

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Desenvolvimento de um Modelo Matemático  
para uma Célula a Combustível de Oxido  
Sólido de Configuração Tubular**

**Autor: Aldemar Martínez González**

**Orientador: Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora**

**Co-orientador: Dr. Vladimir Melián Cobas**

Itajubá, Dezembro de 2007

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Desenvolvimento de um Modelo Matemático  
para uma Célula a Combustível de Oxido  
Sólido de Configuração Tubular**

Autor: **Aldemar Martínez González**

Orientador: **Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora**

Corientador: **Dr. Vladimir Melián Cobas**

Curso: **Mestrado em Engenharia Mecânica**

Área de Concentração: **Conversão de Energia**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Itajubá, Dezembro de 2007

M.G. – Brasil

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Desenvolvimento de um Modelo Matemático  
para uma Célula a Combustível de Oxido  
Sólido de Configuração Tubular**

Autor: **Aldemar Martínez González**

Orientador: **Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora**

Co-orientador: **Dr. Vladimir Melián Cobas**

Composição da Banca Examinadora:

**Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora**

**Dr. Vladimir Melián Cobas**

**Prof. Dr. Rosana Zacarias Domingues**

**Prof. Dr. Marco Antônio Rosa do Nascimento**

## **Dedicatória**

*À memória de meu pai, a minha mãe,  
Irmão e demais companheiros  
de trabalho.*

## **Agradecimentos**

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora., pela competência, dedicação, paciência e amizade.

Ao. Dr. Vladimir Melián Cobas, pela colaboração e amizade incondicional.

Ao Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI, representado pelos seus dedicados Professores e Funcionários, pela oportunidade que me concedeu na realização deste trabalho, e aos amigos e companheiros do NEST, pelo convívio profissional.

À CAPES, através do Programa de bolsas, pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Alberto e Elvira, que sempre me incentivaram na formação e no desenvolvimento cultural. Finalmente a todos os camaradas da república pela amizade.

## Resumo

**MARTÍNEZ, A. (2007)**, *Desenvolvimento de um Modelo Matemático para uma Célula a Combustível de Oxido Sólido SOFC de Configuração Tubular*, Itajubá, 158p. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Apresenta-se o desenvolvimento de um modelo matemático para uma célula a combustível de oxido sólido (SOFC) de configuração tubular. A modelagem matemática é desenvolvida para uma geometria tubular e em regime permanente, levando em consideração as principais perdas de potencial tais como: perdas por resistência Ôhmica, perdas de ativação e perdas por concentração ou difusão, como também um modelo cinético para a reação de reforma de metano baseado nos mais recentes dados da literatura. De outro lado o modelo matemático inclui a recirculação anódica de combustível, apresentando um esquema conformado por sete unidades de operação denominadas sistemas, os quais são resolvidos progressivamente com técnicas iterativas e partir de determinadas condições iniciais. Os resultados vão passando de um sistema a outro repetindo o processo referido até obter o critério o erro de convergência estabelecido. Finalmente o modelo matemático é comparado com resultados obtidos na literatura e validado com alguns dados fornecidos pelo fabricante da SOFC tubular.

### Palavras-chave

SOFC, Modelagem Matemática, Resistência Ôhmica, Perdas de Ativação, Perdas por Difusão, Recirculação Anódica de Combustível.

## Abstract|

**MARTÍNEZ, A. (2007)**, *Development of a Mathematic Model for a Solid Oxide Fuel Cell SOFC of Tubular Configuration*, Itajubá, 162p. MSc. Dissertation - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, 158p.

In this study a mathematic model of solid oxide fuel cell (SOFC) for tubular configuration has been developed. The model is based on tubular geometry and steady-state, considering an evaluation of Ohmic resistance, activation and diffusion losses as well as a kinetic model for methane reformed reaction, based on more recent literature experiences. On the other hand the mathematic model includes a fuel anodic recirculation and has been divided blocks seven, which are progressively solved with an iterative approach and given initial conditions. The results are passed to the other blocks, repeating the process until convergence is reached according to a defined residual error. Finally the mathematic model is compared with experimental data taken from de literature and validated with some data given by SOFC tubular manufacturer.

### Keywords

Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Modeling Mathematic, Ohmic Resistance, Activation losses, Diffusion losses, Fuel Anodic Recirculation.

## Sumário

<b>DEDICATÓRIA</b>	<b>I</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>II</b>
<b>RESUMO</b>	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>IV</b>
<b>SUMÁRIO</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>XIV</b>
<b>SIMBOLOGIA</b>	<b>XV</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>XXI</b>
Objetivo Principal:	XXI
Objetivos Secundários:	XXI
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 ESTADO DA ARTE DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	1
1.1.1 Abordagem Termodinâmica das FC	2
1.1.2 Tipos e Princípio de Operação das FC	7
1.2 HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL PARA AS FC	8
1.2.1 Tecnologias de Produção de Hidrogênio	10
1.2.2 Eletrólise da Água	12
1.2.3 Reforma do Gás Natural e Outros Hidrocarbonetos	12
1.2.4 Oxidação Parcial de Hidrocarbonetos Pesados	13
1.2.5 Reforma Auto-Térmica	14

1.2.6	Produção Foto-Biológica -----	14
1.2.7	Produção a Partir da Pirólise Rápida de Biomassa-----	15
1.2.8	Produção a Partir da Gaseificação de Biomassa-----	16
1.2.9	Produção a Partir da Reforma de Bio-etanol-----	17
1.3	LIMITAÇÕES NO USO DOS COMBUSTÍVEIS NAS FC -----	18
1.4	ESTADO DA ARTE DAS TECNOLOGIAS DE SOFC -----	20
1.4.1	Células SOFC de Geometria Plana e Tubular-----	21
1.4.2	Desvantagens da Geometria Tubular-----	22
1.4.3	Desvantagens da Geometria Plana-----	22
1.4.4	Combinação das Configurações Tubular e Plana-----	23
1.4.5	Características dos Eletrólitos-----	24
1.4.6	Eletrodo de Redução ou Catodo -----	25
1.4.7	Eletrodo de Oxidação ou Anodo-----	25
1.4.8	Interconexão Entre os Eletrodos -----	26
1.5	ESTADO DA ARTE DA MODELAGEM MATEMÁTICA PARA CÉLULAS DE OXIDO SÓLIDO-SOFC -----	27
1.5.1	Modelos Matemáticos de SOFC -----	28
1.5.2	Modelos Tridimensionais -----	28
1.5.3	Modelos Bidimensionais-----	31
1.5.4	Modelos Unidimensionais -----	33
1.5.5	Modelos Zero-Dimensionais -----	34
1.6	Conteúdo -----	37
<b>CAPÍTULO 2</b> -----		<b>38</b>
<b>MONTAGEM DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE OXIDO SÓLIDO-SOFC DE 5 KW</b> -----		<b>38</b>
2.1	CARACTERÍSTICAS DO EQUIPAMENTO-----	38
2.2	INSTALAÇÕES DA SOFC E EQUIPAMENTOS AUXILIARES NOS LABORATORIOS DO NEST - UNIFEI-----	39
2.2.1	Sistema de Fornecimento de Combustível -----	40
2.2.2	Sistema de Purga e Fornecimento de NHMix-----	41
2.2.3	Sistema de Fornecimento e Pré-aquecimento de Ar -----	43
2.2.4	Sistema de Fornecimento de Vapor -----	44
2.2.5	Conexões Elétricas-----	45

2.2.6 Dutos de Exaustão e Ventilação.....	46
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>47</b>
<b>EQUACIONAMENTO E METODOLOGIA</b> .....	<b>47</b>
3.1 PRINCIPAIS UNIDADES DE OPERAÇÃO OU SISTEMAS.....	47
3.1.1 Pré-aquecedor de Ar .....	47
3.1.2 Câmara de Combustão .....	48
3.1.3 Sistema SOFC .....	48
3.1.4 Misturador e Pré-aquecedor de Combustível .....	49
3.1.5 Pré-reformador .....	49
3.1.6 Divisor ou Separador .....	50
3.2 ASPECTOS GERAIS DO MODELO MATEMÁTICO .....	50
3.2.1 Considerações da Modelagem Matemática .....	51
3.3 DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES PARA CADA SISTEMA .....	52
3.4 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM DO SISTEMA PRÉ-REFORMADOR DE COMBUSTÍVEL.....	52
3.4.1 Composição Molar do Combustível Primário (Gás Natural) .....	53
3.4.2 Modelo Cinético Para a Reação de Reforma do Metano (CH <sub>4</sub> ).....	53
3.4.3 Estequiometria Para as Reações dos Hidrocarbonetos (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> e C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ).....	54
3.4.4 Vazões Molares das Espécies Químicas Prévios à Reação de Shift .....	55
3.4.5 Modelo de Equilíbrio Químico Para a Reação de Shift .....	56
3.4.6 Vazões Molares das Espécies Químicas Após Reação de Shift.....	56
3.5 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA SOFC.....	57
3.5.1 Modelo Eletroquímico do Sistema SOFC .....	58
3.5.2 Perdas por Resistência Ôhmica .....	59
3.5.3 Perdas de Polarização por Ativação .....	59
3.5.4 Perdas de Polarização por Difusão ou Concentração .....	59
3.5.5 Equações Para as Resistências Elétricas e Iônicas .....	60
3.5.6 Cálculos das Perdas Ôhmicas: $\eta_{ohm}$ .....	60
3.5.7 Cálculos das Perdas por Ativação: $\eta_{act}$ .....	61
3.5.8 Cálculo das Perdas por Difusão: $\eta_{dif}$ .....	62

3.5.9 Equações Para a Concentração dos Reagentes no Meio Gasoso e a Superfície do Anodo. ....	63
3.5.10 Equações Para a Concentração dos Reagentes no Meio Poroso e a Superfície do Anodo. ....	64
3.5.11 Equações Para a Concentração dos Reagentes no Meio Gasoso e na Superfície do Catodo. ....	66
3.5.12 Equações Para a Concentração dos Reagentes no Meio Poroso e na Superfície do Catodo. ....	67
3.5.13 Balanço Molar nas Seções Axiais.....	68
3.5.14 Balanço Molar na Seção Axial (i+1).....	68
3.6 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM TÉRMICA DO SISTEMA SOFC.....	69
3.6.1 Balanço de Energia no Tubo de Injeção de Ar Pré-aquecido.....	70
3.6.2 Balanço de Energia Para a Região de Redução de Ar no Catodo.....	71
3.6.3 Balanço de Energia na Estrutura Sólida (anodo- eletrólito- catodo).....	72
3.6.4 Balanço de Energia Para a Oxidação do Combustível no Anodo.....	72
3.7 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM DO SISTEMA DIVISOR DE COMBUSTÍVEL .....	73
3.7.1 Vazões Molares na Entrada do Divisor de Combustível .....	74
3.7.2 Balanço Molar no Divisor de Combustível .....	75
3.8 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM DO SISTEMA PRÉ-AQUECEDOR DE COMBUSTÍVEL .....	76
3.8.1 Balanço de Energia no Pré-aquecedor de Combustível.....	76
3.9 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM TERMICA NO SISTEMA CÂMARA DE COMBUSTÃO .....	78
3.9.1 Vazão Molar de Ar Estequiométrico Para as Reações de Combustão.....	79
3.9.2 Vazão molar dos produtos gasosos na câmara de combustão .....	79
3.9.3 Balanço Estequiométrico na Reação de Combustão (CH <sub>4</sub> , CO, H <sub>2</sub> ).....	80
3.9.4 Balanço Energético na Câmara de Combustão .....	81
3.9.5 Cálculo da Energia Térmica Contida nos Reagentes (QS1) .....	82
3.9.6 Cálculo do Calor Liberado Pela Reação a (Q <sub>rx</sub> T=298 K) .....	83
3.9.7 Cálculo da Energia Térmica nos Produtos (QS2) .....	83
3.10 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM DO SISTEMA PRÉ-AQUECEDOR DE AR .....	84

3.10.1 Balanço de Energia no Pré-aquecedor de Ar -----	84
3.11 DESCRIÇÃO DA LÓGICA DO MODELO EM MATLAB. -----	85
3.11.1 Sistema Pré-reformador-----	85
3.11.2 Sistema Eletroquímico da SOFC: -----	88
3.11.3 Sistema Térmico da SOFC -----	88
3.11.4 Sistema Divisor -----	89
3.11.5 Sistema Pré-aquecedor de Combustível-----	89
3.11.6 Sistema Câmara de Combustão-----	89
3.11.7 Sistema Pré-aquecedor de Ar -----	90
<b>CAPÍTULO 4</b> _____	<b>91</b>
4.1 RESULTADOS DA SOFC PARA CARGA CONSTANTE-----	91
4.2 RESULTADOS DA SOFC COM CARGA VARIÁVEL -----	99
<b>CAPÍTULO 5</b> _____	<b>115</b>
<b>VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO E CONCLUSÕES</b> _____	<b>115</b>
5.1 VALIDAÇÃO DO MODELO SOFC PARA CARGA CONSTANTE-----	115
5.2 VALIDAÇÃO DO MODELO SOFC COM CARGA VARIÁVEL -----	124
5.3 VALIDAÇÃO DO MODELO COM DADOS DE OPERAÇÃO DA SOFC 5 kW --	129
5.3.1 Comparação do Modelo SOFC com a Literatura-----	129
5.3.2 Comparação dos Resultados do Modelo SOFC com Dados do Fabricante-----	132
5.4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS -----	134
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> _____	<b>137</b>
<b>APÊNDICE A</b> _____	<b>145</b>
<b>DISTRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS EM UMA CÉLULA TUBULAR SOFC INDIVIDUAL</b> _____	<b>145</b>
A.1 Simulação da sofc 5 kw em função da posição axial e regime permanente -----	145
A.2 Simulação da sofc 5 kw em função da temperatura e regime permanente -----	146
A.3 Principais entradas e saídas dos sistemas para a operação da sofc de 5 kw em regime permanente-----	147
<b>APÊNDICE B</b> _____	<b>150</b>
<b>INTERFASE GRÁFICA PARA O USUÁRIO DO MODELO MATEMÁTICO SOFC- 5KW EM MATLAB</b> _____	<b>150</b>
<b>APÊNDICE C</b> _____	<b>151</b>

<b>DISTRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS DA SOFC PARA DIFERENTES CARGAS</b> _____	<b>151</b>
C.1 Simulação da sofc a diferentes coeficientes de utilização de combustível -----	151
C.2 Simulação da sofc a diferentes coeficientes de utilização de ar -----	152
<b>APÊNDICE D</b> _____	<b>153</b>
<b>LISTAGEM DE PARÂMETROS MODELO SOFC 5 KW</b> _____	<b>153</b>
<b>APÊNDICE E</b> _____	<b>156</b>
<b>CÓDIGO DO PROGRAMA MODELO MATEMÁTICO SOFC - 5 KW</b> _____	<b>156</b>

## Lista de Figuras

Figura 1 – Níveis de eficiência das diferentes tecnologias de geração de eletricidade -----	23
Figura 2 – Transformação da energia química em elétrica, formas de conversão. -----	26
Figura 3 – Elementos principais das FC e íons transportados -----	29
Figura 4 – Principais fontes de energia na produção mundial de hidrogênio -----	32
Figura 5 – Principais formas de produção de hidrogênio -----	33
Figura 6 – Principais tipos de configurações das SOFC-----	42
Figura 7 – Comparação tubular HPD SOFCs -----	44
Figura 8 – Comparação de desempenho Tubular versus HPD -----	45
Figura 9 – Interconexão entre SOFC tubulares e Vazões de ar e combustível -----	47
Figura 10 – Estrutura de interconexão entre células simples usadas pela S.Westinhouse-----	50
Figura 11 – Comparação entre os resultados obtidos por Bessette -----	51
Figura 12 – Comportamento da temperatura na área ativa da SOFC plana -----	51
Figura 13 – Possíveis seções para a representação de uma célula plana em 2D -----	53
Figura 14 – Perfil de temperatura obtido por Iwata, com o modelo bidimensional -----	53
Figura 15 – Resultados obtidos por Bove, na comparação dos modelos zero-dimensional ----	54
Figura 16 – Esquema utilizado por Campanari, no sistema integrado SOFC-MTG.-----	56
Figura 17 – Dados de eficiência versus potência de obtidos por Campanari-----	56
Figura 18 – SOFC de 5 kW fornecida pela FC Technologies. -----	58
Figura 19 – Sistema de fornecimento de combustível -----	60
Figura 20 – Sistema de válvulas redutoras de pressão para fornecimento de combustível-----	61
Figura 21 – Esquema de fornecimento da mistura $N_2 - H_2$ -----	62
Figura 22 – Área da instalação para fornecimento de NHMix -----	62
Figura 23 – Sistema de fornecimento de ar -----	63
Figura 24 – Sistema de distribuição do ar -----	64
Figura 25 – Sistema auxiliar de geração de vapor para partida da SOFC-----	65
Figura 26 – Sistemas elétricos instalados-----	66
Figura 27 – Sistemas de ventilação e exaustão -----	66
Figura 28 – Diagrama em sistemas do sistema SOFC 5 kW -----	68
Figura 29 – Esquema de Vazões de energia nos diferentes volumes axiais -----	89
Figura 30 – Esquema geral da célula a combustível e câmara de combustão -----	97

Figura 31 – Esquema do balanço energético na câmara de combustão -----	99
Figura 32 – Algoritmo para solução do modelo matemático -----	104
Figura 33 – Fração molar dos gases na célula a combustível SOFC -----	109
Figura 34 – Distribuição da densidade de corrente na SOFC-5kW-----	110
Figura 35 – Perfil de temperaturas na célula a combustível SOFC-----	111
Figura 36 – Distribuição superficial da temperatura na célula a combustível SOFC -----	112
Figura 37 – Distribuição das perdas de potencial Ôhmica na SOFC -----	112
Figura 38 – Distribuição das perdas de potencial por ativação no anodo da SOFC -----	113
Figura 39 – Distribuição das perdas de potencial por ativação no catodo da SOFC -----	114
Figura 40 – Distribuição das perdas de potencial por difusão no anodo da SOFC -----	115
Figura 41 – Distribuição das perdas de potencial por difusão no catodo da SOFC -----	115
Figura 42 – Distribuição do potencial de Nernst na célula SOFC -----	116
Figura 43 – Potencial da célula a combustível SOFC -----	117
Figura 44 – Potência da célula a combustível SOFC-----	118
Figura 45 – Temperatura de operação da célula a combustível SOFC -----	118
Figura 46 – Potencial de Ôhm na célula a combustível SOFC -----	119
Figura 47 – Consumo de ar na célula SOFC para diferentes fatores de utilização de ar -----	120
Figura 48 – Eficiência da célula SOFC para diferentes fatores de utilização de ar -----	121
Figura 49 – Eficiência da célula SOFC em função da potência gerada-----	121
Figura 50 – Potencial de difusão nos eletrodos da célula SOFC -----	122
Figura 51 – Potencial de ativação nos eletrodos da célula SOFC-----	123
Figura 52 – Potencial da célula a SOFC a diferentes $U_f$ -----	124
Figura 53 – Potência da célula a combustível SOFC a diferentes $U_f$ -----	125
Figura 54 – Temperatura de exaustão da célula a combustível SOFC a diferentes $U_f$ -----	125
Figura 55 – Potencial de Ôhm na célula a combustível SOFC a diferentes $U_f$ -----	126
Figura 56 – Utilização de ar na célula SOFC a diferentes $U_f$ -----	127
Figura 57 – Eficiência da célula SOFC a diferentes $U_f$ -----	127
Figura 58 – Potencial de ativação nos eletrodos da célula SOFC a diferentes $U_f$ -----	128
Figura 59 – Potencial de difusão nos eletrodos da célula SOFC a diferentes $U_f$ -----	129
Figura 60 – Fração molar dos gases na SOFC operando a 120,7 kW-----	132
Figura 61 – Fração molar dos gases na SOFC (Campanari, 2004) -----	132
Figura 62 – Distribuição de temperaturas na SOFC a 120,7 kW-----	133
Figura 63 – Distribuição de temperaturas na célula a combustíve (Campanari, 2004) -----	134

Figura 64 – Distribuição de densidade de corrente na SOFC a 120,7 kW -----	134
Figura 65 – Distribuição do potencial de Nernst na SOFC a 120,7 kW -----	135
Figura 66 – Distribuição do potencial de Nernst e densidade de corrente -----	135
Figura 67 – Distribuição do potencial de Ôhm na SOFC a 120,7 kW -----	136
Figura 68 – Distribuição do potencial de Ativação na SOFC a 120,7 kW -----	137
Distribuição o potencial de Ôhm e potencial de ativação na SOFC (Campanari, 2004) -----	137
Figura 70 – Distribuição do potencial de difusão na célula a combustível SOFC -----	138
Figura 71 – Distribuição do potencial de difusão na SOFC (Campanari,2004)-----	138
Figura 72 – Perfil da eficiência célula a combustível SOFC com carga variável-----	139
Figura 73 – Eficiência da célula SOFC tubular para diferentes fatores $U_f$ -----	140
Figura 74 – Potencial da célula a combustível SOFC a diferentes $U_f$ -----	140
Figura 75 – Potencial da célula a combustível SOFC tubular (Colpan, 2007)-----	141
Figura 76 – Densidade de potência da célula a combustível SOFC a diferentes $U_f$ -----	142
Figura 77 – Densidade de potência da célula a combustível SOFC (Bove, 2005)-----	142
Figura 78 – Perfil das perdas de potencial em função da posição axial da célula -----	159
Figura 79 – Perfil das perdas de potencial em função da temperatura axial da célula -----	160
Figura 80 – Interfase gráfica para o usuário no ambiente de Matlab -----	164
Figura 81 – Perfil das variáveis de operação para diferentes $U_f$ -----	165
Figura 82 – Perfil das variáveis de operação para diferentes $U_a$ -----	166

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Comparação das emissões das principais tecnologias de geração elétrica-----	24
Tabela 2 - Poder calorífico, trabalho máximo obtível e eficiência ideal da combustão-----	26
Tabela 3 - Energia livre de gibbs para a oxidação do H <sub>2</sub> a diferentes temperaturas -----	28
Tabela 4 - Características principais das FC's (Adaptado de Hoogers, 2002) -----	30
Tabela 5 - Comparação do PCS de diferentes combustíveis-----	31
Tabela 6 - Composição típica do produto usado as três técnicas de reforma-----	36
Tabela 7 - Custo médio para vários tipos de combustíveis em US/MJ (Xenergy,2002) -----	40
Tabela 8 - Efeito de algumas espécies gasosas na operação das FCs (adaptado de Dayton----	41
Tabela 9 - Principais características do sistema SOFC alpha de 5 kW-----	59
Tabela 10 - Composição molar do gás natural (GASMIG, 2006) -----	73
Tabela 11 - Descrição das principais variáveis do sistema reformador -----	77
Tabela 12 - Descrição das principais variáveis do sistema eletroquímico SOFC-----	88
Tabela 13 - Descrição das principais variáveis do sistema térmico da SOFC-----	92
Tabela 14 - Descrição das principais variáveis do sistema divisor de combustível -----	94
Tabela 15 - Descrição das principais variáveis do sistema pré-aquecedor de combustível ----	96
Tabela 16 - Capacidade calorífica molar media e entalpias de formação-----	100
Tabela 17 - Descrição das principais variáveis do sistema da câmara de combustão-----	101
Tabela 18 - Descrição das principais variáveis do sistema pré-aquecedor de ar-----	103
Tabela 19 - Comparação das principais variáveis obtidas pelo modelo e na literatura -----	131
Tabela 20 - Comparação do erro relativo do modelo matemático com a literatura -----	131
Tabela 21 - Fração molar do combustível utilizado para a comparação do modelo-----	143
Tabela 22 - Comparação dos gases de pré-reforma catalítica obtidos no presente modelo --	144
Tabela 23 - Comparação dos gases de recirculação anódica obtidos no presente modelo ---	144
Tabela 24 - Comparação dos gases de exaustão obtidos no presente modelo SOFC -----	145
Tabela 25 - Comparação de algumas variáveis de operação obtidas pelo presente modelo -	145
Tabela 26 - Comparação de algumas variáveis de operação obtidas pelo presente modelo -	147

## Simbologia

$A_{and}$	Área do anodo	$m^2$
$A_{cat}$	Área do catodo	$m^2$
$A_{ac}$	Área ativa do catalisador na célula unitária	$m^2$
$A_i$	Área de Vazão lateral	$m^2$
$A_T$	Área lateral do tubo de injeção de ar	$m^2$
$A_{SF}$	Área de fluxo de calor do lado do anodo (combustível)	$m^2$
$A_{SC}$	Área de fluxo de calor do lado do catodo (ar)	$m^2$
$A_S$	Área de fluxo de calor condutivo	$m^2$
$\bar{C}_{P(i)}$	Calor específico molar a pressão constante das espécies (i)	$\text{kJ/kmol-K}$
$\bar{C}_{P(ar)}$	Calor específico molar a pressão constante do ar	$\text{kJ/kmol-K}$
$dA_{cat}$	Elemento diferencial de área do catodo	$m^2$
$dA_{and}$	Elemento diferencial de área do anodo	$m^2$
$D_{H_2,i}$	Coefficiente de difusão de $H_2$ nos outros componentes	$m^2/s$
$D_{H_2,m}$	Coefficiente de difusão de $H_2$ na mistura gasosa	$m^2/s$
$D_{O_2,N_2}$	Coefficiente de difusão de oxigênio no nitrogênio	$m^2/s$
$D_{H_2,p}$	Difusividade no meio poroso do $H_2$	$m^2/s$

$D_{O_2,P}$	Difusividade no meio poroso do $O_2$	$m^2/s$
$E_a$	Energia de ativação	$kJ/mol$
$E_{act,anod}$	Energia de ativação do anodo	$kJ/kmol$
$E_{act,cat}$	Energia de ativação do catodo	$kJ/kmol$
$E^0$	Voltagem ideal para a oxidação de $H_2$ à pressão ambiente	$V$
$E_{OC(T1,P1)}$	Tensão em circuito aberto	$V$
$F$	Constante de Faraday, 96487	$C/mol$
$h_i$	Entalpia especifica das espécies (i) no combustível recirculado	$kJ/ kmol$
$h_{i(P)}$	Entalpia especifica dos produtos na combustão	$kJ/ kmol$
$h_{reag(T0,P0)}$	Entalpia especifica dos reagentes a condições de referência	$kJ/kmol$
$h_{prod(T0,P0)}$	Entalpia especifica dos produtos a condições de referência	$kJ/kmol$
$i_{0and}$	Densidade de corrente de troca no anodo	$A$
$i_{0cat}$	Densidade de corrente de troca no catodo	$A$
$K_T$	Coeficiente de transferência de calor por convecção global	$W/m^2-K$
$K_{SC}$	Coeficiente de transferência de calor por convecção estrutura sólido-catodo.	$W/m^2-K$
$K_{SF}$	Coeficiente de transferência de calor por convecção estrutura sólida-combustível	$W/m^2-K$
$K_S$	Condutividade térmica media da estrutura sólida	$W/m-K$
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio da reação de Shift	-
$K_r$	Fator pré-exponencial da cinética química para a reação de reforma de $CH_4$	-
$L_{and}$	Trajectoria do anodo no meio poroso	$m$
$L_{cat}$	Trajectoria do catodo no meio poroso	$m$
$L_{bc}$	Trajectoria desde a mistura gasosa do ar até a superfície do catodo	$m$
$L_{ab}$	Trajectoria desde a mistura gasosa do combustível até a superfície do anodo.	$m$

$\dot{m}_{ar}$	Vazão molar de ar injetado na célula	mol/s
$M_i$	Massa molecular do componente i	kg/kmol
$M_{H_2}$	Massa molecular do componente H <sub>2</sub>	kg/kmol
$M_{N_2}$	Massa molecular do nitrogênio	kg/kmol
$M_{O_2}$	Massa molecular do oxigênio	kg/kmol
$n$	Número de elétrons liberados na reação eletroquímica	
$\dot{n}_{H_2}^{rqx}$	Vazão molar de hidrogênio que se oxida no anodo	mol/s
$\dot{n}_{O_2}^{rqx}$	Vazão molar de oxigênio que se reduz no catodo	mol/s
$\dot{n}_{H_2O}^{prod}$	Vazão molar de água produzida no anodo	mol/s
$\dot{n}_a$	Vazão molar de água para a recirculação	mol/s
$\dot{n}_{Tot,C}$	Vazão molar de carbono total contido no combustível	mol/s
$\dot{n}_{x(i)}$	Vazão molar das espécies inicialmente presentes no combustível	mol/s
$\dot{n}_{x(f)}$	Vazão molar das espécies (x), antes da reação de Shift	mol/s
$\dot{n}_{x(f)}^R$	Vazão molar das espécies (x), depois da reação de Shift	mol/s
$\dot{n}_{CH_4}^{rqx}$	Vazão molar de metano reformado	mol/s
$NH_2$	Numero de mols de hidrogênio oxidados	mol/s
$P_1$	Pressão de referência	Pa
$P^0$	Pressão de operação	Pa
$P_{cat}$	Pressão no catodo	Pa
$P_T$	Pressão total no sistema	Pa
$P_{amb}$	Pressão ambiente	Pa
$Q_{S1}$	Energia térmica contida nos reagentes	kJ
$Q_{rqx}$	Energia térmica liberada durante a reação de combustão	kJ
$Q_{S2}$	Energia térmica contida nos produtos gasosos da combustão	kJ
$R$	Fração de recirculação do combustível	-

$R_{ohm}$	Resistência equivalente Ôhmica	$\Omega$
$R_{int}$	Resistência de interconexão	$\Omega$
$R_{ele}$	Resistência do eletrólito	$\Omega$
$R_{cat}$	Resistência do catodo	$\Omega$
$R_{and}$	Resistência do anodo	$\Omega$
$R_i$	Resistência total	$\Omega$
$R_g$	Constante universal dos gases 8,314	J/mol-K
$r_{por}$	Raio do poro	m
$r_{CH_4}$	Densidade de Vazão molar para o metano	mol/m <sup>2</sup> -s
$S_{reag}(T_o, P_o)$	Entropia dos reagentes a condições de referência	kJ/kmol-K
$S_{prod}(T_o, P_o)$	Entropia dos produtos a condições de referência	kJ/kmol-K
$T$	Temperatura de operação	K
$T_{i(ar)}$	Temperatura do ar injetado na célula	K
$T_2$	Temperatura dos reagentes (combustível e ar)	K
$T_a$	Temperatura ambiente	K
$T_o$	Temperatura do combustível inicial	K
$T_f$	Temperatura do combustível	K
$T_s$	Temperatura na superfície (Anodo-Eletrólito-Catodo)	K
$T_c$	Temperatura do ar no catodo	K
$V_{cel}$	Tensão de operação ou potencial da célula	V
$V_{Nern}$	Potencial de Nernst	V
$W_{max}$	Trabalho máximo extraível	W
$W_{ele}$	Potência elétrica gerada pelo fluxo de corrente	W
$X_i$	Fração molar do componente (i)	-
$X_i^b$	Fração molar da espécie (i) na Vazão mássica (b)	-

$X_{H_2}^b$	Fração molar de H <sub>2</sub> na Vazão mássico da mistura de gases	-
$X_{O_2}^b$	Fração molar de O <sub>2</sub> na Vazão mássico da mistura de gases.	-
$X_{H_2O}^b$	Fração molar de H <sub>2</sub> O na Vazão mássico da mistura de gases	-
$X_{H_2}^1$	Fração molar de H <sub>2</sub> na superfície do anodo	m <sup>2</sup> /s
$X_{O_2}^1$	Fração molar de oxigênio na superfície do catodo	-
$X_{H_2O}^1$	Fração molar de H <sub>2</sub> O na superfície do anodo	m <sup>2</sup> /s
$X_{H_2}^r$	Fração molar de H <sub>2</sub> no interior do meio poroso.	-
$X_{O_2}^r$	Fração molar de O <sub>2</sub> no interior do meio poroso.	-
$X_{H_2O}^r$	Fração molar de H <sub>2</sub> O no interior do meio poroso.	-
$\alpha$	Coefficiente empírico	-
$\alpha_i$	Vazões molares das espécies (i)	mol/s
$\beta$	Coefficiente empírico	-
$\gamma_{and}$	Fator pré-exponencial para o anodo	-
$\gamma_{cat}$	Fator pré-exponencial para o catodo	-
$\Delta L$	Comprimento diferencial na direção axial da célula tubular	m
$\Delta G_{(T,P^0)}$	Energia livre de Gibbs da reação que acontece na FC à P <sup>0</sup> e T	kJ/mol
$\delta_i$	Largura do eletrodo	m
$\mathcal{E}_{cat}$	Porosidade no catodo	%
$\mathcal{E}_{and}$	Porosidade no anodo	%
$\eta_C$	Eficiência de Carnot	-
$\eta_{ohm}$	Polarização por Resistência Ôhmica	V
$\eta_{act}$	Polarização por Ativação	V
$\eta_{dif}$	Polarização por Difusão	V
$\Pi_i$	Produto da fração de reagentes e produtos	-
$\rho_i$	Resistividade específica	Ω-m

$\tau_{and}$	Tortuosidade no anodo	%
$\tau_{cat}$	Tortuosidade no catodo	%
$\nu_i$	Coefficientes estequiométricos das espécies na reação	-
$\nu_i'$	Volume atômico do componente i	cm <sup>3</sup> /mol
$\nu_{H_2}'$	Volume atômico do componente H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> /mol
$\nu_{O_2}'$	Volume atômico do componente oxigênio	cm <sup>3</sup> /mol
$\nu_{N_2}'$	Volume atômico do componente nitrogênio	cm <sup>3</sup> /mol

## OBJETIVOS

### Objetivo Principal:

Desenvolvimento de um modelo matemático para uma Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) de configuração tubular.

### Objetivos Secundários:

- Realizar uma revisão bibliográfica do estado da arte das tecnologias SOFC e dos modelos matemáticos para estes sistemas.
- Modelar matematicamente uma SOFC de configuração tubular com reforma interna indireta de combustível e recirculação anódica de combustível, no ambiente computacional de Matlab.
- Levantar os dados e condições de operação em regime permanente da SOFC a partir de dados da literatura, como também do fabricante da SOFC de 5 kW.
- Comparar os resultados obtidos tanto na literatura quanto os fornecidos por um fabricante de SOFC de 5 kW com os obtidos pelo modelo matemático.

## Capítulo 1

# INTRODUÇÃO

## 1.1 ESTADO DA ARTE DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível (FC), de maneira geral, são constituídas por um reator eletroquímico que, devido a seu princípio de funcionamento baseado na conversão direta de energia química em eletricidade, consegue produzir eletricidade com eficiências muito maiores que outros sistemas convencionais de geração de eletricidade e, com níveis de emissões muito baixos, como se pode observar na Figura 1 e na Tabela 1 respectivamente.

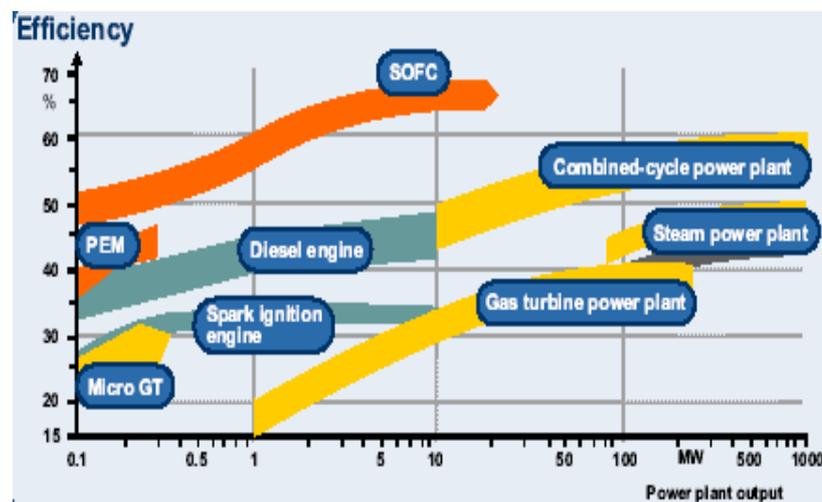


Figura 1 – Relação entre os níveis de eficiência das diferentes tecnologias de geração de eletricidade e as faixas de potência de aplicação (Hassmann, 2000).

Uma explicação termodinâmica desta alta eficiência é o fato das células a combustível estarem sujeitas a menos geração de entropia se comparadas com as tecnologias convencionais de geração de energia a partir de combustíveis fósseis.

### 1.1.1 Abordagem Termodinâmica das FC

As células a combustível convertem a energia química armazenada num combustível diretamente em energia elétrica, enquanto outras tecnologias, como as mostradas na Figura 1, precisam de varias etapas de conversão antes de obter eletricidade, Figura 2. São estas etapas: 1) conversão da energia química do combustível em energia térmica, seguida da conversão em energia mecânica e posteriormente desta em energia elétrica, tendo a influência das irreversibilidades associadas aos diferentes equipamentos necessários para realizar a conversão energética e às limitações próprias dos materiais existentes utilizados em cada etapa do processo (Blomen, Mugerwa, 1993).

Tabela 1 - Comparação das emissões das principais tecnologias de geração de eletricidade (Weston, 2002).

