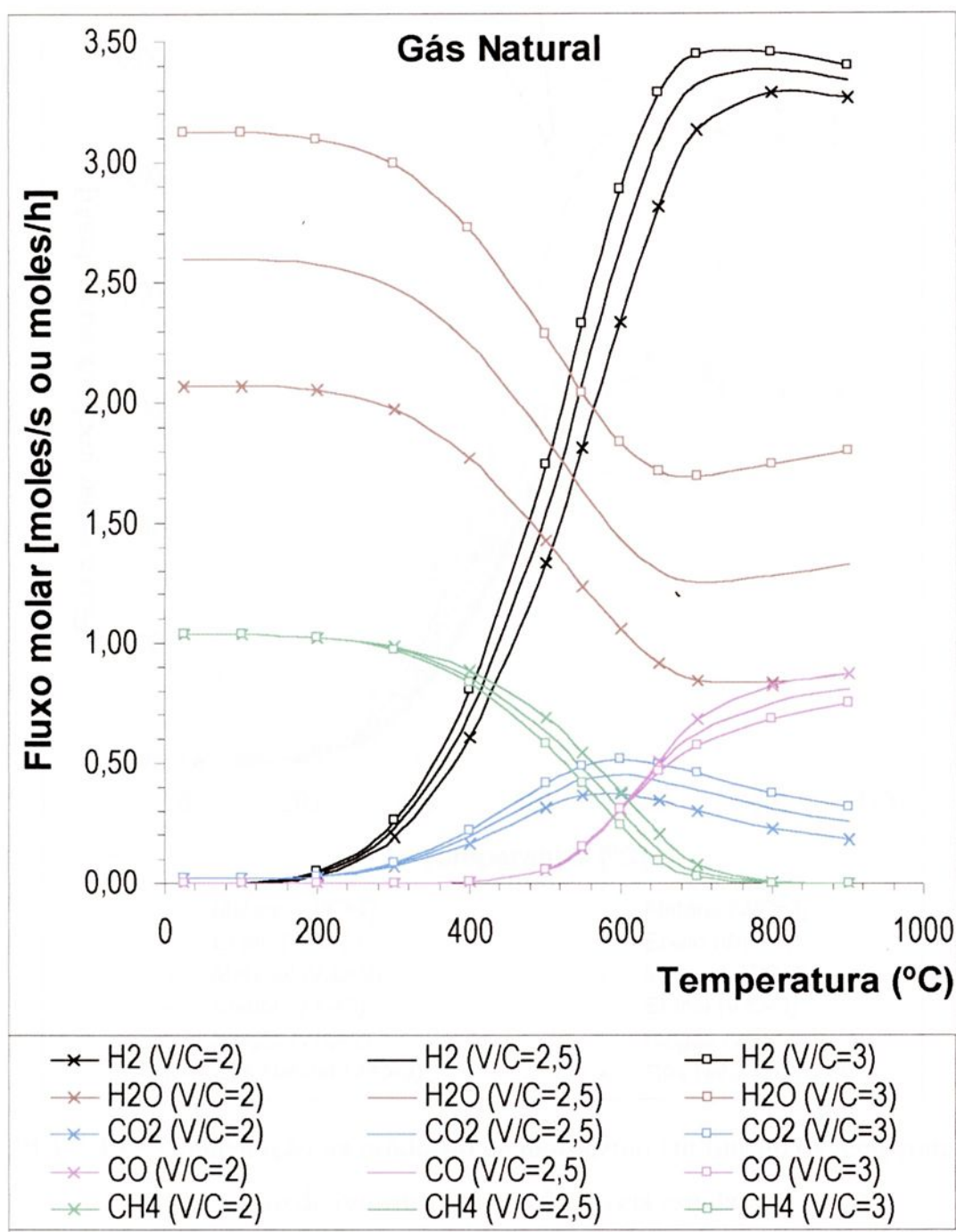


FIGURA 2.9 - Curva fluxo molar em função da temperatura dos componentes no processo de reforma do gás natural em relação a razão vapor/carbono.

A Figura 2.10 mostra uma comparação da produção de hidrogênio a partir dos combustíveis analisados (Figuras 2.4 a 2.9). Na figura, pode-se observar que o combustível que produz maior quantidade de hidrogênio em comparação é o etano, seguido do etanol.

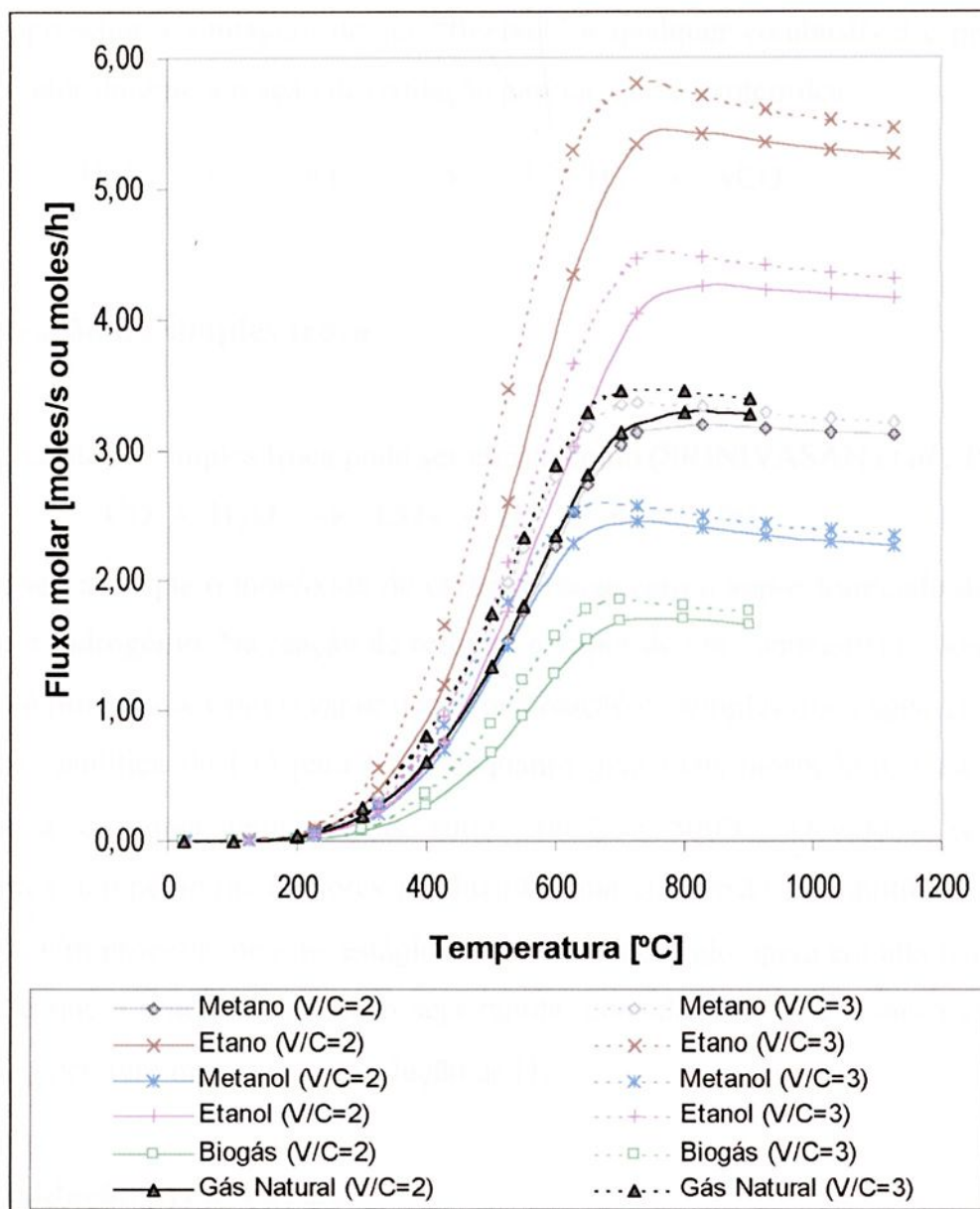
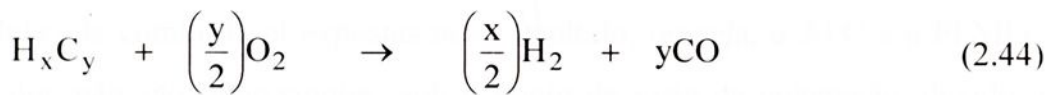


FIGURA 2.10 – Comparação na produção de hidrogênio em função da temperatura no processo de reforma dos combustíveis estudados.

### 2.7.2 Oxidação parcial

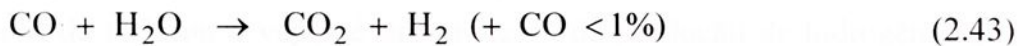
A oxidação parcial de hidrocarbonetos (normalmente hidrocarbonetos “pesados”) em oxigênio é uma alternativa de processamento de combustíveis na qual a reforma a vapor não é economicamente viável. Nesse processo, ar é injetado com o combustível em uma relação tal que o combustível é oxidado, principalmente para o CO e H<sub>2</sub>. Esta

reação apresenta a vantagem de ser “flexível” a qualquer combustível e produz seu próprio calor durante a reação de oxidação parcial, que é exotérmica.



### 2.7.3 Reação de simples troca

A reação de simples troca pode ser escrita como (SRINIVASAN *et al.*, 1993):



Observa-se que o monóxido de carbono reage com o vapor formando dióxido de carbono e hidrogênio. Na reação de reforma a vapor de um combustível, monóxido de carbono é produzido. Com o vapor ocorrerá a reação de simples troca água-gás, que é a oxidação catalítica do CO para CO<sub>2</sub>, enquanto gera mais hidrogênio. Esta reação é exotérmica e requer temperaturas entre 200°C e 500°C. Devido à reação ser exotérmica, temperaturas menores produzirão uma conversão de equilíbrio maior de CO a H<sub>2</sub>. Um processo de dois estágios é usado, um estágio opera em alta temperatura e permite que a cinética da reação seja rápida, considerando que o outro estágio de menor temperatura maximiza a produção de H<sub>2</sub>.

### 2.7.4 Oxidação preferencial

Como visto na equação (2.43), os produtos da reação são hidrogênio e gases carbônicos com baixas concentrações de CO (< 1%). Porém, em alguns casos, torna-se interessante reduzir esta concentração de CO para concentrações menores que 100 ppm. Em um reator de oxidação preferencial catalítica, é possível selecionar e oxidar o CO a CO<sub>2</sub> na presença de hidrogênio. Neste sistema, uma quantidade pequena de ar é injetada no reator. Embora a oxidação seja seletiva, um pouco de hidrogênio também é consumido, o que significa uma redução na eficiência do processador de combustível.

## 2.8 COMENTÁRIOS

As células de combustível expostas neste capítulo, ou seja, a AFC e a PEMFC são células que não são interessantes, sob o ponto de vista da cogeração, devido à temperatura de operação de cada uma. As células de combustível do tipo ácido fosfórico (PAFC), célula de combustível do tipo carbonato fundido (MCFC) e a célula de combustível do tipo óxido sólido (SOFC) serão objetos de estudo dos próximos capítulos e por isso não foram incluídas neste.

O processo de reforma a vapor é um processo de produção de hidrogênio que possui o menor custo em relação aos já mencionados e também em relação à produção de hidrogênio via eletrólise da água. O processo de eletrólise torna-se viável quando houver disponibilidade de eletricidade, principalmente quando gerada via recursos hídricos.



## CAPÍTULO 3 - CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC)

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 MW. A maior planta PAFC já construída até hoje atingiu 11 MW e pertence a *Tokio Power Electric Company* (ANAHARA, 1993). Seu desenvolvimento vem sendo direcionado para o aperfeiçoamento do sistema a partir da eletroquímica básica. Muitos pesquisadores estão concentrando suas pesquisas no desenvolvimento de sistemas estacionários e de cogeração empregando o dispositivo.

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos relativos à célula de combustível do tipo ácido fosfórico (PAFC), os cálculos referentes ao dispositivo e a análise experimental de uma célula de pequeno porte.

### 3.1 INTRODUÇÃO

As primeiras pesquisas em células de combustível do tipo ácido fosfórico foram iniciadas na década de 1960. A Tabela 3.1 mostra um resumo da evolução no desenvolvimento dos componentes da PAFC da década de 1960 até hoje. Um programa de demonstração em grande escala destes dispositivos, conhecido como TARGET (*team to advance research for gas and electric utilities*) tinha como objetivo o desenvolvimento de pequenas centrais de cogeração para uso residencial. A célula de combustível do tipo ácido fosfórico foi selecionada devido à necessidade de uma célula de combustível que tolerasse CO<sub>2</sub> no gás de alimentação (ANAHARA, 1993).

Estimulados pelo TARGET, muitos programas de pesquisa e desenvolvimento da PAFC foram iniciados sob a supervisão do DOE (*Department Of Energy*), EPRI (*Electric Power Research Institute*) e GRI (*Gas Research Institute*) dos Estados Unidos. Esses novos programas tiveram como objetivo comum satisfazer as necessidades comerciais. As crises energéticas da década de 1970 estimularam e

aceleraram o desenvolvimento das plantas de PAFC não apenas nos EUA. O programa *Moonlight* do governo japonês (programa de incentivo à pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que visem à conservação de energia) possibilitou o desenvolvimento da célula a partir da década de 1980 (ANAHARA, 1993).

TABELA 3.1 – Evolução dos componentes da PAFC [HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994].

Componente	1965	1975	Atual
Anodo	PTFE carregado com Pt  9 mg/cm <sup>2</sup>	PTFE carregado com Pt/C Vulcan XC-72 <sup>a</sup> 0,25 mg Pt/cm <sup>2</sup>	PTFE carregado com Pt/C Vulcan XC-72 <sup>a</sup> 0,10 mg Pt/cm <sup>2</sup>
Catodo	PTFE carregado com Pt  9 mg/cm <sup>2</sup>	PTFE carregado com Pt/C Vulcan XC-72 <sup>a</sup> 0,50 mg Pt/cm <sup>2</sup>	PTFE carregado com Pt/C Vulcan XC-72 <sup>a</sup> 0,50 mg Pt/cm <sup>2</sup>
Suporte do Eletrodo	Malha de Ta	Papel carbono	Papel carbono
Suporte do Eletrólito	Fibra de vidro	PTFE com SiC	PTFE com SiC
Eletrólito	85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

<sup>a</sup> Produto da *Cabot Corporation*.

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 à 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.
- 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.

### 3.2 A CÉLULA PAFC

Os princípios de operação da célula estão representados na Figura 3.1. A reação global no anodo é a oxidação do hidrogênio (APPLEBY, 1993):



A reação global no catodo é a redução de  $\text{O}_2$  para formação de  $\text{H}_2\text{O}$  (APPLEBY, 1993):



A reação eletroquímica líquida é dada por (APPLEBY, 1993):

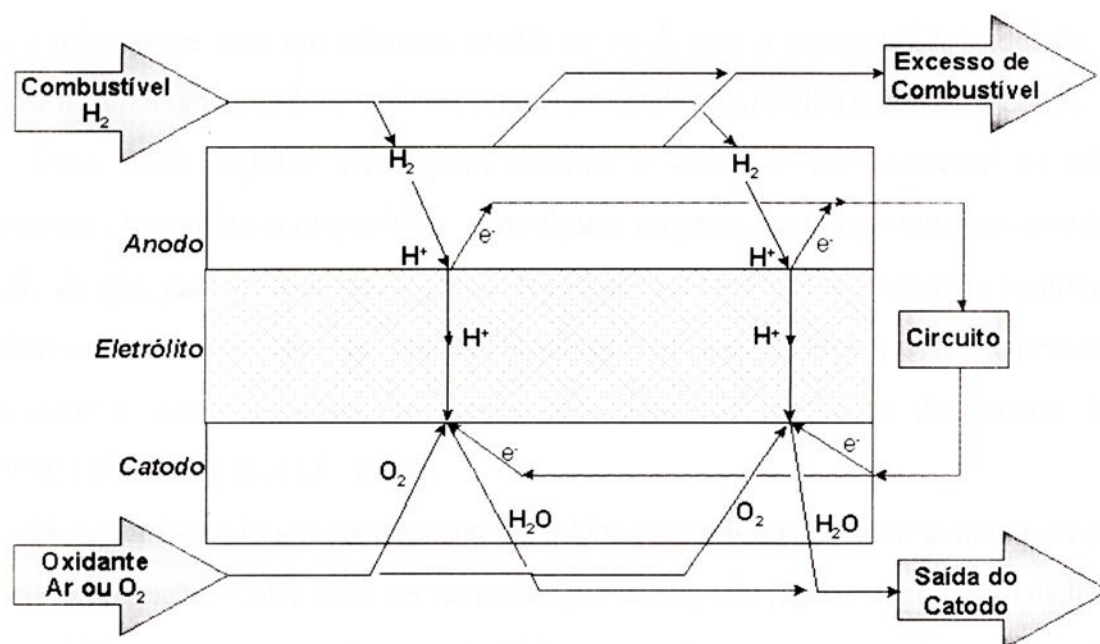
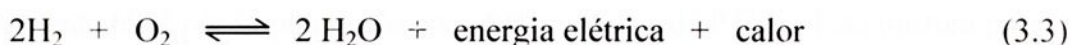


FIGURA 3.1 - Princípio básico da célula de combustível do tipo ácido fosfórico [SRINIVASAN *et al.*, 1993].

Uma das maiores inovações na PAFC ocorreu no final da década de 1960, que foi a troca dos materiais de construção da célula de placas de ouro-tântalo para carbono grafite. O uso de carbono com grande área superficial permitiu uma diminuição no carregamento de platina, sem sacrificar o desempenho do eletrodo. Entretanto, a corrosão de carbono e a dissolução da platina torna-se problemática em tensões acima de 0,8 V; conseqüentemente,

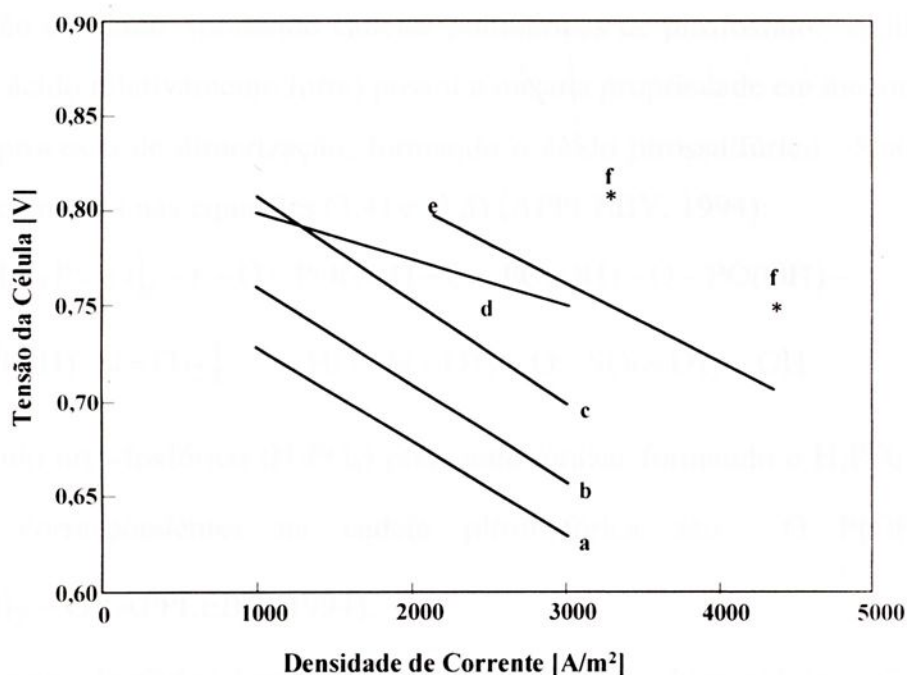
baixas densidades de corrente devem ser utilizadas quando a tensão atingir tal valor e também evitar o tempo ocioso na tensão a circuito aberto (LARMINIE; DICKS, 2000).

Os eletrodos porosos usados são extensivamente descritos na literatura. Esses eletrodos contêm uma mistura de eletrocatalisadores suportados em grafite e uma pasta polimérica (Poli-tetra-flúor-etileno, PTFE, com aproximadamente 30 a 50% em peso). Estes materiais são depositados através do método de filtração ou rolagem sobre um substrato hidrofóbico de grafite poroso (tecido de grafite ou papel carbono). Este substrato misturado serve tanto como suporte estrutural quanto como coletor de corrente. Um papel carbono típico usado na PAFC tem uma porosidade inicial de 90%, que é reduzida para aproximadamente 60% por impregnação com 40% em peso de PTFE. Esta mistura possui macroporos de 3 a 50  $\mu\text{m}$  de diâmetro (diâmetro médio do poro de aproximadamente 12.5  $\mu\text{m}$ ) e microporos com um diâmetro médio de 34 Å para a permeabilidade do gás. Esta estrutura forma uma interface trifásica estável na célula (LARMINIE; DICKS, 2000).

Uma placa bipolar serve para separar e conectar eletricamente as células individuais formando o dispositivo. Em alguns projetos, as placas também contêm os canais de gás para introduzir os gases reagentes nos eletrodos porosos e remover os produtos e inertes. Todas as placas bipolares feitas de grafite possuem resistência suficiente à corrosão para um tempo de vida útil projetado de 40.000 horas (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994).

Deve ser incluído um equipamento na PAFC para retirada do calor gerado pela célula durante a operação. Calor pode ser removido por um líquido (água ou um fluido dielétrico) ou gás refrigerante (ar) que deve ser dirigido através de canais localizados no dispositivo. O resfriamento a partir de líquidos requer conexões complexas, porém possui maior eficiência e dimensões reduzidas quando comparado ao resfriamento a gás. A vantagem do resfriamento a gás é sua simplicidade, confiabilidade e relativo baixo custo.

O aperfeiçoamento da PAFC ao longo do tempo está ilustrado na Figura 3.2. Observa-se que há um aumento na densidade de corrente e na tensão e, com isso, há melhoria no desempenho da célula.



- a - 1977: 190°C, 3 atm, carregamento de Pt de 0,75 mg/cm<sup>2</sup> em cada eletrodo.  
 b - 1981: 190°C, 3,4 atm, carregamento de Pt no catodo de 0,5 mg/cm<sup>2</sup>.  
 c - 1981: 205°C, 6,3 atm, carregamento de Pt no catodo de 0,5 mg/cm<sup>2</sup>.  
 d - 1984: 205°C, 8 atm, carregamento do eletrocatalisador não foi especificado.  
 e - 1992: 205°C, 8 atm, 10 ft<sup>2</sup> de dispositivo, 200 hrs, carregamento do eletrocatalisador não foi especificado.  
 f - 1992: 205°C, 8 atm, células em sub-escala, carregamento do eletrocatalisador não foi especificado.

FIGURA 3.2 – Aperfeiçoamento no desempenho da PAFC utilizando combustível rico em hidrogênio e ar [HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994].

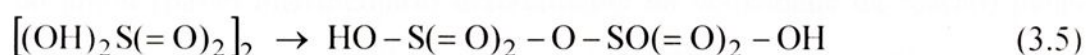
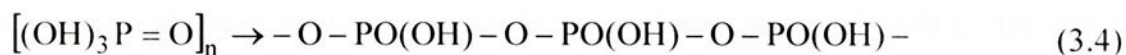
### 3.2.1. A matriz eletrolítica

O eletrólito utilizado na célula de combustível do tipo ácido fosfórico é o ácido fosfórico 100% vol. O sistema PAFC utiliza uma matriz eletrolítica de carbeto de silício (SiC) poroso, onde está retido, por ação capilar, ácido fosfórico altamente concentrado.

A espessura da matriz, de aproximadamente 0,1 a 0,2 mm, deve ser a menor possível para minimizar a resistência interna da célula. As propriedades necessárias à matriz são: (a) alta ação capilar para retenção do ácido; (b) agir como isolante eletrônico; (c) prevenir o cruzamento de gases reagentes dentro da estrutura da célula; (d) alta condutividade térmica; (e) estabilidade química em altas temperaturas; (f) suficiente força mecânica.

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. Ácido sulfúrico (que é um ácido relativamente forte) possui a mesma propriedade em menor grau. Este sofre um processo de dimerização, formando o ácido pirossulfúrico. Suas estruturas estão representadas nas equações (3.4) e (3.5) (APPLEBY, 1994):



O ácido orto-fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) pode auto ionizar formando o  $\text{H}_4\text{PO}_4^+$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Os íons correspondentes na cadeia pirofosfórica são  $-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2^+-\text{O}$  e  $-\text{O}-\text{P}(\text{O})_2^--\text{O}$  (APPLEBY, 1994).

Ácido orto-fosfórico é um líquido incolor, viscoso e higroscópico. Geralmente o ácido fosfórico a 100%\*, que tem um ponto de solidificação de  $42^\circ\text{C}$ , é o utilizado na PAFC. Se o dispositivo é deixado em temperatura ambiente, o ácido fosfórico contido na matriz irá solidificar-se, com um conseqüente aumento de volume. Uma mudança de volume do ácido pode resultar em danos a matriz, levando a um decréscimo no desempenho do dispositivo.

### 3.2.2. Os eletrodos e o eletrocatalisador

A PAFC utiliza eletrodos de difusão de gás. Na metade da década de 1960, os eletrodos porosos usados foram fabricados de PTFE com Pt (carregamento de  $9 \text{ mg/cm}^2$ ) em cada eletrodo. Porém, esta estrutura foi trocada por platina suportada em carbono. O carbono é unido com PTFE (de 30 a 50 % em peso) para formar a estrutura de suporte, na qual platina fica dispersa. Este tipo de estrutura permitiu que o carregamento de platina diminuísse para  $0,10 \text{ mg/cm}^2$  no anodo e  $0,50 \text{ mg/cm}^2$  no catodo (LARMINIE; DICKS, 2000).

\*  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 100% contém 72,43% de anidrido fosfórico ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). A densidade do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 100% é  $1,863 \text{ g/cm}^3$  e a densidade aumenta com a diminuição do conteúdo de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

A reação catódica é dada pela equação 3.2. O problema inicialmente encontrado na PAFC foi a cinética da redução catalítica do  $O_2$ , considerada relativamente lenta, em ácido fosfórico comparado a outros ácidos. Entretanto, para temperaturas de operação acima de  $150^\circ C$ , ocorrerá um aumento na velocidade de reação do oxigênio. A razão encontrada para uma velocidade de reação lenta, abaixo de  $150^\circ C$ , foi que a adsorção do ânion (passo intermediário determinante da velocidade da reação) pelas moléculas de ácido fosfórico é inibida. Acima de  $150^\circ C$ , o ácido está 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 (APPLEBY, 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 tem 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.

A reação global no anodo é dada pela equação (3.1). O catalisador utilizado é platina, com um carregamento de  $0,25 \text{ mg/cm}^2$  de platina coloidal sobre carbono poroso - Vulcan XC-72. O substrato no anodo pode agir como um reservatório efetivo porque o processo de polarização por difusão de hidrogênio não é muito afetado pelo preenchimento de ácido.

### 3.3 DESEMPENHO DO DISPOSITIVO

O desempenho de qualquer célula de combustível é uma função da pressão, temperatura, composição dos gases reagentes e da utilização do combustível, além de ser também afetado pelas impurezas nos gases combustível e oxidante.

Considere as reações químicas parciais, representadas pelas equações (3.1) e (3.2), 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

(SRINIVASAN *et al.*, 1993):

$$\text{Anodo} \quad E\left(\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}\right) = E^0\left(\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}\right) + \frac{R_g T}{2F_n} \text{Ln}\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]}\right) \quad (3.7)$$

$$\text{Catodo} \quad E\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right) = E^0\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right) + \frac{R_g T}{2F_n} \text{Ln}\left(\frac{[\text{O}_2]^{1/2}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}]}\right) \quad (3.8)$$

$$\text{e.m.f.} \quad \varepsilon\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2}\right) = -E\left(\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}\right) + E\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right) \quad (3.9)$$

Considerando que  $[\text{H}^+]_{\text{Ca}} = [\text{H}^+]_{\text{An}}$  e  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{Ca}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{An}} = [\text{H}_2\text{O}]$ , tem-se:

$$\text{e.m.f.} \quad \varepsilon\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2}\right) = \varepsilon_0\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2}\right) + \frac{R_g T}{2F_n} \text{Ln}\left(\frac{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}]}\right) \quad (3.10)$$

A Figura 3.3 mostra os resultados obtidos para o potencial reversível padrão para uma célula de combustível operando com hidrogênio e oxigênio. Observa-se que quanto maior a temperatura, menor será o potencial.

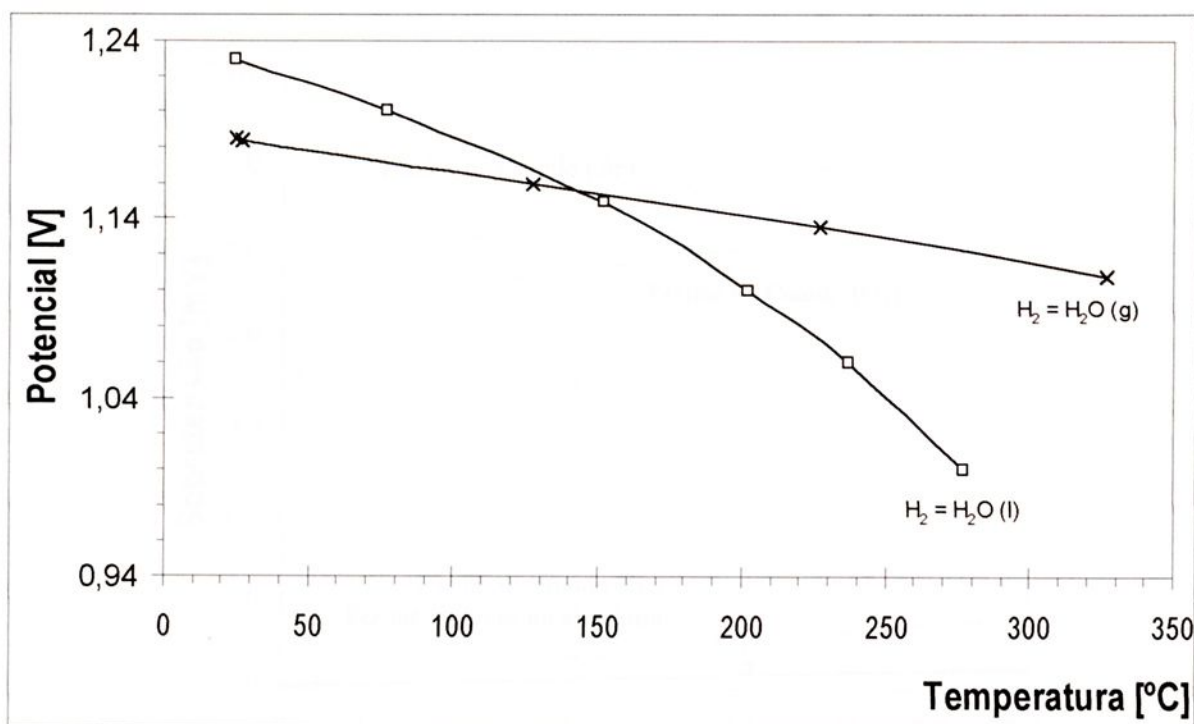


FIGURA 3.3 – Resultados obtidos para o potencial reversível padrão para uma célula de combustível operando com hidrogênio e oxigênio.

Como visto no item 3.5.3, a tensão real de uma célula é menor que sua tensão de equilíbrio devido às perdas irreversíveis provocadas pelo aumento da corrente no sistema. A Figura 3.4 ilustra a contribuição das perdas por polarização em uma PAFC extraído do trabalho de Bett *et al.* (1985). Como pode ser observado na figura, a sobretensão catódica é maior em relação a sobretensão anódica e também em relação a sobretensão devido aos materiais constituintes da célula. Este fato pode ser devido ao mecanismo de redução do oxigênio e ao transporte das moléculas aos sites ativos no dispositivo. Além disso, pode-se observar que as perdas devido ao uso do ar em relação ao uso de um oxidante rico em oxigênio são ainda mais significativas. Este fato pode estar relacionado ao ar, que por ser uma mistura de gases de aproximadamente 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio, o transporte das moléculas aos sites ativos é mais difícil. Outro fato a ser observado é que a célula PAFC possui uma alta resistência interna, fazendo com que a célula opere em uma faixa de corrente em torno de 1.500 a 3.500 A/m<sup>2</sup>. Em tensões acima de 0,8 V ocorre um aumento da corrosão da platina e dos componentes de carbono, o qual limita a tensão e energia gerada na célula.

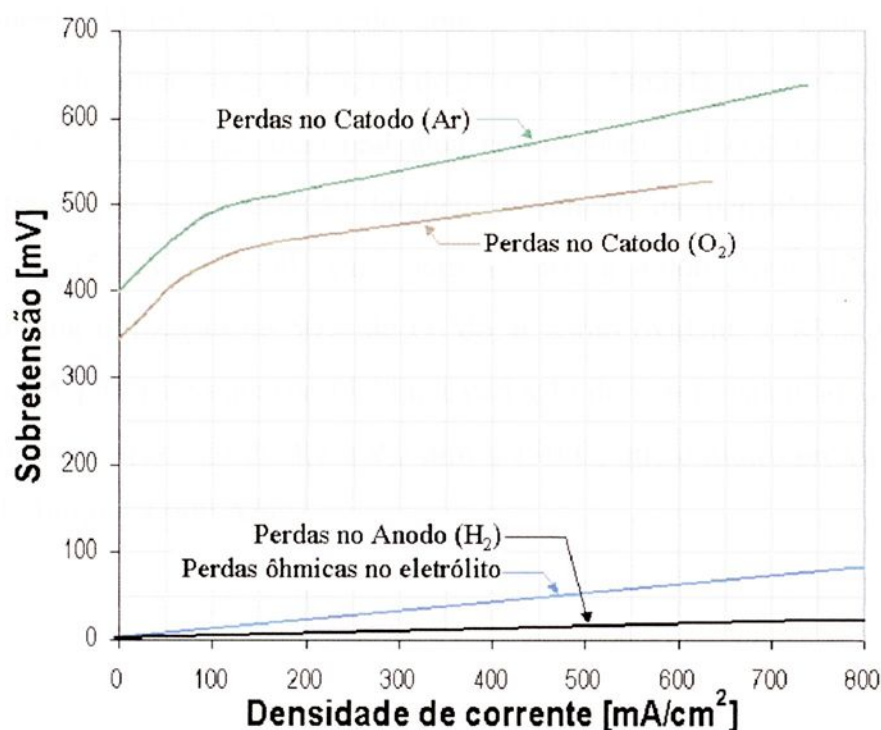


FIGURA 3.4 – Contribuição da polarização no anodo, catodo e eletrólito de uma célula unitária PAFC [BETT *et al.*, 1985].

### 3.3.1 Efeito da pressão

De acordo com McBreen *et al.* (1984), um aumento na pressão de operação da célula ocasiona uma melhoria no desempenho do dispositivo. A relação entre a tensão teórica ( $\Delta E_{\text{pressão}}$ ) e a pressão (P) pode ser escrita como:

$$\Delta E_{\text{pressão}} = \frac{6,9 R_g T}{2F_n} \log\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (3.11)$$

Já Benjamin *et al.* (1980) relatam que o efeito da pressão no desempenho da célula a 190°C e 3.230 A/m<sup>2</sup> estão correlacionados pela seguinte equação:

$$\Delta E_{\text{pressão}} \text{ (V)} = 0,146 \log\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (3.12)$$

sendo:  $P_1$  e  $P_2$  pressões de operação diferentes na célula. A equação (3.12) pode ser usada para uma escala de temperatura de 177°C a 218°C e para uma escala de pressão de 1 atm a 10 atm. Appleby (1981) em seu trabalho indica que o ganho de tensão observado aumentando-se a pressão de 3,4 atm (a 190°C) para 6,3 atm (a 205°C) é de aproximadamente 44 mV. De acordo com a equação (3.12), o ganho da tensão calculado para este aumento (a 190°C) é de 39 mV<sup>†</sup>. Medidas na variação de tensão com a pressão (de 4,7 a 9,2 atm) realizada por Farooque (1983) em uma célula a 190°C, mostram que esta variação também é função da densidade de corrente, aumentando de 35 mV a 1.000 A/m<sup>2</sup> para 42 mV a 4.000 A/m<sup>2</sup> (levando-se em consideração uma utilização de 50% de O<sub>2</sub> do ar como oxidante e 85% de H<sub>2</sub> como combustível). A partir da equação (3.11), a variação de tensão calculada é de 43 mV para um aumento na pressão de 4,7 a 9,2 atm a 190°C, que é muito próximo ao valor experimental obtido a 4.000 A/m<sup>2</sup>.

<sup>†</sup> A diferença na temperatura entre 190°C e 205°C não influencia significativamente, indicando que a equação (3.12) é válida em ambas temperaturas.

### 3.3.2 Efeito da temperatura

Pode ser observado a partir da Figura 3.3 que a tensão reversível de uma célula PAFC que consome  $H_2$  e  $O_2$  diminui com o aumento da temperatura. Porém, um aumento na temperatura de operação do dispositivo mostra que ocorre uma melhoria no desempenho da célula devido à redução das principais perdas por polarização.

A cinética da reação de redução do oxigênio sobre a Pt é favorecido pelo aumento da temperatura da célula<sup>‡</sup>. Em uma tensão média de operação (aproximadamente  $2.500 \text{ A/m}^2$ ), o ganho de tensão ( $\Delta E_T$ ) com o aumento da temperatura, utilizando-se  $H_2$  puro e ar como reagentes, pode ser correlacionado por (ANAHARA, 1993):

$$\Delta E_T \text{ (V)} = \kappa \cdot (T_2 - T_1) \quad (^\circ\text{C}) \quad (3.13)$$

Essa equação é válida para uma faixa de temperatura entre  $180^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$ . Anahara (1993) mostra que o valor de  $\kappa$  é de 0,00115 enquanto para Hirschenhofer *et al.* (1994), o valor de  $\kappa$  pode estar em uma faixa de 0,00055 e 0,00075. A partir da equação (3.13) e de acordo com Anahara (1993), pode-se visualizar que um aumento de  $1^\circ\text{C}$  na temperatura de operação da célula, o desempenho aumentará de 1,15 mV. Embora a temperatura possua um efeito mínimo sobre a reação de oxidação do  $H_2$  no anodo, esta é importante em termos de envenenamento do eletrodo.

### 3.3.3 Efeito da composição e utilização do gás reagente

O desempenho da célula também é afetado pela composição do gás reagente no anodo e catodo e pela utilização dos mesmos na reação eletroquímica. Se fosse diminuída a porcentagem de utilização ou a concentração do gás reagente na entrada da célula haveria uma diminuição no desempenho da célula devido ao aumento dos

<sup>‡</sup> Entre as temperaturas de  $140^\circ\text{C}$  a  $180^\circ\text{C}$  não ocorre melhoria significativa no desempenho em relação ao anodo, utilizando  $H_2$  puro como combustível, mas, em presença de CO, o aumento da temperatura resulta em uma melhoria significativa no desempenho devido ao aumento a tolerância do CO no gás.

efeitos da polarização por concentração e perdas no potencial de Nernst, porque estes efeitos estão relacionados às pressões parciais dos gases reagentes.

**Oxidante:** A composição e utilização do oxidante são parâmetros que afetam o desempenho do catodo. Por exemplo, o uso de ar, que contém aproximadamente 21% de  $O_2$ , em lugar de  $O_2$  puro, resulta em um decréscimo na densidade de corrente de aproximadamente um fator de três a tensão de eletrodo constante (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994). A polarização no catodo aumenta com o aumento da utilização de  $O_2$ . Medidas experimentais mostram que as perdas de tensão devido a mudança na utilização do oxidante podem ser descrito por (EG&G SERVICES PARSONS, 2000):

$$\Delta E_{\text{catodo}} (\text{V}) = 0,148 \log \left[ \frac{(\bar{p}_{O_2})_2}{(\bar{p}_{O_2})_1} \right] \quad 0,04 \leq \frac{\bar{p}_{O_2}}{P_{\text{total}}} \leq 0,20 \quad (3.14)$$

$$\Delta E_{\text{catodo}} (\text{V}) = 0,096 \log \left[ \frac{(\bar{p}_{O_2})_2}{(\bar{p}_{O_2})_1} \right] \quad 0,20 \leq \frac{\bar{p}_{O_2}}{P_{\text{total}}} \leq 1,00 \quad (3.15)$$

sendo:  $\bar{p}_{O_2}$  a pressão parcial média do  $O_2$ . A utilização das duas equações mostra uma correlação com a real operação da célula. A equação (3.14) será aplicada para células utilizando ar como o oxidante e a equação (3.15) para célula de combustível usando um oxidante enriquecido em  $O_2$ .

**Combustível:** Como mencionado no Capítulo 2, hidrogênio pode ser produzido a partir da conversão de uma grande variedade de combustíveis primários tais como o  $CH_4$ , gás natural, produtos de petróleo,  $CH_3OH$ , gases de coqueria, entre outros. Porém, o processo de reforma a vapor desses combustíveis pode também produzir monóxido de carbono, que provoca o envenenamento do anodo. O  $CO_2$  e hidrocarbonetos não convertidos são eletroquimicamente inertes e agem como diluentes. Devido à reação anódica estar próxima ao equilíbrio, a composição do combustível e utilização do hidrogênio não tem forte influência sobre o desempenho da célula. Medidas experimentais mostram que as perdas de tensão devido a mudança na utilização do oxidante podem ser descrito por (EG&G SERVICES PARSONS, 2000):

$$\Delta E_{\text{anodo}} (\text{V}) = 0,055 \log \left[ \frac{(\bar{p}_{\text{H}_2})_2}{(\bar{p}_{\text{H}_2})_1} \right] \quad (3.16)$$

sendo:  $\bar{p}_{\text{H}_2}$  a pressão parcial média do  $\text{H}_2$  no sistema. A  $190^\circ\text{C}$ , a presença de 10%  $\text{CO}_2$  no combustível provoca uma queda de tensão de aproximadamente 2 mV, que, relacionado a polarização total no anodo (3 mV a  $1.000 \text{ A/m}^2$ ), é um valor substancialmente alto. Com  $\text{H}_2$  puro, a tensão da célula a  $2.150 \text{ A/m}^2$ , permanece próxima a constante para utilizações de  $\text{H}_2$  acima de 90% e, acima deste valor, a tensão diminui nitidamente.

Valores baixos para utilização dos reagentes na célula, principalmente em relação ao oxigênio, produzem alto desempenho. Porém, uma utilização baixa de combustível resulta em perdas pelo pouco uso de combustível. No estágio atual, as utilizações estão na ordem de 85% para o combustível e 50% para o oxidante (LARMINIE; DICKS, 2000).

### 3.3.4 Efeito de impurezas

O impacto sobre o desempenho de uma PAFC em relação às impurezas contidas nos gases reagentes é significativo, embora as concentrações desses compostos sejam muito menos relacionados aos diluentes e aos gases reagentes. Alguns tipos de impurezas, como por exemplo compostos de enxofre, são originárias do gás combustível enquanto que outros tipos, tais como o monóxido de carbono, são produzidos no processador de combustíveis. A Tabela 3.2 mostra o tipo de impureza e seu efeito no desempenho de uma célula de combustível do tipo ácido fosfórico.

**Monóxido de Carbono:** A presença de CO em um combustível rico em  $\text{H}_2$  afeta negativamente o desempenho do anodo porque o CO envenena o catalisador de Pt no eletrodo. Segundo Ross e Stonehart (1976) e Vogel *et al.* (1975), o envenenamento do eletrodo ocorre pela dupla troca no local de uma molécula de  $\text{H}_2$  por duas de CO sobre a superfície da Pt. De acordo com este modelo, a corrente de oxidação anódica a uma sobretensão fixa é dada como uma função da cobertura de CO ( $\theta_{\text{CO}}$ ) pela equação (3.17).

TABELA 3.2 – Quantidades máximas permitidas de impurezas na célula de combustível do tipo ácido fosfórico [BERGER, 1968].

Tipo de impureza	Efeito
CO <sub>2</sub>	Diluyente
CH <sub>4</sub>	Diluyente
N <sub>2</sub>	Diluyente
CO	< 1% a 175°C
CO	< 1,5% a 190°C
CO	< 2% a 200°C
H <sub>2</sub> S + COS	< 50 ppm
H <sub>2</sub> S	< 20 ppm
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	< 100 ppm
Cl <sup>-</sup>	< 1 ppm
NH <sub>3</sub>	< 1 ppm

$$\frac{i_{\text{CO}}}{i_{\text{H}_2}} = (1 - \theta_{\text{CO}})^2 \quad (3.17)$$

Para uma relação da concentração de CO pela concentração de H<sub>2</sub> igual 0,025,  $\theta_{\text{CO}}$  é igual a 0,31 (a 190°C); logo  $i_{\text{CO}}$  é aproximadamente 50% do  $i_{\text{H}_2}$ . Como discutido anteriormente, a temperatura e a concentração de CO tem uma grande influência sobre a oxidação do H<sub>2</sub> sobre a Pt. Benjamin *et al.* (1980) derivou a equação (3.18) para a queda de tensão resultante do envenenamento por CO como função da temperatura.

$$\Delta E_{\text{CO}} (\text{V}) = 0,001 \kappa \{ [\text{CO}]_2 - [\text{CO}]_1 \} \quad (3.18)$$

sendo:  $[\text{CO}]_1$  e  $[\text{CO}]_2$  as frações molares de CO no gás combustível e  $\kappa$  um coeficiente que é função da temperatura. Os valores de  $\kappa$  estão listadas na Tabela 3.3. Tomando a equação (3.18) e os dados da Tabela 3.3, para uma mudança na fração molar de CO no combustível de 1 unidade,  $\Delta V_{\text{CO}}$  é aproximadamente 8,5 vezes maior a 163°C do que a

218°C. Porém, a correlação fornecida pela equação (3.18) foi obtida a uma densidade de corrente de 2.690 A/m<sup>2</sup>; logo seu uso a densidades de corrente diferentes pode não ser apropriada. Dados mais recentes podem mostrar relações mais apropriadas para o estágio atual de desenvolvimento da célula.

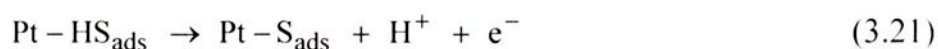
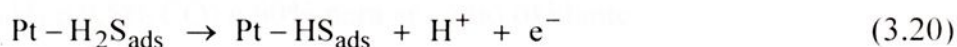
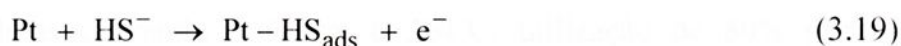
TABELA 3.3 – Dependência de  $\kappa$  com relação à temperatura [BENJAMIN *et al.*, 1980]

T (°C)	$\kappa^a$ (mV/%)
163	-11,1
177	-6,14
190	-3,54
204	-2,05
218	-1,30

<sup>a</sup> – Baseado no eletrodo com 0,35 mg Pt/cm<sup>2</sup>, e a 2.690 A/m<sup>2</sup>.

**Compostos contendo enxofre:** Sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e sulfeto de carbonila (COS) são impurezas que mais ocorrem quando o sistema célula está ligado a uma planta de gaseificação de carvão ou quando enxofre é adicionado ao fluxo de combustível para detecção de vazamentos de gás. Os níveis de concentração de compostos de enxofre suportados por uma PAFC são fornecidos na Tabela 3.2. O envenenamento por enxofre não afeta o catodo e os anodos envenenados podem ser reativados por polarização em altas tensões. Existe um efeito sinérgico entre o H<sub>2</sub>S e o CO que pode ter um impacto negativo no desempenho da célula.

Estudos experimentais realizados por Chin e Howard (1986) indicam que ocorre a adsorção do H<sub>2</sub>S pela Pt e, com isso, existe o bloqueio dos locais ativos onde ocorreria a oxidação do H<sub>2</sub>. Ou seja:



Espera-se enxofre elementar (equação (3.21)) apenas em altos potenciais no anodo, e a potenciais suficientemente altos, este é oxidado a SO<sub>2</sub>. O envenenamento do

eletrodo por  $H_2S$  aumenta com o aumento da concentração de  $H_2S$ , aumento do potencial do eletrodo e pelo tempo de exposição e diminui com o aumento da temperatura.

**Outros Compostos:** O efeito de outros compostos no desempenho da PAFC foi pesquisado por Benjamim *et al.* (1980), como pode ser visto na Tabela 3.2.

### 3.3.5 Efeito da densidade de corrente

A tensão que pode ser obtida de uma PAFC é reduzida pelas perdas por queda ôhmica, por ativação e por concentração, as quais aumentam com o aumento da densidade de corrente. A magnitude desta perda pode ser expressa pelas correlações (EG&G SERVICES PARSONS, 2000):

$$\Delta E_j \text{ (V)} = - 0,00053 \Delta j \quad \text{para } 1.000 \leq j \leq 2.000 \text{ A/m}^2 \quad (3.22)$$

$$\Delta E_j \text{ (V)} = - 0,00039 \Delta j \quad \text{para } 2.000 \leq j \leq 6.500 \text{ A/m}^2 \quad (3.23)$$

Os coeficientes nestas equações foram correlacionados a partir de dados de desempenho para células operando a 8.2 atm, 207°C, utilização de 85% para o combustível (75%  $H_2$  e 0.5% CO) e 70% para ar como oxidante. Para condições atmosféricas, a magnitude desta perda pode ser dada por (EG&G SERVICES PARSONS, 2000):

$$\Delta E_j \text{ (V)} = - 0,00074 \Delta j \quad \text{para } 500 \leq j \leq 1.200 \text{ A/m}^2 \quad (3.24)$$

$$\Delta E_j \text{ (V)} = - 0,00045 \Delta j \quad \text{para } 1.200 \leq j \leq 2.150 \text{ A/m}^2 \quad (3.25)$$

Os coeficientes nestas equações foram derivados a partir de dados de desempenho para células operando a 1 atm e 204°C, utilização de 80% para o combustível (75%  $H_2$  e 0.5% CO) e 60% para ar como oxidante.

Uma das primeiras áreas de pesquisa é o aumento do tempo de vida útil da célula. O objetivo é manter o desempenho da célula durante uma aplicação padrão de aproximadamente 40.000 horas. No estágio atual da PAFC, a correlação do tempo de vida útil pode ser dada por (LARMINIE; DICKS, 2000):

$$\Delta E_{\text{vida útil}} (\text{V}) = -0,003 \text{ V}/1.000 \text{ horas} \quad (3.26)$$

### 3.3.7 Resultados apresentados por fabricante do dispositivo

As características que serão apresentadas estão relacionadas ao sistema PC25C da Ansaldo (Anexo A), que gera uma potência elétrica de 200 kW. As Figuras 3.5, 3.6 e 3.7 mostram alguns resultados para as células de combustível do tipo ácido fosfórico operando em sistemas de cogeração. Vale destacar o aumento do calor recuperado no sistema quando se aumenta a produção de energia elétrica. Este fato se deve ao maior fluxo de gases para a recuperação do calor.

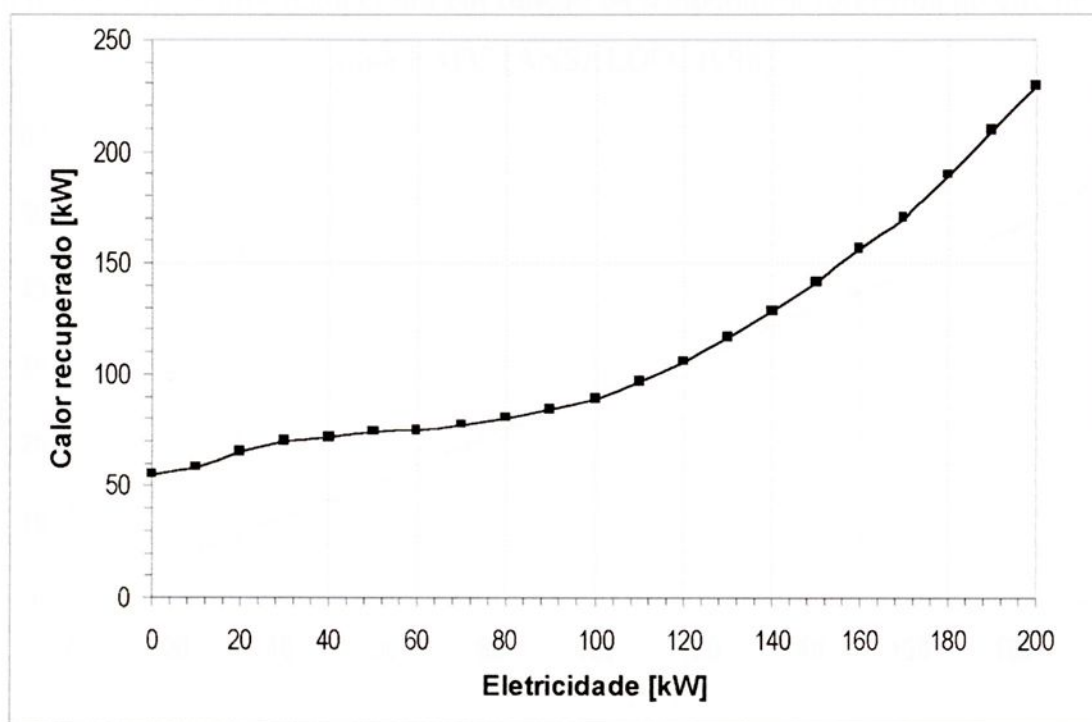


FIGURA 3.5 – Eletricidade produzida em função do calor recuperado em uma PAFC [ANSALDO, 1998].

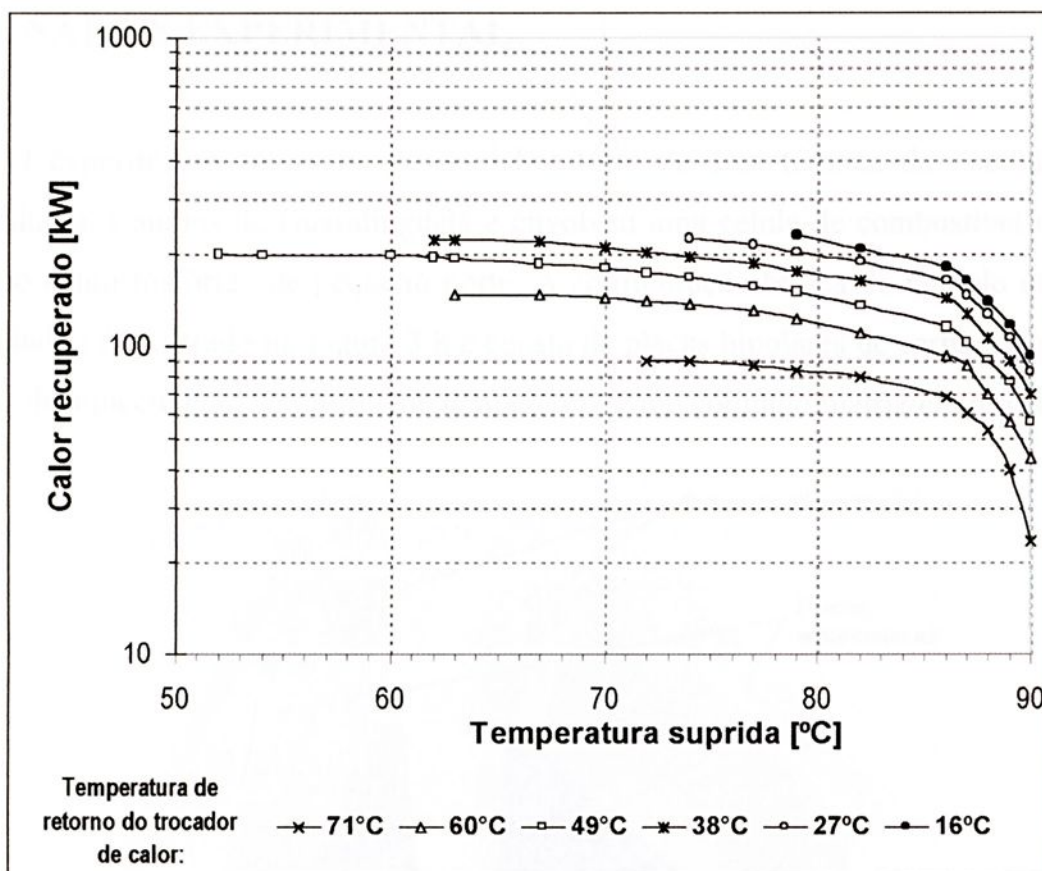


FIGURA 3.6 – Calor recuperado em função da temperatura fornecida do cliente em uma PAFC [ANSALDO, 1998].

