

LEONARDO RODRIGUES GOMES

**Aspectos técnicos, econômicos e ambientais de um sistema de cogeração de célula a
combustível de óxido sólido (SOFC) operando com biogás**

Leonardo Rodrigues Gomes

Aspectos técnicos, econômicos e ambientais de um sistema de cogeração de célula a combustível de óxido sólido (SOFC) operando com biogás

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Magalhães Sobrinho

Co-orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

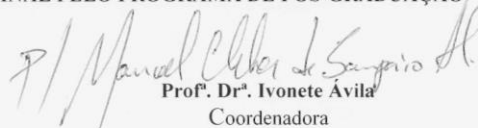
G633a	Gomes, Leonardo Rodrigues Aspectos técnicos econômicos e ambientais de um sistema de cogeração de célula a combustível de óxido sólido (SOFC) operando com biogás / Leonardo Rodrigues Gomes – Guaratinguetá, 2020. 79 f : il. Bibliografia: f. 72-79 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020. Orientador: Prof. Dr. Pedro Magalhães Sobrinho Co-Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira 1. Células a combustível. 2. Biogás. 3. Biocombustíveis. I. Título. CDU 662.7(043)
-------	--

LEONARDO RODRIGUES GOMES

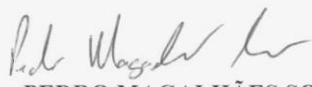
**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

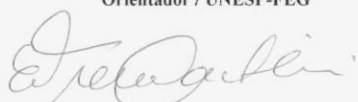
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA

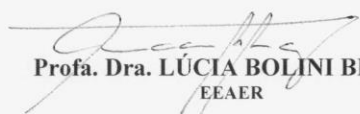
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr.ª Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. PEDRO MAGALHÃES SOBRINHO
Orientador / UNESP-FEG


Prof. Dr.ª ELIANA VIEIRA CANETTIERI
UNESP-FEG


Profa. Dra. LÚCIA BOLINI BRAGA
EEAER

Janeiro de 2020

DADOS CURRICULARES

LEONARDO RODRIGUES GOMES

NASCIMENTO 27.10.1989 – Cáceres / MT

FILIAÇÃO Wilson Vicente Gomes
Edna Laet Rodrigues Gomes

2009/2013 Curso de Graduação
Engenharia de Produção Mecânica – Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista

Atividades Profissionais

2013 Estagiário em Engenharia de Processos – Tenaris

2014/2017 Analista em Consultoria – Accenture do Brasil

2018 Consultor em Consultoria – Accenture do Brasil

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à Deus e à minha família, pela constante motivação e suporte essenciais para superar esta jornada.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Pedro Magalhães Sobrinho* que me proporcionou a oportunidade de enfrentar este desafio.

Ao meu co-orientador, *Prof. Dr. José Luz Silveira*, por todo suporte e motivação oferecido.

Ao Grupo de Otimização de Sistemas Energéticos da FEG-UNESP, ao qual sempre serei grato pelo companheirismo e suporte.

Aos colegas do Instituto de Pesquisa em Bioenergia Laboratório Associado de Guaratinguetá (IPBEN-UNESP), pelo constante apoio na pesquisa e nos projetos em conjunto. Em especial, *Victor Arruda* e *Carlos Henrique*, pela cooperação nas circunstâncias cruciais ao longo deste caminho.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, pela competência pela em seus exercícios a fim de representar o nome desta Universidade.

A todas as pessoas que de algum modo participaram direta ou indiretamente desta conquista.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

RESUMO

As Células de Combustível de Óxido Sólido (SOFC's) são consideradas promissoras e estão ganhando relevância no setor de energia devido à sua alta eficiência e baixas emissões quando operam com biocombustíveis. A combinação de recursos traz vantagens exclusivas para esse tipo de célula de combustível, incluindo, flexibilidade no projeto de células, processos de fabricação e aplicações de usinas de energia. A flexibilidade na projeção de diferentes combinações de plantas podem envolver por exemplo, trocadores de calor, turbina a gás, turbina a vapor, gaseificador, entre outros dispositivos. O objetivo deste trabalho foi analisar um sistema de cogeração, o qual utiliza uma SOFC de 100 kW para geração de eletricidade e trocadores de calor para a geração de água quente a 60 °C, sob três aspectos: energético, econômico e ambiental. O biogás que alimenta o sistema passa por um processo de reforma interna a vapor que ocorre na própria célula a combustível, com a finalidade de produzir um gás de síntese rico em hidrogênio. Trocadores de calor são acoplados no sistema para reaproveitar a energia dos gases de exaustão. O sistema apresentou eficiência global de 94,5%, conforme à primeira Lei da Termodinâmica. Quanto à viabilidade econômica, baseada nas correntes de exergia, foram realizadas análises com alguns cenários de investimento em que variaram o custo de aquisição da célula e também as taxas de juros. Na hipótese de o custo o investimento da SOFC ser de 2.000 US\$/kW, o períodos de amortização são pouco maiores que 4 anos, nas três hipóteses de juros consideradas. Ao considerar o cenário em que o custo é de 4.500 US\$/kW, os retornos dos investimentos se dão em pouco mais de 8 anos. E na hipótese em que o custo é de 7.000 US\$/kW, não houve retorno dos investimentos dentro do período avaliado. Sob o ponto de vista ambiental, a eficiência ecológica do sistema é de 94,2% para todos poluentes emitidos pelo sistema. Se for desconsiderado o CO₂ presente no biogás que alimenta a planta, a eficiência ecológica aumentou para de 95,9%.

PALAVRAS-CHAVE: Célula a combustível. SOFC. Reforma interna a vapor. Biogás. Biocombustíveis.

ABSTRACT

Solid Oxide Fuel Cells (SOFC's) are considered promising and are gaining relevance in the energy sector due to their high efficiency and low emissions when operating with biofuels. The combination of features brings unique advantages to this type of fuel cell, including flexibility in cell design, manufacturing processes and power plant applications. SOFC's also have the advantage of projecting different combinations of plants, which may involve heat exchangers, gas turbine, steam turbine, gasifier, among other devices. The objective of this work was to analyze a cogeneration system, which uses a 100 kW SOFC for electricity generation and heat exchangers for the generation of hot water at 60 °C, under three aspects: energetic, economical and environmental. The biogas that feeds the system undergoes an internal steam reform process that takes place in the fuel cell itself, in order to produce a synthesis gas rich in hydrogen. Heat exchangers are coupled to the system to reuse the energy from the exhaust gases. The system showed an overall efficiency of 94.5%, according to the first Law of Thermodynamics. As for economic viability, based on currents of exergy, analyzes were carried out with some investment scenarios in which the cost of acquisition of the cell and the interest rates varied. In the event that SOFC's investment cost is US\$ 2,000/kW, the amortization periods are slightly longer than 4 years, for the three interest hypotheses considered. When considering the scenario in which the cost is 4,500 US\$/kW, the investment returns occur in just over 8 years. And in the event that the cost is US\$ 7,000/kW, there was no return on investment within the evaluated period. From the environmental point of view, the ecological efficiency of the system is 94.2% for all pollutants emitted by the system. If the CO₂ present in the biogas that feeds the plant is disregarded, the ecological efficiency increased to 95.9%.

KEYWORDS: Fuel cell. SOFC. Steam internal reforming. Biogas. Biofusels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Matriz energética brasileira 2018.....	16
Figura 2 – Temperaturas de operação dos tipos de célula a combustível.....	20
Figura 3 - Princípio de funcionamento de uma SOFC (adaptado).	23
Figura 4 – Modelo SOFC tubular: (a) visão transversal; (b) visão tridimensional	24
Figura 5 – Aplicações comerciais do biogás	26
Figura 6 – Processo simplificado de digestão anaeróbica	27
Figura 7 - Biodigestor anaeróbico	28
Figura 8 - Esquemas funcionais dos tipos de reforma em uma célula a combustível	32
Figura 9 - Sistema de recirculação dos gases anódicos	33
Figura 10 - Simulação de reforma interna a vapor com $S/C = 2$	35
Figura 11 - Simulação de reforma interna a vapor com $S/C = 3$	35
Figura 12 - Simulação de reforma interna a vapor com razão $S/C = 4$	36
Figura 13 – Sistema de cogeração proposto	39
Figura 14 – Vazões mássicas dos experimentos de reforma para diferentes taxas S/C	41
Figura 15 – Produtos da reforma interna a vapor do biogás para $S/C = 3$	42
Figura 16 - FEM máxima para a SOFC de acordo a temperatura	62
Figura 17 – Custo de geração de eletricidade vs período de amortização.....	65
Figura 18 – Custo de geração de água quente vs período de amortização	66
Figura 19 – Receita anual esperada vs período de amortização	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Geração elétrica no Brasil em 2018.....	17
Tabela 2 – Parâmetros da SOFC selecionada.....	25
Tabela 3 - Composição média do biogás para diferentes tipos de biomassa.....	29
Tabela 4 – Composição do biogás adotada	30
Tabela 5 – Relações entre a produção de hidrogênio e o consumo de metano – base molar...	37
Tabela 6 – Substância, temperatura, pressão e vazão mássica de cada ponto.....	39
Tabela 7 – Concentrações molares dos produtos da reforma	42
Tabela 8 – Exergias padrões para os as substâncias envolvidas no sistema.....	51
Tabela 9 - Concentrações molares das substâncias para o sistema abastecido com biogás	52
Tabela 10 - Resultados do desempenho técnico da SOFC	61
Tabela 11 – Entalpia, entropia e exergia dos pontos do sistema	63
Tabela 12 - Eficiências da 1ª Lei da Termodinâmica.....	63
Tabela 13 – Balanço de exergia, irreversibilidade e eficiência racional dos componentes.....	64
Tabela 14 – CO ₂ equivalente, indicador de poluição e eficiência ecológica.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC	<i>Alkaline fuel cell</i>
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FEM	Força eletromotriz
FNR	<i>Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe</i>
HRSG	<i>Heat recovery steam generator</i>
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i>
MP	Material particulado
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cell</i>
PCI	Poder calorífico inferior
PEMFC	<i>Proton exchange membrane fuel cell</i>
S/C	<i>Steam to carbon ratio</i>
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
TC	Trocador de calor

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{AQ}	Custo de produção de água quente na cogeração	[US\$/kWh];
C_{COMB}	Custo do combustível	[US\$/kWh];
C_{CPV}	Custo convencional de produção de vapor	[US\$/kWh];
C_{EL}	Custo de geração de energia elétrica na cogeração	[US\$/kWh];
CH_4	Metano	[-];
$C_{M,cc}$	Custo de manutenção da caldeira convencional	[US\$/kWh];
CO	Monóxido de carbono	[-];
CO_2	Dióxido de carbono	[-];
c_p	Calor específico à pressão constante	[kJ/kg.K];
C_{SIS}	Custo anual do sistema de células a combustível	[US\$/h];
$C_{W_{aux}}$	Custo do trabalho auxiliar	[US\$/kWh];
E	Carga elementar	[C]
e^-	Elétron	[-];
E_p	Potência elétrica produzida	[kW];
ex	Exergia específica	[kJ/kg];
ex_e	Exergia específica de entrada	[kJ/kg];
ex_s	Exergia específica de saída	[kJ/kg];
$\dot{E}x$	Corrente de exergia	[kW];
F	Constante de Faraday	[F]
F	Fator de anuidade	[1/ano];
G	Constante gravitacional	[m/s ²];
G	Energia livre de Gibbs	[kJ/mol];
H	Período anual de operação	[h/ano];
H_2	Hidrogênio	[-];
H_2S	Ácido sulfídrico	[-];
H_2O	Água	[-];
H_2O_{vapor}	Vapor d'água	[-];
H	Entalpia específica	[kJ/kg];
h_e	Entalpia específica de entrada	[kJ/kg];
h_s	Entalpia específica de saída	[kJ/kg];
$\bar{h}_f$	Entalpia específica de formação	[kJ/kg];
h_0	Entalpia específica no estado morto	[kJ/kg];

I	Corrente elétrica	[A];
$InvCel$	Investimento no sistema de célula a combustível	[US\$];
K	fator de amortização do capital investido	[anos];
MM	Massa molar	[kg/kmol]
$\dot{m}$	Vazão mássica	[kg/s];
$\dot{m}_e$	Vazão mássica de entrada	[kg/s];
$\dot{m}_e$	Vazão mássica de saída	[kg/s];
n	Número de células individuais da SOFC	[-];
$\dot{n}$	Vazão molar	[mol/s];
N_2	Nitrogênio	[-];
NO_x	Óxidos de nitrogênio	[-];
O_2	Oxigênio	[-];
P	Pressão	[kPa];
PCI	Poder calorífico inferior do combustível	[kJ/kg];
P_{COMB}	Preço do combustível	[US\$/kWh];
P_{EL}	Preço da tarifa elétrica de referência	[US\$/kWh];
P_{oleo}	Preço do óleo combustível	[US\$/kWh];
Q	Fator de incorporação de taxa de juros	[-];
$\dot{Q}$	Taxa de transferência de calor	[kW];
r	Taxa anual de juros	[%];
R	Constante universal dos gases	[kJ/kg . K];
Re	Receita anual esperada	[US\$/ano]
Re_{el}	Receita anual esperada com economia de geração de eletricidade	[US\$/ano]
Re_{vp}	receita anual esperada com economia de geração de vapor	[US\$/ano]
S	Entropia específica	[kJ/kg . K];
s_0	Entalpia específica no estado morto	[kJ/kg];
SO_2	Dióxido de enxofre	[-]
T	Temperatura	[K ou °C];
V	Volume	[m ³];
$\dot{W}$	Trabalho	[kW];
x_n	Número de mols	[-];
Z_0	altura de referência inicial	[m];
Z	altura de referência final	[m];

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

δ	Razão de calor específico	[-]
ΔG	Diferença de energia de Gibbs	[kJ/mol]
$\Delta \bar{g}_f$	Diferença de energia de Gibbs de formação	[kJ/mol]
ΔH	Diferença de entalpia	[kJ/mol]
Δh_f	Entalpia de formação	[kJ/mol]
Δs	Diferença de entropia	[kJ/kg.K]
ε	Eficiência ecológica	[-]
δ_{ar}	Razão de calor específico do ar	[-]
φ	Fator de manutenção	[%]
π_g	Indicador de poluição	[kg/MJ]
λ	Excesso de ar	[-]
η_{cc}	Eficiência de caldeira convencional	[%]
η_{comp}	Eficiência do compressor	[%]
η_{ele}	Eficiência eletroquímica da SOFC	[%]
η_{prt}	Eficiência prática da SOFC	[%]
η_{th}	Eficiência termodinâmica da SOFC	[%]
$\eta_{I_{el}}$	Eficiência de geração de eletricidade de 1ª Lei	[%]
$\eta_{I_{term}}$	Eficiência térmica de 1ª Lei	[%]
$\eta_{I_{global}}$	Eficiência global de 1ª Lei	[%]
$\eta_{II_{global}}$	Eficiência global de 2ª Lei	[%]
μ_f	Fator de utilização de combustível	[%]
ψ	Eficiência racional	[%]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	SITUAÇÃO ENERGÉTICA NO CENÁRIO BRASILEIRO.....	16
1.2	OBJETIVOS E ESTRUTURA.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	19
2.1.1	Célula a combustível de óxido de sólido	22
2.1.2	Modelo de SOFC utilizado	24
2.2	BIOGÁS	25
2.2.1	Processos de produção de biogás	26
2.2.2	Composição do biogás.....	28
2.2.3	Purificação do biogás	29
2.3	PROCESSO DE REFORMA DO BIOGÁS	30
2.3.1	Reforma interna a vapor	31
2.3.2	Taxa vapor-carbono da reforma a vapor.....	33
3	METODOLOGIA E SISTEMA DE COGERAÇÃO ESTUDADO	38
3.1	CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA PROPOSTO	38
3.1.1	Reforma interna a vapor do biogás	40
3.1.2	Cálculo das vazões mássicas na célula a combustível	43
3.1.3	Câmara de combustão.....	45
3.2	ANÁLISE TÉCNICA.....	46
3.2.1	Desempenho da célula a combustível.....	46
3.2.2	Primeira Lei da Termodinâmica.....	48
3.2.3	Segunda Lei da Termodinâmica	49
3.2.3.1	Exergia física.....	49
3.2.3.2	Exergia química.....	50
3.2.3.3	Balanco de exergia.....	52
3.2.4	Eficiências do sistema.....	54
3.3	ANÁLISE ECONÔMICA.....	55
3.3.1	Custo de produção de eletricidade em US\$ por kWh	55
3.3.2	Fator de anuidade.....	57
3.3.3	Receita anual esperada	57
3.4	ANÁLISE AMBIENTAL	58

3.4.1	Cálculo de dióxido de carbono equivalente (CO ₂).....	59
3.4.2	Indicador de poluição (Π _g).....	59
3.4.3	Eficiência ecológica.....	60
4	RESULTADOS	61
4.1	ANÁLISE TÉCNICA.....	61
4.2	ANÁLISE ECONÔMICA.....	64
4.3	ANÁLISE AMBIENTAL	67
5	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

As sucessivas crises energéticas combinadas com a sensibilização do impacto do efeito estufa sobre o meio ambiente têm estimulado o desenvolvimento de tecnologias que visam elevar a eficiência dos sistemas de produção de energia. Sob este contexto, as células a combustível ganham espaço por apresentar eficiência térmica satisfatória e pela capacidade de utilizar vasta gama de combustíveis (LIU; ARAVIND, 2014), o que possibilita ainda a utilização combustíveis renováveis (SHI *et al.*, 2013).

Células a combustível que operam a altas temperaturas são mais adequadas para a aplicação de cogeração, visto que são capazes de produzir vapor de alta temperatura. Nesta configuração, a célula a combustível é otimizada para produzir o máximo de eficiência térmica e temperatura máxima de calor utilizável (MENG; CHEN; NI, 2014; TRENDEWICZ; BRAUN, 2013; UD DIN; ZAINAL, 2016; TRENDEWICZ; BRAUN, 2013).

A cogeração pode ser definida como a produção simultânea de energia elétrica ou mecânica e de energia térmica útil a partir de uma única fonte de energia, tais como o petróleo, carvão, gás natural ou liquefeito, de biomassa ou solar. Pela captação e aplicação de calor a partir de um efluente de energia que seria rejeitado para o meio ambiente, os sistemas de cogeração podem operar com eficiências maiores em relação àqueles alcançados quando o calor e a energia são produzidos separadamente ou em processos distintos (SILVEIRA *et al.*, 2002). Para Silveira *et al.* (2012), a cogeração alimentada com biocombustível oferece uma redução na utilização de combustíveis fósseis para a geração de calor e eletricidade distribuída.

Entre os disponíveis distribuídos das tecnologias de cogeração, as células de combustível estão dentre aqueles que oferecem a mais elevada eficiência elétrica e a menor das emissões de poluentes. Segundo Liu e Aravind (2014), a alta eficiência energética e menor emissão de poluentes em comparação com outras tecnologias tornam as células de combustível do sistema de cogeração uma atraente tecnologia para geração de energia. Ainda, sistemas que utilizam células combustíveis operando com biocombustíveis se caracterizam cada vez mais como fontes energéticas alternativas, pois possuem alta eficiência e menor emissão de poluentes quando comparados com outras tecnologias (COLOMBAROLI; SILVEIRA; TUNA, 2015; GOGOI; SARMAH; DEB NATH, 2014; JIA *et al.*, 2015; SHI *et al.*, 2013).

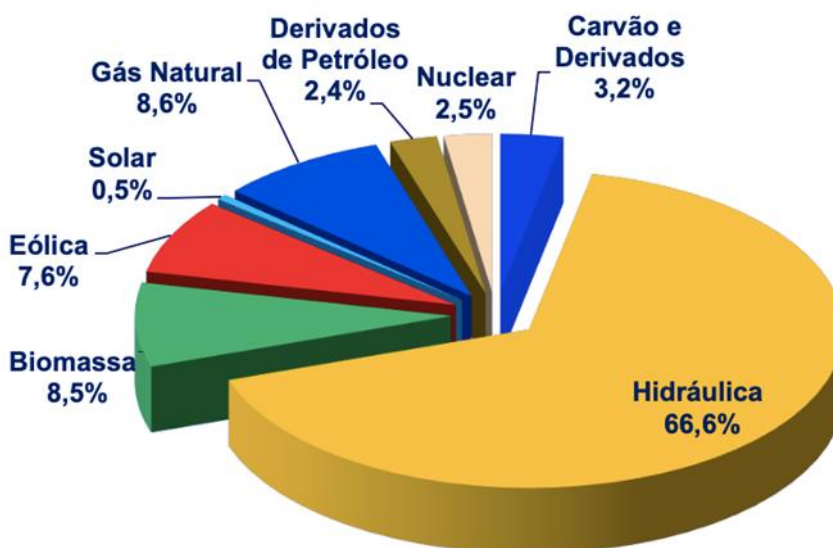
Muitos trabalhos estudam os desenvolvimentos de tecnologias de células a combustíveis para modelar e aperfeiçoar sistemas energéticos e buscam obter informações técnicas a fim de

aumentar a aplicabilidade desses sistemas. Neste trabalho consta uma análise de viabilidade energética e econômica da aplicação de um sistema de cogeração, com célula combustível do tipo óxido de sólido (SOFC) que é alimentada por biogás, o qual passa por um processo reforma interna a vapor com recirculação anódica do vapor. Por fim, também uma análise de eficiência ecológica também é estudada.