	MCI		Células Combustíveis		Micro turbina	TG Pequena	TG Grande	Ciclo Combinado TG	Média Caldeira Carvão (1998)	Média Comb. Fósseis (1998)
	Gás	Diesel	SOFC	MCFC						
Eficiência (%)	36	38	42	37	25	27	37	51	33	33
Potência (kW)	1000	1000	25	200	25	4,600	70,140	500,000	300,000	300,000
NO <sub>x</sub> Kg/MWh	0,99	2,13	0,0045	0,01	0,19	0,68	0,26	0,02	2,26	2,26
SO <sub>2</sub> Kg/MWh	0,0027	0,20	0,0022	0,0027	0,0036	0,0036	0,0031	0,0018	6,07	5,26
PM-10 Kg/MWh	0,01	0,35	–	–	0,04	0,03	0,03	0,018	0,13	0,12
CO <sub>2</sub> Kg/MWh	0,5	0,64	0,43	0,48	0,72	0,67	0,82	0,35	0,95	0,92

Sendo que a temperatura adiabática de chama obtida na combustão do metano é de aproximadamente 3700 K, enquanto a do hidrogênio está acima dos 4000 K, com os materiais existentes é impossível transferir todo o calor gerado na reação de combustão ao fluido de trabalho de um ciclo Rankine ou Stirling e conseqüentemente às suas partes móveis. Os gases devem ser diluídos e esfriados antes da transferência de calor. De igual modo no ciclo

Brayton, Diesel ou Otto é necessário esfriar os gases de combustão antes destes de entrarem em contato com as partes móveis dos acionadores. Isto representa perdas significativas no valor da Eficiência ideal de Carnot.

Para um sistema que utiliza hidrogênio e oxigênio na combustão, baseado no poder calorífico superior (PCS) e uma temperatura de rejeição de calor de 298 K e assumindo que a fonte de calor é a chama da combustão de hidrogênio e oxigênio a 1 bar de pressão, a eficiência ideal de primeira lei é 82,9 %, ver equação 1. Na equação 2 o termo  $T_a(S_{reag} - S_{prod})$  inclui a variação de entropia entre reagentes e produtos a temperatura e pressão de referência e é geralmente (mas nem sempre) positivo. Deste modo pode-se concluir que o trabalho extraível de uma reação química é inferior ao poder calorífico da própria reação (Bejan, 1988; Wark, 1995).

Em condições reais um ciclo Rankine, por exemplo, está limitado pela resistência mecânica dos materiais usados nos elementos que operam nas partes mais quentes na caldeira e turbina a vapor, a uma temperatura máxima de operação de 923 K. O calor rejeitado está na faixa dos 313 K, o que dá uma eficiência de teórica de Carnot de 66 %, equação 1. Por outro lado o processo de transferência de calor também não é um processo reversível e requer gradientes de temperatura. Além disso, outras perdas como, o atrito, limitam a eficiência prática do ciclo Rankine a menos de dois terços da eficiência teórica de Carnot que pode chegar ao máximo de 40 %.

$$\eta_C = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad (1)$$

$$W_{\max} = h_{reag(T_a, P_a)} - h_{prod(T_a, P_a)} - T_a \cdot (S_{reag(T_a, P_a)} - S_{prod(T_a, P_a)}) \quad (2)$$

Onde:

$W_{\max}$	Trabalho máximo extraível	W
$h_{reag(T_o, P_o)}$	Entalpia dos reagentes a condições de referência	kJ/kmol
$h_{prod(T_o, P_o)}$	Entalpia dos produtos a condições de referência	kJ/kmol
$S_{reag(T_o, P_o)}$	Entropia dos reagentes a condições de referência	kJ/kmol-K
$S_{prod(T_o, P_o)}$	Entropia dos produtos a condições de referência	kJ/kmol-K
$T_a$	Temperatura do ambiente ou de referência	K
$\eta_C$	Eficiência de Carnot	-

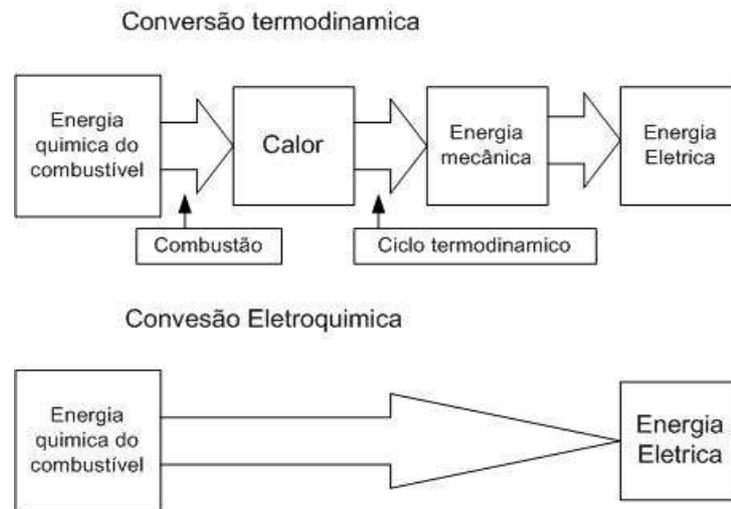


Figura 2 – Transformação da energia química em elétrica, formas de conversão.

Similarmente às máquinas térmicas, as células a combustível não conseguem usar todo o trabalho extraível do combustível ( $W_{\max}$ ) ou energia livre de Gibbs, devido às irreversibilidades inevitáveis. Mas, estas perdas são menores se comparadas com as máquinas térmicas. Pode-se fazer uma relação análoga entre a potência elétrica possível de gerar por uma célula a combustível e o PCS para a oxidação do hidrogênio. Por outro lado a Tabela 2 mostra algumas eficiências ideais de combustão, onde o hidrogênio e o metano apresentam as menores eficiências devido às grandes mudanças de entropia, o que acaba reduzindo o trabalho máximo extraível.

Tabela 2 - Poder calorífico superior (PCS), poder calorífico inferior (PCI), trabalho máximo obtenível ( $W_{\max}$ ) e eficiência ideal da combustão para alguns combustíveis a 298 K e 1 bar de pressão (Bejan, 1988; Wark, 1995).

Reação	PCS (kJ/mol)	PCI (kJ/mol)	$W_{\max}$ (kJ/mol)	$\eta = W_{\max} / \text{PCS}$
Hidrogênio $H_2$	285,9	241,8	237,2	82,9
Metano $CH_4$	890,4	802,3	818	91,87
Propano $C_3H_8$	2220	2044	2108,4	94,96
Metanol $CH_3OH$	726,6	638,5	702,5	96,68
Carbono C	393,5	--	394,4	1,002

Utilizando a lei de Ôhm e de Faraday, a potência elétrica real gerada por uma célula a combustível unitária é:

$$W_{FC} = V_{cel} \cdot I_{cel} = V_{cel} \cdot (n \cdot F \cdot NH_2)_{cel} \quad (3)$$

Onde:

$n$	Número de elétrons liberados na reação	-
$F$	Constante de Faraday 96485	C/mol
$NH_2$	Numero de mols de hidrogênio oxidados	mol/s
$V_{cel}$	Tensão de operação ou potencial da célula	V

Assumindo uma tensão de operação de 0,7 volts, a eficiência de uma célula a combustível operando a 1173 K seria:

$$\eta_{FC} = \frac{W_{FC}}{PCS_{1173K}} \quad (4)$$

Deste modo tem-se um valor de eficiência real de 53 %. Da equação 4 pode-se deduzir que a potência gerada pela FC depende da tensão que pode ser gerada na mesma. De forma similar às máquinas térmicas, as FC estão sujeitas a irreversibilidades, mas estas se produzem no durante o processo de conversão direta de energia química do combustível em eletricidade e não em processos intermediários da conversão da energia associados à transferência de calor e quantidade de movimento.

A tensão gerada por uma FC é definida pela equação de Nernst que, para gases ideais tem a seguinte forma:

$$E_{OC(T1,P1)} = \frac{\Delta G_{(T,P^0)}}{n \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left[ \frac{\Pi_{Pr oduto}}{\Pi_{Re agente}} \cdot \left( \frac{P_1}{P^0} \right)^{v_i} \right] \quad (5)$$

Onde:

$E_{OC(T1,P1)}$	Tensão em circuito aberto	V
$\Delta G_{(T,P^0)}$	Energia livre de Gibbs da reação que acontece na FC à $P^0$ e T	kJ/mol
$R$	Constante do gás 8,314	kJ/kmol-K
$T$	Temperatura de operação	K

$\Pi_i$	Produto da fração de reagentes e produtos	-
$P_1$	Pressão de referência	Pa
$P^0$	Pressão de operação	Pa
$\nu_i$	Coefficientes estequiométricos das espécies na reação	-

A tensão de circuito aberto é a máxima tensão que pode ser obtida de uma FC em condições reais de operação (quando nenhuma corrente é extraída da FC). Processos eletroquímicos parasitos incrementam as irreversibilidades da FC (Hoogers, 2003). Algumas delas são como produto de:

- Perdas no instrumento na hora de medir esta tensão
- Difusão dos reagentes através do reator
- A presença de contaminantes
- Fluxo de corrente no interior da FC por causa de um isolamento deficiente

Na equação 5 pode-se observar que a tensão produzida pela FC e, conseqüentemente, a eficiência da mesma depende da energia livre de Gibbs  $\Delta G$ , a qual é uma função da temperatura de operação, da concentração de reagentes e produtos e da pressão de operação principalmente. Deste modo, com o aumento da pressão pode-se obter uma maior taxa de reação e finalmente uma maior eficiência. Em contrapartida uma maior temperatura de operação provoca uma redução no valor da  $\Delta G$  e uma menor tensão de operação. Na tabela 3 se apresentam os valores de  $\Delta G$  para a reação eletroquímica de oxidação do hidrogênio, sendo esta uma das reações de oxidação-redução mais comuns nas FCs.

Tabela 3 - Energia livre de Gibbs para a oxidação do  $H_2$  a diferentes temperaturas (Larmine, Dicks, 2002).

Estado da $H_2O$	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	$\Delta G$ (kJ/mol)
Líquido	25	-273,2
Líquido	80	-228,2
Gás	80	-226,1
Gás	100	-225,2
Gás	200	-220,4
Gás	400	-210,3
Gás	600	-199,6
Gás	800	-188,6
Gás	900	-183,3
Gás	1000	-177,4

### 1.1.2 Tipos e Princípio de Operação das FC

As FCs representam uma concepção diferente na geração de eletricidade, que é predominantemente obtida a partir da conversão da energia química em térmica de um combustível em potência. A operação das FCs baseia-se na conversão direta da energia química do combustível em eletricidade. A partir de reações eletroquímicas tem-se uma diferença de potencial, que gera uma corrente elétrica entre dois eletrodos, anodo e catodo, fechando um circuito elétrico entre estes. Simultaneamente ao fluxo de elétrons, entre anodo e catodo, há também um fluxo de íons através de um meio condutor, denominado eletrólito.

Na reação eletroquímica as moléculas dos reagentes envolvidos são quebradas e recombinadas. Os principais reagentes são o hidrogênio como combustível e o oxigênio como agente oxidante. O desenvolvimento das reações de oxidação-redução requer um eletrólito com alta condutividade, como também de um meio químico e térmico apropriado, os quais são estabelecidos através de um catalisador e temperatura de operação adequada.

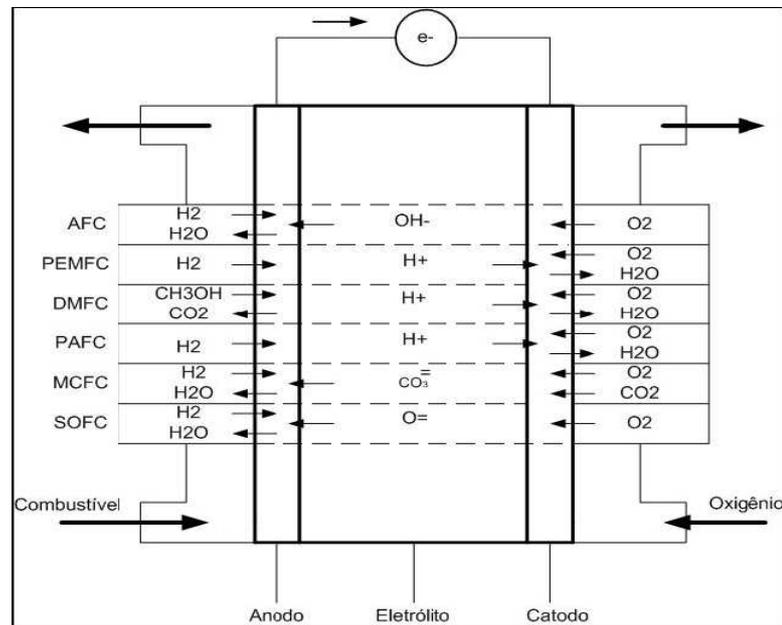


Figura 3 – Elementos principais das FC mostrando os íons transportados através do eletrólito.





O catalisador utilizado e a temperatura de operação variam como o tipo de FC. As equações 6 a 8 mostram as reações que ocorrem na FC (usando  $H_2$  e  $O_2$  como reagentes). A Figura 3 mostra um esquema das partes principais e do princípio de funcionamento da FC. Pode-se observar que, dependendo do tipo de FC, ânions ou cátions são transportados através do eletrólito e a direção de movimentação deles varia. Isto faz com que a água possa ser produzida em um ou outro lado da FC (anodo ou catodo).

Na tabela 4 se mostra um resumo dos principais tipos de FCs, suas características e aplicações respectivas. Onde se pode observar que as FCs apresentam elevadas eficiências de conversão de energia e são consideradas tecnologias limpas, se funcionarem com hidrogênio.

Tabela 4 - Características principais das FC's (Adaptado de Hoogers, 2002).

<b>Tipos<sup>(1)</sup> FC's</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>	<b>T(°C)</b>	<b>Potência (kW)</b>	<b>Tipo de Eletrólito</b>	<b>Aplicação</b>
AFC	50	60-100	10-100	Solução Alcalina de (KOH)	Naves Espaciais
PEMFC	45	80-120	1-1000	Polímero Ácido Fluorosulfonato (Sólido)	Transporte Portátil Estacionaria
PAFC	45	200	100-5000	Ácido Fosfórico $H_3PO_4$ (Líquido)	Geração Estacionaria
MCFC	50	650	100-10000	Carbonato Fundido de Na ou K	Estacionaria
SOFC	50	800-1000	1000-100000	Oxido metálico sólido Zircônio estabilizado com Ytrio YSZ	Estacionaria

<sup>(1)</sup> AFC- Alcalinas PEMFC- de membrana de troca protônico, PAFC-de ácido fosfórico, MCFC-de carbonato fundido, SOFC-de oxido sólido.

## 1.2 HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL PARA AS FC

O hidrogênio é um elemento químico bastante simples em sua estrutura molecular, onde um átomo de hidrogênio está constituído principalmente por um próton e um elétron. Do ponto de vista energético, representa a fonte de toda a energia que recebemos do sol, sendo o

mesmo um gigantesco reator, o qual contém uma mistura gasosa de hidrogênio e hélio, onde finalmente através de um processo de fissão nuclear quatro átomos de hidrogênio combinam-se para formar um átomo de hélio, liberando grandes quantidades de energia por radiação, sendo este tipo de energia a fonte mais abundante na natureza, proporcionando-nos luz e calor.

Por outro lado o gás hidrogênio não existe na sua forma natural na terra, porém encontra-se como um elemento associado a outros (oxigênio, carbono, nitrogênio) formando compostos tais como: água, amônia ou hidrocarbonetos, etc.

Tabela 5 - Comparação do PCS de diferentes combustíveis.

<b>PCS</b> <b>Combustível</b>	<b>Base molar</b> <b>(kJ/mol)</b>	<b>Base mássica</b> <b>MJ/kg</b>	<b>Base volumétrica</b> <b>kJ/litro</b>	<b>Energia produzida. kJ/mol de CO<sub>2</sub> emitido</b>
H <sub>2</sub> (Gás-150bar)	286	142	1,73	0
CH <sub>4</sub> (Gás)	890	55,5	0,04	890
CH <sub>3</sub> OH	638	19,9	15,8	638
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1235	26,8	21,2	618
Glicose (Sólida)	2814	15,6	24,3	469
Gasolina		46,8	34,1	≈600
kerosene		45,9	37,6	≈600
Carvão		27	21	<600

O hidrogênio como combustível, tem a mais alta energia por unidade de massa comparativamente com qualquer combustível, uma vez que o hidrogênio é o elemento mais leve e não tem os pesados átomos do carbono. É por esta razão que o hidrogênio tem sido usado intensamente nos programas espaciais onde o peso é de grande relevância. Especificamente a quantidade de energia liberada durante a reação do hidrogênio é aproximadamente 2,5 vezes o calor de combustão de um hidrocarboneto (gasolina, gasóleo, metano, propano, etc.). Assim, para satisfazer determinado consumo energético, a massa de hidrogênio necessária é apenas aproximadamente um terço da massa de um hidrocarboneto (ver Tabela 5).

Embora existam atualmente poucas infra-estruturas para a produção, transporte e armazenamento de hidrogênio, os principais tipos de células a combustível usam o hidrogênio (ou uma mistura rica neste composto) como o combustível preferido para sua respectiva operação, por causa da sua alta reatividade para a reação eletroquímica no anodo, como

também o fato de produzir vapor de água e calor após a reação de oxidação, o que acaba tornando esta tecnologia energética e ambientalmente favorável.

Frequentemente o hidrogênio é produzido no local de consumo através de reformadores catalíticos ou processadores de combustível, embora algumas vezes é produzido em grandes fábricas, transportado e armazenado para um uso posterior. Por outro lado o hidrogênio deve ser tratado como um vetor de energia (um método de armazenar e transportar energia) do futuro para a substituição dos combustíveis fósseis, devendo este ser produzido a partir de fontes renováveis de energia. (Michael, 2001)

### **1.2.1 Tecnologias de Produção de Hidrogênio**

O hidrogênio é o elemento mais abundante no Universo e o mais leve, sendo também o mais simples da tabela periódica de Mendeleiev. É conhecido desde há centenas de anos como um gás que se obtém quando o ácido sulfúrico diluído é posto em contacto com o ferro, sendo inflamável no ar. Henry Cavendish mostrou que o gás hidrogênio se forma pela ação de ácidos, como o clorídrico ou o ácido sulfúrico, em contacto com metais como zinco e o ferro. Mais tarde Antoine Lavoisier explicou os resultados de Cavendish, e deu ao gás o nome de “hidrogênio”, proveniente do grego “formar-água”.

Na terra não existe o hidrogênio livre, estando sempre associado a outros elementos e para ser obtido “puro” é necessário consumir energia na dissociação de uma fonte primária. Sendo assim, o hidrogênio é uma fonte intermediária, mais do que uma fonte primária de energia. Atualmente quase 96% da produção mundial de hidrogênio deriva do uso de combustíveis fósseis, sendo o gás natural o mais empregado, tal e como se mostra na figura 4.

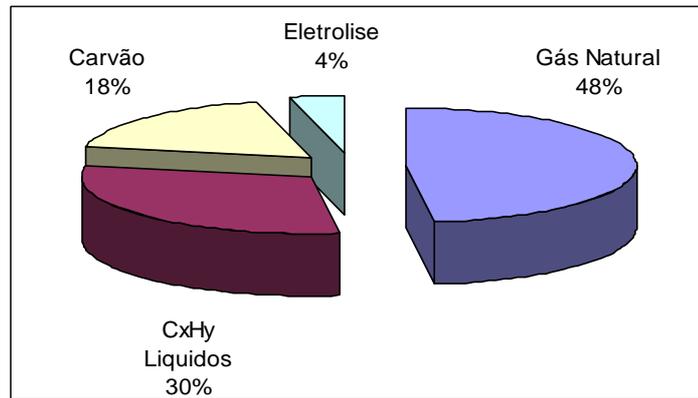


Figura 4 – Principais fontes de energia na produção mundial de hidrogênio (Panorama , 2004).

Assim a escolha do melhor método de produção do hidrogênio depende da quantidade que se deseja produzir e do seu grau de pureza. As principais tecnologias de produção do hidrogênio necessitam de uma fonte de energia primária fóssil ou renovável, de tal forma que após a combinação de diversos processos de conversão de tipo termoquímico, eletroquímico ou biológico, obtêm-se os denominados combustíveis secundários, os quais finalmente, são submetidos a processos de transformação catalítica através de reformadores ou processadores de combustível, direcionados basicamente à produção de hidrogênio. As principais rotas de produção de hidrogênio se podem observar na figura 5. (Blomen, L. J. M. J.; Mugerwa, 1996, Pehnt, Ramesohl, 2004).

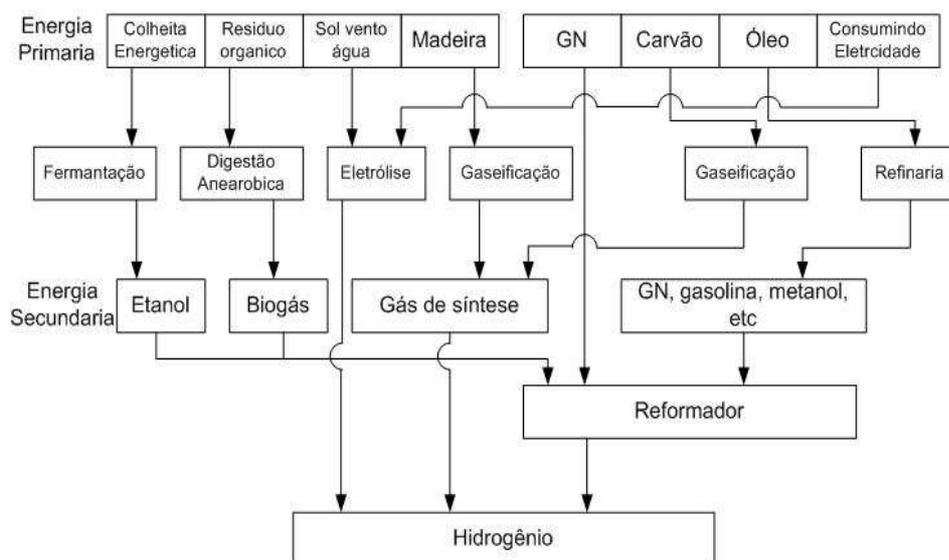


Figura 5 – Principais formas de produção de hidrogênio (Blomen, L. J. M. J.; Mugerwa, 1996, Pehnt, Ramesohl, 2004).

## 1.2.2 Eletrólise da Água

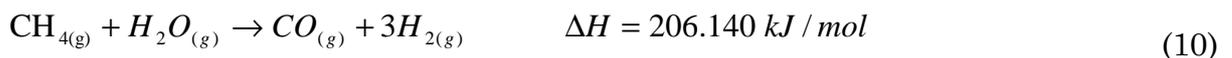
Este método baseia-se na utilização da energia elétrica, para separar os componentes da água (hidrogênio e oxigênio), sendo o rendimento global do processo ao redor de 95%, a reação de dissociação da água se mostra na equação (9)



Um método interessante inventado e estudado ao final dos anos 80 e nos anos 90, recentemente patentado, altamente promissor e não agressivo para o meio ambiente é a obtenção do hidrogênio por eletrolise da água usando um eletrolisador com uma(s) membrana(s) de troca de prótons (PEM – Próton Exchange Membrane). A energia elétrica poderá vir de fontes renováveis, como a energia solar, eólica, hídrica, maremotriz, geotérmica entre outras. Com este tipo de fontes renováveis o uso da eletrólise tem como vantagem ser uma forma de produzir hidrogênio perfeitamente limpa. Mas também têm aspectos negativos, como serem necessárias grandes quantidades de energia, sendo que em geral as fontes de energia usadas são não renováveis e conseqüentemente poluidoras. (Michael, 2004)

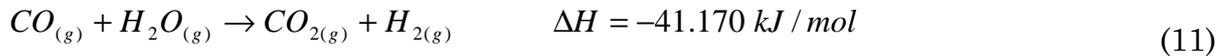
## 1.2.3 Reforma do Gás Natural e Outros Hidrocarbonetos

Esta técnica consiste em expor o gás natural ou outros hidrocarbonetos ao vapor de água a altas temperaturas para produzir o hidrogênio e monóxido de carbono, tal e como se observa na equação (10). A reação caracteriza-se por ser altamente endotérmica.



Simultaneamente acontece a reação de Shift, a qual consiste na conversão do monóxido de carbono em presença de vapor de água para produzir hidrogênio e dióxido de carbono adicional, com as vantagens de permitir o acréscimo na porcentagem de obtenção de hidrogênio, como também na contribuição dos requerimentos energéticos para o

desenvolvimento das reações endotérmicas. A reação de Shift mostra-se na equação (11) e caracteriza-se por ser exotérmica.



Desta forma e através de combustíveis fósseis como o metano (CH<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) e octano (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) que contêm hidrogênio na sua constituição, têm-se uma forma econômica e de alta eficiência para se obter o gás hidrogênio. Porém este método tem três desvantagens. A primeira é que a produção de hidrogênio com este método, para responder a um consumo posterior fica mais cara por unidade energética, do que se o combustível primário for simplesmente usado por combustão. A segunda é que este método só se aplica aos combustíveis fósseis que são uma fonte não renovável de energia em depleção. A terceira relaciona-se com as altas emissões de dióxido de carbono que se liberam ao meio ambiente contribuindo com os gases de efeito estufa. (Dissanayake, 1991).

#### 1.2.4 Oxidação Parcial de Hidrocarbonetos Pesados

A oxidação parcial é usada para hidrocarbonetos pesados (Hoogers, 2003) ou quando há disponibilidade de determinados reagentes como oxigênio puro. Neste caso é utilizada uma quantidade sub-estequiométrica de oxigênio ou ar. É uma reação extremamente exotérmica pelo que não precisa de fornecimento de calor. Normalmente acontece a temperaturas entre 1000 e 1200°C, o que permite a ausência de catalisadores. Para o caso de hidrocarbonetos pesados como o butano, a reação de oxidação parcial se mostra na equação (12).



Diferentemente da reforma com vapor, no processo de oxidação parcial não se utiliza vapor de água e conseqüentemente quantidade de H<sub>2</sub> produzido é menor. A oxidação parcial pode acontecer a temperaturas mais baixas, mas, neste caso se requer um catalisador, usualmente níquel. Aliás, o emprego de ar como oxidante, demanda a adição de outros equipamentos que permitam remover o N<sub>2</sub> do ar e aumentam a concentração do oxigênio.

### 1.2.5 Reforma Auto-Térmica

Consiste de uma combinação dos processos de reforma a vapor e a oxidação parcial mencionados anteriormente e das suas vantagens. Do ponto de vista estequiométrico, e a lei de conservação de energia num sistema reagente, a reação exotérmica da oxidação parcial poderia ser usada para fornecer o calor necessário para a reação endotérmica de reforma a vapor. As reações podem acontecer em reatores separados, trocando calor entre ambos ou num reator catalítico simples. Com este tipo de reformador se reduz a complexidade de fornecimento de calor na reforma a vapor.

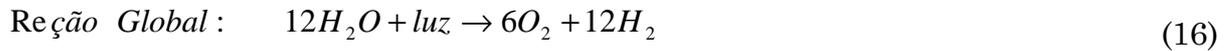
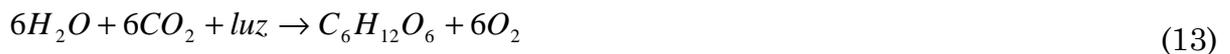
Por outro lado, o critério de seleção de uma ou outra alternativa depende do tipo de combustível a ser reformado. De modo geral o metanol e o etanol podem ser reformados a baixas temperaturas, enquanto o metano e o GLP requerem temperaturas maiores. Os hidrocarbonetos mais pesados como os usados na indústria automobilística são melhor explorados através da oxidação parcial. Na tabela 6, se mostra uma comparação entre os três métodos de produção de H<sub>2</sub>. A reforma a vapor caracteriza-se por maior concentração de H<sub>2</sub>. Enquanto a oxidação parcial e a reforma autotérmica, apresentam baixas concentrações de H<sub>2</sub>.

Tabela 6 - Composição típica do produto usando as três técnicas de reforma de combustível usando metanol como combustível (Hoogers, 2003).

Componentes do Produto	Reforma a Vapor	Oxidação Parcial	Autotérmica
H <sub>2</sub>	67	45	55
CO <sub>2</sub>	22	20	22
N <sub>2</sub>	--	22	21
CO	--	--	2

### 1.2.6 Produção Foto-Biológica

Com esta tecnologia algumas espécies de algas verdes (*Chlamydomonas reinhardtii*) podem produzir H<sub>2</sub> nas suas atividades metabólicas (fotossíntese) usando a energia solar. As principais reações que descrevem o processo foto-biológico se mostram nas equações (13) a (16). (Reith, 2003)



Com o recurso de sistemas catalíticos e das técnicas de modificação genética, é possível intensificar a conversão de hidrogênio até ao redor dos 24% de rendimento. Tem como vantagem ser um método de produção de H<sub>2</sub> limpo e eventualmente poderá ser barato. Atualmente vêm sendo desenvolvidos nanotubos para a separação de hidrogênio e oxigênio da água usando diretamente a luz solar.

Os nanotubos estão constituídos basicamente de porfirinas (compostos derivados do pirrol C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N isentos de Fe e Mg), as quais são moléculas que existem no protoplasma e compõem os pigmentos respiratórios de animais e plantas. Os nanotubos de porfirina estão acompanhados catalisadores de platino e ouro para acelerar o processo de separação molecular. Embora alguns mecanismos relacionados aos nanotubos, é preciso intensificar o trabalho de pesquisa com o objetivo de melhorar o processo de conversão de hidrogênio. (Timothy, 2006).

### 1.2.7 Produção a Partir da Pirólise Rápida de Biomassa

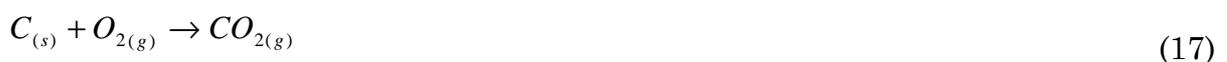
A pirólise rápida é um processo no qual a biomassa é convertida em produtos líquidos, sólidos e gasosos por aquecimento a alta temperatura e em presença de uma atmosfera inerte. Este processo é desenvolvido com o objetivo de favorecer a formação de produtos líquidos junto com alguns gases com baixo teor de hidrogênio. Uma adequada combinação dos processos de pirólise e de reforma com vapor dos produtos líquidos da pirólise conduz à obtenção de uma mistura gasosa com alta concentração de hidrogênio. Durante o processo de pirólise alguns parâmetros como: o tamanho de partícula, temperatura, velocidade de aquecimento, tempo de residência hidráulico, relação vapor de água-biomassa e o catalisador têm grande influência tanto na concentração como nas propriedades dos produtos formados.

Outra alternativa para a produção de hidrogênio tem a ver com as condições de operação da pirólise de biomassa, onde o referido processo é desenvolvido a temperaturas ao redor dos 700 °C incluindo a remoção do alcatrão, fato que permite melhorar a qualidade do gás produzido. Para realizar a remoção de alcatrão geralmente são usadas dolomitas ou níquel a altas temperaturas.

Por outra parte, os catalisadores convencionais e com maior atividade, nos quais se baseia a reforma com vapor de água, são a dolomita e o níquel principalmente, sendo que estes possuem uma alta capacidade para quebrar as moléculas de alcatrão a temperaturas ao redor dos 1173 K para a dolomita e aos 973 K para o níquel respectivamente. Além da atividade dos catalisadores, existe outra propriedade neles e é a seletividade, no caso da pirólise de biomassa a seletividade do catalisador deve ser orientada à produção de hidrogênio. Deste modo, catalisadores com suportes de platino e paládio apresentam alta seletividade para produção de hidrogênio. (Asadullah, 2001).

### 1.2.8 Produção a Partir da Gaseificação de Biomassa

A gaseificação de biomassa consiste em transformar a biomassa em uma mistura gasosa através da oxidação parcial a altas temperaturas, basicamente na faixa dos 800-900 °C. O processo de oxidação parcial das cadeias de carbono contidas na biomassa permite gerar uma mistura gasosa (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), não condensável e com um alto potencial energético. Durante o processo de oxidação parcial da biomassa, acontecem principalmente as reações químicas apresentadas nas equações (17) até (22). Uma gaseificação ideal é aquela na qual a biomassa é convertida completamente em CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e algumas quantidades de vapor de vapor de água. Da mesma maneira é de esperar concentrações equivalentes entre o monóxido de carbono e o hidrogênio formado. (Kersten, 2003).





Após a oxidação parcial da biomassa, a reforma com vapor de água do monóxido de carbono através da reação de Shift e temperaturas ao redor dos 650-950 °C sob suportes catalíticos de níquel, paládio, platino ou ródio é possível obter um gás com maior concentração de hidrogênio 40-60% de H<sub>2</sub> aproximadamente (Riochee, 2005).

### 1.2.9 Produção a Partir da Reforma de Bio-etanol

Atualmente a reforma com vapor de água dos hidrocarbonetos, principalmente o metano contido no gás natural, é uns dos processos mais usados e geralmente o método mais economicamente competitivo na produção de hidrogênio, embora do ponto de vista ambiental não seja o mais recomendável, devido às altas emissões de dióxido de carbono durante o processo de reforma, com a desvantagem do gás natural ser um recurso não renovável usado para a produção de energia secundária, sendo a logo prazo um processo não sustentável. Portanto, o interesse nos últimos anos esta focalizado na obtenção de hidrogênio “limpo”, seguro e sustentável.

Entre algumas alternativas encontra-se o bio-etanol, o qual tem um alto conteúdo de hidrogênio na sua estrutura molecular, alta disponibilidade, não tóxico e com armazenamento simples e seguro. Outra importante vantagem é que pode ser obtido de forma renovável pela fermentação de diferentes fontes de biomassa. Por outro lado, sendo que durante o processo da fotossíntese, a biomassa toma dióxido de carbono da atmosfera para seu crescimento, as emissões de dióxido de carbono geradas na reforma do bio-etanol não contribuem ao aquecimento global, mantendo o ciclo de dióxido de carbono inalterado.

O processo de reforma de bio-etanol para produção de hidrogênio, pode-se classificar em dois grupos: reforma com vapor e reforma autotérmica, embora a reforma com vapor de água apresente maior eficiência na conversão em comparação com a reforma autotérmica. A reação geral que acontece durante a reforma de etanol se mostra na equação (23).



Embora a trajetória de reação da equação (23) não seja a única, corresponde a uns dos mecanismos com alta produção de hidrogênio. A quantidade de vapor de água fornecido é de grande relevância para evitar as reações de desidratação e decomposição do etanol, as quais se observam nas equações (23) e (25) respectivamente. (Meng, 2006).



Da mesma maneira da gaseificação de biomassa, os catalisadores desempenham um papel fundamental na reatividade direcionada à conversão completa do etanol em hidrogênio, sendo que cada catalisador pode induzir diferentes trajetórias ou mecanismos de reação. Portanto, a seleção adequada do catalisador é de vital importância, não somente na inibição das reações que conduzem à formação de coque e monóxido de carbono, sino também na seletividade para obter a máxima produção de hidrogênio por meio da reforma com vapor de água.

### 1.3 LIMITAÇÕES NO USO DOS COMBUSTÍVEIS NAS FC

Um das principais fontes energéticas para a obtenção de hidrogênio são os mesmos biocombustíveis, os quais concentram suas limitações inerentes a sua natureza (baixo poder calorífico) e na complexidade das instalações necessárias, o que impõe barreiras econômicas, que podem ser superadas com políticas de incentivo. Os elevados custos estão associados com a produção do combustível renovável e com a necessidade de tratamento deste (limpeza, coleta e reforma do gás, modificações do sistema etc.). Na tabela 7 se mostra o custo dos gases produzidos por meio da gaseificação de biomassa, os quais são bastante elevados em relação ao gás natural e ao H<sub>2</sub>, produto de reforma.

Tabela 7 - Custo médio para vários tipos de combustíveis em US/MJ (Xenergy,2002)

<b>Combustível</b>	<b>Custo US/MJ</b>
H <sub>2</sub> de Reforma	22
Gás Natural	7.3
Gás de aterro sanitário controlado (LFG)	2-3
Gás de digestão anaeróbia (ADG)	1,6
Gaseificação de biomassa (BG)	>53
Etanol	13 Fermentação de cana 16-20 Hidrólise de celulosa

Porém, os gases de biodigestão e de aterro sanitário são muito mais atrativos economicamente, até mesmo que o gás natural. Atualmente o biocombustível mais atrativo economicamente é o que se obtém como subproduto de outro processo (por exemplo, o gás de digestão anaeróbica de uma planta de tratamento de resíduos). Todos os sistemas de produção de gás de biomassa requerem um sistema de limpeza, devido a que eles contêm elementos que podem causar problemas, como a desativação do catalisador do reformador e da própria FC.

A sensibilidade das FCs diante dos principais componentes do gás biocombustível é apresentada na tabela 8. Pode-se observar que as FCs de alta temperatura apresentam maior tolerância, o que as torna como as mais atrativas para serem utilizadas em projetos com biomassa. São vários os elementos necessários para o tratamento e a limpeza do gás produzido: dessulfurizador, filtros, lavadores, leitos de proteção etc.

Tabela 8 - Efeito de algumas espécies gasosas na operação das FCs (adaptado de Dayton, 2001).

<b>Tipo</b>	<b>PEMFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>SOFC</b>
Temperatura de Operação °C	70-90	160-210	60-700	800-1000
H <sub>2</sub>	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível
CO <sub>2</sub>	Diluyente	Diluyente	Recirculado	Diluyente
CO	Veneno (>10ppm)a, b	Veneno (>10ppmb, 1 % no anodo)	Reage com H <sub>2</sub> O formando H <sub>2</sub>	Reage com H <sub>2</sub> O formando H <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub>	Inerte, combustível com reformador	Inerte, combustível com reformador	Combustível – reforma interna ou externa	Combustível-reformado
C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>		Veneno->0,5 % de Olefinas	Entupimento e deposição de carbono. Combustível com	Combustível – similar às MCFC com respeito a HC

			reformador com HCL saturados até 12 % vole. Olefinas: 0,2 %e Aromáticos: 0,5 %e Cíclicos: 0,5 %e	mais pesados
Enxofre		Veneno- >20ppm de H <sub>2</sub> Sc, >50ppm de H <sub>2</sub> S +COSc	Veneno->10ppm de H <sub>2</sub> S no comb., 1ppm SO <sub>2</sub> no oxidante	Veneno >1 ppm H <sub>2</sub> Sc
Alógenos (HCl)		Veneno >4ppmd	Veneno >1ppmc > 0,1 ppm	Veneno >1ppmc
Metais Alcalinos			Perdas no eletrólito se >1-10 ppmf	

O dessulfurizador é considerado como um equipamento de grande relevância no desempenho e vida útil da FC, uma vez que o enxofre, mesmo que em pequenas quantidades, pode envenenar o catalisador do reformador e o anodo da FC. Este elemento é necessário também para o tratamento do gás natural. Os halogênios também precisam ser eliminados, para o qual se usa um leito de proteção composto de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou KOH. Para o gás de gaseificação de biomassa é indispensável um sistema de captura e eliminação de material particulado, este geralmente consiste de filtros, lavadores de gases e outros sistemas mais complexos, como sistemas de esfriamento e condensação do gás.