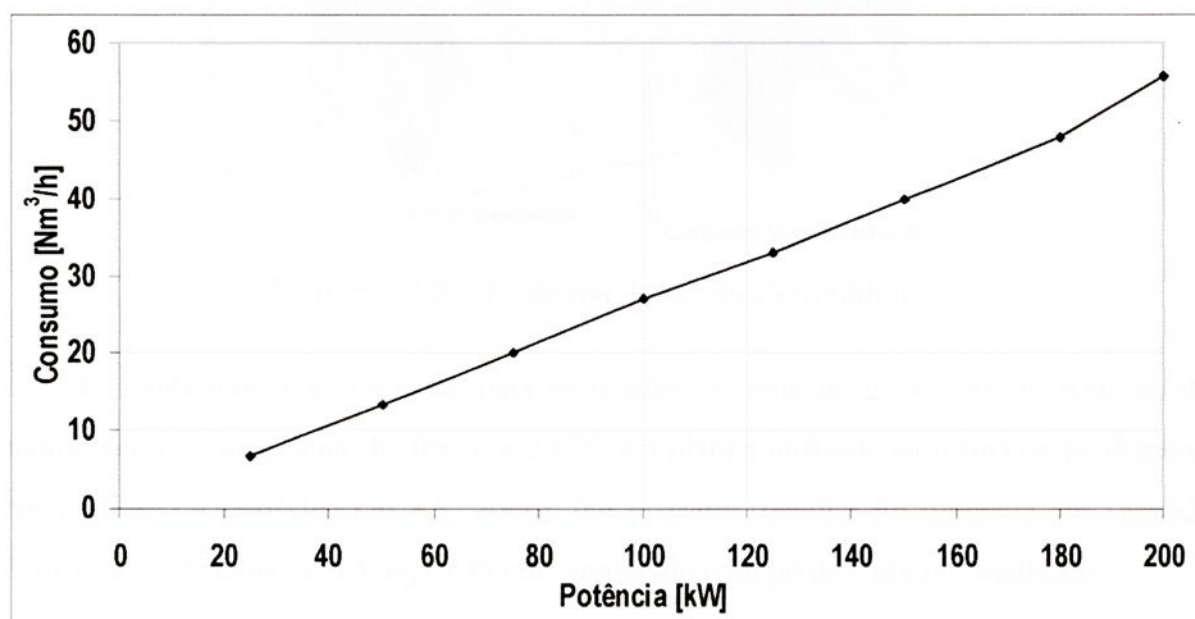


FIGURA 3.7 – Consumo de combustível (gás natural) em função da eletricidade produzida em uma PAFC [ANSALDO, 1998].

### 3.4 ANÁLISE EXPERIMENTAL

O experimento foi realizado no laboratório da área térmica da Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá e envolveu uma célula de combustível unitária do tipo ácido fosfórico de pequeno porte. A configuração básica do modelo utilizado no trabalho é mostrado na Figura 3.8 e consta de placas bipolares de carbono (grafite), placas de aquecimento e controle de temperatura e um conjunto matriz/eletrodos.

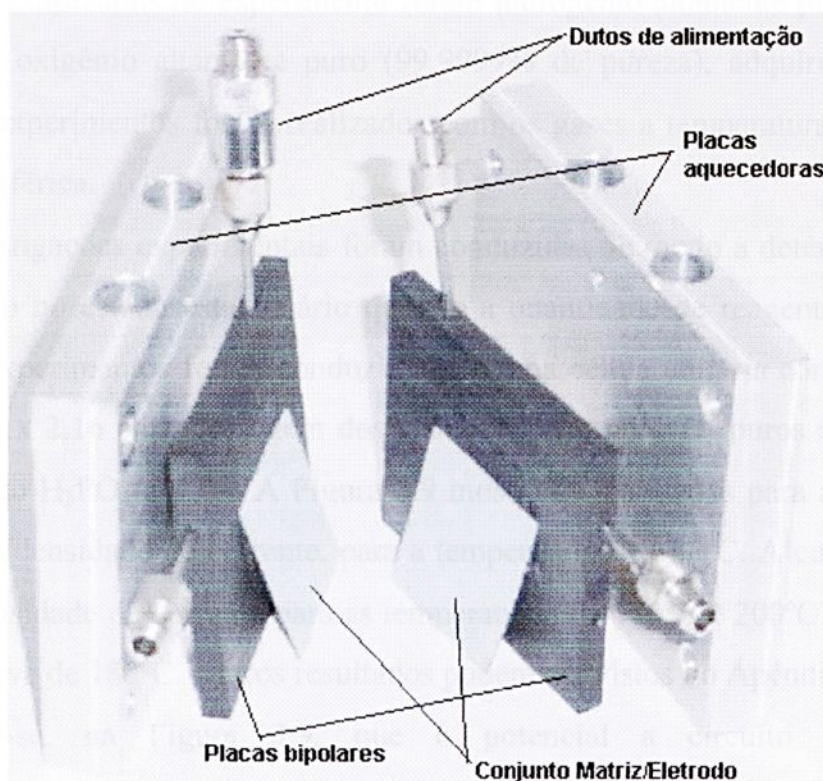


FIGURA 3.8 – Esquema da célula eletroquímica.

O catalisador mais eficiente para as reações de redução e oxigênio e oxidação do hidrogênio em meio ácido fosfórico à 200°C é a platina utilizada na forma de pó dispersa em grafite (LARMINIE; DICKS, 2000). No presente trabalho foi utilizado um eletrodo comercial com carga de 0,4 mg de Pt/cm<sup>2</sup> preparado com pó de carbono catalisado.

A célula de combustível do tipo ácido fosfórico, apesar de estar bem desenvolvida, apresenta um valor típico do potencial a 200 mA/cm<sup>2</sup> em torno de 0,7V. Esta limitação está relacionada com a baixa velocidade da reação de redução do oxigênio neste meio e a baixa condutividade iônica do ácido. Para melhorar este

problema, as células operam entre 180°C e 200°C (CAIRES, 1996). No funcionamento de uma célula de combustível, observa-se que a medida que se passa mais corrente, a diferença de potencial entre os seus terminais diminui descrevendo uma curva característica que é chamada de curva de polarização. Conforme já descrito no Capítulo 2, a queda na diferença de potencial nos terminais da célula pode principalmente advir de 3 contribuições: polarização por ativação; polarização por concentração e polarização por queda ôhmica.

Os gases utilizados no experimento foram hidrogênio altamente puro (99,9999% de pureza) e oxigênio altamente puro (99,9999% de pureza), adquiridos na White Martins. Os experimentos foram realizados com os gases a temperatura ambiente e a pressão atmosférica.

As investigações experimentais foram conduzidas de modo a determinar a curva de polarização no estado estacionário quando a quantidade de reagentes na célula é variada. Os experimentos foram conduzidos em uma célula unitária com área de 4,86 cm<sup>2</sup> (2,25 cm x 2,16 cm), passagem dos gases reagentes H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> puros a pressão de 1 atm e eletrólito H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 97%. A Figura 3.9 mostra os resultados para a curva tensão em função da densidade de corrente, para a temperatura de 180°C. A curva tensão em função da densidade de corrente para as temperaturas de 190°C e 200°C foram obtidas a partir da curva de 180°C. Outros resultados podem ser vistos no Apêndice B.

Observa-se, na Figura 3.9, que o potencial a circuito aberto é de aproximadamente 0,7 V. De acordo com Caires (1996), para células PAFC em boas condições de operação, um valor adequado de potencial de circuito aberto situa-se na faixa de 0,8 V a 0,9 V. Esta queda na tensão a circuito aberto pode ser devido a temperatura do hidrogênio no interior da célula. Observa-se também um rápido declínio do potencial na região controlada pela polarização por queda ôhmica o que demonstra que a relação entre a tensão e a densidade de corrente comporta-se aproximadamente como uma reta com um coeficiente angular entre -0,12 e -0,11 e coeficiente de correlação de -0,99. Nota-se que a tensão tende a aumentar com o aumento da temperatura. Este comportamento é esperado devido ao aumento da energia de ativação e também da velocidade de difusão dos componentes nas reações.

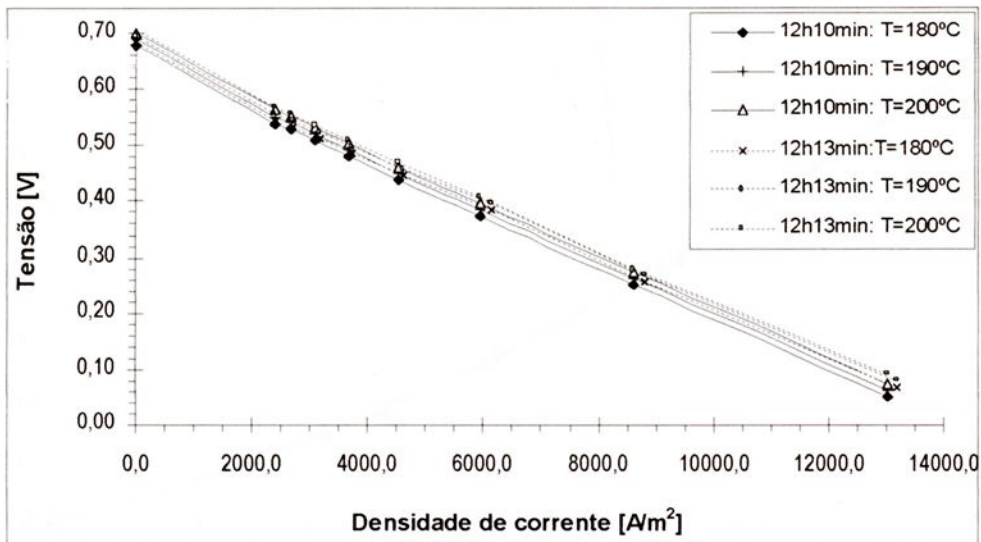


FIGURA 3.9 – Curva experimental tensão em função da densidade de corrente.

As Figuras 3.10 e 3.11 mostram as curvas densidade de energia em função da densidade de corrente e calor gerado em função da densidade de corrente, respectivamente.

Da Figura 3.11, observa-se que, quanto maior a temperatura, menor será o calor gerado pela célula. Isto se deve ao aumento da potência gerada pela célula em temperaturas maiores (verificada na Figura 3.10), devido a menores perdas por ativação, concentração e por queda ôhmica, ocasionando uma queda no calor gerado.

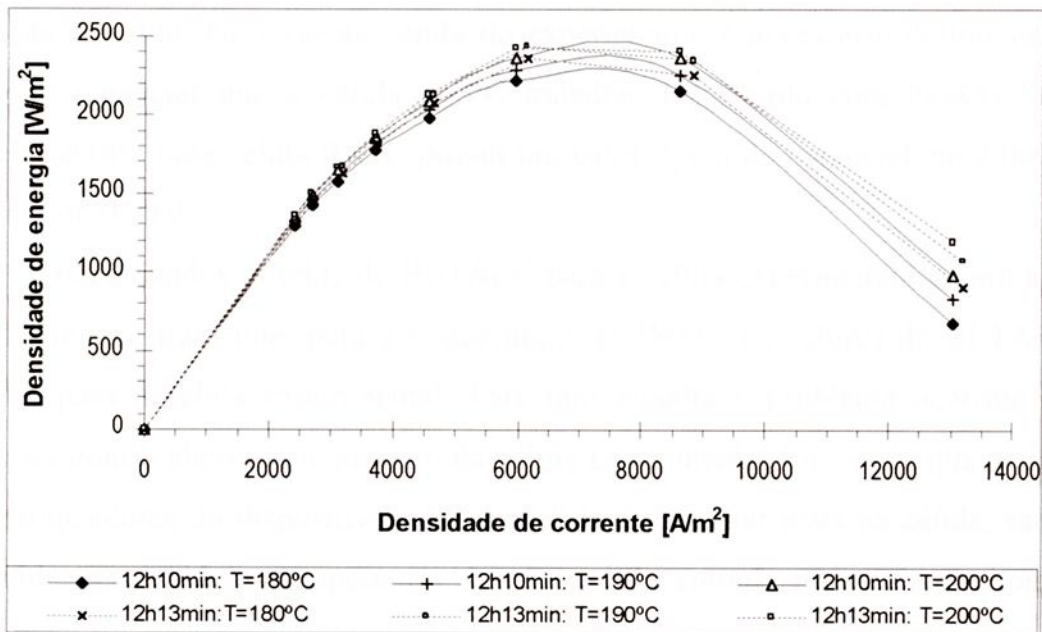


FIGURA 3.10 – Curva experimental densidade de energia em função da densidade de corrente.

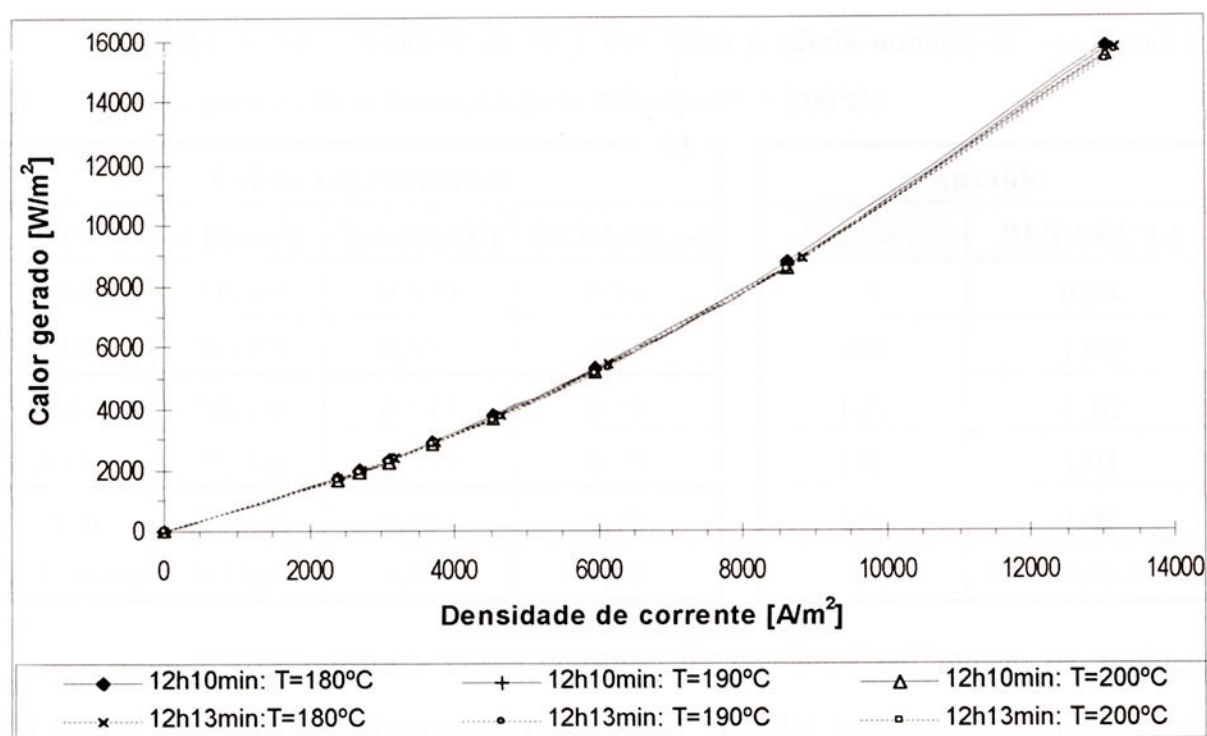


FIGURA 3.11 – Curva experimental calor gerado em função da densidade de corrente.

A Tabela 3.4 mostra os valores de BETAFC (razão entre a eletricidade gerada e o calor gerado pela célula de combustível) para uma faixa de temperatura entre 180°C e 200°C, para a célula do experimento e uma temperatura de 200°C para a célula da Ansaldo. No caso da célula do experimento, é necessário definir um valor típico de potencial que a célula PAFC trabalha. De acordo com EG&G Services Parsons (2000), uma célula PAFC possui um valor típico de potencial em 2.000 A/m<sup>2</sup> em torno de 0,70V.

Os resultados obtidos de BETAFC para a célula experimental e para a célula da Ansaldo mostram que, para a temperatura de 180°C, os valores de BETAFC são menores para a célula experimental. Este fato ressalta o problema ocorrido com a tensão a circuito aberto, que no caso da célula experimental foi menor que o indicado por pesquisadores do dispositivos. É aconselhável trabalhar mais na célula, saneando os problemas devido a temperatura dos fluxos de entrada na célula (hidrogênio e oxigênio).

TABELA 3.4 – Valores de BETAFC para a célula unitária do experimento ( $T = 180^{\circ}\text{C}$ ) e para a célula fornecida pela Ansaldo ( $T = 200^{\circ}\text{C}$ ).

Célula experimental				Ansaldo	
T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	J [ $\text{A}/\text{m}^2$ ]	Tensão [V]	BETAFC [-]	P [kW]	BETAFC [-]
180	2404,9	0,539	0,74	75	0.88
12h10min	2693,8	0,529	0,72	100	1.08
180	2404,9	0,543	0,75	125	1.10
12h13min	2725,9	0,533	0,73	150	1.03
180	2296,30	0,524	0,71	175	1.00
12h26min	3074,07	0,496	0,65	200	0.86

A Figura 3.12 mostra a curva consumo de reagentes em função da potência produzida pela célula. Observa-se nesta curva que há uma queda (economia de combustível e oxidante) no consumo dos reagentes quanto maior a temperatura. Este fato pode estar relacionado ao melhor desempenho da célula devido ao aumento da difusão dos componentes.

### 3.5 COMENTÁRIOS

Até recentemente, a célula de combustível do tipo ácido fosfórico foi a única célula a estar disponível comercialmente. Estes sistemas estão agora disponíveis de forma a atender a demanda elétrica e térmica (parcial) do cliente de forma confiável. É devido à confiabilidade do fornecimento de energia elétrica de alta qualidade que a célula de combustível está se tornando a preferida para estabelecimentos que necessitam desta característica, tais como bancos e hospitais.

Os resultados dos experimentos mostraram que a célula de combustível assemelha-se com as comercialmente disponíveis no mercado (tal fato pode ser visto devido a comparação da célula experimental com a célula comercial da Ansaldo).

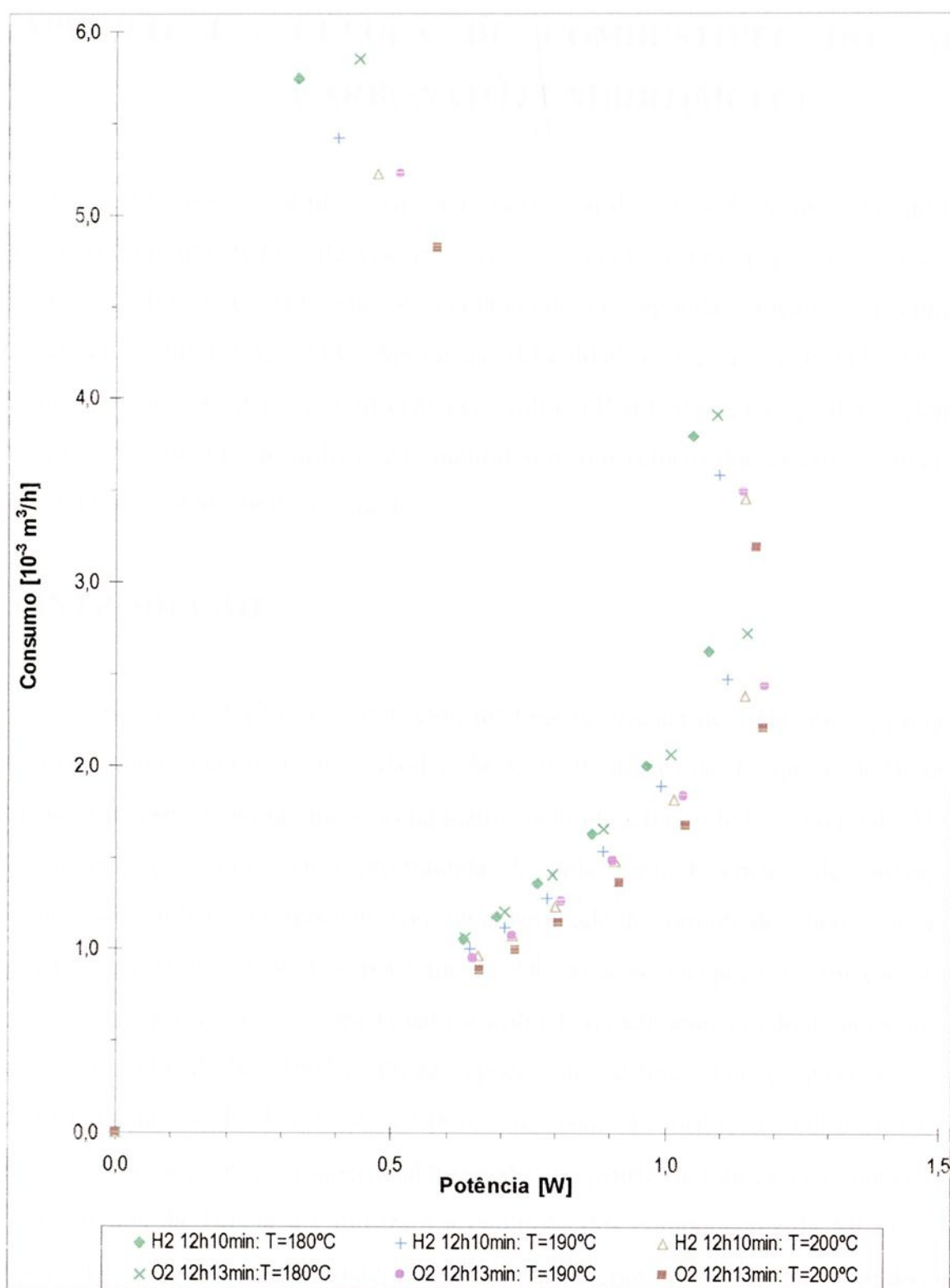


FIGURA 3.12 – Curva experimental consumo de hidrogênio e oxigênio em função da potência produzida pela célula ( $180^{\circ}\text{C} \leq T \leq 200^{\circ}\text{C}$ ).

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

O objetivo deste capítulo é dar uma visão geral da célula de combustível do tipo carbonato fundido (MCFC) além de apresentar os cálculos referentes ao dispositivo. A MCFC é geralmente considerada como uma célula da “segunda geração”, cuja entrada no mercado seguirá a da PAFC. Apesar das dificuldades técnicas encontradas em seu desenvolvimento, a MCFC possui vantagens sobre a PAFC devido à sua alta eficiência elétrica, possibilidade de utilizar gás natural sem um reformador externo e nível do calor gerado (maiores temperaturas).

### 4.1 INTRODUÇÃO

O conceito da MCFC foi conhecido no final da década de 1940, mas a primeira célula foi demonstrada no começo da década de 1950, através das pesquisas de Broers e Ketelaar. Em 1963, algumas amostras da matriz eletrolítica foram feitas com pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Experimentos com uma pasta pré-fundida de uma mistura ternária de carbonatos apresentaram um bom desempenho, com uma densidade de corrente de  $1.000 \text{ A/m}^2$  a  $0.7 \text{ V}$ , a pasta apresentou estabilidade por 6 meses. Observou-se, na época, a formação *in situ* de uma fase sólida de  $\text{LiAlO}_2$ , para a qual foi atribuído o melhoramento do desempenho do dispositivo (SELMAN, 1993). Desta época em diante, houve progressos no desenvolvimento da MCFC em vários aspectos, tais como a construção do dispositivo, um considerável aumento da área superficial no anodo e na matriz eletrolítica, entre outros.

Os dados da Tabela 4.1 mostram a evolução dos componentes da MCFC. Na metade da década de 1960, os materiais dos eletrodos eram, por vezes, substituídos por ligas e óxidos de níquel. A evolução da tecnologia de fabricação das estruturas da matriz eletrolítica deu-se na década de 1980, tendo, neste período, a revisão do desenvolvimento dos componentes da MCFC realizada por Maru *et al.* (1984), Pigeaud *et al.* (1984), Petri e Benjamin (1986) e Selman (1986).

TABELA 4.1 – Evolução dos componentes da MCFC [HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994].

Componente	até 1965	até 1975	Atualmente
Anodo	Pt, Pd ou Ni	Ni com 10% peso de Cr	Ni-Cr/Ni-Al 3 – 6 $\mu\text{m}$ (poro) 45-70% porosidade inicial 0,2-1,5 mm espessura 0,1-1 $\text{m}^2/\text{g}$
Catodo	$\text{Ag}_2\text{O}$ ou NiO com lítio	NiO litiado	NiO litiado 7-15 $\mu\text{m}$ (poro) 70-80% porosidade inicial 60-65% depois da litição e oxidação 0,5-1 mm espessura 0,5 $\text{m}^2/\text{g}$
Suporte do eletrólito	MgO	Mistura de $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ de $\text{LiAlO}_2$ 10 – 20 $\text{m}^2/\text{g}$	$\alpha$ – $\text{LiAlO}_2$ , $\beta$ – $\text{LiAlO}_2$ 0,1–12 $\text{m}^2/\text{g}$ 0,5-1 mm de espessura
Eletrólito <sup>a</sup>	52 Li – 48 Na 43,5 Li – 31,5 Na – 25 K “pasta”	62 Li – 38 K ~ 60 – 65 % peso cerâmica pressurizada a quente 1,8 mm de espessura	62 Li – 38 K 50 Li – 50 Na ~ 50% em peso 0,5-1 mm de espessura

<sup>a</sup> Os valores são para porcentagem molar.

Diferentemente das outras células, a célula de combustível do tipo carbonato fundido utiliza dióxido de carbono no anodo, que juntamente com oxigênio forma os íons carbonatos, no catodo. A Figura 4.1 mostra um diagrama da MCFC, apresentando suas principais reações.

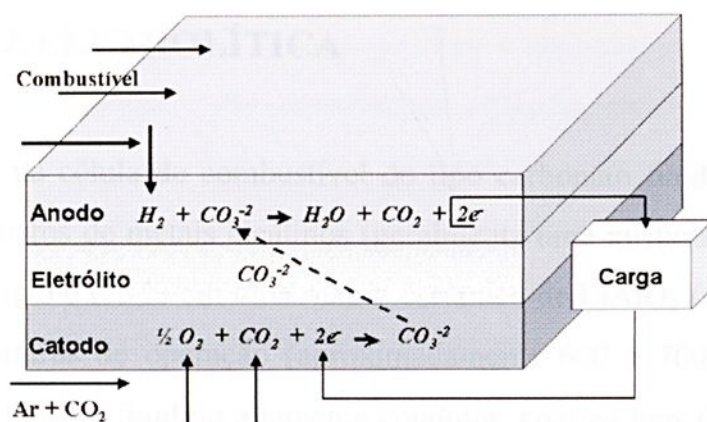


FIGURA 4.1 – Diagrama da célula de combustível do tipo carbonato fundido mostrando as principais reações que ocorrem na célula [LARMINIE; DICKS, 2000]

Os íons carbonatos fluem do anodo para o catodo via matriz eletrolítica e os elétrons passam através do circuito elétrico externo à célula. No anodo, os íons carbonatos reagem com o hidrogênio do combustível e são convertidos a dióxido de carbono e água, liberando elétrons. Existe, portanto, um fluxo líquido de CO<sub>2</sub> do catodo para o anodo. A reação global pode ser escrita como (LEAL, 2000):



É uma prática usual no sistema MCFC que o CO<sub>2</sub> gerado no anodo da célula seja reciclado externamente para o catodo, onde é consumido. Esse processo pode parecer complicado, mas pode ser realizado alimentando o gás de saída do anodo em uma câmara de combustão, que converterá o hidrogênio e o combustível não utilizado no anodo em H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. Ar entra na câmara de combustão onde a reação de combustão ocorre. Deste modo, o gás de alimentação do catodo é aquecido, como pode ser visto na Figura 4.2. Esse processo, além de queimar o combustível não utilizado pela célula, ainda gera calor, que poderá ser recuperado posteriormente (LARMINIE; DICKS, 2000).

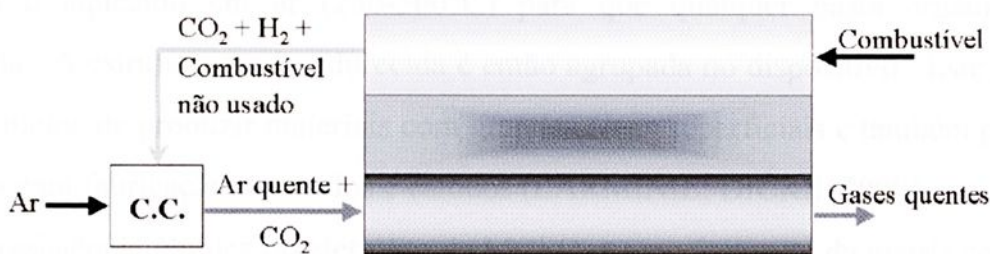


FIGURA 4.2 – Diagrama da célula de combustível do tipo carbonato fundido mostrando o processo de reciclagem de CO<sub>2</sub> do anodo [LARMINIE; DICKS, 2000]

## 4.2 A MATRIZ ELETROLÍTICA

O eletrólito da célula de combustível do tipo carbonato fundido é uma mistura fundida de carbonatos de metais alcalinos (geralmente uma mistura de lítio e potássio ou lítio e sódio), que é retido em uma matriz cerâmica de  $\text{LiAlO}_2$  (aluminato de lítio). Em altas temperaturas de operação (aproximadamente 600 a 700°C) os carbonatos alcalinos formam um sal fundido altamente condutor, com os íons  $\text{CO}_3^{2-}$  fornecendo a condução iônica.

A composição do eletrólito afeta o desempenho e a resistência da célula de muitas maneiras. Eletrólitos ricos em compostos de lítio possuem alta condutividade iônica (ou seja, baixa polarização por queda ôhmica) devido à relativamente alta condutividade do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  em relação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Porém, a solubilidade e a difusividade do gás são menores, além da corrosão ser mais rápida em se utilizando  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Atualmente, o eletrólito da MCFC contém 60% em peso de carbonatos em uma matriz com 40% em peso de aluminato de lítio. A forma  $\gamma$  do  $\text{LiAlO}_2$  é a forma mais estável e utilizada como fibras de  $< 1 \mu\text{m}$  de diâmetro. Até a década de 1990, a matriz era praticamente fabricada por um processo de pressurização a quente. Atualmente, os métodos aplicados para a fabricação da matriz são os comumente usados na indústria de cerâmica e eletrônica. O processo envolve materiais cerâmicos dispersos em um “solvente”. Este solvente contém pastas dissolvidas, plastificantes e aditivos para atingir características desejadas para a mistura “resultante”. Este material é então fundido e forma um fino filme sobre uma superfície macia móvel. A espessura requerida é obtida por um dispositivo de lâminas ajustáveis. Depois de seco, este material é aquecido em ar (250-300°C) para que qualquer pasta orgânica seja queimada. A estrutura semi-endurecida é então agrupada no dispositivo. Este método fornece meios de produzir materiais com grandes áreas superficiais e também pode ser aplicado para fabricação de anodos e catodos (LARMINIE; DICKS, 2000).

A resistência ôhmica do eletrólito da MCFC, e especialmente da matriz cerâmica, apresenta uma dependência com a espessura. Em seu trabalho, Yuh e Selman (1992) determinaram que o eletrólito conta com 70% das perdas ôhmicas.



A preparação final da célula e do dispositivo é realizada uma vez que todos os componentes são agrupados. As camadas de eletrodo, eletrólito e matriz e dos componentes não porosos agrupadas, são aquecidas lentamente acima da temperatura de operação da célula. Como os carbonatos atingem seu ponto de fusão acima de 450°C, eles ficam absorvidos na matriz cerâmica. Este processo de absorção resulta em um significativo encolhimento dos componentes do dispositivo, sendo que as precauções necessárias devem ser tomadas. Além disso, um gás redutor deve ser suprido para o anodo da célula quando esta estiver aquecida para assegurar que o níquel esteja no estado redutor.

## 4.3 OS ELETRODOS

### 4.3.1 Anodo

A liga Ni-Cr/Ni-Al sinterizada é utilizada como material para o anodo da MCFC. O anodo possui, geralmente, uma espessura de 0,4 a 0,8 mm e uma porosidade entre 55 e 75%. Os métodos utilizados para fabricação dos anodos podem ser: pressurização a quente de um pó fino ou por fundição de um material pulverizado, que é subsequente sinterizado (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994).

Um dos maiores problemas do anodo da MCFC é a sinterização do níquel, que leva ao crescimento dos poros, perda de área superficial e deformação mecânica sob carregamento compressivo no dispositivo. Isto pode resultar em uma queda no desempenho, através da redistribuição do carbonato do eletrólito. Cromo é adicionado (de 10 a 20%) ao níquel para reduzir a sinterização do níquel durante a operação da célula, porém este também reage com o lítio do eletrólito. Esse processo de perda de eletrólito pode ser superado com a adição de alumínio, que também melhora a resistência ao cisalhamento. Acredita-se que a formação do  $\text{LiAlO}_2$  dentro das partículas de níquel seja responsável pela melhora no desempenho.

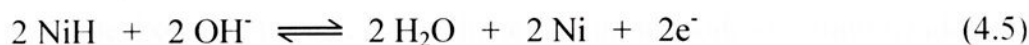
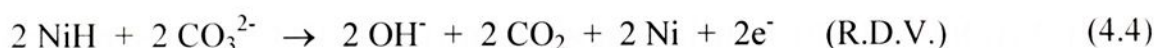
Embora a liga Ni-Cr/Ni-Al tenha atingido estabilidade comercialmente aceitável, o custo é relativamente alto. Com isso, pesquisadores estão procurando outro tipo de material. A parcial substituição do níquel por cobre pode fornecer uma maneira de

reduzir o custo do material, porém a completa substituição não é viável porque o cobre apresenta maior cisalhamento do que o níquel. Em uma tentativa de melhorar a tolerância ao enxofre no fluxo de combustível, vários anodos cerâmicos ( $\text{LiFeO}_2$  com ou sem Mn ou Nb) estão sendo testados (APPLEBY, 1993).

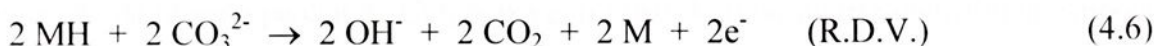
Devido à reação no anodo ser relativamente rápida na temperatura de operação da MCFC, uma alta área superficial não é necessária, se comparado ao catodo. A parcial inundação do anodo com carbonato fundido é aceitável e, com isto, o anodo pode ser usado como reservatório de carbonatos. A parcial inundação do anodo também fornece meios para o carregamento de carbonatos no dispositivo durante o uso prolongado (LARMINIE; DICKS, 2000).

Em alguns dispositivos mais novos, uma bolha funcionando como barreira foi localizada entre o anodo e o eletrólito. Estudos constataram que se tratava de uma fina camada de Ni ou  $\text{LiAlO}_2$ , contendo apenas pequenos poros uniformes. Esta barreira serviu para prevenir o fluxo de eletrólito para o anodo e, ao mesmo tempo, reduziu o risco de cruzamento de gás. Como visto anteriormente, este problema ocorre em células com eletrólito líquido onde o excesso de pressão em um lado pode causar o cruzamento de gás pelo eletrólito.

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



O segundo é a relação entre as equações (4.3) e (4.4):



Pequenas quantidades de enxofre (S) no fluxo poderá diminuir o desempenho do sistema, logo, compostos de enxofre devem ser removidos.

### 4.3.2 Catodo

As características desejáveis para o material utilizado no catodo são: (a) adequada condutividade elétrica, (b) força estrutural e (c) baixa taxa de dissolução em carbonatos de metais alcalinos.

O material atualmente empregado é o NiO, que apresenta aceitável condutividade e força estrutural porém o óxido de níquel mostra uma taxa pequena de solubilidade em carbonatos fundidos. Este é um dos maiores problemas técnicos encontrados na MCFC. Através da dissolução, alguns íons de níquel são formados no eletrólito, os quais tendem a difundir-se em direção ao anodo. No anodo, meio redutor, os íons de níquel passam para níquel metálico (precipitação de níquel) gerando, com isso, um curto-circuito interno, afetando a geração de energia elétrica da célula. Este fenômeno de dissolução de níquel torna-se pior quando a pressão parcial do CO<sub>2</sub> no catodo é relativamente alta, devido à reação (APPLEBY, 1993):



Tal problema pode ser reduzido com uma mistura mais básica do que ácida de carbonatos usados no eletrólito. A basicidade dos carbonatos de metais alcalinos é:



A menor taxa de dissolução tem sido encontrada para a mistura eutética de 62% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 38% de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou 52% de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 48% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A adição de alguns metais alcalinos terrosos (CaO, SrO e BaO) tem sido benéfica (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994).

Com catodos de óxido de níquel, a dissolução de níquel pode ser minimizada por: (a) uso de uma mistura básica de carbonatos, (b) operação a pressão atmosférica e manutenção da pressão parcial de CO<sub>2</sub> baixa e, (c) uso de uma matriz eletrolítica espessa para aumentar o caminho de difusão do Ni<sup>+2</sup>.

Com esses cuidados, a célula tem atingido 40.000 horas de operação a pressão atmosférica, enquanto que, para operação em pressões maiores, materiais alternativos têm sido investigados, tais como o LiCoO<sub>2</sub> e o LiFeO<sub>2</sub>.

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

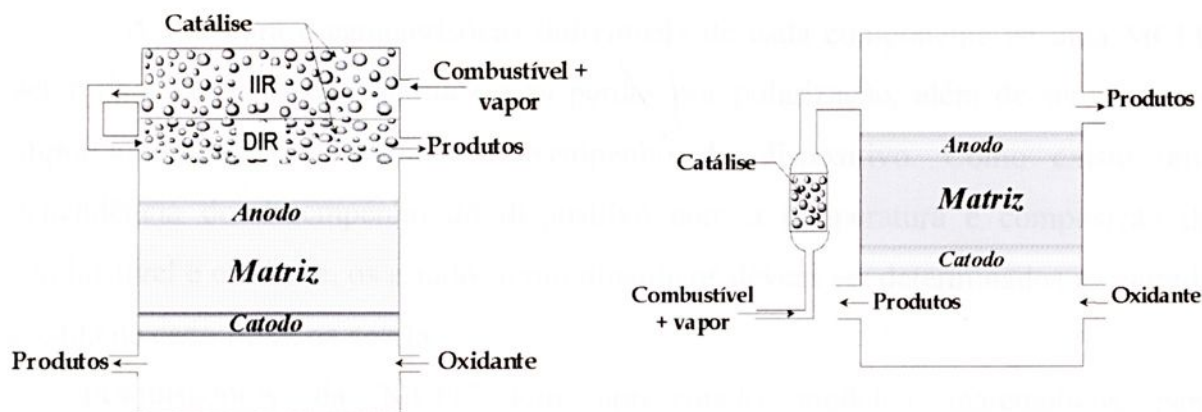
e/ou superóxidos. Em  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  puro, as espécies peróxidas são dominantes, enquanto em presença de compostos ricos em potássio, os superóxidos são dominantes. Em uma mistura eutética de 68% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e 32% de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , ambas espécies (peróxidos e superóxidos) estão presentes (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994).

Para a reação catódica da MCFC, muitos possíveis mecanismos de reação têm sido propostos na literatura. Os mais difundidos são: o mecanismo de peróxido, o mecanismo de superóxido, o mecanismo de peroxi-carbonato e os dois mecanismos de oxigênio, sendo que ainda não está claro qual o verdadeiro mecanismo desta reação. Alguns pesquisadores assumem que a reação química pela qual as espécies eletroquimicamente ativas são formadas ocorre na interface do aglomerado, quando da utilização do modelo de aglomerado para os eletrodos da MCFC (PRINS-JANSEN *et al.*, 1997).

#### 4.4 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 gases que contém  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ , como explicado no capítulo 3. Cabe 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 para o processo de reforma em células de combustível que operam em altas temperaturas estão ilustradas na Figura 4.3a e 4.3b.



(a) IIR - Reforma Interna Indireta

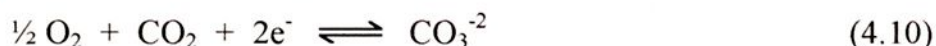
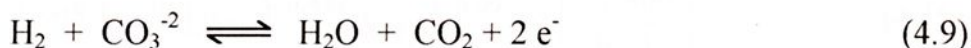
(b) Reforma Externa.

DIR - Reforma Interna Direta.

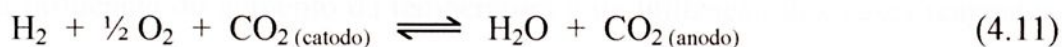
FIGURA 4.3 - Principais tipos de configurações para o processo de reforma a vapor [SELMAN, 1993].

## 4.5 TERMODINÂMICA E ELETROQUÍMICA

Um dispositivo MCFC produz eletricidade através da reação eletroquímica do combustível e oxidante em um eletrólito de carbonato alcalino fundido a 650°C. As principais reações parciais que ocorrem no anodo e catodo são, respectivamente (LEAL; SILVEIRA, 2002):



A reação global pode ser escrita como:



O potencial de equilíbrio para a equação (4.11) é calculado pela equação de Nernst. Ou seja:

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{\bar{R}_g T}{2F_n} \ln \left[ \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2, \text{catodo}}}{p_{\text{CO}_2, \text{anodo}}} \right] \quad (4.12)$$

$$E^0 = \frac{\bar{R}_g T}{2F_n} \ln K_0 \quad (4.13)$$

$K_0$  é a constante de equilíbrio da equação de hidrogênio e oxigênio formando água.

A estrutura e características individuais de cada componente de uma MCFC determinam a resistência ôhmica e as perdas por polarização, além de serem muito importantes para determinar o desempenho do dispositivo. Como existe uma dependência do desempenho do dispositivo com a temperatura e composição do combustível e oxidante, os estados termodinâmicos devem ser determinados na entrada e saída de cada fluxo na célula.

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

$$E = E_{eq} - j(R_t + \alpha_{anodo} + \alpha_{catodo}) \quad (4.14)$$

Para quantificar a sobretensão no anodo e catodo, pode-se usar modelos de eletrodos porosos ou correlações empíricas baseadas em medidas experimentais. De acordo com Selman e Lin (1993), a polarização em cada eletrodo pode ser calculada por:

$$\alpha_{anodo} = 2.27 \cdot 10^{-9} (p_{H_2})^{-0.42} (p_{CO_2})^{-0.17} (p_{H_2O})^{-1.0} \exp\left(\frac{53.500}{R_g T}\right) \quad (4.15)$$

$$\alpha_{catodo} = 7,505 \cdot 10^{-10} (p_{O_2})^{-0.43} (p_{CO_2})^{-0.09} \exp\left(\frac{77.300}{R_g T}\right) \quad (4.16)$$

A Figura 4.4 mostra os resultados obtidos (calculados a partir das equações (4.15) e (4.16)) da influência do aumento da temperatura e da utilização dos gases reagentes na sobretensão anódica e catódica; para razão vapor/carbono de 3,0. Observa-se a partir da Figura 4.4 que a sobretensão catódica apresenta maior influência nas perdas por polarização nos eletrodos. Além disso, observa-se também que tanto a sobretensão anódica quanto a catódica diminui com o aumento da temperatura. Isto se deve, principalmente, ao aumento da energia de ativação das reações cinéticas e da dependência dos processos de transporte com a temperatura.

Assumindo razão vapor/carbono de 3,0 e utilização de combustível e oxidante de 75% e 50%, respectivamente, as Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 mostram, respectivamente, as

densidade de corrente, calor gerado em função da densidade de corrente, densidade de energia em função do calor gerado, utilizando o gás natural como combustível. Observa-se, na Figura 4.5, que a tensão tende a aumentar com o aumento da temperatura. Este comportamento é esperado devido ao aumento da energia de ativação e também da velocidade de difusão dos componentes nas reações. Já na Figura 4.6 nota-se um comportamento semelhante em relação à temperatura, devido à densidade de energia estar relacionada a tensão de saída da célula.

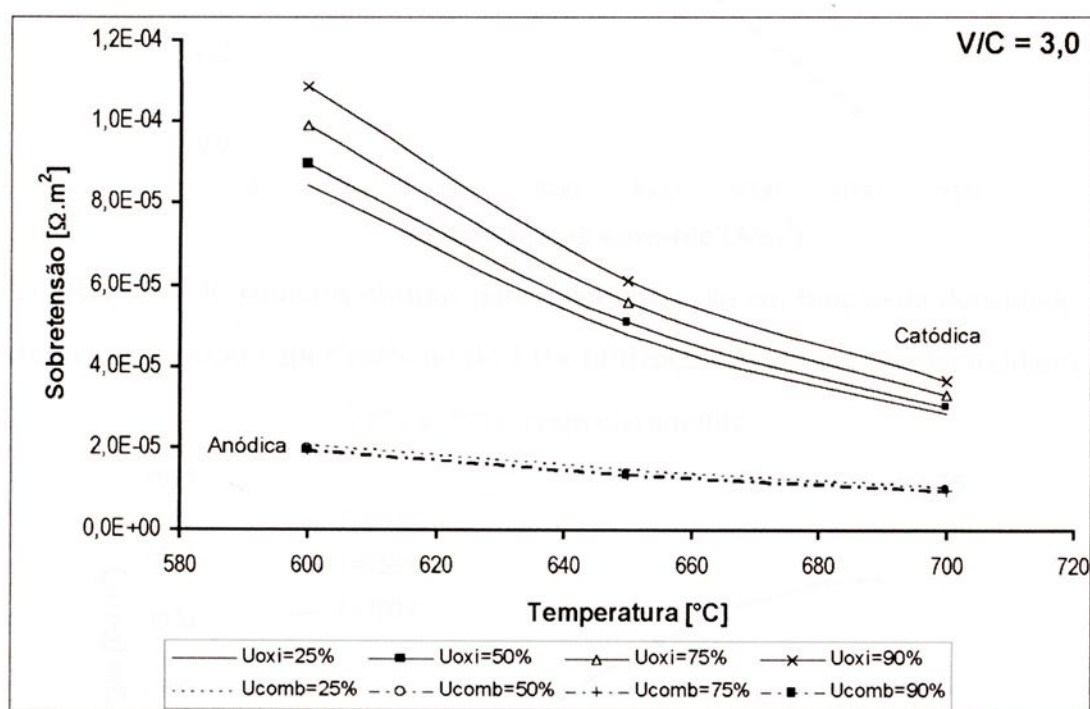


FIGURA 4.4 – Resultados obtidos para a influência da temperatura e composição do gás combustível na sobretensão em cada eletrodo para razão vapor/carbono de 3,0.

Assumindo razão vapor/carbono de 3,0 e utilização de combustível e oxidante de 75% e 50%, respectivamente, as Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 mostram, respectivamente, as curvas tensão em função da densidade de corrente, densidade de energia em função de densidade de corrente, calor gerado em função da densidade de corrente, densidade de energia em função do calor gerado, utilizando o gás natural como combustível.

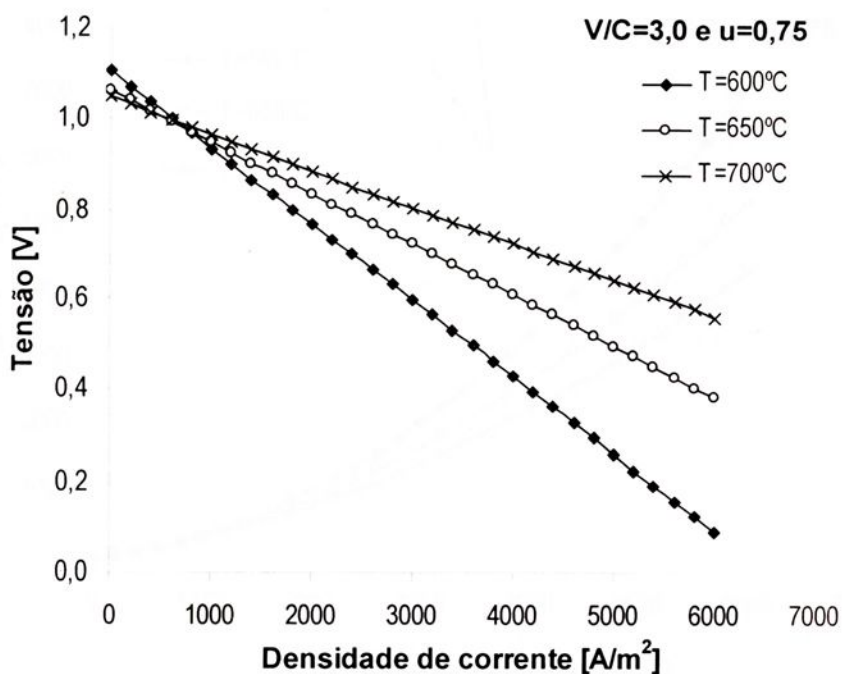


FIGURA 4.5 – Resultados obtidos para a curva tensão em função da densidade de corrente, para razão vapor/carbono de 3,0 e utilização de combustível e oxidante de 75% e 50%, respectivamente.

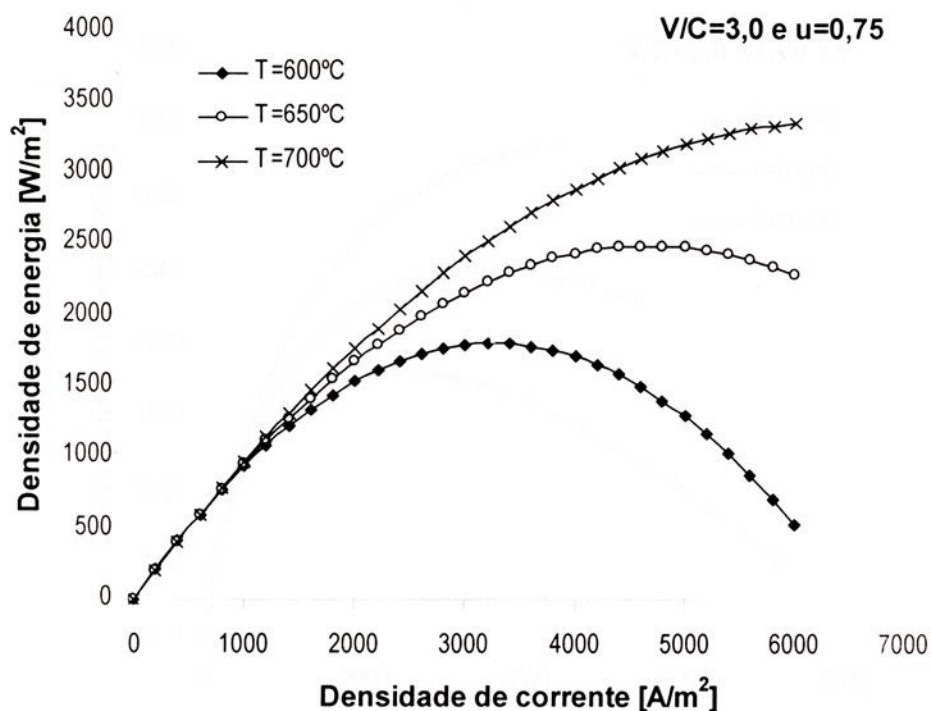


FIGURA 4.6 – Resultados obtidos para a curva densidade de energia em função da densidade de corrente, para razão vapor/carbono de 3,0 e utilização de combustível e oxidante de 75% e 50%, respectivamente.

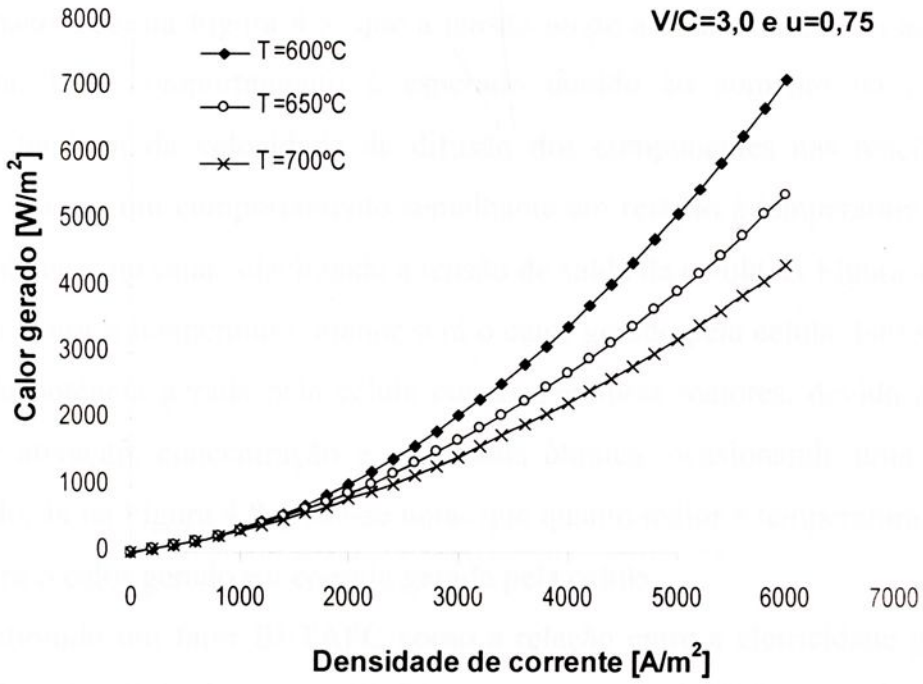


FIGURA 4.7 – Resultados obtidos para a curva calor gerado em função da densidade de corrente, para razão vapor/carbono de 3,0 e utilização de combustível e oxidante de 75% e 50%, respectivamente.

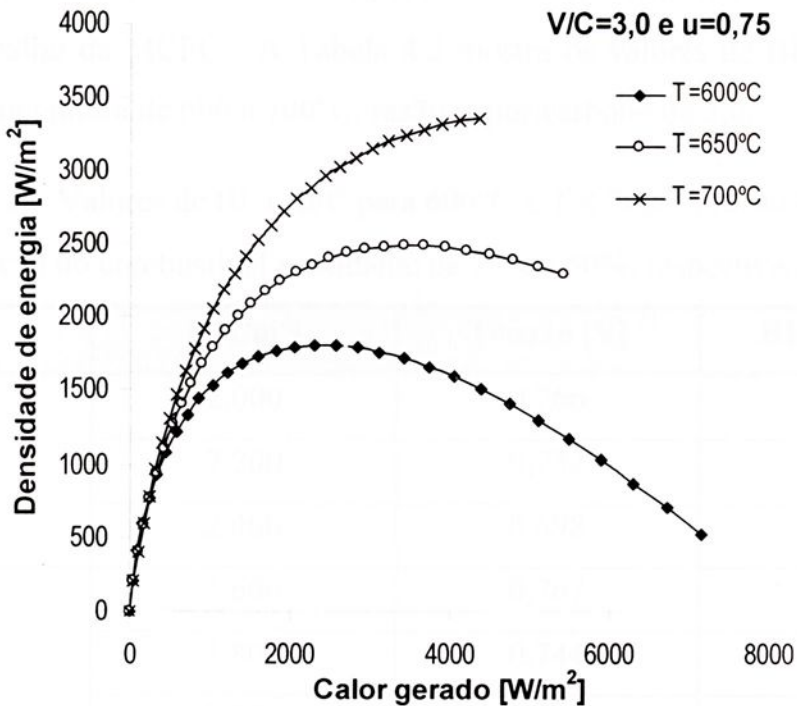


FIGURA 4.8 – Resultados obtidos para a curva densidade de energia em função do calor gerado, para razão vapor/carbono de 3,0 e utilização de combustível e oxidante de 75% e 50%, respectivamente.

Observa-se, na Figura 4.5, que a tensão tende a aumentar com o aumento da temperatura. Este comportamento é esperado devido ao aumento da energia de ativação e também da velocidade de difusão dos componentes nas reações. Já na Figura 4.6 nota-se um comportamento semelhante em relação à temperatura, devido à densidade de energia estar relacionada a tensão de saída da célula. A Figura 4.7 mostra que quanto maior a temperatura, menor será o calor gerado pela célula. Isto se deve ao aumento da potência gerada pela célula em temperaturas maiores, devido a menores perdas por ativação, concentração e por queda ôhmica, ocasionando uma queda no calor gerado. Já na Figura 4.8, pode-se notar que quanto maior a temperatura maior é a relação entre o calor gerado e a energia gerada pela célula.

Definindo um fator BETAFC como a relação entre a eletricidade gerada e o calor gerado pela célula de combustível tem-se que para a MCFC este valor fica entre 1.20 e 1.45, de acordo com Hirschenhofer *et al.* (1994) e Selman (1993). O intervalo calculado de valores de BETAFC se situa entre os valores de tensão de 0.75V e 0.70V, nas três temperaturas estudadas. Estes valores são os reportados na literatura como as tensões de trabalho da MCFC. A Tabela 4.2 mostra os valores de BETAFC para o intervalo de temperatura de 600 a 700°C, razão vapor/carbono de 3.0.