1.1 SITUAÇÃO ENERGÉTICA NO CENÁRIO BRASILEIRO

De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética, mais de 83% da energia elétrica do Brasil é de origem renovável (EPE, 2019). A Matriz energética brasileira de 2018, apresentada na Figura 1, relata das fontes oferta nacional de eletricidade, tendo a fonte hidráulica maior participação (66%), seguido da biomassa e eólica com 8,5% e 7,6% respectivamente. Ainda sem muita expressividade no cenário nacional, a fonte solar é responsável por 0,5% da oferta nacional de eletricidade.

Figura 1 – Matriz energética brasileira 2018



Fonte: EPE - Empresa de Pesquisa Energética (2019)

Conforme dados apresentados pela EPE (2019), a geração de energia elétrica no Brasil foi de 601.396 GWh, incluindo a geração distribuída. Com a terceira maior participação neste montante, a biomassa é responsável por 52.267 GWh. A Tabela 1 contém a distribuição da participação de todas as fontes, do ano de 2017 e 2018 e suas respectivas comparações.

Tabela 1 – Geração elétrica no Brasil em 2018

Fonte	2017	2018	Δ 18/17
Hidrelétrica	370.906	388.971	4,90%
Gás natural	65.593	54.622	-16,70%
Biomassa	51.023	52.267	2,40%
Derivados do petróleo	12.458	9.293	-25,40%
Nuclear	15.739	15.674	-0,40%
Carvão vapor	16.257	14.204	-12,60%
Eólica	42.373	48.475	14,40%
Solar fotovoltaica	832	3.461	316,10%
Outras	14.146	14.429	2,00%
Geração total	589.327	601.396	2,00%

Fonte: EPE - Empresa de Pesquisa Energética (2019)

Pode-se observar que no Brasil, a geração elétrica é suportada em cerca de 65% por hidrelétricas e em cerca de 13% por combustíveis fósseis. Pode-se notar pelos dados expostos que a representatividade das fontes de energia renováveis, especificamente da biomassa, eólica e solar fotovoltaica, aumentaram no período de 2018 em comparação com o período de 2017.

Considerando o contexto do atual cenário energético brasileiro somado à expectativa de aumento no consumo para os próximos anos, uma crise energética pode se desenrolar despertando a necessidade repentina de inserção de novas fontes, preferencialmente as renováveis (SILVA; SHAYANI; OLIVEIRA, 2018). A motivação deste trabalho se encaixa nesse cenário energético nacional, em que a aplicação de novas tecnologias visa gerar um maior equilíbrio na oferta energética do país, diminuindo a dependência de uma única fonte, assim como a diminuição de consumo de combustíveis fósseis.

1.2 OBJETIVOS E ESTRUTURA

O objetivo desta dissertação foi realizar análises técnica, econômica e ambiental de um sistema de cogeração que consiste em uma planta de SOFC alimentada com biogás. Além disso, um processo de reforma a vapor foi estudado internamente na célula a fim promover uma mistura gasosa rica em hidrogênio para sua operação. Em resumo, os objetivos específicos para cada análise estão descritos a seguir:

- Na análise técnica, foi determinar inicialmente a taxa vapor-carbono da reforma interna para depois determinar as eficiências da célula a combustível de óxido de sólido e realizar os cálculos energéticos e exergéticos com a finalidade de obter a eficiência global do sistema;
- Na análise econômica, foi determinado os custos específicos de produção de eletricidade e de água quente, estimar a receita anual esperada assim como o período de amortização do investimento;
- Na análise ambiental, foi avaliado as emissões equivalente de dióxido de carbono tanto quanto o indicador de poluição para obter a eficiência ecológica do sistema.

A estrutura deste trabalho contém cinco capítulos. Neste capítulo, o introdutório, contém uma breve abertura e os objetivos pretendidos deste trabalho. O capítulo dois contém a revisão teórica dos temas abordados, dito a célula a combustível, o biogás e o processo de reforma a vapor. No capítulo três constam os descritivos da metodologia de desenvolvimento das análises, o equacionamento dos cálculos, as escolhas e suposições assim como seus respectivos respaldos teóricos. Seguem relatados, o sistema de cogeração proposto e suas análises, técnica, econômica e ambiental. No capítulo quatro estão apresentados, de forma sintética, os resultados obtidos e as discussões pertinentes. Para concluir, seguem no último capítulo (5), o parecer e os comentários finais decorrentes do trabalho realizado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

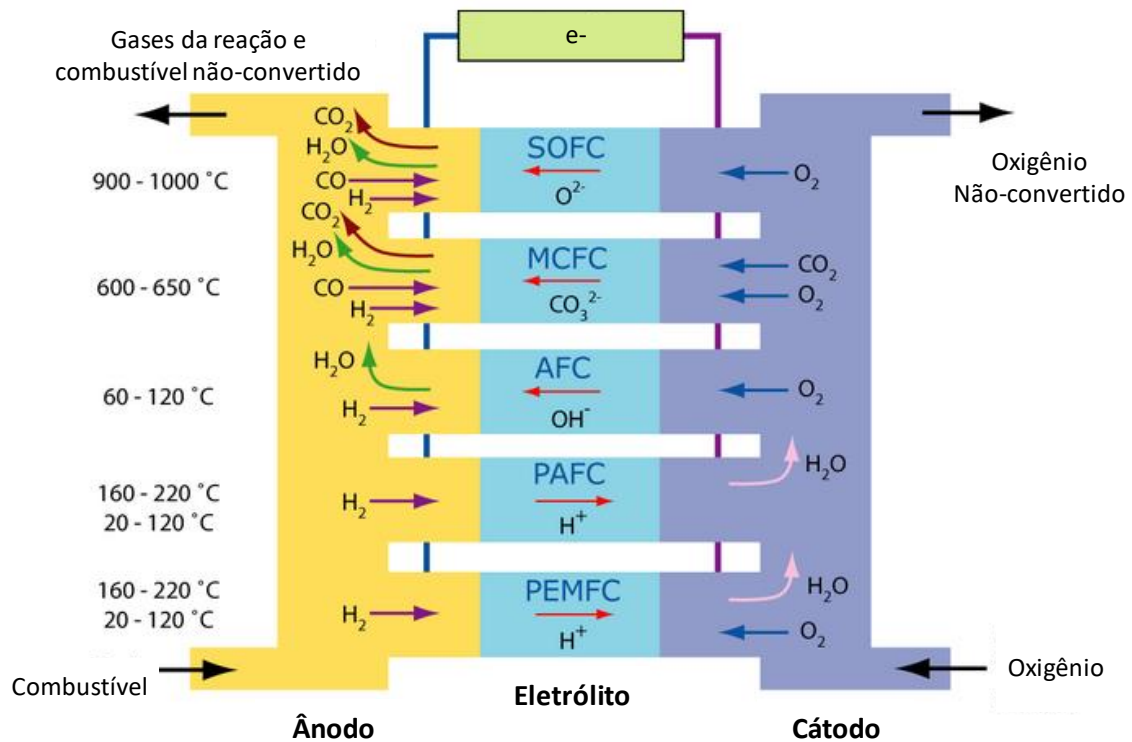
O princípio de funcionamento das células a combustível consiste em converter a energia livre de Gibbs na oxidação isotérmica de um combustível diretamente em eletricidade, sem as etapas intermediárias de produção de calor e trabalho mecânico dos métodos de geração de energia convencionais. Em princípio, a energia livre de Gibbs pode ser convertida a 100% de eficiência, porém eficiências práticas poderão ser menores, pois o sistema rejeitará energia de Gibbs não convertida na forma de calor (APPLEBY, 1994; DUSHYANT SHEKHAWAT; SPIVEY; BERRY, 2011; LARMINIE; DICKS, 2003). São constituídas principalmente por uma matriz eletrolítica íon-condutora entre 2 eletrodos (um combustível – cátodo e outro oxidante – anodo).

A célula de combustível é um dispositivo de conversão de energia que transforma a energia química do combustível diretamente em eletricidade. Este fato aliado às vantagens ambientais explicam o interesse crescente em sistemas de células de combustível para geração de energia (JIA *et al.*, 2015; MAZZUCCO; ROKNI, 2014; SHI *et al.*, 2013; UD DIN; ZAINAL, 2017).

Em unidades geradoras de energia convencionais, o processo de combustão converte a energia química disponível no combustível em energia térmica (para depois transformá-la em energia elétrica). Este processo é limitado pela eficiência de Carnot (DUSHYANT SHEKHAWAT; SPIVEY; BERRY, 2011). Por converter a energia química (ou energia livre de Gibbs) diretamente em trabalho pode-se esperar altas eficiências de conversão com célula a combustível (GHOLAMIAN; ZARE; MOUSAVI, 2016; SIEFERT; LITSTER, 2014; WAN, 2016).

Os tipos de célula combustíveis são: *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* (PEMFC); *Alkaline Fuel Cells* (AFC); *Phosphoric Acid Fuel Cells* (PAFC); *Molten Carbonate Fuel Cells* (MCFC) e *Solid Oxide Fuel Cells* (SOFC). Um esquema de funcionamento dos diferentes tipos de células a combustível com os respectivos tipos de combustíveis e temperaturas de operação é apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Temperaturas de operação dos tipos de célula a combustível



Fonte: University of Cambridge (2019)

Segundo Wang e Jiang (2017) a temperatura de operação das células a combustíveis são diretamente proporcionais à sua eficiência e à complexidade do sistema. Sendo assim, as MCFC's e SOFC's que constituem sistemas com maiores eficiências e o fato pode ser justificado pelo potencial de cogeração derivado do aproveitamento do calor gerado para a produção de água quente ou refrigeração. Para Wang e Jiang (2017), as PEMFC's e SOFC's são considerados os mais promissoras e competitivas nos futuros setores de tecnologia de conversão de energia.

De acordo com EG&G Technical Services (2004), algumas das principais diferenças entre os tipos de células seguem resumidas no Quadro 1.

Quadro 1 – Resumo das principais diferenças entre as células a combustíveis

Característica	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Membranas de troca iônica polimérica hidratada	Hidróxido de potássio mobilizado ou imobilizado na matriz de amianto	Ácido fosfórico líquido imobilizado em SiC	Carbonato derretido líquido imobilizado em LiAlO_2	Cerâmica (Perovskites)
Eletrodo	Carbono	Metal de transição	Carbono	Níquel e óxido de níquel	Cerâmica (Perovskite e Perovskite) / metal Cermet
Catalisador	Platina	Platina	Platina	Material eletrodo	Material eletrodo
Interconector	Carbono ou metal	Metal	Grafite	Aço inoxidável ou níquel	Aço inoxidável ou níquel
Transportadora de carga	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Reformador externo para combustíveis	Sim	Sim	Sim	Para alguns combustíveis	Para alguns combustíveis
Conversão de deslocamento externo de CO em hidrogênio	Sim, além de purificação para remover vestígios de CO	Sim, além de purificação para remover CO e CO_2	Sim	Não	Não
Principais componentes celulares	À base de carbono	À base de carbono	À base de grafite	Baseado em aço inoxidável	Cerâmica
Gerenciamento de água residual	Evaporativo	Evaporativo	Evaporativo	Produto gasoso	Produto gasoso
Gerenciamento de calor do produto	Gás de processo + líquido de refrigeração	Gás de processo + circulação eletrolítica	Gás de processo + líquido de refrigeração ou geração de vapor	Reforma interna + gás de processo	Reforma interna + gás de processo

Fonte: Adaptado de EG&G Technical Services (2004)

Diante das diferenças refletidas no Quadro 1, as vantagens da SOFC que se destacam dentre as demais, são: os componentes a base de cerâmica, a possibilidade de aproveitamento do calor dos gases de exaustão como também para reforma interna e capacidade de operação com monóxido de carbono.

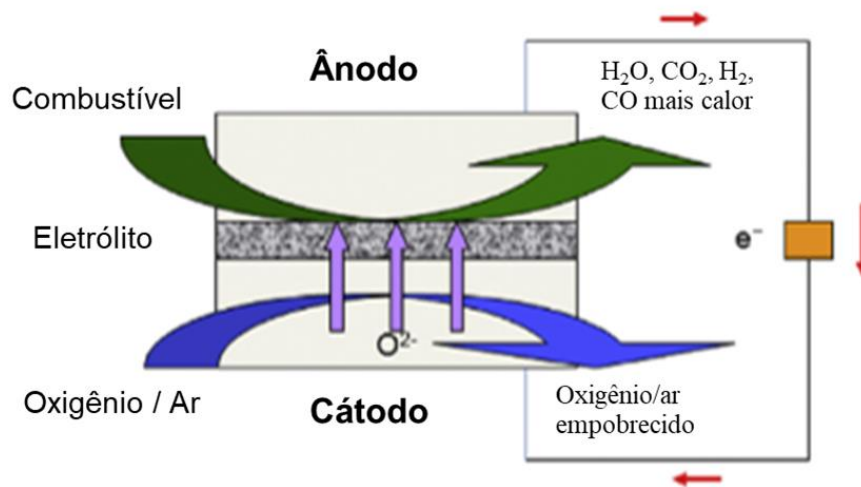
2.1.1 Célula a combustível de óxido de sólido

Atualmente, estudos abordam o desenvolvimento de sistemas com ênfase particular no uso potencial de combustíveis não tradicionais, com a intenção de promover geradores de energia que utilizam combustíveis renováveis para aplicações distribuídas (BALDINELLI; BARELLI; BIDINI, 2017). SOFC's têm maior flexibilidade de combustível, aceitando não apenas hidrogênio, mas também outros combustíveis como syngás, gás natural e biogás (TRENDEWICZ; BRAUN, 2013; XU; DANG; BAI, 2013). Conforme Kendall e Kendall (2016) descrevem, SOFC é idealmente projetada para operar com H_2 , todavia, devido a sua elevada temperatura de operação pode operar com misturas gasosas que contenham pelo menos H_2 e CO mas também CH_4 , H_2O , CO_2 e N_2 .

A célula é constituída por cinco elementos: cátodo, ânodo, eletrólito e dois elementos interconectores – todos sólidos. O eletrólito é construído a partir de uma cerâmica condutora de íons óxido, que em temperaturas de 600 °C a 1000 °C conduz íons óxido provenientes do cátodo para o ânodo (KENDALL; MINH; SINGHAL, 2003).

Em uma SOFC com um eletrólito condutor de íons de óxido, o combustível entra no ânodo para ser oxidado. O oxigênio entra na câmara do cátodo e é ionizado e transportado através do eletrólito para o ânodo. Uma visão esquemática sobre o princípio de funcionamento de uma SOFC é exposto na Figura 3 (LIU; ARAVIND, 2014).

Figura 3 - Princípio de funcionamento de uma SOFC (adaptado).



Fonte: Liu e Aravind (2014)

O ânodo dispersa o gás combustível sobre a sua interfase com o eletrólito, catalisa as reações eletroquímicas e conduz os elétrons que são liberados. Estes elétrons fluem através de um circuito externo, fornecendo energia elétrica. O cátodo distribui o oxigênio em sua interface com o eletrólito sólido e conduz os elétrons do circuito externo.

Na SOFC, o íon óxido, O^{2-} , atravessa o eletrólito em direção ao ânodo, onde ocorre a oxidação do combustível e a produção de água. São compostas majoritariamente por materiais cerâmicos porosos e operam sob altas temperaturas (KENDALL; MINH; SINGHAL, 2003; LARMINIE; DICKS, 2003).

Para o combustível hidrogênio, as reações químicas da SOFC estão descritas nas equações (1), (2) e (3), que representam respectivamente, a reação anódica, a reação catódica e a reação global.



Quanto aos tipos, segundo Zuo, Liu e Liu (2012), considerando a estrutura celular, existem dois: um é planar e outro é tubular. Para o modelo planar, cada célula é um disco plano quadrado ou retangular, onde um módulo se dá pela sequência de interconector, ânodo, eletrólito e cátodo. O modelo tubular, geralmente o eletrodo (cátodo ou ânodo) é transformado

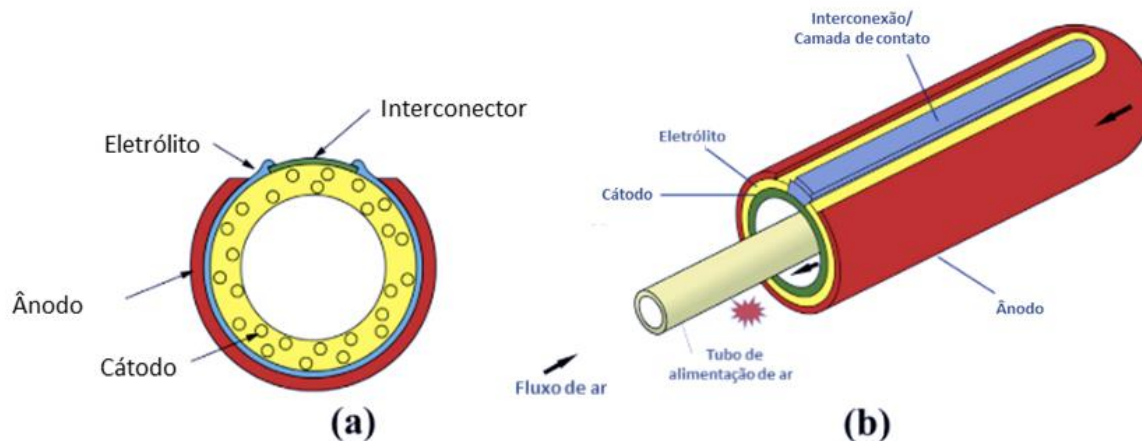
em um tubo longo com uma parede porosa e fora do tubo do eletrodo estão o eletrólito e depois outro eletrodo. Quanto à utilização, o modelo tubular é estudado a mais tempo que o planar. Este despertou mais interesse a partir dos anos 90 (ZUO; LIU; LIU, 2012). No entanto, o SOFC tubular ainda é favorável para aplicações portáteis em que é necessário iniciar e esfriar rapidamente. Os tipos tubulares possuem tecnologia mais avançada e difundida que a planar, seu design é mais apropriado para aplicações de grande escala (JAMIL *et al.*, 2015).

2.1.2 Modelo de SOFC utilizado

Em virtude desta dissertação tratar da reforma de combustível interna (reforma interna a vapor do biogás), o modelo de célula a combustível selecionado para o estudo atende aos requisitos para suportar a operação. O dispositivo escolhido baseia-se num estudo desenvolvido por Huang e Singhal (2013) em que destaca-se a sua estabilidade e funcionamento de longo prazo. Um teste realizado pela Siemens/Westinghouse teve duração de aproximadamente três anos. Foram mais de 26.000 horas de operação a 900°C , U_f de 80% e uma corrente de 322 A, a célula mostrou apenas uma taxa de degradação de 0,02% por 1.000 horas.

Um modelo de SOFC tubular pode ser visualizado na Figura 4, enquanto os parâmetros da célula selecionada para o sistema proposto, seguem descritos na Tabela 2.