## 1.4 ESTADO DA ARTE DAS TECNOLOGIAS DE SOFC

As SOFC são reconhecidas como promissoras para o mercado de geração estacionaria. Seu eletrólito sólido (resistente à corrosão) oferece maior facilidade de manuseio e controle da temperatura. Devido a suas elevadas temperaturas de operação, se evita a utilização de metais nobres como catalisadores. A elevada temperatura de operação (600 – 1000°C) favorece a cinética das reações e permite a reforma do combustível (ex.: hidrocarbonetos ou gás natural) no próprio corpo da célula.

Consequentemente sistemas energéticos baseados em células combustíveis cerâmicas (SOFC) podem potencialmente, ser de operação simples e mais eficiente que os demais

sistemas a FC. O fato de que todos os seus componentes são sólidos, permite utilizar processos de fabricação em camadas finas e compactas, com configurações flexíveis, aumentando desta forma a seu desempenho (Wendt et al, 2000). Por outro lado a elevada temperatura de operação exige características especiais nos materiais componentes. O desenvolvimento de materiais de baixo custo é um dos principais desafios que os fabricantes de SOFC enfrentam hoje.

O estado sólido dos componentes da SOFC significa, em princípio, que não há restrições com relação à configuração da célula. Ou seja, existe a possibilidade de configurar a célula de acordo com o projeto da instalação. As SOFC são projetadas com duas geometrias principais, como se mostra na figura 6. As células tubulares são desenvolvidas pela Siemens Westinghouse desde o ano 1950. A configuração plana é mais recente encontrando-se num estado prematuro de desenvolvimento.

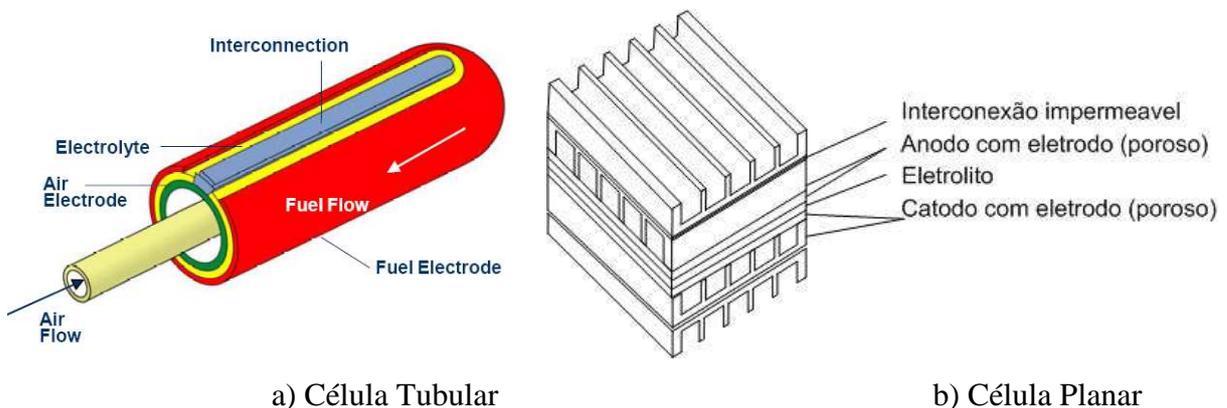


Figura 6 – Principais tipos de configurações das SOFC. (Wendt et al, 2000)

### 1.4.1 Células SOFC de Geometria Plana e Tubular

A Siemens Westinghouse tem mais de 20 anos de pesquisa e se encontra num estágio avançado no projeto e desenvolvimento das SOFC de tipo tubular. Existem algumas plantas piloto, de demonstração e unidades pré-comerciais. Outras companhias como a Mitsubishi Heavy Industries, também estão trabalhando no desenvolvimento da configuração tubular. Mas a Siemens Westinghouse é reconhecida como a líder nesta tecnologia. A tecnologia tubular foi adotada, em parte, devido à tecnologia dos tubos cerâmicos (extrusão, fixação, sinterização e revestimento) encontrava-se disponível, apresentando as seguintes vantagens:

- A geometria tubular garante um sistema de suporte mais seguro e uniforme para superfícies finas.
- Maior tolerância com relação a variações na pressão de operação e à expansão térmica dos materiais.
- O ar e o combustível podem ser distribuídos com maior facilidade.
- As quedas de pressão são menores.
- A distribuição de temperatura é mais uniforme.
- Além do anterior, as células tubulares apresentam um empilhamento de várias células mais simples resolvendo a questão da selagem sendo este um problema na configuração plana.

As células tubulares são mais robustas, podem ter uma configuração mais longa (o comprimento típico é de 1,50 m) e no caso da tecnologia da Siemens Westinghouse, não precisam de selos. Não são fixadas rigidamente, pelo que existe flexibilidade termomecânica no empilhamento.

#### **1.4.2 Desvantagens da Geometria Tubular**

- Tecnologia de fabricação mais cara.
- Maiores perdas por difusão dos reagentes e produtos, devido às diferenças de pressão entre os poros do anodo e o catodo com relação às áreas por onde são transportados reagentes e produtos.
- Maiores perdas por condução.

O caminho a ser percorrido pela corrente tende a ser muito longo o que resulta em elevadas perdas Ôhmicas e baixas densidade de corrente.

#### **1.4.3 Desvantagens da Geometria Plana**

- Maior complexidade para o fornecimento dos reagentes num conjunto de células planas empilhadas. Precisa-se de um sistema de distribuição (manifolding) externo.
- Requer um complexo sistema de selagem.

- Baixa tolerância ante a expansão térmica devido à fabricação mais compacta.

#### 1.4.4 Combinação das Configurações Tubular e Plana

O Rolls-Royce Strategic Research Centre e a Siemens Westinghouse têm desenvolvido uma combinação da geometria tubular com a plana aproveitando as vantagens de ambas. Esta combinação é chamada de SOFC de alta densidade de potência (HPD sigla em inglês). Basicamente se aproveitam as baixas perdas Ôhmicas e elevadas densidades de corrente (da geometria plana) e uma melhor tolerância ante a expansão térmica e maior facilidade de manifolding aproveitando a configuração tubular.

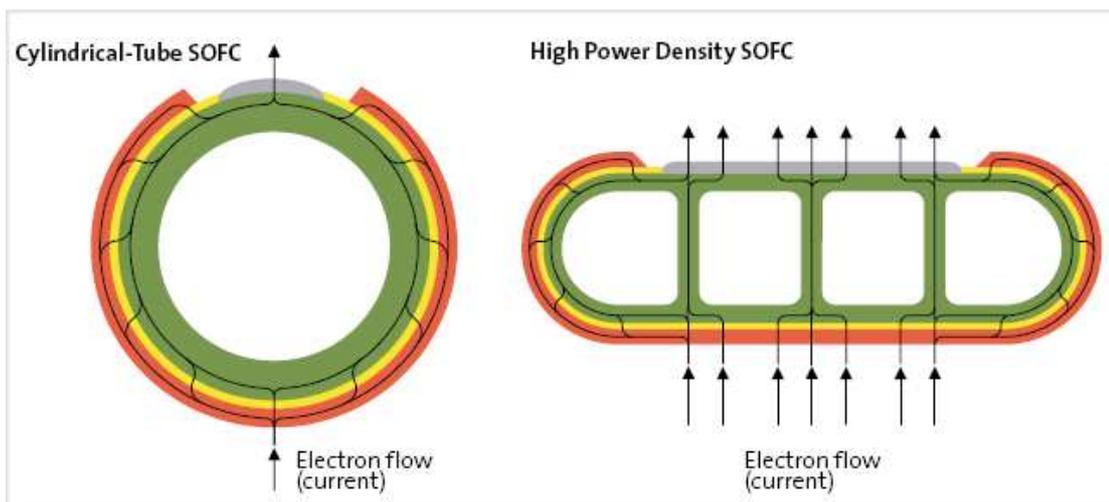


Figura 7 – Comparação tubular HPD SOFCs (Bessette, et al, 2001).

Na figura 7 se mostra uma SOFC tubular e a combinação de tubular e plana com o caminho percorrido pela corrente em ambas. Na figura 8 se mostra uma comparação do desempenho de uma célula tubular e outra que combina ambas as geometrias.

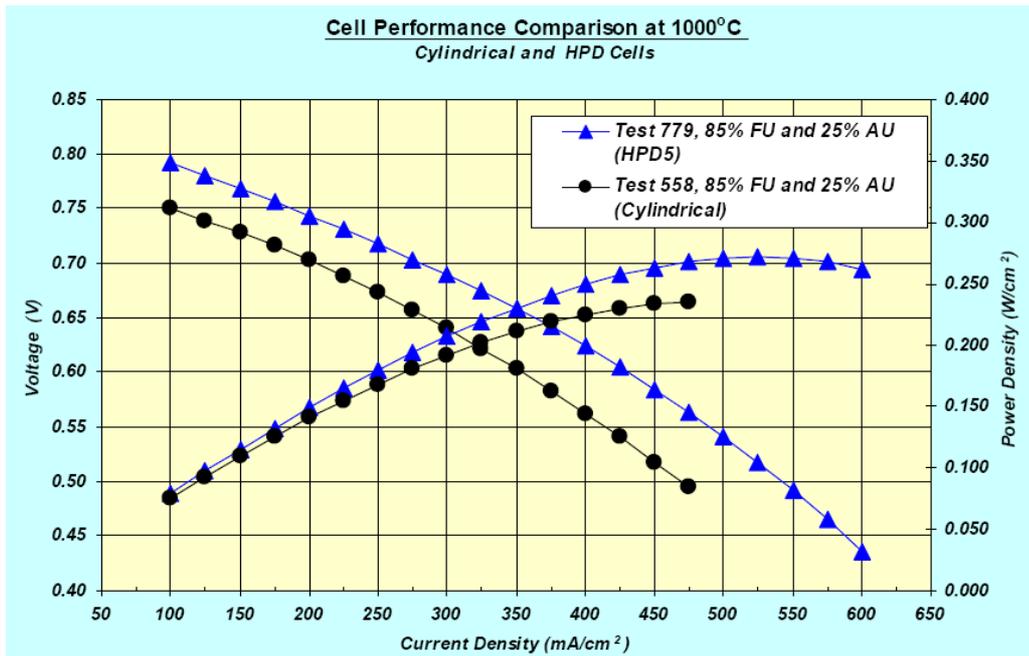


Figura 8 – Comparação de desempenho de uma SOFC Tubular versus a HPD (Vora, 2003).

### 1.4.5 Características dos Eletrólitos

Como foram mostradas nas figuras do item anterior (figuras 7 e 8) as SOFC constam de três partes fundamentais. O eletrólito é o encarregado de garantir o caminho dos íons de oxigênio do catodo até o anodo, também forma parte da tripla fronteira (interfase eletrodo-gás-eletrólito) que garante a quebra da molécula de H<sub>2</sub> criando um fluxo de elétrons através do circuito externo.

O eletrólito deve ser estável tanto no ambiente redutor do catodo como no ambiente oxidante do anodo, este deve permitir que os íons de oxigênio fluam do eletrodo de ar até o eletrodo do combustível, onde os íons reagem com o combustível. O eletrólito deve ser livre de porosidade, para impedir o passo de ambos reagentes (ar e combustível). Também deve ter uma espessura uniforme para reduzir as perdas Ôhmicas e deve ter uma elevada condutividade iônica e uma condutividade eletrônica o mais perto de zero possível.

O material mais utilizado no eletrólito das SOFCs é a zirconia (ZrO<sub>2</sub>) estabilizada como ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a qual recebe o nome YSZ. Como resultado da estabilidade deste material se obtém um número de transferência de íons elevado (Koehler, 2001).

A espessura do eletrólito depende do projeto da FC, pode ser suportada pelo eletrólito ou pelo eletrodo. Se for suportada pelo eletrólito a espessura deste está na faixa de 50 a 150  $\mu\text{m}$ , o que traz como consequência uma elevada resistência Ôhmica com uma temperatura de operação de perto dos 1000°C. Se é uma FC suportada pelo eletrodo, o eletrólito pode ser mais fino na faixa de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , permitindo a operação a temperaturas menores (Singhal 2001).

#### **1.4.6 Eletrodo de Redução ou Catodo**

O eletrodo do catodo opera num meio altamente oxidante. Ou seja, as moléculas de oxigênio são reduzidas a íons devido à transferências de elétrons. Como a transferência de elétrons acontece na superfície do eletrodo, a área deste é um parâmetro muito importante. A taxa em que acontece a transferência de elétrons é designada como densidade de corrente (corrente por unidade de área).

As características do material utilizado incluem elevada condutividade eletrônica, expansão térmica compatível e uma adequada porosidade que garanta uma região de interfase suficiente para facilitar a reação eletroquímica, a porosidade do catodo se encontra entre 30 e 40% (Hirschenhofer, 1998). Além do anterior, o material do catodo deve proporcionar uma interfase que não provoque reações indesejáveis com outros materiais envolvidos.

Vários materiais tem sido utilizados na fabricação de catodos mais o mais utilizado é o manganato de lantânio dopado com estrôncio LSM ( $\text{La}_{0,9}\text{SrMnO}_3$ ) (Wendt et al, 2000) . A espessura deste é maior aproximadamente 2 mm.

#### **1.4.7 Eletrodo de Oxidação ou Anodo**

O material do anodo deve ser estável em atmosferas altamente redutoras e tem que ser um bom condutor eletrônico. Além disto, a porosidade do eletrodo deve garantir o transporte do combustível até a interfase eletrodo eletrólito onde acontece a oxidação do combustível, deve permitir que os produtos da oxidação possam-se deslocar da região de interfase. Como mencionado anteriormente, esta transferência acontece na superfície do anodo por tanto esta

área é um parâmetro crítico. A superfície ativa da célula depende diretamente da porosidade dos eletrodos.

Como a atmosfera é altamente redutora, são usados metais como níquel sintetizado na forma de óxido e zircônio ( $\text{Ni/ZrO}_2$ ) também chamado de cermet. Nessa combinação o componente de Ni é o catalisador da oxidação do  $\text{H}_2$  e da reforma dos hidrocarbonetos presentes no combustível; a zirconia mantém a estrutura porosa do níquel nas elevadas temperaturas de operação, evitando a redução da porosidade do anodo. Além disso o níquel tem um coeficiente de expansão maior que o YSZ. A zirconia mantém em níveis aceitáveis o coeficiente de expansão do anodo como um todo. A espessura do anodo é de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  com 20 a 40% de porosidade.

### 1.4.8 Interconexão Entre os Eletrodos

A interconexão requer de dois condutores, mas, nas SOFC estes são combinados num único material bipolar que faz contato com o anodo num lado e com o catodo num outro. O material utilizado neste caso é  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  (lantânio dopado com estrôncio e óxido de cromo). Este material tem quase o mesmo coeficiente de expansão térmica da YSZ, material usado no eletrólito (Singhal, Kendall, 2003). Na figura 9 se mostra a configuração da interconexão num conjunto de células tubulares.

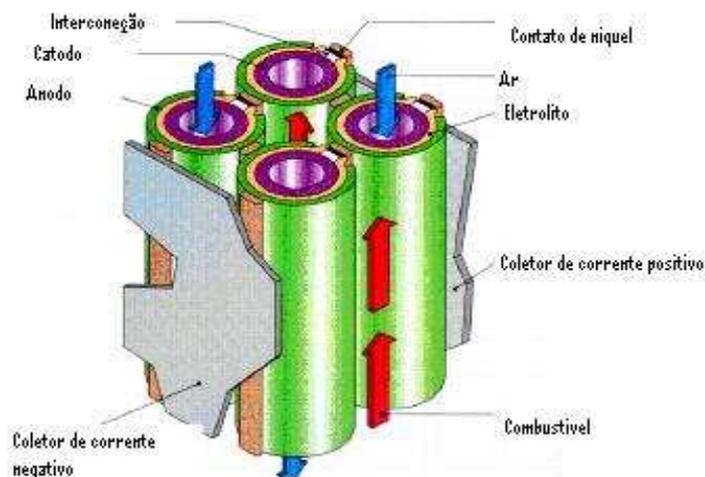


Figura 9 – Interconexão entre SOFC tubulares e vazões de ar e combustível (.Lundberg, et al, 2000)

Outro material muito usado pela Siemens Westinghouse é a base de magnésio dopado com lantânio. Este material é depositado através de Spray de Plasma no catodo da célula

tubular e faz contato com o catodo da célula vizinha. Este material tem se comportado satisfatoriamente proporcionando uma vida útil da célula de 70.000 h operando com  $H_2$ .

## **1.5 ESTADO DA ARTE DA MODELAGEM MATEMÁTICA PARA CÉLULAS DE OXIDO SÓLIDO-SOFC**

Os modelos matemáticos para simulação das SOFC vêm sendo desenvolvidos com o intuito de alcançar um estágio onde realmente tenham uma utilidade na hora de projetar a SOFC. Além de permitir cálculos de desempenho estes modelos também permitem avaliar a temperatura, corrente e distribuição da fração molar dos reagentes que são difíceis de medir através de técnicas experimentais.

O desempenho, confiabilidade e vida útil da SOFC estão diretamente relacionados aos processos que ocorrem dentro dela. O controle destes processos requer entendimento e compreensão da físico-química assim como da possibilidade de modificar processos independentes para obter resultados desejados. Esta tarefa é um desafio devido à complexidade e o grande número de processos químicos e físicos que acontecem simultaneamente nas SOFCs ou em sistemas baseados na utilização das SOFCs. Tudo isso, somado ao elevado número de parâmetros envolvidos fazem necessário o uso de modelos matemáticos para simular os diferentes processos que a sua vez não são facilmente mesuráveis em condições de laboratório.

A modelagem matemática tem um papel muito importante hoje na representação dos mais variados e complexos processos industriais. O principal motivo da utilização da modelagem é que representa uma ferramenta válida, viável economicamente e mais rápida, para investigar processos físico-químicos. Com a modelagem numérica se economiza tempo e investimentos em procedimentos experimentais e se consegue traçar rotas concretas no desenvolvimento de uma determinada tecnologia ou processo.

No entanto, a modelagem deve ser usada cuidadosamente, especialmente quando os propósitos são prever parâmetros. A simulação numérica significa reproduzir o comportamento de um sistema resolvendo um conjunto de equações descrevendo a evolução

das variáveis que definirão o estado do sistema. Nas SOFC esta evolução é governada por processos extremamente complexos e alguns deles ainda são desconhecidos. Isto quer dizer que até com um nível de complexidade elevada, a modelagem da SOFC é uma representação simplificada dos processos reais.

Para se analisar o comportamento de uma SOFC se requer uma análise multidisciplinar que agrupa reações químicas, condução elétrica, condução iônica, e transferência de calor e massa. Estes processos acontecem simultaneamente. Uma revisão dos principais modelos de SOFC e sistemas híbridos (SOFC acopladas a microturbinas a gás) são realizados neste capítulo.

### 1.5.1 Modelos Matemáticos de SOFC

Células de oxido sólido SOFC podem ser fabricadas com diferentes configurações geométricas: plana, tubular ou monolítica. Independentemente da configuração geométrica, uma SOFC é composta por dois eletrodos porosos (anodo e catodo), um eletrólito, canais anódicos e catódicos e dois coletores de corrente.

### 1.5.2 Modelos Tridimensionais

Vários autores têm desenvolvido modelos tridimensionais entre estes podem se mencionar Achenbach 1994; Besstte, 1994, Recknagle, et al, 2003; Bove e Ubertini, 2005. Este tipo de modelagem é utilizado quando se requer uma informação mais detalhada da célula. Como já foi mencionado é feita uma análise nas três coordenadas e se tenta representar os processos mais relevantes que acontecem dentro da célula, tanto na direção dos canais dos gases quanto na direção do fluxo de íons através do eletrólito.

**Achenbach, 1994** apresenta a simulação de uma SOFC plana. Inclui a reforma interna do metano e a recirculação da exaustão catódica. Analisam-se as diferenças entre diferentes configurações de fornecimento de combustível e ar: vazões cruzados, concorrentes e contracorrente. O modelo usa equações diferenciais finitas para avaliar a distribuição dos gases, densidade de corrente, e o comportamento da temperatura dentro da célula. Avalia-se o

uso de diferentes combustíveis, a troca de calor por radiação na superfície externa da célula e a operação em cargas variáveis. Este modelo serve de ponto de partida para os outros.

**Bessette, 1994**, Apresenta um modelo integrado de SOFC's de vários níveis considerando os efeitos da polarização ôhmica, ativação e concentração sobre o desempenho de uma SOFC simples e também a interação entre células numa pilha. Neste modelo se avalia a SOFC de tipo tubular. O modelo inclui a simulação do reformador, e sua interação com a SOFC, trocador de calor e um sistema de geração de vapor. Também mostra o procedimento de como uma célula simples deve ser escalada para modelar uma pilha ou conjunto de células.

Com este modelo se demonstra que há um erro a acima de 20 a 40 % quando se assume que, se a potência de uma célula simples é X a potência de n células seria  $n \cdot X$ . Isto se deve a vários efeitos: primeiro que uma célula simples não considera a resistência da interconexão entre cada célula, segundo, uma célula simples não contribui na queda de temperatura nas células que se encontram nos extremos de uma pilha e perto dos platôs conectores e terceiro o efeito da radiação ao longo da passagem do combustível é maior para célula só se comparado com os efeitos na pilha. O conjunto de células interligadas utilizado para esta modelagem é o mesmo utilizado pela tecnologia tubular da Siemens Westinghouse e se mostra na figura 10. Na figura 11 se mostra a diferença obtida entre a projeção linear e a demonstrada no modelo de Bessette.

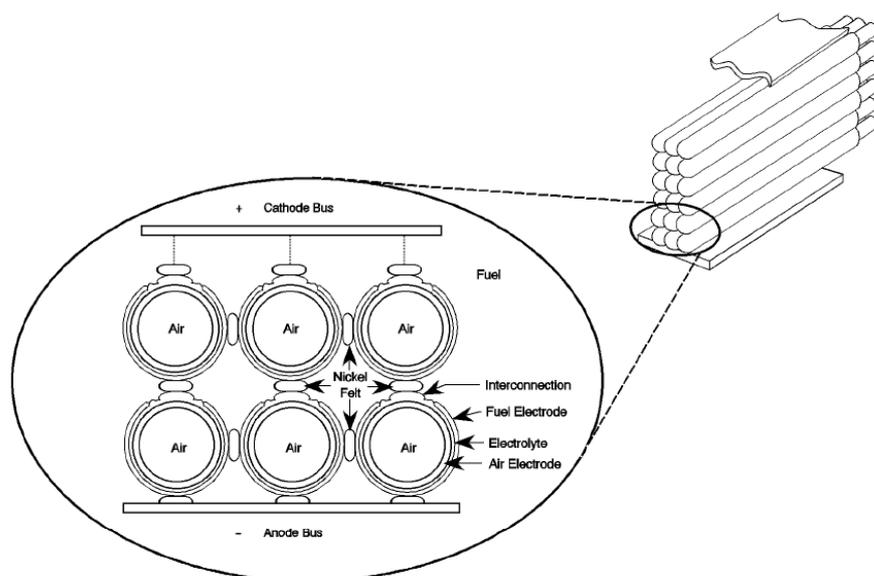


Figura 10 – Estrutura de interconexão entre células simples usadas pela Siemens Westinhouse (EG&G Services, 2000)

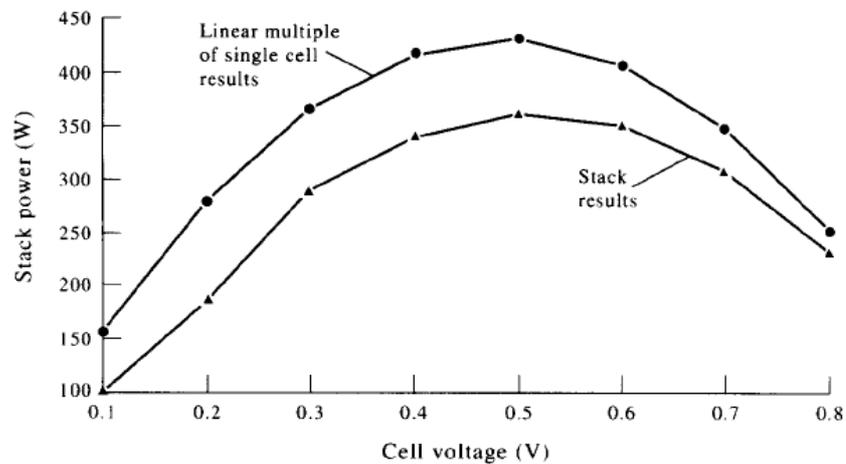


Figura 11 – Comparação entre os resultados obtidos por Bessette e os resultados ao assumir um aumento linear na potência de uma pilha de células (Stack) partindo da potência de uma célula unitária.

**Recknagle, et al, 2003** mostram uma ferramenta de simulação para prever os vazões e a distribuição do combustível e o ar no anodo e catodo, temperatura e distribuição de corrente e utilização do combustível numa célula plana. O modelo de geometria tridimensional, que inclui o sistema de fornecimento de combustível e ar interno, foi criado para simular o projeto genérico de uma SOFC com fluxos cruzados, fluxos concorrentes e fluxos em contracorrente. Com este modelo se demonstra que, dependendo da configuração do sistema de fornecimento, o sistema de fluxos concorrente é o que garante uma distribuição mais uniforme em toda a área ativa da célula e os menores gradientes de temperatura. Isto é uma vantagem com respeito à integridade estrutural dos componentes da SOFC. Na figura 12 mostram se estes resultados.

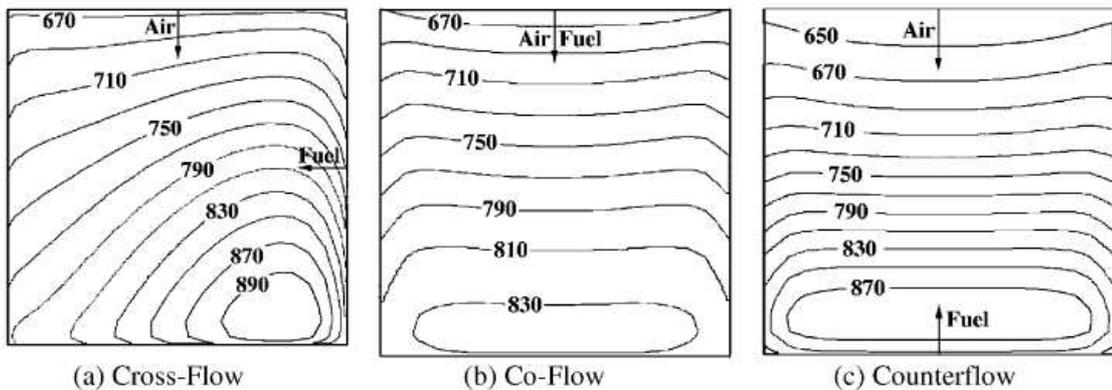


Figura 12 – Comportamento da temperatura na área ativa da SOFC plana Recknagle, et al, 2003.

**Bove e Ubertini, 2005**, Apresentam um modelo tri-dimensional não estacionário, considerando todos os fenômenos que acontecem em cada componente da SOFC. Todas as equações são escritas em forma de derivadas parciais e desta forma o modelo é independente da geometria da célula. A região de tripla fronteira é modelada como uma região finita e também como uma área de interfase não dimensional. Desta forma, este modelo pode ser adaptado para uma análise tridimensional, bidimensional, unidimensional e até zero dimensional. Finalmente, é feita uma comparação do modelo proposto com diferentes tipos de modelos já desenvolvidos em diferentes dimensões.

### 1.5.3 Modelos Bidimensionais

Neste caso uma dimensão geométrica é desprezada e uma região de 2D representa a célula toda. Logo, para uma célula tubular só se teria uma seção paralela ao tubo. Dado à simetria quase perfeita da célula a única questão que se assume é, que para cada seção angular da célula o comportamento é o mesmo.

Segundo Bove e Ubertini, 2005, para outras geometrias, se requer mais simplificações e suposições que provocam certas diferenças nos resultados finais. Na figura 13 se mostra uma célula plana onde a seção 2D poderia ser representada por três casos. No caso 1 se seleciona uma seção ao longo da célula. Neste caso a seção não pode ser considerada como representativa da operação de toda a célula. De fato as espécies gasosas são produzidas e

consumidas ao longo da célula enquanto fluem pelo canal condutor. Como resultado a densidade de corrente, a temperatura e as outras propriedades físicas variam na direção do eixo X. Pode ser necessário dividir a célula em um número finito de seções para serem modeladas em 2D.

Pode-se obter outras das alternativas selecionando uma seção no plano x,z (casos 2 e 3), logo a variação no sentido do eixo x pode ser considerada. Porém no caso 2 a seção não abrange o canal do gás, enquanto no caso 3 o coletor de corrente não está em contato direto com o eletrodo. Conseqüentemente o potencial elétrico da fronteira externa do eletrodo não é constante (contrariamente ao caso 2). Outra questão que deve ser considerada é a variação da resistência Ôhmica o longo da dimensão desconsiderada.

Outra possibilidade de representar a célula plana em 2D consiste em selecionar os eixos x,y. Porém, neste caso existe só um plano representando toda a célula, conseqüentemente não poderia ser obtida informação sobre os componentes individuais da célula (eletrodos, eletrólito, coletores de corrente).

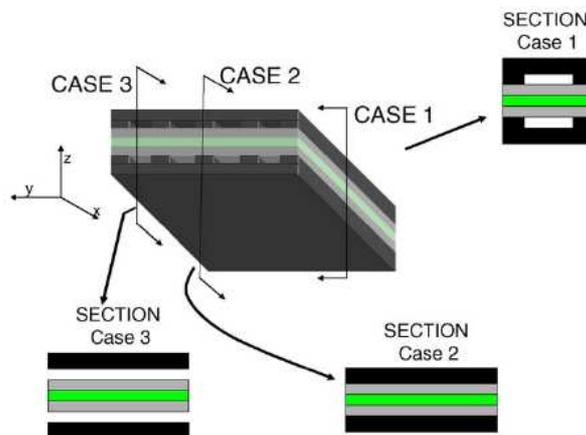


Figura 13 – Possíveis seções para a representação de uma célula plana em 2D (Bove, 2005).

**Iwata, et al, 2000**, apresentam um modelo bidimensional para SOFC planas considerando fluxos contracorrente e concorrentes e um modelo tridimensional para analisar fluxos cruzados. Realiza balanços térmicos, e de massa na direção dos fluxos e perpendicular ao eletrólito. O objetivo deste trabalho é obter a distribuição de densidade de corrente e distribuição de temperatura na direção do fluxo.

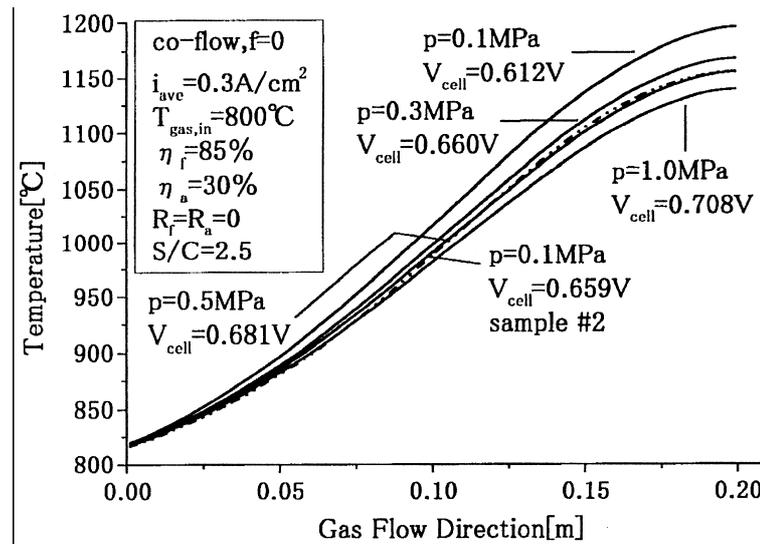


Figura 14 – Perfil de temperatura obtido pelo modelo bidimensional, para fluxos concorrentes. ( Iwata, 2000)

Entre os resultados obtidos se mostra o incremento de temperatura na direção do fluxo de combustível, no caso de fluxos concorrentes, figura 14. Também mostra que, para fluxos contracorrente o perfil de temperatura tem o máximo valor perto da entrada de combustível em concordância com Recknagle, et al, 2003 (figura 12 c).

### 1.5.4 Modelos Unidimensionais

Neste modelo se considera uma única dimensão para representar a SOFC, ou seja esta é representada por uma linha. Isto é equivalente a assumir que a variação do fluido e das propriedades elétricas ao longo das outras duas direções é desprezível. De maneira similar ao modelo 2D, reduzir a FC a uma dimensão não é uma questão trivial e as simplificações resultantes levam a desconsiderar fenômenos importantes que podem ser considerados usando outro métodos (exemplo as perdas por concentração).

No modelo de 1D de uma SOFC plana, a dimensão considerada usualmente é determinada pela direção do fluxo de gases. Portanto, as coordenadas variam na direção paralela aos eixos dos canais dos gases. Isto significa, por exemplo, que uma célula de fluxo cruzado não pode ser simulada por este tipo de modelo.

Bove, et al, 2005 (a) e (b), apresentam um modelo unidimensional comparado com a simulação zero-dimensional, mostrando resultados mais apurados com o primeiro. Isto se deve a que o modelo unidimensional analisa o comportamento dos reagentes ao atravessar a SOFC. Conseqüentemente pode-se considerar a variação de concentrações dos reagentes e produtos com relação à posição na célula. A figura 15 mostra uma comparação dos resultados obtidos com o modelo zero-dimensional e com o unidimensional.

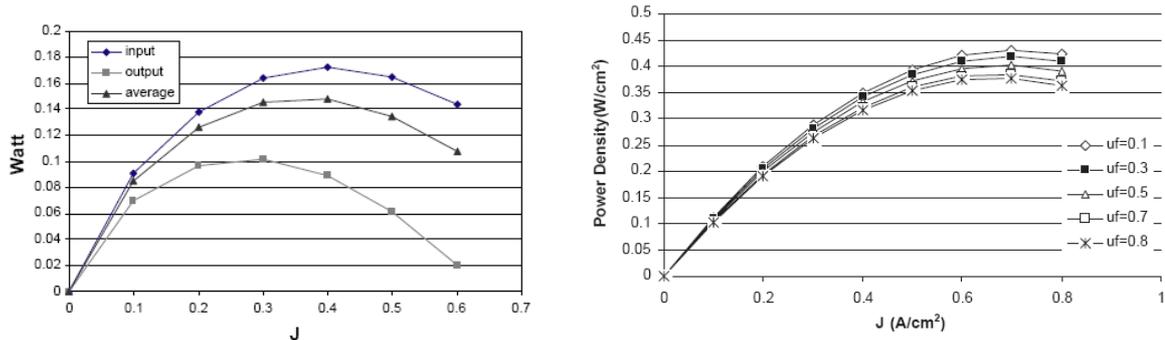


Figura 15 – Resultados obtidos por Bove, et al, na comparação dos modelos zero-dimensional (esquerda) e unidimensional (direita), relacionado densidade de potência com densidade de corrente e mudando o vazão de combustível em ambos os casos.

### 1.5.5 Modelos Zero-Dimensionais

Também chamados de modelos de caixa preta são os mais simplificados do ponto de vista de parâmetros internos da SOFC. Geralmente se simplifica a SOFC a uma caixa preta e se assumem dimensões médias. Assim as variações dos diferentes parâmetros no espaço não são tidas em conta e varias transformações devem ser feitas (exemplo, balanços globais de massa e energia) para estimar a relação entre entradas e saídas da célula.

O modelo zero-dimensional pode ser desenvolvido para avaliar o impacto da composição do combustível, fatores de utilização (ar e combustível) e perdas, na variação da eficiência e curvas associadas a esta. As variáveis termodinâmicas, temperatura e pressão, as taxas de fluxo e a composição dos gases são assumidas como variáveis globais que podem mudar em função do tempo (modelo dinâmico) ou numa relação entre valores de entrada e saída (modelo estacionário).

Porém, considerando que a variação no espaço das variáveis é depreciada (exemplo a geometria não afeta diretamente o desempenho da célula) esse tipo de modelo não é muito útil para a predição do desempenho de uma célula. Modelos zero-dimensionais devem ser usados quando a atenção não está focada na célula como tal, senão em como a célula afeta e é afetada pelo resto dos componentes do sistema. Existem duas categorias de modelos zero-dimensionais que são os modelos empíricos (o desempenho da célula já se conhece experimentalmente) ou modelos que utilizam dados do estado da arte da tecnologia combinados em sistemas mais complexos.

Os modelos zero-dimensionais são usados mais comumente, como modelos termodinâmicos, para a análise numérica de sistemas energéticos baseados em células a combustível como sistemas híbridos SOFC-MTG e configurações para co-geração. Neste modelo cada elemento individual como compressor trocador de calor, turbina, reformador e a própria SOFC são simulados como caixas pretas independentes e os dados de saída de cada um são os dados de entrada do próximo elemento. São vários os autores que têm desenvolvido modelos deste tipo analisando a SOFC só e a interação desta com o resto do sistema. Por exemplo, (Campanari, 2001) mostra um modelo baseado em dados experimentais onde se tem uma SOFC com recirculação anódica e reforma interna acoplada a uma micro-turbina a gás.