TABELA 4.2 – Valores de BETAFC para  $600^{\circ}\text{C} \leq T \leq 700^{\circ}\text{C}$ , razão V/C = 3,0 e utilização do combustível e oxidante de 75% e 50%, respectivamente.

T [°C]	$j$ [A/m <sup>2</sup> ]	Tensão [V]	BETAFC [-]
600	2.000	0,766	1.49
	2.200	0,732	1.34
	2.400	0,698	1.20
650	2.600	0,767	1.49
	2.800	0,744	1.38
	3.000	0,721	1.29
700	3.600	0,754	1.42
	3.800	0,738	1.35
	4.000	0,721	1.28

## 4.6 ESTUDO DE CASO

O estudo envolve o emprego de um sistema de cogeração utilizando uma célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor. Serão efetuadas comparações técnicas do emprego deste sistema de cogeração. Este estudo contempla a análise do sistema para uma microempresa do setor de eletro-eletrônicos.

### 4.6.1 As necessidades energéticas do estabelecimento

Para a análise proposta, adotou-se um prédio que possui uma área de 380 m<sup>2</sup> onde funciona uma microempresa do setor de eletro-eletrônicos, com as necessidades energéticas mostradas na Figura 4.9.

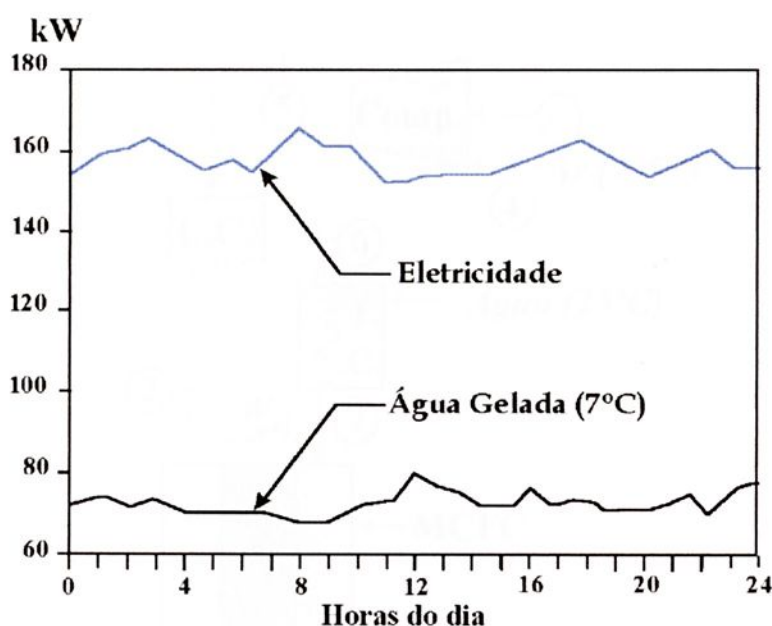


FIGURA 4.9 - Energia diária requerida [LEAL, 2000].

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.

#### 4.6.2 O sistema de cogeração proposto

A escolha de um ciclo de cogeração 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 cogeração 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 à produção requerida de frio (paridade térmica), ou seja, 76 kW. Desta forma, a potência frigorífica produzida será o produto principal da cogeração e a eletricidade, um subproduto. Os gases de exaustão do sistema são utilizados como fonte de energia para acionar o sistema de refrigeração por absorção. A Figura 4.10 mostra o sistema de cogeração proposto.

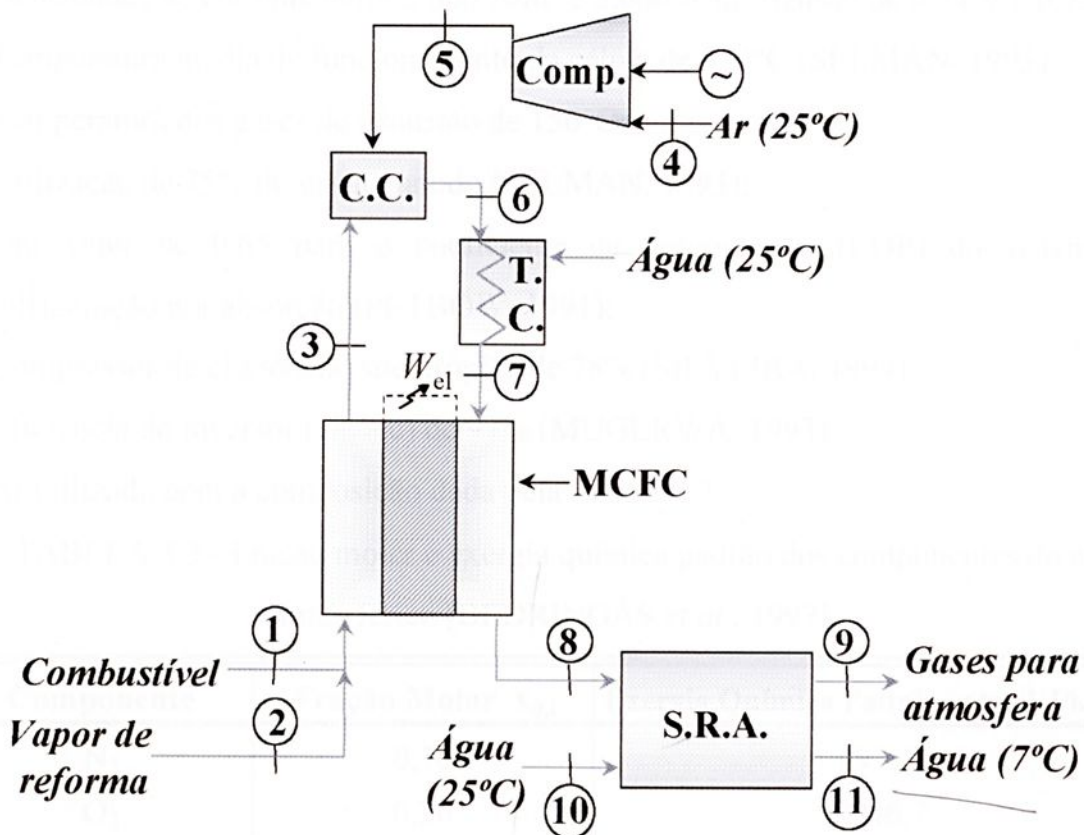


FIGURA 4.10 - Sistema de cogeração proposto [LEAL; SILVEIRA, 2002].

### 4.6.3 Análise energética e exérgica 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 4.10, foi realizada a partir das seguintes informações:

$$P_f = m_{10} (h_{10} - h_{11}) \quad (4.17)$$

Sabendo que a entalpia da água na entrada do sistema de refrigeração por absorção (SRA) é  $h_{10} = 104,9$  kJ/kg e que a entalpia de saída do SRA é  $h_{11} = 29,5$  kJ/kg, tem-se para a o fluxo mássico de água igual a 1,01 kg/s ( $P_f = 76,0$  kW).

Considerando:

- Gás natural e etanol como combustíveis (vide capítulo 2);
- Razão vapor/carbono de 3,0 (SELMAN, 1993);
- Densidades de corrente entre 2.800 A/m<sup>2</sup> e 3.000 A/m<sup>2</sup> (tensão de 0,74 V e 0,72 V);
- Temperatura média de funcionamento da célula de 650°C (SELMAN, 1993);
- Temperatura dos gases de exaustão de 150°C;
- Utilização de 75% do gás no anodo (SELMAN, 1993);
- Um valor de 0,65 para o coeficiente de desempenho (COP) do sistema de refrigeração por absorção (PETBOW, 1991);
- Compressor de eficiência isoentrópica de 78% (SILVEIRA, 1994);
- Eficiência do inversor (c.c/a.c) de 97% (MUGERWA, 1993);
- Ar utilizado com a composição dada pela Tabela 4.3.

TABELA 4.3 - Fração molar e exergia química padrão dos componentes do ar atmosférico [BEDRINGÅS *et al.*, 1997].

Componente	Fração Molar $x_{0,i}$	Exergia Química Padrão, $ex_i$ (kJ/kmol)
N <sub>2</sub>	0,76	691,1
O <sub>2</sub>	0,20	3.946,7
H <sub>2</sub> O	0,03	8.667,9
CO <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{-4}$	20.108,5
Ar	0,01	11.622,3

Tem-se que:

$$\text{COP} = \frac{P_f}{E_c} \quad (4.18)$$

$$E_c = m_8 (h_8 - h_9) \quad (4.19)$$

A determinação da entalpia do fluxo 8 e 9 da Figura 4.10 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:

- para gás natural:  $h_8 = 1.193,9$  kJ/kg e  $h_9 = 521,5$  kJ/kg;
- para etanol:  $h_8 = 1.163,9$  kJ/kg e  $h_9 = 507,7$  kJ/kg.

A partir das equação (4.19), pode-se calcular:

$$m_{8,\text{gás natural}} = 0,17 \text{ kg/s}$$

$$m_{8,\text{e tanol}} = 0,18 \text{ kg/s}$$

O trabalho realizado pelo compressor pode ser dado pela fórmula:

$$W_{\text{comp}} = m_{\text{ar}} (h_5 - h_4) \quad (4.20)$$

Outros parâmetros do sistema podem ser calculados como (LEAL., 2000):

$$E_{\text{comb}} = m_{\text{comb}} \text{PCI}_{\text{comb}} \quad (4.21)$$

$$\eta_{\text{GE}} = \frac{\text{Potência (a.c.)} + W_{\text{comp.}}}{E_{\text{comb}}} \quad (4.22)$$

$$\eta_{\text{GC}} = \frac{E_c}{E_{\text{comb}}} \quad (4.23)$$

$$\eta_{\text{GF}} = \frac{P_f}{E_{\text{comb}}} \quad (4.24)$$

$$\eta_{\text{Global(PF)}} = \frac{(E_p + P_f)}{E_{\text{comb}}} \quad (4.25)$$

$$\eta_{\text{Global(RC)}} = \frac{(E_p + E_c)}{E_{\text{comb}}} \quad (4.26)$$

A Tabela 4.4 mostra os fluxos mássicos e os valores de temperatura, entalpia e entropia em cada ponto da Figura 4.10, para o caso de gás natural como combustível e

a Tabela 4.5 mostra os fluxos mássicos e os valores de temperatura, entalpia e entropia em cada ponto da Figura 4.10, para o caso de etanol como combustível.

TABELA 4.4 - Propriedades termodinâmicas do sistema para gás natural como combustível.

Pontos	$m$ (kg/s)	T (°C)	$h$ (kJ/kg)	$s$ (kJ/kg.K)
1	0,005	530	3.101,6	13.3
2	0,018	530	3.552,0	8.9
3	0,074	650	2.312,4	15.2
4	0,151	25	307,7	6.8
5	0,151	260	623,4	7.4
6	0,226	971	1.599,2	9.1
7	0,226	650	1.143,1	8.7
8	0,174	650	1.193,9	9.1
9	0,174	150	521,5	8.1
10	1,008	25	104,9	0.4
11	1,008	7	29,5	0.1

TABELA 4.5 - Propriedades termodinâmicas do sistema para etanol como combustível.

Pontos	$m$ (kg/s)	T (°C)	$h$ (kJ/kg)	$s$ (kJ/kg.K)
1	0,010	530	2.233,5	18.6
2	0,025	530	3.552,0	8.9
3	0,072	650	2.253,0	14.6
4	0,155	25	307,7	6.8
5	0,155	260	623,4	7.4
6	0,227	1.065	1.698,2	9.1
7	0,227	650	1.120,0	8.6
8	0,178	650	1.163,9	8.9
9	0,178	150	502,1	8.0
10	1,008	25	104,9	0.4
11	1,008	7	29,5	0.1

A Tabela 4.6 mostra os resultados de desempenho energético do sistema, para a utilização de gás natural e etanol como combustíveis.

Os resultados de desempenho energético do sistema (Tabela 4.6) mostram que o etanol apresenta um desempenho semelhante ao do gás natural, apesar de ser usado em maior quantidade. No momento em que forem contabilizados os custos, esse fato pode ser de grande relevância para a determinação da viabilidade do sistema. Os resultados de desempenho energético do sistema podem também serem visualizados a partir do diagrama de Sankey. As Figuras 4.11 e 4.12 mostram os diagramas de Sankey dos sistemas de cogeração empregando uma célula de combustível do tipo carbonato fundido (MCFC), utilizando gás natural e etanol, respectivamente. Nota-se, a partir dessas figuras que as maiores perdas energéticas do sistema ocorre no sistema de refrigeração por absorção seguido da célula de combustível.

TABELA 4.6 - Resultados de desempenho energético do sistema.

Parâmetros		Valor (GN)	Valor (Etanol)
Potência Elétrica Fornecida [kW]	$E_p$	127.2	142.2
Energia Térmica Recuperada [kW]	$E_c$	116.9	116.9
Potência Frigorífica Fornecida [kW]	$P_f$	76.0	76.0
Energia do Combustível [kW]	$E_{comb}$	259.9	290.5
Eficiência de Produção de Eletricidade [%]	$\eta_{GE}$	48.9	48.9
Eficiência relacionada à energia térmica recuperada [%]	$\eta_{GC}$	45.0	40.2
Eficiência relacionada a produção de água gelada [%]	$\eta_{GF}$	29.2	26.2
Eficiência Global (relacionada à potência frigorífica) [%]	$\eta_{Global(PF)}$	78.2	75.1
Eficiência Global (relacionada à energia recuperada) [%]	$\eta_{Global(RC)}$	93.9	89.2

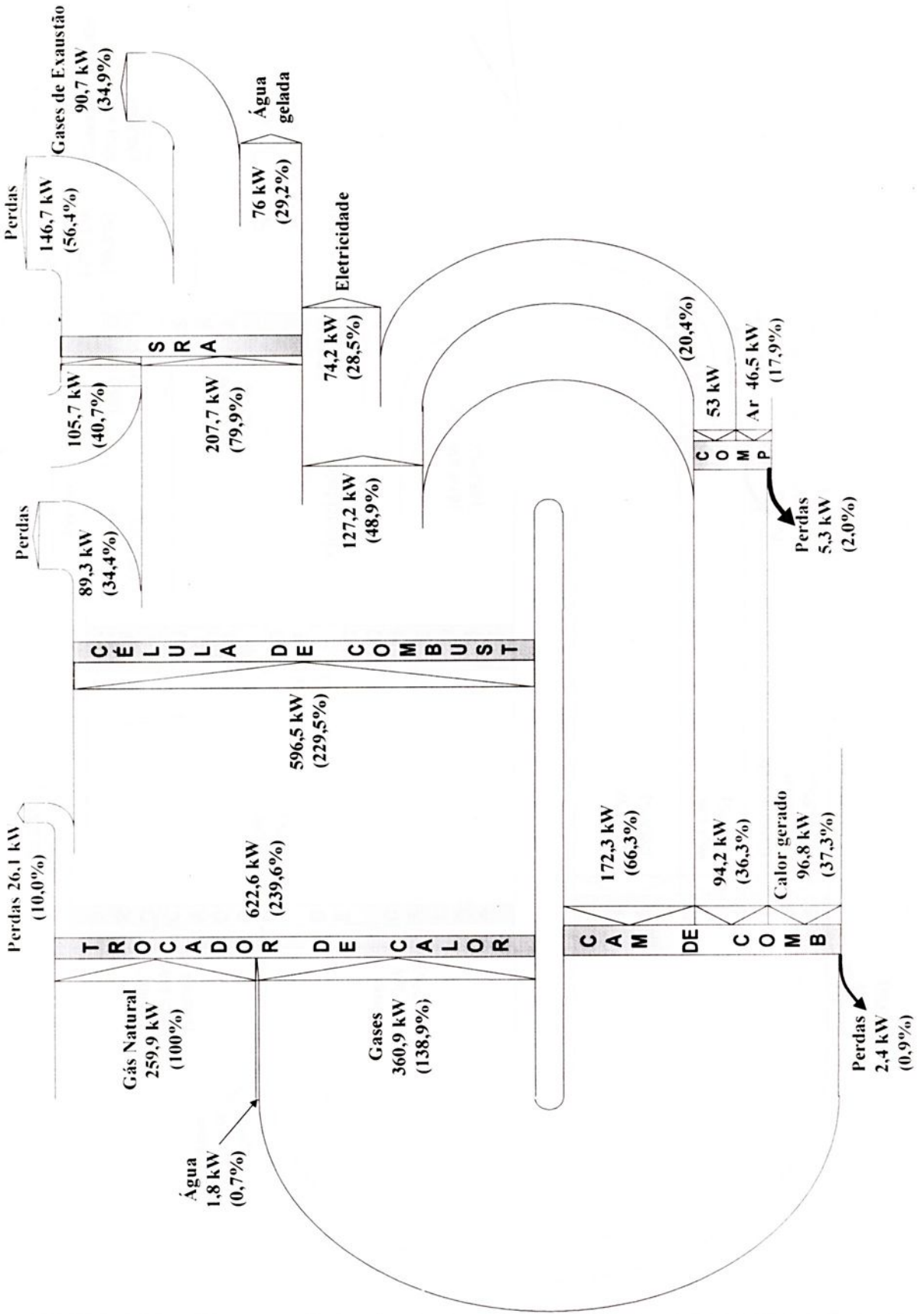


FIGURA 4.11 – Diagrama de Sankey para o sistema de cogeração empregando uma MCFC e utilizando gás natural como combustível.

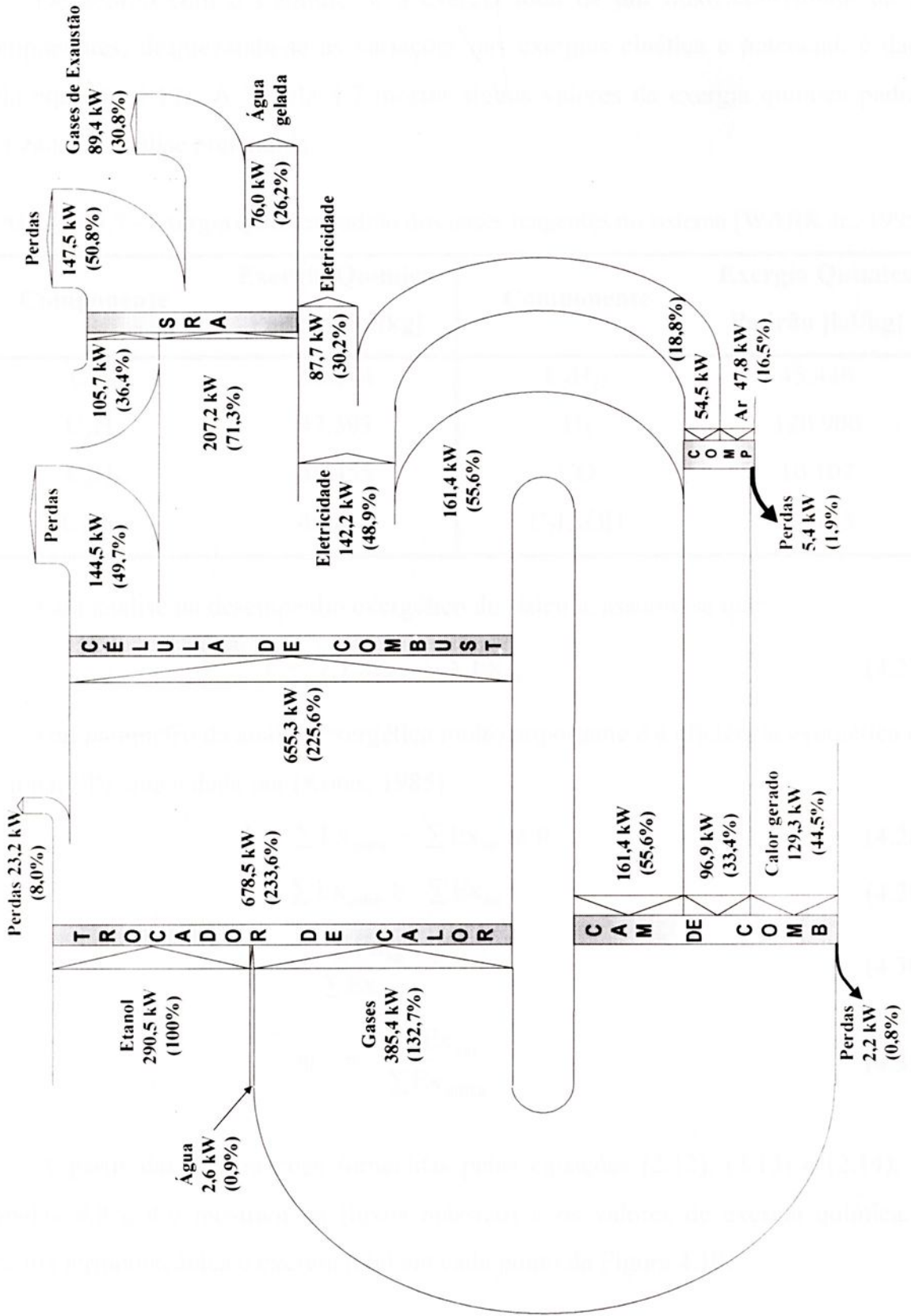


FIGURA 4.12 – Diagrama de Sankey para o sistema de cogeração empregando uma MCFC e utilizando etanol como combustível.

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 3.14. A Tabela 4.7 mostra alguns valores da exergia química padrão utilizada na análise pretendida.

TABELA 4.7 - Exergia química padrão dos gases reagentes no sistema [WARK Jr., 1995]

Componente	Exergia Química Padrão [kJ/kg]	Componente	Exergia Química Padrão [kJ/kg]
CH <sub>4</sub>	50.144	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	45.446
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	47.593	H <sub>2</sub>	120.900
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	46.455	CO	10.107
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	45.810	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	27.765

Para análise da desempenho exergetico do sistema, assume-se que:

$$I = \sum Ex_{entra} - \sum Ex_{sai} \quad (4.27)$$

Um parâmetro da análise exergetica muito importante é a eficiência exergetica ou racional ( $\Psi$ ), que é dada por (Kotas, 1985):

$$I = \sum Ex_{entra} - \sum Ex_{sai} \geq 0 \quad (4.28)$$

$$\sum Ex_{entra} \geq \sum Ex_{sai} \quad (4.29)$$

$$\frac{\sum Ex_{sai}}{\sum Ex_{entra}} \leq 1 \quad (4.30)$$

$$\Psi = \frac{\sum Ex_{sai}}{\sum Ex_{entra}} \quad (4.31)$$

A partir das informações fornecidas pelas equações (2.12), (2.13) e (2.14), as Tabelas 4.8 e 4.9 mostram os fluxos mássicos e os valores de exergia química, a exergia termomecânica e exergia total em cada ponto da Figura 4.10.

TABELA 4.8 - Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da Figura 4.10, para gás natural como combustível.

Pontos	$m$ (kg/s)	T (°C)	$ex_{TM}$ (kJ/kg)	$ex_{CH}$ (kJ/kg)	$Ex_{TOT}$ (kW)
1	0,005	530	1.610,0	48.988,1	268,3
2	0,017	530	900,1	0,0	15,8
3	0,074	650	769,1	9.567,9	770,0
4	0,151	25	0,0	61,2	9,3
5	0,151	260	136,0	61,2	29,8
6	0,225	971	704,9	113,4	184,7
7	0,225	650	375,2	113,4	110,3
8	0,174	650	388,0	100,0	84,9
9	0,174	150	28,0	100,0	22,3
10	1,008	25	0,0	0,0	0,0
11	1,008	7	2,5	0,0	2,5

TABELA 4.9 - Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da Figura 4.10, para etanol como combustível.

Pontos	$m$ (kg/s)	T (°C)	$ex_{TM}$ (kJ/kg)	$ex_{CH}$ (kJ/kg)	$Ex_{TOT}$ (kW)
1	0,010	530	1334,4	27765,2	290,5
2	0,025	530	900,1	0,0	22,1
3	0,072	650	492,7	10019,0	753,3
4	0,155	25	0,0	61,2	9,5
5	0,155	260	136,0	61,2	30,6
6	0,227	1065	792,4	111,1	205,0
7	0,227	650	367,8	111,1	108,7
8	0,178	650	378,6	99,1	85,0
9	0,178	150	29,4	99,1	22,9
10	1,008	25	0,0	0,0	0,0
11	1,008	7	2,5	0,0	2,5

A Tabela 4.10 indica os parâmetros de desempenho exergético de cada componente do sistema de cogeração proposto, quando utiliza-se gás natural como combustível e a Tabela 4.11 mostra esses parâmetros quando utiliza-se etanol como combustível.

TABELA 4.10 - Resultados de desempenho exergético de cada componente sistema e eficiência exergética global para gás natural como combustível.

Componente	$\sum Ex_{entra}$ [kW]	$\sum Ex_{sai}$ [kW]	I [kW]	$\psi$ [-]
Compressor	62,2	29,8	32,5	0,48
Câmara de combustão	799,9	184,7	615,2	0,23
S.R.A.	84,9	24,7	60,2	0,29
Trocador de calor	444,4	394,3	50,1	0,89
Célula de combustível	284,0	127,2	156,8	0,45 <sup>1</sup>
Sistema	269,2	129,7	-	0,48 <sup>2</sup>

Obs.:<sup>1</sup> Eficiência dada pela razão entre a potência elétrica e a exergia do combustível que entra somada à exergia do vapor.

<sup>2</sup> Razão entre a exergia dos produtos do sistema de cogeração (eletricidade e água gelada) pela exergia do combustível.

TABELA 4.11 - Resultados de desempenho exergético de cada componente sistema e eficiência exergética global para etanol como combustível.

Componente	$\sum Ex_{entra}$ [kW]	$\sum Ex_{sai}$ [kW]	I [kW]	$\psi$ [-]
Compressor	64,0	30,6	33,4	0,48
Câmara de Combustão	783,9	205,0	578,9	0,26
S.R.A.	85,0	25,4	59,7	0,30
Trocador de Calor	495,5	435,2	60,3	0,88
Célula de Combustível	326,6	142,2	184,4	0,44 <sup>1</sup>
Sistema	300,0	144,7	-	0,48 <sup>2</sup>

Obs.:<sup>1</sup> Eficiência dada pela razão entre a potência elétrica e a exergia do combustível que entra somada a exergia do vapor.

<sup>2</sup> Razão entre a exergia dos produtos do sistema de cogeração (eletricidade e água gelada) pela exergia do combustível.

Observa-se a partir das Tabelas 4.10 e 4.11 que é na câmara de combustão que ocorrem as maiores perdas exergéticas do sistema. Tal fato pode ser principalmente

elucidado quando observa-se o comportamento da temperatura em uma câmara de combustão. Um aumento repentino de temperatura leva à perdas exergéticas observadas nesse caso. Outro componente no qual observa-se as maiores perdas exergéticas, seguida da câmara de combustão, é o sistema de refrigeração por absorção. Neste caso, a complexidade dos processos que ocorrem dentro de um sistema de refrigeração por absorção (trabalhando principalmente com misturas de compostos químicos) é que leva a apresentar esse comportamento frente ao desempenho exergético.

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram os diagramas de Grassman dos sistemas de cogeração empregando uma célula de combustível do tipo carbonato fundido (MCFC), utilizando gás natural e etanol, respectivamente.

Os resultados das análises energética (Tabela 4.6 e Figuras 4.11 e 4.12) e exergética (Tabelas 4.10 e 4.11 e Figuras 4.13 e 4.14) do sistema de cogeração empregando uma célula de combustível mostram que o emprego dessa modalidade tecnológica de geração de energia é viável tecnicamente. As maiores perdas exergéticas do sistema ocorrem na câmara de combustão apesar dos gases já entrarem quentes (ou seja, a variação na temperatura de saída da câmara de combustão com a temperatura de entrada não é muito grande tal como uma câmara de combustão comum que admite o combustível à temperatura ambiente), seguida do sistema de refrigeração por absorção. A eficiência exergética da célula de combustível, como pode ser observado, está próxima ao valor encontrado de eficiência energética, devido a ser considerada apenas a produção de eletricidade como fluxo de exergia. O fato importante a ser observado é que o sistema que emprega etanol como combustível em comparação ao sistema que emprega gás natural mostrou ser uma alternativa viável para implantação em células a combustível. Aliado ao fato de se ter toda a logística do etanol já montada para o Brasil, tal configuração pode ter um futuro promissor.



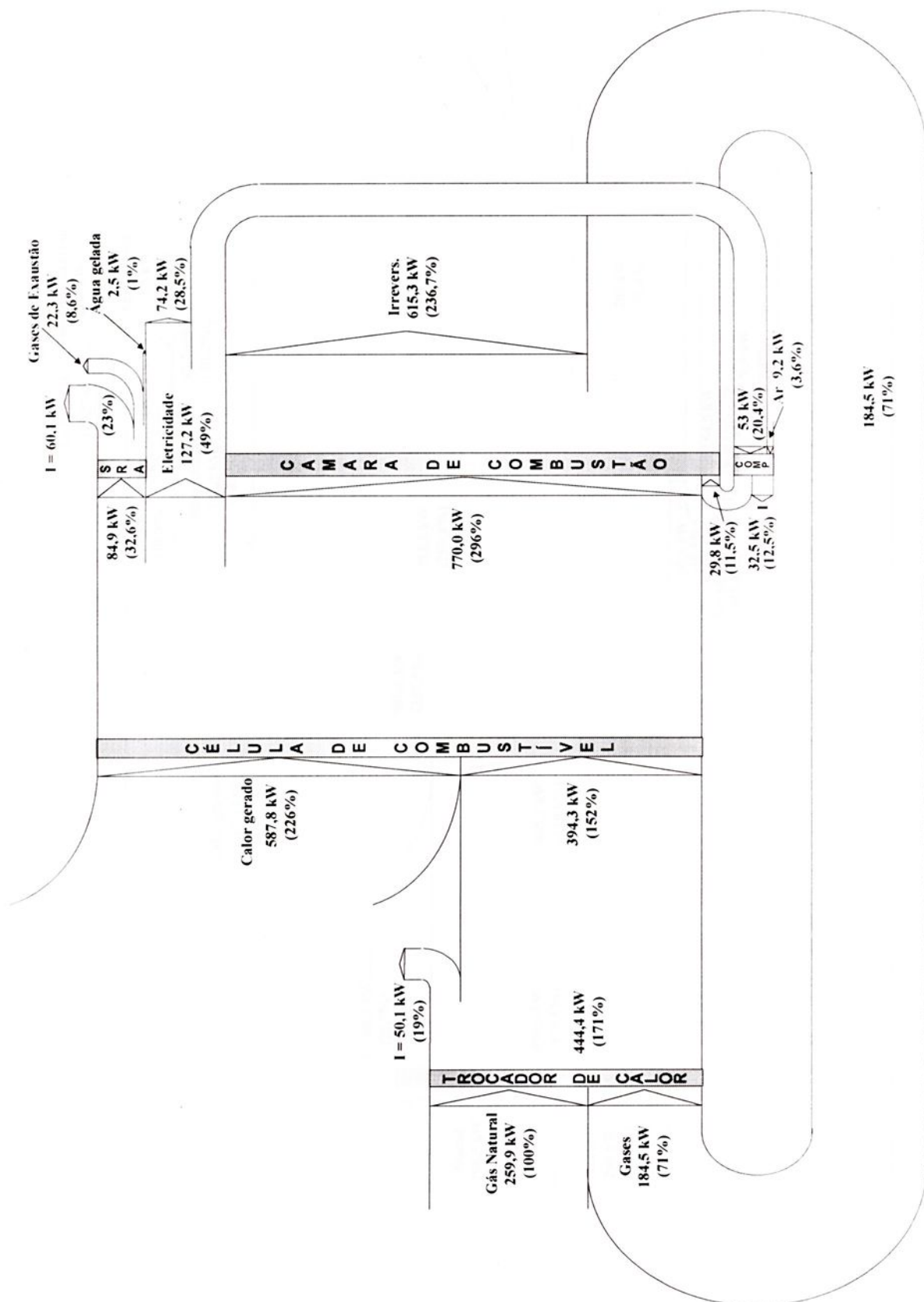


FIGURA 4.13 – Diagrama de Grassman para o sistema de cogeração empregando uma MCFC e utilizando gás natural como combustível.

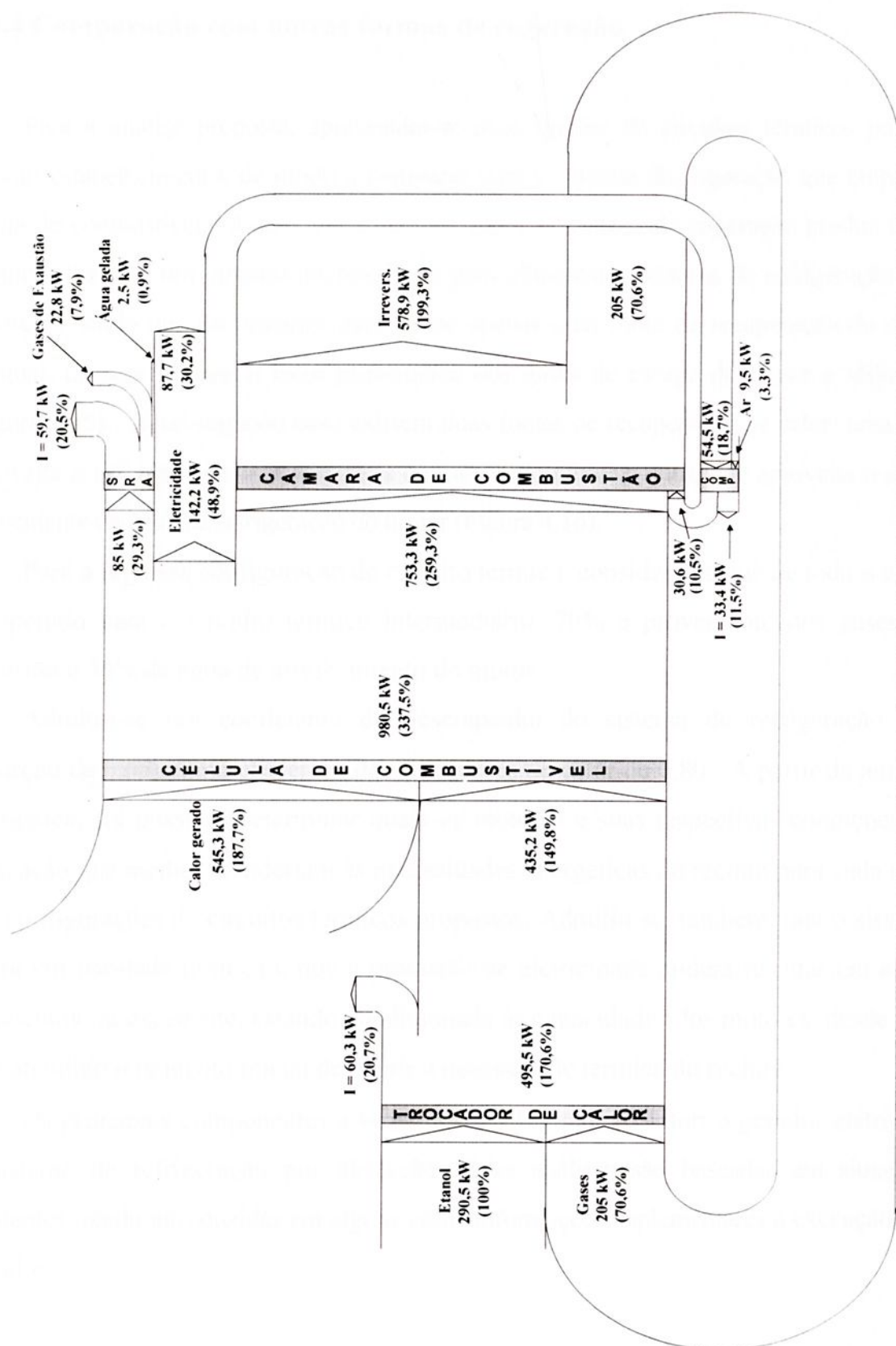


FIGURA 4.14 – Diagrama de Grassman para o sistema de cogeração empregando uma MCFC e utilizando etanol como combustível.

#### 4.6.4 Comparação com outras formas de cogeração

Para a análise proposta, apresentam-se duas opções de circuitos térmicos para o mesmo estabelecimento, de modo a comparar com o sistema de cogeração que emprega célula de combustível. Assim, em ambos os casos, o sistema de cogeração 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 4.15). 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 4.16).

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 arrefecimento do motor.

Admitiu-se um coeficiente de desempenho 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 às 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.



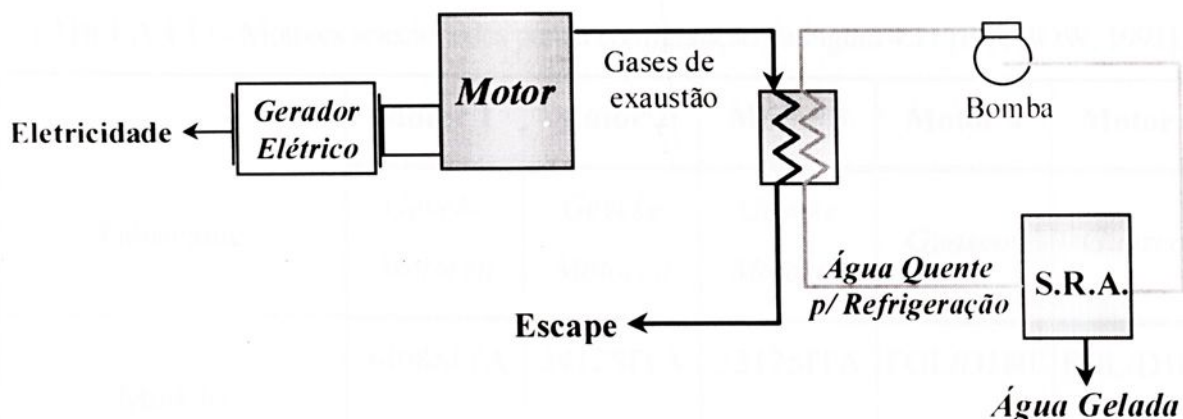


FIGURA 4.15 – Primeira configuração de circuito térmico utilizando motor de combustão interna [GOMES, 1998].

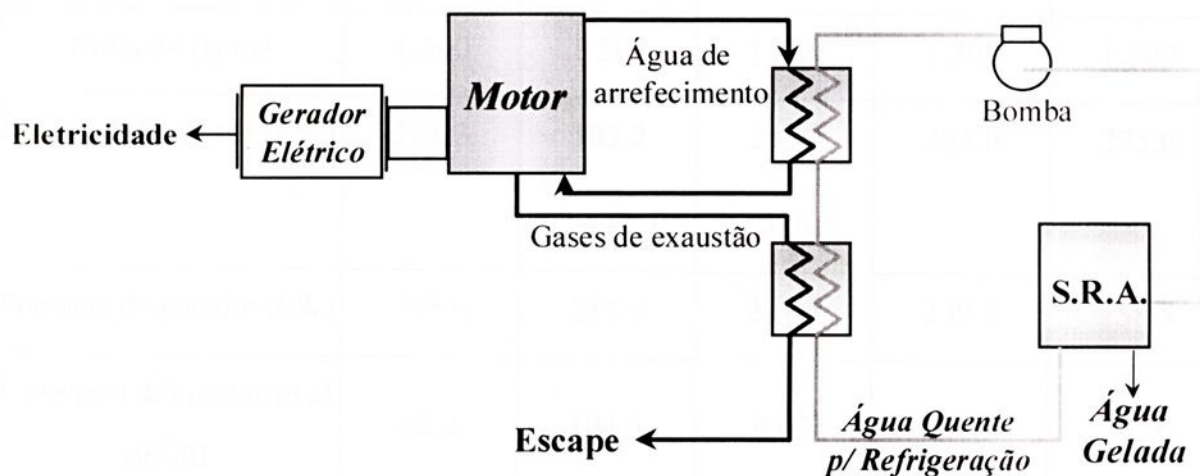


FIGURA 4.16 – Segunda configuração de circuito térmico utilizando motor de combustão interna [GOMES, 1998].

A análise energética do sistema foi realizada a partir das equações 4.18 e 4.21, incorporando a equação:

$$E_c = \eta_{TC} \cdot m \cdot C_{pG} \cdot \Delta T \quad (4.32)$$

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

As Tabelas 4.13 e 4.14 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 4.12 - Motores selecionados para a configuração da Figura 4.11 [PETBOW, 1991].

	<b>Motor 1</b>	<b>Motor 2</b>	<b>Motor 3</b>	<b>Motor 4</b>	<b>Motor 5</b>
Fabricante	<i>Geveke Motoren</i>	<i>Geveke Motoren</i>	<i>Geveke Motoren</i>	<i>Guascor</i>	<i>Guascor</i>
Modelo	3408SITA V8	3412SITA V12	3512SITA V12	FGL/D180/ 55 <sup>0</sup> (6L)	FGL/D180/ 30 <sup>0</sup> (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 (m <sup>3</sup> /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 %
Temperatura 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.

TABELA 4.13 - Motores selecionados para a configuração da Figura 4.12 [PETBOW, 1991].

	<b>Motor 1</b>	<b>Motor 2</b>	<b>Motor 3</b>
<i>Fabricante</i>	<i>Geveke motoren</i>	<i>Geveke motoren</i>	<i>Geveke motoren</i>
Modelo	3406SITA L6	3408SITA V8	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 <sup>3</sup> /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%
Temperatura 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 obtidos dos sistemas (sistema de cogeração empregando célula de combustível e motor de combustão interna) estão relacionados a produção de água gelada necessária ao estabelecimento. A Tabela 4.14 mostra uma comparação entre os sistemas, em relação aos resultados da análise energética.

TABELA 4.14 - Resultados obtidos das análises energéticas dos sistemas.

Sistema de cogeração	$\eta_{GE}$ [%]	$\eta_{GC}$ [%]	$\eta_{Global}$ [%]
Célula de combustível (GN)	49,0	29,2	78.2
Célula de combustível (Etanol)	49,0	26,2	75.1
Motor 1 (configuração 4.11)	32,9	24,9	57.8
Motor 2 (configuração 4.11)	31,0	26,5	57.5
Motor 3 (configuração 4.11)	30,1	25,8	55.9
Motor 4 (configuração 4.11)	31,0	25,0	56.0
Motor 5 (configuração 4.11)	31,0	25,1	56.1
Motor 1 (configuração 4.12)	32,9	24,6	57.5
Motor 2 (configuração 4.12)	31,0	26,5	57.5
Motor 3 (configuração 4.12)	28,8	27,8	56.6

Obs.:

*Configuração da Figura 4.12:*

Motor	Fabricante	Modelo
1	Geveke Motoren	3408SITA V8
2	Geveke Motoren	3412SITA V12
3	Geveke Motoren	3512SITA V12
4	Guascor	FGL/D180/550 (6L)
5	Guascor	FGL/D180/300 (6L)

*Configuração da Figura 4.13:*

Motor	Fabricante	Modelo
1	Geveke Motoren	3406SITA L6
2	Geveke Motoren	3408SITA V12
3	Geveke Motoren	3412SITA V12

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, além de apresentar a maior eficiência de geração de eletricidade, calor útil e por consequência, a maior eficiência global. Observa-se também que a célula não produz toda a quantidade de eletricidade necessária ao estabelecimento. Nesse caso, é preciso prover energia elétrica ao estabelecimento via rede.

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 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.



## CAPÍTULO 5 - CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

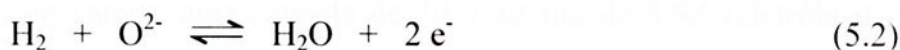
A célula de combustível do tipo óxido sólido (SOFC) está emergindo como uma tecnologia de potencial inovador para uma produção de eletricidade a partir de uma variedade de combustíveis. Este capítulo tem como principal objetivo apresentar os conceitos e cálculos referentes à célula de combustível do tipo óxido sólido (SOFC).

### 5.1 INTRODUÇÃO

O primeiro condutor do íon  $O^{2-}$  em estado sólido foi descrito por Nernst em 1899. Sua composição era  $(ZrO_2)_{0.85}(Y_2O_3)_{0.15}$ . Em 1937, Baur e Preis usaram esse material para construir a primeira SOFC. A célula possuía um anodo de carvão e um catodo de óxido de ferro, operava a  $1050^\circ C$  com hidrogênio e ar como reagentes, e produzia uma densidade de corrente de  $1 \text{ mA/cm}^2$  a  $650 \text{ mV}$ . Mais tarde, Weissbart e Ruka demonstraram a operação da SOFC empregando uma liga de zircônio e cálcio. Neste caso, os combustíveis utilizados foram tanto o hidrogênio como hidrocarbonetos (MURUGESAMOORTHI *et al.*, 1993).

A célula de combustível do tipo óxido sólido (SOFC) é uma célula construída a partir de materiais cerâmicos (óxidos de metal) e metais. Tais dispositivos compartilham a característica de eletrólito no estado sólido somente com um outro tipo de célula de combustível: a célula do tipo membrana de troca de próton (PEMFC). A construção do eletrólito no estado sólido oferece um aumento na confiança e durabilidade, menor corrosão e nenhuma necessidade de administração da evaporação de eletrólito ou circulação (SRINIVASAN *et al.*, 1993).

As principais reações eletroquímicas que ocorrem nos dispositivos, utilizando  $H_2$  e  $O_2$  como reagentes, no anodo, catodo e a reação global são, respectivamente (BARENDRECHT, 1993):



Monóxido de carbono e hidrocarbonetos tais como o metano podem ser usados como combustíveis em SOFC's. É também possível que a reação de simples troca água-gás envolvendo CO e a reforma a vapor do CH<sub>4</sub> ocorra em alta temperatura para produzir H<sub>2</sub> que será facilmente oxidado no anodo.

Os sistemas SOFC tem sido desenvolvidos em várias companhias e organizações com três tipos básicos de configuração: tubular, planar e monolítico (vide Figura 5.1). Os projetos de células tubulares estão mais próximos da comercialização e são produzidos pela *Siemens Westinghouse Electric Corporation*. A Tabela 5.1 mostra a evolução dos componentes das células tubulares. Os projetos de células planares e monolíticas estão em fase de demonstração. Comparado com as células tubulares, as células planares são mais simples de fabricar (MURUGESAMOORTHY *et al.*, 1993).

A alta temperatura de operação ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000^{\circ}\text{C}$ ) assegura uma adequada condutividade iônica e eletrônica de seus componentes e tem suas vantagens e desvantagens. As vantagens incluem o uso de calor para o processo de reforma dos combustíveis e também para a técnica de cogeração, além de uma menor sobretensão por ativação. As desvantagens incluem a necessidade de materiais mais caros de construção (MURUGESAMOORTHY *et al.*, 1993).

Existem duas configurações básicas que têm sido exploradas no desenvolvimento das células de combustível do tipo óxido sólido (SOFC), que são as células que possuem o eletrólito como suporte (daqui em diante chamadas de células suportadas no eletrólito) e as células que possuem os eletrodos como suporte (daqui em diante chamadas de células suportadas no anodo ou no catodo). No primeiro caso, o eletrólito é o componente de maior espessura com eletrodos finos depositados sobre ele, enquanto que no último caso, um dos dois eletrodos, catodo ou anodo, pode ser o componente de maior espessura e serve como suporte para a célula.

Em células suportadas no eletrólito a contribuição ôhmica é grande devido à alta resistividade do mesmo. Por esta razão, tais células estão sendo desenvolvidas para operarem a, aproximadamente,  $1000^{\circ}\text{C}$ , na qual a resistividade do eletrólito é baixa. Em células suportadas no catodo uma camada de 30 a 40  $\mu\text{m}$  de YSZ (eletrólito) é depositada. Similarmente, em células suportadas no anodo (Ni + YSZ), uma camada de YSZ do eletrólito de 10 a 20  $\mu\text{m}$  é depositada sobre este (VIRKAR *et al.*, 2000).

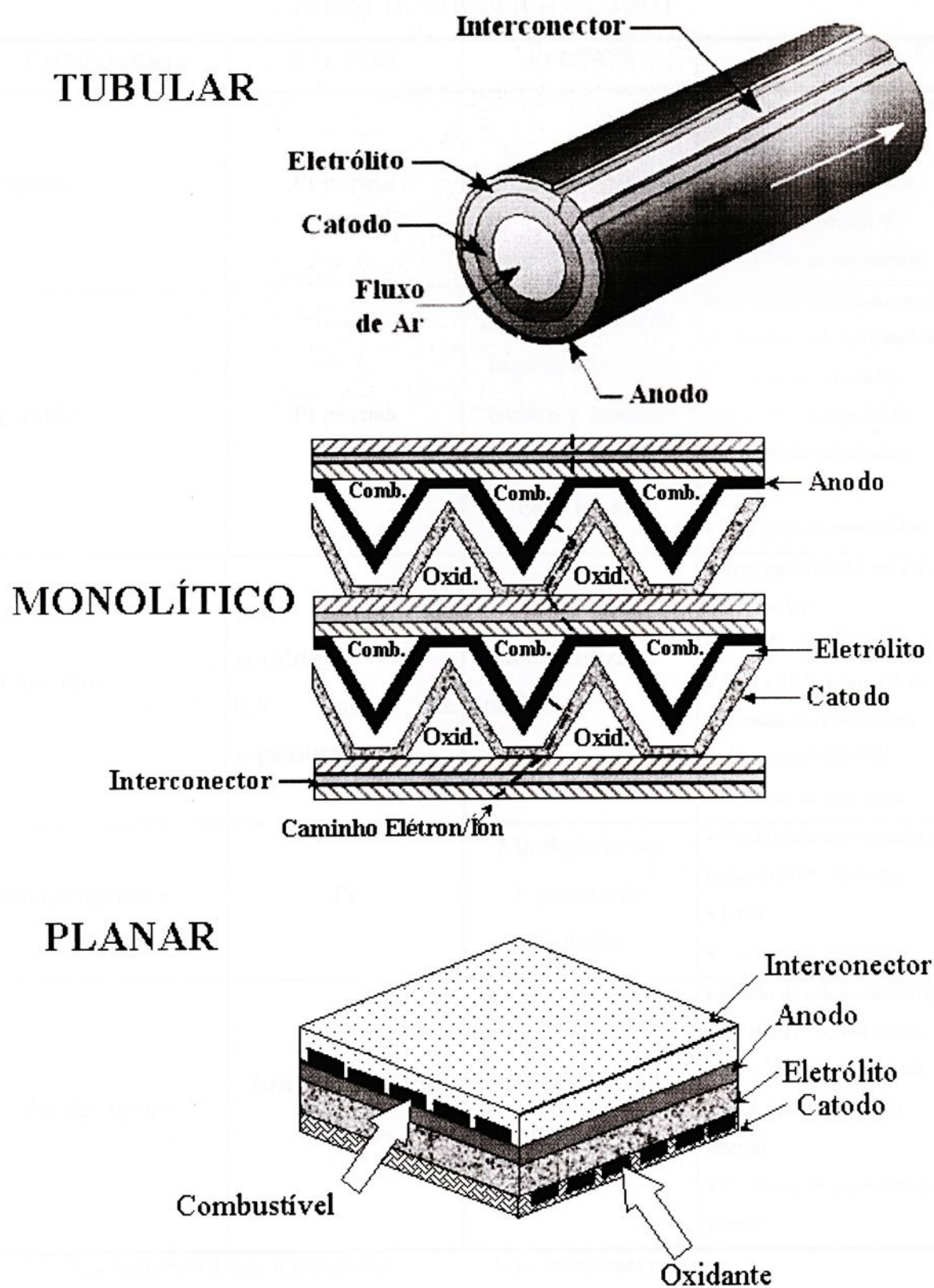


FIGURA 5.1 – Principais tipos de configuração da SOFC  
[SRINIVASAN *et al.*, 1993].

TABELA 5.1 – Evolução dos componentes das células tubulares SOFC  
[HIRSCHENHOFER *et al.*, 1993]

COMPONENTE	ATÉ 1965	ATÉ 1975	ATUALMENTE <sup>b</sup>
Anodo	Pt porosa	Cermet de Ni/ZrO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cermet de Ni / ZrO<sub>2</sub> (30% mol Ni);</li> <li>• ~ 150 µm de espessura;</li> <li>• 12,5 x 10<sup>-6</sup> cm/cm °C;</li> <li>• 20 a 40% de porosidade;</li> </ul>
Catodo	Pt porosa	ZrO <sub>2</sub> estabilizado impregnado com óxidos e coberto com SnO dopado com Im <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sr dopado com manganato de lantânio (10-15% mol Sr);</li> <li>• ~ 1 mm de espessura;</li> <li>• 12 x 10<sup>-6</sup> cm/cm °C de expansão da temperatura ambiente até 1000°C;</li> <li>• 20 a 40% de porosidade;</li> </ul>
Eletrólito	Ítrio estabilizado em ZrO <sub>2</sub> ; 0,5 mm de espessura	Ítrio estabilizado em ZrO <sub>2</sub> ;	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ítrio estabilizado em ZrO<sub>2</sub> (8% mol Y);</li> <li>• EVD <sup>d</sup></li> <li>• 10,5 x 10<sup>-6</sup> cm/cm °C de expansão da temperatura ambiente até 1000°C;</li> <li>• ~ 40 µm de espessura.</li> </ul>
Interconectores	Pt	Mn dopado em Cromato de Cobalto	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mg dopado em cromato de lantânio (10% mol Mg);</li> <li>• EVD</li> <li>• ~ 40 µm de espessura.</li> </ul>
Tubo de suporte <sup>c</sup>	Ítrio estabilizado em ZrO <sub>2</sub>	Ítrio estabilizado em ZrO <sub>2</sub> ;	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Óxido de cálcio estabilizado em ZrO<sub>2</sub> (15% mol CaO);</li> <li>• 34 – 35% de porosidade</li> <li>• 12,8 mm de diâmetro interno</li> <li>• 1 – 2 mm de espessura da parede.</li> </ul>

<sup>b</sup> Especificações para SOFC da Westinghouse

<sup>c</sup> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estabilizada em ZrO<sub>2</sub>

<sup>d</sup> EVD = Deposição eletroquímica a vapor

<sup>e</sup> O tubo de suporte tem sido recentemente eliminado no projeto da célula tubular da Westinghouse. O catodo é extrudado e com isso torna-se mais espesso do que antes para compensar a eliminação do tubo de suporte.

## 5.2 A MATRIZ ELETROLÍTICA E OS INTERCONNECTORES

De acordo com Murugesamoorthi (1993), os materiais candidatos a eletrólito para uma SOFC devem possuir as seguintes características: alta condutividade do íon  $O^{2-}$  e condutividade eletrônica mínima; boa estabilidade química em relação a eletrodos e/ou substratos; alta densidade para evitar o cruzamento de combustível de/para o catodo; alta estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras; compatibilidade de expansão térmica com os outros componentes da célula.

A SOFC mais desenvolvida é baseada em óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) dopado com 8-12% molar de óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ). Esta liga é melhor conhecida como liga estabilizada de Ítria-Zircônia (YSZ).

O número de transporte do íon  $O^{2-}$  para uma estrutura de YSZ com 12% de ítria, é próximo a unidade e é altamente estável em meios oxidantes e redutores. Amostras de YSZ com densidades maiores que 92-93% da densidade teórica, tem uma permeabilidade a hidrogênio menor que  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  (MURUGESAMOORTHI *et al.*, 1993).

Eletrólitos de zircônia são estabilizados na estrutura de fluorita, que é responsável pela condutividade do íon  $O^{2-}$  pela adição de cátions trivalentes estáveis, tais como o  $Y^{+3}$ . A condução do íon óxido ocorre nos locais vagos de oxigênio de uma estrutura octaédrica, como mostrado na Figura 5.2. O eletrólito possui uma concentração de vacâncias de ânions proporcional a concentração dos dopantes, produzindo uma condutividade iônica razoavelmente alta a altas temperaturas.

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-zircônia 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).

Materiais tais como o  $Bi_2O_3$  e  $CeO_2$  dopado apresentam condutividades iônicas maiores que o YSZ; entretanto eles são mais suscetíveis a redução no anodo. Compostos tais como o titanato natural de cálcio (chamados perovskitas), similares aos usados nos catodos, têm sido investigados como eletrólitos sólidos para a operação em temperaturas intermediárias.

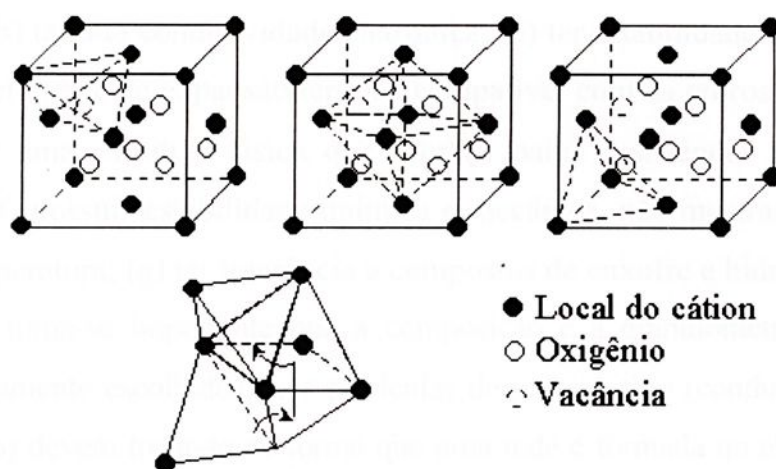


FIGURA 5.2 – Caminho de condução do íon  $O^{2-}$  através do eletrólito YSZ, entre os locais vagos na estrutura octaédrica (MURUGESAMOORTHI *et al.*, 1993).