Figura 4 – Modelo SOFC tubular: (a) visão transversal; (b) visão tridimensional



Fonte: Huang e Singhal (2013)

Tabela 2 – Parâmetros da SOFC selecionada

Potência de saída	100 kW
Número de células	444
Temperatura de operação	900 °C
Força eletromotriz de uma única célula (V_c)	0,701
Fator de utilização do combustível	80%

Fonte: Huang e Singhal (2013)

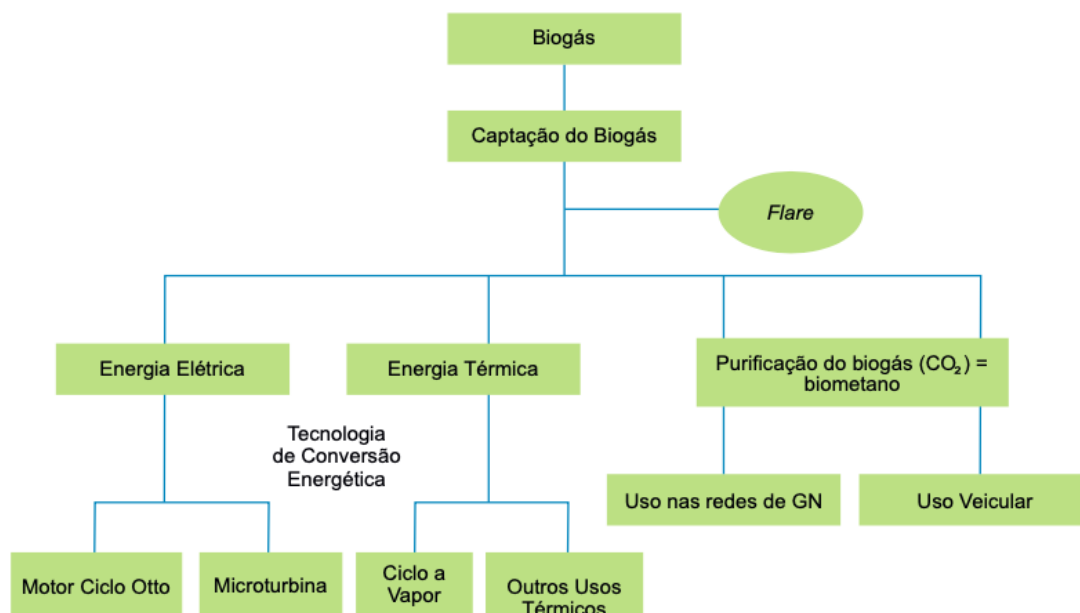
2.2 BIOGÁS

O biogás é uma mistura gasosa combustível composta principalmente de metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2), derivado da atividade biológica durante a decomposição de resíduos orgânicos em meio anaeróbio (sem a presença de oxigênio). No atual cenário energético mundial, o biogás é considerado promissor para ser usado como fonte de combustível em aplicações com SOFC devido à sua disponibilidade, renovabilidade e custo relativamente baixo (BOCCI *et al.*, 2014).

A utilização de biogás em células de combustível combina uma tecnologia de alta eficiência para geração elétrica e um combustível renovável, contribuindo eficientemente para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e o esgotamento de recursos (ARESPACOHAGA *et al.*, 2015). A viabilidade de usar o biogás como fonte para SOFC e outros tipos de células de combustível em usinas termelétricas vem sendo estudada com certa frequência e têm alcançado resultados satisfatórios nos experimentos a que são submetidos e analisados a sua aplicabilidade (DE LORENZO *et al.*, 2016; KRUMMREIN *et al.*, 2018; KUPECKI *et al.*, 2017; LANZINI *et al.*, 2017; MEHR *et al.*, 2017; SHIRATORI; SAKAMOTO, 2016).

Para Garcilasso *et al.* (2018) o biogás tem bom potencial de aplicação para a produção de energia descentralizada com sistemas combinados de calor e eletricidade, fato que aumenta a relevância do biocombustível. Ainda, o biometano (biogás após o processo de purificação de CO_2) pode ser usado como substituto ao diesel em equipamentos agrícolas (tratores, caminhões, etc.), substituto ao gás natural em veículos ou para ser injetado na rede de gás natural. A Figura 5 ilustra as possíveis utilizações já comercializadas do biogás.

Figura 5 – Aplicações comerciais do biogás



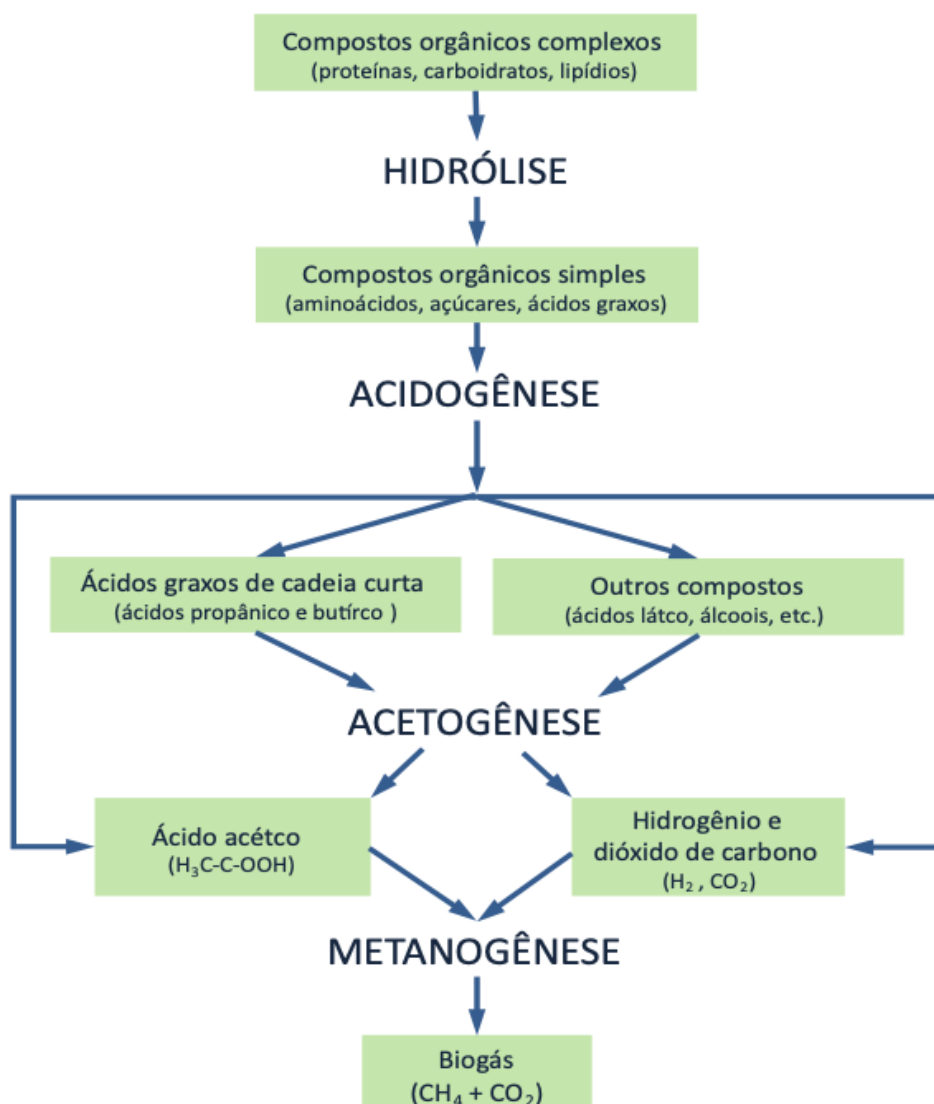
Fonte: Adaptado de ICLEI (2009)

A potência instalada para geração de energia elétrica a partir de biogás no Brasil é de 142,54 MW e a produção média de biogás no país é de 1.345.180 Nm³/dia a partir de 125 plantas instaladas. Porém, o potencial disponível no Brasil é superior, conforme dados apresentados pela EPE - Empresa De Pesquisa Energética (2018). No estado de São Paulo, por exemplo, o potencial de produção de biogás é de 6.628.584 m³/dia em aterros sanitários, 1.180.800 m³/dia a partir do tratamento de esgoto, 7.268.352 m³/ dia a partir do tratamento de vinhaça e 363.720 m³/dia a partir do tratamento de dejetos animais e de abatedouros (JOPPERT *et al.*, 2018).

2.2.1 Processos de produção de biogás

Há várias tecnologias para produzir biocombustíveis a partir de diferentes tipos de biomassa. Em geral, no processo de produção de biogás, a matéria orgânica é decomposta em várias etapas, usando diferentes grupos metabólicos de microrganismos (KUNTE, 2015). A biodigestão (ou digestão anaeróbia) é o processo de decomposição da matéria orgânica presente no substrato a ser degradado, o processo tem que ser anaeróbico, pois esses microrganismos não podem sobreviver na presença de oxigênio. Tal processo ocorre em quatro fases: Hidrólise, Acidogênese, Acetogênese e Metanogênese, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Processo simplificado de digestão anaeróbica



Fonte: Adaptado de FNR (2013)

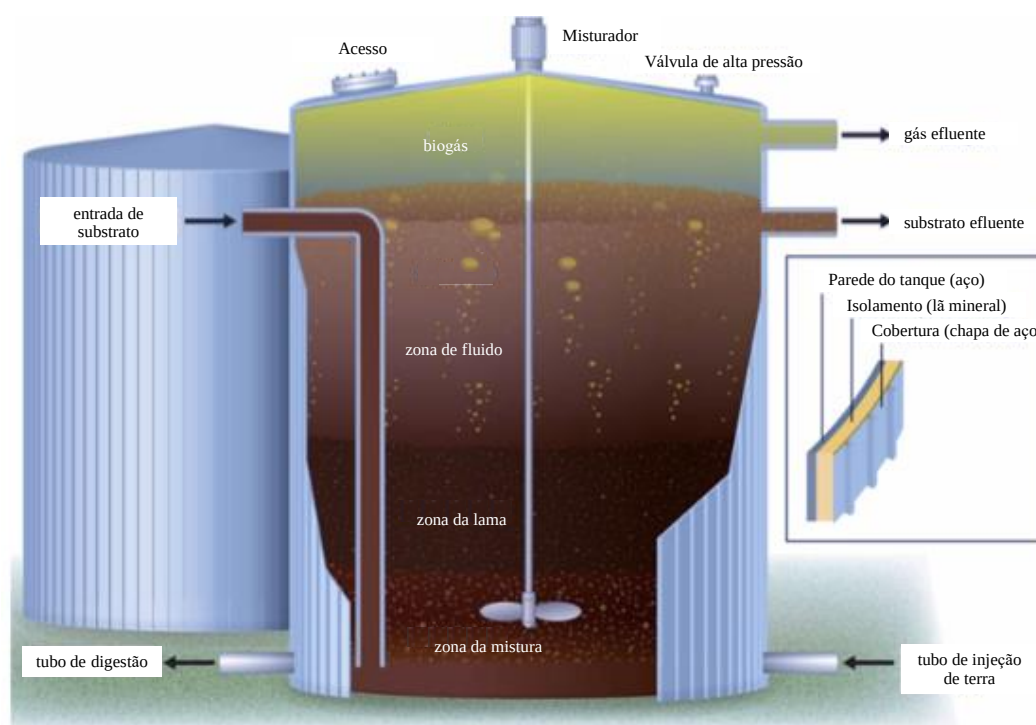
Garcilasso *et al.* (2018) descrevem as principais atividades de cada fase do processo de biodigestão: Na fase da Hidrólise as bactérias hidrolíticas liberam enzimas que, por meio de reações bioquímicas, decompõem compostos orgânicos complexos como carboidratos, proteínas e lipídios, em compostos dissolvidos como aminoácidos, açúcares e ácidos graxos, de modo a serem processados pelas células. Na segunda fase, Acidogênese, as bactérias fermentativas acidogênicas fazem com que os compostos intermediários formados a partir da hidrólise sejam decompostos em ácidos graxos voláteis (ácidos acético, propiônico e butírico) e outros compostos como ácido láctico e álcoois. A terceira fase, Acetogênese, os microrganismos realizam a degradação dos ácidos graxos e álcoois dando origem ao ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono. Por fim, a última fase, Metanogênica, as bactérias

convertem compostos orgânicos formados na fase anterior (ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono) em metano, principal constituinte do biogás.

A

Figura 7 representa o ponto de vista técnico de um digestor anaeróbico, onde pode-se observar o esquema de funcionamento do processo de digestão anaeróbica, segundo Dahl (2015): os resíduos orgânicos ("substrato") são alimentados em um tanque selado que é isolado para manter uma temperatura quente constante, no tanque os microrganismos anaeróbicos degradam o material para produzir uma mistura de gases e uma lama residual ("digerido"). A composição do substrato é determinante para a qualidade do biogás e do substrato efluente.

Figura 7 - Biodigestor anaeróbico



Fonte: Adaptado de Dahl (2015).

2.2.2 Composição do biogás

Os principais componentes do biogás são o metano com 50-70 vol% e o dióxido de carbono com cerca de 20-45 vol%, mas também pode apresentar outros componentes a depender do substrato utilizado como matéria prima e processo de produção (Mkoma e Mabiki, 2011; Basu *et al.*, 2010). Segundo a Garcilasso *et al.* (2018), a qualidade do biogás depende essencialmente da sua composição e pode ser utilizado para diferentes fins

energéticos: para a produção de eletricidade e geração de energia térmica fins térmicos; substituição de combustíveis convencionais em veículos e assim como a substituição de gás natural em redes de distribuição. Para Galbiatti *et al.* (2010) o conhecimento da qualidade do biogás é imprescindível, pois é com base na sua composição que se entende e caracteriza sua variação na fermentação e assim pode sugerir controle da qualidade do gás a ser purificado e armazenado.

Lins, Mito e Fernandes (2015) realizaram uma pesquisa para comparar a qualidade do biogás produzido por diferentes tipos de biomassas. Neste estudo, eles compararam os substratos provindos de amidonaria (mandioca), bovinocultura leiteira, misto de aves de postura com bovinocultura de corte, frigorífico de aves, suinocultura – terminação e suinocultura – unidade produtora de leitões. Na Tabela 3 constam os resultados obtidos para composição média do biogás.

Tabela 3 - Composição média do biogás para diferentes tipos de biomassa

Biomassa residual	Composição do biogás		
	CH ₄ - %	CO ₂ - %	H ₂ S - ppm
Amidonaria (mandioca)	54,3	44,9	97,0
Bovino cultura leiteira	59,6	39,1	329,3
Misto (aves de postura + bovinocultura de corte)	69,2	29,8	64,1
Abatedouro de aves	68,2	29,8	1.897,1
Suinocultura – terminação	62,0	37,0	2.782,3
Suinocultura - produção de leitões	68,4	30,6	1.309,1

Fonte: Lins, Mito e Fernandes (2015)

2.2.3 Purificação do biogás

A fim de garantir a aplicação do biogás produzido por biodigestores, é necessário fazer um trabalho de purificação do gás de síntese para remoção dos subprodutos em sua composição, como por exemplo, o ácido sulfídrico (H₂S). Segundo Cassini (2003), o H₂S é responsável pelo odor característico do biogás e pela corrosão de componentes de um sistema.

Para a aplicação de biogás em células a combustível, a necessidade de purificação do biogás também se faz presente. Arespacochaga *et al.* (2015) afirmam que os requisitos de entrada de combustível para as células a combustível são muito rigorosos, já que os processos

catalíticos das células e sua vida útil podem ser afetadas pelos componentes indesejados presentes no biogás. Logo, sempre é necessário um tratamento para a remoção de H_2S antes de alimentar uma célula a combustível.

Conforme estudado por Abatzoglou e Boivin (2009), os métodos de purificação de biogás podem ser divididos genericamente em duas categorias: a primeira categoria são os métodos que envolvem fenômenos físico-químicos como por exemplo absorção química em soluções aquosas, adsorção de H_2S em adsorventes sólidos, purificação com solventes ou outras soluções líquidas; a segunda categoria são aqueles em que a purificação é realizada por processos biológicos (consumo de contaminantes por organismos vivos e conversão para formas menos prejudiciais), como por exemplo, espécies de tiobactérias quimiotróficas que servem como agentes oxidantes de enxofre em unidades de biofiltro, filtro de biotrickling (gotejamento) e biopurificação. Ainda segundo os pesquisadores, os processos físico-químicos foram explorados cientificamente e tecnicamente e a maioria deles agora é oferecida comercialmente, já os processos biológicos, métodos biológicos são menos conhecidos e são necessárias atividades de pesquisa mais intensivas para, por exemplo, otimização do processo de remoção de enxofre.

Tendo como referência os valores apresentados na Tabela 3 e o processo físico-químico de absorção de ácido sulfúrico (H_2S), a composição adotada para o desenvolvimento do presente estudo está ilustrada na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição do biogás adotada

Componente	Volume (%)	Massa molar (kg/kmol)	Massa (%)	PCI (kJ/kg)
CH_4	60,0	16,04 ¹	35,35	50.010 ¹
CO_2	40,0	44,01 ¹	64,65	0
Total	100,0	27,23	100,0	17.687,54

Fonte: Produção do próprio autor.

2.3 PROCESSO DE REFORMA DO BIOGÁS

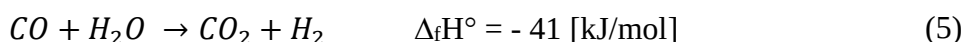
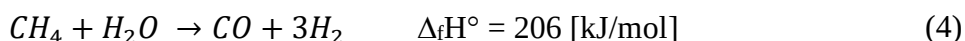
Uma célula a combustível de óxido de sólido pode ser alimentada por biogás de diferentes matérias primas, de forma direta ou indireta, e fornecer calor e eletricidade

¹ Fonte: Colombaroli, Silveira e Tuna (2015)

sustentáveis com baixa emissão de gases de efeito estufa (KUPECKI; MOTYLINSKI; MILEWSKI, 2018). A alimentação de biogás de forma indireta é quando o biocombustível passa por um processo de tratamento que resulta em uma mistura gasosa rica em hidrogênio. Neste contexto, os processos de reforma do biogás têm contribuído efetivamente para a sua aplicação em células a combustível, visto que o combustível reformado possui características que atendem aos requisitos de operação e minimizam a deterioração dos dispositivos.

Conforme Chiodo *et al.* (2015), há três processos para reformas um combustível: reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica. A reforma a vapor apresenta-se como uma tecnologia simples e de baixo custo, também é provavelmente o método mais comum de produção de H_2 . Em seu trabalho, Piroonlerkgul *et al.* (2008) estudaram diferentes agentes de reforma como vapor, ar e mistura de vapor, e foi observado que o vapor foi o agente de reforma mais adequado, por gerar maior densidade de energia.

A reforma a vapor consiste no mecanismo simplificado das seguintes reações (Souza, 2009):



A reforma a vapor se inicia com a equação (4) que consiste na quebra da molécula do hidrocarboneto através da reação com vapor d'água num leito catalítico, o que produz monóxido de carbono e hidrogênio. Por ser uma reação altamente endotérmica deve operar sob altas temperaturas (ACEVEDO, 2006). De forma simultânea, o monóxido de carbono também reage com o vapor d'água tendo produzindo dióxido de carbono e hidrogênio, equação (5). Em suma, a reação global, para o metano possui a forma vista na equação (6).

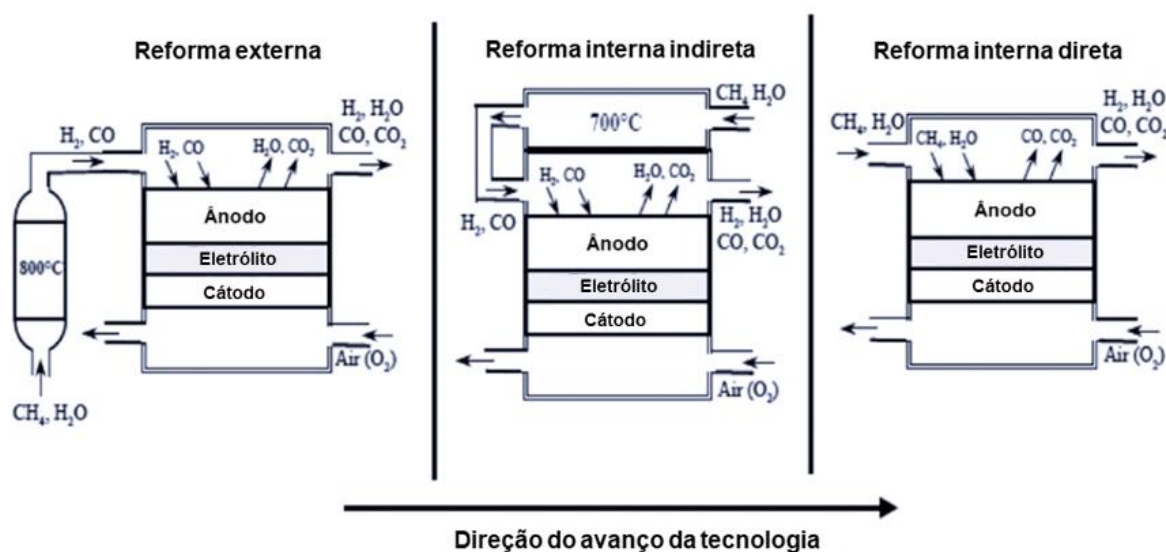
2.3.1 Reforma interna a vapor

A reforma a vapor pode ocorrer de forma externa a célula a combustível, em um reformador específico, ou de dentro da própria célula, onde a temperatura de reação da reforma será a mesma temperatura de operação da SOFC. De acordo com Abdelkareem *et al.* (2019), as SOFC são reconhecidos por sua relação custo-benefício e pelo fato de poderem ser alimentados com combustíveis como metano ou biogás, onde sua alta temperatura de

operação possibilita a que reforma do combustível ocorre na entrada da célula. Por não ser necessário a instalação de um dispositivo externo para reforma do combustível, pode-se destacar como vantagem os fatores econômico e complexidade do sistema (SHIRATORI; SAKAMOTO, 2016).