Neste trabalho se investiga o potencial termodinâmico da integração de ambas tecnologias, com o objetivo de sugerir as vantagens destas plantas, tal e como se observa na figuras 16 e 17 respectivamente.



## 1.6 CONTEÚDO

No capítulo 1 faz-se uma revisão bibliográfica do estado da arte das células a combustível (FC), incluindo os tipos e princípios de operação das mesmas. Da mesma forma é feita uma abordagem termodinâmica para estes sistemas. São apresentadas também algumas tecnologias para obtenção e uso de hidrogênio como combustível nas FC. Finalmente é realizada uma revisão bibliográfica das células SOFC e de alguns modelos matemáticos desenvolvidos para estes sistemas com diferentes geometrias.

No capítulo 2 faz-se uma descrição da montagem e das características principais da célula a combustível de oxido sólido de 5 kW SOFC. De igual modo são apresentados alguns dados, condições de operação e recomendações fornecidas pelo fabricante (Fuel Cell Technologies-FCT).

No capítulo 3 são apresentadas as diferentes suposições levadas em consideração, o equacionamento utilizado na modelagem matemática, como também a estrutura lógica de solução do modelo. Da mesma maneira são descritas todas as unidades de operação que conformam o sistema, indicando tanto os dados de entrada como de saída para cada unidade de operação da SOFC representadas por sistemas.

No capítulo 4 se apresenta a análise de sensibilidade e resultados obtidos pelo modelo matemático das variáveis de operação mais importantes na SOFC para uma carga de potência elétrica de saída equivalente a 5 kW (carga constante). De igual modo a análise inclui a sensibilidade da modelagem com relação ao coeficiente tanto de utilização de ar quanto de combustível sob incrementos da carga de potência. Finalmente, no capítulo 5 se mostra a comparação e validação do modelo matemático desenvolvido para uma SOFC de 5 kW com relação a algumas referências bibliográficas e dados operacionais reportados na literatura. De igual forma o modelo é comparado com parâmetros e condições de operação em regime permanente fornecidas pelo fabricante da SOFC. Finalmente são apresentadas as conclusões mais relevantes do presente trabalho.

## Capítulo 2

# MONTAGEM DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE OXIDO SÓLIDO-SOFC DE 5 kW

## 2.1 CARACTERÍSTICAS DO EQUIPAMENTO

A célula a combustível de oxido sólido SOFC (instalada nos laboratórios do NEST-UNIFEI) representa um sistema com pressão de operação atmosférica tipo Alpha. Este sistema foi fornecido pela empresa canadense Fuel Cell Technologies (FCT) e usa no Stack dois conjuntos de 44 células tubulares (Projeto CEMPES-PETROBRAS).



Figura 18 – SOFC de 5 kW fornecida pela FC Technologies.

A figura 18 mostra uma visão geral do sistema ainda na embalagem que foi transportada. Este sistema foi instalado para posteriormente ser testado usando gás natural como combustível. Os principais dados do fabricante são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Principais características do sistema SOFC alpha de 5 kW (Alpha Unit Operations Manual FCT, 2003).

Parâmetro	Características
Potência elétrica nominal	3,0 kWe, 220, 120 Volt (AC) 3 fases.
Potência térmica nominal	3,1 kWt
Requerimentos para partida	15 kWe, 120 V, 3 fases.
Combustível de Alimentação (Gás Natural)	
Vazão máxima	20 litros por minuto
Pressão de fornecimento	1,5 – 200 kPa
Ar e Gases de Exaustão	
Vazão de ar	200 a 1200 litros por minuto
Gases de exaustão	O <sub>2</sub> (5%), CO <sub>2</sub> (2,5%), NO <sub>x</sub> (<2ppm), CO(<1 ppm), SO <sub>4</sub> (<3ppb), balance N <sub>2</sub> & H <sub>2</sub> O.
Vazão de ar para ventilação	4500 litros por minuto
Água de Resfriamento dos Gases de Exaustão	
Pressão máxima	150 psi
Temperatura	Máxima 90°C
Vazão	3 a 10 litros por segundo
Características	Filtrada com partículas menos de 5 microns.
Dimensões	LxPxA 990x1140x200 mm
Peso	1000 kg
Temperatura ambiente de operação	-5 – 40 °C

## 2.2 INSTALAÇÕES DA SOFC E EQUIPAMENTOS AUXILIARES NOS LABORATORIOS DO NEST - UNIFEI

O sistema foi instalado no local dos testes (Laboratório de tecnologias avançadas de geração distribuída NEST – UNIFEI) e todos os sistemas auxiliares foram providenciados e

instalados. A seguir são citados os diferentes sistemas instalados e uma descrição da função de cada um destes.

- Sistema de fornecimento de combustível.
- Sistema de purga e fornecimento da mistura de  $N_2 - H_2$  (NHMix).
- Sistema de fornecimento de ar e preaquecimento do ar.
- Sistema de fornecimento de vapor
- Conexões elétricas
- Dutos de exaustão e de ventilação.
- Comunicações

### 2.2.1 Sistema de Fornecimento de Combustível

Este sistema está composto de válvulas redutoras e de controle de pressão, controlador de vazão mássica de combustível e dessulfurizador. O sistema tem a função de dessulfurizar o gás natural e fornecer este de forma controlada na SOFC de acordo com a demanda de combustível da SOFC.



Figura 19 – Sistema de fornecimento de combustível (dessulfurizador, válvulas de controle de pressão e válvulas solenóide).

O combustível é fornecido na célula a 275 kPa e é regulado pelo sistema de controle de vazão. São utilizadas duas válvulas solenóide, normalmente fechadas para interromper o fornecimento de combustível em caso de desligamento do sistema e falta de energia. As figuras 19 e 20 mostram os diferentes componentes deste sistema. Para este sistema foi

necessária a instalação de uma linha de fornecimento de gás natural, válvulas redutoras de pressão, que são mostradas na figura 3 e o controlador de vazão de combustível.



Figura 20 – Sistema de válvulas redutoras de pressão para fornecimento de combustível (a direita) e NHMix (esquerda).

### 2.2.2 Sistema de Purga e Fornecimento de NHMix

Este sistema tem a função de fornecer uma atmosfera ligeiramente redutora que protege o anodo da SOFC da auto-oxidação, e remove o ar de dentro da célula antes de introduzir o combustível. A atmosfera protetora é necessária quando a temperatura da SOFC está acima de 400 °C. Quando o combustível é fornecido à célula, este introduz sua própria atmosfera protetora e a quantidade de gás de purga fornecido é diminuído. A figura 3 mostra as válvulas redutoras de pressão na entrada da SOFC e a figura 21 mostra o esquema simplificado da instalação.

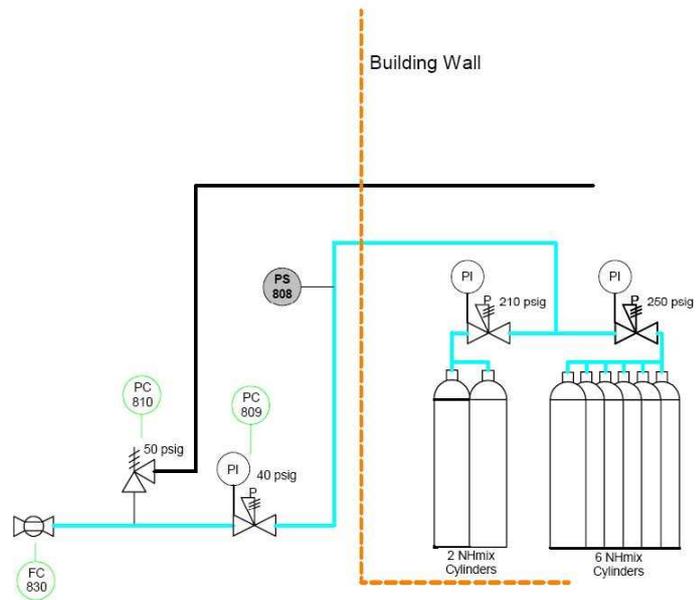


Figura 21 – Esquema de fornecimento da mistura  $N_2 - H_2$ .

O gás de purga é uma mistura de 96 % de  $N_2$  e 4 % de  $H_2$ . Este gás é estocado em cilindros de alta pressão, como mostra a figura 22.



Figura 22 – Área da instalação para fornecimento de NHMix.

Para este sistema foi necessária a construção de uma área coberta e fechada para estocagem dos cilindros de NHmix, a instalação da linha de fornecimento de gás, das válvulas redutoras e um sensor de pressão de gás que aciona um alarme na SOFC quando este está se esgotando.

### 2.2.3 Sistema de Fornecimento e Pré-aquecimento de Ar

Este sistema é necessário não só para fornecer o agente oxidante para a reação na célula, mas também para manter uma atmosfera oxidante no lado do catodo no interior dos tubos da célula. O catodo é muito estável em presença de ar em qualquer nível de temperatura, mas é muito sensível à redução (com a subsequente desintegração) num ambiente redutor. Por isso é necessário fornecer ar à célula sempre que esta se encontra a temperaturas acima de 200 °C, e quando lhe seja fornecido combustível ou NHMix, ou seja durante a partida e operação. Este ar é fornecido por um sistema formado por dois sopradores onde um sempre está de reserva. O sistema também possui uma placa de orifício que lê constantemente a vazão de ar facilitando o controle do mesmo, a figura 23 mostra este sistema.



Figura 23 – Sistema de fornecimento de ar.

O ar é fornecido na SOFC através de um sistema de manifolding composto por tubos cerâmicos. Estes tubos funcionam como pré-aquecedores do ar na parte superior dos mesmos e, ou seja, antes de entrar na FC como tal. Logo da seção de preaquecimento cada tubo entra numa célula garantindo o fornecimento de ar em todo o Stack. Por causa da fragilidade dos tubos, eles são transportados aparte e instalados no local, o sistema de “manifolding” só pode ser instalado depois da instalação dos tubos. Este sistema e mostrado na figura 24.



Figura 24 – Sistema de distribuição do ar.

#### **2.2.4 Sistema de Fornecimento de Vapor**

Este sistema fornece vapor durante a partida e em operação com cargas muito baixas. O vapor é adicionado para prevenir a formação de fuligem, quando a SOFC não está produzindo suficiente vapor na reação eletroquímica. Quando o vapor produzido pela reação eletroquímica é suficiente, parte da exaustão do anodo é recirculada garantindo o vapor necessário.

Isto é importante já que o gás natural é composto por hidrocarbonetos que não são estáveis a elevadas temperaturas e podem se decompor em hidrogênio e carbono formando

coque ou fuligem. Dependendo do conteúdo de hidrocarbonetos pesados como propano e butano, a formação de fuligem pode começar a acontecer a partir de 300 a 400 °C. Se o combustível é aquecido acima de 300 °C, a adição de oxigênio numa forma “segura” (vapor) é necessária para evitar a formação de fuligem. A função deste vapor é oxidar o carbono que possa ser produzido formando CO ou CO<sub>2</sub>. Durante a operação normal o fornecimento auxiliar de vapor não é necessário já que se conta com a recirculação.

No caso particular da SOFC tipo Alpha, este equipamento é independente da célula, e é aquecido com energia da rede para produzir vapor. Este equipamento pode ser incorporado na célula usando calor residual e/ou combustível. A vazão de vapor é controlada medindo o fornecimento de água líquida ao equipamento que converte esta em vapor. Antes de a água ser fornecida, esta é pré-aquecida até 350 °C sendo mantida esta temperatura durante a sua operação. Na figura 25 se mostra este equipamento.



Figura 25 – Sistema auxiliar de geração de vapor para partida da SOFC.

## 2.2.5 Conexões Elétricas

A SOFC opera somente interligada à rede e conta com um sistema eletrônico para operar em paralelo. Algumas conexões simples foram feitas para garantir esta conexão como fusíveis e disjuntor. Também foi necessária a instalação de um carregador de baterias e um

circuito auxiliar, para a operação do mesmo, a partir de um comando do sistema de controle da SOFC. A figura 26 mostra estas instalações.



Figura 26 – Sistemas elétricos instalados.

### 2.2.6 Dutos de Exaustão e Ventilação.

A SOFC conta com sistemas de ventilação para prevenir incêndios ou explosão em uma eventual ocorrência de vazamentos de combustível proveniente das linhas de fornecimento deste. O sistema de ventilação garante uma pressão ligeiramente menor que a atmosférica no interior da envoltura da SOFC. Também foi necessária a instalação de uma chaminé que libera os gases de combustão pra a atmosfera. Esta instalação é mostrada na figura 27.



Figura 27 – Sistemas de ventilação e exaustão.

## Capítulo 3

# EQUACIONAMENTO E METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentadas as diferentes suposições levadas em consideração, o equacionamento utilizado na modelagem matemática, como também a estrutura lógica de solução do modelo. De igual forma, são descritas todas as unidades de operação que conformam o sistema, indicando tanto os dados de entrada como os de saída para cada sistema.

## 3.1 PRINCIPAIS UNIDADES DE OPERAÇÃO OU SISTEMAS

O sistema a ser modelado consiste em uma pequena planta de geração de eletricidade que utiliza uma SOFC como acionador principal, sendo dividida em seis unidades de operação denominadas sistemas, os quais são simulados independentemente e sob interação seqüencial, onde os dados de saída de determinado sistema conformam os dados de entrada do próximo sistema. Um diagrama de blocos representando o sistema a ser modelado é mostrado na figura 28. Cada um dos blocos na figura 28 é descrito a seguir:

### 3.1.1 Pré-aquecedor de Ar

É um trocador de calor de 88 tubos cerâmicos onde o ar é pré-aquecido antes de entrar no catodo da SOFC. Neste trocador se aproveita o calor produzido pela combustão do combustível e o ar que não reagiram dentro da SOFC. Desta forma se reduz a temperatura de exaustão da SOFC e se aumenta a eficiência global da planta.

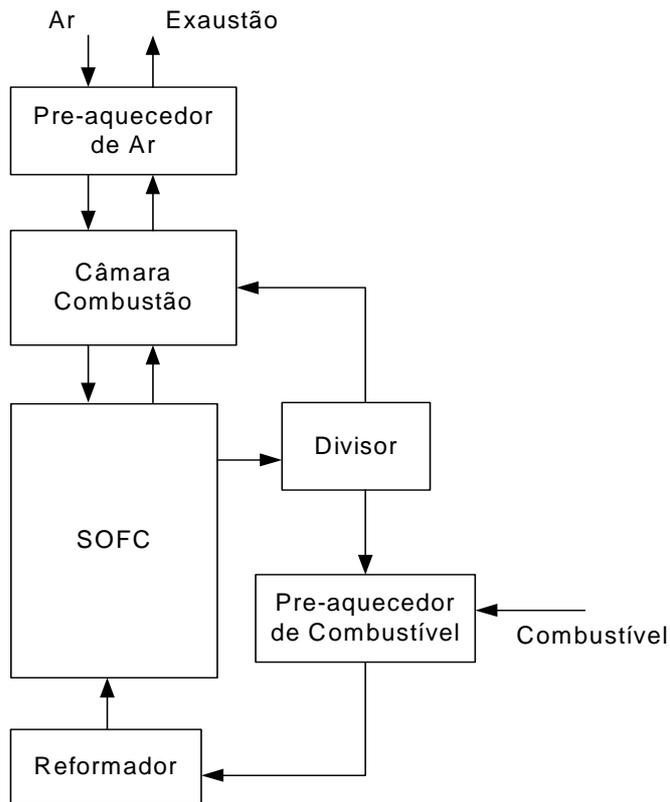


Figura 28 – Diagrama em blocos do sistema SOFC 5 kW.

### 3.1.2 Câmara de Combustão

Parte dos gases que não reagem na reação eletroquímica dentro da SOFC ( $O_2$  e  $H_2$ ), e outros gases que não foram reformados ( $CO$  e  $CH_4$ ), são queimados na exaustão da SOFC. Este calor é aproveitado no pré-aquecedor de ar.

### 3.1.3 Sistema SOFC

O oxigênio do ar, vindo do pré-aquecedor, e o combustível reformado, ambos a elevadas temperaturas, reagem através de várias reações de reforma e eletroquímica, produzindo eletricidade, calor e gases resultantes a temperaturas mais elevadas. O aumento da temperatura se deve ao caráter exotérmico da reação eletroquímica.

### 3.1.4 Misturador e Pré-aquecedor de Combustível

Inicialmente, o combustível fornecido ou combustível primário, é misturado com parte da exaustão anódica da SOFC. A recirculação, proveniente do anodo, é uma mistura de gases (basicamente  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ) á temperatura de exaustão da SOFC. Estas espécies químicas e o combustível fresco fornecido na célula são os reagentes das reações que acontecerão no próximo componente, o reformador. O efeito da mistura garante o pré-aquecimento do combustível antes de entrar na SOFC.

Na literatura consultada o coeficiente de recirculação (Vapor de água/moles de carbono) pode ser entre 1,5 e 4 (Kakaras, 2003). Esta relação impede a formação de carbono e sua deposição no catalisador da FC, o que tem um efeito nocivo no desempenho da célula: provoca entupimento dos poros do suporte cerâmico do anodo desativando a célula, este efeito pode ser irreversível. Com a recirculação se evita a necessidade de uma fonte externa de água necessária para a reforma a vapor do combustível, fundamentalmente dos componentes mais pesados do combustível. Na célula a combustível SOFC instalada nos laboratórios do NEST, o coeficiente de recirculação não é medido, entretanto o vazão de recirculação de vapor de agua depende da quantidade de combustível inicial fornecida. A pressão do combustível fornecido e sua vazão, esta última em função da carga, garantem a mistura e fornecimento da recirculação, por isto o sistema usa um ejetor.

### 3.1.5 Pré-reformador

O objetivo fundamental do reformador é a decomposição de hidrocarbonetos pesados contidos no combustível em substâncias de menor tamanho molecular facilitando a reação eletroquímica dentro da FC. Deste modo o  $H_2$  é o combustível adequado para a operação da FC devido a sua alta reatividade na produção de eletricidade a partir de reações eletroquímicas de oxidação-redução. Portanto a função do reformador é produzir hidrogênio a partir do combustível primário fornecido à SOFC. No caso particular da SOFC de 5 kW da FCT, o reformador utiliza um material catalisador composto de uma liga de níquel com potássio e molibdênio (Ni-K-Mo).

### 3.1.6 Divisor ou Separador

A função deste elemento é determinar a quantidade de exaustão anódica que vai ser necessária recircular, e desta forma garantir o bom funcionamento do reformador, protegendo também a SOFC contra a deposição de carbono. Este elemento no sistema real não existe já que o ejetor utilizado impõe a vazão que vai ser recirculado em função da demanda de combustível. Na medida em que a demanda de combustível aumenta, aumenta também a sucção de exaustão anódica no ejetor. Para os efeitos do modelo, é necessário este outro elemento para estabelecer qual será a fração a ser recirculada.

## 3.2 ASPECTOS GERAIS DO MODELO MATEMÁTICO

O modelo matemático simula uma célula a combustível de oxido sólido unitária, com geometria tubular, recirculação anódica interna de combustível e sob regime permanente, sendo este desenvolvido num espaço unidimensional. Devido à presença de expressões não lineares no sistema global de equações, as técnicas de solução adotadas neste trabalho se fundamentam em métodos numéricos de aproximações sucessivas e cálculos iterativos em elementos diferenciais de dimensões predefinidas.

A célula a combustível é dividida em seções axiais e a solução é obtida progressivamente por iteração tanto do modelo térmico como do modelo eletroquímico. Os passos desta simulação são descritos a seguir:

- Primeiro se resolve o modelo que descreve a reforma do combustível com recirculação interna anódica no reformador catalítico, o qual permite encontrar a vazão e composição do combustível após reforma.
- Posteriormente se resolve o modelo eletroquímico, obtendo-se os valores dos vazões das espécies químicas, corrente da célula e a potência elétrica de saída, tomando como dados iniciais as temperaturas tanto do catodo quanto do combustível após pré-reforma. De igual modo precisa-se das vazões molares iniciais das espécies químicas

envolvidas (componentes do combustível e ar) e da temperatura do tubo injetor de ar; desta forma se obtém a primeira aproximação de cálculo.

- Os resultados do modelo eletroquímico são inseridos nas equações de conservação de energia e massa da câmara de combustão e do reformador respectivamente através de um divisor de vazões até convergir em algum valor definido como erro ou critério de conclusão de cálculo, sendo que a temperatura de operação da SOFC e a potência que se deseja atingir os respectivos critérios de parada adotados no presente modelo.
- Uma vez feito o balanço de energia na câmara de combustão é possível determinar o conteúdo energético dos gases de combustão depois da troca de calor para o pré-aquecimento do ar na entrada da célula.
- O modelo gera um perfil de temperatura na direção axial da célula tanto para todos os elementos que conformam a estrutura sólida (anodo-eletrólito-catodo) quanto para o tubo de injeção de ar. Da mesma maneira o modelo permite obter as concentrações e vazões molares de espécies químicas na direção axial, os coeficientes de utilização de reagentes (combustível e ar), potência elétrica atingida, voltagem e densidade de corrente elétrica gerada na célula a combustível unitária, e finalmente as principais perdas de potencial por resistência Ôhmica, ativação e perdas por concentração ou difusão tanto no anodo quanto do catodo.

### **3.2.1 Considerações da Modelagem Matemática**

Algumas considerações adotadas para o desenvolvimento do presente modelo matemático estão baseadas nos requerimentos e limitações dos materiais dos eletrodos envolvidos, condições de operação estável da SOFC e fenômenos associados à transferência de calor. Estas considerações são referidas a seguir:

- Condições estacionárias e comportamento dos gases ideais.
- Voltagem de operação uniforme na direção axial da célula tubular.

- Descarta-se a transferência de calor por radiação.
- Predomina a transferência de calor por convecção e condução.

### **3.3 DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES PARA CADA SISTEMA**

O modelo matemático está constituído por seis (6) sistemas, os quais foram apresentados na figura 28 e serão aplicados os balanços de massa e energia desenvolvidos para cada um de eles. O conjunto de sistemas apresenta a seguinte ordem de solução:

- Sistema Reformador de Combustível
- Sistema SOFC (Sistemas Eletroquímico e Térmico)
- Sistema Distribuidor de Combustível
- Sistema Pré-aquecedor de Combustível
- Sistema Câmara de Combustão
- Sistema Pré-aquecedor de Ar

Cada sistema é desenvolvido na seqüência mostrada anteriormente, fazendo os correspondentes balanços de energia e massa, conseqüentemente os resultados obtidos são inseridos no próximo sistema. Os cálculos serão feitos até atingir a convergência adotada. Nas seções seguintes serão apresentadas as equações constitutivas e balanços de massa e energia que caracterizam cada sistema denominado sistema.

### **3.4 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM DO SISTEMA PRÉ-REFORMADOR DE COMBUSTÍVEL**

O desenvolvimento das equações que caracterizam o sistema reformador de combustível fundamenta-se em técnicas ou modelos cinéticos adotados na literatura para a reforma do

metano (Foger e Ahmed, 2000), no comportamento estequiométrico (reações de reforma para os hidrocarbonetos diferentes ao metano) e finalmente na equação de equilíbrio químico da reação de Shift (reação de monóxido de carbono com vapor de água).

### 3.4.1 Composição Molar do Combustível Primário (Gás Natural)

A composição do gás natural utilizado na operação da célula a combustível de oxido sólido de 5 kW é apresentada na tabela 10. Estes valores correspondem à composição do gás em base molar e foram retirados da documentação fornecida pela GASMIG.

Tabela 10 - Composição molar do gás natural (GASMIG, 2006).

Componente	% Molar
N <sub>2</sub>	2,41
CO <sub>2</sub>	0,32
CH <sub>4</sub>	92,21
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,88
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,92
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,26

O teor de enxofre contido no gás natural não é considerado devido a que este valor é pequeno e variável. O enxofre é altamente prejudicial nas células a combustível e no reformador provocando desativação de ambos os sistemas, a temperaturas menores de 800° C este efeito é irreversível. Por isso se considera que o combustível a ser utilizado é previa e completamente dessulfurizado.

### 3.4.2 Modelo Cinético Para a Reação de Reforma do Metano (CH<sub>4</sub>)

Para o desenvolvimento da reforma com vapor de água do principal componente do gás natural (metano) é necessário estabelecer a reação química global que descreve este comportamento, a qual é apresentada na equação (26).



O modelo de reforma do metano está baseado no estudo da cinética deste processo, usando a relação empírica apresentada nas equações (27) e (28). (Foger e Ahmed, 2000).

$$r_{CH_4} = K_r (X_{CH_4} P_T)^\alpha (X_{H_2O} P_T)^\beta \exp\left(\frac{E_a}{R_g T_f}\right) \quad (27)$$

$$\dot{n}_{CH_4}^{rqx} = r_{CH_4} A_{ac} \quad (28)$$

Onde:

$r_{CH_4}$	Densidade de vazão molar para o metano	mol/m <sup>2</sup> -s
$\dot{n}_{CH_4}^{rqx}$	Vazão molar de metano reformado	mol/s
$A_{ac}$	Área ativa do catalisador	m <sup>2</sup>
$X_i$	Fração molar do componente i	-
$P_T$	Pressão total no sistema	Pa
$K_r$	Fator pré-exponencial	-
$\alpha$	Coefficiente empírico	0,85
$\beta$	Coefficiente empírico	-0,35
$E_a$	Energia de ativação	kJ/mol

### 3.4.3 Estequiometria Para as Reações dos Hidrocarbonetos (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)

Na descrição da reforma com vapor de água para hidrocarbonetos diferentes ao metano utilizam-se as respectivas equações estequiométricas para cada componente, as quais são apresentadas nas equações (29), (30) e (31).



De igual modo foi considerada uma conversão completa para as reações de reforma dos hidrocarbonetos mais pesados do que o metano presente no combustível primário (Manual FCT e Campanari, 2004). Assim é de se esperar que esta consideração apresente pequenas influências nos resultados finais obtidos pela simulação do reformador, porquanto as concentrações destas espécies químicas em comparação com o teor de metano são bem menores.

### 3.4.4 Vazões Molares das Espécies Químicas Prévios à Reação de Shift

As equações (32) até (37) correspondem aos balanços molares desenvolvidos para cada uma das espécies químicas presentes antes da reação de Shift. Os balanços molares estão baseados no modelo cinético empírico (caso do metano) e nas reações de conversão estequiométrica (caso dos hidrocarbonetos diferentes ao metano).

$$\dot{n}_{CH_4(f)} = \dot{n}_{CH_4(i)} - \dot{n}_{CH_4}^{rx} \quad (32)$$

$$\dot{n}_{N_2(f)} = \dot{n}_{N_2(i)} \quad (33)$$

$$\dot{n}_{H_2O(f)} = \dot{n}_a - \dot{n}_{CH_4}^{rx} - 2\dot{n}_{C_2H_6(i)} - 3\dot{n}_{C_3H_8(i)} - 4\dot{n}_{C_4H_{10}(i)} \quad (34)$$

$$\dot{n}_{CO_2(f)} = \dot{n}_{CO_2(i)} \quad (35)$$

$$\dot{n}_{CO(f)} = \dot{n}_{CH_4}^{rx} + 2\dot{n}_{C_2H_6(i)} + 3\dot{n}_{C_3H_8(i)} + 4\dot{n}_{C_4H_{10}(i)} \quad (36)$$

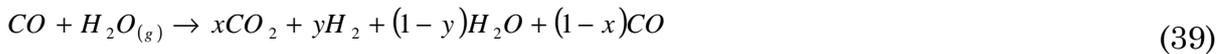
$$\dot{n}_{H_2(f)} = 3\dot{n}_{CH_4}^{rx} + 5\dot{n}_{C_2H_6(i)} + 7\dot{n}_{C_3H_8(i)} + 9\dot{n}_{C_4H_{10}(i)} \quad (37)$$

Onde:

$\dot{n}_a$	Vazão molar de água na recirculação	mol/s
$\dot{n}_{x(i)}$	Vazão molar das espécies (x), inicialmente (i)	mol/s
$\dot{n}_{x(f)}$	Vazão molar das espécies (x), antes da reação de Shift	mol/s

### 3.4.5 Modelo de Equilíbrio Químico Para a Reação de Shift

Denomina-se reação de Shift, aquela reação do monóxido de carbono com vapor de água, a qual se apresenta na equação (38). Esta reação é exotérmica e, portanto é importante no processo global de reforma do combustível já que ela fornece calor para as outras reações de reforma que precisam de energia (reforma de hidrocarbonetos com vapor de água). A constante de equilíbrio químico para a reação de Shift está baseada na equação de energia livre de Gibbs e é expressa como função da temperatura do combustível como se mostra na equação (39) e (40). (Selimovic A. 2003)



$$K_{eq}(T_f) = \frac{X_{CO_2} X_{H_2}}{X_{CO} X_{H_2O}} = \exp\left(\frac{4565,13}{T_f} - 4,462\right) \quad (40)$$

Onde:

$K_{eq}$	Constante de equilíbrio em função da temperatura do combustível	-
$X_i$	Fração molar do componente (i)	mol/s
$T_f$	Temperatura do combustível	K
$x = y$	Numero de moles no equilíbrio à temperatura $T_f$ .	mol/s

### 3.4.6 Vazões Molares das Espécies Químicas Após Reação de Shift

As equações (41) até (46) representam os balanços molares desenvolvidos para cada componente, os quais determinam os valores das vazões molares na saída da unidade de reforma catalítica do combustível, sendo os mesmos valores que caracterizam a vazão molar na entrada das espécies químicas à célula. Por tanto a partir deste balanço se estabelecem as diferentes composições molares para cada um dos componentes envolvidos. A tabela 11 mostra a descrição das variáveis de entrada e saída que caracterizam o sistema reformador de combustível.

$$\dot{n}_{CH_4(f)}^R = \dot{n}_{CH_4(i)} - \dot{n}_{CH_4}^{rqx} \quad (41)$$

$$\dot{n}_{N_2(f)}^R = \dot{n}_{N_2(i)} \quad (42)$$

$$\dot{n}_{H_2O(f)}^R = \dot{n}_a - \dot{n}_{CH_4}^{rqx} - 2\dot{n}_{C_2H_6(i)} - 3\dot{n}_{C_3H_8(i)} - 4\dot{n}_{C_4H_{10}(i)} - x \quad (43)$$

$$\dot{n}_{CO_2(f)}^R = \dot{n}_{CO_2(i)} + x \quad (44)$$

$$\dot{n}_{CO(f)}^R = \dot{n}_{CH_4}^{rqx} + 2\dot{n}_{C_2H_6(i)} + 3\dot{n}_{C_3H_8(i)} + 4\dot{n}_{C_4H_{10}(i)} + x \quad (45)$$

$$\dot{n}_{H_2(f)}^R = 3\dot{n}_{CH_4}^{rqx} + 5\dot{n}_{C_2H_6(i)} + 7\dot{n}_{C_3H_8(i)} + 9\dot{n}_{C_4H_{10}(i)} + x \quad (46)$$

Onde:

$\dot{n}_{x(f)}^R$  Vazão molar das espécies (x), depois da reação de Shift mol/s

$x = y$  Número de moles no equilíbrio à temperatura  $T_f$ . mol/s

Tabela 11 - Descrição das principais variáveis do sistema reformador.

	Nome	Descrição
<b>Entrada</b>	$\dot{n}_a$	Vazão molar de água na recirculação (mol/s)
	$\dot{n}_{x(i)}$	Vazão molar das espécies (x), inicialmente (i) (mol/s)
	$T_f(i)$	Temperatura assumida do combustível inicial (K)
<b>Saída</b>	$\dot{n}_{x(f)}^R$	Vazão molar das espécies (x), depois da reação de Shift ao final (f) (mol/s).

### 3.5 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA SOFC

O sistema denominado SOFC, é constituído pelos sistemas térmico e eletroquímico. Estes dois sistemas descrevem os fenômenos térmicos e eletroquímicos da célula a combustível e precisam ser resolvidos simultaneamente. O sistema geral denominado SOFC, apresenta como entradas os vazões de ar e combustível reformado, enquanto as saídas são identificadas pelo vazão de ar e combustível que não reagiram nos eletrodos da célula a combustível. A seguir serão descritos os modelos eletroquímico e térmico, como também os balanços de massa e energia para cada sistema.

### 3.5.1 Modelo Eletroquímico do Sistema SOFC

O modelo eletroquímico é definido pela expressão global de perda de potencial na célula, a qual se apresenta na equação (47). O balanço de potencial na célula está baseado nas leis de Faraday e na equação de Nernst representadas pelas equações (48) e (49). Desta forma o modelo leva em consideração as diferentes perdas de potencial devido à resistência ôhmica, polarização por ativação e polarização por difusão ou concentração, as quais estão definidas pelas equações (50), (51) e (52) respectivamente. (Campanari e Iora, 2004).

$$V_{cel} = V_{Nernst} - \eta_{ohm} - \eta_{act} - \eta_{dif} = f(i) \quad (47)$$

$$V_{Nernst} = E^0 + \frac{R_g T_s}{2 F} \ln \left( \frac{X_{H_2}^b X_{O_2}^b}{X_{H_2O}^b} \right) + 0,5 \ln \left( \frac{P_{cat}}{P_{amb}} \right) \quad (48)$$

$$E^0 = 1,2720 - 3,0 \times 10^{-4} (T_s) \quad (49)$$

Onde:

$V_{cel}$	Voltagem da célula	V
$V_{Nernst}$	Potencial de Nernst	V
$\eta_{ohm}$	Polarização por Resistência Ôhmica	V
$\eta_{act}$	Polarização por Ativação	V
$\eta_{dif}$	Polarização por Difusão	V
$T_s$	Temperatura na superfície (Anodo-Eletrólito-Catodo)	K
$R_g$	Constante universal dos gases	J/mol-K
$F$	Constante de Faraday	C/mol
$X_i^b$	Fração molar da espécie (i) na vazão mássica (b)	-
$P_{cat}$	Pressão no catodo	Pa
$P_{amb}$	Pressão ambiente	Pa
$E^0$	Voltagem ideal para a oxidação de H <sub>2</sub> a pressão ambiente	V

As principais perdas de potencial na célula consideradas no presente modelo matemático se apresentam a seguir:

### 3.5.2 Perdas por Resistência Ôhmica

Estas perdas de potencial são avaliadas através da primeira lei de Ôhm, onde a resistência ôhmica é calculada como uma resistência equivalente em serie.

$$\eta_{ohm} = R_{ohm} \times i \quad (50)$$

### 3.5.3 Perdas de Polarização por Ativação

Estas perdas de potencial são avaliadas tanto no anodo quanto do catodo em função da densidade de corrente através de correlações empíricas obtidas na literatura.