As características desejáveis para a escolha dos interconectores (elementos que fazem conexão eletrônica entre duas células adjacentes) são: (i) alta condutividade eletrônica e baixa iônica; (ii) estabilidade química em meios oxidantes e redutores; (iii) estabilidade mecânica e (iv) compatibilidade de expansão térmica com os outros componentes da célula.

Entre os metais, a escolha fica entre os metais nobres e algumas ligas de níquel. Porém, o custo dos metais nobres é muito alto e materiais metálicos possuem coeficientes de expansão térmica diferentes do que os dos componentes da célula. O material usado para os interconectores é o cromato de lantânio ( $LaCrO_3$ ) dopado com Mg, Ca ou Sr. Como os óxidos de cromo, este material possui problemas de sinterização, que dificulta o preparo do material de alta densidade (ELANGO VAN *et al.*, 1998).

### 5.3 OS ELETRODOS DA SOFC

De acordo com Murugesamoorthi *et al.* (1993), a alta temperatura de operação limita a escolha de materiais para os eletrodos da SOFC. As principais características do material para o catodo são: (a) ter alta atividade eletrocatalítica para a reação de redução do oxigênio; (b) ser estável em meios eletroquímicos e térmicos o qual será submetido, e (c) servir como coletor de corrente. Já para os materiais utilizados no anodo, as principais funções são: (a) possuir atividade catalítica efetiva para a reação

de oxidação; (b) ter alta condutividade eletrônica; (c) ter estabilidade em meio redutor; (d) possuir coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes da célula; (e) ter uma estrutura física que ofereça baixa resistência ao transporte de combustível; (f) possuir estabilidade química e mecânica, não mostrando mudança de fase a alta temperatura; (g) ter tolerância a compostos de enxofre e hidrocarbonetos.

Portanto, torna-se importante que a composição e a granulometria dos eletrodos sejam adequadamente escolhidos. As partículas de mesmo tipo (condutor eletrônico ou condutor iônico) devem tocar-se de forma que uma rede é formada no eletrodo. Esta é a condição sob a qual uma boa condutividade é atingida. Além disso, um contato adequado entre as partículas de tipos diferentes assegura que uma grande área ativa seja formada.

Os modelos aplicados aos eletrodos da SOFC são modelos que consideram o agrupamento das partículas (forma do agrupamento, tamanho das partículas, entre outros) dos condutores iônico e eletrônico. Em seu trabalho, Sunde (1996) mostra os efeitos da resistência ôhmica em eletrodos compostos porosos, considerando que as partículas dos condutores são praticamente de mesmo tamanho. Já o trabalho de Costamagna *et al.* (1998) considera o tamanho das partículas de condutor iônico maiores que as partículas de condutor eletrônico.

## 5.4 ANÁLISE DE DESEMPENHO

A análise de desempenho que será apresentada considera os efeitos das principais formas de polarização na SOFC, bem como a produção de energia. Uma vez que o desempenho do dispositivo depende da temperatura e composição do combustível e oxidante, os estados termodinâmicos devem ser determinados na entrada e saída de cada fluxo na célula. Além disso, a configuração da célula influencia de maneira significativa. Como mencionado anteriormente existem dois tipos de configurações básicas para uma SOFC: a célula suportada no eletrólito e a célula suportada no eletrodo. A Tabela 5.2 mostra as características físicas das células SOFC, de acordo com informações apresentadas por fornecedores e pesquisadores do dispositivo (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994; CHAN *et al.*, 2001; VIRKAR *et al.*, 2000). Estas informações serão utilizadas nos cálculos das perdas por polarização apresentados.

TABELA 5.2 – Características dos componentes da SOFC [HIRSCHENHOFER *et al.*, 1994; CHAN *et al.*, 2001; VIRKAR *et al.*, 2000].

	Anodo	Eletrólito	Catodo	Interconector
<i>Material usado</i>	Ni/YSZ	YSZ	LSM/YSZ	Mg/LaCrO <sub>3</sub>
<b>Espessuras</b>				
Suportada no anodo	7,5.10 <sup>-4</sup> m	4,0.10 <sup>-5</sup> m	5,0.10 <sup>-5</sup> m	1.0.10 <sup>-4</sup> m
Suportada no catodo	1,5.10 <sup>-4</sup> m	4,0.10 <sup>-5</sup> m	2,0.10 <sup>-3</sup> m	1.0.10 <sup>-4</sup> m
Suportada no eletrólito	1,5.10 <sup>-4</sup> m	1,0.10 <sup>-4</sup> m	5,0.10 <sup>-5</sup> m	1.0.10 <sup>-4</sup> m

#### 5.4.1 Polarização por ativação

O papel dos eletrodos compostos, tanto daqueles que são uma mistura de um condutor iônico e um condutor eletrônico como daqueles formados por uma mistura iônica/eletronicamente condutora (MIEC), sobre a cinética do eletrodo tem sido examinado por vários pesquisadores (KENJO *et al.*, 1991; KENJO & NISHIYA, 1992; DENG *et al.*, 1995; TANNER *et al.*, 1997). A razão para o uso dos dois tipos de eletrodos é que a associação dos materiais fornece uma maior zona de reação na interface eletrodo/eletrólito, diminuindo assim a contribuição das perdas por polarização.

No caso da SOFC, a análise da polarização por ativação pode ser aplicada ao anodo (Ni + YSZ) e ao catodo (LSM + YSZ). Para evitar a ambigüidade dos modelos simplificados, apresentados por vários pesquisadores do dispositivo, tais como a equação de Tafel (aplicável para valores de sobretensão maiores que 0,28 V) ou a relação linear tensão-corrente (aplicável para valores de sobretensão menores que 0,1 V), a equação de Butler-Volmer (equação 2.23) foi usada. Considerando o coeficiente de transferência de carga,  $\Psi$ , igual a 0,5, pode-se escrever:

$$j = 2j_0 \sinh\left(\frac{n_e F_n \alpha_{\text{ativ}}}{2\bar{R}_g T}\right) \quad (5.4)$$

Ou:

$$\alpha_{\text{ativ}} = \frac{2\bar{R}_g T}{n_e F_n} \sinh^{-1}\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (5.5)$$

Sendo:  $j_0$  a densidade de corrente de intercâmbio, que é função da temperatura de operação da célula e está relacionada à resistência de transferência de carga ( $r_{tc}$ ) por (VIRKAR *et al.* 2000, CHAN *et al.* 2001):

$$j_0 = \frac{\bar{R}_g T}{n_e F_n r_{tc}} \quad (5.6)$$

$r_{tc}$  pode ser obtida experimentalmente ou calculada a partir de modelos apresentados na literatura. Costamagna *et al.* (1998) mostra o cálculo da resistência a partir da soma de duas outras parcelas: a resistência do condutor iônico e a resistência do condutor eletrônico. Já Virkar *et al.* (2000) e Tanner *et al.* (1997) mostram o cálculo da resistência a partir das propriedades físicas e eletroquímicas dos materiais que compõe o eletrodo da SOFC.

Com base nestas aproximações, a Figura 5.3 mostra os resultados obtidos de densidade de corrente de intercâmbio em função da temperatura, para o caso da SOFC. Observa-se nesta figura que a densidade de corrente de intercâmbio aumenta com o aumento da temperatura. Além disso, este aumento com a temperatura tem comportamento exponencial evidenciando que a densidade de corrente de intercâmbio pode ser calculada a partir de:

$$j_0 = A e^{B/T} \quad (5.7)$$

Sendo A e B constantes intrínsecas ao eletrocatalisador empregado e a reação química. Esta relação está de acordo com as leis da cinética química no eletrodo.

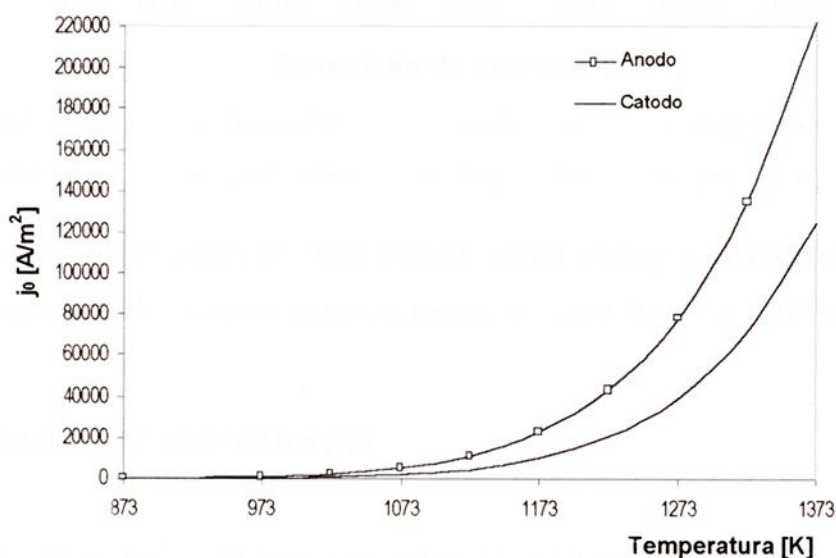


FIGURA 5.3 – Resultados obtidos de densidade de corrente de intercâmbio em função da temperatura.

A Figura 5.4 mostra os resultados obtidos para a curva sobretensão por ativação em função da densidade de corrente para temperaturas que variam de 800°C a 1100°C (intervalo de temperatura de operação da SOFC). Observa-se, a partir da Figura 5.4, que quanto maior a temperatura menor será a sobretensão por ativação. Nota-se também que a sobretensão por ativação é mais significativa para o catodo do que para o anodo. Utilizando a densidade de corrente de 2.500 A/m<sup>2</sup>, observa-se que o valor de sobretensão calculado na temperatura de 1173 K é, aproximadamente, 25% do valor de sobretensão calculado na temperatura de 1073 K e que para as temperaturas de 1273 K e 1073 K é, aproximadamente, 8%.

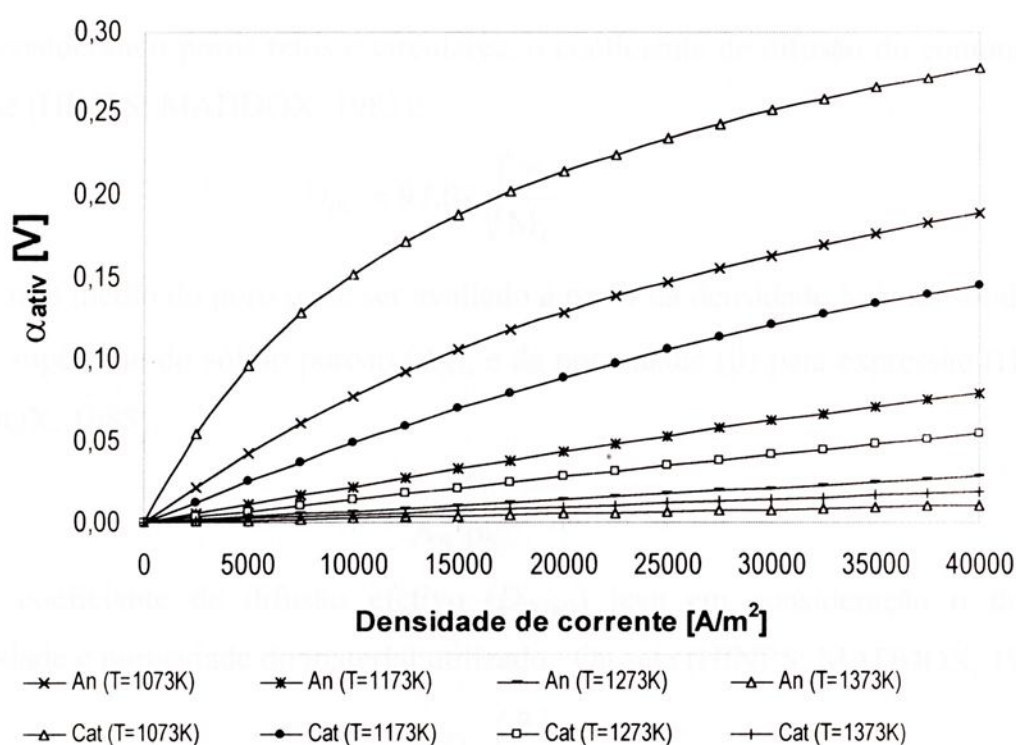


FIGURA 5.4 – Resultados obtidos para a curva sobretensão por ativação em função da densidade de corrente para temperaturas entre 800°C e 1100°C.

#### 5.4.2 Polarização por concentração

A análise da polarização por concentração em uma SOFC deve começar pela análise do transporte de gases, através dos eletrodos porosos, pelo processo de difusão dos gases nos poros. Normalmente, o processo de difusão de gases em materiais

porosos pode ser descrito por dois tipos de processo de difusão: a difusão ordinária e a difusão de Knudsen. A difusão ordinária ocorre quando o diâmetro do poro do material é grande em relação ao caminho livre médio das moléculas de gás no eletrodo. Já a difusão de Knudsen ocorre quando o diâmetro do poro do material é pequeno em relação ao caminho livre médio das moléculas de gás no eletrodo.

O coeficiente de difusão de Knudsen pode ser determinado usando a teoria cinética dos gases, relacionando o diâmetro do poro com o caminho livre médio das moléculas. Ou seja (HINES; MADDOX, 1985):

$$D_K = \frac{v\bar{r}}{6} \quad (5.8)$$

Considerando poros retos e circulares, o coeficiente de difusão do componente  $i$  torna-se (HINES; MADDOX, 1985):

$$D_{iK} = 97,0\bar{r} \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (5.9)$$

O raio médio do poro pode ser avaliado a partir da densidade *bulk* do sólido ( $\rho_S$ ), área da superfície do sólido poroso ( $A_S$ ), e da porosidade ( $\beta$ ) pela expressão (HINES; MADDOX, 1985):

$$\bar{r} = \frac{2\beta}{A_S \rho_S} \quad (5.10)$$

O coeficiente de difusão efetivo ( $D_{iK(ef)}$ ) leva em consideração o fator de tortuosidade e porosidade do material utilizado. Ou seja (HINES; MADDOX, 1985):

$$D_{iK(ef)} = D_{iK} \left( \frac{\beta}{\tau} \right) \quad (5.11)$$

Usando a teoria de predição de Chapman-Enskog, o coeficiente de difusão ordinário binário na fase gasosa, de dois gases A e B ( $D_{AB}$ ), pode ser calculado como (GEANKOPLIS, 1972):

$$D_{AB} = 0.0018583 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{p\sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}} \quad (5.12)$$

A Tabela 5.3 mostra valores do coeficiente de difusão ordinária binária a 1 atm para determinadas mistura binária de gases. Destaca-se a importância da equação (5.12), que relaciona o coeficiente de difusão binária as variações na temperatura e pressão.

Semelhante à difusão de Knudsen, o coeficiente efetivo de difusão para difusão ordinária pode ser descrito pela seguinte equação (CHAN *et al.*, 2001):

$$D_{AB(ef)} = D_{AB} \left( \frac{\beta}{\tau} \right) \quad (5.13)$$

Considerando que a difusão ordinária e a difusão de Knudsen ocorram simultaneamente, o coeficiente de difusão efetivo pode ser escrito como:

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{AB(ef)}} + \frac{1}{D_{iK(ef)}} \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{D_i} = \frac{\tau}{\beta} \left( \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{iK}} \right) \quad (5.15)$$

TABELA 5.3 – Coeficientes de difusão ordinária binária a 1 atm [INCROPERA; DEWITT, 1998]

Substância A	Substância B	T (K)	$D_{AB}$ (m <sup>2</sup> /s)
NH <sub>3</sub>	Ar	298	0.28.10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> O	Ar	298	0.26.10 <sup>-4</sup>
CO <sub>2</sub>	Ar	298	0.16.10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub>	Ar	298	0.41.10 <sup>-4</sup>
O <sub>2</sub>	Ar	298	0.21.10 <sup>-4</sup>
Acetona	Ar	273	0.11.10 <sup>-4</sup>
Benzeno	Ar	298	0.88.10 <sup>-5</sup>
Naftaleno	Ar	300	0.62.10 <sup>-5</sup>
Ar	N <sub>2</sub>	293	0.19.10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	273	0.70.10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	273	0.68.10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	273	0.55.10 <sup>-4</sup>
CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	293	0.16.10 <sup>-4</sup>
CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	273	0.14.10 <sup>-4</sup>
O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	273	0.18.10 <sup>-4</sup>

As equações básicas que descrevem um transporte isotérmico de espécies gasosas pelos eletrodos porosos para uma mistura de dois gases, A e B, é dado por (VIRKAR *et al.*, 2000):

$$N_A = -D_A \nabla C_A + x_A \delta_A N - x_A \gamma_A \left( \frac{C B_0}{\mu} \right) \nabla P \quad (5.16)$$

$$N_B = -D_B \nabla C_B + x_B \delta_B N - x_B \gamma_B \left( \frac{C B_0}{\mu} \right) \nabla P \quad (5.17)$$

$B_0$  é a permeabilidade através do eletrodo poroso,  $\mu$  é a viscosidade,  $P$  é a pressão total,  $x_A$  e  $x_B$  são as frações molares das espécies A e B,  $N_A$ ,  $N_B$  e  $N$  são os fluxos das espécies A, B e total (respectivamente),  $C_A$ ,  $C_B$  e  $C$  ( $C = C_A + C_B$ ) são as concentrações das espécies A, B e total (respectivamente).  $D_A$  e  $D_B$  podem ser calculados a partir da combinação das equações (5.9), (5.11), (5.12), (5.14), (5.15).  $\delta_A$ ,  $\gamma_A$ ,  $\delta_B$ ,  $\gamma_B$  são calculados a partir de (CHAN *et al.*, 2001):

$$\delta_A = \frac{D_{AK(ef)}}{D_{AK(ef)} + D_{AB(ef)}} \quad (5.18)$$

$$\gamma_A = \frac{D_{B(ef)}}{D_{AK(ef)} + D_{AB(ef)}} \quad (5.19)$$

$$\delta_B = \frac{D_{BK(ef)}}{D_{BK(ef)} + D_{AB(ef)}} \quad (5.20)$$

$$\gamma_B = \frac{D_{AB(ef)}}{D_{BK(ef)} + D_{AB(ef)}} \quad (5.21)$$

No anodo, as espécies gasosas principais são  $H_2$  e  $H_2O$ , e no catodo elas são  $O_2$  e  $N_2$ . Para o catodo, o  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusão binário para uma mistura de oxigênio e nitrogênio ( $D_{O_2-N_2}$ ). Para o anodo, o coeficiente de difusão binário será para o hidrogênio e água ( $D_{H_2-H_2O}$ ).

A polarização por concentração pode ser calculada a partir da equação (3.23). Considerando que todos os gases são ideais, a equação (3.23) pode ser rearranjada como:

$$\alpha_{conc} = \frac{\bar{R}_g T}{n_e F_n} \ln \left( \frac{\sum_{i=1}^m p_i}{\sum_{i=1}^m p_i^0} \right) \quad (5.22)$$

sendo:  $p_i$  a pressão parcial do componente  $i$  próxima aos locais de reação.

### 5.4.2.1 Polarização por concentração no anodo

No anodo, a reação química ocorre no final do processo de difusão. As relações de fluxo em estado permanente e considerando difusão contra-corrente equimolar, são determinadas pela estequiometria da reação. Logo (CHAN *et al.*, 2001):

$$N = N_{H_2} + N_{H_2O} = 0 \quad (5.23)$$

Ou:

$$N_{H_2} = -N_{H_2O} \quad (5.24)$$

Aplicando as equações (5.16) e (5.17) e sabendo que a massa de hidrogênio difundido em uma direção não é necessariamente igual a massa difundida na outra direção, tem-se:

$$N_{H_2} = -D_{H_2} \nabla C_{H_2} + C_{H_2} v \quad (5.25a)$$

$$N_{H_2O} = -D_{H_2O} \nabla C_{H_2O} + C_{H_2O} v \quad (5.25b)$$

Para condições de estado permanente  $\nabla C_{H_2} = -\nabla C_{H_2O}$ , as equações (5.25a) e (5.25b), tornam-se:

$$N_{H_2} = -D_{H_2} \nabla C_{H_2} + C_{H_2} v \quad (5.26a)$$

$$N_{H_2O} = D_{H_2O} \nabla C_{H_2} + C_{H_2O} v \quad (5.26b)$$

Para transferência de massa contra-corrente equimolar:

$$-(D_{H_2} - D_{H_2O}) \nabla C_{H_2} + v(C_{H_2} + C_{H_2O}) = 0 \quad (5.27)$$

Ou:

$$v = \frac{(D_{H_2} - D_{H_2O})}{(C_{H_2} + C_{H_2O})} \nabla C_{H_2} \quad (5.28)$$

Substituindo nas equações (5.25a) e (5.25b), vem:

$$N_{H_2} = - \left[ \left( \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2} + C_{H_2O}} \right) D_{H_2} + \left( \frac{C_{H_2}}{C_{H_2} + C_{H_2O}} \right) D_{H_2O} \right] \nabla C_{H_2} \quad (5.29a)$$

$$N_{H_2O} = - \left[ \left( \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2} + C_{H_2O}} \right) D_{H_2} + \left( \frac{C_{H_2}}{C_{H_2} + C_{H_2O}} \right) D_{H_2O} \right] \nabla C_{H_2O} \quad (5.29b)$$

Ou:

$$N_{H_2} = -D_{\text{anodo}} \nabla C_{H_2} \quad (5.30a)$$

$$N_{H_2O} = -D_{\text{anodo}} \nabla C_{H_2O} \quad (5.30b)$$

Sendo:

$$D_{\text{anodo}} = \left( \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2} + C_{H_2O}} \right) D_{H_2} + \left( \frac{C_{H_2}}{C_{H_2} + C_{H_2O}} \right) D_{H_2O} \quad (5.31a)$$

$$D_{\text{anodo}} = \left( \frac{p_{H_2O}}{P_{\text{anodo}}} \right) D_{H_2} + \left( \frac{p_{H_2}}{P_{\text{anodo}}} \right) D_{H_2O} \quad (5.31b)$$

Para uma difusão unidimensional:

$$N_{H_2} = -D_{\text{anodo}} \frac{dC_{H_2}}{dx} \quad (5.33)$$

Considerando regime permanente, pode ser escrito que:

$$N_{H_2} = N_{H_2O} = 2N_{O_2} = - \left( \frac{j}{2F_n} \right) \quad (5.34)$$

$$dC_{H_2} = \frac{dp_{H_2}}{\bar{R}_g T} \quad (5.35)$$

Substituindo as equações (5.34) e (5.35) em (5.33), tem-se:

$$dp_{H_2} = \frac{\bar{R}_g T j}{2F_n D_{\text{anodo}}} dx \quad (5.36)$$

Integrando a equação (5.36), com as seguintes condições de contorno:

$$x = 0 \quad p_{H_2} = p_{H_2}^0$$

$$x = l_{\text{anodo}} \quad p_{H_2} = p_{H_2}$$

Tem-se:

$$p_{H_2} - p_{H_2}^0 = \frac{\bar{R}_g T j}{2F_n D_{\text{anodo}}} l_{\text{anodo}} \quad (5.37)$$

Portanto, em termos da densidade de corrente,  $j$ , a pressão parcial de hidrogênio,  $p_{H_2}$ , e do vapor de água,  $p_{H_2O}$ , nos locais da reação será:

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 - \frac{\bar{R}_g T l_{\text{anodo}}}{2F_n D_{\text{anodo}}} j \quad (5.38a)$$

$$p_{H_2O} = p_{H_2O}^0 + \frac{\bar{R}_g T l_{\text{anodo}}}{2F_n D_{\text{anodo}}} j \quad (5.38b)$$

Substituindo as equações (5.38a) e (5.38b) na equação (5.22), rearranjando, pode-se calcular a sobretensão por concentração no anodo a partir de:

$$\alpha_{\text{conc.a}} = -\frac{\bar{R}_g T}{2F_n} \ln \left[ \frac{1 - (\bar{R}_g T / 2F_n) (l_{\text{anodo}} / D_{\text{anodo}} p_{\text{H}_2}^0) j}{1 + (\bar{R}_g T / 2F_n) (l_{\text{anodo}} / D_{\text{anodo}} p_{\text{H}_2\text{O}}^0) j} \right] \quad (5.39)$$

#### 5.4.2.2 Polarização por concentração no catodo

No catodo, a difusão do nitrogênio no eletrodo pode ser considerada igual a zero. Assim (BERGER, 1968):

$$N_{\text{O}_2} = -D_{\text{catodo}} \nabla C_{\text{O}_2} + x_{\text{O}_2} \delta_{\text{O}_2} N_{\text{O}_2} \quad (5.40)$$

Para uma difusão unidimensional:

$$N_{\text{O}_2} = -D_{\text{O}_2} \frac{dC_{\text{O}_2}}{dx} + x_{\text{O}_2} \delta_{\text{O}_2} N_{\text{O}_2} \quad (5.41)$$

Utilizando a equação (5.34) e sabendo que:

$$dC_{\text{O}_2} = \frac{dp_{\text{O}_2}}{\bar{R}_g T} \quad (5.42)$$

Substituindo na equação (5.40), leva a:

$$\frac{dp_{\text{O}_2}}{P_{\text{catodo}} - \delta_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}} = \frac{\bar{R}_g T j}{4F_n D_{\text{O}_2} P_{\text{catodo}}} dx \quad (5.43)$$

Integrando a equação (5.43) com as seguintes condições de contorno:

$$x = 0 \quad p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}^0$$

$$x = l_{\text{catodo}} \quad p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}$$

Produz:

$$\ln \left[ \frac{\left( \frac{P_{\text{catodo}}}{\delta_{\text{O}_2}} \right) - p_{\text{O}_2}}{\left( \frac{P_{\text{catodo}}}{\delta_{\text{O}_2}} \right) - p_{\text{O}_2}^0} \right] = \frac{\delta_{\text{O}_2} \bar{R}_g T j}{4F_n D_{\text{O}_2} P_{\text{catodo}}} l_{\text{catodo}} \quad (5.44)$$

Logo, a pressão parcial do oxigênio nos locais da reação no catodo é:

$$p_{O_2} = \frac{P_{\text{catodo}}}{\delta_{O_2}} - \left( \frac{P_{\text{catodo}}}{\delta_{O_2}} - p_{O_2}^0 \right) \exp \left( \frac{\delta_{O_2} \bar{R}_g T l_{\text{catodo}}}{4F_n D_{\text{catodo}} P_{\text{catodo}}} j \right) \quad (5.45)$$

Sendo:

$$D_{O_2} = D_{\text{catodo}} \quad (5.45a)$$

Substituindo a equação (5.45) na equação (5.23), rearranjando, pode-se calcular a sobretensão por concentração no catodo a partir de:

$$\alpha_{\text{conc.c}} = -\frac{\bar{R}_g T}{4F_n} \ln \left[ \frac{\left( \frac{P_{\text{catodo}}}{\delta_{O_2}} \right) - \left( \frac{P_{\text{catodo}}}{\delta_{O_2}} - p_{O_2}^0 \right) \exp \left[ \left( \frac{\bar{R}_g T}{4F_n} \right) \left( \frac{\delta_{O_2} l_{\text{catodo}}}{D_{\text{catodo}} P_{\text{catodo}}} \right) j \right]}{p_{O_2}^0} \right] \quad (5.46)$$

Utilizando um combustível que contém 97% em volume de hidrogênio e 3% em volume de água e ar como oxidante, uma porosidade de 30% e um fator de tortuosidade de 6 (CHAN *et al.*, 2001; VIRKAR *et al.*, 2000; CHAN *et al.*, 2002), a Figura 5.5 mostra os resultados obtidos de sobretensão por concentração em função da densidade de corrente para temperaturas que variam de 800°C a 1100°C, para células suportadas no anodo.

Observa-se, a partir da Figura 5.5, que a polarização no anodo é mais significativa do que no catodo e que existe uma corrente limite para o anodo, a qual seu valor diminui com o aumento da temperatura. Outro fato a ser observado é que foi utilizado uma mistura hidrogênio/vapor d'água como combustível. Se fosse utilizado gás natural como combustível, o valor da densidade de corrente limite diminui significativamente. A temperatura de 1000°C, mistura H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O como combustível, o valor da densidade de corrente limite é de, aproximadamente, 37.000 A/m<sup>2</sup>, já para o gás natural como combustível, esse valor é de, aproximadamente, 18.600 A/m<sup>2</sup>, um decréscimo de, aproximadamente, 50%.

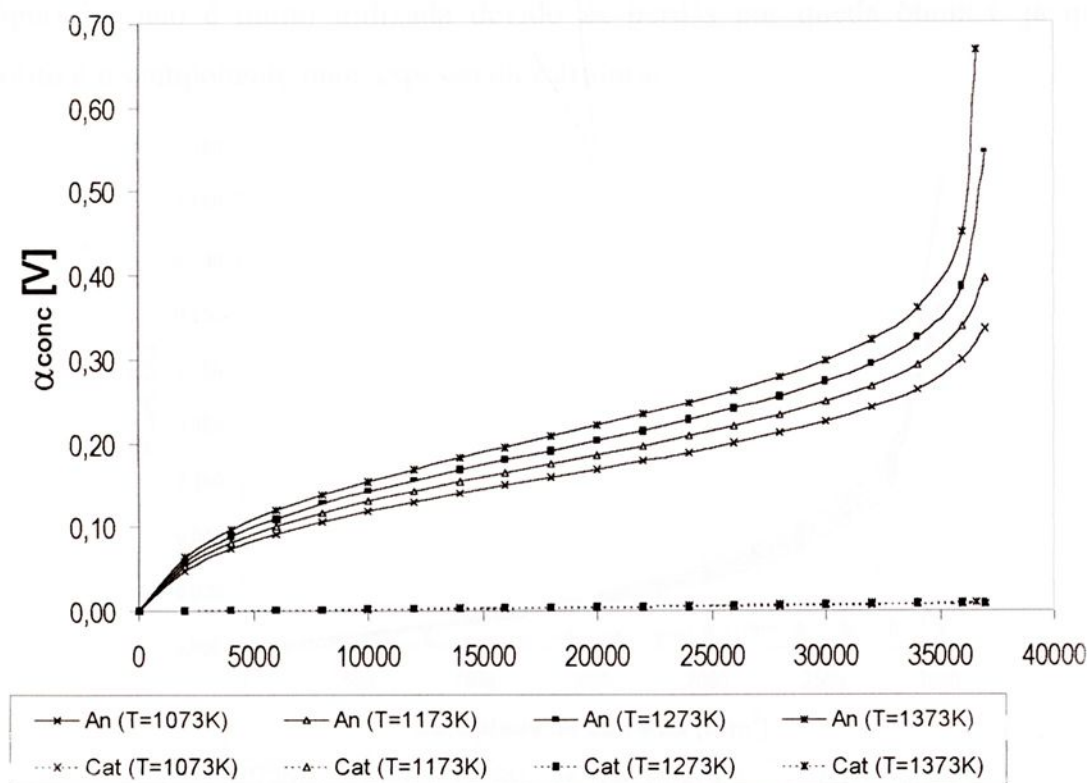


FIGURA 5.5 – Resultados obtidos para a curva sobretensão por concentração em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no anodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram resultados obtidos das curvas da sobretensão por concentração em função da densidade de corrente para temperaturas que variam de  $800^{\circ}\text{C}$  a  $1100^{\circ}\text{C}$ , para células suportadas no catodo e eletrólito, respectivamente.

Observa-se na Figura 5.6 que a polarização no catodo é mais significativa do que no anodo e que existe uma corrente limite para o catodo, a qual seu valor diminui com o aumento da temperatura. Se fosse utilizado oxigênio puro como oxidante, o valor da densidade de corrente limite aumenta significativamente. Para ar como oxidante, a temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ , o valor da densidade de corrente limite é de, aproximadamente,  $3.035 \text{ A/m}^2$ , já para oxigênio puro, esse valor é de, aproximadamente,  $18.385 \text{ A/m}^2$ , um aumento de 500%. Já para a Figura 5.7 observa-se que tanto as perdas por polarização no anodo quanto no catodo não influenciam de modo significativo no desempenho do dispositivo. Este comportamento já era esperado devido ao eletrólito possuir uma maior espessura neste caso. Esta

configuração não é muito utilizada devido às perdas por queda ôhmica, já que o eletrólito é o componente mais espesso da estrutura.

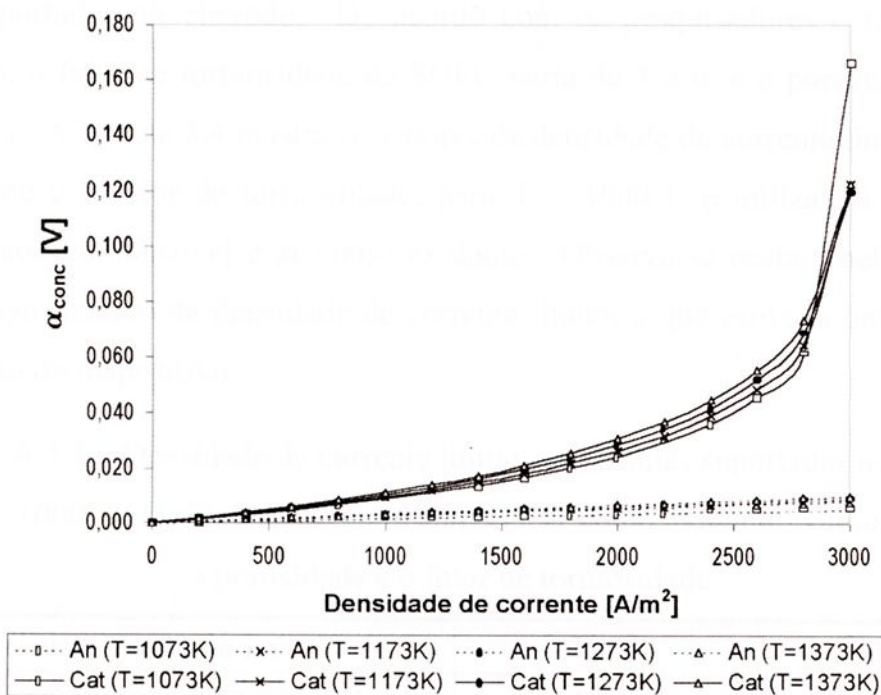


FIGURA 5.6 – Resultado obtido da curva sobretensão por concentração em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no catodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).

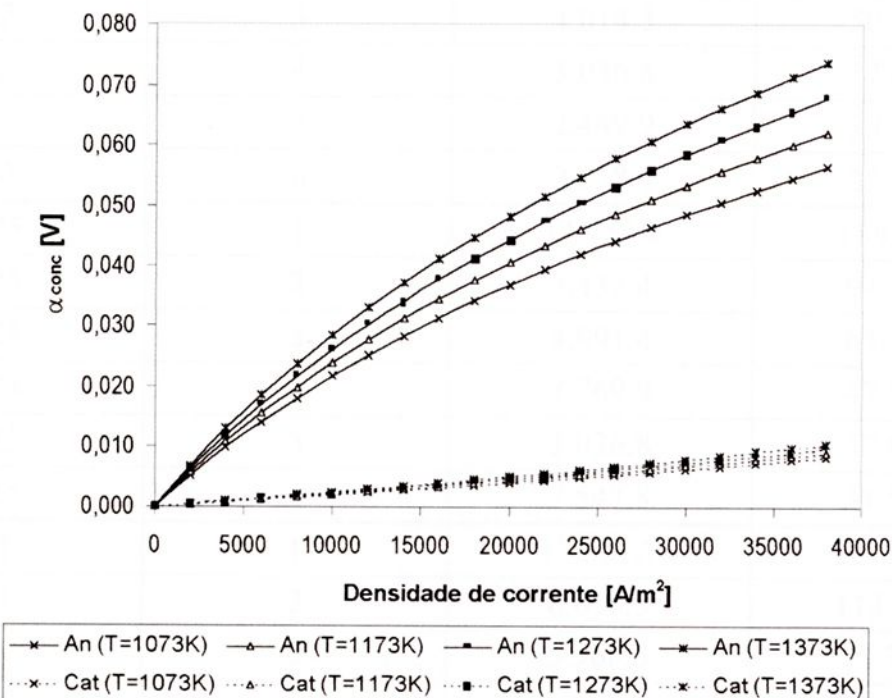


FIGURA 5.7 – Resultado obtido da curva sobretensão por concentração em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no eletrólito ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).

Uma linha de pesquisa interessante seria a determinação da influência da porosidade e do fator de tortuosidade na densidade de corrente limite na célula, para células suportadas no eletrodo. De acordo com os pesquisadores e fabricantes do dispositivo, o fator de tortuosidade da SOFC varia de 1 a 6, e a porosidade varia de 20% a 30%. A Tabela 5.4 mostra os valores da densidade de corrente limite, variando a porosidade e o fator de tortuosidade, para  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  e utilizando uma mistura  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  como combustível e ar como oxidante. Observa-se nesta tabela que há um aumento significativo da densidade de corrente limite, o que provoca um aumento no desempenho do dispositivo.

TABELA 5.4 – Densidade de corrente limite para células suportadas no eletrodo ( $T = 1000^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  como combustível e ar como oxidante) variando-se a porosidade e o fator de tortuosidade.

Célula suportada no $\Rightarrow$		<i>Catodo</i>	<i>Anodo</i>
Porosidade [-]	Tortuosidade [-]	$j_L$ [ $\text{A}/\text{m}^2$ ]	$j_L$ [ $\text{A}/\text{m}^2$ ]
0,2	1	11.828,3	151.547,9
0,2	2	5.968,3	75.774,0
0,2	3	4.014,3	50.516,0
0,2	4	3.036,8	37.887,0
0,2	5	2.449,9	30.309,6
0,2	6	2.058,4	25.258,0
0,25	1	14.758,0	189.434,9
0,25	2	7.433,4	94.717,4
0,25	3	4.991,4	63.145,0
0,25	4	3.769,9	47.358,7
0,25	5	3.036,8	37.887,0
0,25	6	2.547,8	31.572,5
0,3	1	17.687,7	227.321,9
0,3	2	8.898,5	113.660,9
0,3	3	5.968,3	75.774,0
0,3	4	4.502,8	56.830,5
0,3	5	3.623,3	45.464,4
0,3	6	3.036,8	37.887,0

A Figura 5.8 mostra o resultado obtido para curva sobretensão por concentração em função da densidade de corrente utilizando o gás natural como combustível, razão vapor/carbono de 3,0, 30% de porosidade e fator de tortuosidade 6.

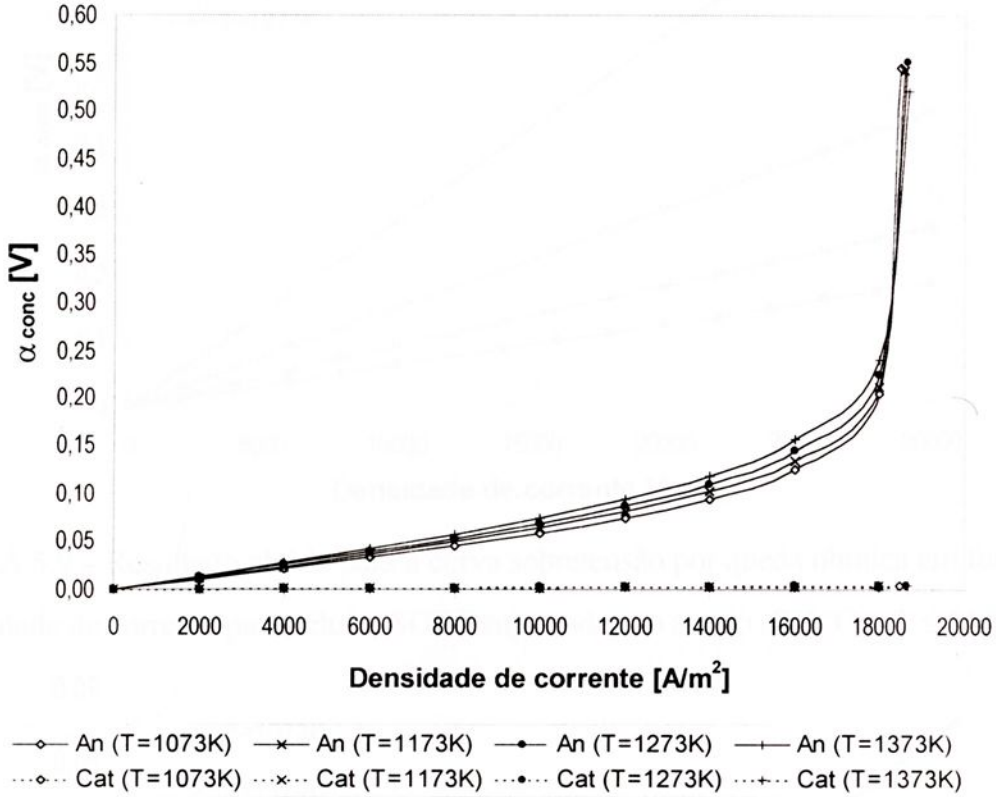


FIGURA 5.8 – Resultado obtido da curva sobretensão por concentração em função da densidade de corrente utilizando gás natural como combustível.

### 5.4.3 Polarização por queda ôhmica

As perdas por polarização por queda ôhmica de uma SOFC são, principalmente, devidas à resistência iônica/eletrônica do eletrólito, eletrodos e interconectores. As perdas por queda ôhmica no eletrólito podem ser reduzidas diminuindo a distância de separação dos eletrodos e aumentando a condutividade iônica do eletrólito. Devido ao fluxo iônico no eletrólito obedecer a lei de Ohm, as perdas por queda ôhmica podem ser descritas pela equação (2.26). Utilizando-se os valores informados pela Tabela 5.2, as Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 mostram os resultados obtidos para as curvas sobretensão por queda ôhmica em função da densidade de corrente para temperaturas que variam de 800°C a 1100°C, para células suportadas no anodo, catodo e eletrólito, respectivamente.

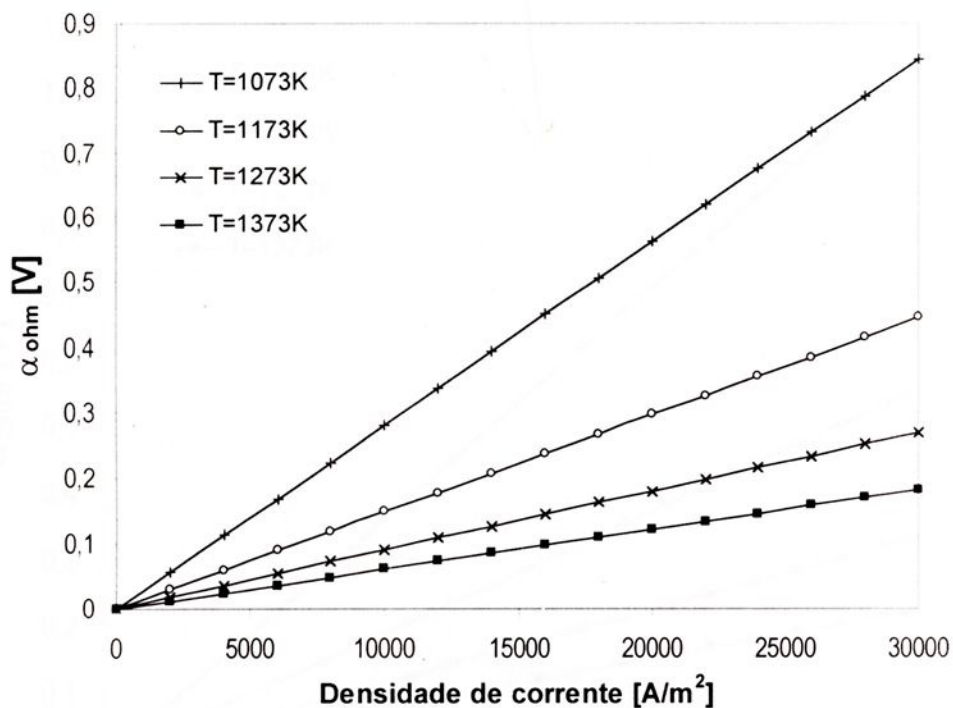


FIGURA 5.9 – Resultado obtido para a curva sobretensão por queda ôhmica em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no anodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).

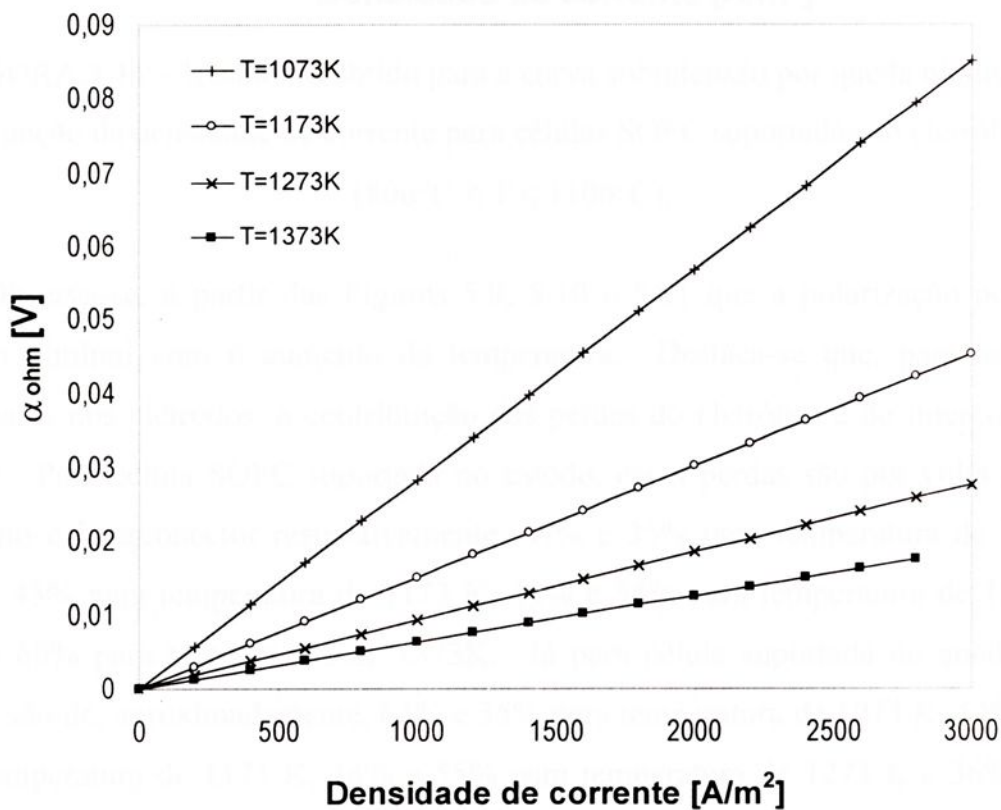


FIGURA 5.10 – Resultado obtido para a curva sobretensão por queda ôhmica em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no catodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).

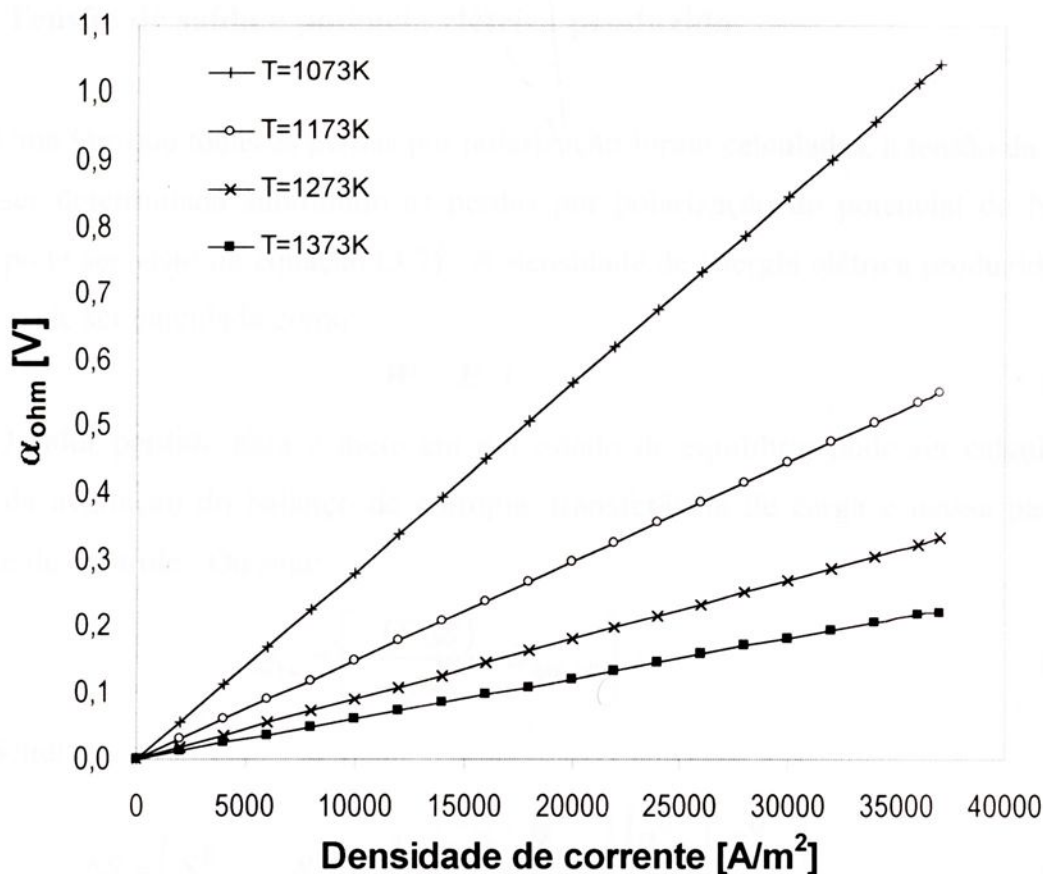


FIGURA 5.11 – Resultado obtido para a curva sobretensão por queda ôhmica em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no eletrólito ( $800^{\circ}C \leq T \leq 1100^{\circ}C$ ).

Observa-se, a partir das Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 que a polarização por queda ôhmica diminui com o aumento da temperatura. Destaca-se que, para as células suportadas nos eletrodos, a contribuição das perdas do eletrólito e do interconector é grande. Para célula SOFC suportada no catodo, essas perdas são por volta de, para eletrólito e interconector respectivamente, 64% e 35% para temperatura de 1073 K, 52% e 45% para temperatura de 1173 K, 43% e 54% para temperatura de 1273 K e 35% e 60% para temperatura de 1373K. Já para célula suportada no anodo, essas perdas são de, aproximadamente, 64% e 35% para temperatura de 1073 K, 53% e 46% para temperatura de 1173 K, 44% e 55% para temperatura de 1273 K e 36% e 63% para temperatura de 1373K, para eletrólito e interconector, respectivamente.

#### 5.4.4 Tensão de saída e potência elétrica produzida

Uma vez que todas as perdas por polarização foram calculadas, a tensão da célula pode ser determinada subtraindo as perdas por polarização do potencial de Nernst, como pode ser visto na equação (3.7). A densidade de energia elétrica produzida pela célula pode ser calculada como:

$$W = E \cdot j \quad (5.47)$$

O calor perdido para o meio em um estado de equilíbrio pode ser calculado a partir da avaliação do balanço de entropia, transferência de carga e massa para um volume de controle. Ou seja:

$$Q_{vc} = \left[ -\frac{(T \Delta S)}{n_e F_n} + S_{ger,vc} \right] j \quad (5.48)$$

Sendo:

$$\Delta S = \left( S_{H_2O}^0 - S_{H_2}^0 - \frac{1}{2} S_{O_2}^0 \right) + \frac{\bar{R}_g}{2} \ln \left[ \frac{(p_{H_2}^0)^2 p_{O_2}^0}{(p_{H_2O}^0)^2} \right] \quad (5.49)$$

As Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 mostram os resultados obtidos para as curvas tensão em função da densidade de corrente para célula SOFC suportada no anodo, catodo e eletrólito, respectivamente. Observa-se nestas figuras que a tensão de saída da célula aumenta com o aumento da temperatura em qualquer um dos tipos de configuração da célula. Observa-se também que as células suportadas no anodo e eletrólito podem operar em densidades de corrente maiores que a célula suportada no catodo. Este fato se deve a densidade de corrente limite da célula suportada no catodo ser muito menor do que a densidade de corrente limite da célula suportada no anodo e eletrólito.

Outro fato a ser observado é que a tensão tende a zero em certas condições. Na prática, as curvas de tensão e densidade de energia não podem ir a zero porque pode danificar permanentemente os materiais que compõem a célula. Neste caso, trabalha-se com a célula em suas condições nominais.

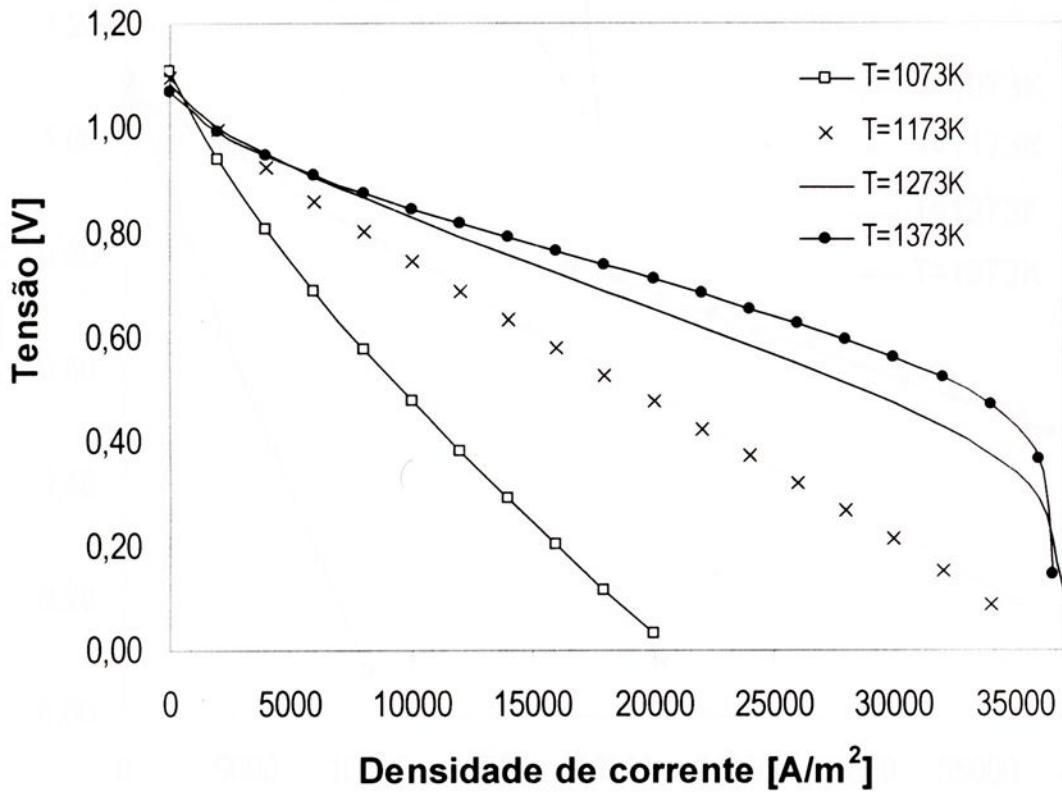


FIGURA 5.12 – Resultado obtido para a curva tensão em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no anodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).

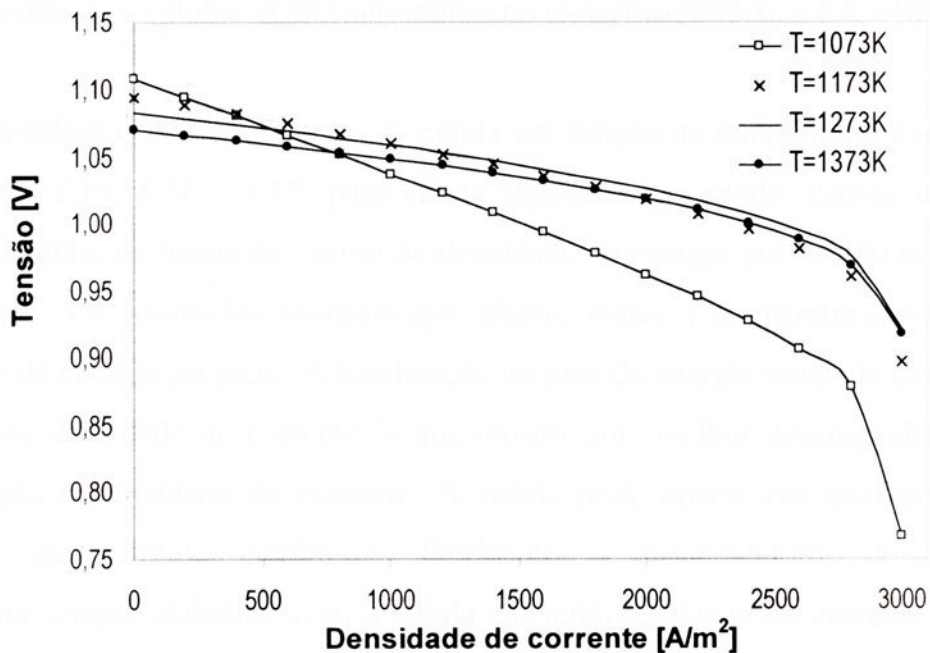


FIGURA 5.13 – Resultado obtido para a curva tensão em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no catodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).