Há duas formas que podem ocorrer a reação endotérmica de reforma interna: reforma interna direta e reforma interna indireta. Para Larminie e Dicks (2003), na reforma interna indireta os processos da reação da reforma e da reação eletroquímica da célula ocorrem separados fisicamente e a pilha cede calor por radiação ou pelo contato físico direto para a unidade de reforma. Já na reforma interna direta, a mistura de hidrocarboneto combustível-vapor é admitida diretamente no compartimento do ânodo e o combustível é reformado na camada porosa de ânodo. Pode-se observar a ilustração dos três tipos de reforma mencionados na Figura 8.

Figura 8 - Esquemas funcionais dos tipos de reforma em uma célula a combustível



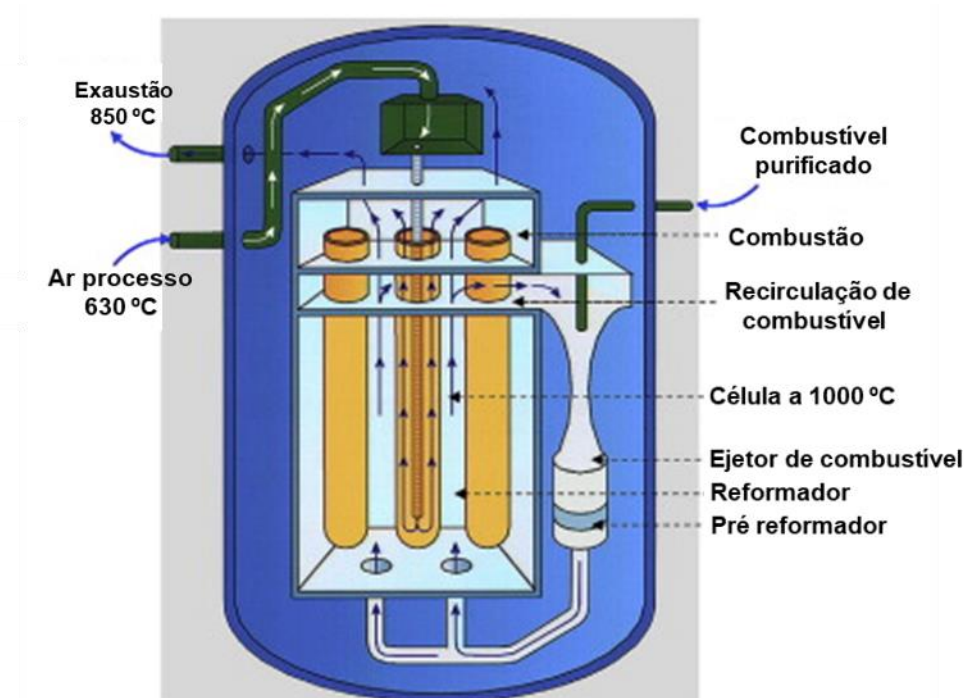
Fonte: Choudhury, Chandra e Arora (2013).

Com relação ao suprimento de vapor para garantir a reação de reforma, este poder ser feito com um dispositivo auxiliar de produção de vapor, como por exemplo, através de uma caldeira de recuperação (*Heat Recovery Steam Generator* — HRSG), ou também pode-se aproveitar o próprio vapor produto da reação eletroquímica da célula a combustível e estabelecer uma recirculação dos gases de exaustão anódicos (BUONOMANO *et al.*, 2015). O primeiro método, que pode ser aplicado tanto na reforma externa quanto na reforma interna,

deve ter uma alimentação de vapor direcionada para o ânodo da SOFC, o qual deve ser o destino de alimentação do combustível. Neste método há a desvantagem do maior custo capital decorrente da implementação do dispositivo ao sistema de geração de energia.

A segunda alternativa consiste em aproveitar o vapor d'água produzido na reação eletroquímica por meio de um ejetor localizado próximo à saída dos gases do compartimento anódico. O vapor deve ser direcionado até o ponto do combustível antes de ambos entrarem na célula. Por conseguinte, a recirculação anódica é um procedimento apenas da reforma interna. A Figura 9 contém uma ilustração do arranjo de reforma interna com recirculação anódica em um modelo tubular de SOFC.

Figura 9 - Sistema de recirculação dos gases anódicos



Fonte: Adaptado de Buonomano *et al.*, (2015).

2.3.2 Taxa vapor-carbono da reforma a vapor

Para Girona *et al.* (2012), enquanto o processo de reforma a vapor tem a capacidade de produzir uma mistura gasosa rica em hidrogênio e contribuir positivamente para eficiência de operação em uma SOFC, também abrange um ponto de preocupação quanto as questões de durabilidade da mesma, que é a deposição de carbono. O risco de deposição de carbono na superfície do ânodo em altas temperaturas de operação pode reduzir drasticamente o desempenho e a durabilidade das células (ABDELKAREEM *et al.*, 2019).

Os parâmetros que influenciam na deposição de carbono são a taxa de vapor-carbono (S/C – *steam to carbono rate*) e a temperatura de reação da reforma. A taxa S/C é dada pela utilização da vazão molar de vapor ($\dot{n}_{H_2O}$) utilizada na reação e pela vazão molar de metano ($\dot{n}_{CH_4}$) do combustível, como ilustrado na equação (7):

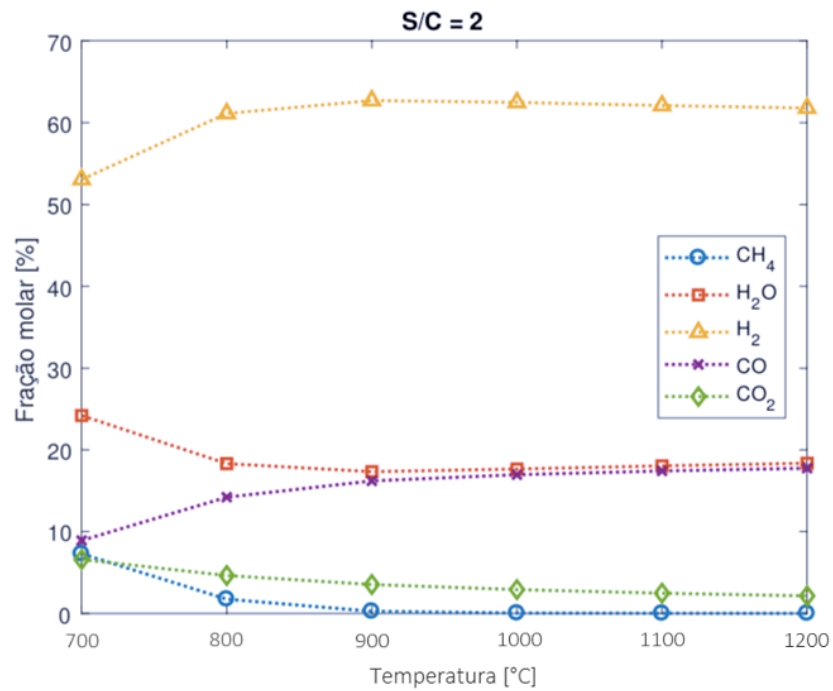
$$S/C = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CH_4}} \quad (7)$$

Com relação à temperatura, considerando um intervalo de reação da reforma entre 400°C e 1.000 °C, quanto maior for a temperatura menor é o risco de deposição de carbono. Girona *et al.* (2012) e Wongchanapai *et al.* (2013) apresentaram em seus respectivos trabalhos um diagrama ternário de composição molar C-H-O (carbono, hidrogênio e oxigênio) que ilustram os experimentos das composições dos componentes presentes nos insumos para a reforma. Observa-se em seus experimentos que quanto maior for a temperatura da reforma, maior é a região considerada adequada para o equilíbrio das composições dos elementos e menor a chance de ocasionar os problemas decorrentes da deposição de carbono.

Quanto a taxa de vapor-carbono, no processo de reforma a vapor do metano, a proporção estequiométrica dos reagentes é equivalente, sendo 1 mol de CH_4 para 1 mol de H_2O . Contudo, vários autores recomendam a utilização da taxa vapor-carbono de 1,5 a 5 com o propósito de evitar a deposição de carbono. (ACEVEDO, 2006; AHMED; FÖGER, 2017; KUPECKI; MOTYLINSKI; MILEWSKI, 2018; PHROMPRASIT *et al.*, 2013; SHARMA; RAKESH; DASAPPA, 2016; SOUZA, 2009).

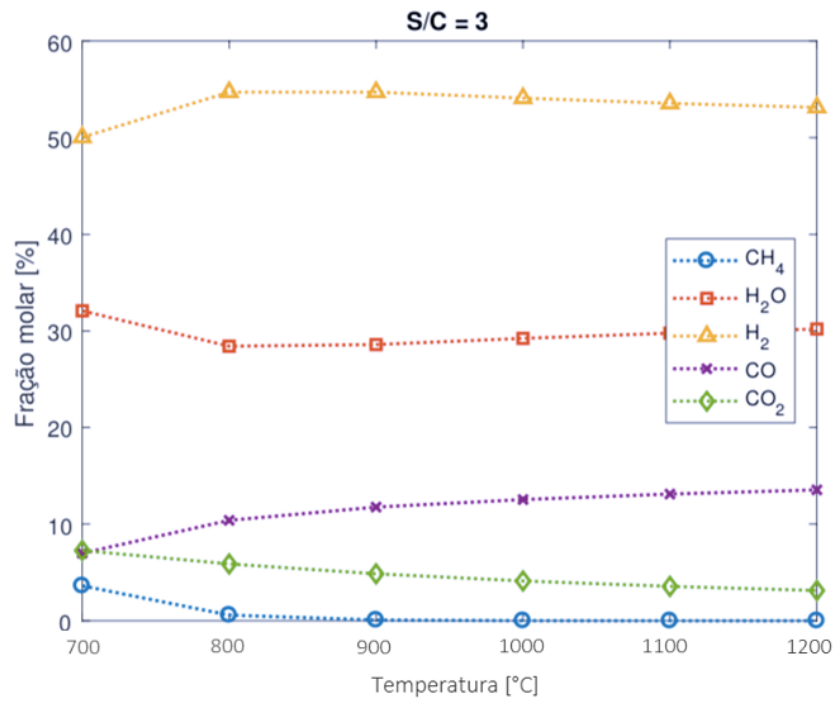
Souza (2017) realizou um estudo para analisar as frações molares dos produtos da reforma a vapor do biogás em três diferentes taxas vapor-carbono, variando de 2 a 4. Respectivamente, as Figuras Figura 10, Figura 11 e Figura 12 ilustram as frações molares dos produtos em relação à temperatura.

Figura 10 - Simulação de reforma interna a vapor com S/C = 2



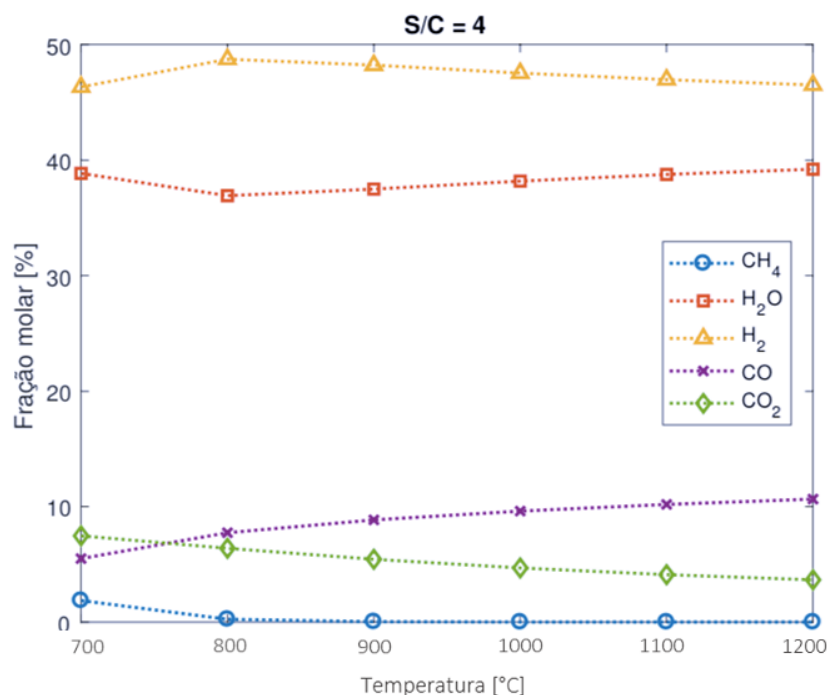
Fonte: Adaptado de Souza (2017)

Figura 11 - Simulação de reforma interna a vapor com S/C = 3



Fonte: Adaptado de Souza (2017)

Figura 12 - Simulação de reforma interna a vapor com razão S/C = 4



Fonte: Adaptado de Souza (2017)

Ao analisar as frações molares das simulações representadas pelas Figuras Figura 10, Figura 11 e Figura 12, pode-se observar que apesar de a concentração de H_2 ser inversamente proporcional à razão vapor-carbono, a vazão mássica produzida é diretamente proporcional à razão vapor-carbono. Ou seja, mesmo que a concentração de H_2 na mistura reformada diminua quando se eleva a taxa S/C, a produção de hidrogênio é maior maior devido ao fato de adicionar mais hidrogênio na forma de vapor (H_2O) ao processo. Para confirmar os resultados do experimento, o autor analisou a quantidade de hidrogênio produzida com relação à quantidade de metano consumida no processo de reforma, os resultados podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5 – Relações entre a produção de hidrogênio e o consumo de metano – base molar

T [°C]	S/C = 2	S/C = 3	S/C = 4
700	2,326	2,818	3,148
800	2,978	3,266	3,418
900	3,153	3,299	3,396
1.000	3,156	3,266	3,349
1.100	3,140	3,235	3,309
1.200	3,125	3,209	3,277

Fonte: Adaptado de Souza (2017)

3 METODOLOGIA E SISTEMA DE COGERAÇÃO ESTUDADO

3.1 CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA PROPOSTO

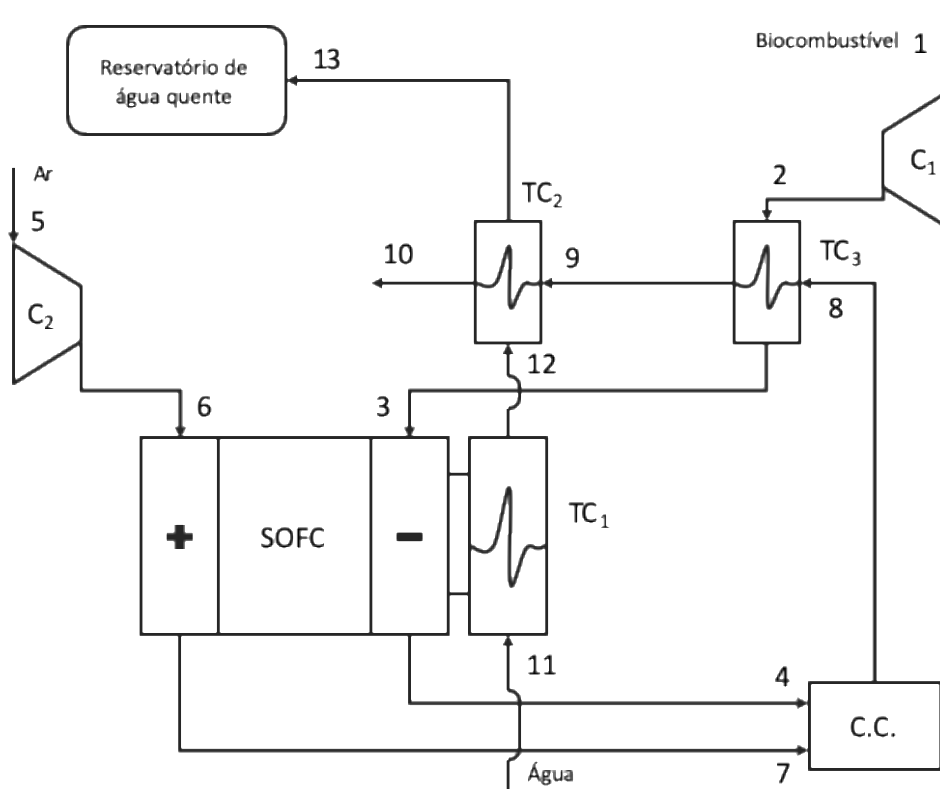
O sistema de cogeração estudado consiste em uma planta com uma célula de combustível de óxido sólido em que eletricidade e calor útil (água quente a 60 °C) são gerados simultaneamente. Os gases de exaustão a alta temperatura da SOFC podem ser utilizados para geração de energia adicional ou para fins de aquecimento e arrefecimento (cogeração / trigeração) (CHOUDHURY, CHANDRA, ARORA, 2013). O modelo selecionado da célula de óxido sólido é baseado num estudo apresentado por Huang e Singhal (2013), cujo modelo possui a potência nominal de 100 kW e é fabricada por Siemens/Westinghouse.

O sistema de cogeração tem como propósito gerar eletricidade e posteriormente água quente com o aproveitamento do calor dos gases de exaustão. A planta é alimentada com biogás e passa por um processo de reforma a vapor interno, que ocorre na entrada da célula, resultando em uma mistura gasosa rica em hidrogênio. O sistema conta com a recirculação anódica para suprir o vapor requerido pela reforma, ou seja, o próprio produto da reação eletroquímica da célula é redirecionado para proporcionar a reforma a vapor.

A câmara de combustão, alocada após a SOFC, queima o combustível não utilizado no ânodo da célula a fim de elevar ao máximo a temperatura dos gases de exaustão. O processo de combustão aproveita o ar excedente proveniente do cátodo, já que a operação da SOFC é alimentada com ar em excesso de 100% ($\lambda=2$), sendo suficiente para fornecer ar para reação eletroquímica e para câmara de combustão. Os gases de escape estão a temperatura de 900°C e na saída da câmara de combustão supera 1.100°C. Tal calor é aproveitado para elevar a temperatura do combustível na entrada do ânodo da SOFC assim como para geração de calor útil (água quente).

São utilizados dois trocadores de calor para produzir água quente. Um trocador de calor é acoplado junto à célula combustível para aproveitar o calor da temperatura de operação da mesma, enquanto outro é posicionado ao fim do fluxo para aproveitar o calor dos gases de exaustão. A configuração do sistema estudado pode ser visualizada na Figura 13. A Tabela 6 contém as informações quanto à identificação das substâncias de cada ponto do sistema, as temperaturas, pressões correspondentes e vazões mássicas.

Figura 13 – Sistema de cogeração proposto



Fonte: Adaptado de Colombaroli, Silveira e Tuna (2015)

Tabela 6 – Substância, temperatura, pressão e vazão mássica de cada ponto

Pontos	Substâncias	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão (g/s)
1	Biogás	25,0	101,3	10,47
2	Biogás	34,2	116,5	10,47
3	Biogás	700,0	101,3	10,47
4	Gases de exaustão (SOFC)	900,0	101,3	22,30
5	Ar	25,0	101,3	101,52
6	Ar	40,2	116,5	101,52
7	Ar _{SOFC}	900,0	101,3	89,69
8	Gases de exaustão (CC)	1.173,9	101,3	111,99
9	Gases de exaustão (TC ₃)	944,4	101,3	111,99
10	Gases de exaustão (TC ₂)	140,0	101,3	111,99
11	Água	25,0	101,3	526,80
12	Água	36,2	101,3	526,80
13	Água	60,0	101,3	526,80

Fonte: Produção próprio do autor.