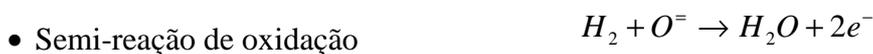
$$\eta_{act} = \eta_{act}^{and}(i) + \eta_{act}^{cat}(i) \quad (51)$$

### 3.5.4 Perdas de Polarização por Difusão ou Concentração

Estas perdas de potencial são avaliadas tanto no anodo quanto no catodo, também são definidas em função da densidade de corrente e calculadas a partir da combinação da primeira lei de Fick em regime permanente e a terceira lei de Faraday.

$$\eta_{dif} = \eta_{dif}^{and}(i) + \eta_{dif}^{cat}(i) \quad (52)$$

As equações de (47) até (52) representam uma função não linear univariável, a qual se pode resolver utilizando métodos numéricos iterativos de aproximações sucessivas, indicando a corrente de saída para cada seção da célula considerada. De outro lado o modelo eletroquímico adota o mecanismo de transporte de anions através do eletrólito, o qual apresenta as seguintes reações de oxidação e redução:



- Semi-reação de redução  $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^-$
- Reação global de oxidação-redução  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

### 3.5.5 Equações Para as Resistências Elétricas e Iônicas

A equação utilizada para o cálculo das resistências elétricas e iônicas está baseada na segunda lei de Ôhm, como se pode observar na equação (53). (Bessette N, 1994).

$$R_i = \frac{\rho_i \delta_i}{A_i} \quad (53)$$

Onde:

$R_i$	Resistência total	$\Omega$
$\rho_i$	Resistividade específica	$\Omega\text{-m}$
$A_i$	Área de fluxo lateral	$m^2$
$\delta_i$	Largura do eletrodo	m

### 3.5.6 Cálculos das Perdas Ôhmicas: $\eta_{ohm}$

A equação (54) é desenvolvida para determinar a resistência equivalente Ôhmica como uma função das resistências dos eletrodos (catodo e anodo), eletrólito e interconexão.

$$R_{ohm} = R_{int} + R_{ele} + R_{and} + R_{cat} \quad (54)$$

Onde:

$R_{ohm}$	Resistência equivalente Ôhmica	$\Omega$
$R_{int}$	Resistência de interconexão	$\Omega$
$R_{ele}$	Resistência do eletrólito	$\Omega$
$R_{cat}$	Resistência do catodo	$\Omega$

$R_{and}$  Resistência do anodo

$\Omega$

### 3.5.7 Cálculos das Perdas por Ativação: $\eta_{act}$

Estas perdas aparecem, devido ao consumo de energia que as reações eletroquímicas precisam para que elas possam ocorrer. Esta perda de potencial é uma consequência da necessidade de vencer as barreiras de energia de ativação e forças produzidas pelo campo elétrico, o qual é originado pela carga elétrica das partículas da interfase eletrodo-eletrólito. Este fenômeno pode ser descrito numa forma geral através da equação (55). (Bessette, 1994).

$$\eta_{act} = \eta_{act}^{and}(i) + \eta_{act}^{cat}(i) \quad (55)$$

O cálculo das perdas por ativação dos eletrodos (anodo e catodo) se fundamenta numa função linear da densidade de corrente elétrica, sendo que a equação referida foi adotada da literatura (Bessette, 1994; Selimovic, 2003), a qual é apresentada na equação (56). De igual maneira são definidas as equações (57) e (58), as quais se referem ao cálculo das densidades de corrente de troca tanto do anodo como do catodo.

$$\eta_{act} = \frac{R_g T_s}{nF} \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (56)$$

$$i_{0and} = \gamma_{and} \left( \frac{P_{H_2}}{P_{amb}} \right) \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{amb}} \right) \exp \left( - \frac{E_{act, and}}{R_g T_s} \right) A_{and} \quad (57)$$

$$i_{0cat} = \gamma_{cat} \left( \frac{P_{O_2}}{P_{amb}} \right)^{0,25} \exp \left( - \frac{E_{act, cat}}{R_g T_s} \right) A_{cat} \quad (58)$$

Onde:

$i_{0and}$	Densidade de corrente de troca no anodo	A
$i_{0cat}$	Densidade de corrente de troca no catodo	A
$\gamma_{and}$	Fator pré-exponencial para o anodo	-
$\gamma_{cat}$	Fator pré-exponencial para o catodo	-

$E_{act,anod}$	Energia de ativação do anodo	kJ/kmol
$E_{act,cat}$	Energia de ativação do catodo	kJ/kmol
$A_{and}$	Área do anodo	m <sup>2</sup>
$A_{cat}$	Área do catodo	m <sup>2</sup>

### 3.5.8 Cálculo das Perdas por Difusão: $\eta_{dif}$

Estas perdas aparecem devido à diferença que existe entre o potencial químico da mistura e o potencial no local da reação (eletrodos). Constituem-se de duas parcelas correspondentes à difusão no interior dos eletrodos (anodo e catodo) e são representadas nas equações (59) e (60). (Campanari e Iora, 2004; Costamagna, 2001).

$$\eta_{dif} = \eta_{dif}^{and}(i) + \eta_{dif}^{cat}(i) \quad (59)$$

$$\eta_{dif} = \frac{R_g T_s}{2F} \ln \left( \frac{X_{H_2}^b X_{H_2O}^r}{X_{H_2O}^b X_{H_2}^r} \right) + \frac{R_g T_s}{4F} \ln \left( \frac{X_{O_2}^b}{X_{O_2}^r} \right) \quad (60)$$

Onde:

$X_{H_2}^b$	Fração molar de H <sub>2</sub> na vazão mássico da mistura de gases	-
$X_{H_2}^r$	Fração molar de H <sub>2</sub> no local da reação.	-
$X_{O_2}^b$	Fração molar de O <sub>2</sub> na vazão mássico da mistura de gases.	-
$X_{O_2}^r$	Fração molar de O <sub>2</sub> no sitio de reação.	-
$X_{H_2O}^b$	Fração molar de H <sub>2</sub> O na vazão mássico da mistura de gases	-
$X_{H_2O}^r$	Fração molar de H <sub>2</sub> O no sitio de reação.	-

### 3.5.9 Equações Para a Concentração dos Reagentes no Meio Gasoso e a Superfície do Anodo.

A quantidade de hidrogênio que está disponível no local da reação (zona de oxidação ou anodo) e o hidrogênio presente na vazão molar apresenta um gradiente de concentração, o qual se pode avaliar através da lei de Fick pela equação (61) e outras relações complementares adotadas para o cálculo do coeficiente de difusão de hidrogênio na mistura do gás combustível, as quais são apresentadas nas equações (62) e (63). (Perry, 1997 e Treybal, 1980).

$$J_{H_2} = -\frac{P_{and} D_{H_2,m}}{R_g T_s} \left( \frac{dX_{H_2}}{dr} \right) + X_{H_2} J_{Tot} \quad (61)$$

$$D_{H_2,m} = \frac{1 - X_{H_2}^b}{\sum_{i=1}^m \frac{X_i^b}{D_{H_2,i}}} \quad (62)$$

$$D_{H_2,i} = \frac{10^{-7} T_f^{1,75} \left( \frac{1}{M_{H_2}} + \frac{1}{M_i} \right)^{0,5}}{P_{and} \left[ \left( v'_{H_2} \right)^{\frac{1}{3}} + \left( v'_i \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (63)$$

Onde:

$D_{H_2,m}$	Coeficiente de difusão de H <sub>2</sub> na mistura	m <sup>2</sup> /s
$D_{H_2,i}$	Coeficiente de difusão de H <sub>2</sub> nos outros componentes	m <sup>2</sup> /s
$T_f$	Temperatura do combustível	K
$M_i$	Massa molecular do componente i	kg/kmol
$M_{H_2}$	Massa molecular do componente H <sub>2</sub>	kg/kmol
$v'_{H_2}$	Volume atômico do componente H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> /mol
$v'_i$	Volume atômico do componente i	cm <sup>3</sup> /mol

De outro lado, baseado na primeira lei de Fick (difusão em regime permanente) considera-se que a densidade de vazão molar de água formada é igual à densidade de vazão molar de hidrogênio que reage. Assim é possível obter a equação (64), a qual define a densidade de vazão molar total na zona de oxidação. Entretanto a equação (65) representa a densidade de vazão molar de hidrogênio em função da corrente gerada pelo fluxo de elétrons.

$$J_{Tot} = J_{H_2} + J_{H_2O} = 0 \quad (64)$$

$$J_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad (65)$$

Substituindo as equações (64) e (65) na equação (61) e fazendo a integral na trajetória desde a mistura gasosa do combustível até a superfície do eletrodo (anodo) se obtêm as equações (66) e (67), as quais indicam a fração do hidrogênio e água respectivamente na superfície do anodo. (Campanari e Iora, 2004; Selimovic, 2003):

$$X_{H_2}^1 = X_{H_2}^b - \frac{R_g T_f i}{P_{and} D_{H_2,m} 2F} L_{ab} \quad (66)$$

$$X_{H_2O}^1 = X_{H_2O}^b + \frac{R_g T_f i}{P_{and} D_{H_2O,m} 2F} L_{ab} \quad (67)$$

Onde:

$X_{H_2}^1$	Fração molar de H <sub>2</sub> na superfície do anodo	m <sup>2</sup> /s
$X_{H_2O}^1$	Fração molar de H <sub>2</sub> O na superfície do anodo	m <sup>2</sup> /s
$L_{ab}$	Trajetória desde o ponto em que acontece mistura gasosa do m combustível até a superfície do anodo.	

### 3.5.10 Equações Para a Concentração dos Reagentes no Meio Poroso e a Superfície do Anodo.

Para o cálculo do coeficiente de difusão de hidrogênio em meios porosos usa-se a expressão de Knudsen, a qual se apresenta na equação (68). (Perry, 1997 e Selimovic, 2003).

De igual forma que no caso anterior a equação (68) é substituída na equação (61) e após de resolver a integral na trajetória descrita desde a superfície do anodo até o interior do meio poroso, obtêm-se as equações (69) e (70), as quais indicam a fração molar de hidrogênio e água respectivamente no interior do meio poroso.

$$D_{H_2,p} = \left( \frac{\mathcal{E}_{and}}{\tau_{and}} \right) \left[ \frac{3}{4r_{por}} \left( \frac{\pi M_{H_2}}{2R_g T_s} \right)^{0,5} + \frac{1}{D_{H_2,m}} \right] \quad (68)$$

$$X_{H_2}^r = X_{H_2}^1 - \frac{R_g T_f i}{P_{and} D_{H_2,p}} \left( \frac{L_{and}}{2F} \right) dA_{and} \quad (69)$$

$$X_{H_2O}^r = X_{H_2O}^1 + \frac{R_g T_f i}{P_{and} D_{H_2O,p}} \left( \frac{L_{and}}{2F} \right) dA_{and} \quad (70)$$

Onde:

$D_{H_2,p}$	Difusividade no meio poroso do H <sub>2</sub>	m <sup>2</sup> /s
$\mathcal{E}_{and}$	Porosidade no anodo.	%
$\tau_{and}$	Tortuosidade no anodo.	%
$r_{por}$	Raio do poro	m
$T_s$	Temperatura da estrutura sólida	K
$T_f$	Temperatura do combustível	K
$L_{and}$	Trajectoria no meio poroso	m
$X_{H_2}^r$	Fração molar de H <sub>2</sub> no interior do meio poroso.	-
$X_{H_2O}^r$	Fração molar de H <sub>2</sub> O no interior do meio poroso.	-
$dA_{and}$	Elemento diferencial de área do anodo	m <sup>2</sup>

### 3.5.11 Equações Para a Concentração dos Reagentes no Meio Gasoso e na Superfície do Catodo.

O oxigênio que se consome no local de reação (zona de redução ou catodo) e o oxigênio disponível na vazão molar de ar fornecem um gradiente de concentração, o qual se pode avaliar através da lei de Fick e outras equações complementares (Perry, 1997 e Treybal, 1980). As equações (71) e (72) representam a densidade de vazão molar de oxigênio na zona de redução (catodo) e o coeficiente de difusão de oxigênio no ar respectivamente.

$$J_{O_2} = -\frac{P_{cat} D_{O_2,m}}{R_g T_c} \left( \frac{dX_{O_2}}{dr} \right) + X_{O_2} J_{Tot} \quad (71)$$

$$D_{O_2,N_2} = \frac{10^{-7} T_c^{1,75} \left( \frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{N_2}} \right)^{0,5}}{P_{cat} \left[ \left( v'_{O_2} \right)^{\frac{1}{3}} + \left( v'_{N_2} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (72)$$

Onde:

$D_{O_2,N_2}$	Coeficiente de difusão de oxigênio no nitrogênio	$m^2/s$
$T_s$	Temperatura da estrutura sólida (anodo-eletrólito-catodo)	K
$M_{N_2}$	Massa molecular do nitrogênio	kg/kmol
$M_{O_2}$	Massa molecular do oxigênio	kg/kmol
$v'_{O_2}$	Volume atômico do componente oxigênio	$cm^3/mol$
$v'_{N_2}$	Volume atômico do componente nitrogênio	$cm^3/mol$

A densidade de vazão molar de oxigênio está relacionada com a corrente elétrica gerada pelo fluxo de elétrons como se mostra na equação (73).

$$J_{O_2} = \frac{i}{4F} = J_{Tot} \quad (73)$$

Substituindo as equações (72) e (73) na equação (71) e fazendo a integral na trajetória desde a mistura de ar até a superfície do eletrodo (catodo) obtém-se a equação (74), que indica

a fração molar de oxigênio na superfície do catodo. (Campanari e Iora, 2004; Selimovic, 2003):

$$X_{O_2}^1 = 1 + (X_{O_2}^b - 1) \exp\left(\frac{R_g T_c i}{P_{cat} D_{O_2, N_2}} \frac{L_{bc}}{4F}\right) \quad (74)$$

Onde:

$X_{O_2}^1$	Fração molar de oxigênio na superfície do catodo	-
$L_{bc}$	Trajectoria desde a mistura até a superfície do catodo	m

### 3.5.12 Equações Para a Concentração dos Reagentes no Meio Poroso e na Superfície do Catodo.

Para o cálculo do coeficiente de difusão de oxigênio em meios porosos usa-se a expressão de Knudsen adaptada ao meio poroso do catodo, sendo apresentada na equação (75). (Perry, 1997 e Selimovic, 2003). De igual forma que no caso anterior a equação (75) é substituída na equação (71) e após de resolver a integral na trajetória descrita desde a superfície do catodo até o interior do meio poroso, se obtêm a equação (76), a qual representa a fração molar de oxigênio no interior do meio poroso pertencente ao catodo. (Campanari e Iora, 2004; Selimovic, 2003)

$$D_{O_2, p} = \left(\frac{\varepsilon_{cat}}{\tau_{cat}}\right) \left[ \frac{3}{4r_{por}} \left(\frac{\pi M_{O_2}}{2R_g T_s}\right)^{0,5} + \frac{1}{D_{O_2, N_2}} \right] \quad (75)$$

$$X_{O_2}^r = 1 + (X_{O_2}^1 - 1) \exp\left(\frac{R_g T_c i}{P_{cat} D_{O_2, p}} \frac{L_{cat}}{4F} dA_{cat}\right) \quad (76)$$

Onde:

$D_{O_2, p}$	Difusividade no meio poroso do O <sub>2</sub>	m <sup>2</sup> /s
$\varepsilon_{cat}$	Porosidade no catodo.	%
$\tau_{cat}$	Tortuosidade no catodo.	%

$r_{por}$	Raio do poro	m
$T_c$	Temperatura do ar no catodo	K
$T_s$	Temperatura da estrutura sólida	K
$L_{cat}$	Trajectoria no meio poroso	m
$X_{O_2}^r$	Fração molar de O <sub>2</sub> no interior do meio poroso.	-
$dA_{cat}$	Elemento diferencial de área do catodo	m <sup>2</sup>

### 3.5.13 Balanço Molar nas Seções Axiais

As equações (77), (78) e (79) representam os vazões molares das espécies químicas (hidrogênio, oxigênio e água) envolvidas nas reações eletroquímicas em cada seção axial da célula. Deste modo as equações de balanço molar ficam dependentes da corrente gerada na mesma seção axial (James e Andrew, 2002).

$$\dot{n}_{H_2}^{rx} = \frac{i}{2F} \quad (77)$$

$$\dot{n}_{O_2}^{rx} = \frac{i}{4F} \quad (78)$$

$$\dot{n}_{H_2O}^{prod} = \frac{i}{2F} \quad (79)$$

### 3.5.14 Balanço Molar na Seção Axial (i+1)

A célula é dividida em (n) seções axiais, onde serão desenvolvidos os balanços molares, os quais incluem os balanços molares dos componentes antes das reações eletroquímicas na seção axial (i) e depois das reações eletroquímicas na seção axial (i+1). As equações (80), (81) e (82) descrevem os vazões molares na seção (i+1) para o hidrogênio, oxigênio e água respectivamente. A tabela 12 apresenta a descrição das variáveis de entrada e saída que caracterizam o sistema eletroquímico da SOFC.

$$\dot{n}_{H_2}^{i+1} = \dot{n}_{H_2}^i - \dot{n}_{H_2}^{rx} \quad (80)$$

$$\dot{n}_{O_2}^{i+1} = \dot{n}_{O_2}^i - \dot{n}_{O_2}^{rqx} \quad (81)$$

$$\dot{n}_{H_2O}^{i+1} = \dot{n}_{H_2O}^i + \dot{n}_{H_2O}^{prod} \quad (82)$$

Onde:

$\dot{n}_{H_2}^{rqx}$  Vazão molar de hidrogênio que se oxida no anodo mol/s

$\dot{n}_{O_2}^{rqx}$  Vazão molar de oxigênio que se reduz no catodo mol/s

$\dot{n}_{H_2O}^{prod}$  Vazão molar de água produzida no anodo mol/s

Tabela 12. Descrição das principais variáveis do sistema eletroquímico SOFC.

	Nome	Descrição
<b>Entrada</b>	$\dot{n}_{x(f)}^R$	Vazão molar das espécies (x), depois da reação de Shift ao final (f) (mol/s)
	$T_s(i)$	Temperatura inicial da estrutura sólida (K)
	$T_a(i)$	Temperatura inicial do tubo injetor de ar (K)
	$T_c(i)$	Temperatura inicial do catodo (K)
	$T_f(i)$	Temperatura inicial do combustível (K)
<b>Saída</b>	$\dot{n}_{(x)}^{i+1}$	Vazão molar das espécies (x) envolvidas nas reações eletroquímicas na iteração (i+1) (mol/s)
	$i$	Corrente elétrica da célula (A)
	$P$	Potência da célula (W)

### 3.6 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM TÉRMICA DO SISTEMA SOFC

Para o desenvolvimento da modelagem térmica é necessário estabelecer os balanços de energia em cada um dos subsistemas nos quais foi dividida a célula. Da mesma forma cada subsistema está constituído por regiões descritas a seguir e apresentadas na figura 29.

- Tubo para injeção de ar pré-aquecido, ( $T_a$ ).

- Região de redução do ar no cátodo ( $T_c$ ).
- Estrutura sólida (ânodo-eletrólito-cátodo) ( $T_s$ ).
- Região de oxidação de combustível no ânodo ( $T_f$ ).

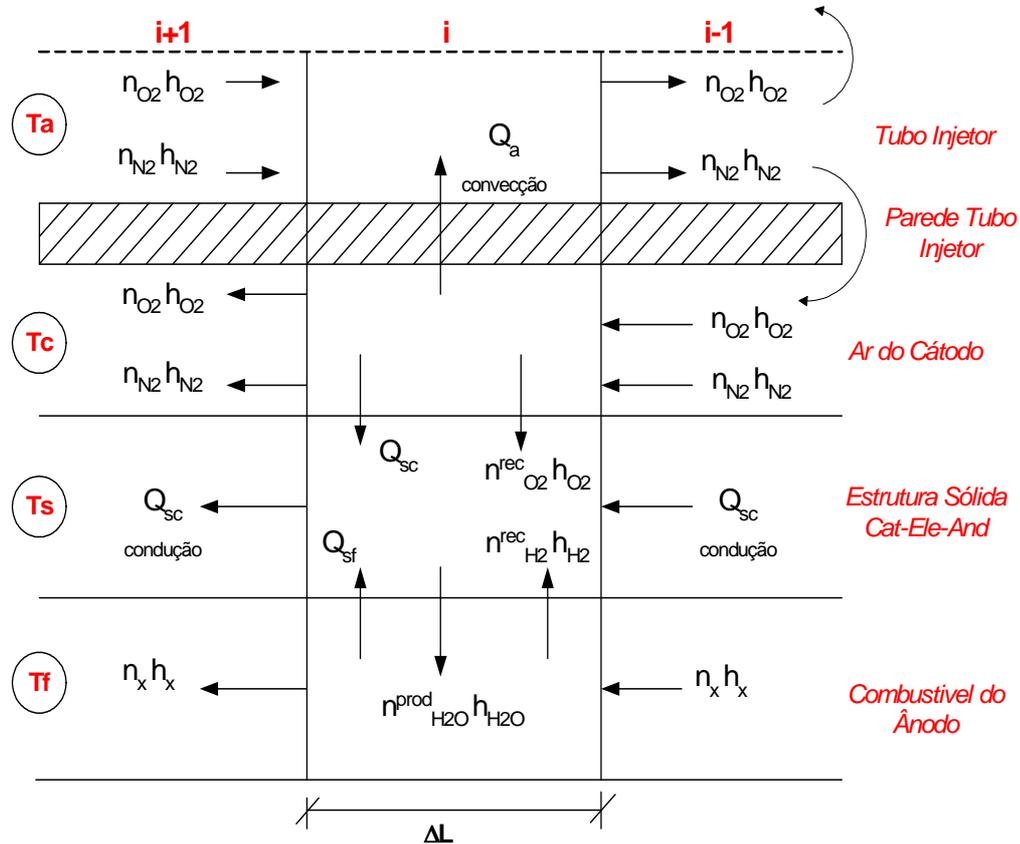


Figura 29 – Esquema de fluxos de energia nos diferentes volumes axiais.

Por outro lado os balanços de energia feitos em cada um dos subsistemas pertencentes a uma determinada seção axial, permitem determinar os valores das temperaturas das vazões gasosas (ar e combustível) como também da estrutura sólida (ânodo-eletrólito-cátodo) e do tubo de injeção de ar pré-aquecido.

### 3.6.1 Balanço de Energia no Tubo de Injeção de Ar Pré-aquecido

A equação (83) mostra o balanço de energia na região do tubo injetor ar. Neste balanço só se considera o efeito da transferência de calor por convecção entre o ar do tubo injetor e o cátodo; os termos restantes correspondem aos fluxos de entalpia (entrada e saída) para cada

componente envolvido no volume de controle selecionado. (Campanari e Iora, 2004; Selimovic, 2003)

$$\begin{aligned} \dot{n}_{O_2}^{i+1} h_{O_2, T_a}^{i+1} + \dot{n}_{N_2}^{i+1} h_{N_2, T_a}^{i+1} + K_T A_T (T_c^i - T_a^i) \\ - \dot{n}_{O_2}^i h_{O_2, T_a}^i - \dot{n}_{N_2}^i h_{N_2, T_a}^i = 0 \end{aligned} \quad (83)$$

Onde:

$K_T$	Coeficiente de transferência de calor por convecção global	W/m <sup>2</sup> -K
$A_T$	Área lateral do tubo de injeção de ar	m <sup>2</sup>

### 3.6.2 Balanço de Energia Para a Região de Redução de Ar no Catodo

A equação (84) mostra o balanço de energia na região de redução do ar (catodo). Neste balanço se considera a transferência de calor por convecção na estrutura sólida (catodo-eletrólito-anodo) e o tubo injetor de ar. Os outros termos correspondem aos fluxos de entalpia (entrada e saída) para cada componente envolvido no volume de controle selecionado. (Campanari e Iora, 2004; Selimovic, 2003).

$$\begin{aligned} \dot{n}_{O_2}^{i-1} h_{O_2, T_c}^{i-1} + \dot{n}_{N_2}^{i-1} h_{N_2, T_c}^{i-1} + K_T A_T (T_a^i - T_c^i) + K_{SC} A_{SC} (T_s^i - T_c^i) \\ - \dot{n}_{O_2}^{rx} h_{O_2, T_c}^i - \dot{n}_{O_2}^i h_{O_2, T_c}^i - \dot{n}_{N_2}^i h_{N_2, T_c}^i = 0 \end{aligned} \quad (84)$$

Onde:

$K_{SC}$	Coeficiente de transferência de calor por convecção estrutura sólido-catodo.	W/m <sup>2</sup> -K
$A_{SC}$	Área de fluxo de calor do lado do catodo	m <sup>2</sup>

### 3.6.3 Balanço de Energia na Estrutura Sólida (anodo- eletrólito- catodo)

A equação (85) mostra o balanço de energia na região da estrutura sólida (catodo- eletrólito-anodo). Neste balanço se considera a transferência de calor por convecção no anodo e catodo, do mesmo modo é considerada a transferência de calor por condução na mesma estrutura sólida (catodo-eletrólito-anodo). Os outros termos correspondem aos fluxos de entalpia (entrada e saída) para cada componente envolvido no volume de controle selecionado, como também é considerado o trabalho elétrico gerado pelo fluxo de corrente. (Campanari e Iora, 2004; Selimovic, 2003).

$$\begin{aligned} & \dot{n}_{O_2}^{req} h_{O_2, T_c}^i + \dot{n}_{H_2}^{req} h_{H_2, T_f}^i + K_{SC} A_{SC} (T_c^i - T_s^i) \\ & + K_{SF} A_{SF} (T_f^i - T_s^i) + K_S A_S \left( \frac{T_s^{i+1} - T_s^i}{\Delta L} \right) \\ & + K_S A_S \left( \frac{T_s^{i-1} - T_s^i}{\Delta L} \right) - \dot{n}_{H_2O}^{prod} h_{H_2O, T_s}^i - W_{ele} = 0 \end{aligned} \quad (85)$$

Onde:

$K_{SF}$	Coeficiente transferência de calor convecção estrutura sólido- combustível	$W/m^2-K$
$A_{SF}$	Área de fluxo de calor do lado do combustível	$m^2$
$K_S$	Condutividade térmica média da estrutura sólida	$W/m-K$
$A_S$	Área de fluxo de calor condutivo	$m^2$
$W_{ele}$	Potência elétrica gerada pelo fluxo de corrente	$W$
$\Delta L$	Comprimento diferencial na direção axial da célula tubular	$m$

### 3.6.4 Balanço de Energia Para a Oxidação do Combustível no Anodo

A equação (86) mostra o balanço de energia na região do combustível (anodo). Neste balanço se considera só a transferência de calor por convecção entre o anodo e a estrutura sólida (catodo-eletrólito-anodo). Os outros termos correspondem aos fluxos de entalpia

(entrada e saída) para cada componente do combustível e das espécies químicas envolvidas nas reações eletroquímicas dentro do volume de controle selecionado. (Campanari e Iora, 2004; Selimovic, 2003). A tabela 13 mostra a descrição das variáveis de entrada e saída que caracterizam o sistema térmico da SOFC.

$$\sum_{x=1}^n \dot{n}_x^{i-1} h_{x,T_f}^{i-1} + \dot{n}_{H_2O}^{prod} h_{H_2O,T_f}^i + K_{SF} A_{SF} (T_s^i - T_f^i) - \sum_{x=1}^n \dot{n}_x^i h_{x,T_f}^i - \dot{n}_{H_2}^{rqx} h_{H_2,T_f}^i = 0 \quad (86)$$

Tabela 13 - Descrição das principais variáveis do sistema térmico da SOFC.

	Nome	Descrição
<b>Entrada</b>	$\dot{n}_{(x)}^{i+1}$	Vazão molar das espécies (x) envolvidas nas reações eletroquímicas na iteração (i+1) (mol/s)
<b>Saída</b>	$T_{s(f)}$	Temperatura final da estrutura sólida (K)
	$T_{a(f)}$	Temperatura final do tubo injetor de ar (K)
	$T_{c(f)}$	Temperatura final do catodo (K)
	$T_{f(f)}$	Temperatura final do combustível (K)

### 3.7 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM DO SISTEMA DIVISOR DE COMBUSTÍVEL

Este sistema denominado divisor de combustível tem como objetivo separar a corrente de combustível de saída na célula em duas vazões nomeadas: vazão de combustível para combustão e vazão de recirculação na célula, mantendo a concentração constante das espécies químicas contidas. Deste modo foi escolhida uma relação de vapor de água e carbono total no combustível, na faixa de (1,5-2,5) tomado da literatura (Kakaras, 2003). Estes valores permitem garantir o vapor de água suficiente tanto para as reações químicas (Reforma de hidrocarbonetos e de Shift), quanto para prevenir a deposição de carbono sobre o catalisador e eletrodos da célula. Assim a fração da recirculação de combustível na célula é avaliada como

uma função do vapor de água necessário para permitir as reações de reforma e evitar possíveis problemas na operação e vida útil da célula.

### 3.7.1 Vazões Molares na Entrada do Divisor de Combustível

As equações (87) até (92) representam os balanços molares de cada uma das espécies químicas envolvidas no processo eletroquímico, como também de aquelas substâncias que não reagem nos eletrodos consideradas como inertes ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ), portanto estes balanços permitem determinar os valores das vazões molares dos componentes que ingressam ao divisor ou separador de vazão.

$$\alpha_1 = \dot{n}_{CH_4(f)}^R \quad (87)$$

$$\alpha_2 = \dot{n}_{CO(f)}^R = \dot{n}_{CH_4}^{rx} + 2\dot{n}_{C_2H_6(i)} + 3\dot{n}_{C_3H_8(i)} + 4\dot{n}_{C_4H_{10}(i)} + x \quad (88)$$

$$\alpha_3 = \dot{n}_{H_2(f)}^R - \dot{n}_{H_2}^{rx} \quad (89)$$

$$\alpha_4 = \dot{n}_{N_2(f)}^R \quad (90)$$

$$\alpha_5 = \dot{n}_{CO_2(f)}^R = \dot{n}_{CO_2(i)} + x \quad (91)$$

$$\alpha_6 = \dot{n}_{H_2O(f)}^R + \dot{n}_{H_2O}^{prod} \quad (92)$$

Onde:

$\alpha_1$	Vazão molar de metano na entrada do divisor	mol/s
$\alpha_2$	Vazão molar de monóxido de carbono na entrada do divisor	mol/s
$\alpha_3$	Vazão molar de hidrogênio na entrada do divisor	mol/s
$\alpha_4$	Vazão molar de nitrogênio na entrada do divisor	mol/s
$\alpha_5$	Vazão molar de dióxido de carbono na entrada do divisor	mol/s
$\alpha_6$	Vazão molar de água entrada do divisor	mol/s

### 3.7.2 Balanço Molar no Divisor de Combustível

A equação (93) representa o balanço molar global no divisor da corrente dos gases de saída na célula a combustível (os quais foram descritos pelas equações (87) até (92) e se apresentam a seguir como uma soma de todos os componentes envolvidos). O balanço neste sistema permite estabelecer a vazão de combustível que será destinado à câmara de combustão e a vazão destinada como recirculação para reforma catalítica do combustível. Entretanto a equação (94) define a fração de recirculação do combustível.

$$\sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i = (1-R) \sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i + (R) \sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i \quad (93)$$

$$R = \frac{\dot{n}_a}{\alpha_6} \quad (94)$$

Onde:

$\sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i$	Vazão molar de combustível total na entrada do distribuidor	mol/s
$(1-R) \sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i$	Vazão molar de combustível disponível para combustão	mol/s
$(R) \sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i$	Vazão molar de combustível disponível para recirculação	mol/s
$R$	Fração de recirculação do combustível	-
$\dot{n}_a$	Vazão molar de água na recirculação	mol/s
$\alpha_6$	Vazão molar de água entrada do divisor	mol/s

De outro lado para o cálculo da fração de recirculação de combustível é adotado um fator de segurança (2,5) proposto na literatura (Kakaras, 2003) como se observa na equação (95). De igual modo a equação (96) descreve a vazão molar de carbono total contido no combustível primário. A tabela 14 mostra a descrição das variáveis de entrada e saída que caracterizam o sistema divisor de combustível.

$$\dot{n}_a = 2.5(\dot{n}_{Tot,C}) \quad (95)$$

$$\dot{n}_{Tot,C} = \dot{n}_{CH_4(i)} + 2\dot{n}_{C_2H_6(i)} + 3\dot{n}_{C_3H_8(i)} + 4\dot{n}_{C_4H_{10}(i)} \quad (96)$$

Onde:

$\dot{n}_{Tot,C}$	Vazão molar de carbono total contido no combustível	mol/s
$\alpha_2$	Vazão molar de monóxido de carbono na entrada do divisor	mol/s

Tabela 14 - Descrição das principais variáveis do sistema divisor de combustível.

	Nome	Descrição
<b>Entrada</b>	$\sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i$	Vazão molar de combustível total na entrada do divisor (mol/s)
	$\dot{n}_{Tot,C}$	Vazão molar de carbono total contido no combustível (mol/s)
<b>Saída</b>	$(1-R)\sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i$	Vazão molar de combustível disponível para combustão (mol/s)
	$(R)\sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i$	Vazão molar de combustível disponível para recirculação (mol/s)

### 3.8 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM DO SISTEMA PRÉ-AQUECEDOR DE COMBUSTÍVEL

O sistema pré-aquecedor de combustível apresenta duas correntes de entrada, as quais correspondem às vazões de combustível provenientes da recirculação e o combustível inicial, enquanto a corrente de saída corresponde à vazão de combustível pré-aquecido, o qual é injetado no reformador depois da troca de calor.

#### 3.8.1 Balanço de Energia no Pré-aquecedor de Combustível.

As equações (97) e (98) representam o balanço de energia no pré-aquecedor de combustível, o qual permite obter a temperatura de saída do combustível pré-aquecido. O balanço foi feito em regime permanente e levando em consideração a capacidade calorífica média para cada componente como um valor constante adequado na faixa da temperatura de

operação na célula. A tabela 15 apresenta a descrição das variáveis de entrada e saída que caracterizam o sistema pré-aquecedor de combustível.

$$\sum_{j=1}^n Q_{rx(j)} + (R) \sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i h_i = \sum_{i=1}^{n=6} \dot{n}_{x(i)} \bar{C}_{Px(i)} (T_f - T_o) \quad (97)$$

$$T_f = \frac{\sum_{j=1}^n Q_{rx(j)} + (R) \sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i h_i}{\sum_{i=1}^{n=6} \dot{n}_{x(i)} \bar{C}_{Px(i)}} + T_o \quad (98)$$

Onde:

$(R) \sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i$	Vazão molar de combustível disponível para recirculação	mol/s
$\sum_{j=1}^n Q_{rx(j)}$	Calor total das (j) reações de reforma e a reação de Shift	W
$h_i$	Entalpia das espécies presentes no combustível recirculado	kJ/ kmol
$\dot{n}_{x(i)}$	Vazão molar das espécies inicialmente presentes no combustível	mol/s
$\bar{C}_{Px(i)}$	Calor específico a pressão constante dos componentes (i)	kJ/kmol-K
$T_f$	Temperatura do combustível pré-aquecido	K
$T_o$	Temperatura do combustível inicial	K

Tabela 15 - Descrição das principais variáveis do sistema pré-aquecedor de combustível.

	Nome	Descrição
<b>Entrada</b>	$\dot{n}_{x(i)}$	Vazão molar das espécies inicialmente presentes no combustível (mol/s)
	$(R) \sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i$	Vazão molar de combustível disponível para recirculação (mol/s)
	$h_i$	Entalpia específica das espécies químicas presentes no combustível recirculado (kJ/ kmol)
	$\bar{C}_{Px(i)}$	Capacidade calorífica molar media dos componentes do combustível inicial (kJ/ kmol-k)

	$T_o$	Temperatura do combustível inicial (K)
<b>Saída</b>	$\dot{n}_{x(i)}$	Vazão molar das espécies inicialmente presentes no combustível pré-aquecidas (mol/s)
	$\dot{n}_a = R \dot{\alpha}_6$	Vazão molar de água na recirculação (mol/s)
	$T_f$	Temperatura do combustível pré-aquecido (K)

### 3.9 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM TERMICA NO SISTEMA CÂMARA DE COMBUSTÃO

A figura 30 mostra o esquema geral da célula a combustível, onde a câmara de combustão fica na parte superior da área ativa da célula SOFC.

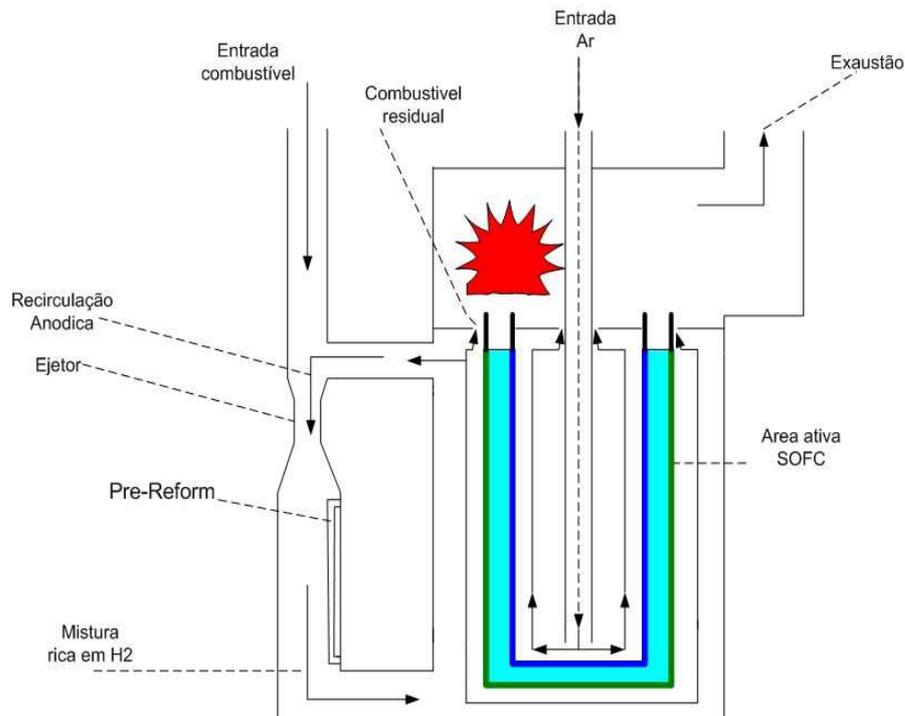


Figura 30 – Esquema geral da célula a combustível e câmara de combustão.

(Costamagna, et al 2001)

O aproveitamento do calor gerado na câmara de combustão permite o aquecimento do ar, o qual é injetado e distribuído por um conjunto de (88) tubos dispostos verticalmente no interior da célula. Por outro lado o calor é fornecido pela reação de combustão entre o ar proveniente

do catodo que não reagiu no processo eletroquímico e a vazão de combustível residual correspondente à fração separada pelo ejetor ou divisor de corrente. O balanço de energia na câmara de combustão permite obter o conteúdo energético dos gases de exaustão após da troca de calor com o ar injetado no catodo.

As equações (89) até (94) foram desenvolvidas para o cálculo das vazões molares das espécies químicas presentes na vazão de combustível residual destinado à câmara de combustão.

### 3.9.1 Vazão Molar de Ar Estequiométrico Para as Reações de Combustão.

As equações (99) e (100) correspondem à vazão molar de ar necessário para a reação estequiométrica de combustão do combustível residual de recirculação na câmara de combustão. Estes vazões molares são funções que dependem do conteúdo das substâncias combustíveis presentes.

$$\alpha_7 = \dot{n}_{N_2}^{ar} = (1 - R)[7,52\alpha_1 + 1,88(\alpha_2 + \alpha_3)] \quad (99)$$

$$\alpha_8 = \dot{n}_{O_2}^{ar} = (1 - R)[2\alpha_1 + 0,5(\alpha_2 + \alpha_3)] \quad (100)$$

Onde:

$\alpha_7$             Vazão molar total de nitrogênio para a reação de combustão            mol/s

$\alpha_8$             Vazão molar total de oxigênio para a reação de combustão            mol/s

### 3.9.2 Vazão molar dos produtos gasosos na câmara de combustão

As equações (101) até (105) correspondem às vazões molares das espécies químicas contidas nos produtos gasosos gerados pela combustão.

$$\alpha_9 = \dot{n}_{CO_2}^p = (1 - R)(\alpha_5 + \alpha_1 + \alpha_2) \quad (101)$$

$$\alpha_{10} = \dot{n}_{H_2O}^p = (1 - R)(\alpha_6 + 2\alpha_1 + \alpha_3) \quad (102)$$

$$\alpha_{11} = \dot{n}_{N_2}^p = (1 - R)\alpha_4 + \alpha_7 + \alpha_{13} \quad (103)$$

$$\alpha_{12} = \dot{n}_{O_2}^p = \dot{n}_{O_2(s)}^{ar} - \alpha_8 \quad (104)$$

$$\alpha_{13} = 3.76 \alpha_{12} \quad (105)$$

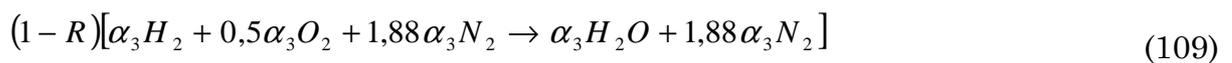
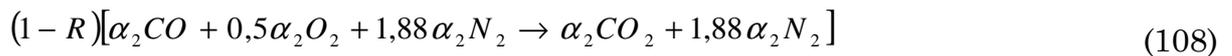
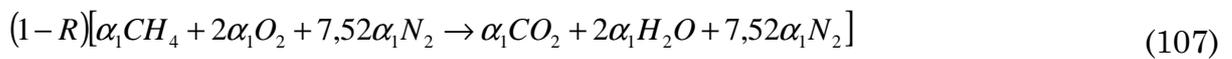
$$\dot{n}_{O_2(s)}^{ar} = 0.5(\dot{n}_{H_2(f)}^R) - \eta_{O_2}^{rx} \quad (106)$$

Onde:

$\alpha_9$	Vazão molar do produto CO <sub>2</sub>	mol/s
$\alpha_{10}$	Vazão molar do produto H <sub>2</sub> O	mol/s
$\alpha_{11}$	Vazão molar do produto N <sub>2</sub>	mol/s
$\alpha_{12}$	Vazão molar residual do produto O <sub>2</sub>	mol/s
$\alpha_{13}$	Vazão molar residual de N <sub>2</sub>	mol/s
$\dot{n}_{O_2(s)}^{ar}$	Vazão molar de O <sub>2</sub> na saída da célula	mol/s
$\sum_{i=9}^{n=12} \alpha_i$	Vazão molar dos produtos gasosos depois da combustão	mol/s

### 3.9.3 Balanço Estequiométrico na Reação de Combustão (CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>)

As equações (107), (108) e (109) representam as reações de combustão, e foram desenvolvidas em condições estequiométricas para cada uma das substâncias combustíveis.