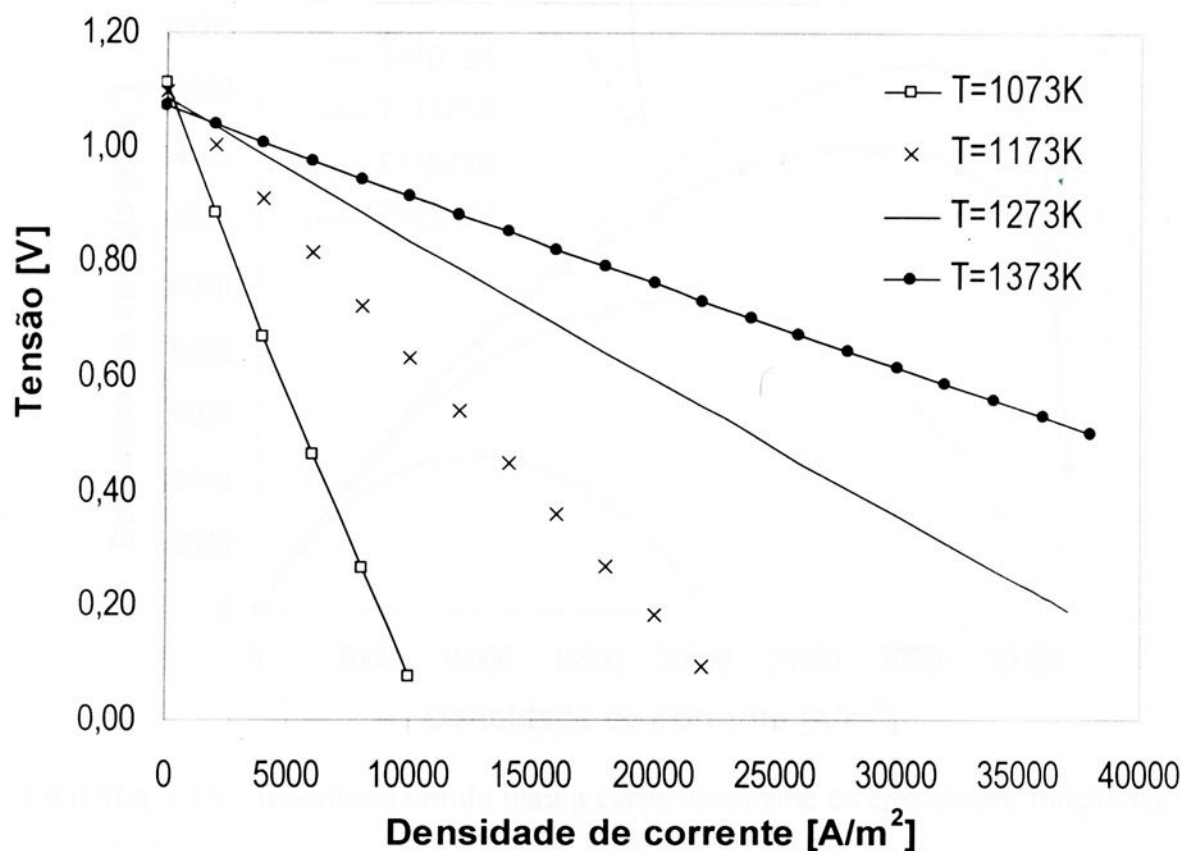


FIGURA 5.14 – Resultado obtido para a curva tensão em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no eletrólito ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).

Os resultados de desempenho da célula em função da temperatura é apresentada nas Figuras 5.15, 5.16 e 5.17, para célula suportada no anodo, catodo e eletrólito, respectivamente, na forma de curvas de densidade de energia em função da densidade de corrente. Os resultados mostram que quanto maior a temperatura, maior será a densidade de energia no pico. A localização do pico de energia muda de acordo com o aumento da densidade de corrente, o que mostra uma melhor desempenho da célula com relação à densidade de corrente. A célula pode operar em qualquer faixa de densidade de corrente, porém os fabricantes e pesquisadores do dispositivo aconselham sempre trabalhar com a célula em uma densidade de corrente um pouco menor que a densidade de corrente na qual ocorre o pico de energia.

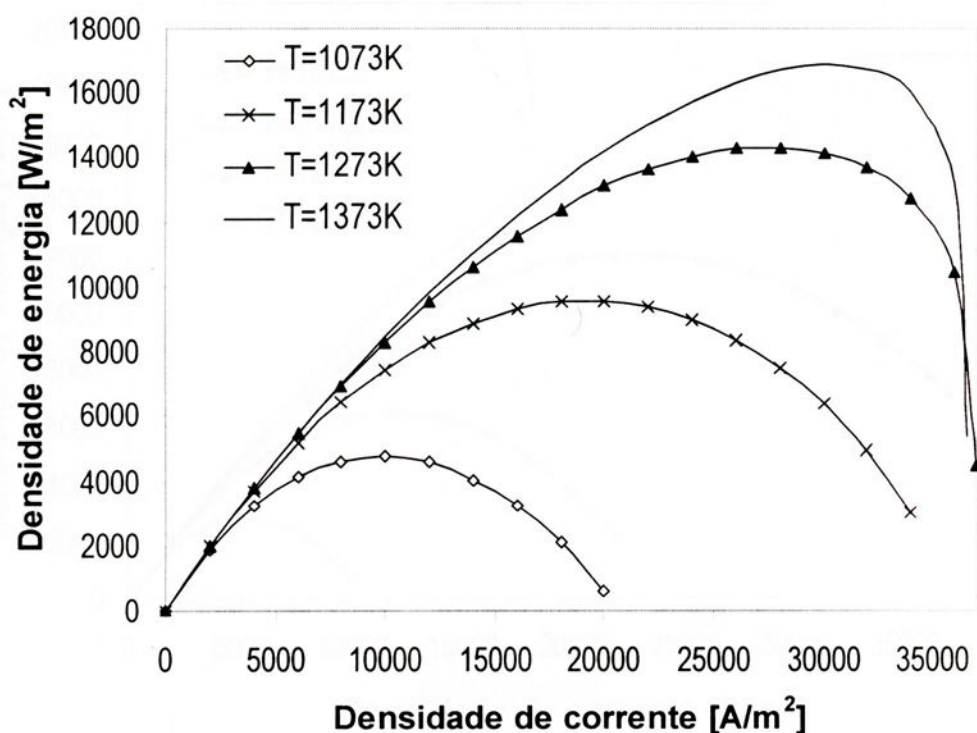


FIGURA 5.15 – Resultado obtido para a curva densidade de energia em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no ânodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).

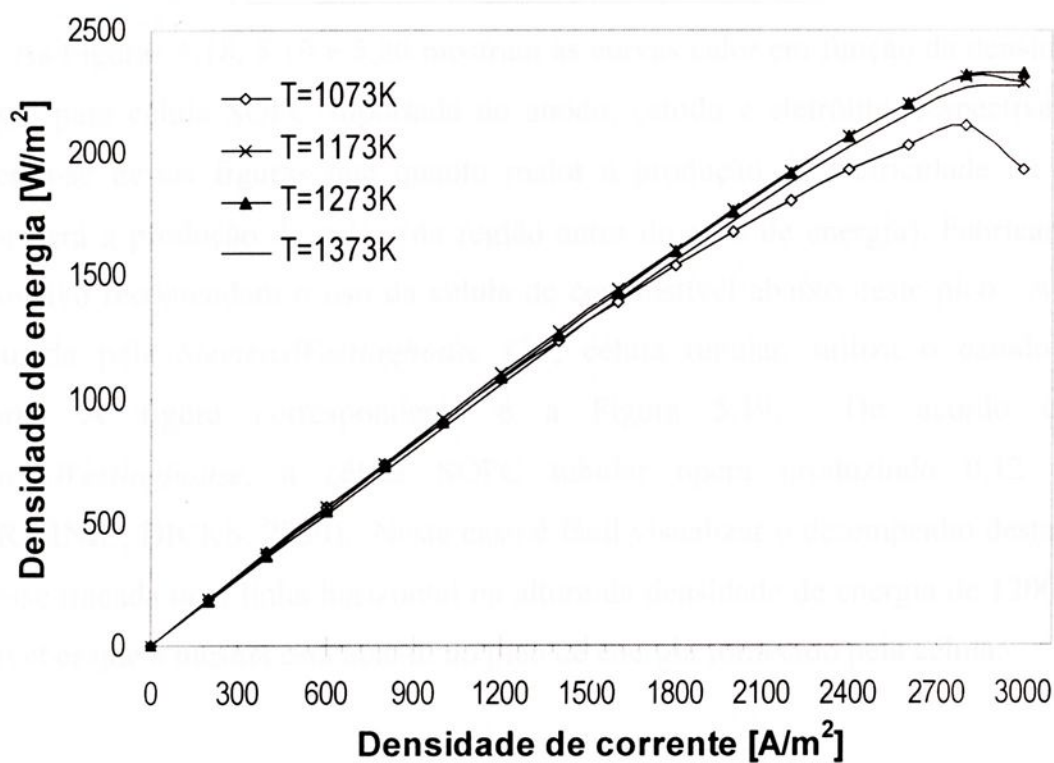


FIGURA 5.16 – Resultado obtido para a curva densidade de energia em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no cátodo ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).

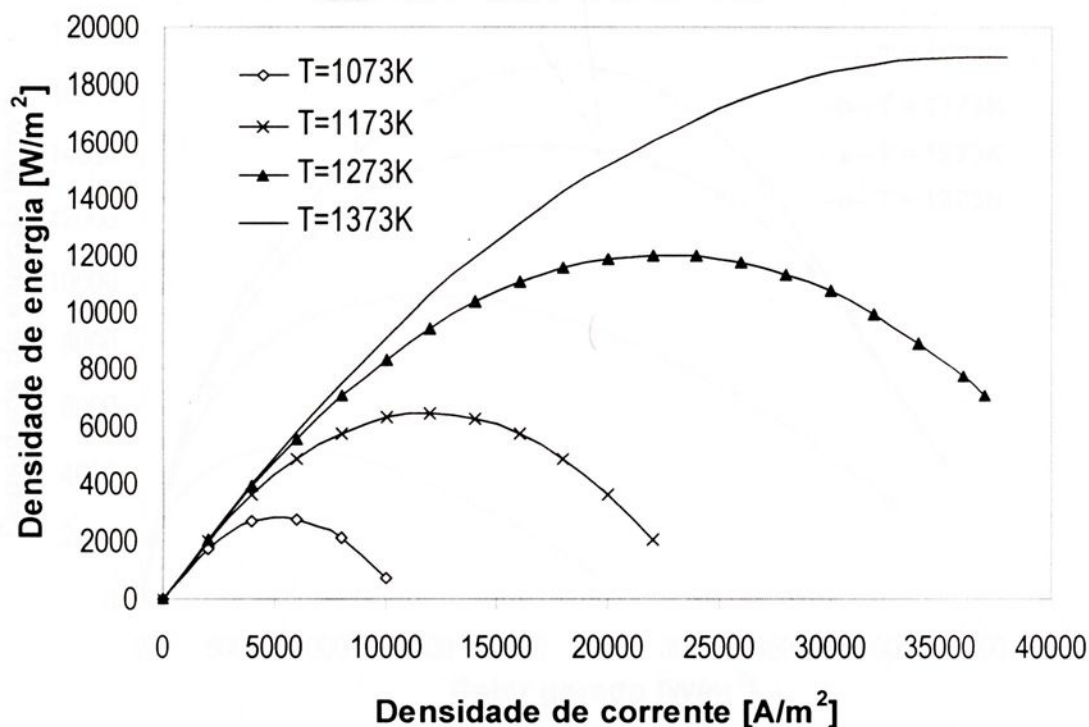


FIGURA 5.17 – Resultado obtido para a curva densidade de energia em função da densidade de corrente para células SOFC suportadas no eletrólito ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).

As Figuras 5.18, 5.19 e 5.20 mostram as curvas calor em função da densidade de energia para célula SOFC suportada no anodo, catodo e eletrólito, respectivamente. Observa-se nestas figuras que quanto maior a produção de eletricidade na célula, maior será a produção de calor (na região antes do pico de energia). Fabricantes do dispositivo recomendam o uso da célula de combustível abaixo deste pico. A célula produzida pela *SiemensWestinghouse Co.*, célula tubular, utiliza o catodo como suporte. A figura correspondente é a Figura 5.19. De acordo com a *SiemensWestinghouse*, a célula SOFC tubular opera produzindo  $0.12 \text{ W/cm}^2$  (LARMINIE; DICKS, 2000). Neste caso é fácil visualizar o desempenho desta célula se fosse traçada uma linha horizontal na altura da densidade de energia de  $1200 \text{ W/m}^2$  e perceber que a mesma está abaixo do pico de energia fornecido pela célula.

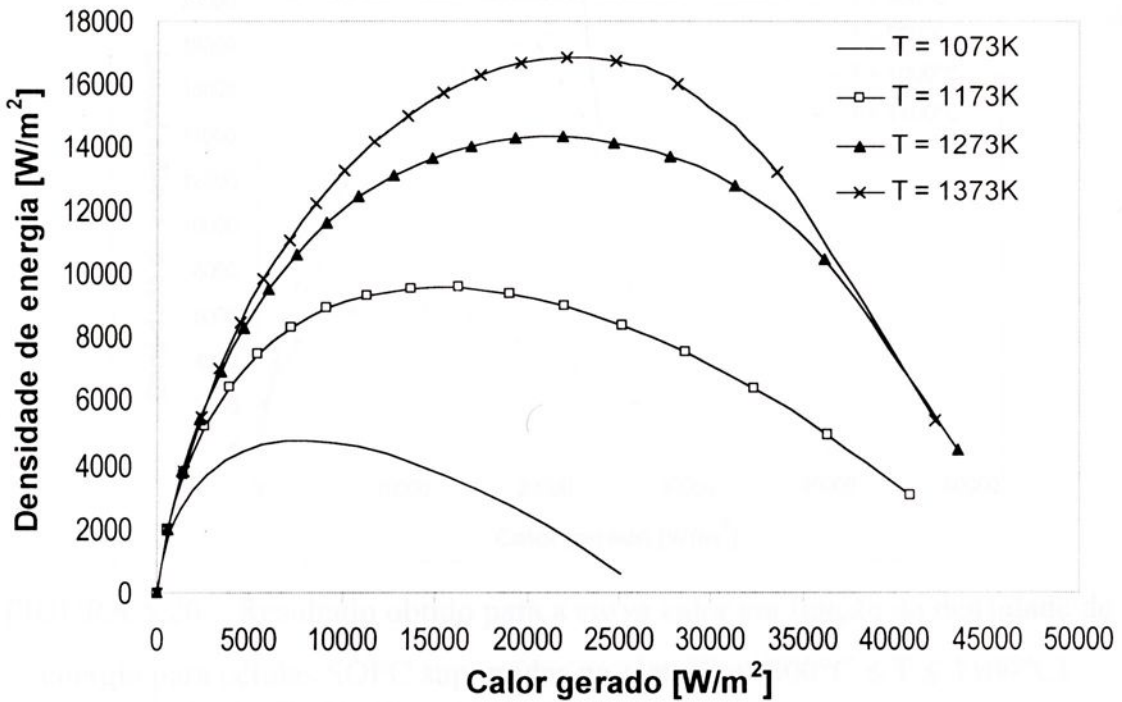


FIGURA 5.18 – Resultado obtido para a curva calor gerado em função da densidade de energia para células SOFC suportadas no anodo ( $800^{\circ}C \leq T \leq 1100^{\circ}C$ ).

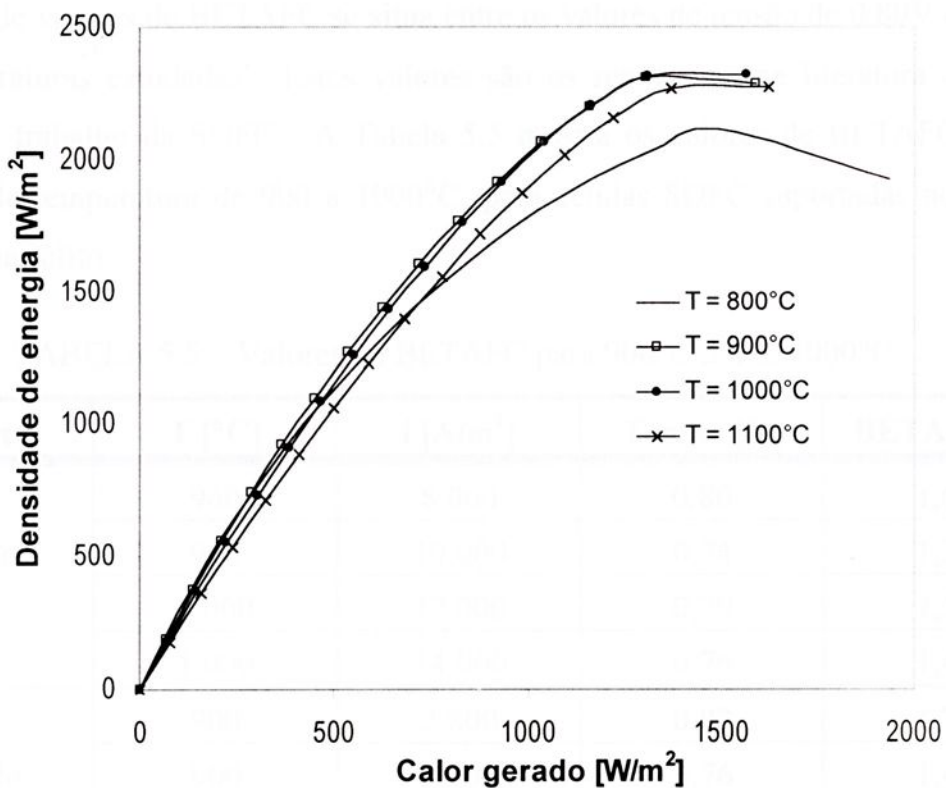


FIGURA 5.19 – Resultado obtido para a curva calor em função da densidade de energia para células SOFC suportadas no catodo ( $800^{\circ}C \leq T \leq 1100^{\circ}C$ ).

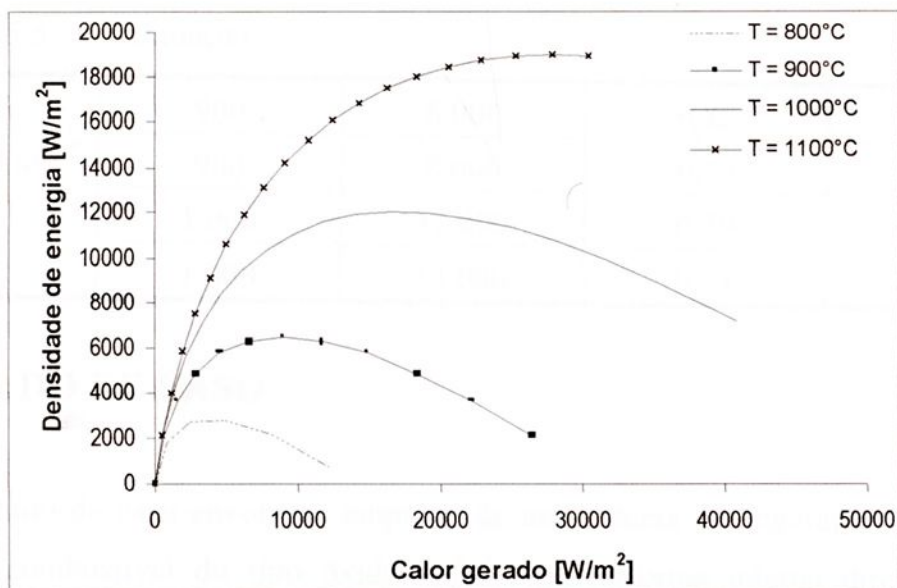


FIGURA 5.20 – Resultado obtido para a curva calor em função da densidade de energia para células SOFC suportadas no eletrólito ( $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$ ).

De acordo com a *SiemensWestinghouse Co.*, a relação entre a eletricidade gerada e o calor gerado (BETAFC) pela SOFC tubular fica entre 1,40 e 1,60. O intervalo calculado de valores de BETAFC se situa entre os valores de tensão de 0,80V e 0,70V, nas temperaturas estudadas. Estes valores são os reportados na literatura como as tensões de trabalho da SOFC. A Tabela 5.5 mostra os valores de BETAFC para o intervalo de temperatura de 900 a 1000°C, para células SOFC suportadas no anodo, catodo e eletrólito.

TABELA 5.5 – Valores de BETAFC para  $900^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000^{\circ}\text{C}$ .

Suporte	T [°C]	$i$ [A/m <sup>2</sup> ]	Tensão [V]	BETAFC [-]
Anodo	900	8.000	0,80	1,64
	900	10.000	0,74	1,36
	1.000	12.000	0,79	1,58
	1.000	14.000	0,76	1,41
Catodo	900	2.800	0,82	1,76
	900	3.000	0,76	1,44
	1.000	2.800	0,83	1,77
	1.000	3.000	0,77	1,48

TABELA 5.5 – continuação

Eletrólito	900	6.000	0,82	1,71
	900	8.000	0,72	1,27
	1.000	12.000	0,79	1,54
	1.000	14.000	0,74	1,32

## 5.5 ESTUDO DE CASO

O estudo de caso envolve o emprego de um sistema de cogeração empregando célula de combustível do tipo óxido sólido com reforma interna direta a vapor, aplicado a um laticínio de médio porte. Serão apresentadas as análises energética e exergetica, além de serem investigadas alternativas de cogeração, tais como o emprego de turbinas a vapor de contra-pressão e turbinas a gás, de modo a propiciar comparações entre o sistema de cogeração com célula de combustível, verificando-se a viabilidade do uso deste dispositivo.

### 5.5.1 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 5.21 e 5.22.

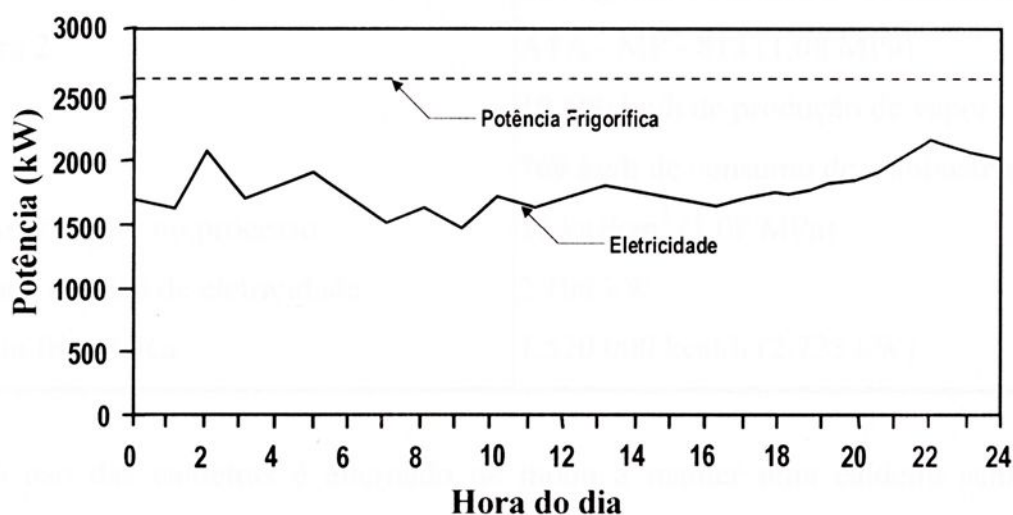


FIGURA 5.21 – Curvas de carga do laticínio [PANTALENA, 1997]

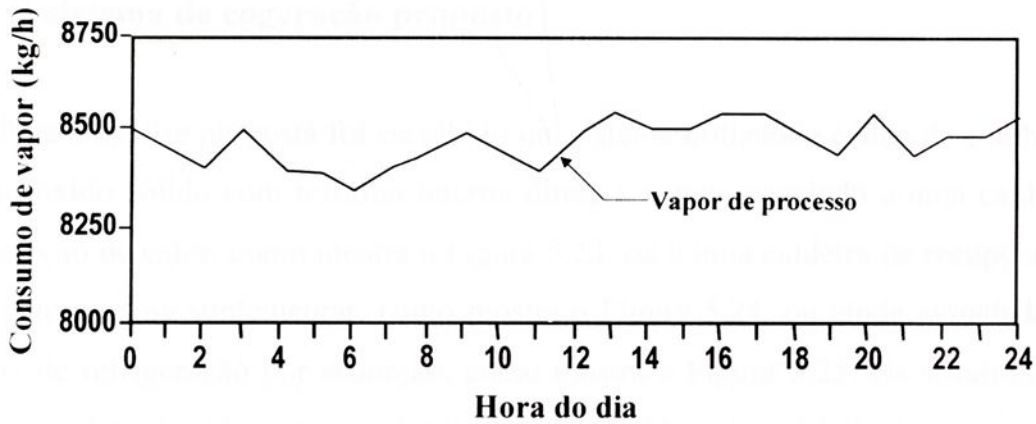


FIGURA 5.22 – Consumo de vapor no processo [PANTALENA, 1997]

Observa-se que a demanda elétrica de pico do estabelecimento é de 2.100 kW. A potência frigorífica de 2.725 kW se refere à produção de água gelada a 1°C necessária ao funcionamento da câmara frigorífica da unidade. Outros dados importantes são apresentados na Tabela 5.6.

TABELA 5.6 - 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 <sup>2</sup> (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).

### 5.5.2 O sistema de cogeração proposto

Para a análise proposta foi escolhido um sistema utilizando célula de combustível do tipo óxido sólido com reforma interna direta a vapor associado a uma caldeira de recuperação de calor, como mostra a Figura 5.23, ou a uma caldeira de recuperação de calor com queima suplementar, como mostra a Figura 5.24, ou ainda associada a um sistema de refrigeração por absorção, como mostra a Figura 5.25. Os sistemas foram dimensionados visando suprir a eletricidade requerida pelo estabelecimento (paridade elétrica), ou seja 2.100 kW. Desta forma, o vapor produzido será um subproduto dos sistemas de cogeração. Os gases de exaustão da célula de combustível são utilizados como fonte de energia para acionar a caldeira de recuperação de calor ou a máquina de absorção. No caso da caldeira de recuperação de calor e do sistema de refrigeração por absorção, o vapor requerido pelo processo é suplementado pelas caldeiras já existentes na instalação.

### 5.5.3 Considerações

As considerações realizadas para a análise pretendida são:

- gás natural como combustível;
- Razão vapor/carbono de 3,0 (LARMINIE; DICKS, 2000);
- Utilização de 80% do gás no anodo (MURUGESAMOORTHI *et al.*, 1993);
- eficiência da caldeira de recuperação ( $\eta_{CR}$ ) de 75% e da caldeira de recuperação de calor com queima suplementar ( $\eta_{CRQS}$ ) de 85% (SILVEIRA, 1994);
- eficiência dos pré-aquecedores ( $\eta_{pré-aq}$ ) de 90%;
- eficiência do inversor (c.c/a.c), que depende da quantidade de energia elétrica produzida, de 97% (MUGERWA, 1993);
- Um valor de 0,65 para o coeficiente de desempenho (COP) do sistema de refrigeração por absorção (PETBOW, 1991);
- temperatura de escape dos gases para a atmosfera de 150°C (PANTALENA, 1997);
- ar com a composição dada pela Tabela 4.3 (capítulo 4).

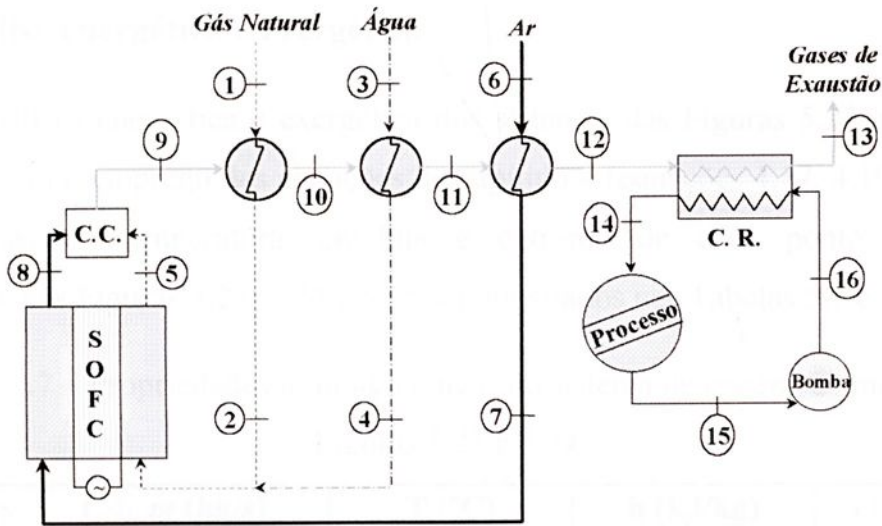


FIGURA 5.23 – Configuração 1 do sistema de cogeração proposto.

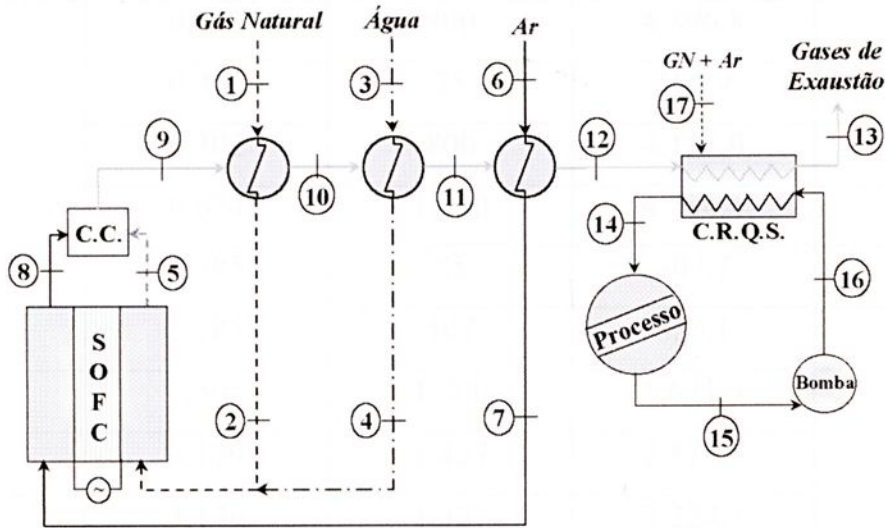


FIGURA 5.24 – Configuração 2 do sistema de cogeração proposto.

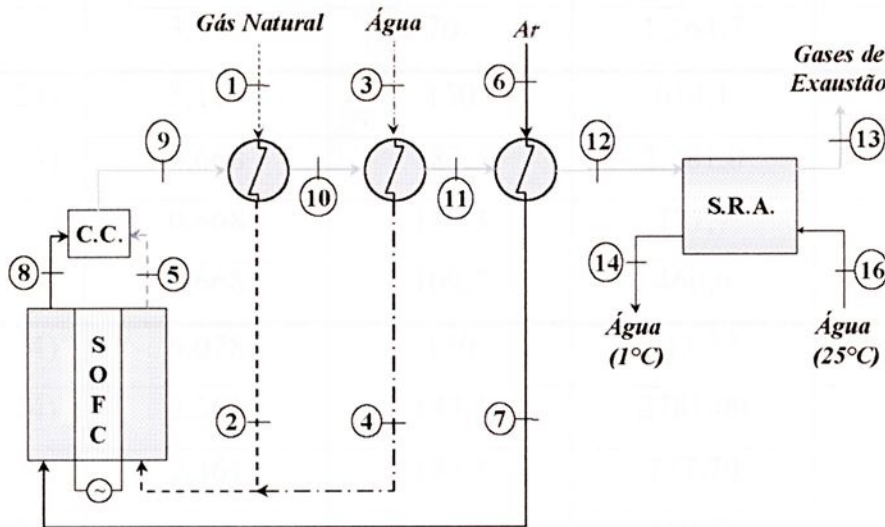


FIGURA 5.25 – Configuração 3 do sistema de cogeração proposto.

### 5.5.4 Análise energética e exergetica

As análises energética e exergetica dos sistemas das Figuras 5.23 a 5.25 foram realizadas com o emprego das equações do capítulo 4 (equações 4.17, 4.19 a 4.26). Os fluxos mássicos, temperatura, entalpia e entropia de cada ponto do sistema considerado nas Figuras 5.23, 5.24 e 5.25 são mostrados nas Tabelas 5.7 e 5.8.

TABELA 5.7 – Propriedades termodinâmicas do sistema de cogeração mostrado nas Figuras 5.23 e 5.24.

Pontos	$m$ (kg/s)	T (°C)	$h$ (kJ/kg)	$s$ (kJ/kg.K)
1	0,092	25	643,3	10,49
2	0,092	800	4.896,8	18,78
3	0,302	25	104,9	0,37
4	0,302	800	4.158,0	9,05
5	0,674	1.200	4.734,4	20,10
6	2,785	25	307,7	6,83
7	2,785	507	825,1	7,86
8	2,505	1.200	1.671,5	8,67
9	3,179	1.427	2.374,1	10,01
10	3,179	1.327	2.228,7	9,93
11	3,179	1.065	1.799,8	9,64
12	3,179	707	1.264,7	9,02
13 (Fig. 5.23)	3,179	150	614,1	8,04
14 (Fig. 5.23)	0,668	183,3	2.781,0	6,56
15 (Fig. 5.23)	0,668	183,3	777,7	2,17
16 (Fig. 5.23)	0,668	109,7	460,6	1,41
13 (Fig. 5.24)	6,078	150	513,25	8,04
14 (Fig. 5.24)	2,361	183,3	2781,00	6,56
15 (Fig. 5.24)	2,361	183,3	777,70	2,17
16 (Fig. 5.24)	2,361	109,7	460,57	1,41
17 (Fig. 5.24)	0,088	25	643,27	10,49

TABELA 5.8 – Propriedades termodinâmicas do sistema de cogeração  
mostrado na Figura 5.25.

Pontos	$m$ (kg/s)	T (°C)	$h$ (kJ/kg)	$s$ (kJ/kg.K)
1	0,089	25	643,3	10,49
2	0,089	800	4.896,8	18,78
3	0,293	25	104,9	0,37
4	0,293	800	4.158,0	9,05
5	0,679	1.200	4.080,3	18,40
6	2,780	25	307,7	6,83
7	2,780	507	825,2	7,86
8	2,482	1.200	1.672,1	8,67
9	3,162	1.427	2.364,1	9,97
10	3,162	1.337	2.219,4	9,90
11	3,162	1.067	1.795,5	9,61
12	3,162	717	1.274,0	9,16
13	3,162	150	511,2	8,02
14	15,567	25,0	104,9	0,37
15	15,567	1,0	4,3	0,02

Os parâmetros de desempenho energético de cada sistema proposto (ou seja, dos sistemas apresentados nas Figuras 5.23, 5.24 e 5.25) são apresentados pela Tabela 5.9.

TABELA 5.9 - Desempenho energético dos sistemas de cogeração mostrados na  
Figura 5.23 a 5.25.

Parâmetros	Valor		
	CR	CRQS	SRA
Potência elétrica fornecida [kW]	2.100,0	2.100,0	2.100,0
Energia térmica recuperada [kW]	1.774,6	1.808,7	1.567,5
Energia do combustível [kW]	4.348,1	4.348,1	4.348,1
Energia do combustível na CRQS* [kW]	-	4.317,8	-
Eficiência de produção de eletricidade [%]	48,3	48,3	48,3
Eficiência de produção de calor útil [%]	40,8	41,6	36,1
Eficiência Global [%]	89,1	89,9	84,3

Os resultados da análise energética dos sistemas de cogeração com uma SOFC podem ser convenientemente representados em um diagrama de Sankey. As Figuras 5.26 e 5.27 mostram os diagramas de Sankey para o sistema com caldeira de recuperação de calor e para o sistema com sistema de refrigeração por absorção, respectivamente. A largura de um fluxo no diagrama de Sankey é proporcional a quantidade de energia. Os fluxos mais importantes são o de entrada de combustível (que foi definido como 100%) e o de eletricidade produzida (que nos dois casos foi de 48% da energia disponível no combustível). O gás do anodo é utilizado como principal combustível na câmara de combustão. No diagrama de Sankey a energia perdida nos pré-aquecedores pode ser visualizada. A partir da Figura 5.26, pode-se observar que as maiores perdas energéticas ocorrem na célula de combustível (~ 19%) seguido da caldeira de recuperação de calor (~ 11%). Já na Figura 5.27, as maiores perdas energéticas ocorrem no sistema de refrigeração por absorção (~ 88%) seguido da célula de combustível (~ 19%).

Para a análise exérgica proposta, foram utilizadas as equações dos capítulos 2 (equações 2.12 a 2.14) e 4 (equações 4.27 a 4.31) e as informações sobre a exergia química padrão descritas nas tabelas 4.3 e 4.8. A Tabela 5.10 mostra os fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total para os sistemas de cogeração propostos mostrados nas Figuras 5.23 e 5.24. A Tabela 5.11 mostra os fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total para o sistema de cogeração mostrado na Figura 5.25. Os parâmetros de desempenho exérgico dos sistemas de cogeração propostos nas Figuras 5.23, 5.24 e 5.25 são mostrados nas Tabelas 5.12, 5.13 e 5.14, respectivamente.



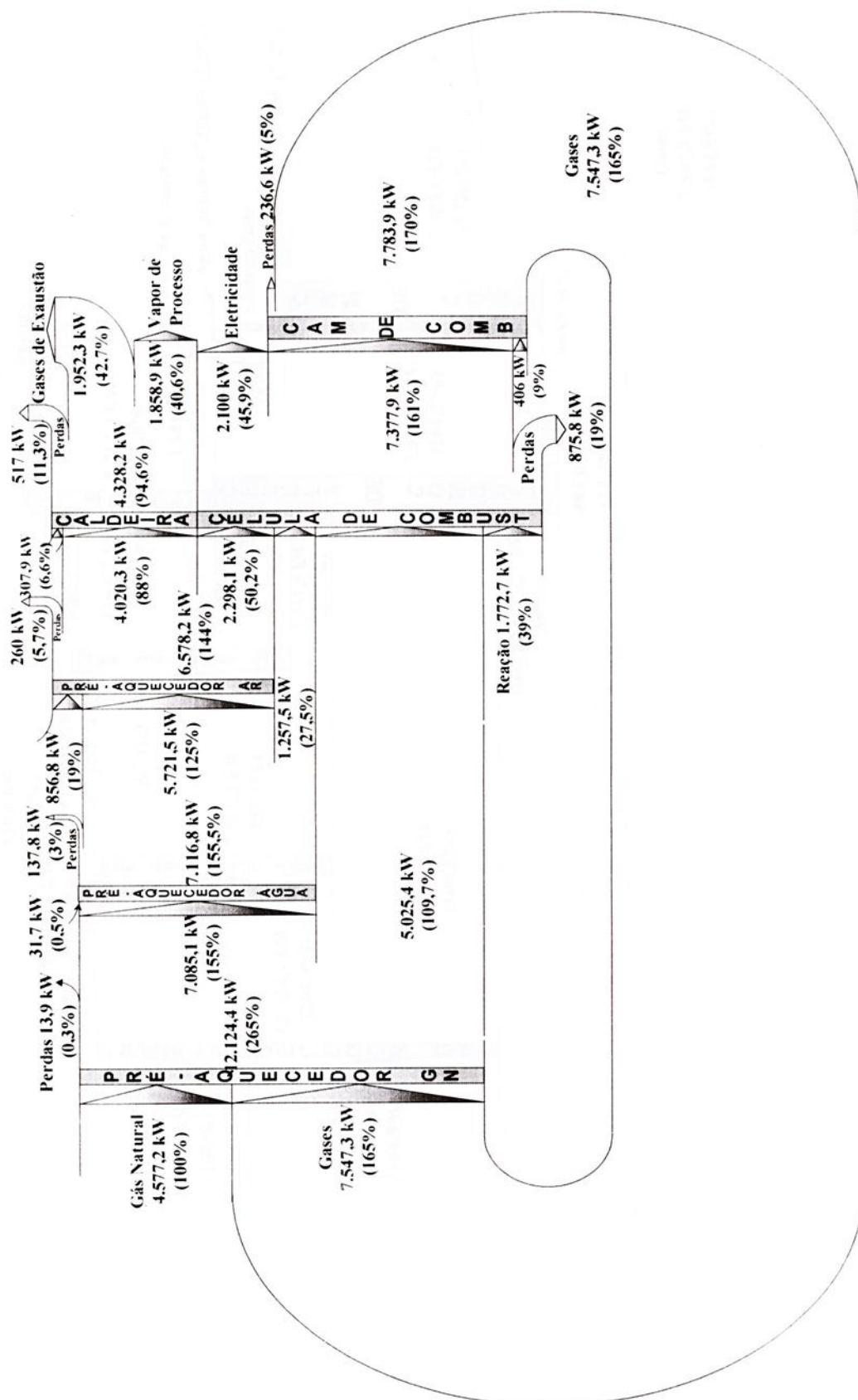


FIGURA 5.26 – Diagrama de Sankey para o sistema de cogeração empregando uma SOFC e caldeira de recuperação de calor.

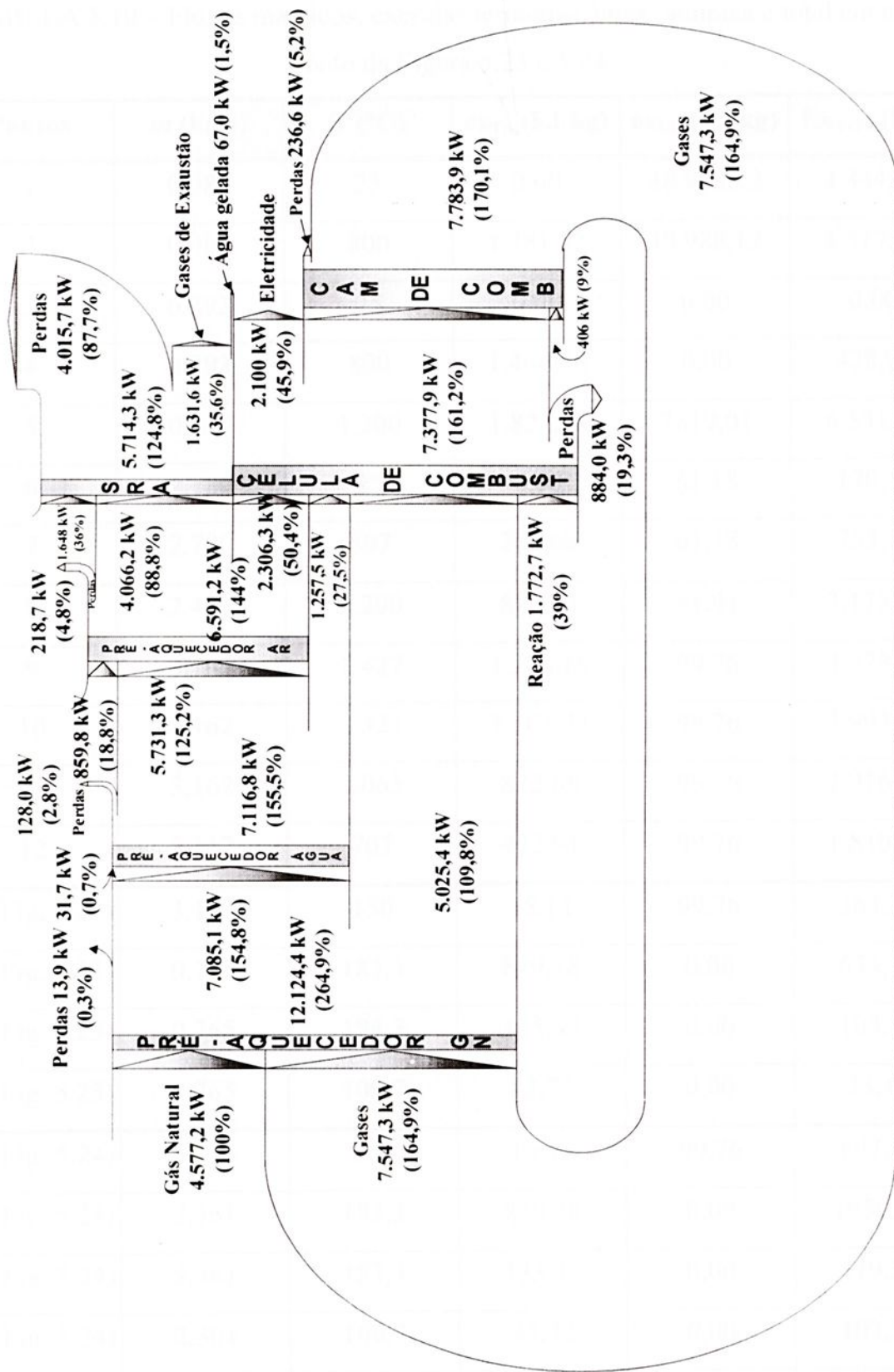


FIGURA 5.27 – Diagrama de Sankey para o sistema de cogeração empregando uma SOFC e sistema de refrigeração por absorção.

TABELA 5.10 – Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da Figura 5.23 e 5.24.

Pontos	$m$ (kg/s)	T (°C)	$ex_{TM}$ (kJ/kg)	$ex_{CH}$ (kJ/kg)	$Ex_{TOT}$ (kW)
1	0,089	25	0,00	48.988,12	4.344,89
2	0,089	800	1.781,52	48.988,12	4.517,07
3	0,293	25	0,00	0,00	0,00
4	0,293	800	1.464,08	0,00	428,98
5	0,679	1.200	1.823,45	7819,01	6.551,29
6	2,780	25	0,00	61,18	170,10
7	2,780	507	209,69	61,18	753,12
8	2,482	1.200	823,93	51,91	2.173,95
9	3,162	1.427	1.284,16	99,76	4.375,37
10	3,162	1.327	1.163,23	99,76	3.993,02
11	3,162	1.065	822,68	99,76	2.916,37
12	3,162	707	472,94	99,76	1.810,63
13 (Fig. 5.23)	3,162	150	15,14	99,76	363,27
14 (Fig. 5.23)	0,765	183,3	829,78	0,00	634,59
15 (Fig. 5.23)	0,765	183,3	135,35	0,00	103,52
16 (Fig. 5.23)	0,765	109,7	43,72	0,00	33,43
13 (Fig. 5.24)	6,074	150	15,13	99,76	697,89
14 (Fig. 5.24)	2,361	183,3	829,78	0,00	1959,19
15 (Fig. 5.24)	2,361	183,3	135,35	0,00	319,59
16 (Fig. 5.24)	2,361	109,7	43,72	0,00	103,22
17 (Fig. 5.24)	0,089	25	0,00	48.988,12	4.317,75

TABELA 5.11 – Fluxos mássicos, exergias termomecânica, química e total em cada ponto da Figura 5.25.

Pontos	$m$ (kg/s)	T (°C)	$ex_{TM}$ (kJ/kg)	$ex_{CH}$ (kJ/kg)	$Ex_{TOT}$ (kW)
1	0,089	25	0,00	48988,12	4344,89
2	0,089	800	1781,52	48988,12	4517,07
3	0,293	25	0,00	0,00	0,00
4	0,293	800	1464,08	0,00	428,98
5	0,679	1.200	1823,45	7819,01	6551,29
6	2,780	25	0,00	61,18	170,10
7	2,780	507	209,69	61,18	753,12
8	2,482	1.200	823,93	51,91	2173,95
9	3,162	1.427	1284,16	99,76	4375,37
10	3,162	1.337	1163,23	99,76	3993,02
11	3,162	1.067	825,07	99,76	2923,93
12	3,162	717	437,68	99,76	1699,15
13	3,162	150	15,13	99,76	363,23
14	15,567	25,0	0,00	0,00	0,00
15	15,567	1,0	4,37	0,00	68,01

TABELA 5.12 – Desempenho exerético do sistema de cogeração mostrado na Figura 5.23.

Componente	$\Sigma Ex_{entra}$ [kW]	$\Sigma Ex_{sai}$ [kW]	I [kW]	$\psi$ [-]
Pré-aquecedor (GN)	8.720,26	8.510,09	210,17	0,98
Pré-aquecedor (Vapor)	3.993,02	3.345,35	647,66	0,84
Pré-aquecedor (Ar)	3.086,47	2.563,75	522,72	0,83
Célula de combustível	4.946,06	2.100,00	2.846,06	0,42
Câmara de Combustão	8.725,24	4.375,37	4.349,87	0,50
Caldeira de recuperação	1.844,06	997,86	846,20	0,54
<b>Sistema</b>	<b>4747,56</b>	<b>2564,16</b>	<b>2183,40</b>	<b>0,54*</b>

\* Razão entre a exergia dos produtos no sistema de cogeração (eletricidade e vapor) pela exergia do combustível.

TABELA 5.13 - Desempenho exerético do sistema de cogeração mostrado na Figura 5.24.

Componente	$\Sigma Ex_{entra}$ [kW]	$\Sigma Ex_{sai}$ [kW]	I [kW]	$\psi$ [-]
Pré-aquecedor (GN)	8720,26	8510,09	210,17	0,98
Pré-aquecedor (Vapor)	3993,02	3352,91	640,11	0,84
Pré-aquecedor (Ar)	3094,03	2452,28	641,75	0,79
Célula de combustível	4946,06	2100,00	2846,06	0,42
Câmara de Combustão	8725,24	4375,37	4349,87	0,50
Caldeira de recuperação	6292,94	2657,08	3635,85	0,42
<b>Sistema</b>	<b>9045,61</b>	<b>3739,61</b>	<b>5306,00</b>	<b>0,41 *</b>

\* Razão entre a exergia dos produtos no sistema de cogeração (eletricidade e vapor) pela exergia do combustível.

TABELA 5.14 - Desempenho exerético do sistema de cogeração mostrado na Figura 5.25.

Componente	$\Sigma Ex_{entra}$ [kW]	$\Sigma Ex_{sai}$ [kW]	I [kW]	$\psi$ [-]
Pré-aquecedor (GN)	8720,26	8510,09	210,17	0,98
Pré-aquecedor (Vapor)	3993,02	3352,91	640,11	0,84
Pré-aquecedor (Ar)	3094,03	2452,28	641,75	0,79
Célula de combustível	4517,07	2100,00	2417,07	0,46
Câmara de Combustão	8725,24	4375,37	4349,87	0,50
S.R.A.	1699,15	431,24	1267,91	0,25
<b>Sistema</b>	<b>4748,17</b>	<b>2168,66</b>	<b>2579,51</b>	<b>0,46 *</b>

\* Razão entre a exergia dos produtos no sistema de cogeração (eletricidade e água gelada) pela exergia do combustível.

Os resultados de desempenho energético e exerético mostram que as configurações propostas com célula de combustível apresentam condições de serem consideradas para uma posterior análise de viabilidade econômica.

Em relação à análise energética, o sistema apresentou uma eficiência global de 89,1%. para o caso da caldeira de recuperação de calor, de 89,9%. para o caso da caldeira de recuperação de calor com queima suplementar e de 84,3%. para o caso do sistema de refrigeração por absorção.

Já em relação à análise exerética, as maiores perdas exeréticas foram verificadas na câmara de combustão no caso das configurações com caldeira de recuperação e no caso da configuração com sistema de refrigeração por absorção

(SRA) verificou-se que as maiores perdas exergéticas foram no SRA seguida da câmara de combustão.

Os resultados de desempenho exergético dos sistemas podem também ser visualizados a partir do diagrama de Grassman. Uma vez que a energia elétrica produzida é igual a quantidade de exergia produzida, a largura da energia elétrica produzida (exergia) é a mesma que no diagrama de Sankey. A exergia do combustível é também definida como 100%. As Figuras 5.28 e 5.29 mostram os diagramas de Grassman para o sistema com caldeira de recuperação de calor e para o sistema com sistema de refrigeração por absorção, respectivamente. A partir das Figuras 5.28 e 5.29, pode-se concluir que as maiores perdas exergéticas do sistema ocorrem na câmara de combustão e que a exergia elétrica produzida foi de, aproximadamente, 46% da exergia disponível no fluxo de entrada (combustível + vapor). A quantidade de exergia produzida como calor nos sistemas de cogeração considerados está em torno de 13% (vapor na CR) e 1,5% (água gelada no SRA).

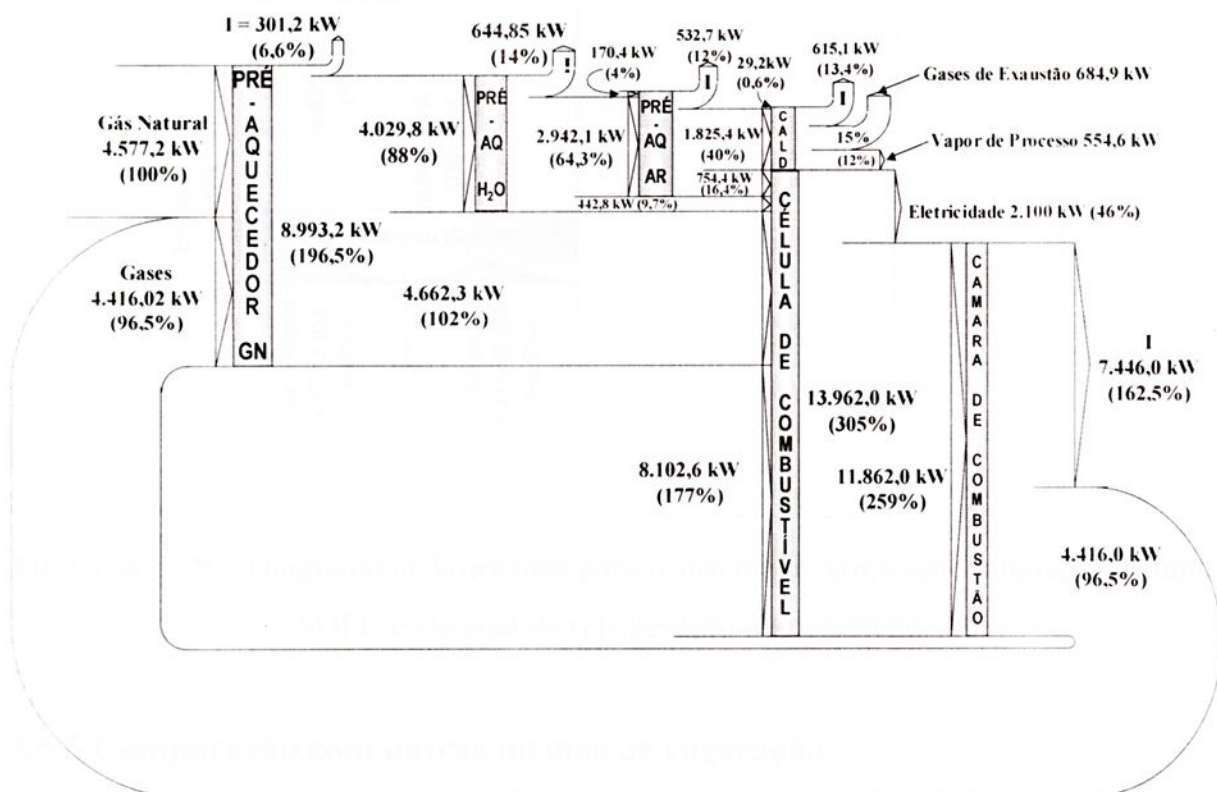


FIGURA 5.28 – Diagrama de Grassman para o sistema de cogeração empregando uma SOFC e caldeira de recuperação de calor.



eletricidade requerida do estabelecimento, tal como se definiu para as configurações com célula de combustível.

### 5.5.5.1 Empregando turbina a vapor de contra-pressão

A Figura 5.30 mostra o sistema de cogeração com turbina de contra-pressão. O estudo será realizado considerando as condições operacionais da caldeira de vapor superaquecido de 6,3 MPa. O combustível utilizado é o gás natural.