3.1.1 Reforma interna a vapor do biogás

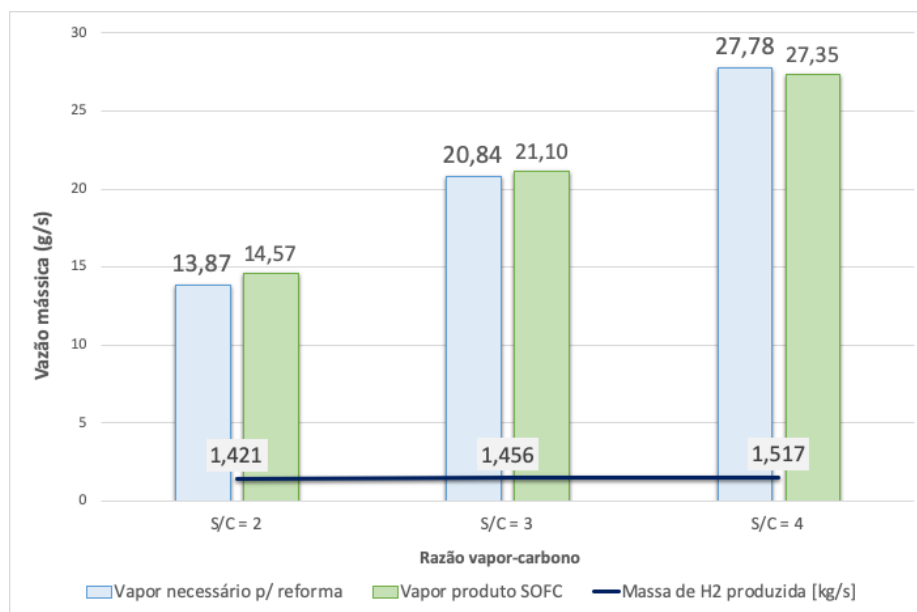
O processo de reforma interna a vapor realizado neste estudo tem o objetivo de produzir a maior quantidade de hidrogênio (H_2) para reação eletroquímica da SOFC. Conforme Souza (2017) apresentou em seu experimento, quanto maior for a taxa vapor-carbono (S/C), maior é a vazão mássica de hidrogênio presente no combustível reformado para a mesma vazão mássica de metano inserido no processo. Vários autores recomendam a utilização da taxa vapor-carbono de 1,5 a 5 com o propósito de evitar a deposição de carbono (ACEVEDO, 2006; AHMED; FÖGER, 2017; KUPECKI; MOTYLINSKI; MILEWSKI, 2018; PHROMPRASIT *et al.*, 2013; SHARMA; RAKESH; DASAPPA, 2016; SOUZA, 2009).

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi examinado três cenários de reforma a vapor interna em que a taxa S/C variou em 2, 3 e 4. O resultado dessa investigação tem por objetivo concluir qual a melhor taxa vapor-carbono para o sistema proposto (ilustrado na Figura 13), que atenda ao seguinte requisito: aplicar a maior taxa de S/C na reforma, desde que 100% do vapor fornecido seja aproveitado dos produtos da reação do ânodo – recirculação anódica.

A avaliação do equilíbrio químico do processo de reforma foi realizada através do software STANJAN (DANDY, 2017; REYNOLDS, 1981). Disponibilizado pela Colorado State University, é uma plataforma online que trabalha com algoritmos de minimização da energia livre de Gibbs para determinação do equilíbrio químico, onde é possível obter a fração molar das espécies químicas nos produtos.

O biogás adotado contém 60% de CH_4 (metano) e 40% de CO_2 (dióxido de carbono), segundo os parâmetros apresentados na Tabela 4. Os resultados das vazões mássicas para cada um dos três cenários estão consolidados e representados na Figura 14.

Figura 14 – Vazões mássicas dos experimentos de reforma para diferentes taxas S/C

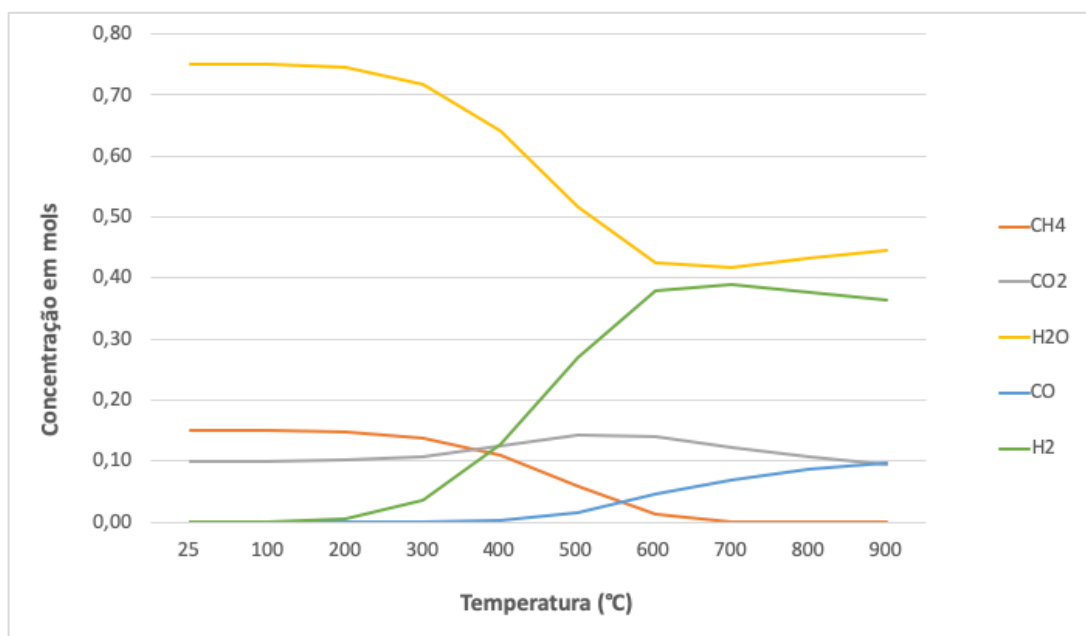


Fonte: Produção do próprio autor.

Ao analisar os resultados dos experimentos da reforma, pode-se concluir que, para o cenário da taxa $S/C = 4$, a vazão mássica de vapor necessário para a reforma é superior à vazão mássica do vapor produto do ânodo, o que torna a aplicação dessa taxa inviável se considerar a capacidade de recirculação anódica do vapor. Agora, tanto para o cenário em que a taxa $S/C = 3$, quanto para $S/C = 2$, a recirculação anódica do vapor produto tem capacidade de suprir o vapor para a reforma sem a necessidade de uma alimentação auxiliar. Ainda, considerando a vazão mássica de hidrogênio produzida, a taxa $S/C = 3$ foi escolhida, por apresentar maior produção de H_2 para a mesma vazão de metano inserido na reforma.

Nesta configuração as concentrações molares dos insumos da reforma interna a vapor têm as proporções de 1,5;1,0:7,5 para $CH_4/CO_2/H_2O_{\text{vapor}}$. A simulação de equilíbrio químico da produtos do combustível reformado, para a taxa mais adequada ($S/C = 3$), pode ser visualizado na Figura 15.

Figura 15 – Produtos da reforma interna a vapor do biogás para S/C = 3



Fonte: Produção do próprio autor.

Pode ser observado que, para as frações molares supramencionadas, a produção de hidrogênio possui maior concentração de H₂ quando a temperatura de reforma for em torno de 700°C. Para o caso estudado, que a temperatura de operação da célula é a 900°C, a concentração de H₂ é ligeiramente menor e, em contrapartida, a concentração de CO é ligeiramente maior. O combustível reformado possui como resultado da reforma interna a vapor a mistura gasosa apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Concentrações molares dos produtos da reforma

Produtos	Concentração (fração molar)
CH ₄	0,000
CO ₂	0,094
H ₂ O	0,444
CO	0,098
H ₂	0,364
Combustível reformado	1,00

Fonte: Produção do próprio autor

3.1.2 Cálculo das vazões mássicas na célula a combustível

As células a combustível de óxido de sólido possibilitam que ocorram diversas reações eletroquímicas devido a sua característica de operar em altas temperaturas. Shiratori, Oshima e Sasaki (2008) apresentaram em seu estudo as reações que ocorrem em uma SOFC quando alimentada diretamente por biogás. Logo, são também as mesmas reações quando opera com biogás reformado. A reação que decorrer no cátodo é a de redução do oxigênio, dada pela equação (8):



As reações que ocorrem no ânodo são ilustradas pelas equações (9) a (11):



Dado que a concentração de metano é praticamente nula com a reforma do biogás, conforme Figura 15, a reação (11) não ocorre no presente estudo e pode ser desconsiderada para estimativa das vazões mássicas do sistema de cogeração.

Para o cálculo das vazões mássicas da célula a combustível, seguem as equações (12 a (17), conforme Larminie e Dicks, (2003) definiram em seu livro. O número de mols de oxigênio é calculado pela equação (12) a partir do número de elétrons, do número de células (n) e da intensidade da corrente elétrica do circuito (i):

$$\dot{n}_{O_2 \text{ consumo}} = \frac{i \times n}{4F} \quad (12)$$

Onde:

$\dot{n}_{O_2}$ - número de mols de oxigênio consumido no ânodo [-].

i - corrente elétrica [A].

n - número células individuais da SOFC [-].

F - Constante de Faraday [F].

Em seguida, a massa de oxigênio pode ser determinada pela proporção de sua massa molar, dada pela equação (13). A massa de oxigênio é calculada pela sua representatividade em massa na composição do ar, este considerado que é formado por 77% de gás nitrogênio e 23% de gás oxigênio em massa, dada pela equação (14). O excesso de ar utilizados no estudo foi de 100% ($\lambda = 2$).

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{\dot{n}_{O_2} \times MM_{O_2}}{10^3} \quad (13)$$

$$\dot{m}_{Ar} = \frac{\dot{m}_{O_2} \times \lambda}{0,23} \quad (14)$$

Onde:

$\dot{m}_{O_2}$ - vazão mássica de O_2 [g/s].

MM_{O_2} - massa molar de O_2 [kg/kmol].

$\dot{m}_{Ar}$ - vazão mássica de ar [g/s].

λ - excesso de ar [-].

De forma análoga ao cálculo realizado para o cátodo, a vazão molar de combustível para o ânodo é calculada pela equação (15).

$$\dot{n}_{\text{ânodo}} = \frac{i \times n}{2F} = \dot{n}_{H_2} + \dot{n}_{CO} \quad (15)$$

A vazão molar dispendida no ânodo corresponde à soma da vazão molar de hidrogênio e monóxido de carbono presente no combustível reformado. Para se determinar tais vazões, considera-se as respectivas concentrações, as quais, $H_2 = 0,79$ e $CO = 0,21$. Os cálculos são dados pelas equações (16) e (17), a seguir:

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{\dot{n}_{\text{ânodo}} \times MM_{H_2}}{\mu_f \times 10^3} \times 0,79 \quad (16)$$

$$\dot{n}_{CO} = \frac{\dot{n}_{\text{ânodo}} \times MM_{CO}}{\mu_f \times 10^3} \times 0,21 \quad (17)$$

Onde:

$\dot{m}_{H_2}$ - vazão mássica de H_2 [g/s].

MM_{H_2} - massa molar de H_2 [kg/kmol].

$\dot{m}_{CO}$ - vazão mássica de CO [g/s].

MM_{CO} - massa molar de CO [kg/kmol].

μ_f - fator de utilização do combustível [-].

O fator de utilização de combustível (μ_f) deve ser considerado para estimativa das vazões mássicas dos gases ânodo, visto que o consumo não é em sua totalidade e que a própria célula selecionada para o sistema possui tal valor estabelecido. O coeficiente de utilização de combustível é calculado pela equação (18), assim pode-se determinar qual a vazão mássica de combustível que deve suprir a SOFC em consideração a vazão de massa que será consumida efetivamente na célula.

$$\mu_f = \frac{\dot{m}_{regiu}}{\dot{m}_{total}} \quad (18)$$

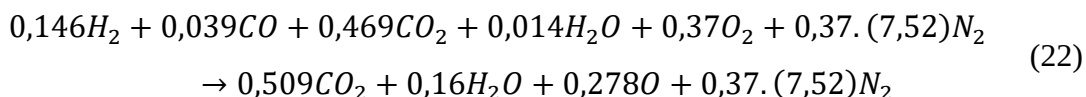
3.1.3 Câmara de combustão

A câmara de combustão tem o propósito de aumentar a eficiência do sistema quanto a geração de calor útil, gerando água quente a temperatura de 60°C. Nesta, decorre o processo de queima dos rejeitos de combustível contidos nos gases de exaustão provenientes do ânodo da célula, onde, juntamente com os gases de exaustão do cátodo, os quais contêm quantidade suficiente para combustão devido ao excesso de ar suprindo o sistema, são completamente oxidados (FERRARI *et al.*, 2017). Considerou-se o processo de combustão como isobárico e que a entalpia dos produtos ($\bar{h}_{f_8}$) é igual a entalpia dos reagentes (MORAN; SHAPIRO, 2008).

As reações químicas que ocorrem neste dispositivo são:



Os produtos da câmara de combustão possuem as seguintes concentrações molares: gases de exaustão do ânodo possuem 0,22 de H_2 , 0,70 de CO_2 , 0,02 de H_2O e 0,06 de CO ; gases de exaustão do cátodo possuem 0,88 de N_2 e 0,12 de O_2 . A reação global e o respectivo balanço estequiométrico da combustão seguem representados na equação (22), a seguir:



Como consequência do balanço realizado, as concentrações molares dos produtos da reação são: 0,14 de CO_2 , 0,04 de H_2O , 0,75 de N_2 e 0,07 de O_2 .

3.2 ANÁLISE TÉCNICA

A análise técnica foi realizada aplicando os conceitos de Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica e também pela utilização de conceitos relevantes às células a combustível. Adotou-se a metodologia econômica proposta por Tuna (1999) para quantificar os custos de geração de eletricidade e de água quente. A eficiência ecológica do sistema foi obtida a partir da aplicação das equações de Cardu e Baica (1999).

3.2.1 Desempenho da célula a combustível

A reação entre o hidrogênio e oxigênio que ocorre na célula a combustível produz água e libera energia elétrica, caracterizada pelos conceitos termodinâmicos como entalpia e energia livre. A energia livre é também denominada Energia Livre de Gibbs e é simbolizada por G , pois foi proposta, em 1878, pelo físico americano Josiah Willard Gibbs, com a finalidade de avaliar a espontaneidade de um sistema. Esta pode ser calculada pela equação (23) (VAN WYLEN; SONNTAG; BORGNAKKE, 2003).

$$G = H - TS \quad (23)$$

A variação da Energia Livre de Gibbs pode ser calculada através das entalpias de formação e das entropias a uma temperatura específica, como é demonstrado na equação (24).

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{h}_f - T \Delta \bar{s} \quad (24)$$

Larminie e Dicks (2003) definiram, para as reações eletroquímicas que ocorrem na célula a combustível de óxido sólido, a variação das entalpias de formação, equações (25) e (26), e a variação das entropias, equações (27) e (28).

$$\Delta \bar{h}_f = (\bar{h}_f)_{H_2O} - (\bar{h}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{h}_f)_{O_2} \quad (25)$$

$$\Delta \bar{h}_f = (\bar{h}_f)_{CO_2} - (\bar{h}_f)_{CO} - \frac{1}{2}(\bar{h}_f)_{O_2} \quad (26)$$

$$\Delta \bar{s} = (\bar{s})_{H_2O} - (\bar{s})_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{s})_{O_2} \quad (27)$$

$$\Delta \bar{s} = (\bar{s})_{CO_2} - (\bar{s})_{CO} - \frac{1}{2}(\bar{s})_{O_2} \quad (28)$$

A entalpia, equação (29), e a entropia, equação (30), variam com a temperatura de acordo com a seguinte relação (BALMER², 1990, apud LARMINIE e DICKS, 2003, p. 392).

$$\bar{h}_T = \bar{h}_{298,15} + \int_{298,15}^T c_p dT \quad (29)$$

$$\bar{s}_T = \bar{s}_{298,15} + \int_{298,15}^T \frac{1}{T} \bar{c}_p dT \quad (30)$$

Segundo Larminie e Dicks (2003) a força eletromotriz ou voltagem de circuito aberto reversível de uma célula a combustível pode ser definida pela equação (31).

$$FEM = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{nF} \quad (31)$$

A eficiências termodinâmica, eletroquímica e prática foram definidas por Kordesch e Simader (1996) e são apresentadas nas equações (32), (33) e (34).

A eficiência termodinâmica é o máximo trabalho elétrico possível dividido pela entalpia da reação química, considerando que este processo seja isobárico reversível, equação (32). A

² BALMER, R. T. **Thermodynamics**. New York: West Publishing Company, 1990 apud LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2nd ed ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.

eficiência eletroquímica é a razão entre a força eletromotriz real e a máxima força eletromotriz possível em uma célula a combustível, equação (33).

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (32)$$

$$\eta_{elq} = \frac{FEM_{real}}{FEM_{max}} \quad (33)$$

Onde:

FEM_{real} - força eletromotriz de uma única célula do empacotamento.

Por fim, há também, a eficiência prática, que é calculada através da razão do trabalho elétrico real pela entalpia da reação química, ou, então, pela multiplicação das eficiências termodinâmica e eletroquímica da célula, equação (34).

$$\eta_{prt} = \frac{W_{el}}{\Delta H} = \eta_{th} \times \eta_{elq} \quad (34)$$

3.2.2 Primeira Lei da Termodinâmica

A primeira Lei da Termodinâmica estabelece os fundamentos de conservação de energia e massa para avaliação da eficiência de sistemas energéticos. As equações (35) e (36) representam a teoria da primeira Lei para o volume de controle em regime permanente, onde não são consideradas as variações de energia cinética e potencial (VAN WYLEN; SONNTAG; BORGNACKKE, 2003):

$$\sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s = 0 \quad (35)$$

$$\sum \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum \dot{m}_e h_e - \sum \dot{m}_s h_s = 0 \quad (36)$$

Onde:

$\dot{m}_e$ - vazão mássica que entra no volume de controle [kg/s].

$\dot{m}_s$ - vazão mássica que sai no volume de controle [kg/s].

h_e - entalpia específica na entrada do volume de controle [kJ/kg].

h_s - entalpia específica na saída do volume de controle [kJ/kg].

$\dot{Q}_{vc}$ - taxa de transferência de calor para o volume de controle [kW].

$\dot{W}_{vc}$ - potência referente ao trabalho no volume de controle [kW].

A análise energética ou da primeira Lei da Termodinâmica não contabiliza a qualidade da energia que se está perdendo e nem onde ocorrem as irreversibilidades dos processos, apesar de ser amplamente utilizada. Por isso, com o objetivo de realizar uma avaliação da qualidade da energia envolvida no processo, estimando as irreversibilidades envolvidas no sistema, foi conduzida neste trabalho uma avaliação com base nos fundamentos da segunda Lei da Termodinâmica.

3.2.3 Segunda Lei da Termodinâmica

Enquanto a primeira Lei da Termodinâmica trata da conservação de energia, a segunda Lei da Termodinâmica refere-se ao sentido em que a energia é transferida de (ou para) um sistema, isto é, o calor não pode ser transferido espontaneamente de um corpo mais frio para um corpo mais quente. Sendo assim, a segunda Lei, através da análise exergética, permite afirmar se um processo é possível ou não e mostra também que não há uma equivalência total entre trabalho e calor.

A análise da exergia, permite uma avaliação de alta qualidade do sistema de cogeração, considerando as perdas e a destruição da exergia para determinar as eficiências exergéticas. Exergia descreve o potencial de fluidos dentro de um volume de controle para executar o trabalho. Esse potencial é calculado comparando o estado (por exemplo, temperatura, pressão e velocidade) dentro do volume de controle com as condições do estado de referência, isto é, o ambiente.

3.2.3.1 Exergia física

Segundo Kotas (1995), Exergia Física ou Termodinâmica é máxima quantidade de trabalho resultante do processo mais adequado de um sistema que se encontre em um estado inicial até que atinja o estado de referência, definido por p_0 e T_0 , através de processos físicos envolvendo apenas interações térmicas com o meio. Pode ser calculada pela equação (37), e que se desconsideradas as variações de energia cinética e potencial, tem-se a equação (38) para calcular a exergia física dos pontos do sistema de cogeração. O estado de referência ou estado morto das variáveis de temperatura e pressão foram de 25 °C e 101,3 Pa, respectivamente.

$$ex_{ph} = \left(h - T_0 s + \frac{V^2}{2} + gZ \right) - (h_0 - T_0 s_0 + gZ_0) \quad (37)$$

$$ex_{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (38)$$

Em caso de hipótese assumida de gás ideal com calor específico constante, o cálculo da exergia física dos gases pode se dar através da equação (39):

$$ex_{ph} = c_p \cdot T_0 \cdot \left[\frac{T}{T_0} - 1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\delta-1}{\delta}} \right] \quad (39)$$

3.2.3.2 Exergia química

Exergia química é a máxima quantidade de trabalho que se pode obter quando uma dada substância é trazida do equilíbrio restrito para o equilíbrio não restrito, através de processos que envolvem transferência de calor e troca de massa apenas com o meio (KOTAS, 1995).