Na figura 31 se mostra o esquema do balanço energético na câmara de combustão, onde os reagentes entram à câmara de combustão a uma temperatura (T2), logo ocorre a reação de combustão a temperatura ambiente (Tamb) e finalmente os produtos atingem uma temperatura mais alta denominada (T3). Em cada uma das etapas se apresentam fenômenos térmicos, que

precisam ser avaliados para obter o calor total envolvido na combustão e o conteúdo energético final dos produtos de combustão.

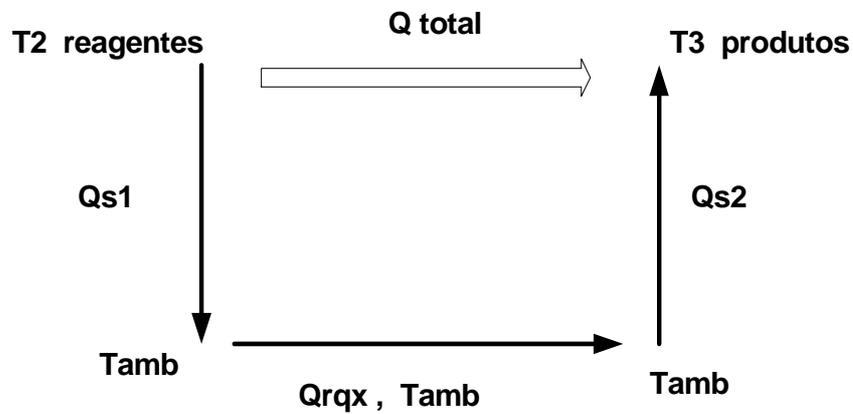


Figura 31 – Esquema do balanço energético na câmara de combustão.

### 3.9.4 Balanço Energético na Câmara de Combustão

O balanço de energia na câmara de combustão é dado pela soma de todos os fluxos de calor envolvidos na reação de combustão como se apresenta na equação (110)

$$Q_{total} = Q_{S1} + Q_{r qx} + Q_{S2} \quad (110)$$

Onde:

$Q_{S1}$	Energia térmica contida nos reagentes	kJ
$Q_{r qx}$	Energia térmica liberada durante a reação de combustão	kJ
$Q_{S2}$	Energia térmica contida nos produtos gasosos da combustão	kJ

O desenvolvimento do balanço de energia na câmara de combustão é utilizado para o cálculo da temperatura (T3) dos produtos da combustão estequiométrica.

### 3.9.5 Cálculo da Energia Térmica Contida nos Reagentes (QS1)

A equação (111) foi desenvolvida para determinar a quantidade de calor contida nos reagentes (tanto do ar como das substâncias combustíveis) antes de iniciar a reação de combustão.

$$Q_{S1} = \left[ (1-R) \left( \alpha_1 \bar{C}_{P_{CH_4}} + \alpha_2 \bar{C}_{P_{CO}} + \alpha_3 \bar{C}_{P_{H_2}} + \alpha_5 \bar{C}_{P_{CO_2}} \right) + \alpha_6 \bar{C}_{P_{H_2O}} \right] + \alpha_8 \bar{C}_{P_{O_2}} + \alpha_{11} \bar{C}_{P_{N_2}} \left( T_a - T_2 \right) \quad (111)$$

Onde:

$T_2$	Temperatura dos reagentes (combustível e ar)	K
$T_a$	Temperatura ambiente	K
$\bar{C}_{P_{(i)}}$	Calor específico a pressão constante das espécies (i)	kJ/kmol-K
$\alpha_i$	Vazões molares das espécies (i)	mol/s

A tabela 16 apresenta as diferentes capacidades caloríficas molares médias e entalpias de formação para cada componente químico envolvido no processo, as quais são validas na faixa de temperaturas entre 700 K e 1500 K.

Tabela 16 - Calor específico a pressão constante e entalpias de formação

Componente	$\Delta H_o$ Entalpia (kJ/kmol)	Cp (kJ/kmol-K)
CH <sub>4</sub>	-74850	67,163
H <sub>2</sub> O	-241820	39,320
N <sub>2</sub>	0	31,710
H <sub>2</sub>	0	29,587
CO	-110530	32,172
CO <sub>2</sub>	-393520	51,920
O <sub>2</sub>	0	33,936

### 3.9.6 Cálculo do Calor Liberado Pela Reação a ( $Q_{rx}$ T=298 K)

A equação (112) corresponde ao calor envolvido na reação estequiométrica de combustão em condições de referência (temperatura e pressão de referência de 298 K e 100 kPa respectivamente).

$$Q_{rx} = (1-R) \left\langle (\alpha_1 + \alpha_2) h_{f_{CO_2}}^o + (2\alpha_1 + \alpha_3) h_{f_{H_2O}}^o - \alpha_1 h_{f_{CH_4}}^o - \alpha_2 h_{f_{CO}}^o \right\rangle \quad (112)$$

### 3.9.7 Cálculo da Energia Térmica nos Produtos (QS2)

As equações (113) e (114) foram desenvolvidas para determinar a temperatura de chama adiabática dos produtos ( $T_3$ ). Com a mesma é possível avaliar o conteúdo energético dos produtos gasosos da combustão. A tabela 17 mostra a descrição das variáveis de entrada e saída que caracterizam o sistema da câmara de combustão.

$$Q_{S2} = \left\langle \alpha_{11} \bar{C}_{P_{N_2}} + \alpha_9 \bar{C}_{P_{CO_2}} + \alpha_{10} \bar{C}_{P_{H_2O}} + \alpha_{12} \bar{C}_{P_{O_2}} \right\rangle (T_3 - T_a) \quad (113)$$

$$T_3 = \frac{-Q_{S1} - Q_{rx}}{\left\langle \alpha_{11} \bar{C}_{P_{N_2}} + \alpha_9 \bar{C}_{P_{CO_2}} + \alpha_{10} \bar{C}_{P_{H_2O}} + \alpha_{12} \bar{C}_{P_{O_2}} \right\rangle} + T_a \quad (114)$$

Onde:

$T_3$                       Temperatura de chama adiabática dos produtos de combustão                      K

Tabela 17 - Descrição das principais variáveis do sistema da câmara de combustão.

	Nome	Descrição
<b>Entrada</b>	$(1-R) \sum_{i=1}^{n=6} \alpha_i$	Vazão molar de combustível na entrada da câmara de combustão (mol/s)
	$T_2$	Temperatura dos reagentes (combustível e ar) (K)
	$\bar{C}_{P_{(i)}}$	Calor específico molar a pressão constante das espécies (i) (kJ/ kmol-K)
	$T_a$	Temperatura ambiente (K)
<b>Saída</b>	$\sum_{i=9}^{n=12} \alpha_i$	Vazão molar dos produtos gasosos depois da combustão (mol/s).
	$T_3$	Temperatura de chama adiabática dos produtos (K)

## 3.10 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM DO SISTEMA PRÉ-AQUECEDOR DE AR

Este sistema tem como objetivo principal pré-aquecer o ar de injeção, utilizando como fluido quente os gases de combustão. A corrente de ar injetada no pré-aquecedor é aquecida aproveitando o conteúdo energético dos produtos gasosos gerados na câmara de combustão. A seguir se mostra o balanço de energia para o sistema referido anteriormente.

### 3.10.1 Balanço de Energia no Pré-aquecedor de Ar

A equação (115) representa o balanço de energia global no pré-aquecedor de ar, da qual fazem parte todos os compostos gasosos gerado na reação de combustão, como também a vazão mássica de ar destinado para ser aquecido. A tabela 18 mostra a descrição das variáveis de entrada e saída que caracterizam ao sistema pré-aquecedor de ar.

$$\sum_{i=9}^{n=12} \alpha_i h_{i(P)} = \dot{m}_{ar} \bar{C}_{P(ar)} (T_{i(ar)} - T_o) \quad (115)$$

Onde:

$\dot{m}_{ar}$	Vazão molar de ar injetado à célula	mol/s
$T_{i(ar)}$	Temperatura do ar injetado na célula	K
$T_o$	Temperatura do ar inicial	K
$\sum_{i=9}^{n=12} \alpha_i$	Vazão molar dos produtos gasosos depois da combustão	mol/s
$h_{i(P)}$	Entalpia das espécies químicas produtos da combustão	kJ/ kmol
$\bar{C}_{P(ar)}$	Calor específico molar a pressão constante do ar	kJ/kmol-K

Tabela 18 - Descrição das principais variáveis do sistema pré-aquecedor de ar.

	Nome	Descrição
<b>Entrada</b>	$\sum_{i=9}^{n=12} \alpha_i$	Vazão molar dos produtos gasosos depois da combustão (mol/s).
	$T_{i(ar)}$	Temperatura do ar injetado na célula (K).
	$\bar{C}_{P(ar)}$	Calor específico molar a pressão constante do ar (kJ/ kmol-K)
	$h_{i(P)}$	Entalpia das espécies químicas presentes nos produtos gasosos da combustão (kJ/ kmol)
	$T_o$	Temperatura do ar inicial (K)
<b>Saída</b>	$\dot{m}_{ar}$	Vazão molar de ar injetado à célula (mol/s)

### 3.11 DESCRIÇÃO DA LÓGICA DO MODELO EM MATLAB.

O objetivo deste item é explicar a lógica de operação adotada no desenvolvimento da modelagem matemática para uma SOFC de 5 kW, elaborada no ambiente de Matlab. Assim na figura 32 se mostra o algoritmo correspondente para o modelo, onde se descreve a interação entre cada sistema indicando as principais variáveis de entrada e saída, como também os critérios adotados para a respectiva convergência.

#### 3.11.1 Sistema Pré-reformador

O critério de partida deste sistema é imposto inicialmente pelo usuário, onde é necessário fornecer ao programa a composição molar do combustível, as temperaturas tanto do combustível inicial, quanto a de operação da célula. Também são dados de entrada outros parâmetros da SOFC tais como: A potência da pilha, pressão e voltagem de operação, número de células e a temperatura inicial do catodo.

Por outro lado também é necessária a relação água/carbono, para as respectivas reações de reforma de hidrocarbonetos e reação de Shift. Com estas variáveis de entrada o sistema reformador calcula a quantidade de combustível (na entrada e na saída do reformador) necessária para atingir a potência pré-fixada da SOFC. Este sistema interage com o sistema seguinte (eletroquímico).

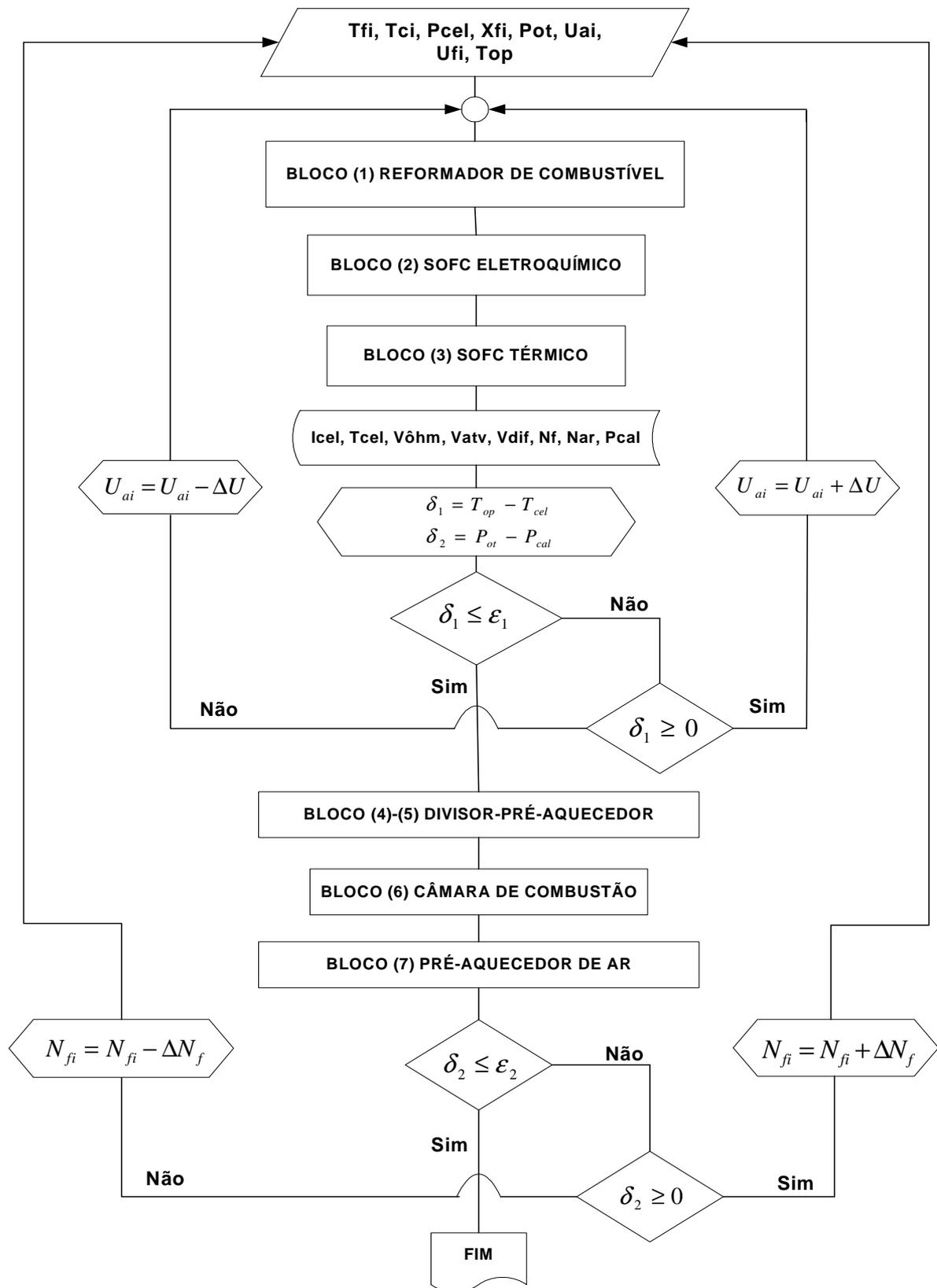


Figura 32 – Algoritmo para solução do modelo matemático utilizando a ferramenta computacional de MATLAB

### **3.11.2 Sistema Eletroquímico da SOFC:**

As variáveis de entrada deste sistema são a composição do combustível reformado e a temperatura, na saída do reformador. Neste sistema se calcula a densidade de corrente em cada seção de uma SOFC tubular unitária a qual se assume idêntica ao resto das 87 células que compõem a pilha ou Stack. Também são calculadas as diferentes perdas de potencial por ativação, resistência Ôhmica e por difusão gasosa ou concentração. As principais variáveis de saída são a densidade de corrente da célula e a composição do combustível e o vazão molar de na saída da célula tubular SOFC.

Este sistema interage diretamente com o sistema térmico da SOFC e o critério de parada consiste em atingir a densidade de corrente necessária para atender a potência da SOFC fixada inicialmente, esta densidade de corrente depende da voltagem ideal de Nernst e das respectivas perdas de potencial, as quais são fortemente influenciadas pela temperatura na direção axial da célula tubular.

### **3.11.3 Sistema Térmico da SOFC**

As variáveis de entrada deste sistema são: composição molar, temperatura e a vazão molar de cada componente do combustível na saída do reformador. Os valores de saída são as temperaturas nas seções da célula. Este sistema opera simultaneamente com o sistema eletroquímico o qual utiliza as temperaturas obtidas em cada seção axial da célula tubular.

O critério de parada deste sistema está associado à temperatura de operação na célula SOFC (para atender a temperatura real de operação fixada inicialmente na SOFC). As temperaturas obtidas são conseqüências das taxas de reação em cada seção analisada, mas, dependem fortemente dos parâmetros de entrada da SOFC que são: composição do combustível e sua temperatura na saída do reformador, como também o vazão e temperatura do ar na saída do pré-aquecedor de ar. Assim, a convergência dos anteriores sistemas fica associada ao calculo do coeficiente de utilização de ar adequado para atingir a temperatura real de operação fixada inicialmente.

### 3.11.4 Sistema Divisor

As principais variáveis de entrada deste sistema são: a composição molar, temperatura e vazão molar de cada componente do combustível na exaustão anódica da SOFC. Este sistema interage com o reformador, pois, dependendo do teor de carbono no combustível que entra no reformador, o sistema divisor estabelece a quantidade de gás da exaustão anódica a ser recirculada. O gás de recirculação é uma mistura com aproximadamente 50 % de  $H_2O$ , o resto dos componentes (basicamente  $CO$  e  $H_2$ ) é também recirculado e reutilizado na SOFC. A relação água/carbono é um parâmetro de entrada, neste modelo se assume 2,5  $H_2O/C$ , mas este valor pode ser mudado entre 1,5 a 4. As principais variáveis de saída são a fração e vazão de recirculação, para a SOFC e o restante que vai para a câmara de combustão.

### 3.11.5 Sistema Pré-aquecedor de Combustível

Neste sistema se calcula a temperatura do combustível resultante do aproveitamento da energia térmica contida na vazão gasoso de recirculação proveniente do sistema divisor. Para isto é feito o balanço de energia da mistura entre o combustível a ser reformado e a mistura água combustível recirculada. As variáveis de entrada deste sistema são: vazão e entalpia molar de cada componente (provenientes do divisor), e as propriedades físico químicas da vazão de combustível fresco: composição e capacidades caloríficas molares de cada componente. As variáveis de saída deste sistema são: a temperatura do combustível, após troca de calor com a vazão de recirculação, e a composição molar dos componentes integrantes. A saída deste sistema é a entrada do reformador catalítico de combustível.

### 3.11.6 Sistema Câmara de Combustão

Neste sistema se obtém os valores da temperatura adiabática de chama e da energia térmica contida nos produtos de combustão, as quais são usadas no próximo sistema (Pré-aquecedor de Ar). A câmara de combustão foi considerada como um sistema adiabático de conversão completa com relação às reações de combustão presentes. As variáveis de entrada neste sistema são: vazão e capacidade calorífica molar de cada componente da saída não recirculada (ou exaustão) do sistema divisor. Também são variáveis de entrada a vazão e

capacidade calorífica molar dos componentes do ar que não reagiram na SOFC. As variáveis de saída deste sistema são: a temperatura adiabática de chama e os produtos da combustão.

### **3.11.7 Sistema Pré-aquecedor de Ar**

É um trocador de calor que permite o acréscimo da temperatura do ar após o aproveitamento da energia térmica contida nos produtos de combustão (sistema anterior). Este balanço de energia permite aproximar a temperatura do ar tanto do catodo quanto do tubo de injeção às quais são adotadas inicialmente. As variáveis de entrada neste sistema são: vazão e capacidade calorífica molar do ar injetado na célula que é adotado inicialmente, mas depois se torna dependente do balanço de energia na SOFC. A variável de saída deste sistema é a temperatura do ar pré-aquecido que vai ser utilizado na entrada da SOFC para participar da reação eletroquímica. Este ar também tem a função de controlar a temperatura de operação da SOFC.

Finalmente é avaliada a potência atingida pela célula SOFC como último critério de parada, onde o coeficiente de utilização de combustível é modificado através de incrementos ou decréscimos da vazão total de combustível primário na entrada do reformador catalítico até alcançar a potência fixada como critério de convergência.

## Capítulo 4

# ANÁLISE DE SENSIBILIDADE E RESULTADOS

## 4.1 RESULTADOS DA SOFC PARA CARGA CONSTANTE

Neste item se apresentam os resultados das variáveis de operação mais importantes em regime permanente da SOFC para uma carga de potência elétrica de saída equivalente a 5 kW, sendo que a posição no eixo axial da célula tubular representa a variável independente, enquanto a pressão do sistema caracteriza o principal parâmetro para a sensibilidade. De igual modo, cada uma destes perfis descreve o comportamento das diferentes variáveis de operação para uma célula tubular em particular.

Assim se mostram as distribuições (variáveis dependentes) da fração molar dos gases nos eletrodos, os perfis da densidade de corrente e a temperatura, as curvas das principais perdas de potencial Ôhmico, ativação e difusão tanto para o anodo quanto para o catodo. Finalmente, se apresenta a distribuição axial do potencial em circuito aberto determinado pela equação de Nernst.

A figura 33 mostra o perfil da fração molar dos gases na direção axial da célula tubular SOFC, levando em consideração os principais gases presentes nos dois eletrodos (anodo e catodo). Assim a posição inicial (0 cm) indica a entrada dos gases à célula após a reforma catalítica, enquanto a posição final do eixo axial (150 cm) indica a saída dos gases da célula. Desta maneira se observa que na primeira parte do tubo celular (até 25-30 cm) a fração de hidrogênio se incrementa até atingir o máximo global, devido a que durante este trajeto predominam as reações de reforma catalítica de metano (conversão de metano em monóxido

de carbono e hidrogênio) e reação de Shift (conversão de monóxido de carbono em dióxido de carbono e hidrogênio). De igual forma pode-se observar também o consumo de vapor de água para o desenvolvimento das reações.

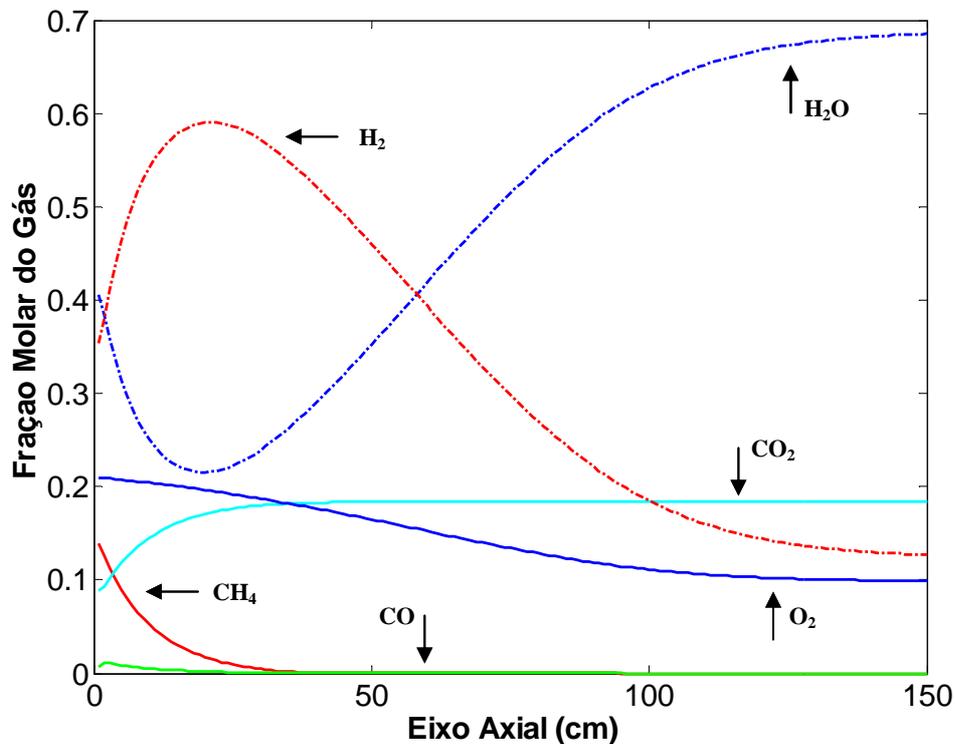


Figura 33 – Fração molar dos gases na célula a combustível SOFC.

Por outro lado e a partir do ponto máximo até o final da célula, a fração de hidrogênio começa a decrescer como consequência da reação eletroquímica, onde o hidrogênio e o oxigênio se consomem simultaneamente para fornecer vapor de água e acrescentar a fração molar deste nos gases presentes no anodo, porém no lado do catodo se observa a diminuição da fração do oxigênio como consequência da semi-reação de redução do ar.

A figura 34 se mostra a distribuição de densidade de corrente na direção axial de uma célula SOFC tubular unitária, a qual faz parte de uma pilha de 88 células com potência elétrica de saída equivalente a 5 kW. Assim, pode-se observar que aproximadamente até a primeira metade da célula tubular se apresenta um acréscimo progressivo da densidade de corrente como consequência do incremento da temperatura na célula e simultaneamente da diminuição das perdas de potencial pela resistência Ôhmica e de ativação principalmente. A partir da segunda metade da célula tubular, as perdas de potencial continuam decrescendo até

se estabilizar a temperatura, porém a densidade de corrente começa a diminuir como resultado da redução progressiva da concentração do hidrogênio após da semi-reação eletroquímica de oxidação no anodo.

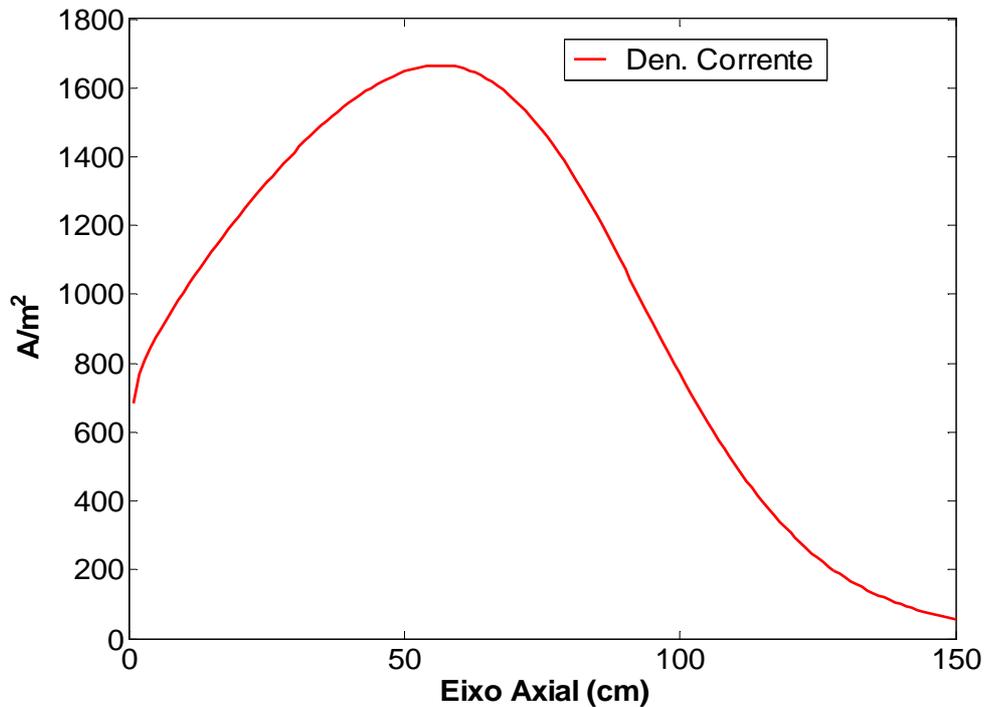


Figura 34 – Distribuição da densidade de corrente na SOFC-5kW

A figura 35 se mostra a distribuição de temperaturas na direção axial para cada um dos elementos diferenciais da SOFC tubular selecionados. Assim, fica notável o crescimento progressivo da temperatura até atingir a condição de operação da célula ao redor dos 1240 K (Temperatura de operação da SOFC recomendada pelo fabricante, FCT).

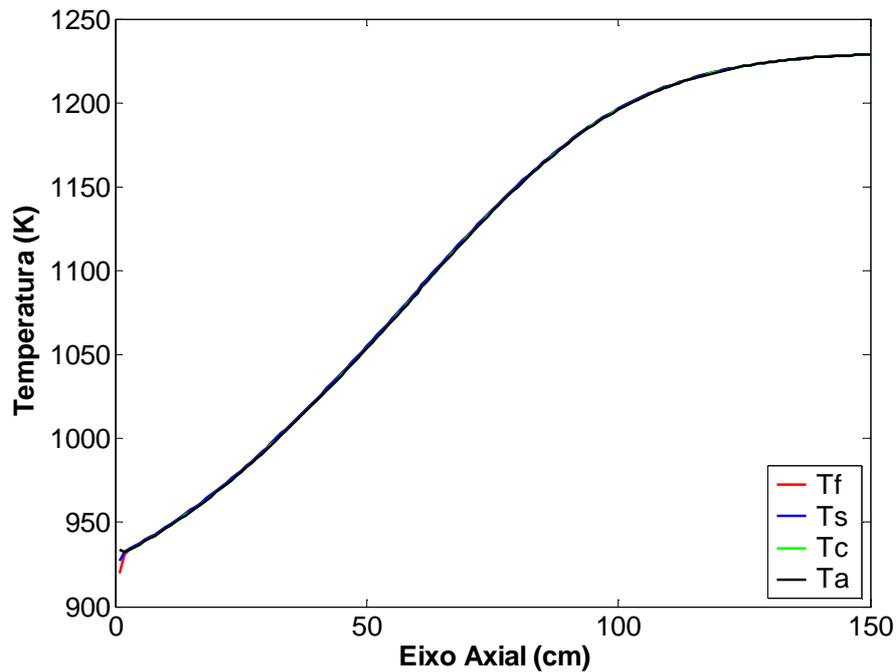


Figura 35 – Perfil de temperaturas na célula a combustível SOFC. (Tf: Temperatura do Combustível; Ts: Temperatura da estrutura sólida; Tc: Temperatura do catodo; Ta: Temperatura do tubo de injeção de ar).

Devido à simetria apresentada pela célula tubular com relação ao eixo axial (cujo diâmetro é de aproximadamente 2,2 cm) observa-se a distribuição superficial de temperaturas na figura 36, tanto na direção radial como na direção axial, onde se pode notar que não existem grandes diferenças do gradiente de temperatura na direção radial da célula, porém na direção axial o gradiente de temperatura apresenta mudanças significativas que conduzem a um acréscimo exponencial da mesma, até atingir o ponto de estabilização na seção final da célula tubular unitária.

A figura 37 observa se a distribuição das perdas de potencial ôhmico na direção axial da célula SOFC tubular. Estas perdas de potencial são geradas tanto pela resistência eletrônica (fluxo de elétrons através da interconexão e dos eletrodos) quanto pela resistência iônica (fluxo de íons através do eletrólito). Assim, a figura 37 mostra a independência (seção de entrada à célula) das perdas de potencial Ôhmico com relação à pressão do sistema, porém as perdas são proporcionais à densidade de corrente gerada e às propriedades elétricas dos materiais condutores.

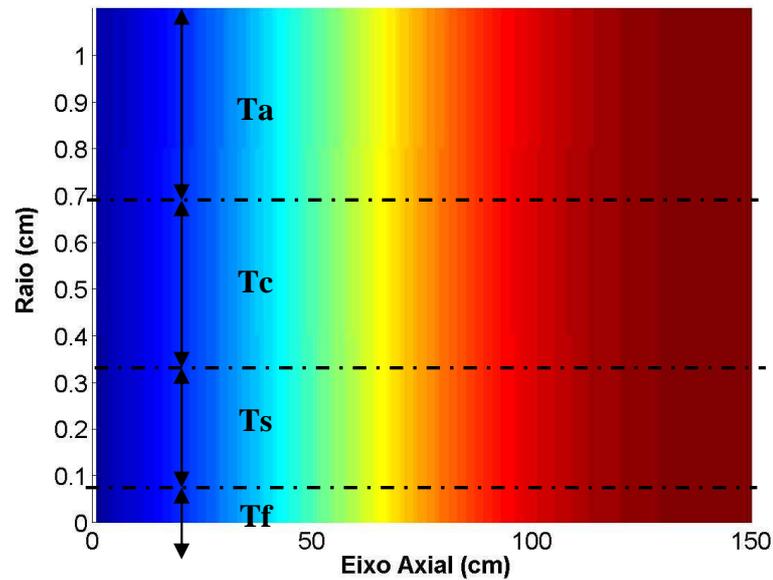


Figura 36 – Distribuição superficial da temperatura na célula a combustível SOFC.  
(Tf: Temperatura do Combustível; Ts: Temperatura da estrutura sólida; Tc: Temperatura do catodo; Ta: Temperatura do tubo de injeção de ar).

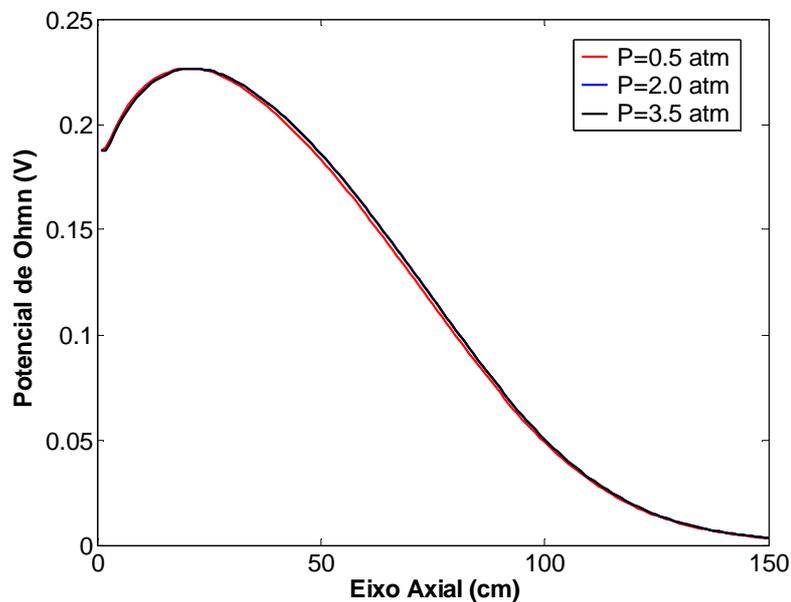


Figura 37 – Distribuição das perdas de potencial Ôhmica na SOFC para diferentes pressões do sistema.

Por outra parte na seção restante da célula tubular após do ponto máximo de potencial Ôhmico, se apresenta um decréscimo no mesmo, até atingir um valor mínimo estável na saída

da célula. Isto é devido principalmente ao incremento da temperatura e conseqüentemente da redução da resistividade específica (segunda lei de Ôhm) nos materiais.

Entretanto as figuras 38 e 39 mostram a distribuição de perdas de potencial por ativação no anodo e catodo respectivamente. As perdas são geradas pelo potencial destinado para vencer as barreiras energéticas (energia de ativação) impostas pelas mesmas reações eletroquímicas nos eletrodos.

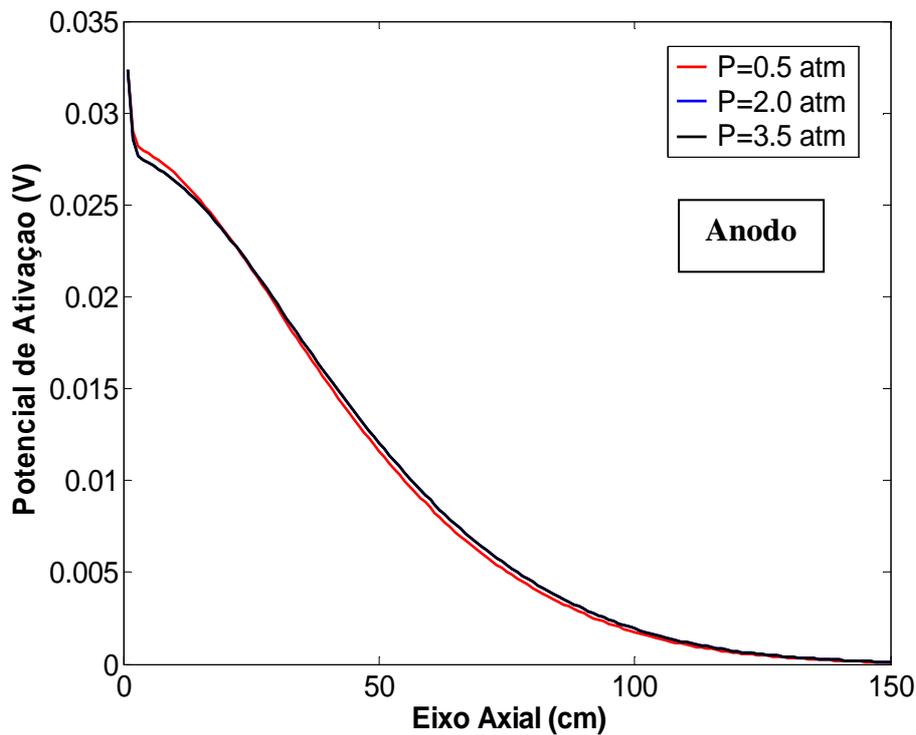


Figura 38 – Distribuição das perdas de potencial por ativação no anodo da SOFC a diferentes pressões do sistema.