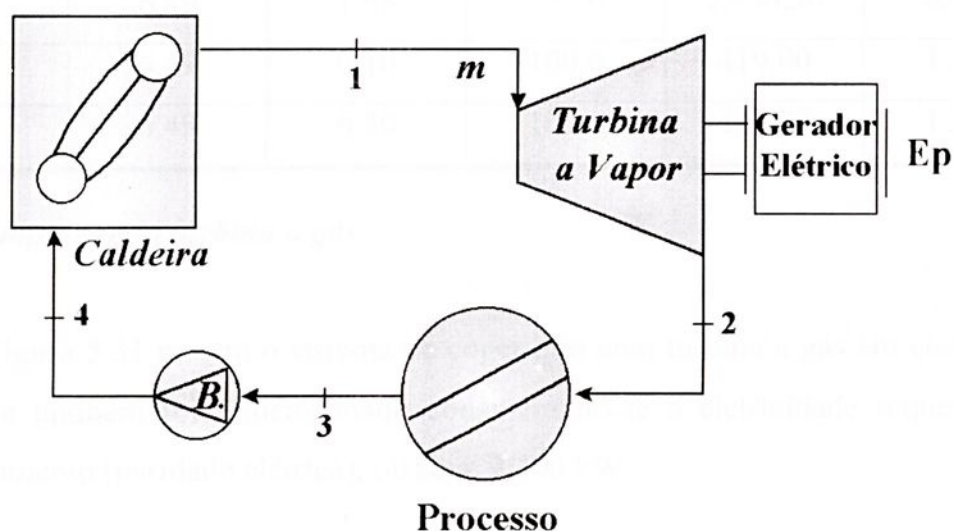


FIGURA 5.30 – Sistema de cogeração empregando turbina a vapor de contra-pressão.

As seguintes considerações foram feitas para os cálculos realizados (PANTALENA, 1997):

- eficiência isentrópica ( $\eta_{ISOT}$ ) para a turbina e a bomba de 75%;
- perdas de carga nas tubulações, desprezíveis;
- rendimento do gerador elétrico ( $\eta_{ger}$ ) de 95%;
- rendimento da caldeira ( $\eta_{cal}$ ) de 85%.

A análise energética do sistema da Figura 5.30 foi realizada a partir das seguintes equações:

$$E_p = m (h_1 - h_2) \eta_{ger} \quad (5.50)$$

$$E_{cv} = m (h_2 - h_3) \quad (5.51)$$

$$E_v = m (h_1 - h_4) \quad (5.52)$$

A Tabela 5.17 mostra as propriedades termodinâmicas de cada ponto do sistema da Figura 5.30. em função da pressão do ponto 1.

TABELA 5.15 - Propriedades termodinâmicas do sistema da Figura 5.30 em função da pressão do ponto 1.

Ponto	$m_{\text{vapor}}$	P [MPa]	T [°C]	h [kJ/kg]	s [kJ/kg.K]
1	6,49	6,30	450,0	3.297,00	6,692
2	6,49	1,08	257,6	2.956,50	6,917
3	6,49	0,10	100,0	419,00	1,307
4	6,49	6,30	101,0	427,70	1,313

#### 5.5.5.2 Empregando turbina a gás

A Figura 5.31 mostra o sistema de cogeração com turbina a gás em ciclo aberto. O sistema também foi dimensionado considerando-se a eletricidade requerida pelo estabelecimento (paridade elétrica), ou seja, 2.100 kW.

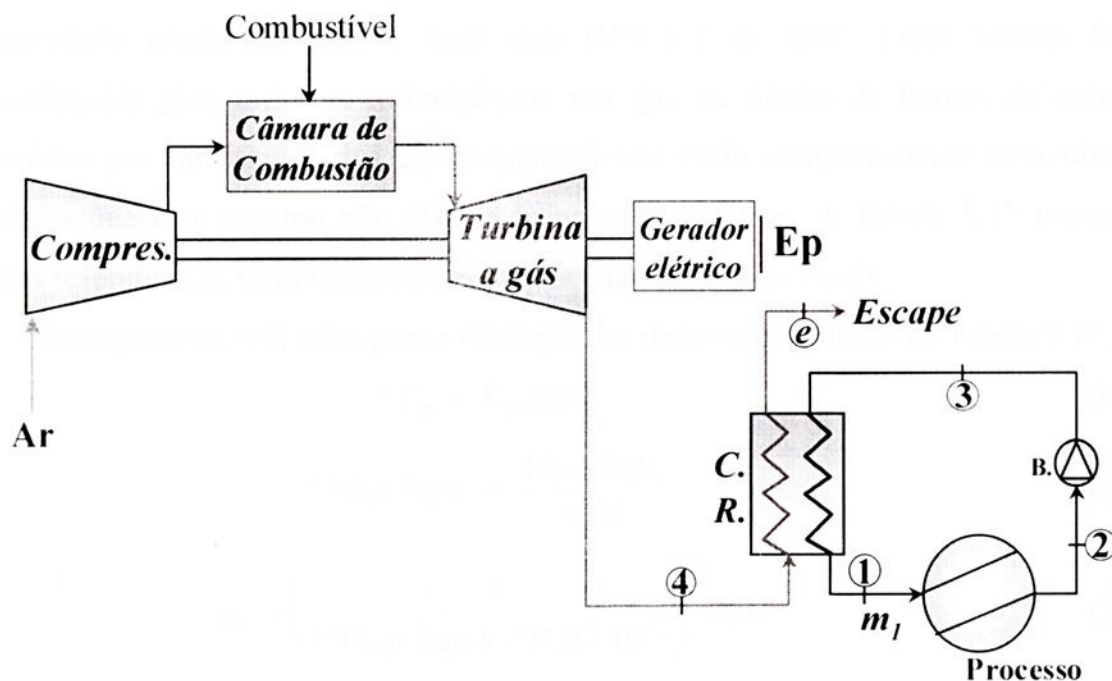


FIGURA 5.31 – Sistema de cogeração empregando turbina a gás.

A análise energética do sistema da Figura 5.31 pode ser realizada a partir das seguintes equações:

$$E_{cv} = m_{\text{vapor}} (h_1 - h_3) \quad (5.53)$$

$$E_c = \frac{E_{cv}}{\eta_{CR}} = m_{\text{gases}} C_p (T_4 - T_c) \quad (5.54)$$

Considerando:

- calor específico a pressão constante ( $C_p$ ) dos gases de exaustão da turbina igual a 1,148 kJ/kg.K (COHEN *et al.*, 1989);
- temperatura de escape para atmosfera dos gases de exaustão ( $T_c$ ) de 150°C (PANTALENA, 1997);
- eficiência do gerador elétrico de 95% (PANTALENA, 1997);
- poder calorífico inferior do gás natural igual a 37.000 kJ/Nm<sup>3</sup> (PANTALENA, 1997);
- temperatura ambiente de 25°C (298 K), pressão de 1 atm (101,3 kPa) e umidade relativa de 60% para o local de instalação da turbina (SILVEIRA, 1994);

De acordo com Biasi (1999), os dados referentes às turbinas a gás estão nas condições ISO (temperatura de 0°C, pressão de 1 atm) e são mostrados na Tabela 5.16. 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. Esses fatores foram considerados para todas as turbinas uma vez que as tabelas de fatores de correção (emitidas por fabricantes dos equipamentos) não estão completamente disponíveis e também que este assunto não é tema principal desta tese. A Tabela 5.17 mostra os dados referentes às turbinas pré-selecionadas nas condições locais.

As expressões utilizadas para a obtenção dos dados apresentados na Tabela 5.17 são:

$$*E_p = E_p \cdot 0,97 \quad (5.55)$$

$$* \text{Heat Rate} = \frac{\text{Heat Rate}}{0,97} \quad (5.56)$$

$$\eta_T = \left( \frac{1}{(*\text{Heat Rate}) \cdot 293,07 \cdot 10^{-6}} \right) \cdot 100 \quad (5.57)$$

$$m_{\text{comb}} = \frac{(*\text{Heat Rate}) \cdot 293,07 \cdot 10^{-6} \cdot *E_p}{\eta_{\text{ger}} \cdot \text{PCI}} \quad (5.58)$$

$$\eta_{\text{GE}} = \left( \frac{*E_p}{m_{\text{comb}} \cdot \text{PCI}} \right) \cdot 100 \quad (5.59)$$

$$\eta_{\text{GC}} = \left( \frac{m_G \cdot C_p \cdot (T_4 - T_e) \cdot \eta_{\text{CR}}}{m_{\text{comb}} \cdot \text{PCI}} \right) \cdot 100 \quad (5.60)$$

$$\eta_{\text{Global}} = \eta_{\text{GE}} + \eta_{\text{GC}} \quad (5.61)$$

TABELA 5.16 - Dados referentes às turbinas a gás pré-selecionadas nas condições ISO [Biasi, 1999].

Turbina	Ep [kW]	H.R. [Btu/kWh]	Rp	m <sub>G</sub> [kg/s]	n [rpm]	T <sub>4</sub> [°C]
1	2.043	13.680	11,4	9,62	1.500/1.800	575
2	2.148	17.570	8,0	15,88	1.500/1.800	510
3	2.043	13.010	12,2	9,98	1.500/1.800	543

Nota: H.R.: Heat Rate

Turbina 1:	GT 2 da Asea Brown Boveri
Turbina 2:	MIT-01 da Kawasaki Heavy Industries
Turbina 3:	IM270 da Ishikawajima-Harima Heavy Industries

TABELA 5.17 - Dados referentes às turbinas pré-selecionadas nas condições locais.

Turbina	* Ep [kW]	* H.R. [Btu/kWh]	η <sub>r</sub> [%]	* T <sub>4</sub> [°C]	m <sub>comb</sub> [Nm <sup>3</sup> /s]	E <sub>cv</sub> [kW]	η <sub>GE</sub> [%]	η <sub>GC</sub> [%]	η <sub>Global</sub> [%]
1	1.981,7	14.103,1	24,2	603,8	0,233	3.758,3	23,0	43,6	66,6
2	2.083,6	18.113,4	18,8	535,5	0,315	5.270,8	17,9	45,3	63,2
3	1.981,7	13.412,4	25,4	570,2	0,222	3.610,3	24,2	44,0	68,2

### 5.5.6 Comentários e comparação entre os sistemas

Os resultados obtidos dos três sistemas (sistema de cogeração empregando célula de combustível, turbina a vapor de contra-pressão e turbina a gás) estão relacionados à

produção de eletricidade requerida pelo estabelecimento. A Tabela 5.18 mostra uma comparação entre os sistemas, em relação aos resultados da análise energética.

TABELA 5.18 - Resultados obtidos das análises energéticas dos sistemas.

Sistema de cogeração	$\eta_{GE}$ [%]	$\eta_{GC}$ [%]	$\eta_{Global}$ [%]
Célula de combustível (vapor)	48,3	40,8	89,1
Célula de combustível (água gelada)	48,3	36,1	84,7
Turbina a vapor (6,3 MPa e 450°C)	10,0	75,2	85,2
Turbina a gás nº1	23,0	43,6	66,6
Turbina a gás nº2	17,9	45,3	63,2
Turbina a gás nº3	24,2	44,0	68,2

Obs.: Turbina a gás nº1 - Fabricante: Asea Brown Boveri; Modelo: GT 2. Turbina a gás nº2 - Fabricante: Kawasaki Heavy Industries; Modelo: MIT-01. Turbina a gás nº3 - Fabricante: Ishikawajima-Harima Heavy Industries ; Modelo: IM270.

Os resultados da análise energética dos sistemas mostram que o emprego de célula de combustível em tecnologias de geração simultânea de eletricidade e calor apresenta maior eficiência global para o caso do sistema gerando vapor de processo. Observa-se, também, que os sistemas de cogeração com célula de combustível é o que apresenta maior eficiência de geração de eletricidade (aproximadamente 50%) que os outros sistemas considerados. Outro fator importante a ser considerado é que a célula não produz toda a quantidade de vapor requerida pelo processo, no caso da caldeira de recuperação de calor sem queima suplementar, e também não produz toda potência frigorífica necessária para acionar a câmara frigorífica. Já para a turbina a vapor há um excesso considerável neste parâmetro. O fluxo de energia térmica necessária ao processo é de 6.712,6 kW. No caso da turbina a vapor, o fluxo de energia térmica entregue ao processo foi de 16.468,4 kW. Já no caso da turbina a gás, os valores deste parâmetro podem ser vistos na Tabela 5.17.

## CAPÍTULO 6 – ANÁLISE ECONÔMICA

A análise econômica serve para quantificar os custos de operação e manutenção e os investimentos requeridos para determinar se o sistema a ser instalado proporciona um retorno adequado do investimento. Este capítulo tem como objetivo apresentar uma análise econômica dos sistemas mostrados nos capítulos 3, 4 e 5.

### 6.1 INTRODUÇÃO

A análise de viabilidade econômica permite avaliar a atratividade de um empreendimento associado ao investimento, operação e manutenção do sistema que está sendo analisado, bem como as possíveis receitas advindas da comercialização dos produtos a ele associados. Esse valor é utilizado em equações de balanço de custo. As principais variáveis utilizadas em uma análise econômica são: gastos com a aquisição, instalação, operação e manutenção de cada componente da planta; inflação; taxa de juros; tempo de retorno do investimento; custos dos combustíveis; tempo de vida dos equipamentos; capacidade da planta; período de construção da planta; receita obtida com a venda dos produtos da planta; impostos e taxas. Diversas considerações são necessárias ao se estabelecerem os dados de entrada de uma análise econômica.

Um menor tempo de retorno e a confiabilidade no fornecimento de energia são argumentos que incentivam o investimento em tecnologias de cogeração. 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 seu custo de manutenção e operação.

O custo de aquisição da unidade cogeneradora 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).



### 6.1.1 Investimento e custos de geração

Um projeto aceitável de uma planta deve apresentar um processo que seja capaz de operar em condições que irão resultar em lucro. Como o lucro é a diferença entre o total da receita e da despesa, é essencial ficar atento ao se projetar um sistema, aos diferentes tipos de custos que envolvem o processo em questão. Capital deve ser reservado para despesas diretas como matéria-prima, combustíveis, equipamentos, etc. Ao lado desses, outras despesas indiretas também devem ser consideradas para obter uma análise do capital total a ser empregado.

Ao determinar os custos de um processo, deve-se levar em consideração os fatores que compõe o custo, que são (PETERS; TIMMERHAUS, 1991):

- Equipamentos: o emprego de equipamentos padronizados é aconselhável, uma vez que um equipamento não padronizado pode custar mais caro devido ao fornecedor ter que produzir o equipamento especificamente para uma situação restrita.
- Flutuações de preços: os preços variam de período para período;
- Política da companhia: cada empresa atua com uma forma particular de administração e filosofia de trabalho.
- Tempo de operação e volume de produção: esses dois fatores estão intrinsecamente ligados. Uma planta ideal deve operar dentro de um cronograma de tempo que resulte em um volume máximo de produção, assumindo-se que a demanda seja suficiente para absorver o que for produzido.
- Políticas governamentais: o governo possui inúmeras regulamentações e restrições que normalmente afetam os custos industriais.

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 6.1 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 aos níveis de demanda energética mais coerente com a tecnologia comercialmente disponível.

TABELA 6.1 – Valores para o investimento em sistemas que utilizam células de combustível para diversos segmentos de mercado [WOLK, 1999].

<b>Segmento do Mercado</b>	<b>Capacidade MW</b>	<b>Custo permitido US\$/kW</b>	<b>Custo subsidiado US\$/kW</b>
Cogeração no setor comercial	0,2 - 2	1.500 - 2.000	800 - 1.300
Cogeração 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.

### 6.1.2 Métodos de análise econômica

Os métodos de análise econômica estão fundamentados nos custos e benefícios dos investimentos. Detectá-los e equacioná-los é a principal tarefa, manipulando as equações de engenharia econômica, resultando na escolha da melhor opção. De acordo com Petrecca (1993), os métodos mais usuais de análise econômica são: (i) método de valor atual e método de custo anual; (ii) método de valor atual com custos crescentes de operação e manutenção; (iii) análise econômica marginal de expansão; (iv) análise econômica marginal de operação otimizada e (v) método da receita anual esperada. Não cabe, neste trabalho, apresentar os métodos de análise econômica detalhadamente.

## 6.2 ANÁLISE ECONÔMICA DO SISTEMA PC25C (PAFC)

Nesta seção, será apresentada uma análise econômica do sistema PC25C. Maiores informações sobre este sistema pode ser visto no Anexo A. A PC25C é fabricada em dois módulos: um módulo de potência (projetada para instalação dentro ou fora do estabelecimento que converte gás natural em eletricidade a.c.) e um módulo de esfriamento (que rejeita energia térmica). O módulo de potência abriga uma célula de combustível do tipo ácido fosfórico e o módulo de resfriamento produz água quente em determinada temperatura, dependendo da temperatura da água que é fornecida para

o sistema (Ansaldo, 1998). O sistema será analisado considerando o modo de operação nominal do mesmo, ou seja, produzindo 200 kW<sub>e</sub> e 204 kW<sub>t</sub>.

### 6.2.1 Cálculo do custo de geração de eletricidade e água quente

Os custos de geração de energia elétrica (C<sub>el</sub>) e água quente (C<sub>aq</sub>) podem ser determinados pelas seguintes equações (SILVEIRA, 1994):

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (6.1)$$

$$f = \frac{q^k (q - 1)}{(q^k - 1)} \quad (6.2)$$

$$f_{Pel} = \frac{E_p}{E_p + E_{aq}} \quad (6.3)$$

$$f_{Paq} = \frac{E_{aq}}{E_p + E_{aq}} \quad (6.4)$$

$$C_{el} = \left[ \frac{I_{\text{sistema}} f}{H E_p} + C_{\text{comb}} + CM_{\text{sistema}} \right] f_{Pel} \quad (6.5)$$

$$C_{aq} = \left[ \frac{I_{\text{sistema}} f}{H E_{aq}} + C_{\text{comb}} + CM_{\text{sistema}} \right] f_{Paq} \quad (6.6)$$

Observa-se que, nesta metodologia de cálculo, os custos de geração de eletricidade e de água quente são ponderados por fatores definidos nas equações (6.3) e (6.4).

### 6.2.2 Resultados da análise econômica

Para o estudo de viabilidade econômica da instalação proposta foram considerados: (a) 7.000 h/ano de utilização do sistema (que equivale a um funcionamento de 290 dias por ano, 24 h/dia); (b) 0,011 US\$/kWh para o custo do gás natural (PANTALENA, 1997); (c) valor do investimento no sistema (I<sub>sistema</sub>), conforme Matsumoto *et al.* (1994) e Kuehn (1994), em torno de 1.000 US\$/kW, considerando-se

uma produção em massa. Já de acordo com Krumpelt *et al.* (1994), o valor de investimento de 1.500 US\$/kW, também para produção em massa. Para o investimento no sistema, considerando-se um pequeno e médio volume de produção, foram utilizados os valores variando de 2.000 US\$/kW a 4.000 US\$/kW; (d) 0,02 US\$/kWh para o custo médio de manutenção do sistema (SILVEIRA; GOMES, 1999).

Utilizando-se as considerações mencionadas e as equações definidas anteriormente, a Figura 6.1 mostra os custos de geração de eletricidade ( $C_{el}$ ) e de água quente ( $C_{aq}$ ) em função do período de amortização de capital (em anos), para uma taxa anual de juros de 12%. Os resultados mostrados nessa figura indicam que os custos de geração de eletricidade e água quente são menores para maiores períodos de amortização do sistema. Observa-se, também que os custos de geração de água quente são ligeiramente maiores que os custos de geração de eletricidade para os mesmos valores de investimento da célula de combustível ( $I_{FC}$ ).

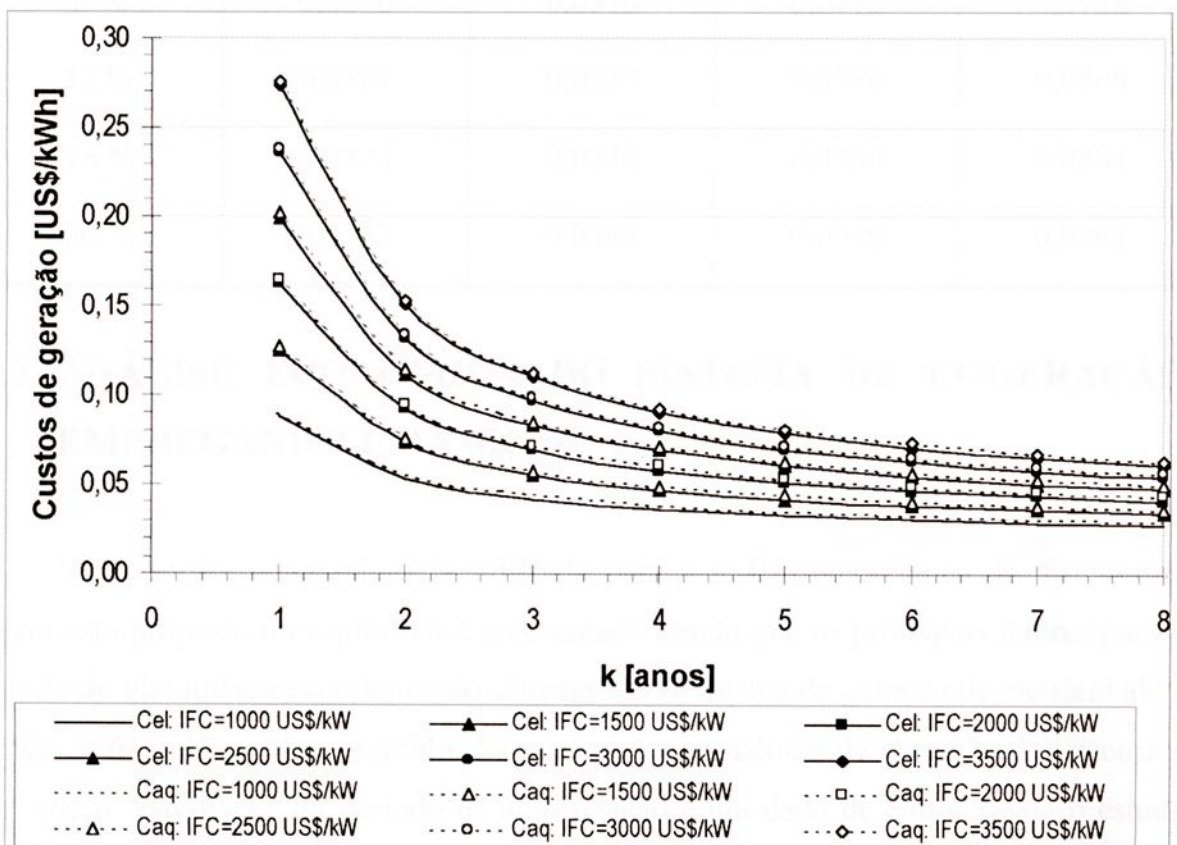


FIGURA 6.1 – Custo de geração de eletricidade e água quente em função do período de amortização de capital ( $r=12\%$ ).

A Tabela 6.2 mostra os custos de geração de eletricidade e água gelada para valores de investimentos de 1.000 US\$/kW e 4.000 US\$/kW no sistema, considerando um período de amortização de 6 anos e tempo de operação de 7.000 h/ano.

Os resultados mostrados na Tabela 6.2 mostram a influência do aumento no investimento sobre o custo de geração de eletricidade. Os custos de geração de água quente também seguem essa premissa e verifica-se que os valores deste custo aumentam com o aumento no investimento.

TABELA 6.2 – Custos de geração de eletricidade e água quente no sistema PC25C.

<i>Investimento</i>	<i>1.000 US\$/kW</i>		<i>4.000 US\$/kW</i>	
<b>Taxa de juros anual</b>	$C_{el}$ [US\$/kWh]	$C_{aq}$ [US\$/kWh]	$C_{el}$ [US\$/kWh]	$C_{aq}$ [US\$/kWh]
8 %	0,0286	0,0310	0,0715	0,0738
12 %	0,0304	0,0327	0,0786	0,0809
16 %	0,0323	0,0346	0,0860	0,0884
20 %	0,0342	0,0365	0,0938	0,0961

### 6.3 ANÁLISE ECONÔMICA DO SISTEMA DE COGERAÇÃO EMPREGANDO UMA MCFC

Nesta seção, a metodologia utilizada para a análise econômica do sistema de cogeração proposto no capítulo 4 é apresentada, sendo que os principais fatores para o estudo de viabilidade econômica do sistema são os custos de geração de eletricidade e potência frigorífica. Neste sentido, é apresentado 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.

### 6.3.1 Cálculo do custo de geração de eletricidade e água gelada

Para a determinação dos custos de geração de energia elétrica e potência frigorífica, serão utilizadas as equações (6.1) e (6.2), além das seguintes equações (SILVEIRA, 1994):

$$C_{el} = \frac{(I_{PL} - I_{SRA}) \cdot f}{H \cdot E_p} + \frac{C_{comb}}{E_p} \cdot \left( E_{comb} - E_c - \frac{P_{er}}{2} \right) + CM_{SC} \quad (6.7)$$

$$C_{PF} = \frac{I_{SRA} \cdot f}{H \cdot P_f} + C_{comb} \cdot \left( E_c + \frac{P_{er}}{2} \right) + CM_{SRA} \quad (6.8)$$

$$Per = E_{comb} - E_p - E_c \quad (6.9)$$

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

### 6.3.2 Cálculo do investimento e custo de 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, a saber, a célula de combustível e o sistema de refrigeração por absorção. Logo, pode-se dizer que o investimento total será (SILVEIRA; GOMES, 1999):

$$I_{PL} = I_{FC} + I_{SRA} \quad (6.10)$$

Alguns estudos sugerem que o custo de investimento em um sistema de refrigeração por absorção ( $I_{SRA}$ ) para a geração de água gelada esteja 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 cogeração ( $CM_{SC}$ ) corresponde à soma do custo de manutenção da célula de combustível ( $CM_{FC}$ ) e o custo de manutenção do

sistema de refrigeração por absorção ( $CM_{SRA}$ ):

$$CM_{SC} = CM_{FC} + CM_{SRA} \quad (6.11)$$

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. 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).

### 6.3.3 Cálculo da receita líquida anual

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

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

$$GP_{el} = E_r \cdot H \cdot (P_{el} - C_{el}) + (E_p - E_r) \cdot H \cdot (PV_{el} - C_{el}) \quad (6.12)$$

$$GP_{PF} = P_f \cdot H \cdot (PE_{PF} - C_{PF}) \quad (6.13)$$

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:

$$R = GP_{el} + GP_{PF} \quad (6.14)$$

### 6.3.4 Resultados da análise econômica

Para o estudo de viabilidade econômica da instalação proposta foram considerados:

- 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 gás natural (PANTALENA, 1997);
- de acordo com o Ministério da Ciência e Tecnologia (2002), o custo do etanol é 7.3 US\$/GJ. Convertendo, tem-se que o custo do etanol é 0,026 US\$/kWh;

- preço da eletricidade comprada da rede local de aproximadamente 0,080 US\$/kWh, de acordo com a Resolução ANEEL nº 571/2002 (2002);
- custo de investimento em célula de combustível ( $I_{FC}$ ), variando de 1.000 US\$/kW (MATSUMOTO, 1994; KUEHN, 1994) a 6.000 US\$/kW (APPLEBY, 1996; SCHMIDT; GUNDERSON, 2000).

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 6.2 mostra os custos de geração de eletricidade ( $C_{el}$ ) e de potência frigorífica ( $C_{PF}$ ), para gás natural como combustível, 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%. A Figura 6.3 mostra os custos de geração de eletricidade ( $C_{el}$ ) e de potência frigorífica ( $C_{PF}$ ) para etanol como combustível, com as mesmas considerações acima mencionadas.

Os resultados mostrados na Figura 6.2 e 6.3 indicam que os custos de geração de eletricidade e potência frigorífica são menores para maiores períodos de amortização dos equipamentos. Observa-se, também que os custos de geração de potência frigorífica permanecem constantes à 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. Outro fato a ser observado é que os custos de geração de eletricidade e de geração de água gelada são maiores para o etanol do que para o gás natural. Este fato é também relacionado ao custo do etanol, que é 2,54 vezes maior do que os custo do gás natural.

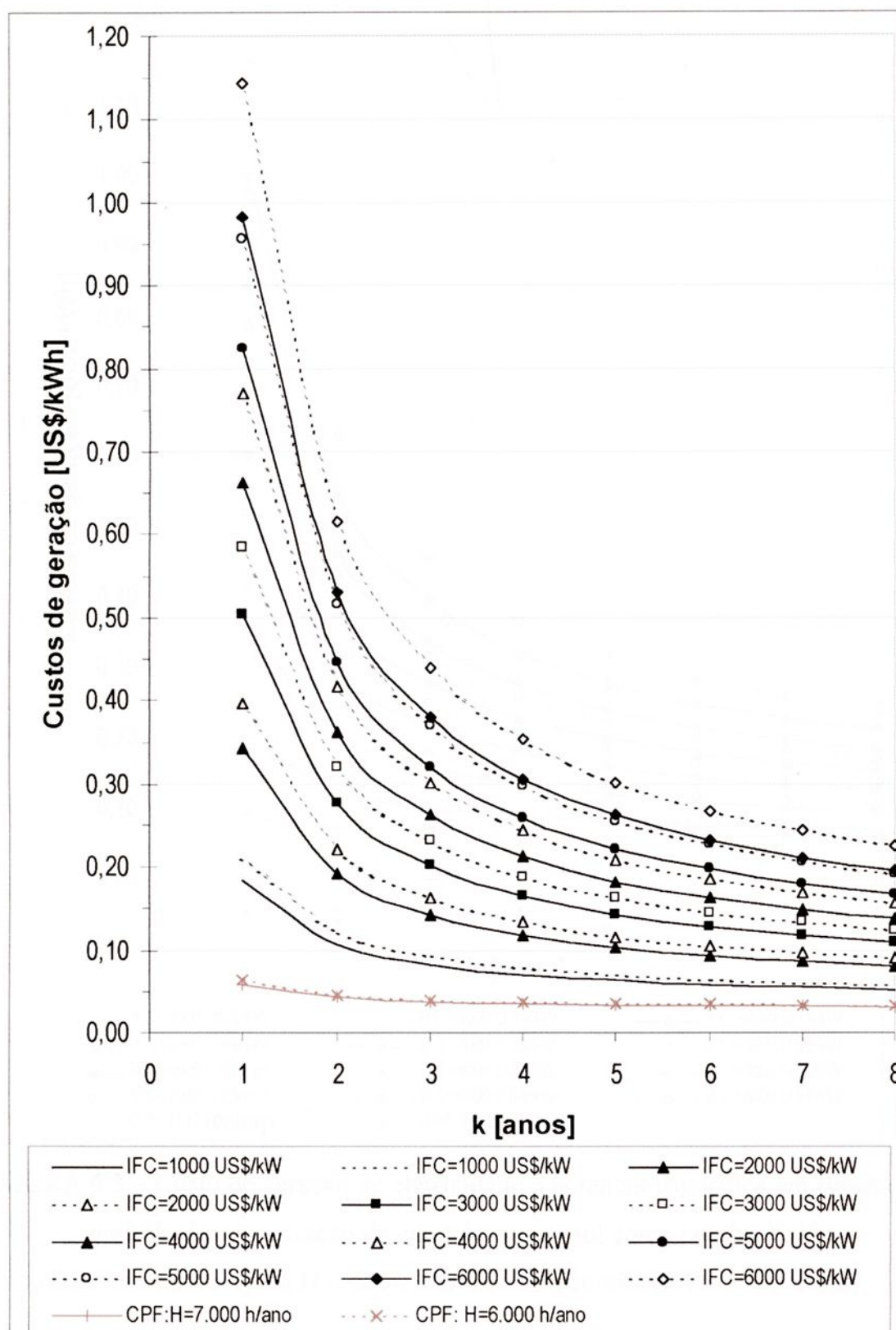


FIGURA 6.2 – Custo de geração de eletricidade e potência frigorífica em função do período de amortização de capital para gás natural como combustível (Obs.: Linha tracejada H = 6000 h/ano e linha contínua H = 7000 h/ano).

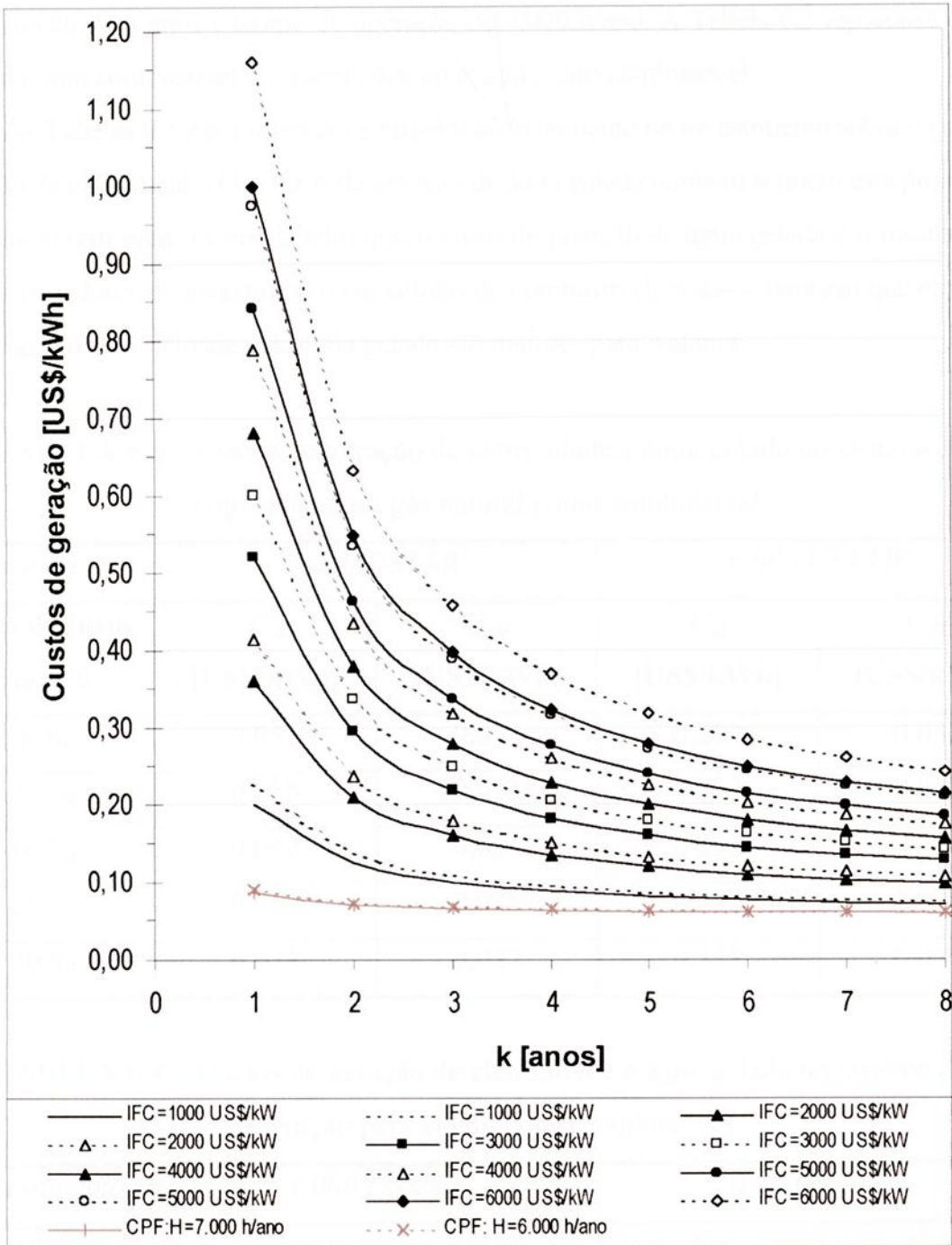


FIGURA 6.3 – Custo de geração de eletricidade e potência frigorífica em função do período de amortização de capital para etanol como combustível (Obs.: Linha tracejada H = 6000 h/ano e linha contínua H = 7000 h/ano).

As Tabelas 6.3 e 6.4 mostram os custos de geração de eletricidade e água gelada para valores de investimentos de 1.000 US\$/kW e 6.000 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 e tempo de operação de 7.000 h/ano. A Tabela 6.3 reporta-se ao gás natural como combustível e a Tabela 6.4, ao etanol como combustível.

As Tabelas 6.3 e 6.4 mostram a influência do aumento no investimento sobre o custo de geração de eletricidade. Os custos de geração de água gelada também seguem esta premissa e verifica-se (em uma mesma tabela) que o custo de geração de água gelada é o mesmo para ambos os valores de investimento em células de combustível. Nota-se também que os custos de geração de eletricidade e de água gelada são maiores para o etanol.

TABELA 6.3 – Custos de geração de eletricidade e água gelada no sistema de cogeração para gás natural como combustível.

<i>Investimento</i>	<i>1.000 US\$/kW</i>		<i>6.000 US\$/kW</i>	
<b>Taxa de juros anual</b> ↓	<b>C<sub>el</sub></b> [US\$/kWh]	<b>C<sub>PF</sub></b> [US\$/kWh]	<b>C<sub>el</sub></b> [US\$/kWh]	<b>C<sub>PF</sub></b> [US\$/kWh]
8 %	0,055	0,032	0,209	0,032
12 %	0,058	0,033	0,232	0,033
16 %	0,062	0,034	0,256	0,034
20 %	0,067	0,035	0,281	0,035
30 %	0,078	0,037	0,348	0,037

TABELA 6.4 – Custos de geração de eletricidade e água gelada no sistema de cogeração para etanol como combustível.

<i>Investimento</i>	<i>1.000 US\$/kW</i>		<i>6.000 US\$/kW</i>	
<b>Taxa de juros anual</b>	<b>C<sub>el</sub></b> [US\$/kWh]	<b>C<sub>PF</sub></b> [US\$/kWh]	<b>C<sub>el</sub></b> [US\$/kWh]	<b>C<sub>PF</sub></b> [US\$/kWh]
8 %	0,072	0,063	0,226	0,063
12 %	0,076	0,064	0,249	0,064
16 %	0,080	0,065	0,273	0,065
20 %	0,084	0,065	0,299	0,065
30 %	0,095	0,068	0,365	0,068

A Figura 6.4 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 gás natural e etanol como combustíveis e uma faixa de investimento em célula de combustível de 1.000 a 6.000 US\$/kW, dependendo do volume de unidades produzidas.

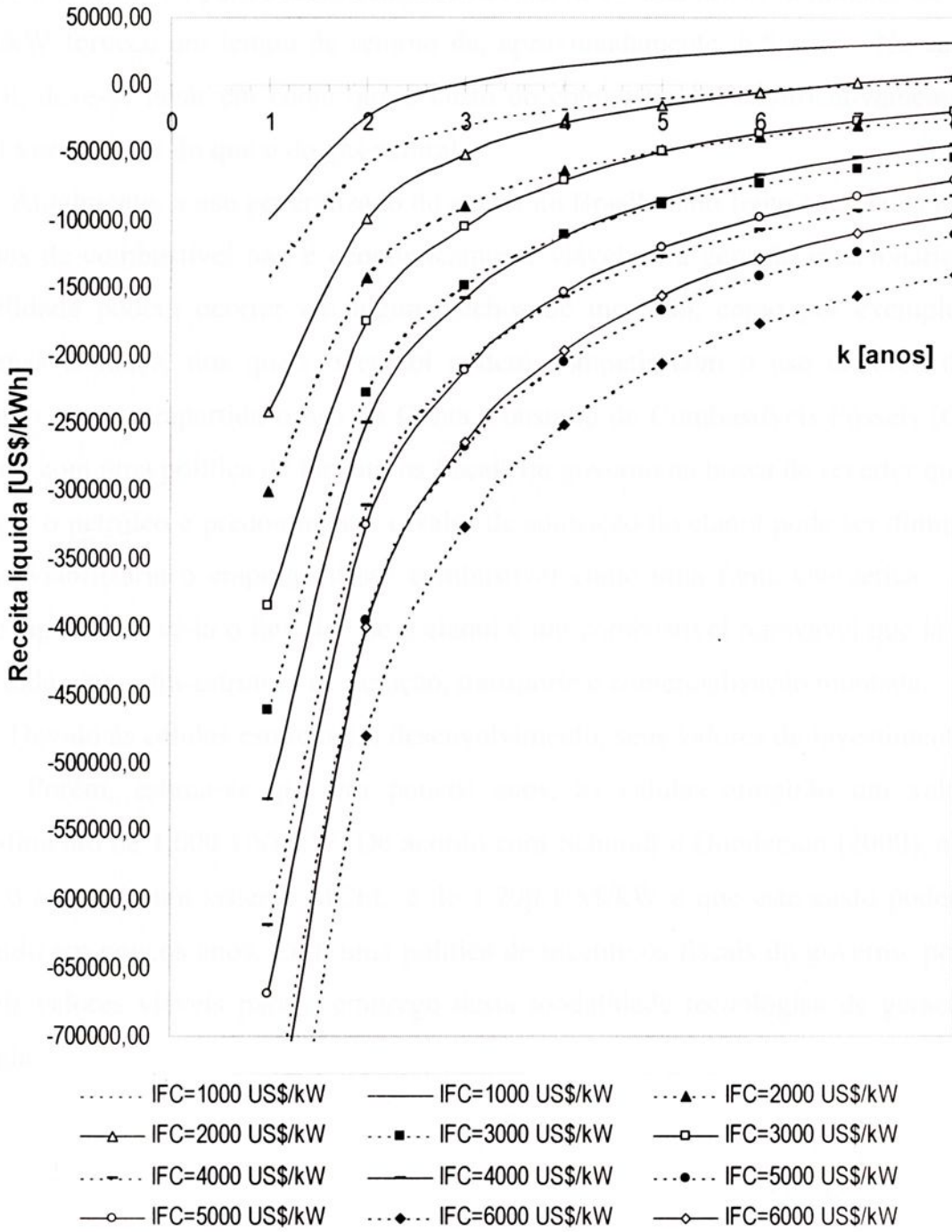


FIGURA 6.4 – Receita anual esperada em função do *payback* ( $r = 12\%$ ) para gás natural (linha tracejada) e etanol (linha contínua) como combustíveis.

Verifica-se, através do gráfico apresentado pela Figura 6.4 que há viabilidade econômica para o emprego de um sistema de cogeração utilizando célula de combustível, tanto para gás natural como para etanol. Para gás natural, os valores de investimento em células de combustível entre 1.000 US\$/kW e 2.000 US\$/kW correspondem ao tempo de retorno do investimento por volta de 3 e 6,5 anos, respectivamente. Já para etanol como combustível, o valor de investimento de 1.000 US\$/kW fornece um tempo de retorno de, aproximadamente, 6,5 anos. No caso do etanol, deve-se levar em conta que o custo do combustível é significativamente alto (2,54 vezes maior do que o do gás natural).

Atualmente, o uso generalizado do etanol no Brasil como fonte energética para as células de combustível não é economicamente viável para geração estacionária. Sua viabilidade poderá ocorrer em alguns nichos de mercado, como por exemplo, em sistemas isolados, nos quais o etanol poderá competir com o uso do óleo diesel, levando em contrapartida o uso da Conta Consumo de Combustíveis Fósseis (CCC). Porém, com uma política de incentivos fiscais do governo na busca de reverter quadros em que o petróleo é predominante, o valor de aquisição do etanol pode ser diminuído, o que viabilizaria o emprego desse combustível como uma fonte energética. Além disso, aproveitar-se-ia o fato de que o etanol é um combustível renovável que já conta com toda uma infra-estrutura de geração, transporte e comercialização montada.

Devido às células estarem em desenvolvimento, seus valores de investimento são altos. Porém, estima-se que em poucos anos, as células atingirão um valor de investimento de 1.000 US\$/kW. De acordo com Schmidt e Gunderson (2000), a meta para o custo de um sistema MCFC é de 1.200 US\$/kW e que este custo poderá ser atingido em poucos anos. Com uma política de incentivos fiscais do governo, pode-se atingir valores viáveis para o emprego desta modalidade tecnológica de geração de energia.

## 6.4 ANÁLISE ECONÔMICA DO SISTEMA DE COGERAÇÃO EMPREGANDO UMA SOFC

Nesta seção, a metodologia utilizada para a análise econômica das 3 configurações do sistema de cogeração proposto no capítulo 5 é apresentada, sendo que os principais fatores para o estudo de viabilidade econômica do sistema são os custos de geração de eletricidade, vapor de processo 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.

### 6.4.1 Cálculo do custo de geração de eletricidade e vapor

Os principais fatores para o estudo de viabilidade econômica do sistema são os custos de geração de eletricidade, vapor e água gelada. Para alocação dos custos de eletricidade e água gelada foram utilizadas as equações (6.7) e (6.8). As equações que definem os custos de geração de eletricidade e de vapor são (SILVEIRA, 1994):

$$C_{el} = \frac{(I_{PL} - I_{CR})f}{H \cdot E_p} + \frac{C_{comb}}{E_p} \cdot \left( E_{comb} - E_c - \frac{P_{er}}{2} \right) + CM_{SC} \quad (6.15)$$

$$C_v = \frac{I_{CR} \cdot f}{H \cdot E_v} + \frac{C_{comb}}{E_v} \cdot \left( E_c + \frac{P_{er}}{2} \right) + CM_{CR} \quad (6.16)$$

O custo de geração de vapor em caldeira convencional é dado por (SILVEIRA, 1994):

$$C_{vc} = \frac{I_{CC} \cdot f}{H \cdot E_v} + \frac{C_{oleo}}{\eta_{cal}} + CM_{CC} \quad (6.17)$$

O cálculo das perdas em ambos os sistemas é dado pela equação (6.9).

### 6.4.2 Cálculo dos custos de investimento e manutenção

A relação que define o investimento na planta de cogeração gerando eletricidade e água gelada é dada pela equação (6.10). Para a planta de cogeração que gera eletricidade e vapor, a relação pode ser dada por:

$$I_{PL} = I_{FC} + I_{CR} \quad (6.18)$$

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

$$I_{CR} = 1,20 \cdot I_{CC} \quad (6.19)$$

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

$$I_{CC} = \text{US\$ } 70.000,00 \quad (6.20)$$

Para os valores de investimento em célula de combustível, devido ao fato de a célula de combustível do tipo óxido sólido ainda não estar disponível para comercialização, e de acordo com Appleby (1996) e Schmidt and Gunderson, (2000), foram adotados valores que variam de 1.000 US\$/kW a 10.000 US\$/kW para o investimento na SOFC ( $I_{FC}$ ).

Para os custos de manutenção, foram considerados os seguintes valores (SILVEIRA; GOMES, 1999 e PANTALENA, 1997):

$$CM_{SC} = 0,020 \text{ US\$ / kWh} \quad (6.21)$$

$$CM_{CR} = \frac{0,10 \cdot I_{CR}}{H \cdot E_v} \quad (6.22)$$

$$CM_{CC} = \frac{0,10 \cdot I_{CC}}{H \cdot E_v} \quad (6.23)$$

### 6.4.3 Receita líquida anual

Os ganhos anuais devido à geração de eletricidade podem ser calculados a partir da equação (6.12) e os ganhos anuais devido à geração de água gelada, na equação (6.13). Os ganhos anuais devido a geração de vapor, será (SILVEIRA, 1994):

$$GP_v = E_v \cdot H \cdot (C_{vc} - C_v) \quad (6.24)$$

A receita anual esperada (R), calculada pela soma dos ganhos anuais devido à geração de eletricidade e de água gelada é dada pela equação (6.14). Já para a receita anual esperada (R), calculada pela soma dos ganhos anuais devido à geração de eletricidade e vapor, pode ser escrita como:

$$R = GP_{cl} + GP_v \quad (6.25)$$

#### 6.4.4 Resultados da análise econômica

O estudo de viabilidade econômica do sistema proposto no capítulo 6 envolveu as considerações: (a) horas de utilização do sistema por ano de 7.000 h/ano; (b) preço da eletricidade comprada da rede local de 0,080 US\$/kWh (ANEEL, 2002); (c) um valor de 0,011 US\$/kWh para o custo do combustível (SILVEIRA; GOMES, 1999); (d) um valor de 85% para a eficiência da caldeira convencional (PANTALENA, 1997);

A Figura 6.5 mostra os custos de geração de eletricidade ( $C_{cl}$ ) e vapor ( $C_v$ ) 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%. A Figura 6.6 mostra os custos de geração de eletricidade ( $C_{cl}$ ) e água gelada ( $C_{PF}$ ), nas condições acima mencionadas.

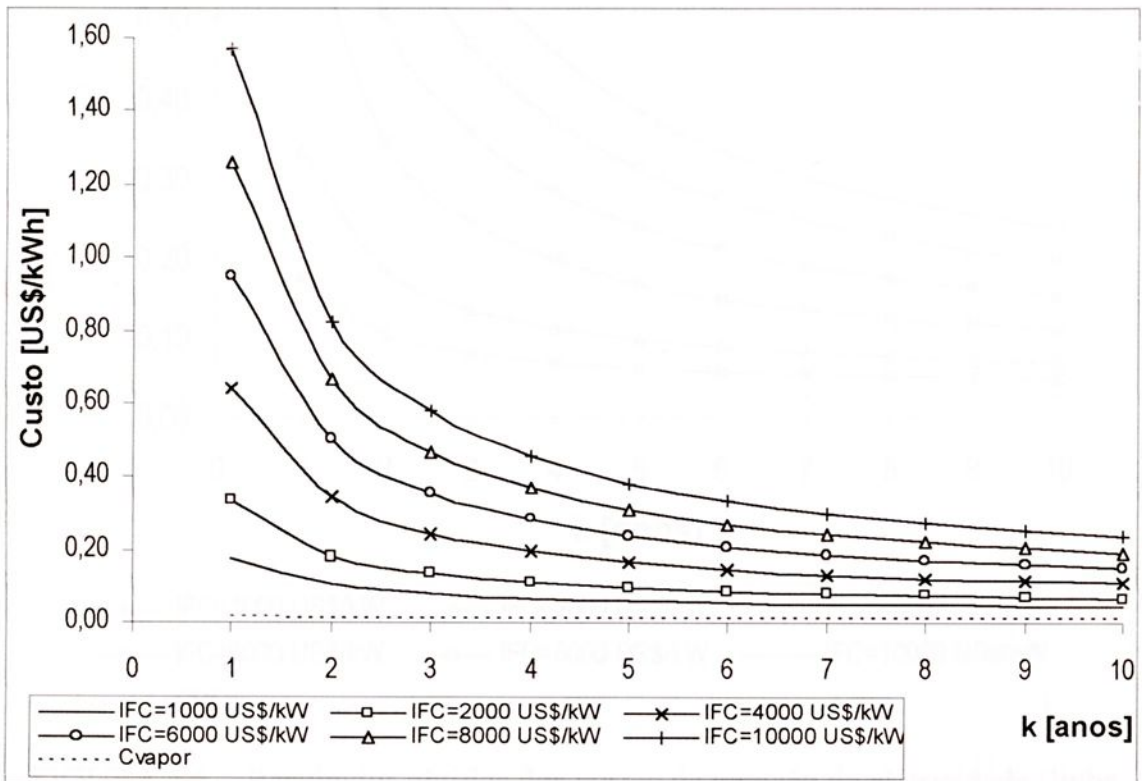


FIGURA 6.5 – Resultados obtidos dos custos de geração de eletricidade (linha contínua) e custos de geração de vapor (linha tracejada) em função do *payback* ( $r = 8\%$ ).

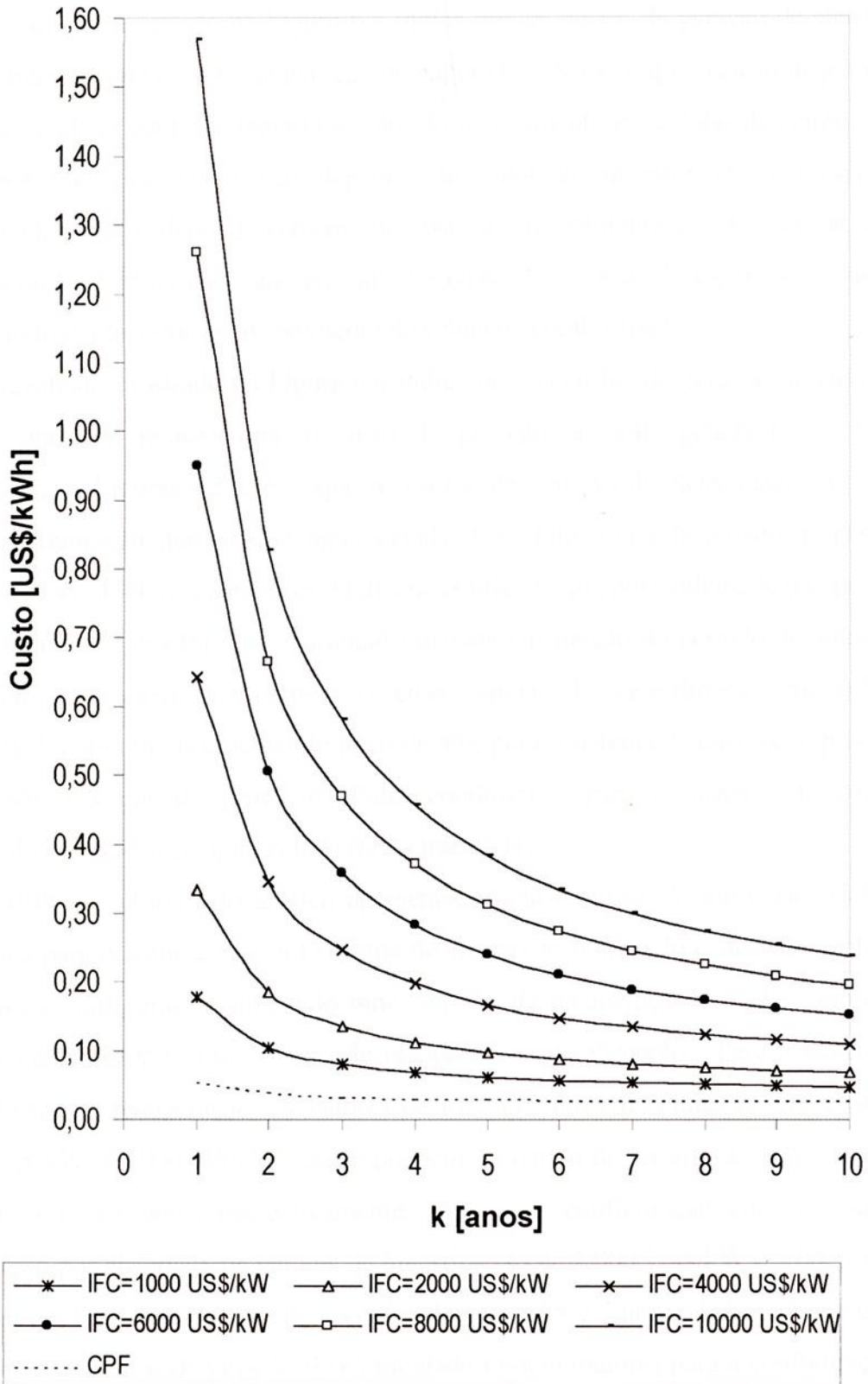


FIGURA 6.6 – Resultados obtidos dos custos de geração de eletricidade (linha contínua) e custos de geração de água gelada (linha tracejada) em função do *payback* ( $r = 12\%$ ).

O resultado mostrado na Figura 6.5 indica que os custos de geração de eletricidade ( $C_{el}$ ) são maiores que o custo de geração de vapor ( $C_v$ ). Nota-se que o custo de geração de vapor não se altera com o aumento no valor do investimento em células de combustível, o que indica que esse custo não depende do valor de investimento em células de combustível, ou seja, depende somente do custo de investimento e instalação da caldeira de recuperação. Observa-se, também, que os custos de geração de eletricidade são altos, evidenciando o alto valor de investimento da célula de combustível.

O resultado mostrado na Figura 6.6 indica que os custos de geração de eletricidade ( $C_{el}$ ) são também maiores que o custo de geração de água gelada ( $C_{pg}$ ). Nota-se, comparando as Figuras 6.5 e 6.6, que os custos de geração de eletricidade são maiores para a configuração que produz água gelada. Este fato está relacionado às perdas no sistema, que são 1,41 vezes maiores do que na configuração com caldeira de recuperação.

A Figura 6.7 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, para uma taxa anual de juros de 8%, para o sistema de cogeração produzindo eletricidade e vapor de processo (linha contínua) e para o sistema de cogeração produzindo eletricidade e água gelada (linha tracejada).