O cálculo da exergia química foi realizado com base na equação (40) em que x_n é a fração molar do componente da mistura e e_n^{ch} é a exergia química padrão. As exergias padrões para as substâncias envolvidas no sistema de cogeração proposto são apresentadas na Tabela 8.

$$ex_{ch} = \sum x_n \cdot e_n^{ch} + R \cdot T_0 \cdot \sum x_n \cdot \ln(x_n) \quad (40)$$

Tabela 8 – Exergias padrões para os as substâncias envolvidas no sistema

Substância	Exergia Química Padrão [kJ/kmol]
CH ₄	831.650
CO ₂	19.870
H ₂ O	900
H ₂ O _{vapor}	9.500
N ₂	720
O ₂	3.970
H ₂	236.100
CO	274.857*
Ar	11.690*

Fonte: Szargut, Morris e Steward³ (1987) apud Colombaroli (2015)

Fonte*: Viana (2013).

Em resumo, as frações molares das substâncias envolvidas para cada ponto do sistema são fornecidas a partir da Tabela 9. Considerando os pontos ilustrados no sistema de acordo com a Figura 13, as concentrações molares e cálculos de vazão mássica foram obtidos com a seguinte metodologia: os pontos 1, 2 e 3, referem-se ao biogás que alimenta a SOFC, tem em sua composição 0,60 de CH₄ e 0,40 de CO₂, de acordo com a Tabela 4, e a vazão mássica foi calculada com base nas equações (15) a (17). O suprimento de ar do sistema, pontos 5 e 6, tem a composição molar de 0,79 de N₂ e 0,21 de O₂ e sua vazão mássica foi calculada pela equações (12) a (14). As frações molares e vazões dos pontos 4 e 7, que são os gases de exaustão do ânodo e do cátodo respectivamente, foram estabelecidos com base na estequiometria das reações da célula, equações (8) a (10). Para mistura de gases de exaustão, pontos 8, 9 e 10, também foram realizados cálculos estequiométricos para a câmara de combustão, com base nas equações (19) a (21), onde os reagentes são os gases de exaustão da SOFC e o equilíbrio dos produtos exposto pela equação (22). Por fim tem a produção de água quente, pontos 11, 12 e 13, que por evidência a concentração molar é 1 e a vazão mássica foi determinada com bases nos conceitos de conservação de energia de acordo com a primeira Lei da Termodinâmica.

³ SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes. In: United States, 1987 apud COLOMBAROLI, T. S. **Análise técnica, econômica e ecológica do uso de biogás em célula a combustível de óxido sólido (SOFC)**. Guaratinguetá, 2015.

Tabela 9 - Concentrações molares das substâncias para o sistema abastecido com biogás

Pontos	Substância	X _{H2}	X _{CO2}	X _{H2O}	X _{CH4}	X _{CO}	X _{N2}	X _{O2}
1	Biogás	-	0,40	-	0,60	-	-	-
2	Biogás	-	0,40	-	0,60	-	-	-
3	Biogás	-	0,40	-	0,60	-	-	-
3'	Biogás + Vapor (pré-reforma)	-	0,10	0,75	0,15	-	-	-
3''	Combustível reformado	0,36	0,09	0,44	-	0,10	-	-
4'	Produtos da reação da SOFC	0,08	0,26	0,64	-	0,02	-	-
4	Gases de exaustão (SOFC)	0,22	0,70	0,02	-	0,06	-	-
5	Ar	-	-	-	-	-	0,79	0,21
6	Ar	-	-	-	-	-	0,79	0,21
7	Ar _{SOFC}	-	-	-	-	-	0,88	0,12
8	Gases de exaustão (CC)	-	0,14	0,04	-	-	0,75	0,07
9	Gases de exaustão (TC ₃)	-	0,14	0,04	-	-	0,75	0,07
10	Gases de exaustão (TC ₂)	-	0,14	0,04	-	-	0,75	0,07
11	Água	-	-	1,00	-	-	-	-
12	Água	-	-	1,00	-	-	-	-
13	Água	-	-	1,00	-	-	-	-

Fonte: Produção do próprio autor.

Ainda, consta na Tabela 9, três pontos fictícios: 3' - biogás + vapor (pré-reforma); 3'' - combustível reformado; e 4' - produtos da reação da SOFC. Para o desenvolvimento da análise exergética, é necessário considerar essas três situações. Primeiro, o ponto 3' que representa a mistura do biogás com o vapor, insumo para o processo de reforma que procede na entrada da célula, tem as proporções de 1,5;1,0:7,5 para CH₄/CO₂/H₂O_{vapor} para atender a taxa de S/C = 3, descrita no item 3.1.1. Depois do processo da reforma e antes da reação eletroquímica da célula, tem o ponto 3'', que representa o combustível reformado com as frações molares dispostas na Tabela 7. O último ponto fictício é o 4', que representa os produtos da reação da célula antes do momento de aproveitamento do vapor para a recirculação anódica que supre a reforma, em que a composição molar é determinada com o equilíbrio estequiométrico das reações eletroquímicas.

3.2.3.3 Balanço de exergia

Para a avaliação do balanço exergético em todos os componentes do sistema são consideradas as correntes exergéticas associadas ao trabalho, transferência de calor e aos fluxos mássicos de saída e de entrada (KOTAS, 1995).

$$\dot{Ex}_e^W + \dot{Ex}_e^Q + \sum \dot{m}e_e = \dot{Ex}_s^W + \dot{Ex}_s^Q + \sum \dot{m}e_s + \dot{I} \quad (41)$$

Onde:

$$\dot{Ex}^W = W \quad (42)$$

$$\dot{Ex}^Q = W \left(\frac{T - T_0}{T} \right) \quad (43)$$

$$ex = ex_{ph} + ex_{ch} \quad (44)$$

Para estimar a eficiência exergética de cada componente do sistema, tem-se a equação (45), que representa a razão entre a diferença de exergia que sai sobre a diferença da exergia que entra no volume de controle. Determinada como eficiência racional, foi definida por Bosnjakovic (1965).

$$\psi = \frac{\Delta \dot{Ex}_s}{\Delta \dot{Ex}_e} \quad (45)$$

Outro conceito de exergia, é a eficiência 2ª Lei, que neste caso fundamenta os cálculos da eficiência exergética do sistema de cogeração. É obtida pela razão entre o trabalho útil do sistema e a corrente exergética do combustível (biogás), como pode ser visualizado na equação (46). O trabalho útil é potência produzida pela célula subtraindo os trabalhos auxiliares realizados pelos compressores (foi considerado a eficiência de 80%), equação (47).

$$\eta_{II} = \frac{\dot{W}}{\dot{Ex}_{comb}} = \frac{\dot{W}_{SOFC} - (\dot{W}_{comp_1} + \dot{W}_{comp_2})}{\dot{m}_{comb} \cdot \dot{ex}_{comb}} \quad (46)$$

Onde,

$$\dot{W}_{comp} = \frac{\dot{m} \cdot c_p \cdot (T_s - T_e)}{\eta_{comp}} \quad (47)$$

A temperatura de saída no compressor foi determinada pela equação (48) e a razão de calor específico do ar (δ_{ar}) foi obtida pela equação (49).

$$T_s = T_e \left\{ 1 + \frac{1}{\eta_{comp}} \left[\left(\frac{P_s}{P_e} \right)^{\frac{(\delta_{ar}-1)}{\delta_{ar}}} - 1 \right] \right\} \quad (48)$$

$$\delta_{ar}(T) = \frac{1}{1 - \left(\frac{R_{ar}}{c_{p_{ar}}(T)} \right)} \quad (49)$$

3.2.4 Eficiências do sistema

Considerando os conceitos da eficiência de 1ª Lei para avaliar as eficiências elétrica, térmica e global do sistema, tem-se que a eficiência elétrica é determinada pela razão do trabalho útil pela energia fornecida pelo combustível, ilustrada na equação (50). A eficiência térmica é calculada pela razão entre o calor reaproveitado para produzir água quente e a energia fornecida pelo combustível, visualizado na equação(51).

$$\eta_{I_{el}} = \frac{\dot{W}_{\text{útil}}}{\dot{m}_{comb} \cdot PCI_{comb}} \quad (50)$$

$$\eta_{I_{term}} = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{comb} \cdot PCI_{comb}} \quad (51)$$

Em que, o calor reaproveitado para produzir água quente é obtido pela equação (52) e o Poder Calorífico Inferior do biogás foi calculado pela proporcionalidade da composição mássica do metano no biogás, visualizado na equação (53). Conforme disposto na Tabela 4, porcentagem em massa e o PCI são respectivamente 35,35% e 50.010 kJ/kg.

$$\dot{Q} = \dot{m}_{\text{água}} (h_{\text{água quente}} - h_{\text{água ambiente}}) \quad (52)$$

$$PCI_{biogás} = \%_{massa_{CH_4}} \cdot PCI_{CH_4} \quad (53)$$

A eficiência global de primeira Lei é a soma das eficiências elétrica e térmica, ou também, é a razão entre a soma do trabalho útil e calor sobre a energia fornecida pelo biogás, que pode ser visualizada na equação (54).

$$\eta_{I_{global}} = \frac{\dot{W}_{\acute{u}til} + \dot{Q}}{\dot{m}_{comb} \cdot PCI_{comb}} = \eta_{I_{el}} + \eta_{I_{term}} \quad (54)$$

3.3 ANÁLISE ECONÔMICA

A análise econômica aplicada neste trabalho é uma combinação das análises exergética e econômica. Primeiro são calculados os custos de produção anualizados de todos os produtos com base no investimento, manutenção e custo de combustível, de forma em que os custos específicos associados a correntes de exergia, em cada componente do sistema são calculados.

3.3.1 Custo de produção de eletricidade em US\$ por kWh

Os custos de geração eletricidade foram calculados segundo os métodos de Tuna (1999), em que para os cálculos deste trabalho, o custo de investimento do sistema de cogeração proposto já inclui o custo de manutenção. Como custos de operação da planta, são considerados o custo do combustível e o custo da potência auxiliar.

$$C = C_{SIS} + C_{COMB} + C_{W_{aux}} \quad (55)$$

Onde:

C_{SIS} - investimento da planta de cogeração (com despesa de manutenção [US\$/kWh].

C_{COMB} - custo do combustível [US\$/kWh].

$C_{W_{aux}}$ - custo do trabalho auxiliar [US\$/kWh].

O custo anual do sistema em US\$/h (que inclui a despesa com manutenção) é calculado pela equação (56):

$$C_{SIS} = \frac{\phi \cdot f \cdot Inv_{SIS}}{H} \quad (56)$$

Onde:

ϕ - Fator de manutenção [%].

f - Fator de anuidade [1/ano].

Inv_{SIS} - investimento inicial do sistema [US\$].

H - período anual de operação [h/ano].

O custo do combustível é calculado a partir da equação (57).

$$C_{COMB} = P_{COMB} \cdot \dot{E}x_{COMB} \quad (57)$$

Onde:

P_{COMB} - preço do combustível [US\$/kWh].

$\dot{E}x$ - corrente de exergia do combustível [kW].

Por sua vez, o custo auxiliar consumido através dos compressores é calculado por.

$$C_{W_{aux}} = (\dot{W}_{C1} + \dot{W}_{C2}) \cdot P_{EL} \quad (58)$$

Onde:

$\dot{W}$ - trabalho do compressor [kW].

P_{EL} - tarifa da eletricidade [US\$/kWh].

O custo específico de geração eletricidade (C_{EL}) é igual à soma dos custos de investimento e operacionais e divididos pela potência produzida (E_p). Como a corrente de energia do ponto 9 foi usada para aquecer a água da temperatura ambiente até 60°C, este custo deve ser subtraído do custo específico de eletricidade assim como o custo de investimento no trocador de calor 2 representado por $\dot{E}x_{SOF}^Q$, a equação (59) mostra o custo específico de geração de eletricidade pelo sistema, vide Figura 13.

$$C_{EL} = \frac{\phi \cdot f \cdot Inv_{SIS}}{H \cdot E_p} + \frac{P_{COMB} \cdot (\dot{m}_{COMB} \cdot e_{COMB} - \dot{m}_9 \cdot e_{x9} - \dot{E}x_{SOF}^Q) + \dot{W}_{aux} \cdot P_{EL}}{E_p} \quad (59)$$

O custo específico de produção de água quente foi calculado pela soma dos custos de investimento no trocador de calor e o custo da corrente de exergia no ponto 9 sobre o calor produzido para o aquecimento de água (entre os pontos 11 e 13), demonstrado na equação (60), os pontos mencionados referem-se ao sistema da Figura 13.

$$C_{AQ} = \frac{\varphi \cdot f \cdot Inv_{TC}}{H \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot (ex_{13} - ex_{11})} + \frac{P_{COMB} \cdot (\dot{m}_9 \cdot ex_9 + \dot{E}x_{SOFC}^Q)}{\dot{m}_{H_2O} \cdot (ex_{13} - ex_{11})} \quad (60)$$

3.3.2 Fator de anuidade

A taxa de juros (r) pode ser definido como a remuneração pago pelo uso do dinheiro emprestado ou como retorno do capital empregado em atividades produtivas. Também pode ser denominada como taxa de crescimento de capital, ou seja, lucratividade recebida num investimento (HESS⁴ *et al.*, 1984 apud TUNA, 1999, p. 69). A taxa de juros é incorporada através do fator de incorporação (q).

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (61)$$

O fator de anuidade representa o ajuste da taxa de juros em relação ao tempo, em que são considerados o fator de incorporação de taxa de juros (q) e o fator de amortização do capital investido (k).

$$f = \frac{q^k \cdot (q - 1)}{q^k - 1} \quad (62)$$

3.3.3 Receita anual esperada

Para determinar a economia anual esperada com a implementação do sistema proposto, são utilizadas as equações (63) a (65) de estimativa da receita anual utilizada por Kunte (2015), em que são considerados os custos de geração de eletricidade e geração de vapor ao invés dos custos de comprar energia e produzir vapor com caldeiras convencionais, respectivamente.

$$Re = Re_{el} + Re_{vp} \quad (63)$$

$$Re_{el} = E_p \cdot H \cdot (P_{EL} - C_{EL}) \quad (64)$$

⁴ HESS, G. *et al.* **Engenharia Econômica**. 20. ed.1 Bertrand Brasil S. A., 1984 apud TUNA, C. E. Um método de Análise Exergoeconômica para Otimização de Sistemas Energéticos. p. 155, 1999.

$$Re_{vp} = E_{vp} \cdot H \cdot (C_{CPV} - C_{AQ}) \quad (65)$$

Onde:

Re – receita anual esperada [US\$/ano].

Re_{el} – receita anual esperada com economia de geração de eletricidade [US\$/ano].

Re_{vp} – receita anual esperada com economia de geração de vapor [US\$/ano].

C_{CPV} – custo convencional de produção de vapor [US\$/kWh].

O custo de produção de vapor utilizando caldeiras convencionais (já amortizadas) com a queima de óleo combustível é determinado, em US\$/kWh, de acordo com Silveira et. al (2012).

$$C_{CPV} = \frac{P_{oleo}}{\eta_{cc}} + C_{M,cc} \quad (66)$$

Onde:

P_{oleo} – preço do óleo combustível [US\$/kWh].

η_{cc} – eficiência da caldeira convencional [%].

$C_{M,cc}$ – custo de manutenção da caldeira convencional [US\$/kWh].

Conforme sugerido por Silveira *et al.* (2012) a eficiência da caldeira convencional foi adotada em 0,85. O preço do óleo combustível é considerado de 0,0424 US\$/kWh segundo a *U.S. Energy Information Administration* (2019) e a manutenção da caldeira convencional para produção de vapor é 0,008 US\$/kWh (KUNTE, 2015).

3.4 ANÁLISE AMBIENTAL

Para a análise ambiental é calculada a eficiência ecológica da planta. Esta eficiência leva em consideração a eficiência térmica global do sistema considerado e as emissões de gases prejudiciais para a atmosfera. Este parâmetro permite verificar o grau de poluição da planta geradora ou cogeneradora em função do quanto de energia está sendo produzida por ela. Este método de cálculo foi desenvolvido por Cardu e Baica (1999) e aplicado por diversos autores, tais como Villela (2007), Villela e Silveira (2007), Coronado, *et al.* (2009), Boloy, *et al* (2011), Coronado, *et al.* (2014).

A combustão em termelétrica que utiliza como combustível o carvão ou outros hidrocarbonetos apresenta alta taxa de poluição devido aos produtos da combustão. Os

componentes mais tóxicos provenientes da queima dos combustíveis são os dióxidos de carbono (CO_2), óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) e óxidos de nitrogênio (NO_x), pois são emitidos em grande quantidade na atmosfera, alguns são gases de efeito estufa e chuva ácida e todos contribuem na produção de material particulado, prejudicial à saúde animal e vegetal.

Segundo Cardu e Baica (1999), para análise do efeito ambiental da emissão dos gases provenientes de uma termelétrica, é preciso levar em consideração a eficiência de produção energética da mesma. Isto porque, partindo deste ponto de vista, uma planta com alta eficiência, na qual os valores de concentração de emissão de gases nocivos na atmosfera ultrapassam os limites estabelecidos em normas de padrões de qualidade do ar, poderia ser considerada melhor, ecologicamente, que uma planta na qual a emissão é baixa, porém eficiência de produção é muito menor.

3.4.1 Cálculo de dióxido de carbono equivalente (CO_2)

O dióxido de carbono equivalente é uma avaliação feita para comparar a emissão dos gases de exaustão de modo a traduzir seu efeito nocivo para uma medida de emissão de CO_2 equivalente baseado no potencial de aquecimento global. Por exemplo, o potencial de aquecimento global do gás metano é 21 vezes maior do que o potencial do CO_2 . Então, dizemos que o CO_2 equivalente do metano é igual a 21 (MMA, 2019). Cada gás possui uma equivalência de CO_2 para a queima de 1 kg de combustível, o cálculo pode ser realizado pela equação (67) (CÂRDU; BAICA, 1999).

$$(\text{CO}_2)_e = \text{CO}_2 + 21(\text{CH}_4) + 80(\text{SO}_2) + 50(\text{NO}_x) + 67 \text{ MP} \quad (67)$$

Onde:

$(\text{CH}_4)_e = 21(\text{CH}_4)$ = metano equivalente em (CO_2).

$(\text{SO}_2)_e = 80(\text{SO}_2)$ = dióxido de enxofre equivalente em (CO_2).

$(\text{NO}_x)_e = 50(\text{NO}_x)$ = óxidos de nitrogênio equivalente em (CO_2).

$(\text{MP})_e = 67(\text{MP})$ = material particulado equivalente em (CO_2).

3.4.2 Indicador de poluição (Π_g)

Utilizado para quantificar o impacto ambiental da queima dos combustíveis em relação ao seu potencial energético, indicador de poluição proposto por Cârdu e Baica (1999) é a

razão entre o valor obtido de carbono equivalente emitido e o poder calorífico inferior do combustível, dado pela equação (68).

$$\pi_g = \frac{(CO_2)_e}{PCI} \quad (68)$$

Onde:

π_e - Indicador de Poluição [kg/MJ].

$(CO_2)_e$ - dióxido de carbono equivalente [kg/kgcomb].

PCI - Poder calorífico inferior do combustível [MJ/kgcomb].

3.4.3 Eficiência ecológica

O resultado da análise ambiental é a eficiência ecológica, que varia numa escala de zero a um ($0 < \varepsilon < 1$) tendo como referência dois combustíveis que são o extremo da poluição: o enxofre é considerado a emissão mais poluente, com $\pi_g = 134$ kg/MJ ($\varepsilon = 0$); por outro lado, o hidrogênio é considerado a emissão menos poluente, com $\pi_g = 0$ kg/MJ para o indicador de poluição tem a eficiência igual a um ($\varepsilon = 1$). A equação (69) foi inicialmente proposta por Cardu e Baica (1999) e determina como obter a eficiência ecológica.

$$\varepsilon = \left[\frac{0,204 \times \eta_{I_{global}} \times \ln(135 - \pi_g)}{\eta_{I_{global}} + \pi_g} \right]^{0,5} \quad (69)$$

Onde:

ε - eficiência ecológica [-].

$\eta_{I_{global}}$ - eficiência global do sistema proposto [-].

π_g - Indicador de poluição [kg/MJ].

Sendo assim, o impacto ambiental dos processos termoquímicos é dado pela eficiência ecológica, que considera as emissões equivalentes de CO₂ e o indicador de poluição. Os valores variam de 0 a 1, onde 0 representa o extremo de poluição de uma planta e 1 representa uma planta 100% eficiente.