Deste modo pode-se observar que as perdas de potencial por ativação decrescem exponencialmente na direção axial da célula tubular, devido à forte dependência da função de ativação (Equações 56, 57 e 58) com relação à temperatura. Assim estas perdas de potencial tanto no anodo quanto do catodo apresentam certa independência como relação à pressão do sistema, devido a que os efeitos da pressão parcial de oxigênio e hidrogênio na função de ativação não são tão notáveis como a influência da temperatura.

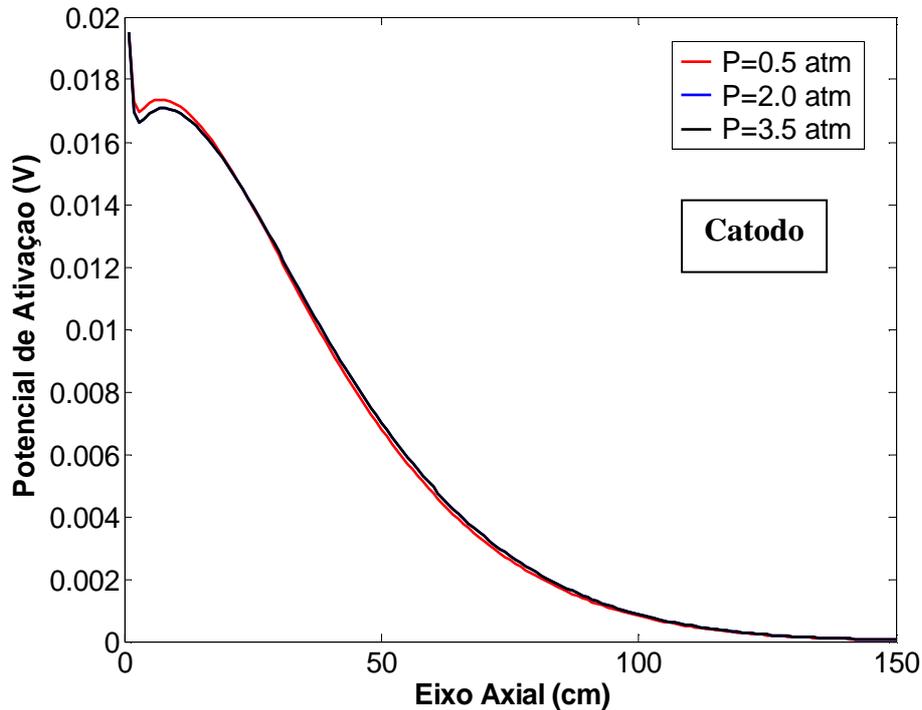


Figura 39 – Distribuição das perdas de potencial por ativação no catodo da SOFC a diferentes pressões do sistema.

Por outro lado as figuras 40 e 41 mostram a distribuição de perdas de potencial por concentração ou difusão na direção axial da célula tubular. Estas perdas se originam pelo transporte de massa (primeira lei de Fick em regime permanente) das espécies químicas presentes tanto no meio gasoso como no médio poroso dos eletrodos. Assim, pode-se observar que as perdas de potencial por ativação (anodo e catodo) apresentam um comportamento governado pelo gradiente de concentração de hidrogênio e oxigênio nos eletrodos, mas com uma tendência crescente na medida em que a célula opera a baixas pressões.

Da mesma forma, fica evidente a redução das perdas totais de potencial de ativação com o incremento da pressão de operação, porquanto a elevadas temperaturas e pressões a difusão dos gases torna-se mais eficiente.

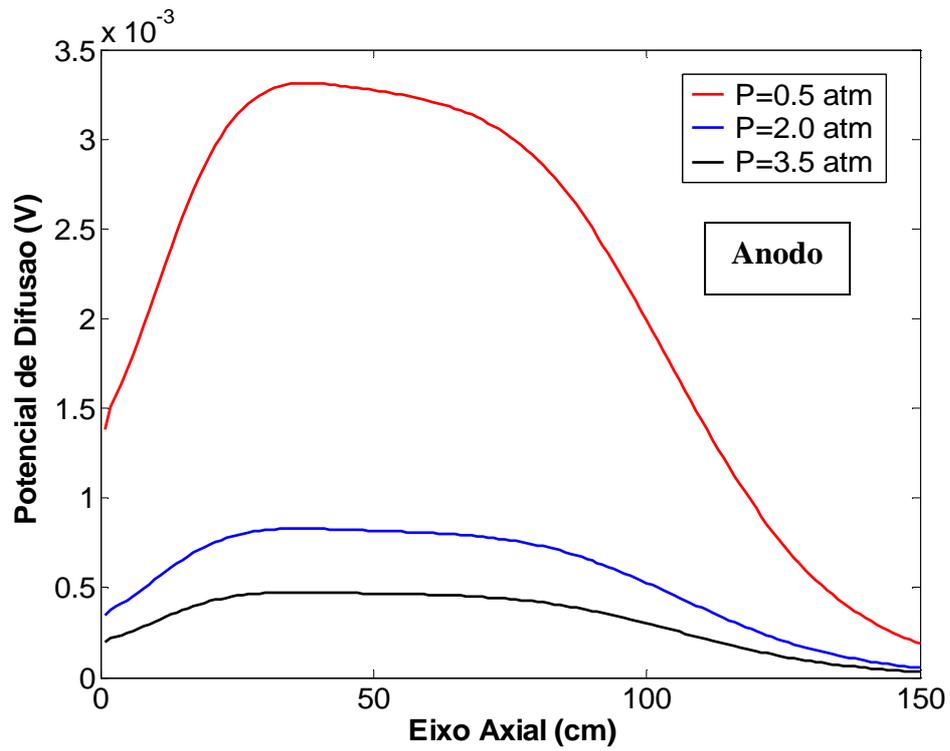


Figura 40 – Distribuição das perdas de potencial por difusão no anodo da SOFC a diferentes pressões do sistema.

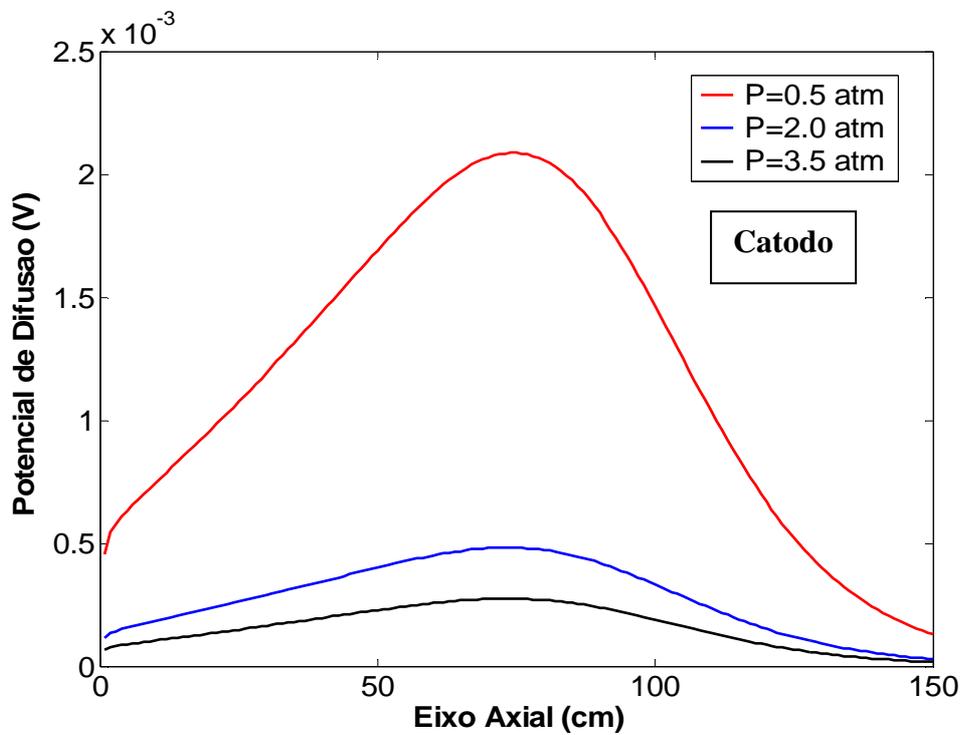


Figura 41 – Distribuição das perdas de potencial por difusão no catodo da SOFC a diferentes pressões do sistema.

Na figura 42 mostra se a distribuição do potencial de Nernst na direção axial da célula tubular, onde se pode observar um leve incremento na seção de entrada à célula, atingindo o máximo global. Seguidamente o potencial apresenta um decréscimo exponencial até a saída da célula como consequência do incremento da temperatura e da variação decrescente na direção axial do gradiente de concentração de hidrogênio e oxigênio principalmente. Finalmente não há mudanças significativas no perfil do potencial de Nernst com relação à pressão de operação do sistema.

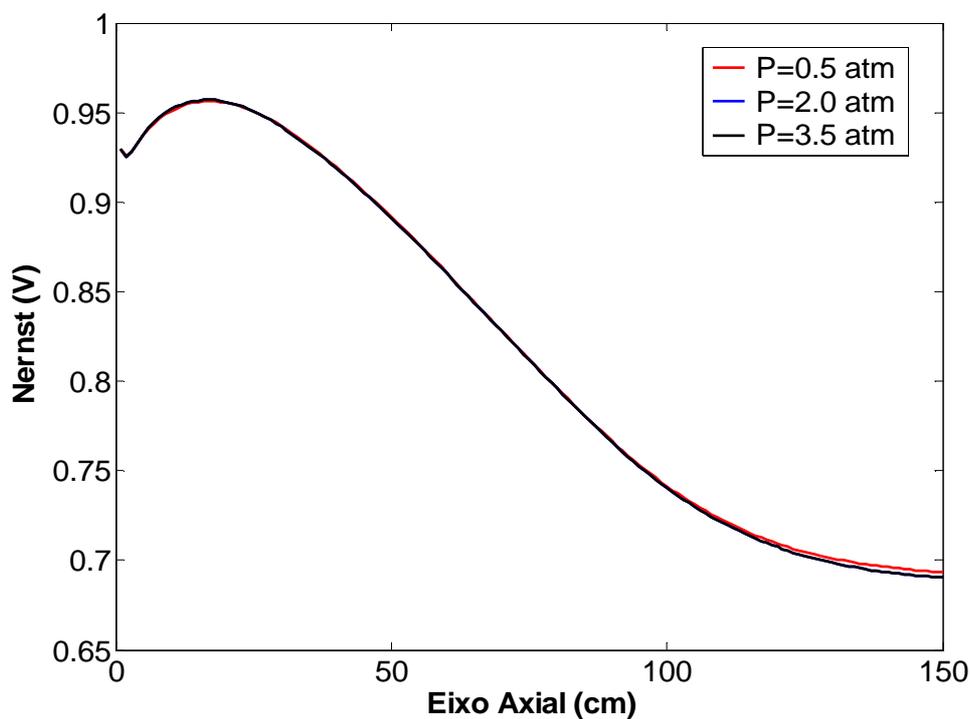


Figura 42 – Distribuição do potencial de Nernst na célula SOFC a diferentes pressões do sistema.

## 4.2 RESULTADOS DA SOFC COM CARGA VARIÁVEL

Neste item se incluem outras variáveis que descrevem a operação global da célula SOFC sob condições de carga variável e regime permanente. Desta forma a densidade de corrente média da pilha (88 células de geometria tubular) representa a variável independente, enquanto o coeficiente de utilização de ar ( $U_a$ ) e do combustível ( $U_f$ ) indicam os principais parâmetros para a sensibilidade do sistema.

### 4.2.1 Sensibilidade da SOFC à Utilização de Ar ( $U_a$ )

A seguir mostram-se algumas curvas de distribuição da SOFC (variáveis independentes) com relação ao coeficiente de utilização de ar, entre elas destacam-se o potencial da pilha SOFC, a densidade de potência, temperatura de operação, eficiência elétrica da pilha e consumo de ar. Finalmente são apresentados os perfis das perdas mais relevantes de potencial por resistência Ôhmica, ativação e difusão tanto no anodo quanto no catodo.

Assim, a figura 43 mostra as curvas de potencial da célula tubular SOFC para diferentes coeficientes de utilização de ar, onde se pode observar um comportamento linearmente decrescente do potencial com relação ao incremento da densidade de corrente (célula operando a diferentes potências). De outra parte, observa-se também que para baixas densidades de corrente o potencial da célula aumenta conforme diminui a utilização de ar. Isto é devido particularmente ao incremento do potencial de Nernst e da pressão parcial do oxigênio na célula, enquanto a operação a elevadas densidades de corrente o potencial da célula aumenta conforme aumenta a utilização de ar, fato pelo qual se favorece o acréscimo da temperatura e, portanto se reduz as perdas de potencial por resistência Ôhmica, ativação e transporte de massa.

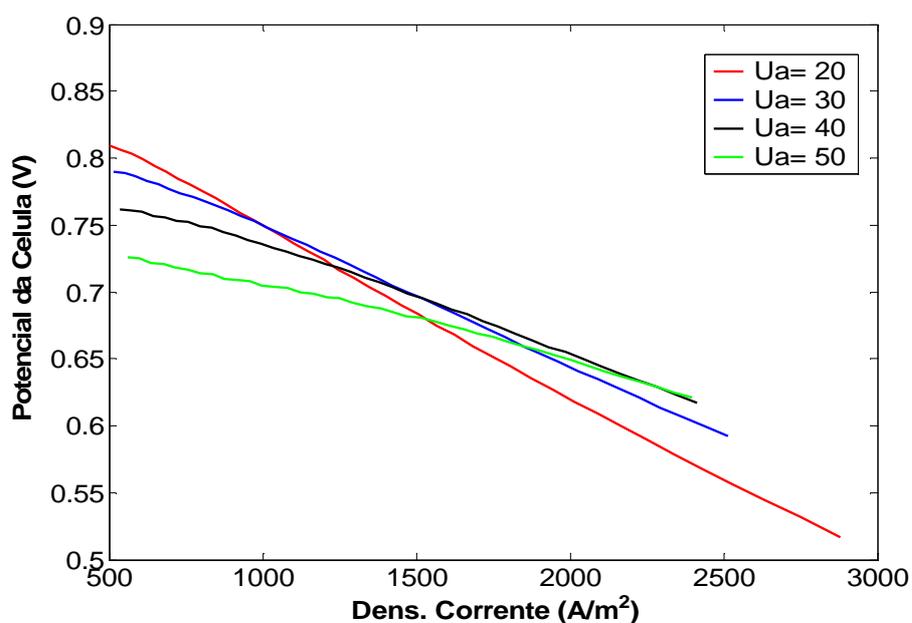


Figura 43 – Potencial da célula a combustível SOFC a diferentes fatores de utilização de ar.

Da mesma maneira a figura 44 mostra às curvas de densidade de potência da célula tubular SOFC para diferentes coeficientes de utilização de ar, sendo que para o caso de densidades de corrente abaixo de  $1500 \text{ A/m}^2$  o comportamento da densidade de potência é linearmente ascendente, após este valor observa-se a tendência das curvas de potência a tomar um perfil parabólico com relação ao incremento na densidade de corrente, sendo que a densidade de potência elétrica decresce conforme se reduz a utilização de ar, o que finalmente ocasiona decréscimos tanto na temperatura quanto na voltagem de operação da célula.

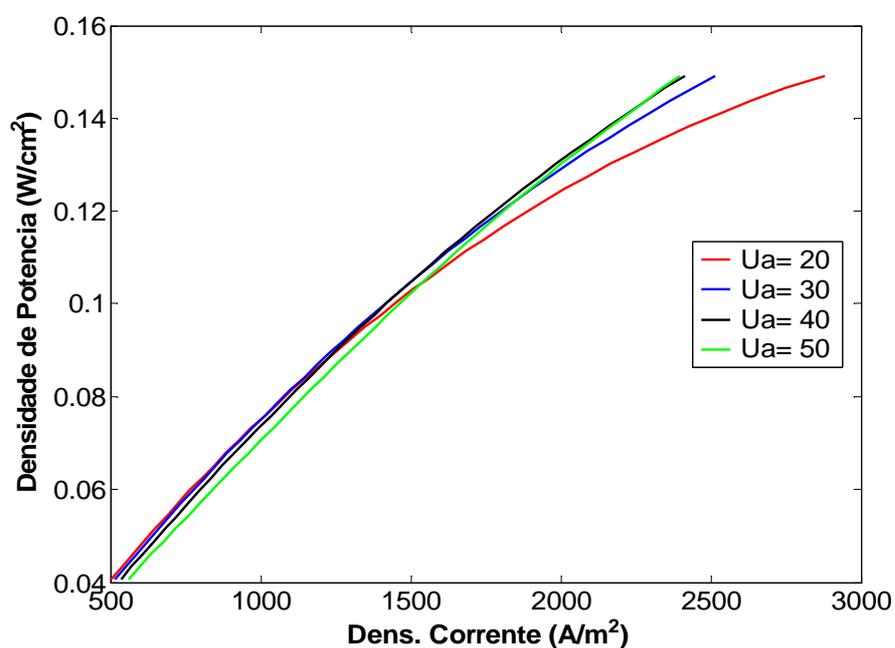


Figura 44 – Densidade de potência da célula a combustível SOFC a diferentes fatores de utilização de ar.

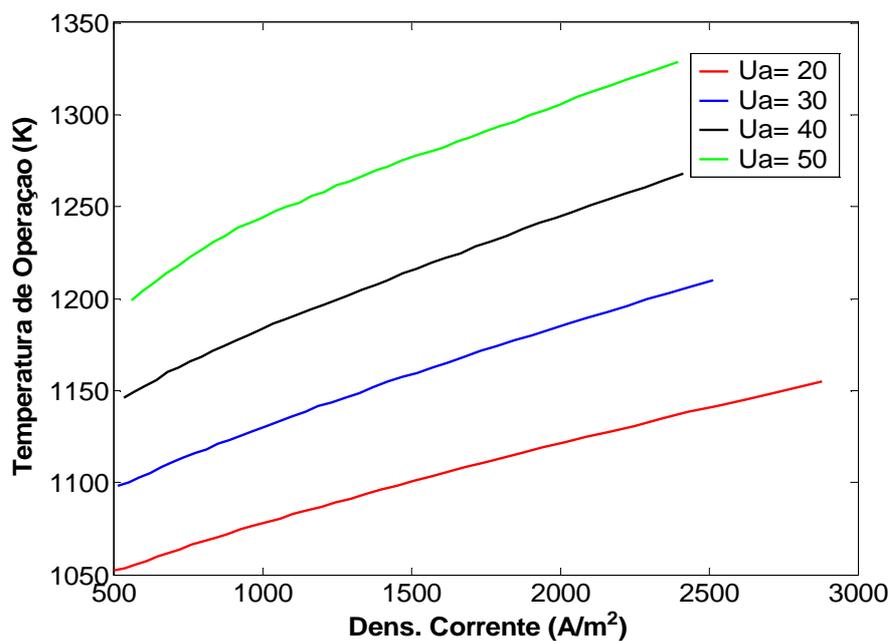


Figura 45 – Temperatura de operação da célula a combustível SOFC a diferentes fatores de utilização de ar.

Na figura 45 mostram-se as curvas de temperatura de operação da célula tubular SOFC para diferentes coeficientes de utilização de ar. Deste modo se pode observar um comportamento crescente da temperatura com relação ao incremento da densidade de corrente e à redução do coeficiente de utilização de ar (célula operando com incrementos de carga ou potência), sendo que as curvas da temperatura de operação se descolam para valores maiores na medida em que o coeficiente de ar se incrementa (diminuição da injeção de ar na célula).

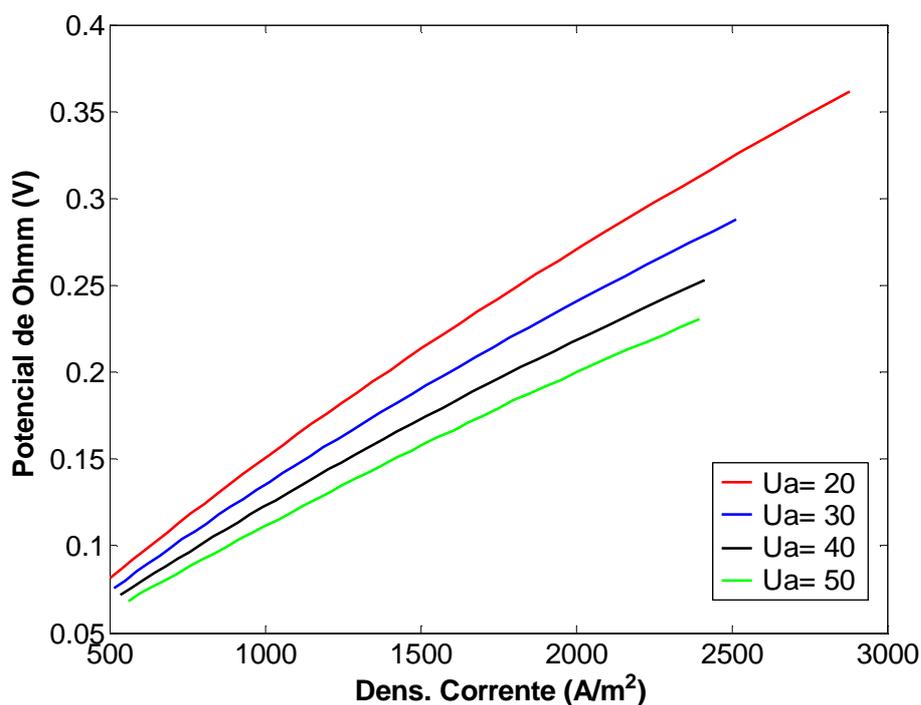


Figura 46 – Potencial de Ôhm na célula a combustível SOFC para diferentes fatores de utilização de ar.

Em relação às perdas de potencial de Ôhm, a figura 46 permite observar o crescimento destas com relação ao incremento da densidade de corrente para diferentes coeficientes de utilização de ar, sendo que a elevadas densidades de corrente o efeito do coeficiente de utilização de ar é mais relevante (tendência divergente das curvas de potencial Ôhmico). Conforme se diminui o coeficiente de utilização de ar, (maior quantidade de ar fornecido à célula) a temperatura de operação da célula decresce e conseqüentemente as perdas de potencial de Ôhm se acrescentam devido à forte dependência destas com relação à temperatura (segunda lei de Ôhm).

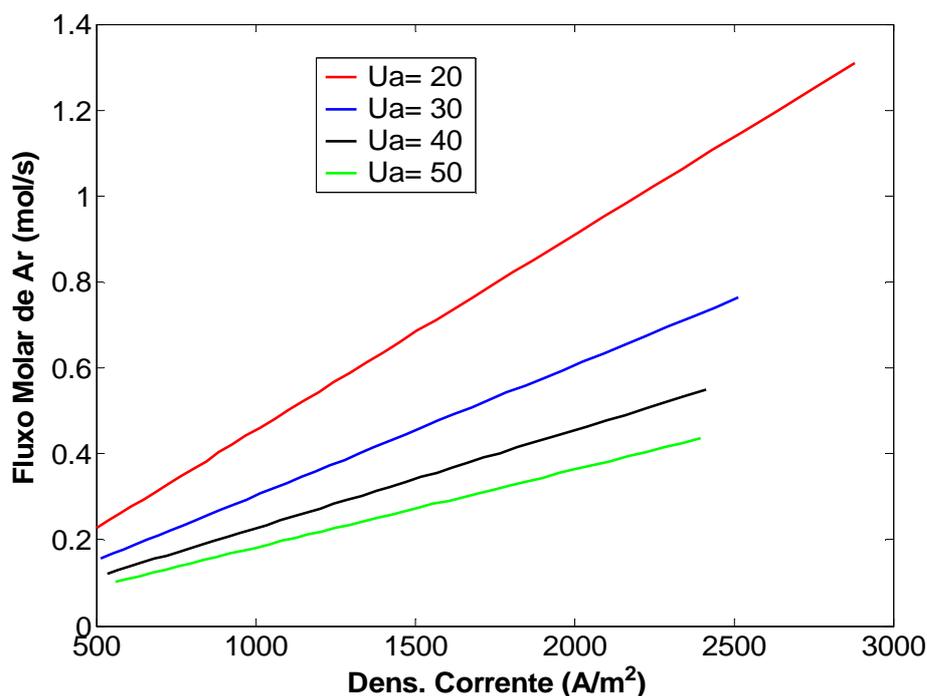


Figura 47 – Consumo de ar na célula SOFC para diferentes fatores de utilização de ar.

De outro lado na figura 47, se apresenta o vazão molar de ar com relação ao incremento da densidade de corrente para diferentes coeficientes de utilização de ar. De igual modo, se observa que, a elevadas densidades de corrente o vazão de ar injetado na célula se incrementa rapidamente a medida que o coeficiente de utilização de ar diminui.

As figuras 48 e 49 mostram o comportamento da eficiência da célula em função da densidade de corrente e a potência da célula, respectivamente. Em tais gráficos se observa o decréscimo da eficiência conforme a densidade de corrente aumenta, de igual forma pode-se examinar que a queda das curvas de eficiência se torna mais rápidas na medida em que a célula opera com coeficientes de utilização menores. Isto se deve principalmente a que o aumento da quantidade de ar fornecido à célula (baixo coeficientes de utilização de ar) diminui a temperatura de operação e, portanto a potência elétrica de saída da célula se reduz afetando simultaneamente a eficiência da mesma. Embora para baixas densidades de corrente têm-se eficiências menores conforme aumenta a utilização de ar (quantidades menores de ar injetado na célula), onde a pressão parcial de oxigênio diminui ocasionando uma redução tanto no potencial de Nernst quanto na tensão de operação da célula.

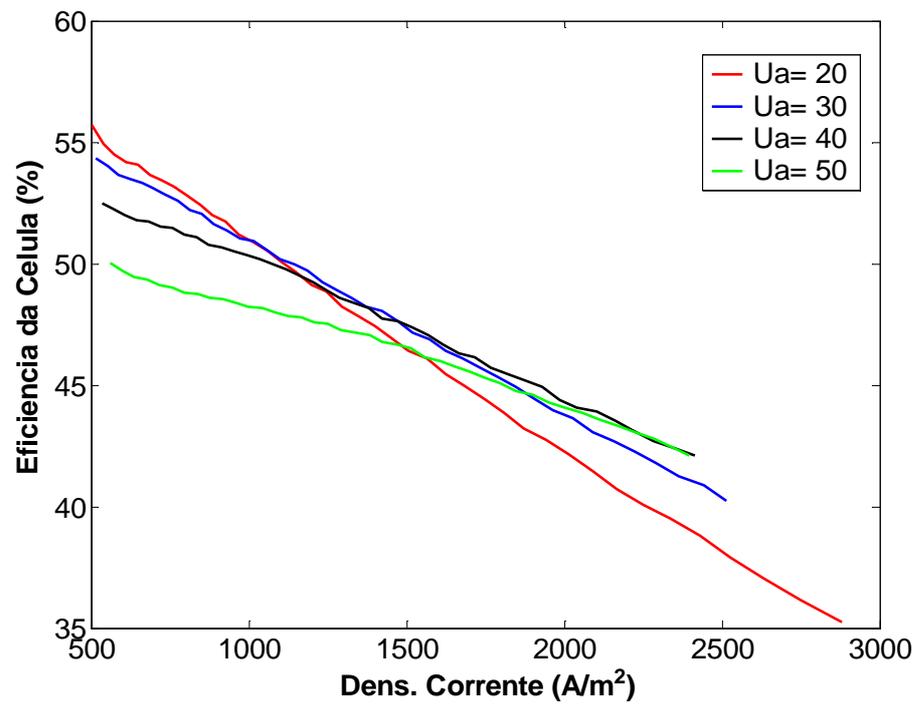


Figura 48 – Eficiência da célula SOFC para diferentes fatores de utilização de ar.

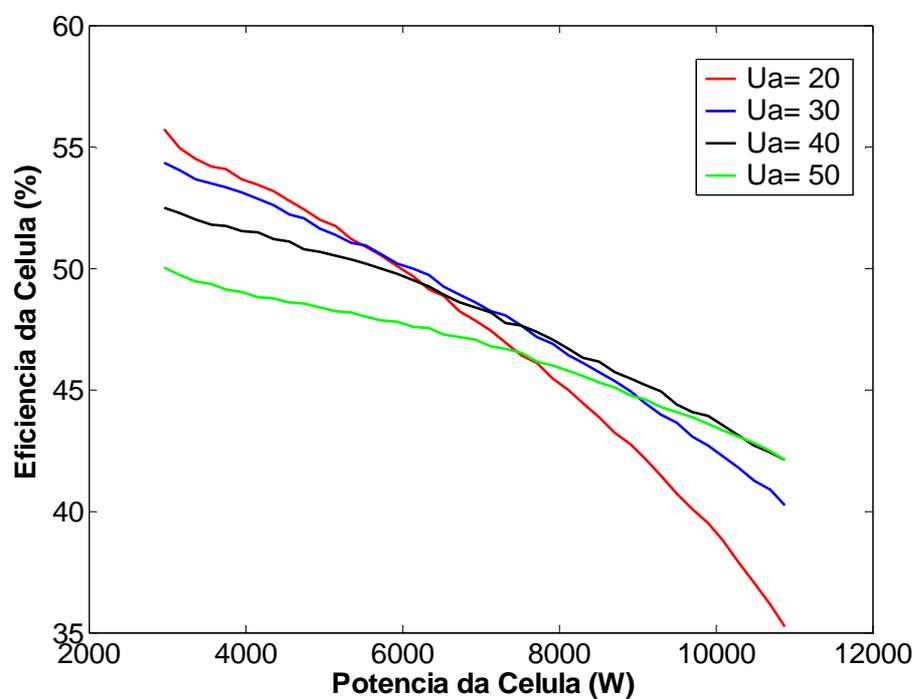


Figura 49 – Eficiência da célula SOFC em função da potência gerada para diferentes fatores de utilização de ar.

Outros resultados de grande relevância são as perdas de potencial por ativação e difusão. A figura 50 mostra as diferentes perdas de difusão tanto do anodo quanto do catodo, onde se observa que as perdas de potencial são proporcionais ao aumento da densidade de corrente, de igual modo, a taxa de crescimento das perdas de potencial por difusão (anodo e catodo) se acrescenta na medida em que o coeficiente de utilização de ar aumenta. Isto é basicamente como produto da diminuição do gradiente de concentração dos reagentes entre a mistura gasosa e o ponto onde acontece a semi-reação de oxidação. Para baixas densidades de corrente as perdas de difusão no anodo decrescem com incrementos na utilização de ar, atingindo temperaturas de operação maiores, as quais favorecem a difusão das espécies químicas tanto no meio gasoso quanto no meio poroso, reduzindo finalmente as perdas de potencial associadas ao transporte de massa.

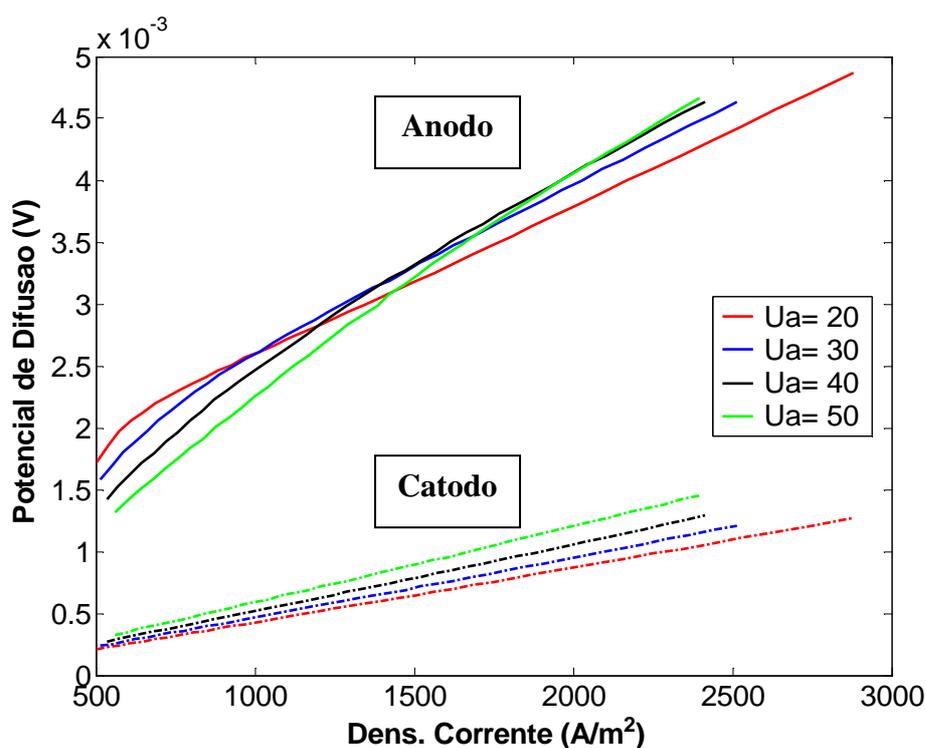


Figura 50 – Potencial de difusão nos eletrodos da célula SOFC para diferentes fatores de utilização de ar.

Por outra parte a figura 51 mostra as perdas de potencial por ativação tanto do anodo quanto do catodo, onde se pode examinar que as perdas de potencial são proporcionais também ao acréscimo da densidade de corrente. Contrariamente ao que acontece nas perdas por difusão, a taxa de crescimento das perdas de potencial por ativação aumenta na medida

em que o coeficiente de utilização de ar diminui, isto é devido principalmente às baixas temperaturas de operação da célula atingidas a partir de baixos coeficientes de utilização de ar, embora o efeito do incremento da pressão parcial das espécies químicas presentes nos eletrodos não seja tão significativo como para causar uma redução nas perdas de potencial.

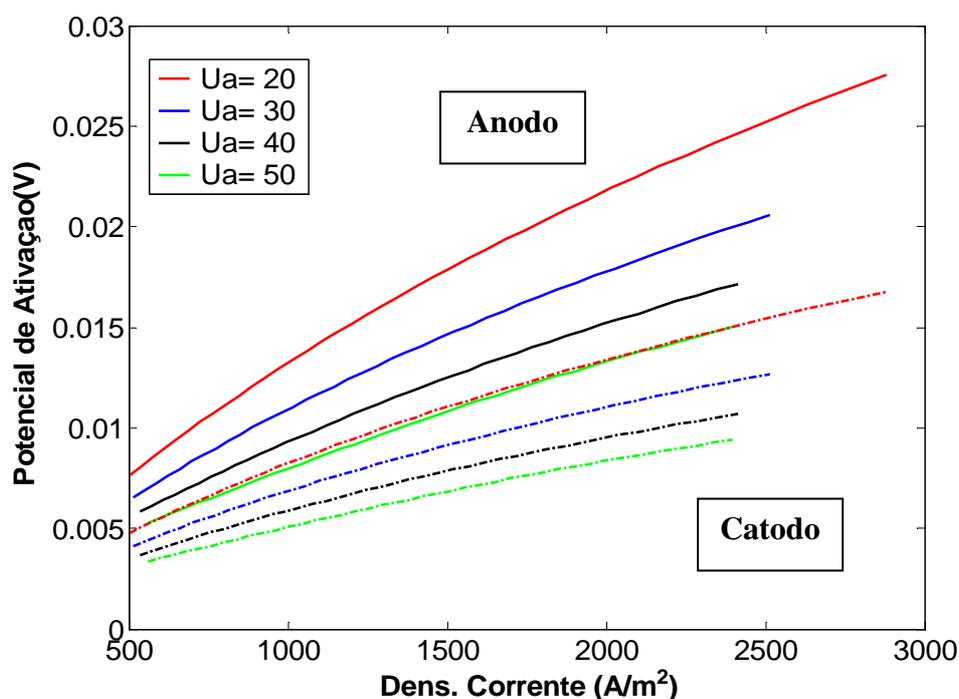


Figura 51 – Potencial de ativação nos eletrodos da célula SOFC

#### 4.2.2 Sensibilidade da SOFC à Utilização de Combustível ( $U_f$ )

A seguir mostram-se algumas curvas de distribuição da SOFC com relação ao coeficiente de utilização de combustível, entre elas destacam-se o potencial (voltagem) e potência da pilha SOFC, temperatura de exaustão, eficiência elétrica da pilha e consumo de ar. São também apresentados os perfis das perdas mais relevantes de potencial por resistência Ôhmica, ativação e difusão tanto no anodo quanto no catodo.

A figura 52 mostra as curvas de potencial da célula tubular SOFC para diferentes coeficientes de utilização de combustível e carga variável. Pode-se observar um comportamento decrescente do potencial com relação ao incremento da densidade de corrente

(operação com incrementos de carga de potência), sendo que para baixas densidades de corrente o potencial da célula apresenta uma ligeira queda, onde as perdas por ativação têm maior relevância.

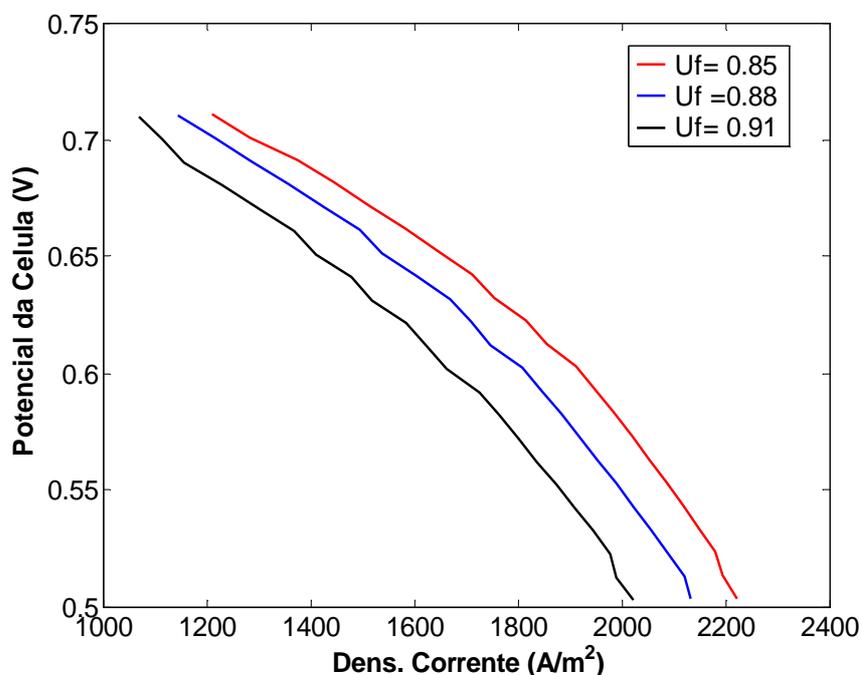


Figura 52 – Potencial da célula a combustível SOFC a diferentes fatores de utilização de combustível.