Verifica-se, através do gráfico apresentado pela Figura 6.7, que existe viabilidade econômica para o emprego de um sistema de cogeração utilizando célula de combustível, tanto para a configuração utilizando uma caldeira de recuperação de calor como para a configuração utilizando um sistema de refrigeração por absorção. Para a configuração com caldeira de recuperação, os valores de investimento em células de combustível de 1.000 US\$/kW e 2.000 US\$/kW correspondem ao tempo de retorno do investimento por volta de 3 e 6,5 anos, respectivamente. Já para a configuração com o sistema de refrigeração por absorção, os valores de investimento de 1.000 US\$/kW e 2.000 US\$/kW, fornecem um tempo de retorno de aproximadamente 2,5 e 5 anos. É importante observar que embora os custos de geração de eletricidade fossem maiores para a configuração com máquina de absorção em relação à configuração com caldeira de recuperação, o tempo de retorno do capital investido é menor. Tal fato é devido ao custo de aquisição do SRA ser menor que o custo de aquisição da caldeira de recuperação. Além disso, os custos de geração de água gelada são menores que o custo de geração de vapor de processo.

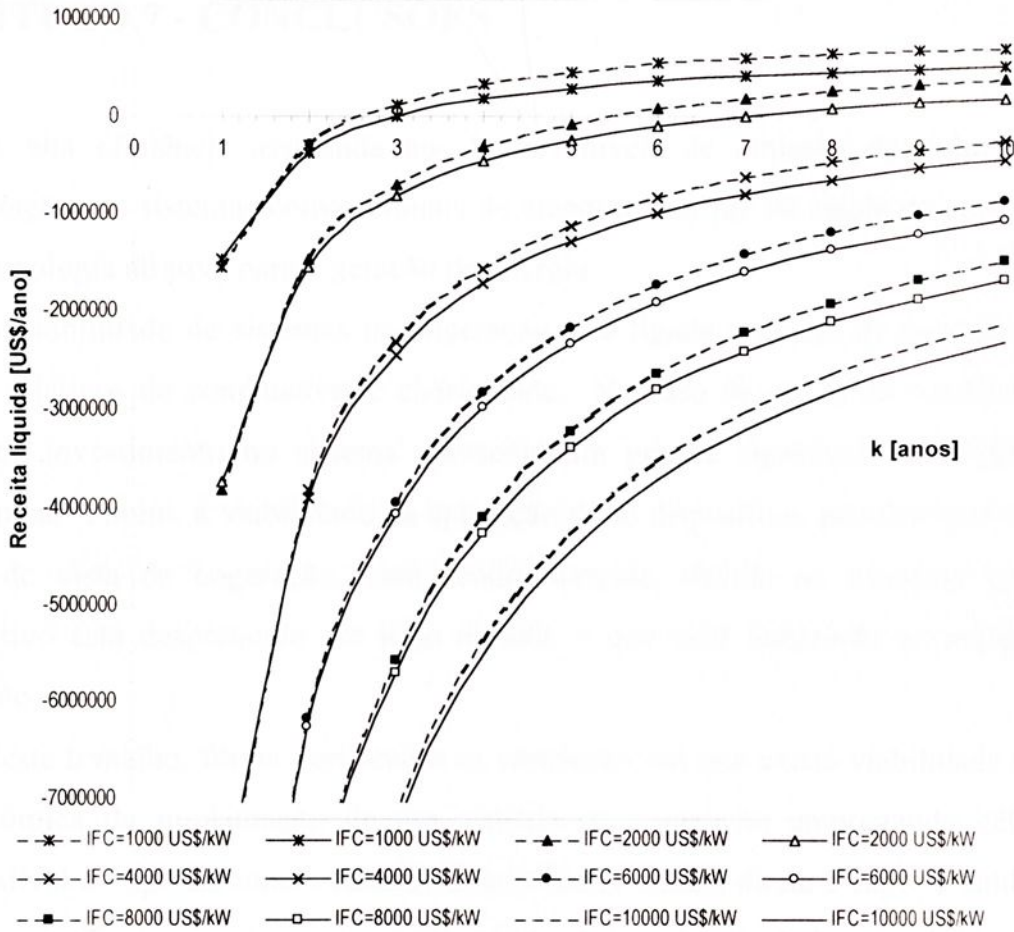


FIGURA 6.7 – Receita anual esperada em função do *payback* (em anos), para uma taxa anual de juros de 8% (eletricidade + vapor = linha contínua; eletricidade + água gelada = linha tracejada)

Devido às células SOFC estarem em pleno desenvolvimento e demonstração, seus valores de investimento são altos. Entretanto, as células de combustível do tipo óxido sólido vem surgindo com uma das mais promissoras tecnologias para geração de energia estacionária e se encontra no centro de concentrados esforços de empresas de utilidades para trazer a tecnologia ao mercado. De acordo com Brandon e Hart (1999), o valor de investimento de uma célula SOFC é de 10.000 US\$/kW. Estima-se que em poucos anos, as células SOFC atingirão um valor de investimento de 600 US\$/kW com o amadurecimento da tecnologia. Com uma política de incentivos fiscais e amadurecimento da tecnologia no mundo, estes custos tenderão a cair, fazendo da célula de combustível do tipo óxido sólido uma tecnologia viável economicamente e atrativa, devido à sua alta eficiência energética e baixa emissão de poluentes.

## CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

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 cogeração está ligada à 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 cogeração, vem sendo atingida, devido ao interesse que este dispositivo está despertando em todo mundo, o que vem induzindo ao aumento da produção.

Neste trabalho, foram verificadas as condições em que existe viabilidade técnica e econômica da implantação de um sistema de cogeração empregando célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor e também de um sistema de cogeração empregando célula de combustível do tipo óxido sólido. Além disso, foram executados experimentos em uma célula de combustível do tipo ácido fosfórico e realizada uma análise econômica do sistema PC25C da Ansaldo.

As células de combustível do tipo ácido fosfórico (PAFC) operam em temperaturas entre 180°C e 220°C. Estes dispositivos encontram-se em um estágio mais avançado de pesquisa e são comercialmente disponíveis em tamanhos que variam de poucos kW a MW. O desenvolvimento das PAFCs vem sendo direcionado para o aperfeiçoamento do sistema a partir da eletroquímica básica, sendo os sistemas estacionários e de cogeração os de maior interesse.

O experimento realizado envolveu uma célula de combustível unitária do tipo ácido fosfórico de pequeno porte. As investigações experimentais foram conduzidas de modo a determinar a curva de polarização no estado estacionário quando a quantidade de reagentes na célula é variada. Os resultados da análise mostrou um rápido declínio do potencial na região controlada pela polarização por ativação além de uma relação entre a tensão e a densidade de corrente, na região controlada pela polarização por

queda ôhmica, aproximadamente linear apresentando um coeficiente de correlação de -0.95. Os resultados obtidos de BETAFC para a célula experimental em comparação com os valores para a célula PC25C mostraram que, para a primeira, na temperatura de 180°C e 190°C, não houve uma variação relevante dos valores. Já para a temperatura de 200°C, os valores de BETAFC são maiores, indicando que a proporcionalidade de geração de energia elétrica é maior.

O sistema PC25C é fabricado em dois módulos, sendo um módulo de potência (geração de eletricidade em corrente alternada) e um módulo de resfriamento (geração de energia térmica em forma de água quente). A análise econômica foi realizada considerando o modo de operação nominal do sistema (200 kW de eletricidade e 204 kW de energia térmica recuperada). Os resultados mostraram que os custos de produção de eletricidade são menores que os custos de produção de água quente. Considerando uma taxa anual de juros de 12% e tempo de retorno de 4 anos, para um valor de investimento de 1.000 US\$/kW, 2.000 US\$/kW e 3.000 US\$/kW, o custo de produção de eletricidade é 1,07; 1,04 e 1,03 vezes menor que o custo de produção de água quente, respectivamente. A título de informação, a célula de combustível do tipo ácido fosfórico (PC25C) da Ansaldo, que é uma célula comercialmente disponível, possui um valor de investimento de 3.000 US\$/kW.

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.

Para a MCFC, utilizando gás natural como combustível e razão vapor/carbono de 3.0, foi observado que sobretensão catódica apresenta uma maior influência nas perdas por polarização nos eletrodos. Nota-se também que quanto maior a temperatura, menor será o calor gerado pela célula. Este fato se deve ao aumento da potência gerada pela célula em temperaturas maiores, devido a menores perdas por ativação, concentração e por queda ôhmica, ocasionando uma queda no calor gerado. Além disso, quanto maior a temperatura, maior é a relação entre o calor gerado e a energia gerada pela célula.

Definiu-se um fator BETAF<sub>C</sub>, que para a MCFC este valor fica entre 1,20 e 1,45, de acordo com os pesquisadores do dispositivo. O intervalo calculado de valores de BETAF<sub>C</sub> se situa entre os valores de tensão de 0,75V e 0,70V, nas temperaturas de 600°C, 650°C e 700°C, para razão vapor/carbono de 3,0.

Para o estudo de caso de uma planta de cogeração com uma DIR-MCFC aplicado a uma microempresa, com o propósito de atender à demanda térmica do estabelecimento, verificou-se que o sistema de cogeração empregando uma DIR-MCFC é viável tecnicamente, tanto usando gás natural como usando etanol como combustíveis, apresentando a maior eficiência de produção de eletricidade (aproximadamente 49% para gás natural e etanol) e também a maior eficiência global (aproximadamente 78% para gás natural e 75% para etanol) relativamente ao motor de combustão interna. As maiores perdas exergéticas do sistema ocorreram na câmara de combustão e no sistema de refrigeração por absorção. A eficiência exergética da célula de combustível esteve próxima ao valor encontrado de eficiência energética, devido a ser considerado apenas a produção de eletricidade como fluxo de exergia. O fato importante a ser observado é que o sistema que emprega etanol como combustível em comparação ao sistema que emprega gás natural apresentou ser uma alternativa viável para implantação em células de combustível. Aliado ao fato de se ter toda logística do etanol já montada, para o Brasil, esta configuração (célula de combustível utilizando etanol como combustível) pode ter um futuro promissor.

Em relação à análise econômica do sistema de cogeração empregando uma DIR-MCFC, verificou-se que existe viabilidade econômica para o emprego do sistema de cogeração utilizando célula de combustível, tanto para gás natural como para etanol. Para gás natural, os valores de investimento em células de combustível entre 1.000 US\$/kW e 2.000 US\$/kW correspondem ao tempo de retorno do investimento por volta de 3 e 6,5 anos, respectivamente. Já para etanol como combustível, o valor de investimento de 1.000 US\$/kW fornece um tempo de retorno de, aproximadamente, 6,5 anos. Este fato deve-se, principalmente, ao custo do etanol ser 2,54 vezes maior do que o do gás natural.



Atualmente, o uso generalizado do etanol no Brasil como fonte energética para as células de combustível não é economicamente viável para geração estacionária. Sua viabilidade poderá ocorrer em alguns nichos de mercado, como por exemplo, em sistemas isolados, nos quais o etanol poderá competir com o uso do óleo diesel, levando em contrapartida o uso da Conta Consumo de Combustíveis Fósseis (CCC). Porém, com uma política de incentivos fiscais do governo na busca de reverter quadros em que o petróleo é predominante, o valor de aquisição do etanol pode ser diminuído, o que viabilizaria o emprego desse combustível como uma fonte energética. Além disso, aproveitar-se-ia o fato de que o etanol é um combustível renovável que já conta com toda uma infra-estrutura de produção, transporte e comercialização montada.

Devido às células MCFC estarem em um estágio pré-comercial, seus valores de investimento são altos. A título de informação, a empresa *Fuel Cell Energy* (FCE) está desenvolvendo seu modelo 9000 da MCFC e seu custo está entre 4.000 e 8.000 US\$/kW. Porém, estima-se que em poucos anos, as células atingirão um valor de investimento de aproximadamente 1.000 US\$/kW (Schmidt e Gunderson, 2000). Entretanto deve-se levar em consideração os ganhos ambientais causados pela escolha da célula de combustível em relação a tecnologias tais como o motor de combustão interna.

As células de combustível do tipo óxido sólido (SOFC) operam em temperaturas entre 800°C e 1000°C. Este dispositivo está emergindo como uma tecnologia de potencial inovador para uma produção de eletricidade a partir de uma variedade de combustíveis. Existem duas configurações básicas que têm sido exploradas no desenvolvimento das células de combustível do tipo óxido sólido que são as células que possuem o eletrólito como suporte e as células que possuem os eletrodos como suporte. No primeiro caso, o eletrólito é o componente de maior espessura com eletrodos finos depositados sobre ele, enquanto que no último caso, um dos dois eletrodos, catodo ou anodo, pode ser o componente de maior espessura e serve como suporte para a célula.

Na SOFC, pode-se observar que a tensão de saída da célula aumenta com o aumento da temperatura em qualquer um dos tipos de configuração da célula.

Observa-se também que as células suportadas no anodo e no eletrólito podem operar em densidades de corrente maiores que a célula suportada no catodo. Este fato se deve a densidade de corrente limite da célula suportada no catodo (a  $1.000^{\circ}\text{C}$ ,  $3.036,8 \text{ A/m}^2$ ) ser muito menor do que a densidade de corrente limite da célula suportada no anodo (a  $1.000^{\circ}\text{C}$ ,  $37.060,3 \text{ A/m}^2$ ) e eletrólito (a  $1.000^{\circ}\text{C}$ ,  $555.904,9 \text{ A/m}^2$ ). Quanto à produção de energia a partir da SOFC, foi observado que quanto maior a temperatura, maior será a densidade de energia no pico, porém os fabricantes e pesquisadores do dispositivo aconselham sempre trabalhar com a célula em uma densidade de corrente um pouco menor que a densidade de corrente onde ocorre o pico de energia. Quanto a produção de calor pela SOFC, foi definido um fator (BETAFC), o qual, para a SOFC tubular, fica entre 1,40 e 1,60. O intervalo calculado destes valores situou-se entre os valores de tensão de 0,80V e 0,70V, nas temperaturas de  $900^{\circ}\text{C}$  e  $1000^{\circ}\text{C}$ . Estes valores são os reportados na literatura como as tensões de trabalho da SOFC.

No estudo de caso envolvendo um laticínio de médio porte foi analisado um sistema de cogeração com célula de combustível do tipo óxido sólido com reforma interna direta a vapor e investigadas alternativas de cogeração (turbina a vapor e turbina a gás) com o propósito de realizar comparações entre os sistemas. Foram analisadas três configurações: com caldeira de recuperação de calor, com caldeira de recuperação de calor com queima suplementar, ou com um sistema de refrigeração por absorção, visando suprir a eletricidade requerida pelo estabelecimento (2.100 kW).

No estudo de viabilidade técnica, verificou-se que o sistema de cogeração com célula de combustível é tecnicamente viável. Na análise energética o sistema apresentou uma eficiência global de 89,1%, para o caso da caldeira de recuperação de calor, de 89,9%, para o caso da caldeira de recuperação de calor com queima suplementar e de 84,3%, para o caso do sistema de refrigeração por absorção. As maiores perdas exergéticas foram verificadas na câmara de combustão no caso das configurações com caldeira de recuperação e no caso da configuração com sistema de refrigeração por absorção (SRA) verificou-se que as maiores perdas exergéticas foram no SRA seguida da câmara de combustão.

Quanto à análise econômica dos sistemas de cogeração empregando uma SOFC, verificou-se que existe viabilidade econômica para o emprego desta modalidade tecnológica de geração de energia, tanto para a configuração utilizando uma caldeira de recuperação de calor como para a configuração utilizando um sistema de refrigeração por absorção. Para a configuração com caldeira de recuperação, os valores de investimento em células de combustível de 1.000 US\$/kW e 2.000 US\$/kW corresponderam a um tempo de retorno do investimento por volta de 3 e 6,5 anos, respectivamente. Já para a configuração com o sistema de refrigeração por absorção, os valores de investimento de 1.000 US\$/kW e 2.000 US\$/kW, forneceram um tempo de retorno de aproximadamente 2,5 e 5 anos. Foi observado também que, embora os custos de produção de eletricidade fossem maiores para a configuração com máquina de absorção em relação à configuração com caldeira de recuperação, o tempo de retorno do capital investido é menor. Este fato é devido ao custo de aquisição do SRA ser menor que o custo de aquisição da caldeira de recuperação. Além disso, os custos de produção de água gelada são menores que o custo de produção de vapor de processo.

Devido às células SOFC estarem em pleno desenvolvimento e demonstração, seus valores de investimento são altos. Entretanto, as células de combustível do tipo óxido sólido vem surgido com uma das mais promissoras tecnologias para geração de energia estacionária e se encontra no centro de concentrados esforços de empresas de utilidades para trazer a tecnologia ao mercado. De acordo com Brandon e Hart (1999), o valor de investimento de uma célula SOFC é de 10.000 US\$/kW. Estima-se que em poucos anos, as células SOFC atingirão um valor de investimento de 600 US\$/kW. Com uma política de incentivos fiscais e amadurecimento da tecnologia no mundo, estes custos tenderão a cair, fazendo da célula de combustível do tipo óxido sólido uma tecnologia viável economicamente e atrativa devido à sua alta eficiência energética e baixa emissão de poluentes.

O Japão, Estados Unidos e Alemanha estão investindo a proporção de 0,0020%, 0,0012% e 0,0007% de seus respectivos PIBs em programas envolvendo células de combustível.



As células de combustível vem surgindo como uma modalidade tecnológica de geração de energia que está sob pesquisa intensiva. Os valores de investimento nestes sistemas ainda são altos, porém espera-se que tais custos caiam conforme o amadurecimento da tecnologia.

Uma das áreas que as células de combustível mostram significativas vantagens sobre sistemas convencionais é seu mínimo impacto ambiental. Devido ao seu modo de operação, o combustível utilizado nas células de combustível deve ser limpo e isso reflete em baixos níveis de emissão de poluentes. Além disso, a alta eficiência de conversão no processo eletroquímico traduz em uma quantidade menor de combustível utilizado para produção de determinada quantidade de eletricidade. Isso significa em uma menor emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera se comparado a sistemas convencionais. De acordo com Brandon e Hart (1999), estimativas sugerem que um sistema célula de combustível pode produzir de 20 % a 30 % menos CO<sub>2</sub> do que plantas termelétricas convencionais, além de carros movidos a células de combustível podem fornecer similares benefícios.

Embora as células de combustível não sejam máquinas térmicas, o sistema produz significativa quantidade de calor, que pode ser utilizado para produzir água quente ou fria, ar quente ou frio, dependendo do equipamento de recuperação de calor associado. Levando em consideração que as células de combustível possuem baixa emissão de poluentes, esta nova tecnologia de geração de energia vem sendo extensivamente estudada em todo mundo devido ao crescente aumento da demanda de energia elétrica no mundo e as preocupações com o meio ambiente.

Além disso, a confiabilidade no fornecimento deve incorporar a implantação de tecnologias de cogeração no setor industrial e terciário, empregando os dispositivos analisados neste trabalho. A decisão de implantação desta tecnologia de cogeração deverá sempre ser calçada em análises técnico-econômicas baseadas em metodologias que consideram os múltiplos parâmetros relevantes em uma combinação criteriosa associando também as análises ambientais e de ciclo de vida.

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 experimental de uma MCFC;
- Análise experimental de uma SOFC;
- Modelagem e otimização de sistema de cogeração com célula de combustível;
- Análise termoeconômica e “environômica” de sistema de cogeração com célula de combustível;
- Criação de um *software*, com interface amigável, para cálculos de sistemas que utilizam células de combustível;
- Criação de um *software*, com interface amigável, para comparação de modalidades tecnológicas de geração de energia (células de combustível, fotovoltaicas, turbinas eólicas, etc).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Resolução Aneel nº 571/2002 de 22/10/2002. **Tarifas para o fornecimento de energia elétrica.** Publicada no DOU de 23/10/2002.

ANAHARA, R., *Research, development and demonstration of phosphoric acid 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.8, p.271-344.

ANSALDO. **The PC25 fuel cell cogeneration power plant.** *Catálogo da Ansaldo.* 1998.

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.

APPLEBY, A. J. *Issues in fuel cell commercialization.* **Journal of Power Sources.** V.69, pp.153-176, 1996.

APPLEBY, A. J. *The energy crisis: An electrochemical viewpoint.* **Journal of Electroanalytical Chemistry.** Vol. 118, pp. 31-50, 1981.

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. e FOULKES, F.R. **Fuel cell handbook.** New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. 752p.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL – BEN 2002. Ministério de Minas e Energia (MME). Disponível na Word Wide Web no endereço [www.mme.gov.br/ben2002](http://www.mme.gov.br/ben2002). Acessado no dia 13/03/2003.

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.

BEDRINGÅS, K. W.; ERTESVÅG, I. S.; BYGGSTØYL, S. and MAGNUSSEN, B. F. *Exergy analysis of solid-oxide fuel-cell (SOFC) systems*. **Energy – The International Journal**, v. 22, pp.403-412, 1997.

BEJAN, A. **Advanced engineering thermodynamics**. New York: John Wiley & Sons, 1988, 850 p.

BEJAN, A., TSATSARONIS, G., MORAN, M. **Thermal Design and Optimization**. New York: John Wiley & Sons, 542 p. 1996.

BENJAMIN T. G., CAMARA, E. H., MARIANOWSKI, L.G. **Handbook of Fuel Cell Performance**. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 1980, 522p.

BERGER, C. **Handbook of Fuel Cell Technology**. New York: Prentice-Hall Englewood Cliffs, XV, 1968, 607p.

BETT, J. A. S., KUNZ, H. R., SMITH, S. W. and van DINE, L. L. **Investigation of alloy catalysts and redox catalysts for phosphoric acid electrochemical systems**. Report from International Fuel Cells (IFC) under contract n° 9-X13-D6271-1 for Los Alamos National Laboratories. pp. 2-1, 1985.

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.

BIASI, V. (publisher). *For Project Planning, Design and Construction – Gas Turbine World – The 1997-98 Handbook*. Washington: Pequot Publishing, 1999.

BONNEFILLE, R. and ROBERT, J. **Convertidores Directos de Energia**. Barcelona: Marcombo S.A., Boixareu Editores, 1976, 152 p.

BRANDON, N.; HART, D. **An introduction to fuel cell technology and economics**. Londres: Centre for Energy Policy and Technology. Imperial College. Available at

[www.iccept.ic.ac.uk/pdfs/fuelcell.pdf](http://www.iccept.ic.ac.uk/pdfs/fuelcell.pdf). Consultado em 13/03/2003.

CAIRES, M. I. **Desenvolvimento e caracterização de matrizes a base de SiC, NbC e ZrSiO<sub>4</sub> para células a combustível de ácido fosfórico**. São Carlos. 1996. 103p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Instituto de física e química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CHAN, S. H., KHOR, K.A. and XIA, Z.T. *A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness*. **Journal of Power Sources**. Vol.93, pp. 130 - 140, 2001.

CHAN, S. H., LOW, C.F. and DING, O.L. *Energy and exergy analysis of simple solid-oxide fuel-cell power systems*. **Journal of Power Sources**. Vol.103, Issue 2, pp. 188 - 200, 2002.

CHIN, D.T., HOWARD, P.D. *Hydrogen sulfide poisoning of platinum anode in phosphoric acid fuel cell electrolyte*. **Journal of Electrochemical Society**. Vol. 133, n° 12, pp. 2447-2450, 1986.

COHEN, H.; ROGERS, G.F.C.; SARAVANAMUTTO, H. I. H. **Gas Turbine Theory**. 3<sup>rd</sup> edition, 1989. 305p.

COMGAS - Companhia de Gás de São Paulo. **Composição do Gás Natural**. Disponível na World Wide Web no endereço [http://www.comgas.com.br/pt/gas\\_natural/composicao.asp](http://www.comgas.com.br/pt/gas_natural/composicao.asp). Acessado no dia 26/07/2001.

COSTAMAGNA, P., COSTA, P., ANTONUCCI, V. *Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes*. **Electrochimica Acta**. Vol. 43, n. 3 - 4, pp. 375 - 394. 1998.

DENG, H.; ZHOU, M.; ABELES, B. *Transport in solid oxide porous electrodes: Effect of gas diffusion*. **Solid State Ionics**, Vol. 80, n° 3-4, pp. 213 - 222, 1995.

EG&G SERVICES PARSONS, INC. **Fuel Cell Handbook** (Fifth Edition). West Virginia: National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy.

contract no. DE-AM26-99FT40575, 2000.

EL-SAYED, Y.M.; GAGGIOLLI, R.A. *A critical review of second law costing methods I: background and algebraic procedures*. Transactions of ASME. **Journal of Energy Resources**, Vol. 111, pp. 1-7, 1989.

EL-SAYED, Y.M., EVANS, R.B. *Thermoeconomics and the design of heat systems*. Transactions of ASME, **Journal of Engineering Power**, Vol. 92, pp. 27-34, 1969.

ELANGOVAN, 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.

EVANS, R. B. *Thermoeconomic isolation and essergy analysis*. **Energy**, vol. 5, no. 8-9, pp. 805-821, 1980

FAROOQUE, M. **Evaluation of Gas-Cooled Pressurized Phosphoric Acid Fuel Cells for Electric Utility Power Generation**. Final Technical Report, NASA CR-168298 prepared by Energy Research Corp. under Contract No. DEN 3-201 for NASA Lewis Research Center, 1983.

FRANGOPOULOS C. A.; EVANS, R.B. *Thermoeconomic isolation and the optimization of thermal system components*. Second Law aspects of thermal design, A. Bejan, R.L. Reid, eds, ASME, New York, Vol. 33, 1984.

FRANGOPOULOS C. A. *Thermoeconomic functional analysis: an innovative approach to optimal design of thermal systems*. Second Law aspects of thermal design. A. Bejan, R.L. Reid, eds, ASME, New York, Vol. 33, 1984.

FRANGOPOULOS C. A.; LYGEROS A. I.; MARKOU C. T.; KALORITIS P. *Thermoeconomic operation optimization of the hellenic aspropyrgos refinery combined-cycle cogeneration system*. **Applied Thermal Engineering**. Vol. 16 nº 12, pp. 949-958, 1996.

GAGGIOLI, R. A., ed., **Thermodynamics: Second Law Analysis**, Washington, D.C.:

ACS Symposium Series, nº 122, American Chemical Society, 1980.

GEANKOPLIS, C. J. **Mass Transport Phenomena**. New York: Holt, Rinehart & Winston. 403p. 1972.

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. 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.

HINES, A. L., MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**. New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs. 385p. 1985

HIRSCHENHOFER, J. H., STAUFFER, D. B. and ENGLEMAN, R. R. **Fuel cells: a handbook (3<sup>rd</sup> revision)**. Philadelphia: Gilbert and Commonwealth, Inc., U.S. Department of Energy, contract no. DE-AC01-88FE61684, pp. 2-1 – 2-8, 1994.

HOLMAN, J. P. **Transferência de Calor**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil. 639p. 1983.

H.U.S.D. **Cogeneration**. New York: Reston Publishing Company, 1986. 515p.

INCROPERA, F. P., DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora. 494p. 1998.

KENJO, T., NISHIYA, M. *LaMnO<sub>3</sub> air cathodes containing ZrO<sub>2</sub> electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells*. **Solid State Ionics**, Vol. 57, nº 3-4, pp. 295-302. 1992.

KENJO, T., OSAWA, S., FUJIKAWA, K. *High temperature air cathodes containing ion conductive oxides*. **Journal of Electrochemical Society**, Vol. 138, nº 2, pp. 349 - 355. 1991.

KNUDSEN, P., BAGGER, C. and MOGENSEN, M. *Combining Science and Practice*



*in the Danish 'DK-SOFC' Program. Journal of Power Sources. V. 49, n.º 1-3, pp. 291-298, 1994.*

KOTAS, T. J. **The exergy method of thermal plant analysis.** Londres: Butterworths. 1985. 328 p.

KRUMPELT, M.; KUMAR, R. e 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.**

LARMINIE, J., DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained.** England: John Wiley & Sons. Ltd., 2000. 308p.

LEAL, E. M. **Análise técnico-econômica de sistemas de co-geração empregando célula de combustível: Estudos de caso.** Guaratinguetá, 2000. 199p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Transmissão e Conversão de Energia) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista.

LEAL, E. M.; SILVEIRA, J. L. *Study of a fuel cell cogeneration systems applied to a dairy industry.* **Journal of Power Sources. Vol. 106, pp. 102-108, 2002.**

LOZANO, M. A., VALERO, A. Application of the exergetic costs theory to a steam boiler in a thermal generating station. In: Moran, M. J., Stecco, S. S. and Reistad, G. M., eds., *Analysis and Design of Advanced Energy Systems: Applications.* Proceedings of ASME Winter Annual Meeting, Boston, Massachusetts. Vol. 3-2, pp. 41-51. 1988.

MARU, H. C., PAETSCH, J., PIGEAUD, A. *Review of molten carbonate fuel cell matrix technology.* In: **Proceedings of the symposium on molten carbonate fuel cell technology.** Edited by Selman, J. R. and Claar, T. D. The Electrochemical Society Inc., New Jersey: Pennington. Vol. 84-13, pp. 20-53, 1984



MATSUMOTO, Y.; YOKOYAMA, R.; ITO, K. Engineering-economic optimization of a fuel cell cogeneration plant. *Transactions of the ASME*, Vol. 116, pp. 8-14, 1994.

McBREEN, J., O'GRADY, W.E., RICHTER, R. *A rotating disk electrode apparatus for the study of fuel cell reactions at elevated temperatures and pressures*. **Journal of the Electrochemical Society**, Volume 131, Issue 5, 1984, Pages 1215-1216, 1984.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Custos do etanol**. Disponível na World Wide Web no endereço [www.mct.gov.br/clima/comunic\\_old/alcohol4.htm](http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/alcohol4.htm). Acessado no dia 09/12/2002.

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.

MURUGESAMOORTHY, K. A., SRINIVASAN, S., APPLEBY, A. J. *Research, development, and demonstration of solid oxide fuel cell systems*. In: BLOMEN, L. J. M. J. and MUGERWA, M. N.(Eds.). **Fuel Cell Systems**. 1 ed., New York: Plenum Press. Cap.10, p. 465 - 490, 1993.

NAUMANN, S.T.; MYRÉN, C. *Fuel processing of biogas for small fuel cell power plants*. **Journal of Power Sources**. n.º56, pp. 45-49, 1995.

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.

PATUSCO, J.A.M. **Planejamento de longo prazo**. Disponível na Word Wide Web no endereço <http://ecen.com/eee35/planej-log-praz.htm>. 2002. Acessado no dia 13/03/2003.

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.

PETERS, M.S.; TIMMERHAUS, K.D. **Plant design and economics for chemical engineers**. Singapura: McGraw-Hill, 1008 p. 1991.

PETRECCA, G. **Industrial Energy Management: principles and applications**. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 1993, 419p.

PETRI, R. J., BENJAMIN, T. G. In: **Proceedings of the 21st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference**, Vol. 2, Washington, DC: American Chemical Society, p. 1156, 1986.

PIETROGRANDE, P.; BEZZECHEI, M. *Fuel processing*. In: BLOMEN, L. J. M. J.; MUGERWA, M. N.(Eds.). **Fuel Cell Systems**. 1 ed., New York: Plenum Press, Cap.4. p. 121 - 156, 1993.

PIGEAUD, A., MARU, H. C., PAETSCH, L., DOYON, J., BERNARD, R. In: **Proceedings of the Symposium on Porous Electrodes: Theory and Practices**. Edited by Maru, H.C., Katan, T. and Klein, M. G. The Electrochemical Society, Inc.. New Jersey: Pennington, p. 234, 1984.

PRINS-JANSEN, J., HEMMES, K., de WIT, J. H. W. *An extensive treatment of the agglomerate model for porous electrodes in molten carbonate fuel cells – I. Qualitative analysis of the steady-state model*. **Electrochimica Acta**. Vol. 42, n<sup>os</sup> 23-24. pp. 3585 – 3600, 1997.

ROBLES VERTIOLA, S.; OLIVEIRA JÚNIOR, S. *Exergetic and thermoeconomic analysis of the steam cycle of a medium- sized sugar and alcohol mill*. Anais do Congresso ECOS'95- Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, pp. 231-236, July, 11-14/95, Istambul, Turquia, 1995.

ROSS Jr., P., STONEHART, P. *The use of porous electrodes to obtain kinetic rate constants for rapid reactions and adsorption isotherms of poisons*. **Electrochimica**

**Acta**, Vol. 21, n° 6, pp. 441-445, 1976.

SCHMIDT, D. D.; GUNDERSON, J. R. *Opportunities for hydrogen: an analysis of the application of biomass gasification to farming operations using microturbines and fuel cells*. **Proceedings of the 2000 hydrogen program review**, 2000. Disponível na Word Wide Web, no endereço <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/28890nn.pdf>. Acessado no dia 14/04/2002.

SELMAN, J. R., LIN, Y. P. *Application of ac impedance in fuel cell research and development*. **Electrochimica Acta**. Vol. 38 (14), pp. 2063 – 2073, 1993.

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.

SILVEIRA, J. L. **Uma contribuição para a modelagem termoeconômica: otimização da operação e do projeto de sistemas energéticos**. Guaratinguetá, 1998. 60 p. Tese de livre docência. Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista.

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.; GOMES, L.A. *Fuel Cell Cogeneration System: techno-economic analysis*. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. Vol.3, pp.233-242. 1999.

SILVEIRA, J.L.; NOGUEIRA, L.H.N. *Thermoeconomic functional analysis applied in cogeneration systems associated to cellulose plants*. **Proceedings of the International Symposium on efficiency, costs, optimization and simulation of energy system – ECOS'92**, ASME, pp. 381-386, Zaragoza, Spain, 1992.

SILVEIRA, J.L.; BEYENE, A.; LEAL, E.M.; SANTANA, J.A.; OKADA, D. *Thermoeconomic analysis of a cogeneration system of a university campus*. **Applied Thermal Engineering**, Vol. 22, pp. 1471–1483, 2002.

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

STOKER, H.S., SEAGER, S.L. and CAPENER, R.L., **Energy: from source to use**. Illinois: Scott, Foreman and Company, 1975. 303 p.

SUNDE, S. *Monte Carlo simulations of conductivity of composite electrodes for solid oxide fuel cells*. **Journal of Electrochemical Society**, Vol. 143, nº 3, pp. 1123 - 1132, 1996.

TANNER, C. W., FUNG, K. Z., VIRKAR, A. V. *The effect of porous composite electrode structure on solid oxide fuel cell performance: I - theoretical analysis*. **Journal of Electrochemical Society**, Vol. 144, nº 1, pp. 21 - 30, 1997.

TSATSARONIS, G. *Thermoeconomic analysis and optimization of energy systems*. **Progress in Energy Combustion and Science**. Vol. 19, pp. 227 – 257, 1993.

UTGKAR, P.S.; DUBEY, S.P.; 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.

VILLELA, I. A. C. **Modelagem termoeconômica de sistemas de refrigeração: produção de água gelada para um laticínio**. Guaratinguetá, 1998. 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Transmissão e Conversão de Energia) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista.

VIRKAR, A. V., CHEN, J., TANNER, C.W., KIM, J.W. *The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells*. **Solid State Ionics**. Vol. 131, pp. 189 - 198, 2000.

VOGEL, W., LUNDQUIST, J., ROSS, P., STONEHART, P. *Reaction pathways and poisons - II ; The rate controlling step for electrochemical oxidation of hydrogen on Pt in acid and poisoning of the reaction by CO.* **Electrochimica Acta**, Vol. 20, pp. 79-93, 1975.

WALL, G. *Optimization of refrigeration machinery.* **International Journal of Refrigeration**. Vol. 14, pp. 336-340, 1990.

WARK JR., K. **Advanced Thermodynamics for Engineers**; 1<sup>a</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1995, 557p

WATKINS, D. S. *Research, development and demonstration of solid polymer 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.11, p.493-530.

WOLK, R.H. *Fuel cells for home and hospitals.* **IEEE Spectrum**. Vol. 36, n.º 5, 1999.

YUH, C.Y.; SELMAN, J.R. *Porous-electrode modeling of the molten-carbonate fuel-cell electrodes.* **Journal of the Electrochemical Society**, Vol. 139, nº5, pp. 1373-1379, 1992.



## APÊNDICE A – ANÁLISE TERMOECONÔMICA

A termoeconomia é um ramo da engenharia que combina a análise da 2ª Lei da Termodinâmica e a otimização econômica de sistemas térmicos, visando fornecer ao projetista ou operador de sistemas, informações não disponíveis através das análises termodinâmica e econômica convencionais, mas cruciais ao projeto e operação econômica de um sistema (BEJAN *et al.*, 1996). Este apêndice tem como objetivo apresentar uma análise termoeconômica do sistema de cogeração empregando a MCFC mostrado no capítulo 4, estabelecendo as irreversibilidades ou ineficiências deste sistema por equipamentos, buscando estabelecer os custos exergéticos dos produtos finais através do modelo proposto por Silveira (1998).

### A.1 INTRODUÇÃO

A Segunda Lei da Termodinâmica complementa o balanço energético (Primeira Lei) permitindo a determinação do verdadeiro valor termodinâmico de um fluxo energético e a real ineficiência e perdas dos processos e sistemas.

A análise exérgica consiste na avaliação qualitativa das perdas existentes através da Segunda Lei da Termodinâmica. A aplicação da análise exérgica associada ao valor econômico de um fluxo energético expressa o real valor que o usuário paga pelo potencial energético, ou seja, quando os custos são atribuídos a fluxos de energia, a exergia deve servir como base desses custos.

A expressão “análise termoeconômica” normalmente tem sido utilizada para definir análises termodinâmicas baseadas na Primeira Lei da Termodinâmica associada com análises econômicas. O pesquisador George Tsatsaronis sugeriu o termo *exergoeconomia* para definir a combinação da análise exérgica (ou análise de Segunda Lei) com a análise econômica (Tsatsaronis, 1993).

Uma completa análise exergoeconômica de um sistema energético consiste de: (a) uma detalhada análise exérgica; (b) uma análise econômica de cada componente do sistema; (c) atribuição de custos exérgicos aos fluxos de energia; (d) avaliação exergoeconômica do sistema como um todo e de cada componente individualmente.



Os objetivos de uma análise exergoeconômica são: (a) determinar a origem e a dimensão das perdas e destruições de exergia de um sistema; (b) calcular o custo associado as perdas e destruições de exergia de um sistema; (c) avaliar os custos de cada produto, em sistemas (ou equipamentos) conversores de energia que possuem mais de um produto; (d) facilitar as otimizações durante a fase de projeto e durante o estudo de expansão de um sistema existente; (e) assessorar decisões de investimento, procedimentos de operação e manutenção; (f) comparar técnicas (ou configurações) alternativas.

## A.2 ESTADO DA ARTE

A aplicação de técnicas baseadas na combinação da Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica na análise, projeto e otimização de equipamentos e sistemas térmicos generalizou-se durante as décadas de 1970 e 1980 (BEJAN, 1988; TSATSARONIS, 1993). Tais técnicas incluíam índices que facilitavam a identificação de componentes responsáveis pelas maiores parcelas da geração de irreversibilidade total, em sistemas multicomponentes (KOTAS, 1985). Ainda que sua ampla utilização represente um sinal do sucesso obtido, Lozano e Valero (1988) apontam três importantes fatores desconsiderados: (i) nem toda irreversibilidade pode ser evitada e portanto as possibilidades técnicas de redução das mesmas são sempre menores que os limites teóricos; (ii) as reduções locais na destruição da exergia não são equivalentes, logo reduções da irreversibilidade local em diferentes unidades de um sistema em geral acarretam diferentes variações na eficiência total do sistema; e (iii) as oportunidades de economia só podem ser especificadas através de um estudo mais detalhado dos mecanismos fundamentais da geração de entropia, sendo ainda necessário relacionar estes mecanismos às variáveis livres de projeto e aos custos dos investimentos necessários.

Segundo El-Sayed e Gaggioli (1989), a primeira proposta da literatura científica que adotou o conceito de disponibilidade para análise de custos foi de J. H. Keenan em 1932, segundo o qual o combustível possuía um potencial inerente de causar mudanças e que parte desse potencial terminava nos produtos provenientes da planta ou era utilizado na execução (ou produção) destes.



A história moderna da termoeconomia começa no final da década de 1950, com os trabalhos pioneiros de M. Tribus e R. B. Evans (Universidade da Califórnia em Los Angeles, EUA). Eles estudaram processos de desalinização e calcularam suas eficiência exergéticas, determinaram os custos exergéticos e o termo termoeconomia foi então criado (EL-SAYED; GAGGIOLLI, 1989). Já em Wisconsin (EUA), R. A. Gaggiolli pesquisava como fazer um projeto de uma planta de potência a vapor otimizando a espessura do isolamento térmico da tubulação. O termo exergia foi introduzido pela primeira vez por Z. Rant em 1956 na Alemanha (Tsatsaronis, 1993). Foi uma nova denominação para o termo “potencial de trabalho”, utilizado por Bosnjakovic. Em 1970, um trabalho de Y. M. El-Sayed (Universidade Assiut, Egito) e R. B. Evans constituiu-se na primeira formulação matematicamente rigorosa da termoeconomia, também na área de desalinização (EL-SAYED; EVANS, 1969).

As décadas de 1980 e 1990 representam o período de florescimento da área, com o desenvolvimento e a aplicação das metodologias termoeconômicas à análise, projeto e otimização de sistemas térmicos. No início da década de 1980, Evans defende a tese de que qualquer componente do sistema térmico pode ser termoeconomicamente isolado dos demais componentes (Evans, 1980). Nestas décadas também destacam-se os trabalhos de A. Valero e M. A. Lozano (Universidade de Saragoza, Espanha), G. Tsatsaronis (Universidade do Tennessee, EUA), C. A. Frangopoulos (Universidade Nacional Técnica de Atenas, Grécia) e M. R. von Spakovsky (Escola Politécnica Federal de Lausanne, Suíça).

Outra importante pesquisa desenvolvida nesse período foi o problema CGAM (nome derivado a partir das iniciais dos nomes dos principais autores: Christos Frangopoulos, George Tsatsaronis, Antonio Valero e Michael von Spakovsky). Este foi um problema de cogeração empregando uma turbina a gás regenerativa com caldeira de recuperação, do qual os pesquisadores comparam as suas metodologias. um número especial da revista *Energy* (Vol. 19, nº 3, 1994) foi integralmente dedicado a este estudo.

Embora restrita aos meios acadêmicos, a termoeconomia tem sido aplicada a problemas práticos, como centrais de cogeração em refinaria (FRANGOPOULOS *et al.*, 1996), de usinas de açúcar e álcool (ROBLES VERTIOLA e OLIVEIRA JÚNIOR,

1995), de indústria de celulose (SILVEIRA; NOGUEIRA, 1992), campus universitário (SILVEIRA *et al.*, 2002), entre outros.

### A.3 ANÁLISE EXERGÉTICA

Em 1824, o engenheiro francês Sadi Carnot publicou a relação entre calor e trabalho o qual mais tarde resultou na formulação da Segunda Lei da Termodinâmica. O nome *exergia* foi sugerido por Z. Rant em 1953 (WALL, 1986).

Richard Gaggioli (1980) fez a seguinte afirmação:

*O conceito de exergia é crucial não apenas para estudos de eficiência como também para avaliação de custo e análise econômica. Usar a exergia como base para a contabilidade de custos é importante para a administração de preços e avaliação dos lucros. É também útil para engenharia, decisões sobre o modo de operação e projeto, incluindo a otimização do mesmo. Assim, a exergia é a única base racional para avaliar: combustíveis e fontes, processo, dispositivo, e eficiência do sistema, dissipações e seus custos, e o valor dos custos associados às saídas do sistema.*

Os conceitos de energia e exergia podem ser expressos a partir das leis da termodinâmica. Ou seja: (i) energia é sempre conservada em qualquer dispositivo ou processo (Lei da conservação da energia), e (ii) exergia é sempre conservada em um processo reversível, mas é sempre destruída em um processo irreversível (Segunda Lei).

Exergia é o máximo trabalho teórico disponível que pode ser obtido de uma determinada forma de energia utilizando os parâmetros do ambiente em sua volta como estado de referência. A exergia de um fluxo energético é um potencial termodinâmico que depende do estado do fluxo que está sendo considerado e do estado do ambiente estabelecido como referência.

Para um sistema energético que opera acima ou abaixo da temperatura ambiente, pode-se dizer que a exergia é a parte útil da energia que pode ser transformada em outra forma de energia. Em processos reais, uma parte dessa exergia ao ser transformada é irreversivelmente destruída, e uma outra parte é perdida. Ambas podem ser identificadas através de uma análise exergética ou análise da Segunda Lei da Termodinâmica.

A destruição da exergia é resultado direto da irreversibilidade do sistema, e auxilia as decisões do projetista. O funcionamento de um componente ou de um sistema fora do seu ponto de projeto contribui tanto para o aumento da destruição quanto para o aumento da perda de energia. Partes destas perdas e destruições são causadas por decisões envolvendo custos associados aos materiais, impactos ambientais, segurança e conservação do sistema considerado. Em um sistema realmente otimizado, o total de perdas e destruições de exergia é justificado através destas decisões.

Uma vez que o ambiente é especificado, então um valor pode ser agregado à exergia em termos de propriedade para o sistema. Com isso, pode-se concluir que o valor de exergia é pelo menos zero (quando a exergia é completamente destruída em um processo irreversível) e não pode ser negativo.

### A.3.1 Ambiente

O ambiente é um conceito peculiar à análise exérgica. Pode ser definido como um corpo ou meio no estado de equilíbrio termodinâmico perfeito. Assim, esse ambiente conceitual não possui nenhum gradiente ou diferença que envolva pressão, temperatura, potencial químico, energia cinética ou potencial e não há a menor possibilidade de produzir trabalho oriundo de qualquer forma de interação entre partes do ambiente. Utiliza-se na prática da análise exérgica o ambiente como a referência zero para pressão, temperatura e potencial químico, com a finalidade de avaliar a exergia. Neste trabalho, o ambiente é modelado como um sistema compressível simples, grande em extensão e uniforme em temperatura ( $T^0$ ) e pressão ( $P^0$ ). Os valores de  $P^0$  e  $T^0$  adotados foram 0,101325 MPa e 298,15 K, respectivamente.

### A.3.2 Equilíbrio

Pode-se dizer que existem dois tipos de equilíbrio: o equilíbrio restrito (estado ambiental) e o equilíbrio irrestrito (estado morto). *Equilíbrio restrito* ocorre quando as condições de equilíbrio mecânico e térmico entre o sistema e o ambiente são satisfeitas. A palavra *restrito* significa que sob tais condições, as substâncias do sistema são contidas

supostamente por uma barreira física que previne a troca de matéria entre o sistema e ambiente. Em consequência, sob as condições de equilíbrio restrito não há, em geral, nenhum equilíbrio químico entre o sistema e o ambiente. O estado de equilíbrio restrito com o ambiente também é chamado de estado ambiental. *Equilíbrio irrestrito* indica quando as condições de equilíbrio mecânico, térmico e químico entre o sistema e o ambiente são satisfeitas. Assim, além da pressão e temperatura, o potencial químico da substância do sistema e do ambiente deve ser igual. Sob condições de equilíbrio termodinâmico pleno entre sistema e ambiente, o sistema não pode sofrer qualquer mudança de estado por qualquer forma de interação com o ambiente.

#### **A.4 ANÁLISE DE UM SISTEMA DE COGERAÇÃO EMPREGANDO UMA MCFC**

Para a análise termoeconômica, foi utilizado o método termoeconômico desenvolvido por Silveira (1998). O desenvolvimento deste método segue as seguintes etapas:

1. Identificação das funções do sistema como um todo e de cada unidade individualmente;
2. Construção do diagrama funcional termoeconômico;
3. Formulação do problema de otimização;
4. Solução do sistema de equações de otimização.

A formulação do problema de otimização envolve a seleção das variáveis de decisão (que neste caso é o tipo de combustível utilizado: gás natural ou etanol), a derivação das restrições (funções exergéticas associadas a cada unidade), a derivação das funções de custos e a derivação da forma explícita das equações de otimização.

##### **A.4.1 Identificação das funções do sistema como um todo e de cada unidade individualmente**

Esta etapa é importante e depende da configuração do sistema energético que se pretende otimizar. A função do sistema como um todo depende do propósito ou

objetivo da planta. Cada componente da planta também tem uma finalidade no sistema. Usualmente, constrói-se uma representação física do sistema energético para uma melhor compreensão desta etapa. Nesta representação, pode-se observar a função de cada componente no sistema e também a função do sistema como um todo.

#### A.4.2 Construção do diagrama funcional termoeconômico

O diagrama funcional do sistema, segundo o método de custo de manufatura exergético desenvolvido por Silveira (1998), deve ser composto de:

- figuras geométricas representando as unidades (as quais correspondem aos componentes reais do sistema);
- rede de linhas representando as distribuições das funções unitárias em termos exergéticos.

A Figura A.1 mostra o diagrama funcional termoeconômico do sistema apresentado na Figura 4.11 (capítulo 4). A notação adotada na Figura A.1 é:

- $Y$  - Funções exergéticas (em base incremental);
- $Y_{i,j}$  -  $j$ -ésima entrada na  $i$ -ésima unidade;
- $Y_{i,k}$  -  $k$ -ésima saída da  $i$ -ésima unidade.

É importante observar que cada unidade (ou componente do sistema) recebeu uma letra de identificação. Outro fato importante a ser observado é a transposição da Figura 4.11 (diagrama de fluxos para identificação das funções no sistema) para a Figura A.1 (diagrama funcional do sistema) além de notar que os fluxos considerados referem-se aos incrementos exergéticos e não ao valor absoluto desta propriedade termodinâmica.

A linha funcional de fronteira é aquela que separa os insumos e produtos do sistema energético com o meio exterior.

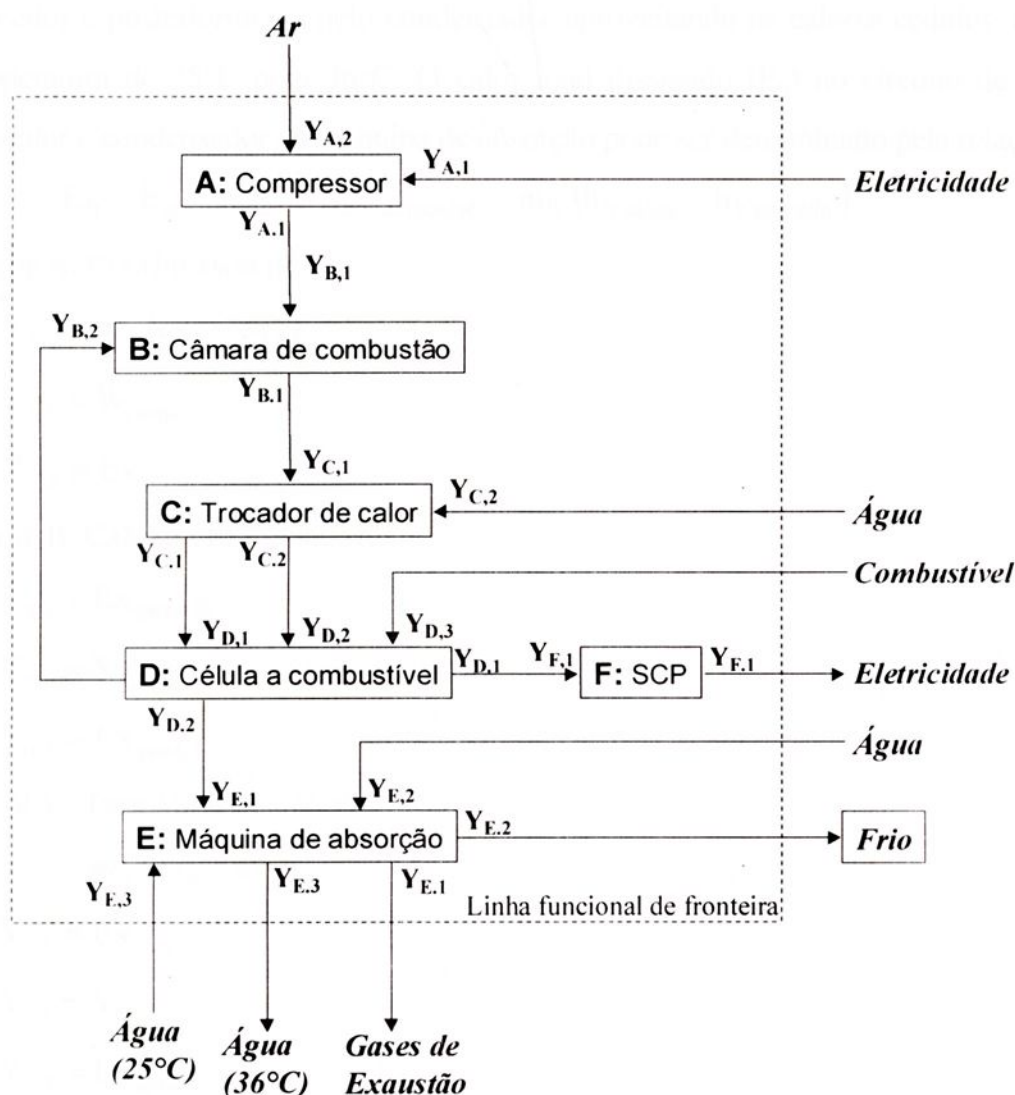


FIGURA A.1 – Diagrama funcional termoeconômico do sistema de cogeração proposto na Figura 4.11.

#### A.4.3 Determinação das expressões para as funções exergéticas

As perdas através das tubulações serão desprezadas uma vez que estas perdas não são significativas e não invalidam a análise (FRANGOPOULOS; EVANS, 1984; FRANGOPOULOS, 1984, *apud* SILVEIRA, 1998). Para a obtenção das funções exergéticas em base incremental deve-se basear nas Figuras 4.11 e A.1, onde cada unidade (componente) presta a sua própria contribuição exergética ao sistema.

De acordo com Villela (1998), a produção de água quente em uma máquina de absorção amônia-água de 25 a 250 TR, ocorre pela passagem de água da rede pelo

absorvedor e posteriormente pelo condensador aproveitando os calores cedidos, elevando a temperatura de 25°C para 36°C. O calor total dissipado ( $E_b$ ) no circuito de água do absorvedor e condensador da máquina de absorção pode ser determinado pela relação:

$$E_b = E_{\text{absorvedor}} + E_{\text{condensador}} = m_b (h_{b \text{ saída}} - h_{b \text{ entrada}}) \quad (\text{A.1})$$

UNIDADE A: COMPRESSOR DE AR

$$Y_{A.1} = m_{\text{ar}} (ex_5 - ex_4) \quad (\text{A.2})$$

$$Y_{A.1} = \dot{W}_{\text{comp}} \quad (\text{A.3})$$

$$Y_{A.2} = EX_{\text{ar}} \quad (\text{A.4})$$

UNIDADE B: CÂMARA DE COMBUSTÃO

$$Y_{B.1} = EX_{\text{gases}(6)} \quad (\text{A.5})$$

$$Y_{B.1} = Y_{A.1} \quad (\text{A.6})$$

$$Y_{B.2} = EX_{\text{gases}(3)} \quad (\text{A.7})$$

UNIDADE C: TROCADOR DE CALOR

$$Y_{C.1} = m_6 (ex_6 - ex_7) \quad (\text{A.8})$$

$$Y_{C.2} = EX_{\text{vapor}} \quad (\text{A.9})$$

$$Y_{C.1} = Y_{B.1} \quad (\text{A.10})$$

$$Y_{C.2} = EX_{\text{água}} \quad (\text{A.11})$$

UNIDADE D: CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

$$Y_{D.1} = Y_{B.2} \quad (\text{A.12})$$

$$Y_{D.2} = EX_{\text{gases}(8)} \quad (\text{A.13})$$

$$Y_{D.3} = Ep \quad (\text{A.14})$$

$$Y_{D.1} = EX_{\text{comb}} \quad (\text{A.15})$$

$$Y_{D.2} = Y_{C.1} \quad (\text{A.16})$$

$$Y_{D.3} = EX_{\text{vapor}} \quad (\text{A.17})$$

UNIDADE E: MÁQUINA DE ABSORÇÃO

$$Y_{E.1} = m_9 (ex_8 - ex_9) \quad (\text{A.18})$$

$$Y_{E.2} = m_{10} (ex_{11} - ex_{10}) \quad (\text{A.19})$$

$$Y_{E.3} = m_{14} (ex_{15} - ex_{14}) \quad (\text{A.20})$$

$$Y_{E,1} = Y_{D,2} \quad (\text{A.21})$$

$$Y_{E,2} = EX_{\text{água}}(10) \quad (\text{A.22})$$

$$Y_{E,3} = EX_{\text{água}}(14) \quad (\text{A.23})$$

#### A.4.4 Determinação das equações matemáticas de otimização termoeconômica

O objetivo da otimização termoeconômica consiste na minimização do custo exergético de manufatura (CMex), que pode ser definido como a soma dos custos de produção dos insumos relacionados ao calor de processo (produção de frio ou quente) e de energia elétrica (comprada via rede ou produzida no sistema de cogeração), dependendo do sistema energético considerado. Para uma melhor compreensão do conceito do custo exergético de manufatura é necessário a construção do diagrama de custos associados à manufatura (em base exergética).