4 RESULTADOS

4.1 ANÁLISE TÉCNICA

O desempenho técnico da célula a combustível foi analisado com base nos parâmetros da célula descritos na Tabela 2 e conforme metodologia apresentada no item 3.2.1. Os resultados das eficiências, assim como a Energia Livre de Gibbs estão ilustrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados do desempenho técnico da SOFC

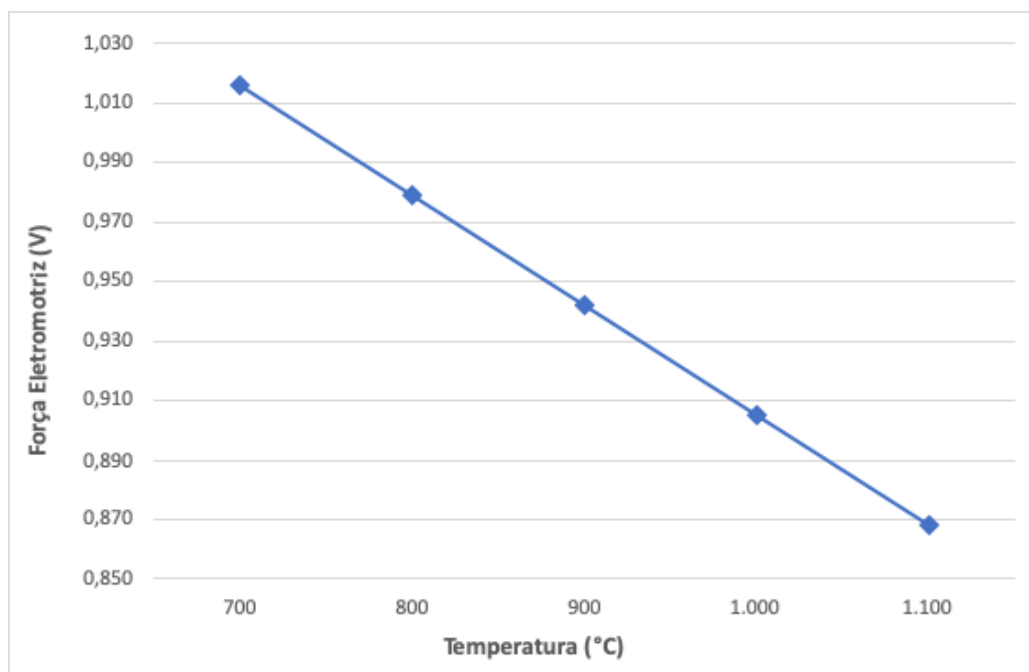
ΔG (kW)	ΔH (kW)	ΔS (kW)	η_{th} (%)	η_{elq} (%)	η_{prt} (%)
-168,94	-236,95	-0,0579	71,3%	74,4%	53,1%

Fonte: Produção do próprio autor.

O resultado obtido do desempenho técnico aponta que a SOFC obteve 71,3% de eficiência prática, 74,4% de eficiência eletroquímica e 53,1% de eficiência prática.

A influência da temperatura na força eletromotriz de uma célula a combustível foi a estudada e tem-se que o aumento da temperatura afeta negativamente sua voltagem máxima. Os valores para as temperaturas de 700 °C e 1.100 °C são respectivamente de 1,016 e 0,868. O comportamento da FEM máxima em função da temperatura pode ser visualizado na Figura 16:

Figura 16 - FEM máxima para a SOFC de acordo a temperatura



Fonte: Produção do próprio autor.

Para a temperatura de operação de 900 °C, a FEM máxima possível para uma única célula é de 0,942. Como o parâmetro FEM da célula selecionada é 0,701 (Tabela 2), eficiência eletroquímica da célula atinge 74,4%.

As entalpias e entropias de cada ponto do sistema (vide Figura 13) foram obtidas com auxílio do software de cálculo das propriedades termodinâmicas CATT 3. As exergias foram calculadas através dos conceitos relatados no item 3.2.3. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Entalpia, entropia e exergia dos pontos do sistema

Ponto	h (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)	ex ^{TD} (kJ/kg)	ex ^{CH} (kJ/kg)	ex ^{Total} (kJ/kg)
1	220,02	7,239	0,00	18.576	18.576,1
2	232,38	7,281	12,32	18.576	18.588,4
3	978,93	8,687	1.013,33	18.576	19.589,4
Pré reforma ⁵	1.612,49	11,799	1.242,50	6.505	7.747,4
Reformado ⁶	1.978,49	13,937	3.246,92	7.426	10.673,2
Pós reação ⁶	1.483,57	10,311	1.464,12	1.426	2.890,1
4	1.141,94	7,533	2.059,95	2.388	4.447,9
5	298,60	6,859	0,00	406	406,3
6	313,90	6,866	12,34	406	418,6
7	1.230,78	8,258	468,45	447	915,1
8	1.414,02	8,463	837,18	213	1.050,2
9	1.118,88	8,250	625,38	213	838,4
10	119,14	6,967	18,86	213	231,9
11	105,00	0,367	0,00	50	50,0
12	151,80	0,521	0,88	50	50,9
13	251,20	0,831	7,98	50	58,0

Fonte: Produção do próprio autor.

Os valores de entalpia e entropia foram utilizados para a avaliação das eficiências do sistema de cogeração de acordo com a 1ª Lei da Termodinâmica e estão representados na Tabela 12. As eficiências da geração de eletricidade e de calor útil resultam em uma eficiência global de 94,5%.

Tabela 12 - Eficiências da 1ª Lei da Termodinâmica

$\eta_{I_{ele}}$ (%)	$\eta_{I_{term}}$ (%)	$\eta_{I_{global}}$ (%)
52,9	41,6	94,5

Fonte: Produção do próprio autor.

A eficiência de 52,9% para a geração de eletricidade da SOFC confirma à expectativa de ser, em média, maior que ciclos de Carnot, dado que a célula transforma energia química diretamente em energia elétrica. A eficiência elétrica, somada à eficiência térmica de 41,6%,

⁵ Pontos fictícios considerados para análise exergética (vide Tabela 9)

resulta em 94,5% de eficiência global para o sistema proposto. Também confirma-se a expectativa do resultado da eficiência global do sistema comparado à outros estudos publicados que aplicam a SOFC para cogeração e até trigeração, os quais as eficiências variam em média em torno de 90% (COLOMBAROLI; SILVEIRA; TUNA, 2015; CHOUDHURY; CHANDRA; ARORA, 2013; UD DIN; ZAINAL, 2016 e MENG; CHEN; NI, 2014).

De acordo com os conceitos da 2ª Lei da Termodinâmica e com os valores de exergia expostos na Tabela 11, realizou-se o balanço exergetico em cada volume de controle, em que os respectivos resultados das irreversibilidades e eficiência racional são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Balanço de exergia, irreversibilidade e eficiência racional dos componentes

Componentes	Ex _{entra} (kW)	Ex _{sai} (kW)	I (kW)	ψ (%)
Compressor 1	194,73	194,65	0,0712	99,96%
Compressor 2	43,18	42,50	0,68	98,42%
SOFC-TC1	402,49	258,86	143,64	64,31%
C.C.	181,26	117,61	63,65	64,88%
TC2	120,70	56,51	64,19	46,82%
TC3	312,26	299,03	13,24	95,76%

Fonte: Produção do próprio autor.

Pode-se notar que o trocador de calor 2 foi o componente que apontou menor eficiência de Bosnjakovic, em quase 47%, depois ficam o conjunto SOFC-TC1 e a câmara de combustão, com cerca de 64% de eficiência. Por outro lado, os compressores foram os componentes com maior eficiência de Bosnjakovic, ambos maiores de 98%.

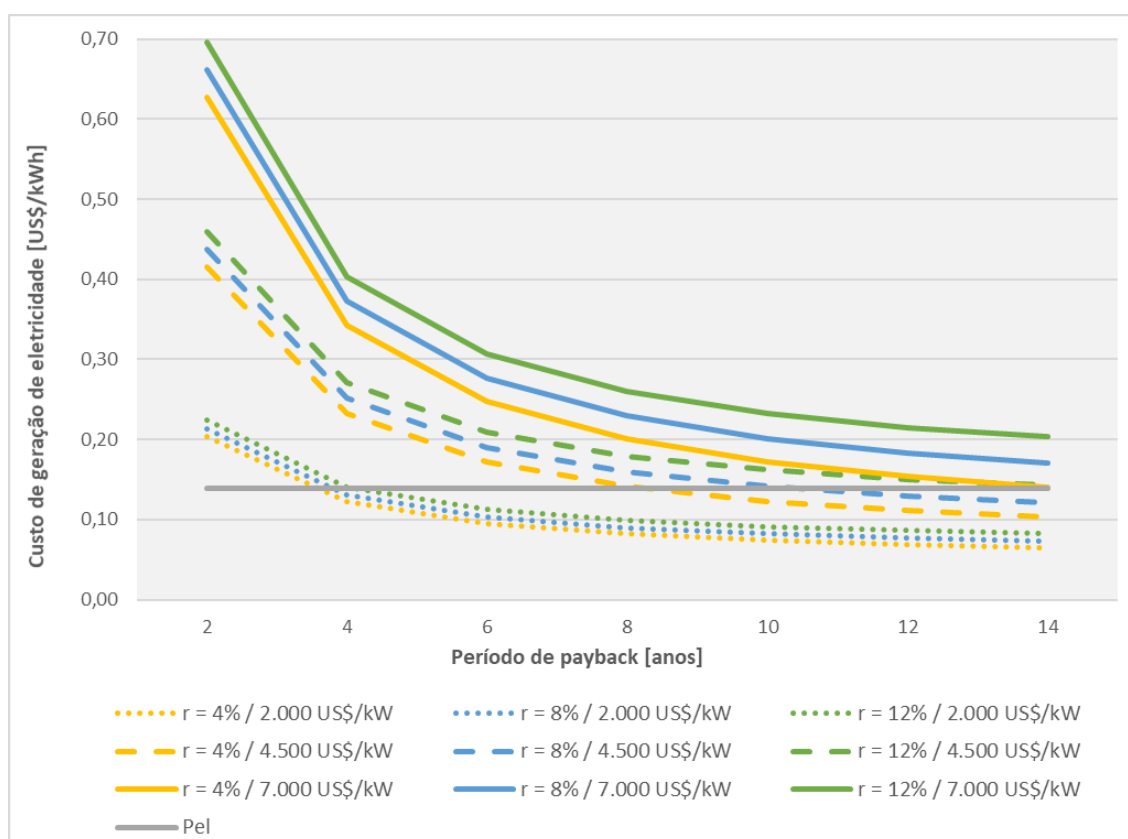
4.2 ANÁLISE ECONÔMICA

Alguns estudos apontam que os custos de investimento para as SOFC's dependem de algumas variáveis como local de produção, produção em larga escala, materias utilizados e demandas de mercado, as quais podem influenciar significativamente no custo médio por quilowatt, sendo que em média, para os cenários mais otimizados, os de custo de investimento ficam abaixo de 4.000 US\$/kW, e para os cenários com custos menos otimizados, acima de

6.000 US\$/kW (ABDELKAREEM *et al.*, 2019; BUONOMANO *et al.*, 2015; ARESPACOHAGA *et al.*, 2015; HUANG; SINGHAL, 2013; CHOUDHURY; CHANDRA; ARORA, 2013).

Diante disso, considerando as possibilidades de variação do custo, as simulações realizadas para análise exergoeconômica consideraram três cenários de investimento do sistema, sendo estes de 2.000 US\$/kW, 4.500 US\$/kW e 7.000 US\$/kW. Ainda, para cada cenário de investimento tem-se estabelecido três situações de taxas de juros: 4%, 8% e 12%. As simulações para o custo de geração de eletricidade são exibidas na Figura 17.

Figura 17 – Custo de geração de eletricidade vs período de amortização



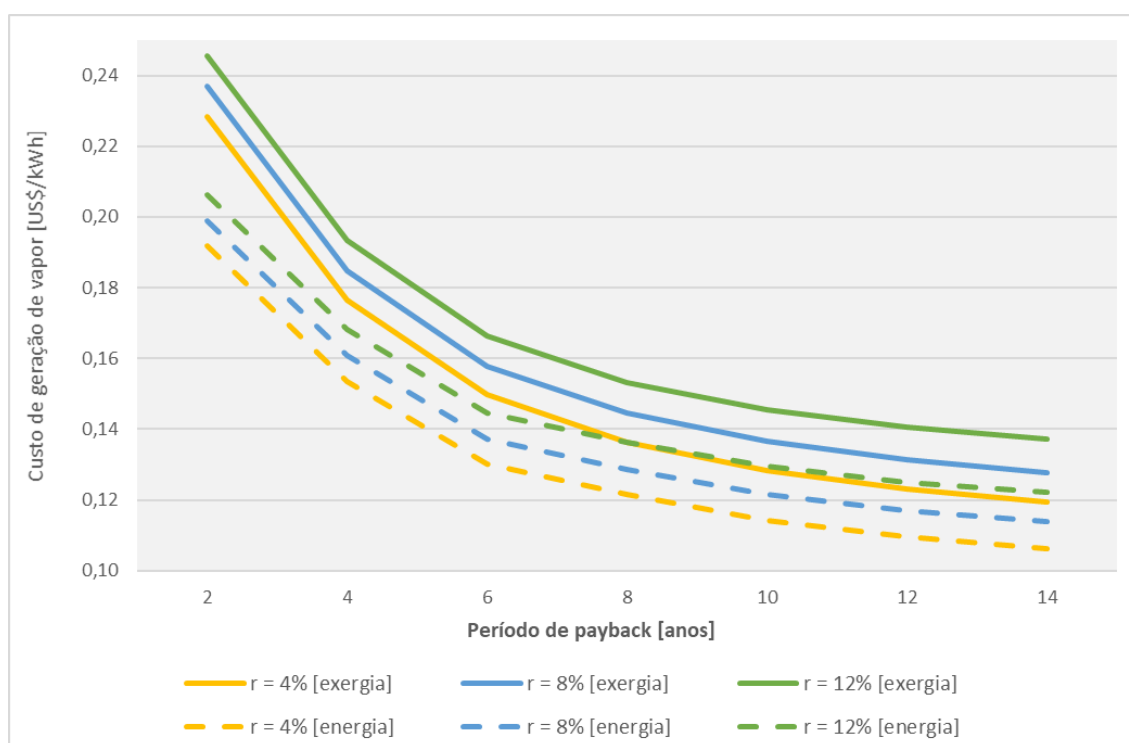
Fonte: Produção do próprio autor.

Para o cenário de investimento de 2.000 US\$/kW, todas as situações de taxas de juros apresentam viabilidade de operação, ou seja, o custo de geração de eletricidade é menor que o preço da tarifa elétrica e o período de amortização do capital investido é de aproximadamente de 4 anos para as três situações de taxa de juros. Para o cenário de investimento de 4.500 US\$/kW, a taxa de juros possui maior influência quanto a viabilidade de operação, pois o período de amortização do investimento variou de 8 anos para taxa de 4% até mais de 14 anos

para taxa de 12%. Por último, para o cenário de investimento de 7.000 US\$/kW a viabilidade de implementação do projeto é praticamente nula para a situação de menor taxa de juros (4%) e inviável para as situações de 8% e 12%, considerando o período de amortização de até 14 anos.

Outro custo que foi considerado na análise exergoeconômica, foi o custo de produção de água quente oriundo do calor reaproveitado dos gases de exaustão. Neste cenário, admitiu-se a aquisição dos trocadores de calor em 100 US\$/kW, variando as taxas de juros em 4%, 8% e 12%. Os resultados estão ilustrados na Figura 18.

Figura 18 – Custo de geração de água quente vs período de amortização



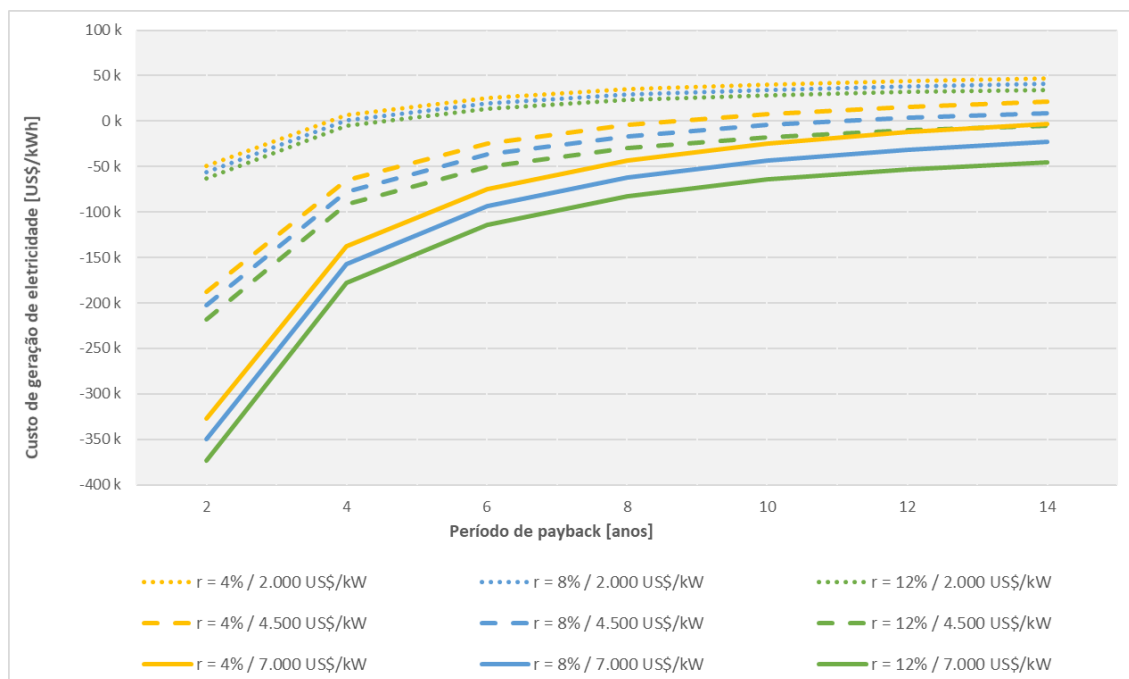
Fonte: Produção do próprio autor.

Junto com os resultados exergoeconômicos, para o custo de geração de vapor, estão também os resultados energoeconômicos para efeito de comparação. Os custos a base de energia apresentaram custos menores que os custos a base da análise exergética. Quando comparados ao preço da tarifa, de aproximadamente 0,13 US\$/kW, os custos energoeconômicos possuem retorno de investimento acima de 6 anos e os custos exergoeconômicos a partir de 8 anos.

A receita anual esperada é calculada pela diferença entre os custos de eletricidade e água quente produzidos pelo sistema e os custos destes recursos através dos métodos

convencionais. As estimativas das receitas para os diferentes cenários podem ser observadas na Figura 19.

Figura 19 – Receita anual esperada vs período de amortização



Fonte: Produção do próprio autor.

Para o cenário de investimento de 2.000 US\$/kW, o período de amortização gira em torno de 4 anos para a superação da receita nas três situações de taxas de juros. Considerando o cenário de investimento de 4.500 US\$/kW, a superação da receita se dá aproximadamente com 9 anos para a situação de taxa de juros de 4% e aproximadamente 11 anos para a taxa de 8%. Para o cenário de investimento de 7.000 US\$/kW, não se observou superação da receita no período de amortização de até 14 anos.

4.3 ANÁLISE AMBIENTAL

Para a realização do estudo de eficiência ecológica do sistema, foi considerado que o biogás utilizado não possui em sua composição compostos de enxofre, por passar previamente por uma etapa de purificação. Ademais, admitiu-se também que a quantidade de óxido de nitrogênio e material particulado produzidos na câmara de combustão foram insignificantes, assim como não houve emissões desses poluentes pela célula a combustível.

Com isso, o cálculo realizado das emissões de poluentes considerou a concentração de CO_2 no ponto 10 do sistema (vide Figura 13), que apresentou o resultado equivalente de 2,134kg de gás carbônico para cada 1 kg de biogás consumido. Considerando que o PCI do biogás utilizado é 17,68 MJ/kg e que a eficiência de 1ª Lei do sistema foi de 94,2%, tem-se os resultados da análise ambiental na Tabela 14:

Tabela 14 – CO_2 equivalente, indicador de poluição e eficiência ecológica

$(\text{CO}_2)_e$ [$\text{kg}_{\text{CO}_2}/(\text{CO}_2)_e$]	π_e [kg/MJ]	ε [%]
2,134	0,121	94,2

Fonte:Produção do próprio autor.

A eficiência ecológica apresentada pelo sistema é alta, sendo superior a 94%, considerando todos os poluentes emitidos pelo sistema. Contudo, sabe-se que o biogás possui uma parcela de gás carbônico em sua composição e se for considerado somente o adicional produzido pelo sistema, a eficiência ecológica (ε) chega a 95,9%, sendo produzidos 1,487 kg de gás carbônico adicional para cada 1 kg de biogás consumido, tendo como resultado o indicador de poluição (π_e) em 0,084 kg/MJ.

5 CONCLUSÃO

Como conclusão tem-se que as células a combustível de óxido de sólido possuem aplicabilidade para fins de geração de energia tanto do ponto de vista energético tanto quanto do ponto de vista de cogeração de energia. O presente estudo apresentou uma possibilidade de aplicação de SOFC com reforma interna a vapor do biogás em que se pode aproveitar a alta temperatura de operação e a recirculação anódica de vapor para produção de hidrogênio. Além disso, conclui-se que a taxa vapor-carbono utilizada no processo de reforma interna a vapor possui relação direta com a produção de hidrogênio, ou seja, quanto maior a taxa vapor/carbono, maior será a massa de hidrogênio dos produtos para a vazão mássica de biogás constante.

Quanto ao aspecto técnico, a eficiência global do sistema foi superior a 94%, considerando os conceitos da 1ª Lei da Termodinâmica, onde a eficiência elétrica foi de 52,9% e a eficiência térmica de 41,6%. Tendo em vista as correntes de exergia estudadas, as maiores irreversibilidades estão relacionadas, em ordem decrescente, ao trocador de calor 2 (ponto de geração de água quente com aproveitamento do calor dos gases de escape, ao conjunto célula-trocador de calor e à câmara de combustão.

O estudo de viabilidade econômica permite concluir que a aplicabilidade de um sistema deste tipo, com célula a combustível, ainda depende de melhores condições de investimento, pois os custos de geração de eletricidade e geração de água quente ainda são elevados quando comparados com os métodos convencionais.

Quanto ao aspecto de emissões de poluentes, o sistema apresentou eficiência ecológica superior a 94%, o que resulta em uma importante característica de métodos alternativos de geração de energia. Ainda, se for considerado apenas os poluentes adicionais gerados, tal eficiência é de aproximadamente 96%.

Sendo assim, os desempenhos energético e ambiental do sistema estudado apresentam altas eficiências e corroboram com sua aplicabilidade. O fator restritivo quanto à viabilidade resume-se ao aspecto econômico. Tal desafio, pode ser superado com a diminuição de custos necessários para suas instalações, como por exemplo, difusão da tecnologia com a produção em larga escala de células a combustível, políticas de subsídios, novos materiais, entre outras estratégias.

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se a análise econômica ambiental utilizando como fatores energéticos entálpicos e como fatores exergéticos a exergia de Evans. Tais análises podem otimizar sistemas de geração de energia do tipo estudado, não só

considerando fatores energéticos e exergéticos, como também fatores de emissões de poluentes. Sugere-se também estudar plantas de geração de energia deste porte, assim como a utilização de outros tipos de biocombustíveis, como o gás produzido da gaseificação de biomassa, em que podem ser elaborados os diagramas de Sankey e Grassmann. Ainda, pensando na viabilidade econômica, podem ser realizados estudos de otimização aplicando programação linear ou não linear.

REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts & Biorifinig**, v. 3, n. 1, p. 42-71, 2009. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/toc/19321031/2009/3/1>. Acesso em: 09 mai. 2017
- ABDELKAREEM, M. A.; TANVEER, W. H.; SAYED, E. T.; ASSAD, M. E. H.; ALLAGUI, A.; CHA, S. W. On the technical challenges affecting the performance of direct internal reforming biogas solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Review**. 2019. v. 101, p. 361-375.
- ACEVEDO, L. E. G. **Simulação e análise de um reator de reforma de metano para a produção de hidrogênio**. 2006. 183 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Curso de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- AHMED, K.; FÖGER, K. Analysis of equilibrium and kinetic models of internal reforming on solid oxide fuel cell anodes: effect on voltage, current and temperature distribution. **Journal of Power Sources**, v. 343, n. 1, p. 83-93. 2017.
- APPLEBY, A. J. Fuel cell electrolytes: evolution, properties and future prospects. **Journal of Power Sources**, v. 49, n. 1-3, p. 15-34, 1994.
- ARESPACOCCHAGA, N. D.; VALDERRAMA, C.; PEREGRINA, C.; HORNERO, A.; BOUCHY, L.; CORTINA, J. L. On-site cogeneration with sewage biogas via high-temperature fuel cells: Benchmarking against other options based on industrial-scale data. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 654-662, 2015.
- BALDINELLI, A.; BARELLI, L.; BIDINI, G. Upgrading versus reforming: an energy and exergy analysis of two Solid Oxide Fuel Cell-based systems for a convenient biogas-to-electricity conversion. **Energy Conversion and Management**, v. 138, p. 360-374, 2017.
- BALMER, R. T. **Thermodynamics**. New York: West Publishing Company, 1990.
- BASU, S.; KHAN, A. L.; CANO-ODENA, A.; LIUB, C.; VANKELECOM, I. F. J. Membrane-based technologies for biogas separations. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 750-768, 2010. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cs/b817050a/unauth#!divAbstract>. Acesso em: 12 det. 2018.
- BOCCI, E.; CARLO, A. Di; MCPHAIL, S. J.; GALLUCCI, K.; FOSCOLO, P. U.; MONETI, M.; VILLARINI, M.; CARLINI, M. Biomass to fuel cells state of the art: a review of the most innovative technology solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 36, p. 21876-21895, 2014.

BOLOY, R. A. M.; SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E.; CORONADO, C. R.; ANTUNES, J. S. Ecological impacts from syngas burning in internal combustion engine: technical and economic aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p.5194-5201, 2011.

BUONOMANO, A.; CALISE, F.; D'ACCADIA, M. D.; PALOMBO, A.; VICIDOMINI, M. Hybrid solid oxide fuel cells-gas turbine systems for combined heat and power: a review. **Applied Energy**, v. 156, p. 32-85, 2015.

CÂRDU, M.; BAICA, M. Regarding a new variant methodology to estimate globally the ecologic impact of thermopower plants. **Energy Conversion and Management**, v. 40, n. 14, p. 1569-1575, 1999.

CASSINI, S. T. **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás: digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás**. Rio de Janeiro: ABES/Rima, 2003. 210 p.

CHIODO, V.; GALVAGNO, A.; LANZINI, A.; PAPURELLO, D.; URBANI, F.; SANTARELLI, M.; FRENI, S. Biogas reforming process investigation for SOFC application. **Energy Conversion and Management**, v. 98, p.252-258, 2015.

CHOUDHURY, A.; CHANDRA, H.; ARORA, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 430-442, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.031>. Acesso em: 20 set. 2018.

COLOMBAROLI, T. S. **Análise técnica, econômica e ecológica do uso de biogás em célula a combustível de óxido sólido (SOFC)**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista Julio Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2015.

COLOMBAROLI, T. S.; SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E. Análise técnica do uso de biogás em célula a combustível de óxido sólido (SOFC). In: THE XI LATIN-AMERICAN CONGRESS ELECTRICITY GENERATION AND TRANSMISSION. 2015, São José dos Campos. **Anais [...]**. São José dos Campos: CLAGTEE, 2015.

CORONADO, C. R.; CARVALHO, J. A.; QUISPE, C. A.; SOTOMONTE, C. R. Ecological efficiency in glycerol combustion. **Applied Thermal Engineering**, v. 63, n. 1, p. 97-104, 2014.

CORONADO, C. R.; CARVALHO, J. A.; YOSHIOKA, J. T.; SILVEIRA, J. L. Determination of ecological efficiency in internal combustion engines: the use of biodiesel. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, n. 10, p. 1887-1892, 2009.

DAHL, R. A Second life for scraps: making biogas from food waste. In: **Environmental**

Health Perspectives. v. 123, nr ed. p. 181-183, 2015. Disponível em: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/full/10.1289/ehp.123-A180>. Acesso em: 15 ago. 2019.

DANDY, D. **Chemical equilibrium calculation**, 2017. Disponível em: <http://navier.engr.colostate.edu/dandy/code/code-4/index.htm>. Acesso em: 17 out. 2018.

DIGIUSEPPE, G. High Power Density Cell Development at Siemens Westinghouse. *In: Solid Oxide Fuel Cells IX (SOFC-IX) Vol. 1: Cells, Stacks and Systems*; Singhal, S.C., Mizusaki, J., Eds.; Electrochemical Society Proceedings Vol. 2005-07; ECS: Pennington, NJ, USA, 2005; p. 322–332.

DUSHYANT SHEKHAWAT; SPIVEY, J. J.; BERRY, D. A. **Fuel cells: technologies for fuel processing**. 1st ed. Oxford: Elsevier, 2011.

EG&G TECHNICAL SERVICES. **Fuel Cell Handbook**. Albuquerque, 7 ed. Morgantown: U.S. Department of Energy, 2004. 427 p.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanço energético nacional 2018**. Ministério Brasileiro de Minas e Energia, 2019.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanço energético nacional 2019 - Relatório síntese**. Ministério Brasileiro de Minas e Energia, 2019.

FERRARI, M. L.; DAMO, U. M.; TURAN, A.; SÁNCHEZ, D. **Hybrid systems based on solid oxide fuel cells: modelling and design**. John Wiley & Sons, Chichester, 2017. 344p.

GALBIATTI, J. A.; CAMELO, A. D.; SILVA, F. G.; GERARDI, E. A. B.; CHICONATO, D. A. Estudo qualitativo do biogás produzido por substratos em biodigestores tipo batelada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n.4, p. 432-437, 2010.

GARCILASSO, V. P.; FERRAZ JUNIOR, A. D. N.; SANTOS, M. M. dos; JOPPERT, C. L. **Tecnologias de produção e uso de biogás e biometano**: part. I biogás; part. II biometano. São Paulo: Synergia, 2018.

GHOLAMIAN, E.; ZARE, V.; MOUSAVI, S. M. Integration of biomass gasification with a solid oxide fuel cell in a combined cooling, heating and power system: a thermodynamic and environmental analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 44, p. 20396-20406, 2016.

GIRONA, K.; LAURENCIN, J.; FOULETIER, J.; LEFEBVRE-JOUD, F. Carbon deposition in CH₄/CO₂ operated SOFC: Simulation and experimentation studies. **Journal of Power Sources**, v. 210, p. 381-391, 2012.

FNR - Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. **Guia Prático do Biogás** - geração e

utilização, 2013. Disponível em: http://web-resol.org/cartilhas/giz_-_guia_pratico_do_biogas_final.pdf. Acesso em: 21 nov 2019.

GOGOI, T. K.; SARMAH, P.; DEB NATH, D. Energy and exergy based performance analyses of a solid oxide fuel cell integrated combined cycle power plant. **Energy Conversion and Management**, v. 86, p. 507-519, 2014.

HESS, G.; MARQUES, J. L.; ROCHA PAES, L. C.; ABREU, D. G. **Engenharia Econômica**. São Paulo: Editora Difiel, 1984.

HUANG, K.; SINGHAL, S. C. Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review. **Journal of Power Sources**, v. 237, p. 84-97, 2013.

ICLEI - GOVERNOS LOCAIS PELA SUSTENTABILIDADE. **Manual para aproveitamento do biogás de aterros sanitários**. São Paulo: ICLEI. v. 1. Disponível em: <Disponível em: http://www.resol.com.br/cartilha12/manual_iclei_brazil.pdf >. Acesso em: 10 abr. 2017.

JAMIL, S. M.; OTHMAN, M. H. D.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A. F.; LI, K. Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: a review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 1, p. 1-22, 2015.

JIA, J.; ABUDULA, A.; WEI, L.; SUN, B.; SHI, Y. Thermodynamic modeling of an integrated biomass gasification and solid oxide fuel cell system. **Renewable Energy**, v. 81, p. 400-410, 2015.

JOPPERT, C. L.; GARCILASSO, V. P.; SANTOS, M. M.; PEREIRA, A. S.; PERECIN, D.; POVEDA, M.; COELHO, S. T. The perspectives of biomethane to contribute to increase the NG supply. In: 26th European Biomass Conference And Exhibition. 2018, Copenhagen. **Anais [...]**. Copenhagen: EUBCE, 2018.

KENDALL, K.; KENDALL, M. **High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century - Fundamentals, Design and Applications**. London: Elsevier, Joe Hayton, 2016.

KENDALL, K.; MINH, N. Q.; SINGHAL, S. C. Cell and stack design. In: **High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications**. Oxford: Elsevier Science, 2003. p. 197-228.

KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel cells and their applications**. Weinheim: Federal Republic of Germany. 389 p. 1996.

KOTAS, T. J. **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**. v. 2, 2. ed. Florida: Krieger Publishing Company, 1995.

KRUMMREIN, T.; HENKE, M.; KUTNE, P.; AIGNER, M. Numerical analysis of operating

range and SOFC-off-gas combustor requirements of a biogas powered SOFC-MGT hybrid power plant. **Applied Energy**, 2018.

KUNTE, B. **Thermodynamic , Economic and Emissions Analysis of a Micro Gas Turbine Cogeneration System Operating on Biofuels**. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2015.

KUPECKI, J.; MOTYLINSKI, K.; MILEWSKI, J. Dynamic analysis of direct internal reforming in a SOFC stack with electrolyte-supported cells using a quasi-1D model. **Applied Energy**, 2018.

KUPECKI, J.; SKRZYPKIEWICZ, M.; WIERZBICKI, M.; STEPIEN, M. Experimental and numerical analysis of a serial connection of two SOFC stacks in a micro-CHP system fed by biogas. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2017.

LANZINI, A.; MADI, H.; CHIODO, V.; PAPURELLO, D.; MAISANO, S.; SANTARELLI, M.; VAN HERLE, J. Dealing with fuel contaminants in biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) and molten carbonate fuel cell (MCFC) plants: Degradation of catalytic and electro-catalytic active surfaces and related gas purification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 61, p. 150-188, 2017.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2nd. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.

LINS, L. P. .; MITO, J. Y. L. .; FERNANDES, D. M. Composição média do biogás de diferentes tipos de biomassa. In: IV Simpósio Internacional Sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários d Agroindustriais. Rio de Janeiro, 2015.

LIU, M.; ARAVIND, P. V. The fate of tars under solid oxide fuel cell conditions: A review. **Applied Thermal Engineering**, v. 70, n. 1, p. 687-693, 2014.

LORENZO, G.; CORIGLIANO, O.; LO FARO, M.; FRONTERA, P.; ANTONUCCI, P.; ZIGNANI, S. C.; TROCINO, S.; MIRANDOLA, F. A.; ARICÒ, A. S.; FRAGIACOMO, P. Thermoelectric characterization of an intermediate temperature solid oxide fuel cell system directly fed by dry biogas. **Energy Conversion and Management**, v. 127, p. 90-102, 2016.

MAZZUCCO, A.; ROKNI, M. Thermo-economic analysis of a solid oxide fuel cell and steam injected gas turbine plant integrated with woodchips gasification. **Energy**, v. 76, p. 114-129, 2014.

MEHR, A. S.; GANDIGLIO, M.; MOSAYEBNEZHAD, M.; LANZINI, A.; MAHMOUDI, S. M. S.; YARI, M.; SANTARELLI, M. Solar-assisted integrated biogas solid oxide fuel cell (SOFC) installation in wastewater treatment plant: Energy and economic analysis. **Applied Energy**, 2017.

MENG, J.; CHEN, P.; NI, M. Economic analysis of a solid oxide fuel cell cogeneration / trigeneration system for hotels in Hong Kong. **Energy & Buildings**, v. 75, p. 160-169, 2014.

MKOMA, S. L.; MABIKI, F. P. Theoretical and practical evaluation of jatropha as energy source biofuel in Tanzania. In: **Economic effects of biofuel production**. Bernardes, ed.: InTech, 2011. p. 181-200. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/economic-effects-of-biofuel-production/theoretical-and-practical-evaluation-of-jatropha-as-energy-source-biofuel-in-tanzania>. Acesso em: 26 ago. 2019.

MMA. **Ministério do Meio Ambiente**. 2019. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/informma/item/195-efeito-estufa-e-aquecimento-global>. Acesso em: 3 fev. 2019.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Fundamentals of engineering thermodynamics**. 6. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

PHROMPRASIT, J.; POWELL, J.; ARPORNWICHANOP, A.; RODRIGUES, A. E.; ASSABUMRUNGRAT, S. Hydrogen production from sorption enhanced biogas steam reforming using nickel-based catalysts. **Engineering Journal**, v. 17, n. 4, p. 1934, 2013.

PIROONLERKGUL, P.; ASSABUMRUNGRAT, S.; LAOSIRIPOJANA, N.; ADESINA, A. A. Selection of appropriate fuel processor for biogas-fuelled SOFC system. **Chemical Engineering Journal**, 2008.

REYNOLDS, W. C. STANJAN - Chemical Equilibrium Solver, Department of Mechanical Engineering, Stanford University, California, 1981.

SHARMA, M.; RAKESH, N.; DASAPPA, S. Solid oxide fuel cell operating with biomass derived producer gas: Status and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 450-463, 2016.

SHI, Y.; JIA, J.; ABUDULA, A.; WEI, L. Performance comparison of three solid oxide fuel cell power systems. **International Journal of Energy Research**, v. 37, n. 14, p. 1821-1830, 2013.

SHIRATORI, Y.; OSHIMA, T.; SASAKI, K. Feasibility of direct-biogas SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 21, p. 6316-6321, 2008.

SHIRATORI, Y.; SAKAMOTO, M. Performance improvement of direct internal reforming solid oxide fuel cell fuelled by H₂S-contaminated biogas with paper-structured catalyst technology. **Journal of Power Sources**, 2016.

SIEFERT, N. S.; LITSTER, S. Exergy & economic analysis of biogas fueled solid oxide fuel cell systems. **Journal of Power Sources**, v. 272, p. 386-397, 2014.

SILVA, L. R. de J. R.; SHAYANI, R. A.; OLIVEIRA, M. A. G. de. Análise comparativa das fontes de energia solar fotovoltaica, hidrelétrica e termelétrica, com levantamento de custos ambientais, aplicada ao Distrito Federal. *In: VII Congresso Brasileiro de Energia Solar*. 2018. Florianópolis. **Anais [...]**. Florianópolis: CBENS 2018.

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**, v. 22, n. 13, p. 1471-1483, 2002.

SILVEIRA, J. L.; LAMAS, W. D. Q.; TUNA, C. E.; VILLELA, I. A. D. C.; MIRO, L. S. Ecological efficiency and thermoeconomic analysis of a cogeneration system at a hospital. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2894-2906, 2012.

SOUZA, T. T. C. De. **Trabalho de conclusão de curso de graduação em engenharia de energia**. 2017. 52 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Energia). Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, 2017.

SOUZA, M. M. V. M. **Tecnologia do Hidrogênio**. Rio de Janeiro: Synergia, 2009.

SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. **Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes**. New York: Hemisphere, 1988.

TRENDEWICZ, A. A.; BRAUN, R. J. Techno-economic analysis of solid oxide fuel cell-based combined heat and power systems for biogas utilization at wastewater treatment facilities. **Journal of Power Sources**, v. 233, p. 380-393, 2013.

TUNA, C. E. **Um método de análise exergoeconômica para otimização de sistemas energéticos**. 1999. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Guaratinguetá, 1999.

UD DIN, Z.; ZAINAL, Z. A. Biomass integrated gasification-SOFC systems: technology overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1356-1376, 2016.

UD DIN, Z.; ZAINAL, Z. A. The fate of SOFC anodes under biomass producer gas contaminants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, n. July 2016, p. 1050-1066, 2017.

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. TLP Library: **Types of fuel cell**. Disponível em: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/types.php>. Acesso em: 02 fev. 2020.

VAN WYLEN, G. J.; SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da Termodinâmica**, 2003.

VIANA, F. F. **Tratamento de borra de petróleo com sistemas microemulsionados**. 2013.

111 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

VILLELA, I. A. C. **Desenvolvimento de um modelo termoeconômico que considera os impactos ambientais**. 2007. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2007.

VILLELA, I. A. C.; SILVEIRA, J. L. Ecological efficiency in thermoelectric power plants. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, n. 5-6, p. 840-847, 2007.

WAN, W. An innovative system by integrating the gasification unit with the supercritical water unit to produce clean syngas for solid oxide fuel cell (SOFC): System performance assessment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 48, p. 22698–22710, 2016.

WANG, S.; JIANG, S. P. Prospects of fuel cell technologies. **National Science Review**, v. 4, n. 2, p. 161-163, 2017.

WONGCHANAPAI, S.; IWAI, H.; SAITO, M.; YOSHIDA, H. Performance evaluation of a direct-biogas solid oxide fuel cell-micro gas turbine (SOFC-MGT) hybrid combined heat and power (CHP) system. **Journal of Power Sources**, v. 223, p. 9-17, 2013.

XU, H.; DANG, Z.; BAI, B. F. Analysis of a 1 kW residential combined heating and power system based on solid oxide fuel cell. **Applied Thermal Engineering**, v. 50, n. 1, p. 1101-1110, 2013.

ZUO, C.; LIU, M.; LIU, M. Solid Oxide Fuel Cells. *In: Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*. Springer, 2012. p. 7-36.