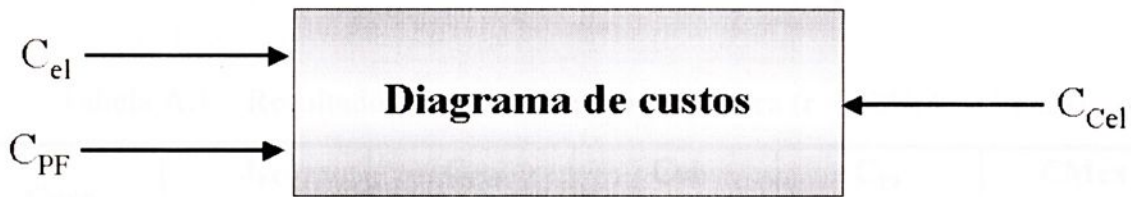


FIGURA A.2 – Diagrama de custos associados para o sistema de cogeração com célula de combustível do tipo carbonato fundido.

O custo de manufatura exergético (CMex) é determinado pela soma dos custos dos insumos necessários à manufatura, em base exergética. Neste caso, o sistema de cogeração com a MCFC não produziu toda energia elétrica necessária ao estabelecimento (operação em déficit). Torna-se, portanto, necessária a compra de energia elétrica via rede. O custo de manufatura exergético pode então ser escrito como (Silveira, 1998):

$$CMex = C_{el} + C_{Cel} + C_{PF} \quad (\text{A.24})$$

Sendo:

$$C_{el} = \frac{(I_{PL} - I_{SRA})f}{H Y_{D,1}} + \frac{C_{comb}}{Y_{D,1}} \left[ Y_{D,3} - Y_{E,1} - \left( \frac{I_T}{2} \right) \right] + CMsc \quad (\text{A.25})$$

$$C_{PF} = \frac{I_{SRA} f}{H Y_{E,2}} + \frac{C_{comb}}{Y_{E,2}} \left[ Y_{E,1} + \left( \frac{I_T}{2} \right) \right] + CM_{SRA} \quad (A.26)$$

$$C_{Cel} = 0,070 \text{ US\$/kWh}$$

A Tabela A.1 mostra os custos exergeticos associados aos produtos do sistema de cogeraçao empregando a MCFC, aplicado a um pradio onde funciona uma empresa do setor de eletro-eletronicos, e os valores do custo de manufatura exergetico para o caso da utilizacao de gas natural como combustivel e etanol como combustivel, variando-se o custo de investimento em celula de combustivel. Foram adotados uma taxa anual de juros de 12% e um periodo de amortizacao de capital de 5 anos. A Figura A.3 mostra o custo de manufatura exergetico para o sistema que utiliza gas natural e o sistema que utiliza etanol. Observa-se a partir da Tabela A.1 e da Figura A.3 que o custo de manufatura exergetico para o sistema com etanol e maior que este custo para o sistema operando com gas natural. Este fato esta associado nas perdas exergeticas (irreversibilidade) totais do sistema. No caso do gas natural essas perdas sao menores, ocasionando um sistema com menor custo de manufatura exergetico.

Tabela A.1 – Resultados da análise termoeconômica (r = 12%; k = 5 anos)

Caso	$I_{FC}$ [US\$/kW]	$C_{Cel}$ [US\$/kWh]	$C_{el}$ [US\$/kWh]	$C_{PF}$ [US\$/kWh]	$CM_{ex}$ [US\$/kWh]
Gás natural	1.000	0,07	0,069	0,287	0,427
	1.500	0,07	0,089	0,287	0,446
	2.000	0,07	0,109	0,287	0,466
	2.500	0,07	0,129	0,287	0,486
	3.000	0,07	0,149	0,287	0,506
Etanol	1.000	0,07	0,096	0,511	0,677
	1.500	0,07	0,116	0,511	0,697
	2.000	0,07	0,136	0,511	0,717
	2.500	0,07	0,155	0,511	0,737
	3.000	0,07	0,175	0,511	0,756

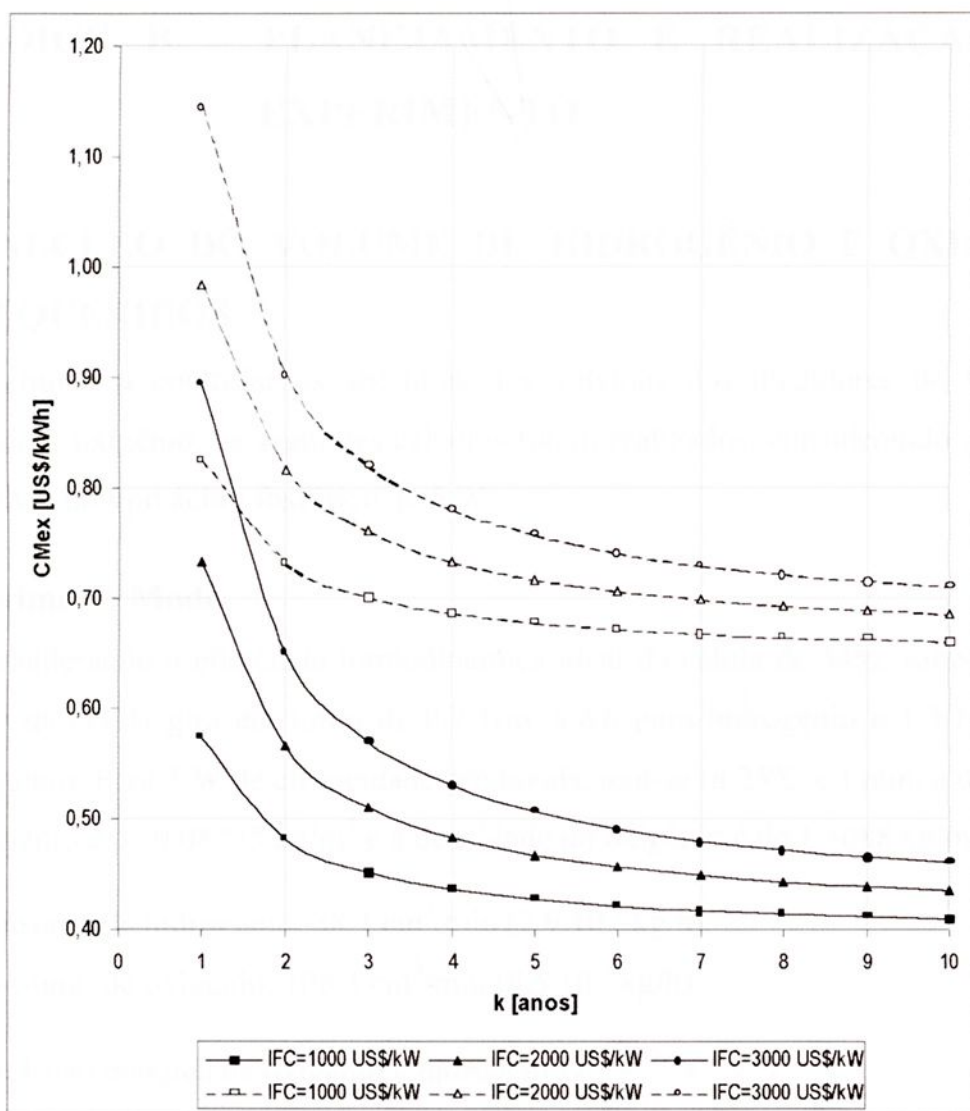


FIGURA A.3 – Custo de manufatura exergético em função do período de amortização de capital ( $r = 12\%$ ; linha contínua = gás natural, linha tracejada = etanol).

As máquinas de absorção incorporam um custo exergético considerável nas plantas de cogeração. Este fato pode ser observado pelo custo  $C_{PF}$  da Tabela A.1. Este comportamento pode ser atribuído principalmente ao número de dissipadores de calor necessários, acoplados a máquina.

## APÊNDICE B – PLANEJAMENTO E REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO

### B.1 CÁLCULO DO VOLUME DE HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO REQUERIDOS

De modo a controlar as aberturas das válvulas dos medidores de vazão de hidrogênio e oxigênio, os seguintes cálculos foram realizados, considerando a célula a combustível do tipo ácido fosfórico de 5 W.

#### B.1.1 Primeiro Modo

Considerando a eficiência termodinâmica ideal da célula de 54%, sabe-se que o consumo da célula gira em torno de  $0,7 \text{ Nm}^3/\text{kWh}$  para hidrogênio e  $1,3 \text{ Nm}^3/\text{kWh}$  para oxigênio. Para 5 W de eletricidade produzida, tem-se (a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm. a densidade do hidrogênio é de  $0,08235 \text{ kg/m}^3$  e a densidade do oxigênio é de  $1,3088 \text{ kg/m}^3$ ):

Consumo de hidrogênio:  $58,3 \text{ cm}^3/\text{min}$  ( $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ kg/h}$ )

Consumo de oxigênio:  $108,3 \text{ cm}^3/\text{min}$  ( $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/h}$ )

A relação mássica de oxigênio e hidrogênio é:  $\frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{H}_2}} = 29,31$

A relação volumétrica de oxigênio e hidrogênio é:  $\frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{H}_2}} = 1,86$

#### B.1.2 Segundo Modo

De acordo com Anahara (1993), a eficiência de uma célula a combustível do tipo ácido fosfórico está em torno de 36% a 40% (base PCI).

Limite inferior de eficiência:  $\eta = 0,36$

PCI do hidrogênio:  $\text{PCI} = 241.800 \text{ J/mol} = 120.900 \text{ J/g}$

Eletricidade a ser produzida = 5 W

Fluxo molar de hidrogênio =  $5,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$  ou  $0,207 \text{ mol/h}$

Fluxo mássico de hidrogênio =  $1,15 \cdot 10^{-4} \text{ g/s}$  ou  $0,414 \text{ g/h}$

Considerando as condições normais de temperatura e pressão (CNTP), tem-se que a vazão volumétrica de hidrogênio é igual a  $77,28 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Considerando a densidade de  $0,08235 \text{ kg/m}^3$ , tem-se que a vazão volumétrica de hidrogênio é igual a  $83,79 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Considerando a reação de formação da água, a quantidade de oxigênio estequiométrico consumido é a metade do valor de hidrogênio consumido. A Tabela B.1 mostra o consumo de oxigênio, variando-se a extensão reação de 25% a 100%, considerando as densidades acima citadas.

TABELA B.1 – Consumo de oxigênio para um fluxo de  $0,414 \text{ g/h}$  de  $\text{H}_2$ .

Extensão da reação $\Rightarrow$	25%	50%	75%	100%
Fluxo Molar $\text{O}_2$	$1,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$ 0,414 mol/h	$5,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$ 0,207 mol/h	$3,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$ 0,138 mol/h	$2,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$ 0,103 mol/h
Fluxo Mássico $\text{O}_2$	$3,68 \cdot 10^{-3} \text{ g/s}$ 13,23 g/h	$1,84 \cdot 10^{-3} \text{ g/s}$ 6,62 g/h	$1,23 \cdot 10^{-3} \text{ g/s}$ 4,41 g/h	$9,19 \cdot 10^{-4} \text{ g/s}$ 3,31 g/h
Fluxo volumétrico CNTP densidade	154,3 $\text{cm}^3/\text{min}$ 168,5 $\text{cm}^3/\text{min}$	77,2 $\text{cm}^3/\text{min}$ 84,3 $\text{cm}^3/\text{min}$	51,5 $\text{cm}^3/\text{min}$ 56,2 $\text{cm}^3/\text{min}$	38,7 $\text{cm}^3/\text{min}$ 42,2 $\text{cm}^3/\text{min}$
$\frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{H}_2}}$	31,99	16,00	10,66	8,0
$\frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{H}_2}}$	2,00 2,00	1,00 1,00	0,67 0,67	0,50 0,50

Limite superior de eficiência:  $\eta = 0,40$

PCI do hidrogênio:  $\text{PCI} = 241.800 \text{ J/mol} = 120.900 \text{ J/g}$

Eletricidade a ser produzida = 5 W

Fluxo molar de hidrogênio =  $5,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$  ou 0,186 mol/h

Fluxo mássico de hidrogênio =  $1,034 \cdot 10^{-4} \text{ g/s}$  ou 0,372 g/h

Considerando as condições normais de temperatura e pressão (CNTP), tem-se que a vazão volumétrica de hidrogênio é igual a  $69,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Considerando a densidade de  $0,08235 \text{ kg/m}^3$ , tem-se que a vazão volumétrica de hidrogênio é igual a  $75,3 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Considerando a reação de formação da água, a quantidade de oxigênio estequiométrico consumido é a metade do valor de hidrogênio consumido. A Tabela

B.2 mostra o consumo de oxigênio, variando-se a extensão reação de 25% a 100%, considerando as densidades acima citadas.

TABELA B.2 – Consumo de oxigênio para um fluxo de 0,372 g/h de H<sub>2</sub>.

Extensão da reação ⇨	25%	50%	75%	100%
Fluxo Molar O <sub>2</sub>	1,03.10 <sup>-4</sup> mol/s 0,372 mol/h	5,17.10 <sup>-5</sup> mol/s 0,186 mol/h	3,45.10 <sup>-5</sup> mol/s 0,124 mol/h	2,59.10 <sup>-5</sup> mol/s 0,093 mol/h
Fluxo Mássico O <sub>2</sub>	3,30.10 <sup>-3</sup> g/s 11,91 g/h	1,65.10 <sup>-3</sup> g/s 5,95 g/h	1,10.10 <sup>-3</sup> g/s 3,97 g/h	8,27.10 <sup>-4</sup> g/s 2,98 g/h
Fluxo volumétrico CNTP densidade	138,8 cm <sup>3</sup> /min 151,7 cm <sup>3</sup> /min	69,5 cm <sup>3</sup> /min 75,8 cm <sup>3</sup> /min	46,3 cm <sup>3</sup> /min 50,5 cm <sup>3</sup> /min	34,7 cm <sup>3</sup> /min 37,8 cm <sup>3</sup> /min
$\frac{m_{O_2}}{m_{H_2}}$	31,92	15,96	10,64	8,0
$\frac{V_{O_2}}{V_{H_2}}$	2,00 2,01	1,00 1,00	0,67 0,67	0,50 0,50

### B.1.3 Terceiro Modo

De acordo com Larminie e Dicks (2002), a tensão de operação da célula a combustível do tipo ácido fosfórico é em torno de 600 a 800 mV. O problema desta formulação é que não considera as perdas dentro da célula, apenas contabiliza a energia produzida, sem preocupação com a utilização do combustível.

Limite inferior de tensão = 0,60 V

Corrente requerida para produção de 5 W de eletricidade = 8,333 A

Reação parcial anódica na PAFC:  $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2e^-$

Fluxo molar de hidrogênio por 1 A = 0,0187 mol/h

Fluxo molar de hidrogênio para 8,333 A = 0,155 mol/h = 0,311 g/h

Considerando as condições normais de temperatura e pressão (CNTP), tem-se que a vazão volumétrica de hidrogênio é igual a 58,0 cm<sup>3</sup>/min. Considerando a densidade de 0,08235 kg/m<sup>3</sup>, tem-se que a vazão volumétrica de hidrogênio é igual a 63,0 cm<sup>3</sup>/min.

Considerando a reação de formação da água, a quantidade de oxigênio estequiométrico consumido é a metade do valor de hidrogênio consumido. A Tabela B.3 mostra o consumo de oxigênio, variando-se a extensão reação de 25% a 100%, considerando as densidades acima citadas.

TABELA B.3 – Consumo de oxigênio para um fluxo de 0,311 g/h de H<sub>2</sub>.

Extensão da reação ⇨	25%	50%	75%	100%
Fluxo Molar O <sub>2</sub>	8,64.10 <sup>-5</sup> mol/s 0,311 mol/h	4,32.10 <sup>-5</sup> mol/s 0,155 mol/h	2,88.10 <sup>-5</sup> mol/s 0,104 mol/h	2,16.10 <sup>-5</sup> mol/s 0,078 mol/h
Fluxo Mássico O <sub>2</sub>	2,76.10 <sup>-3</sup> g/s 9,95 g/h	1,38.10 <sup>-3</sup> g/s 4,96 g/h	9,22.10 <sup>-4</sup> g/s 3,33 g/h	6,91.10 <sup>-4</sup> g/s 2,50 g/h
Fluxo volumétrico CNTP densidade	116,2 cm <sup>3</sup> /min 126,7 cm <sup>3</sup> /min	57,8 cm <sup>3</sup> /min 63,2 cm <sup>3</sup> /min	38,8 cm <sup>3</sup> /min 42,3 cm <sup>3</sup> /min	29,2 cm <sup>3</sup> /min 31,8 cm <sup>3</sup> /min
$\frac{m_{O_2}}{m_{H_2}}$	32,00	16,00	10,70	8,04
$\frac{V_{O_2}}{V_{H_2}}$	2,00 2,01	1,00 1,00	0,67 0,67	0,50 0,51

Limite superior de tensão = 0,80 V

Corrente requerida para produção de 5 W de eletricidade = 6,25 A

Reação parcial anódica na PAFC: H<sub>2</sub> → 2 H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>

Fluxo molar de hidrogênio por 1 A = 0,0187 mol/h

Fluxo molar de hidrogênio para 6,25 A = 0,117 mol/h = 0,234 g/h

Considerando as condições normais de temperatura e pressão (CNTP), tem-se que a vazão volumétrica de hidrogênio é igual a 43,5 cm<sup>3</sup>/min. Considerando a densidade de 0,08235 kg/m<sup>3</sup>, tem-se que a vazão volumétrica de hidrogênio é igual a 47,3 cm<sup>3</sup>/min.

Considerando a reação de formação da água, a quantidade de oxigênio estequiométrico consumido é a metade do valor de hidrogênio consumido. A Tabela B.4 mostra o consumo de oxigênio, variando-se a extensão reação de 25% a 100%, considerando as densidades acima citadas.

TABELA B.4 – Consumo de oxigênio para um fluxo de 0,234 g/h de H<sub>2</sub>.

Extensão da reação ⇨	25%	50%	75%	100%
Fluxo Molar O <sub>2</sub>	6,49.10 <sup>-5</sup> mol/s 0,234 mol/h	3,25.10 <sup>-5</sup> mol/s 0,117 mol/h	2,16.10 <sup>-5</sup> mol/s 0,078 mol/h	1,62.10 <sup>-5</sup> mol/s 0,058 mol/h
Fluxo Mássico O <sub>2</sub>	2,07.10 <sup>-3</sup> g/s 7,49 g/h	1,04.10 <sup>-3</sup> g/s 3,74 g/h	6,91.10 <sup>-4</sup> g/s 2,50 g/h	5,18.10 <sup>-4</sup> g/s 1,86 g/h
Fluxo volumétrico CNTPT densidade	87,3 cm <sup>3</sup> /min 95,3 cm <sup>3</sup> /min	43,7 cm <sup>3</sup> /min 47,7 cm <sup>3</sup> /min	29,2 cm <sup>3</sup> /min 31,8 cm <sup>3</sup> /min	21,7 cm <sup>3</sup> /min 23,7 cm <sup>3</sup> /min
$\frac{m_{O_2}}{m_{H_2}}$	32,01	15,98	10,68	7,9
$\frac{V_{O_2}}{V_{H_2}}$	2,00 2,01	1,00 1,00	0,67 0,67	0,50 0,50

Considerando os resultados teóricos obtidos dos três modos e a partir das Tabelas B.1 a B.4, observa-se que a relação teórica entre o volume de oxigênio e o volume de hidrogênio se situa entre 1,86 e 2,00. Esta faixa de valores serão utilizados para controle de vazão no experimento.

## B.2 CÁLCULO DOS TROCADORES DE CALOR PARA O FLUXO DE OXIGÊNIO/ÁGUA E O FLUXO DE HIDROGÊNIO

O cálculo realizado para determinação das dimensões dos trocadores de calor para o fluxo de oxigênio/água e para o fluxo de hidrogênio foram realizados considerando características diferentes dos fluxos.

### B.2.1 Trocador de calor para o fluxo oxigênio/água

Para o fluxo de oxigênio/água, os cálculos para o dimensionamento do trocador foram realizados partindo-se da premissa de que o medidor de fluxo não suportaria temperaturas acima de 110°C. A Figura B.1 mostra um diagrama esquemático do sistema utilizado no experimento. Na Figura B.1, observa-se que a mistura oxigênio/água aquecida sai da célula (condição 1) e passa pelo trocador de calor, resfriado a ar. Esta mistura sai do trocador de calor (condição 2) e entra no medidor de fluxo.

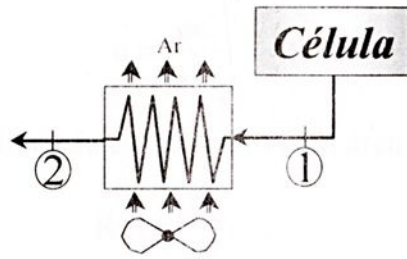


FIGURA B.1 – Esquema célula / trocador de calor para o fluxo  $O_2/H_2O$

Considerando para a condição 1 uma temperatura de  $210^\circ\text{C}$  e fluxo mássico da mistura oxigênio/água de  $250 \text{ cm}^3/\text{min}$  ( $O_2$ :  $168,5 \text{ cm}^3/\text{min}$  +  $H_2$ :  $81,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). A partir das tabelas fornecidas por Wark Jr. (1995), obtém-se a entalpia do oxigênio de  $14.151 \text{ kJ/kmol}$  ou  $442,22 \text{ kJ/kg}$  e a entalpia da água de  $16.126 \text{ kJ/kmol}$  ou  $895,90 \text{ kJ/kg}$ . Já para a condição 2, considera-se uma temperatura de  $110^\circ\text{C}$ , obtendo uma entalpia do oxigênio de  $11.109 \text{ kJ/kmol}$  ou  $347,16 \text{ kJ/kg}$  e uma entalpia da água de  $12.672 \text{ kJ/kmol}$  ou  $704,00 \text{ kJ/kg}$ . A variação da entalpia (da condição 1 para a 2), no caso do oxigênio é de  $95,06 \text{ kJ/kg}$  e no caso da água de  $191,9 \text{ kJ/kg}$ . Para os cálculos, foi considerado o fluxo como sendo um fluxo de água, uma vez que a variação na entalpia é maior. A densidade da água a  $210^\circ\text{C}$  é  $0,45659 \text{ kg/m}^3$ , portanto:

$$Q = m \Delta h \quad (\text{B.1})$$

$$Q = 6,85 \cdot (895,90 - 704,00) = 1.314,29 \text{ [J/h]} = 1,3143 \text{ [kJ/h]}$$

Para um trocador de calor compacto (arranjo tubo aletado com tubos circulares), tem-se:

$$Q = h_{TC} \cdot A \cdot \Delta T \quad (\text{B.2})$$

Os coeficientes de transferência de calor e de atrito de trocadores de calor compactos são calculados a partir dos números de Stanton e de Reynolds. Estes números são baseados na vazão específica relativa à área transversal mínima do escoamento e ao diâmetro hidráulico. De acordo com Holman (1983), para um espaçamento compreendido pelos diâmetros dos tubos na vertical e na horizontal de  $1,557''$  ( $0,0395 \text{ m}$ ) e  $1,75''$  ( $0,0445 \text{ m}$ ), respectivamente, fornece um diâmetro hidráulico da área de escoamento ( $D_H$ ) de  $0,01681 \text{ pé}$  ( $0,00512 \text{ m}$ ), uma relação entre a área livre de escoamento pela área frontal ( $Rel$ ) de  $0,455$  e uma área de transferência de calor por volume total ( $A_{TC}$ ) de  $108 \text{ pé}^2/\text{pé}^3$  ( $354,32 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ). A vazão específica relativa ( $q$ ) pode ser calculada por:

$$q = \frac{\dot{m}}{A_c} \quad (\text{B.3})$$

A relação entre a área livre de escoamento pela área frontal é dada por:

$$\text{Rel} = \frac{A_c}{A} \quad (\text{B.4})$$

O número de Stanton (St) e o número de Reynolds (Re) são, respectivamente:

$$\text{St} = \frac{h_{TC}}{q \cdot C_p} \quad (\text{B.5})$$

$$\text{Re} = \frac{D_H q}{\mu} \quad (\text{B.6})$$

De acordo com Holman (1983), as propriedades da água a 210°C são:

$$\rho = 0,45659 \text{ kg/m}^3$$

$$C_p = 1,9833 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$$

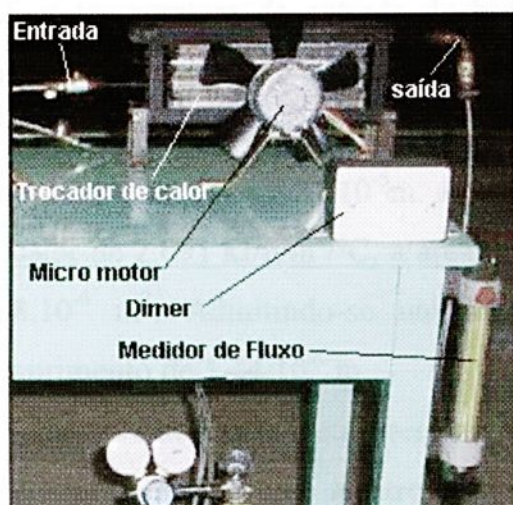
$$\mu = 16,582 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m.s}$$

$$\text{Pr} = 1,00076$$

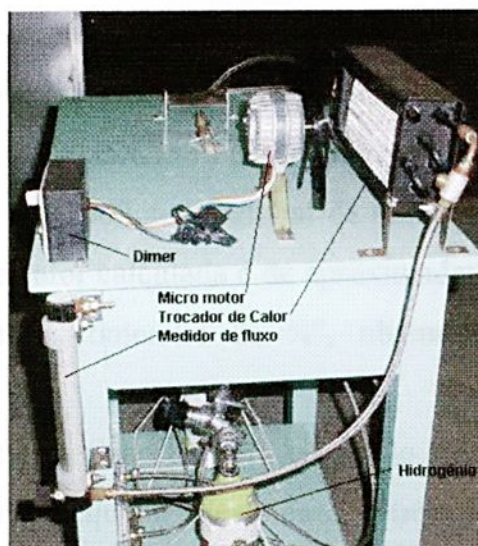
Considerando as propriedades listadas, encontramos uma vazão específica relativa de  $6,655 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$  e um número de Reynolds de 0,2056. Como o número de Reynolds calculado foi muito pequeno, não foi possível a concordância de valores dos números de Stanton e Prandtl para dimensionar o trocador de calor. Este fato está ligado ao fluxo mássico ser pequeno ( $4,17 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ). Neste caso, o trocador de calor será superdimensionado para exequibilidade do experimento, com o objetivo principal de resfriar o fluxo de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  para temperatura de até 110°C, controlando a vazão de ar através da rotação de um micro motor (ventilador). A Figura B.2 mostra o trocador de calor utilizado no experimento.

### B.2.2 Trocador de calor para o fluxo de hidrogênio

Para o fluxo de hidrogênio, os cálculos para o dimensionamento do trocador foram realizados para que a temperatura de saída do hidrogênio fosse a menor possível, de modo a reduzir os riscos associados a manipulação de hidrogênio. A Figura B.3 mostra um diagrama esquemático do conjunto célula / trocador de calor.



(a) Frente



(b) Lado

FIGURA B.2 – Visão do trocador de calor para a mistura oxigênio/água.

Na Figura B.3, observa-se que o hidrogênio aquecido sai da célula (condição 1) e passa pelo trocador de calor (condição 2). Considerando para a condição 1 uma temperatura de 210°C e fluxo mássico de hidrogênio de 5 L/h (0,414 g/h), tem-se, a partir das tabelas fornecidas por Wark Jr. (1995), uma entalpia de 13.764 kJ/kmol ou 6.882 kJ/kg. Já para a condição 2, considerando-se uma temperatura de 0°C, obtém-se uma entalpia de 7.657 kJ/kmol ou 3.828,5 kJ/kg. Utilizando a equação (B.1), pode-se calcular a quantidade de calor que deve ser retirada do fluxo de hidrogênio, que é de 1,264 kJ/h.

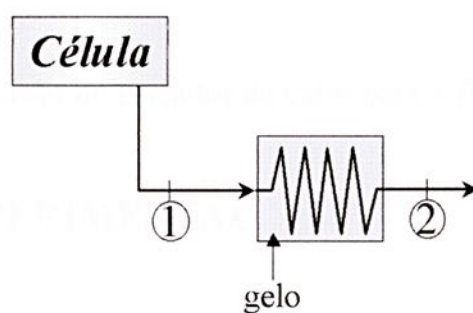


FIGURA B.3 – Esquema célula / trocador de calor

Para um trocador de calor água/ar, tem-se:

$$Q = n_S \cdot U \cdot A \cdot (T_s - T_e) \quad (\text{B.7})$$

Sendo:  $U$  o coeficiente global de transferência de calor (igual a 4.182 kJ/h/m<sup>2</sup>/°C);  $T_s$  a temperatura de saída do hidrogênio do trocador de calor (igual a 0°C)

e  $T_e$  a temperatura de entrada do hidrogênio no trocador de calor (igual a  $210^\circ\text{C}$ ). Logo, pode-se concluir que a área de troca de calor é de aproximadamente  $1,44 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ . Admitindo um tubo de cobre comercial de  $\frac{1}{4}$ " ( $0,00635 \text{ m}$  de diâmetro), obtém-se um comprimento de  $7,21 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ . Admitindo-se um coeficiente global de transferência de calor de  $2.091 \text{ kJ/h/m}^2/^\circ\text{C}$ , a área de troca de calor calculada é de aproximadamente  $2,88 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ . Admitindo-se um tubo de cobre comercial de  $\frac{1}{4}$ ", obtém-se um comprimento de  $1,44 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ .

Devido ao experimento ser em pequena escala (laboratorial), o cálculo referente ao comprimento do tubo mostrou um valor muito pequeno. Neste caso, o trocador de calor será superdimensionado para exeqüibilidade do experimento. A Figura B.4 mostra o trocador de calor utilizado no experimento.

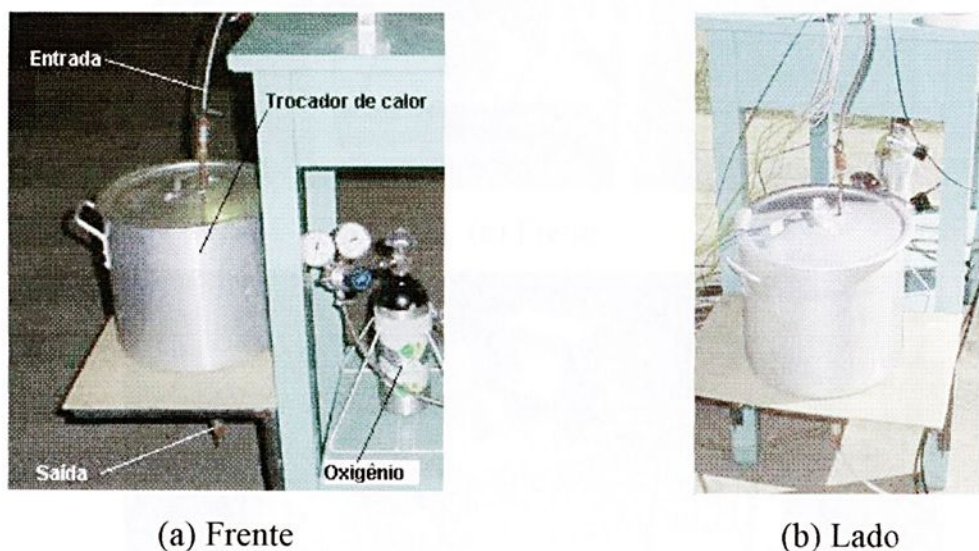


FIGURA B.4 – Visão do trocador de calor para o fluxo de hidrogênio.

### B.3 BANCADA EXPERIMENTAL

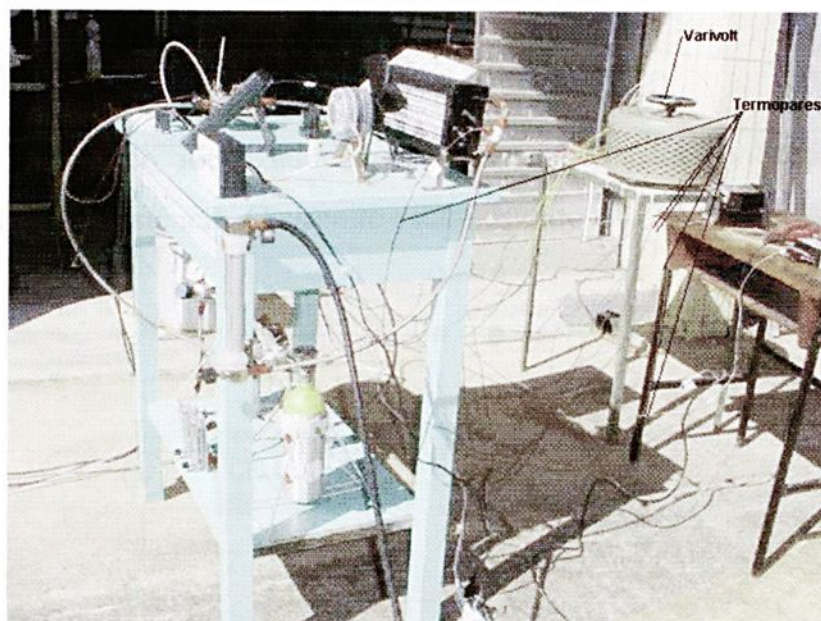
O experimento realizado envolveu uma célula unitária do tipo ácido fosfórico de pequeno porte. A bancada experimental possui os componentes: (a) célula de combustível do tipo ácido fosfórico; (b) cilindros de hidrogênio e oxigênio; (c) medidores de vazão para o hidrogênio, para o oxigênio e para a mistura oxigênio/água; (d) dutos (mangueiras); (e) trocadores de calor para o fluxo de hidrogênio e para a mistura oxigênio/água; (f) controlador de temperatura na célula (varivolt), (g)

termopares; (h) medidor de tensão; (i) medidor de corrente; (j) circuito constituído de um resistência níquel-cromo tamanho AWG 8, chave-faca e garras tipo jacaré.

A Figura B.5 mostra a bancada experimental montada em vista frontal e lateral.



(a) Frente



(b) Lado

FIGURA B.5 – Vista frontal (a) e lateral (b) da bancada experimental com uma célula PAFC de 5W.

### B.3.1 Conjunto matriz eletrolítica / eletrodos

A configuração básica do modelo utilizado no trabalho consta de placas bipolares de carbono (grafite), placas de aquecimento e controle de temperatura e um conjunto matriz/eletrodos, conforme pode ser visto na Figura 3.8 (Capítulo 3).

O ácido fosfórico utilizado para o experimento possui uma densidade de 1,825 g/ml (97% em peso). Para que a matriz retenha o eletrólito, o conjunto matriz/eletrodo foi embebido no ácido fosfórico por volta de 48 horas antes do experimento.

As matrizes foram cortadas e pesadas. A Tabela B.5 mostra as características correspondentes às matrizes utilizadas no experimento.

TABELA B.5 – Características das matrizes de SiC utilizadas.

Matriz nº	Peso seco (g)	Peso úmido (g)	Volume absorvido de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
1	0,273	0,517	~ 0,134 ml
2	0,272	0,546	~ 0,150 ml

### B.3.2 Circuito elétrico montado

O circuito elétrico idealizado consistia de cabos para conexão da célula de combustível a uma resistência. O circuito está mostrado na Figura B.6.

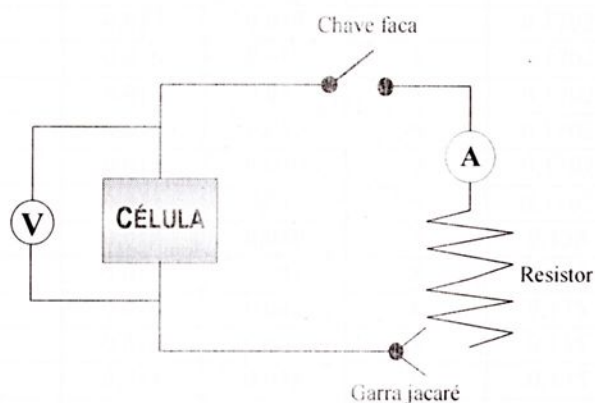


FIGURA B.6 – Circuito elétrico (A: amperímetro; V: Voltímetro).

Os cálculos para determinar as características da resistência do fio níquel-cromo levou em consideração a maior corrente que poderia ser extraída da célula, ou seja, uma corrente de 10 A. Tal corrente foi multiplicada por um fator de dois para que a

resistência não atinja uma temperatura superior a 100°C (uma vez que a resistência de qualquer material pode variar com a temperatura). A Tabela B.6 mostra o cálculo das características (tamanho e diâmetro) do resistor, considerando uma tensão a circuito aberto de 0,936 V e uma potência nominal de 5W. Observa-se que para atender as necessidades do experimento foi necessário uma resistência níquel-cromo tamanho AWG 8 (3,26 mm de diâmetro) e de comprimento de 34 cm. A Figura B.7 mostra o circuito montado no experimento.

TABELA B.6 – Características da resistência (fio níquel-cromo) utilizada.

Tensão [V]	Corrente [A]	$R_i$ [ $\Omega$ ]	R [ $\Omega$ ]	AWG	[ $\Omega$ /m]	Tam. [m]	$P_R$ [W]
0.80	6.25	0,022	0,106	11	0,2675	0.40	4.15
0.79	6.33	0,021	0,103	11	0,2675	0.39	4.14
0.78	6.41	0,021	0,100	11	0,2675	0.38	4.13
0.77	6.49	0,021	0,098	11	0,2675	0.36	4.12
0.76	6.58	0,021	0,095	11	0,2675	0.35	4.11
0.75	6.67	0,020	0,092	11	0,2675	0.34	4.09
0.74	6.76	0,020	0,089	10	0,2124	0.42	4.08
0.73	6.85	0,020	0,087	10	0,2124	0.41	4.07
0.72	6.94	0,020	0,084	10	0,2124	0.40	4.06
0.71	7.04	0,019	0,082	10	0,2124	0.38	4.04
0.70	7.14	0,019	0,079	10	0,2124	0.37	4.03
0.69	7.25	0,019	0,076	10	0,2124	0.36	4.01
0.68	7.35	0,018	0,074	10	0,2124	0.35	4.00
0.67	7.46	0,018	0,072	10	0,2124	0.34	3.99
0.66	7.58	0,018	0,069	10	0,2124	0.33	3.97
0.65	7.69	0,018	0,067	10	0,2124	0.31	3.95
0.64	7.81	0,017	0,065	10	0,2124	0.30	3.94
0.63	7.94	0,017	0,062	9	0,1702	0.37	3.92
0.62	8.06	0,017	0,060	9	0,1702	0.35	3.90
0.61	8.20	0,017	0,058	9	0,1702	0.34	3.89
0.60	8.33	0,016	0,056	9	0,1702	0.33	3.87
0.59	8.47	0,016	0,054	9	0,1702	0.31	3.85
0.58	8.62	0,016	0,052	9	0,1702	0.30	3.83
0.57	8.77	0,016	0,049	9	0,1702	0.29	3.81
0.56	8.93	0,015	0,047	9	0,1702	0.28	3.79
<b>0.55</b>	<b>9.09</b>	<b>0,015</b>	<b>0,046</b>	<b>8</b>	<b>0,135</b>	<b>0,34</b>	<b>3,76</b>
0.54	9.26	0,015	0,044	8	0,135	0.32	3.74
0.53	9.43	0,014	0,042	8	0,135	0.31	3.72
0.52	9.62	0,014	0,040	8	0,135	0.30	3.69
0.51	9.80	0,014	0,038	8	0,135	0.28	3.67
0.50	10.00	0,014	0,036	8	0,135	0.27	3.64

Obs.:  $R_i$ : resistência interna da célula;  $P_R$ : Potência resistiva dissipada.

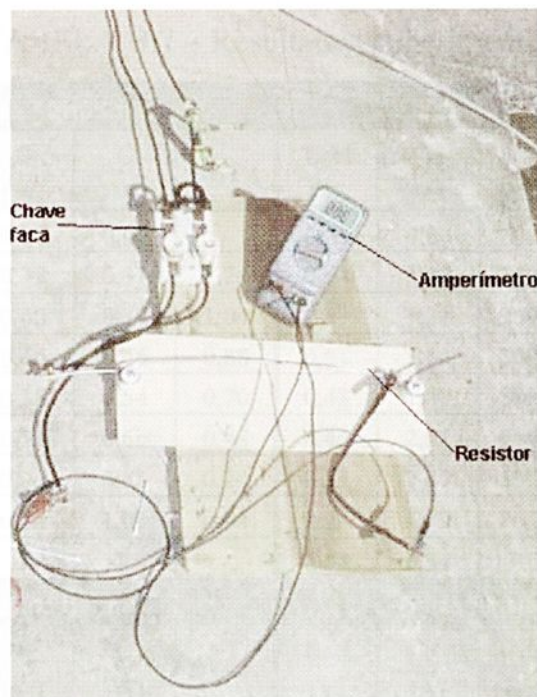


FIGURA B.7 – Circuito montado no experimento.

## B.4 EXPERIMENTO

Na solicitação dos materiais, o fornecedor dos gases (White Martins) atrasou o andamento do projeto em 3 meses.

A primeira tentativa para a realização do experimento foi feita no dia 10/05/2003. A bancada estava toda pronta e faltava apenas fechar a célula que no início seria feita por um torquímetro. Porém, percebeu-se uma trinca na placa bipolar da célula, o que inviabilizou o experimento. Foi solicitada uma nova placa.

A segunda tentativa para a realização do experimento foi feita no dia 05/07/2003. Neste dia, houve a verificação de todos os procedimentos de segurança, uma vez que hidrogênio é um gás altamente inflamável. Porém, a válvula controladora de pressão (fornecida pela White Martins) do hidrogênio apresentou vazamento, o que mais uma vez inviabilizou o experimento na íntegra. Os resultados são apresentados na Tabela B.7 e nas Figuras B.8 a B.10.

A terceira tentativa para a realização do experimento foi feita no dia 12/07/2003. Os resultados experimentais estão mostrados no Capítulo 3.

TABELA B.7 – Resultados experimentais.

Dados colhidos às 12h05min						Dados colhidos às 12h10min					
Ecel [V]	I [A]	J [A/m <sup>2</sup> ]	P [W]	C [W]	BETA	Ecel [V]	I [A]	J [A/m <sup>2</sup> ]	P [W]	C [W]	BETA
0.63	0.00	0.0	0.00	0.00	-	0.68	0.00	0.0	0.00	0.00	-
0.42	0.91	187.7	0.38	0.31	1.24	0.54	1.17	240.5	0.63	0.34	1.86
0.37	1.09	224.7	0.40	0.39	1.04	0.53	1.31	269.4	0.69	0.38	1.80
0.33	1.22	251.9	0.40	0.46	0.88	0.51	1.50	309.1	0.77	0.45	1.69
0.28	1.37	281.5	0.38	0.54	0.70	0.48	1.80	369.6	0.87	0.56	1.54
0.20	1.55	319.8	0.31	0.66	0.48	0.44	2.21	454.4	0.97	0.73	1.32
0.11	1.83	376.5	0.20	0.85	0.24	0.37	2.89	595.4	1.08	1.03	1.05
0.02	2.11	433.3	0.04	1.05	0.04	0.25	4.19	863.1	1.05	1.70	0.62
-	-	-	-	-	-	0.05	6.34	1303.7	0.33	3.07	0.11
Dados colhidos às 12h13min						Dados colhidos às 12h26min					
Ecel [V]	I [A]	J [A/m <sup>2</sup> ]	P [W]	C [W]	BETA	Ecel [V]	I [A]	J [A/m <sup>2</sup> ]	P [W]	C [W]	BETA
0.68	0.00	0.0	0.00	0.00	-	0.64	0.00	0.0	0.00	0.00	-
0.54	1.17	240.5	0.63	0.38	1.67	0.52	1.12	229.6	0.58	0.37	1.57
0.53	1.32	272.6	0.71	0.44	1.62	0.50	1.49	307.4	0.74	0.52	1.44
0.51	1.55	318.0	0.79	0.52	1.52	0.47	1.76	361.7	0.83	0.63	1.32
0.49	1.82	374.1	0.89	0.64	1.39	0.43	2.18	448.3	0.94	0.81	1.16
0.45	2.26	464.3	1.01	0.83	1.22	0.37	2.87	591.2	1.06	1.16	0.92
0.38	2.99	614.8	1.15	1.18	0.97	0.25	4.25	874.6	1.07	1.94	0.55
0.26	4.29	882.8	1.09	1.95	0.56	0.07	6.56	1349.6	0.46	3.52	0.13
0.07	6.41	1319.3	0.44	3.45	0.13	-	-	-	-	-	-

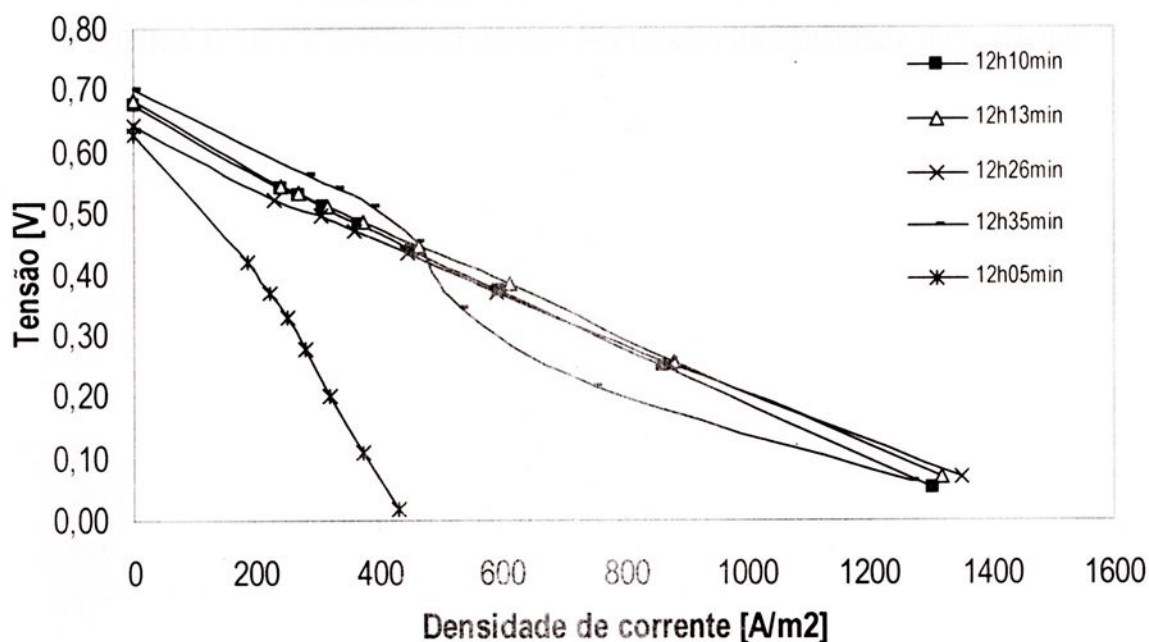


FIGURA B.8 – Curva tensão em função da densidade de corrente.

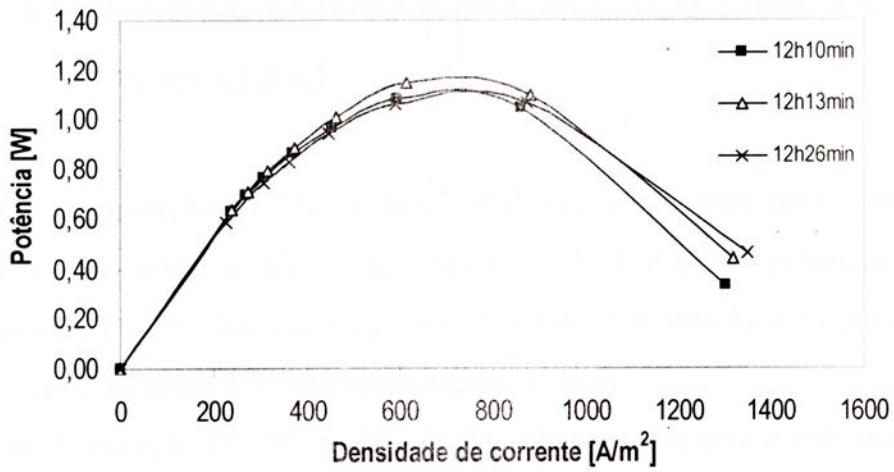


FIGURA B.9 – Curva potência em função da densidade de corrente.

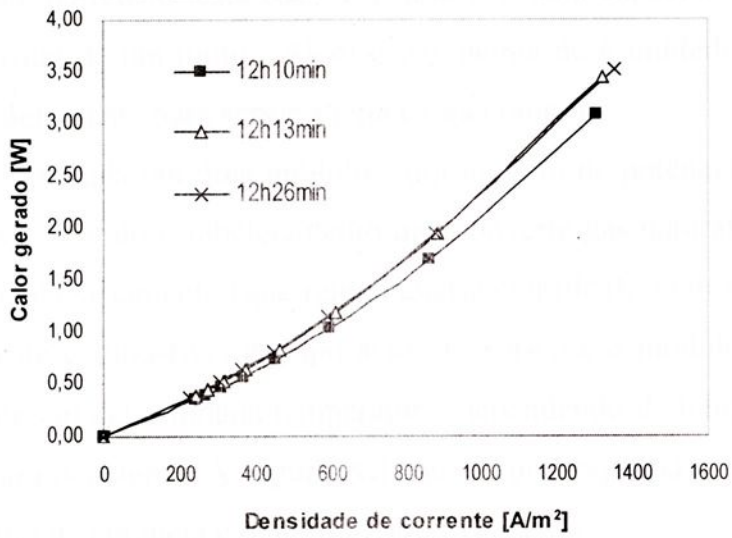


FIGURA B.10 – Curva calor gerado em função da densidade de corrente.

## ANEXO A – CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA PC25C DA ANSALDO

A planta de geração PC25C é fabricada e montada contendo uma célula de combustível do tipo ácido fosfórico de 200 kW / 235 KVA. Em potência nominal, a planta de geração PC25C fornece mais que 204 kW (176.000 kcal/h) para aquecer o fluxo de água do consumidor a uma temperatura de 60°C.

A planta de geração PC25C padrão é uma planta conectada à rede que opera em paralelo à rede elétrica da concessionária. Porém, a unidade geradora PC25C pode operar independente da rede. Neste caso, a planta tem uma capacidade de sobrecarga transiente para partida de um motor. Além disso, acima de 6 unidades independentes podem operar paralelamente para servir a uma carga comum.

A PC25C é fabricada em dois módulos: um módulo de potência (projetada para instalação dentro ou fora do estabelecimento que converte gás natural em eletricidade a.c.) e um módulo de esfriamento (que rejeita energia térmica). O módulo de potência abriga uma célula de combustível do tipo ácido fosfórico e o módulo de esfriamento produz água quente em determinada temperatura, dependendo da temperatura da água que é fornecida para o sistema. A Figura A.1 mostra um esquema do sistema PC25C, mostrando o módulo de potência e o módulo de esfriamento.

O módulo de potência é constituído por um processador de combustível, a célula de combustível, inversor, transformador e controles. Possui as dimensões de 5.490 x 3.050 x 3.050 mm e pesa 20 ton. O módulo de esfriamento possui as dimensões de 4.270 x 1.220 x 1.220 mm e pesa 0,85 ton. Esse módulo é composto de trocadores de calor e ventiladores diretos. Toda potência auxiliar consumida no sistema é deduzida da potência de saída da célula.

A planta de geração PC25C consome 54 Nm<sup>3</sup>/h de gás natural em carga nominal, além de possuir uma eficiência elétrica que atinge 40% em relação ao PCI do gás natural. A eficiência elétrica permanece neste valor em quaisquer situações de carregamento. Além disso, a planta emite baixos níveis de poluentes, conforme mostrado na Tabela A.1, se adequando aos mais estritos padrões de emissão. A planta emite ruído de 62 dBA a 10 metros do módulo de potência.

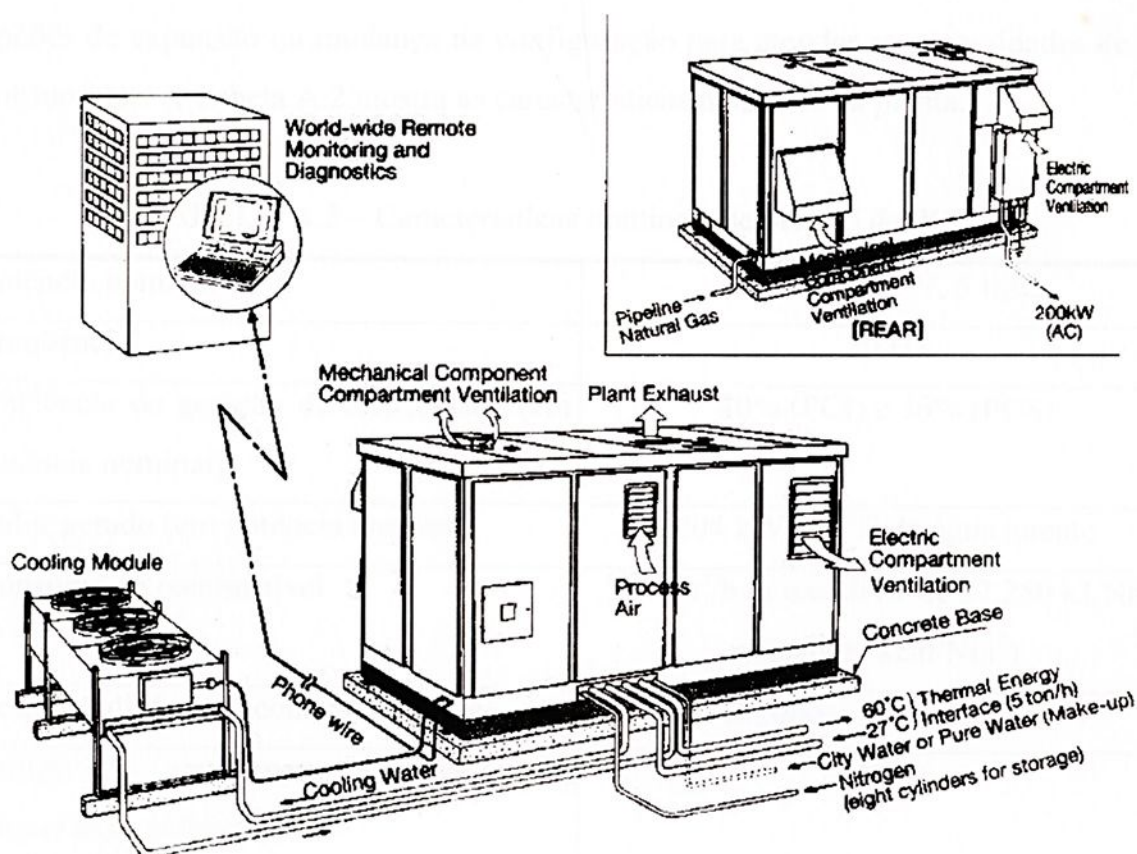


FIGURA A.1 – Planta PC25C mostrando o módulo de potência e o módulo de esfriamento.

TABELA A.1 – Medidas de emissão de poluentes de fábrica.

Poluentes	ppmv, 15% O <sub>2</sub> , seco
NO <sub>x</sub>	1
CO	5
THC	1
SO <sub>2</sub>	Nenhum
Fumaça	Nenhum
Particulados	Nenhum

Nota: Média para gás natural como combustível gerando 200 kWe.

A planta PC25C também possui sistemas de segurança que desligam o sistema se algum componente não está operando corretamente. Além disso, a planta oferece

opções de expansão ou mudança na configuração para atender as necessidades de seu consumidor. A Tabela A.2 mostra as características nominais da planta.

TABELA A.2 – Características nominais de projeto da PC25C.

Potência nominal	200 kW, 400 V, 3 fases
Frequência	50 Hz
Eficiência de geração de eletricidade (em potência nominal)	40% (PCI) e 36% (PCS)
Calor gerado (em potência nominal)	204 kW, 60 °C de água quente
Consumo de combustível	54 Nm <sup>3</sup> /h (a um HHV de 37.250 kJ/Nm <sup>3</sup> ou 8.900 kcal/Nm <sup>3</sup> )
Resposta dinâmica (conectada à rede)	15 segundos (de 0 a 200 kW)
Tempo de aquecimento (a partir da temperatura ambiente)	3 horas
Localização	Fora do estabelecimento
Dimensões gerais:	
- Módulo de potência	5.500 x 3.050 x 3.050 mm
- Módulo de esfriamento	4.270 x 1.220 x 1.220 mm
Peso da unidade:	
- Módulo de potência	20 toneladas
- Módulo de esfriamento	0,85 toneladas



unesp