Para densidades de corrente acima de  $1700 \text{ A/m}^2$ , as curvas de potencial mostram uma queda da voltagem mais notável como consequência tanto da resistência ôhmica quanto da resistência pelo transporte de massa (difusão dos gases no meio poroso e gasoso). Observa-se o aumento do potencial da célula com relação à diminuição da utilização de combustível (mais combustível fornecido à célula) o que se traduz num aumento do potencial de Nernst como consequência do incremento da pressão parcial de hidrogênio na zona de oxidação.

Com relação ao comportamento da potência da célula tubular SOFC, pode-se notar através da figura 53 alguns perfis para diferentes coeficientes de utilização de combustível e incremento de carga. Para valores de densidades de correntes menores que  $1700 \text{ A/m}^2$  os perfis das curvas de potência variável tornam-se linearmente crescentes, após este valor observa-se a tendência das curvas de potência a tomar um perfil parabólico com relação ao incremento na densidade de corrente. A potência da célula aumenta na medida em que o

coeficiente de utilização de combustível decresce. Isto fica evidente pelo fato de se injetar maiores quantidades de combustível na medida em que se deseja atingir maiores potências elétricas de saída.

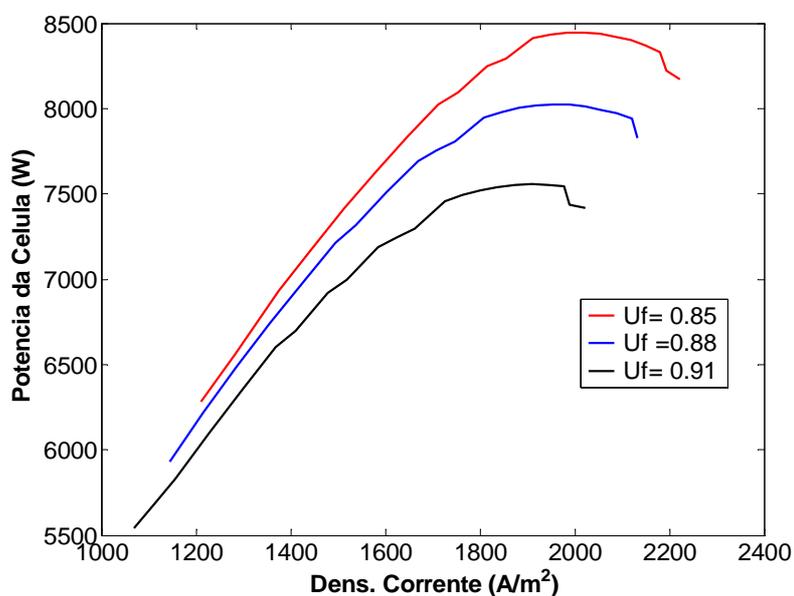


Figura 53 – Potência da célula a combustível SOFC para diferentes fatores de utilização de combustível.

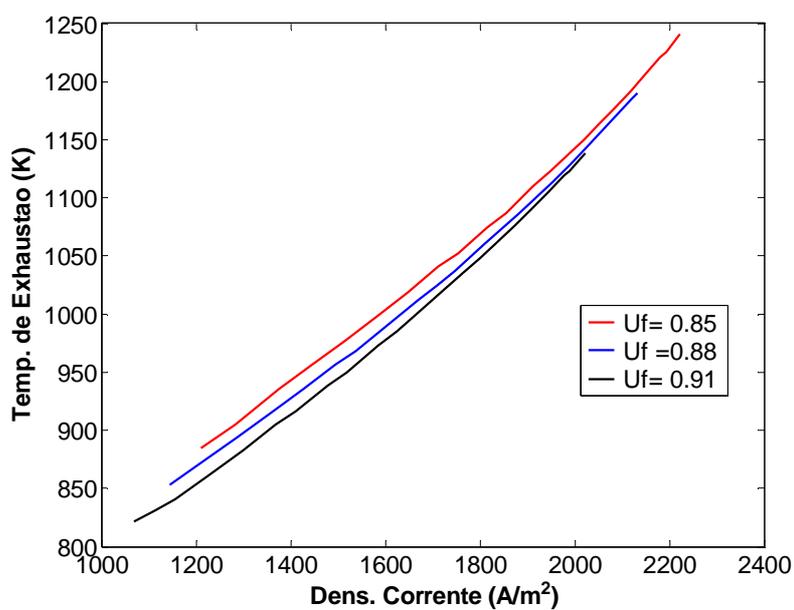


Figura 54 – Temperatura de exaustão da célula a combustível SOFC para diferentes fatores de utilização de combustível.

A figura 54 mostra as curvas de temperatura dos gases de exaustão da célula tubular SOFC após a saída da câmara de combustão, tendo como principal parâmetro de variação o coeficiente de utilização de combustível. Pode-se observar um perfil exponencial crescente da temperatura de exaustão com relação aos acréscimos na densidade de corrente e a redução do coeficiente de utilização de combustível sob condições de incremento na carga de potência elétrica de saída.

Da mesma forma como acontece com a potência elétrica de saída na célula, os perfis das perdas de potencial de Ôhm da célula tubular SOFC apresentados na figura 55, seguem uma tendência similar ao comportamento descrito pelas curvas de potência da figura 53. Assim, podem-se observar as curvas crescentes de potencial de Ôhm com relação tanto ao incremento da densidade de corrente, quanto do decréscimo no coeficiente de utilização de combustível (maiores quantidades de combustível injetadas na célula), tem-se um alto potencial ou voltagem de operação na SOFC, mas também um maior grau nas perdas por resistência Ôhmica.

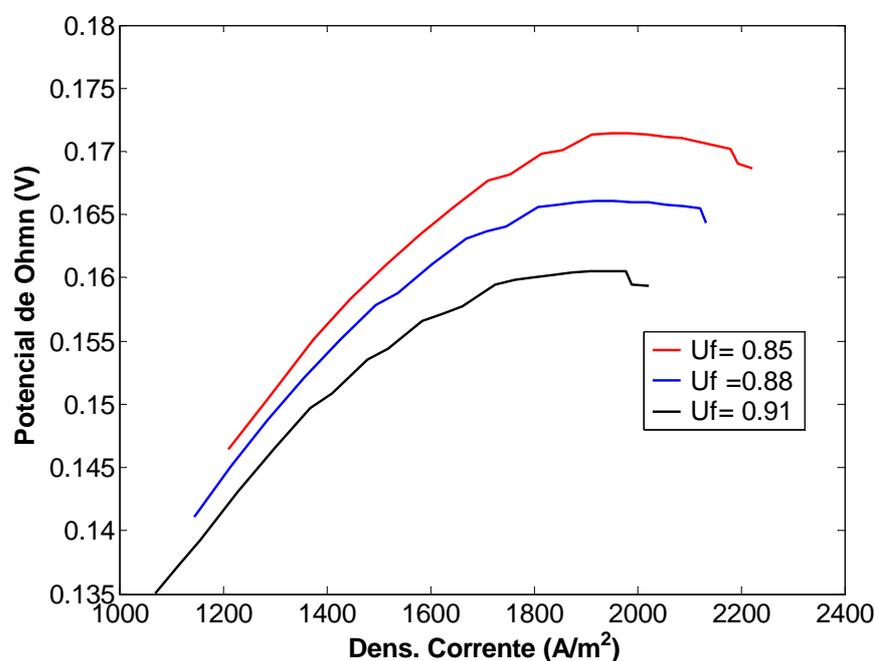


Figura 55 – Potencial de Ôhm na célula a combustível SOFC para diferentes fatores de utilização de combustível.

Com relação ao consumo de ar na pilha SOFC e sob condições de incrementos de carga, a figura 56 mostra o comportamento do coeficiente de utilização de ar, o qual é proporcional

ao incremento da densidade de corrente para diferentes cargas de potência elétrica de saída. Tanto o coeficiente de utilização de ar, quanto a densidade de corrente aumentam conforme decresce o coeficiente de utilização de combustível. Isto é devido basicamente a que maiores quantidades de combustível fornecidas à célula nestas condições requer menos quantidade de ar (altos coeficientes de utilização de ar) para incrementar a temperatura de operação e atingir maiores potências de saída conforme aumenta a densidade de corrente na célula.

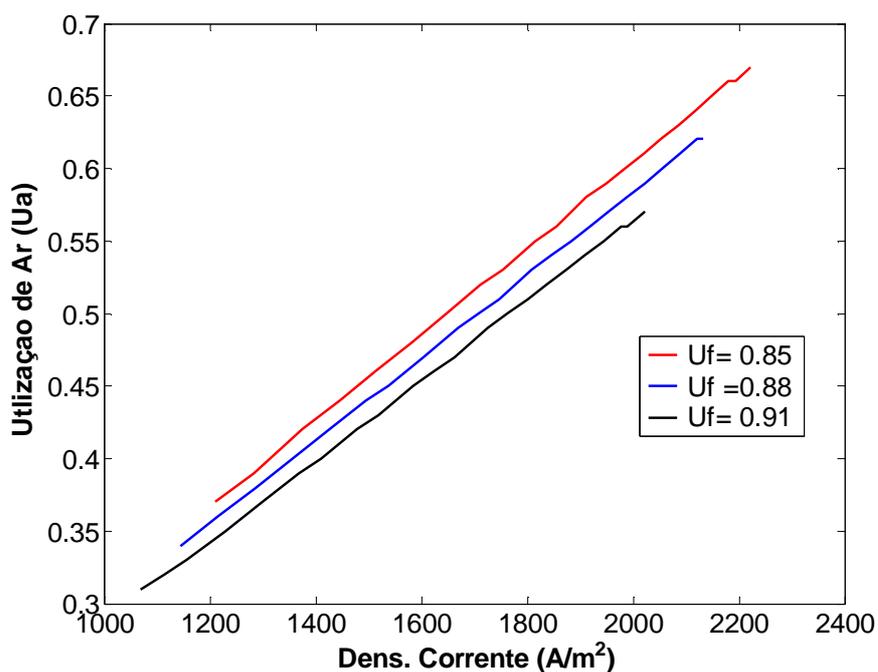


Figura 56 – Utilização de ar na célula SOFC para diferentes fatores de utilização de combustível.

Entretanto, na figura 57 pode-se observar o comportamento da eficiência da célula em função da densidade de corrente para diferentes coeficientes de utilização de combustível.

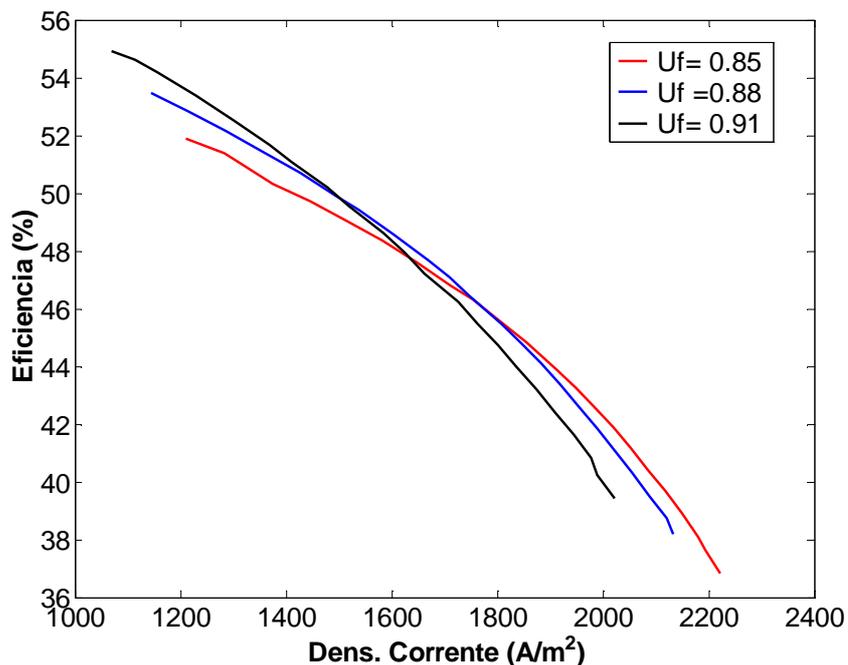


Figura 57 – Eficiência da célula SOFC para diferentes fatores de utilização de combustível

Observa-se o decréscimo da eficiência conforme a densidade de corrente aumenta, sendo que para baixas densidades de corrente se tem uma maior eficiência conforme aumenta o coeficiente de utilização de combustível. Este fato acontece pelo uso de pequenas quantidades de combustível na célula, perto das condições ideais (100% de utilização de combustível), onde se tem o mínimo de perdas de potencial e, portanto a maior eficiência. Porém para densidades de correntes elevadas e decréscimos no coeficiente de utilização de combustível obtêm-se maiores eficiências. Assim, as grandes quantidades de combustível fornecidas na célula favorecem o incremento na pressão parcial de hidrogênio e, portanto o potencial de Nernst e a voltagem de operação da célula também se acrescentam, obtendo-se elevadas potências elétricas de saída e eficiências de maior ordem.

Por outro lado a figura 58 mostra as perdas de potencial por ativação tanto do anodo quanto do catodo para diferentes coeficientes de utilização de combustível. Pode-se verificar que as perdas de potencial apresentam uma ligeira queda para valores de densidade de corrente superiores a 1700 A/m<sup>2</sup>. Observa-se também que conforme diminui o coeficiente de utilização de combustível as perdas de potencial por ativação se acrescentam como produto da redução na temperatura de operação, embora a pressão parcial na zona de oxidação se incremente pela maior disponibilidade de combustível.

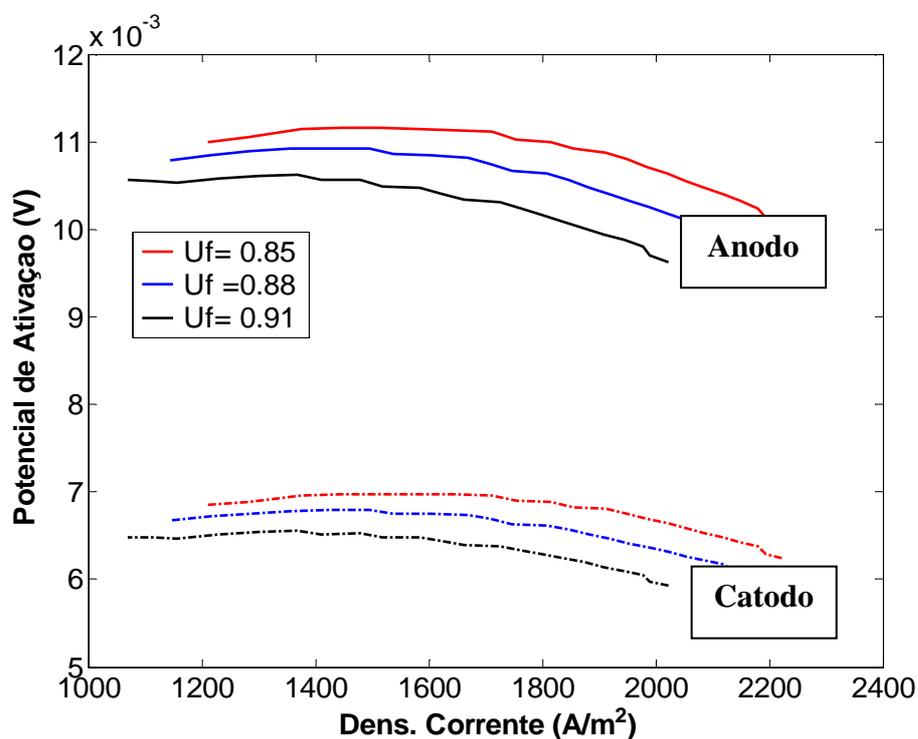


Figura 58 – Potencial de ativação nos eletrodos da célula SOFC para diferentes fatores de utilização de combustível.

A figura 59 apresenta a distribuição das perdas de potencial por difusão tanto do anodo quanto do catodo, para diferentes coeficientes de utilização de combustível. Pode-se observar (para o caso do anodo) a dependência linear do potencial de difusão com relação ao incremento da densidade de corrente, enquanto que para o catodo a dependência apresenta comportamento exponencial com relação à densidade de corrente.

Por outro lado, as perdas por difusão para os dois eletrodos se incrementam na medida em que o coeficiente de utilização de combustível se reduz, embora o potencial de difusão no anodo apresente maiores diferenças do que o catodo com relação ao coeficiente de utilização de combustível.

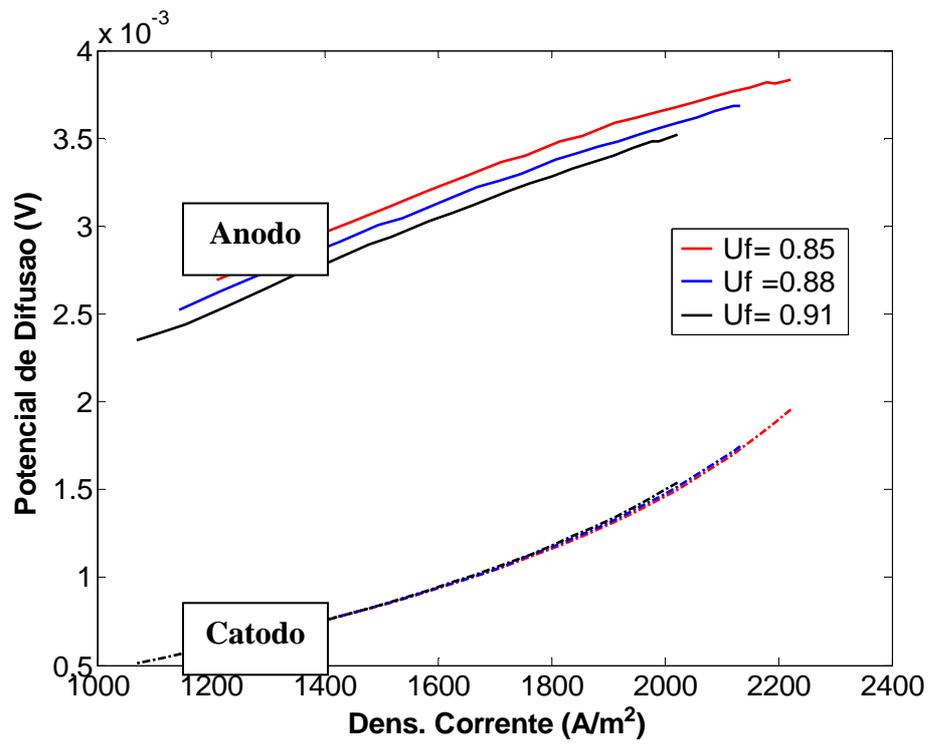


Figura 59 – Potencial de difusão nos eletrodos da célula SOFC para diferentes fatores de utilização de combustível.

## Capítulo 5

# VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO E CONCLUSÕES

## 5.1 VALIDAÇÃO DO MODELO SOFC PARA CARGA CONSTANTE

Nesta abordagem pretende-se comparar o comportamento de uma célula tubular individual obtido pelo presente modelo matemático com algumas referências bibliográficas reportadas na literatura, sendo que o modelo baseia-se em uma célula a combustível SOFC com geometria tubular e em regime permanente, sob condições de potência elétrica de saída equivalente a 120 kW (carga constante) junto com um arranjo correspondente a 1152 células tubulares.

Por outro lado, alguns dos modelos matemáticos para células a combustível SOFC reportados na literatura incluem fenômenos de transferência de calor por radiação (Christoph, 2005), como também alguns outros desconsideram o efeito da recirculação anódica interna (Campanari, 2004). Assim, todas as suposições levadas em consideração para o desenvolvimento dos respectivos modelos matemáticos, originam certas diferenças entre as principais variáveis calculadas e comparadas com as obtidas na literatura, tal e como se mostra na tabela 19.

Tabela 19 - Comparação das principais variáveis obtidas tanto pelo modelo matemático quanto pelas publicadas na literatura.

Variáveis Calculadas	Referências Bibliográficas				
	Campanari	Christoph	Besette	Singhal	Modelo
<sup>a)</sup> Potência Célula (W)	103,1	105,6	101,7	104,8	103,7
Dens. Corrente (A/m <sup>2</sup> )	1792	1758,59	1767	1800	1812,8
<sup>b)</sup> U <sub>f</sub> (%)	68,6	-	67,7	69,0	70,1
<sup>c)</sup> U <sub>a</sub> (%)	17,5	-	17,3	17,8	29,0

a) Potência equivalente a uma célula tubular individual. (Área ativa da célula 829 cm<sup>2</sup>).

b) U<sub>f</sub>: Coeficiente de utilização de combustível, c) U<sub>a</sub>: Coeficiente de utilização de ar.

Na tabela 20 observa se as porcentagens de erro relativo gerados na comparação entre as variáveis calculadas pelo presente modelo matemático e as estimadas pelas respectivas referências bibliográficas.

Tabela 20 – Comparação entre o erro relativo do modelo matemático em relação às diferentes referências bibliográficas.

Variáveis do Modelo	Erro Relativo (%)			
	Campanari	Christoph	Besette	Singhal
Potência Célula (W)	0,58	1,83	1,93	1,06
Dens. Corrente (A/m <sup>2</sup> )	1,15	2,99	2,53	0,70
U <sub>f</sub> (%)	2,14	-	3,42	1,57
U <sub>a</sub> (%)	39,6	-	40,34	38,6

A maior diferença encontrada foi com relação ao coeficiente de utilização de ar. Isto é devido basicamente às simplificações adotadas na modelagem matemática tanto do sistema térmico da SOFC quanto da câmara de combustão. Dentre estas considerações tem-se a não inclusão dos fenômenos de transferência de calor por radiação na célula, e a condição de conversão completa de reagentes adotada para as reações de combustão. Estes fatos tornam o sistema mais eficiente com elevados coeficientes de utilização de ar (menor quantidade de ar fornecido à célula 29,0 %), apresentando certas diferenças em relação aos reportados na literatura (17-18 %).

Enquanto as outras variáveis estimadas pelo presente modelo (potência elétrica da célula, densidade de corrente e coeficiente de utilização de combustível) apresentam um erro relativo menor (1-3 %) com relação aos dados reportados na literatura, confirmando uma aproximação boa para a respectiva validação do modelo matemático em estudo.

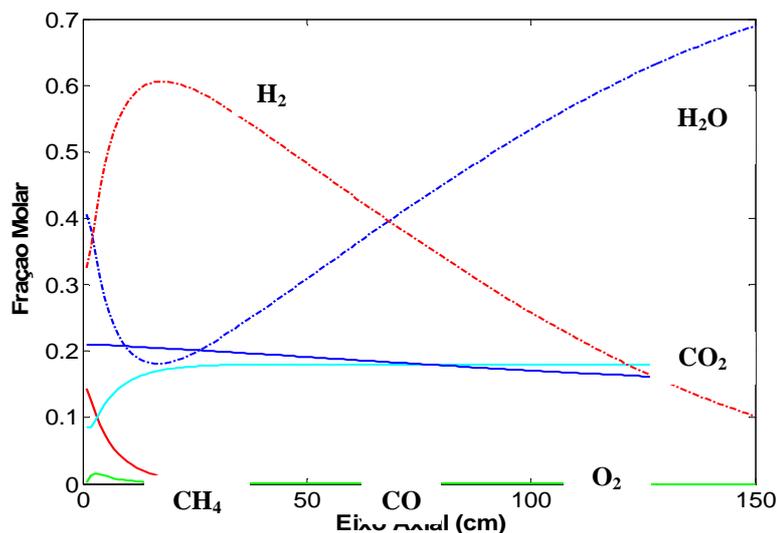


Figura 60 – Fração molar dos gases na célula a combustível SOFC para uma potência elétrica de saída de 120,7 kW.

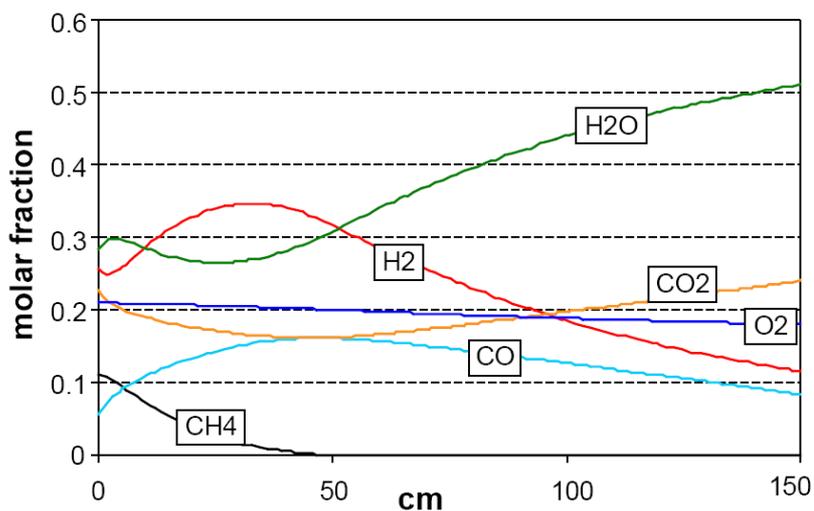


Figura 61 – Fração molar dos gases na célula a combustível SOFC (Campanari, 2004)

A figura 60 mostra a variação da fração molar dos gases na direção axial de uma célula tubular sob condições de operação correspondentes a 120,7 kW de potência elétrica de saída (carga constante) e regime permanente. Os perfis de fração obtidos pelo modelo matemático em estudo, são comparados com os reportados na literatura (Campanari, 2004), tal e como se mostra na figura 61.

Observam-se algumas diferenças com relação às frações molares de hidrogênio e vapor de água na entrada da célula tubular, as quais dependem fortemente do modelo termodinâmico e cinético adotado no sistema pré-reformado catalítico, enquanto ao comportamento na direção axial da célula tubular incluindo os demais componentes ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , e  $\text{CO}$ ) simulados na figura 60, apresentam uma tendência similar à obtida na referência da figura 62 (Camapanari, 2004).

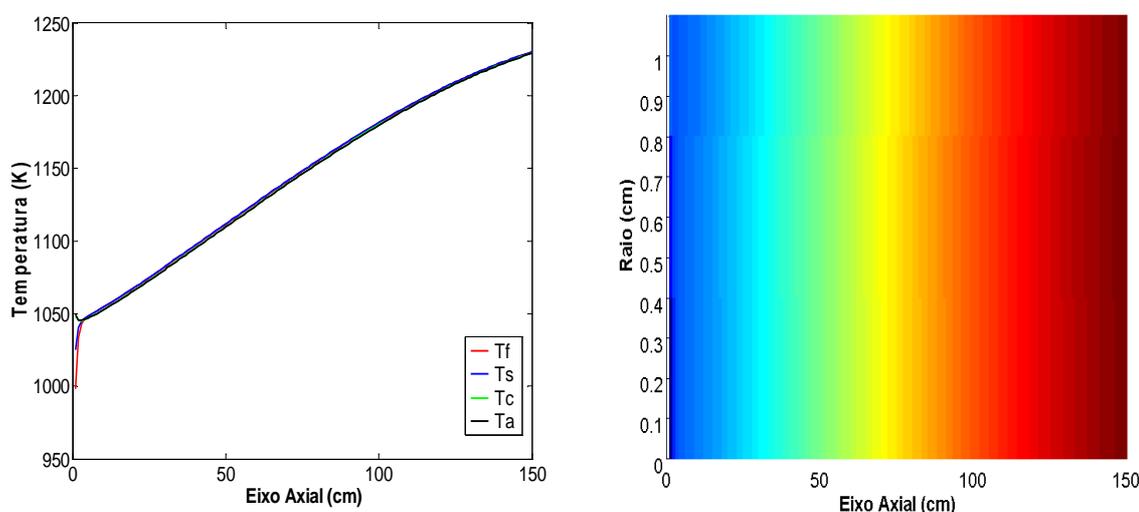


Figura 62 – Distribuição de temperaturas na célula a combustível SOFC para uma potência elétrica de saída de 120,7 kW.

A figura 62 mostra a distribuição axial de temperaturas na célula tubular obtida pelo modelo matemático desenvolvido. Assim podem-se observar mínimas diferenças do perfil de temperaturas na direção radial. Isto como consequência tanto das baixas resistividades térmicas dos materiais envolvidos quanto das pequenas espessuras apresentadas pelos eletrodos e eletrólito, porém na direção axial a temperatura apresenta variações significativas, como consequência da evolução da reação eletroquímica. Da mesma forma, na figura 63 se mostram os perfis de temperatura obtidos pela referência de validação (Campanari, 2004), onde se estabelecem algumas diferenças com relação ao comportamento da distribuição de temperatura na primeira seção da célula (0-50 cm), mas a partir desta posição as curvas de temperatura tendem a um valor permanente e dentro da faixa estabelecida para a temperatura de operação da SOFC (900 – 950 °C), como pode ser observado na figura 63.

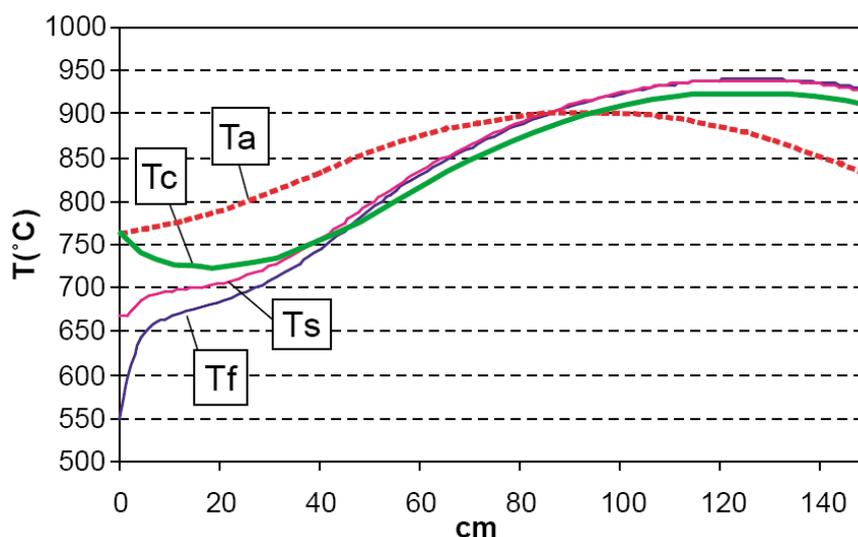


Figura 63 – Distribuição de temperaturas na célula a combustível SOFC -(Campanari, 2004)

A distribuição de densidade de corrente e o potencial de Nernst obtidas pelo presente modelo matemático, são dadas nas figuras 64 e 65, respectivamente. A distribuição de densidade de corrente gerada pelo modelo apresenta um comportamento parabólico similar ao obtido na figura 66 (Campanari, 2004). Neste último o ponto máximo de densidade de corrente atingido é aproximadamente  $2300 \text{ A/m}^2$  para uma posição ao redor dos 55 cm do eixo axial da célula.

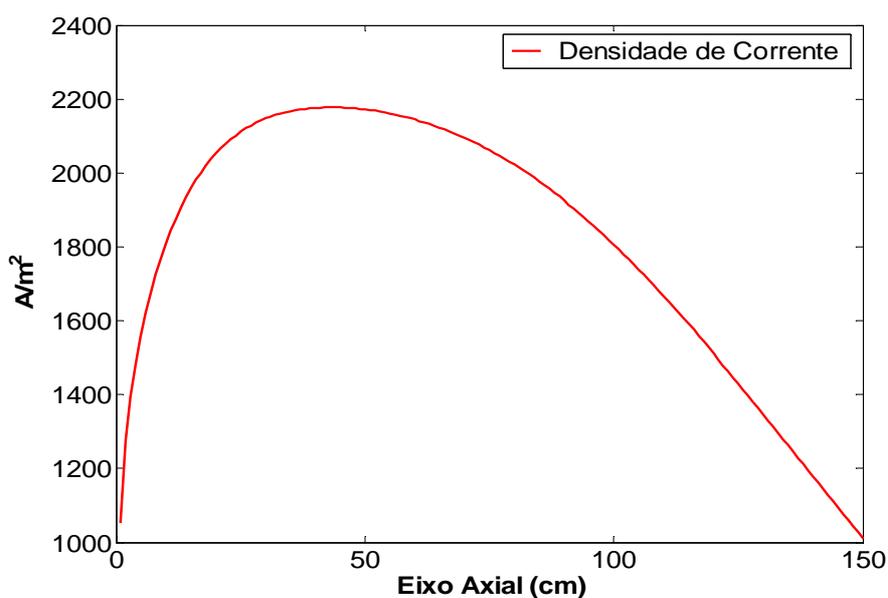


Figura 64 – Distribuição de densidade de corrente na célula a combustível SOFC para uma potência elétrica de saída de 120,7 kW.

A figura 64 mostra o ponto máximo de densidade de corrente perto dos 2200 A/m<sup>2</sup> e em uma posição ao redor dos 45 cm do eixo axial da célula tubular. Com relação à distribuição do potencial de Nernst, pode-se observar na figura 65 um mínimo crescimento na entrada da célula tubular atingindo o valor máximo ao redor dos 0.93 V, sendo este valor um pouco maior do que o ponto máximo (0.91 V) obtido pela curva de Nernst estimada na figura 66.

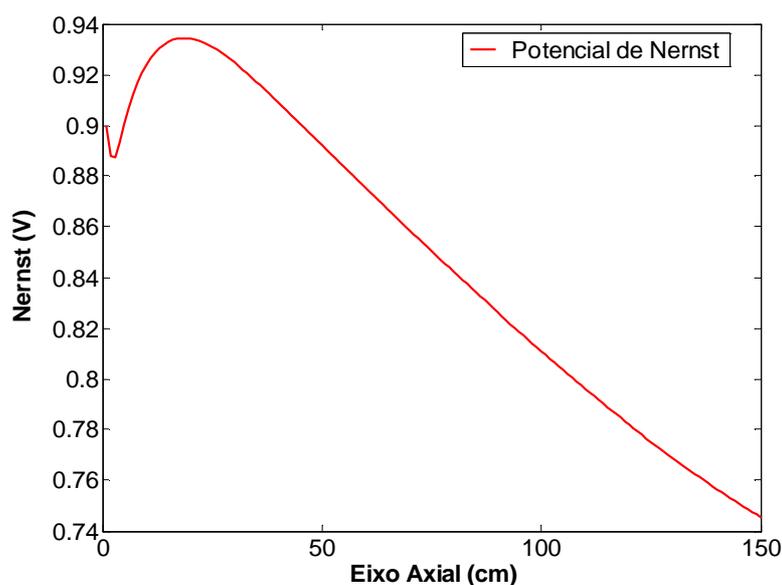


Figura 65 – Distribuição do potencial de Nernst na célula a combustível SOFC para uma potência elétrica de saída de 120,7 kW.

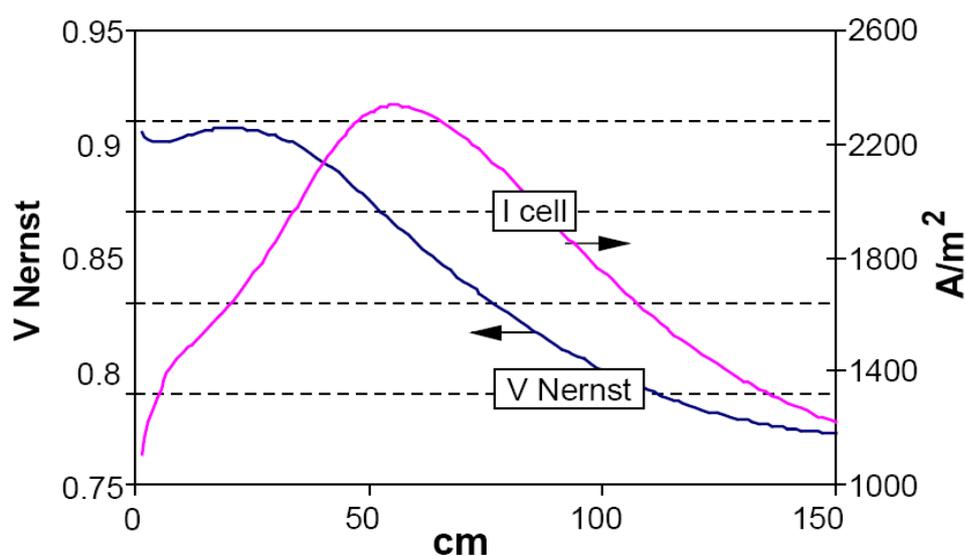


Figura 66 – Distribuição do potencial de Nernst e densidade de corrente na célula a combustível SOFC (Campanari, 2004)

Tanto a distribuição do potencial de Nernst calculada pelo modelo matemático em estudo quanto pela gerada no modelo de referência (Campanari, 2004) apresentam um comportamento similar e de caráter exponencial decrescente na direção do eixo axial da célula tubular até atingir um valor estável na saída da mesma.

As figuras 67 e 68 mostram as diferentes distribuições de perdas de potencial Ôhmico e de ativação respectivamente obtidas pelo modelo matemático. As perdas de potencial Ôhmica apresentadas na figura 67, exibem um comportamento decrescente com relação à posição na célula tubular e com uma tendência similar à exposta pelo modelo de referência da figura 69. De igual forma, o valor máximo do potencial de Ôhm obtido pelo modelo de referência (180 mV) apresenta diferenças significativas com relação ao ponto máximo atingido na figura 67 (220 mV), o que indica uma boa aproximação para a validação da modelagem matemática em estudo.

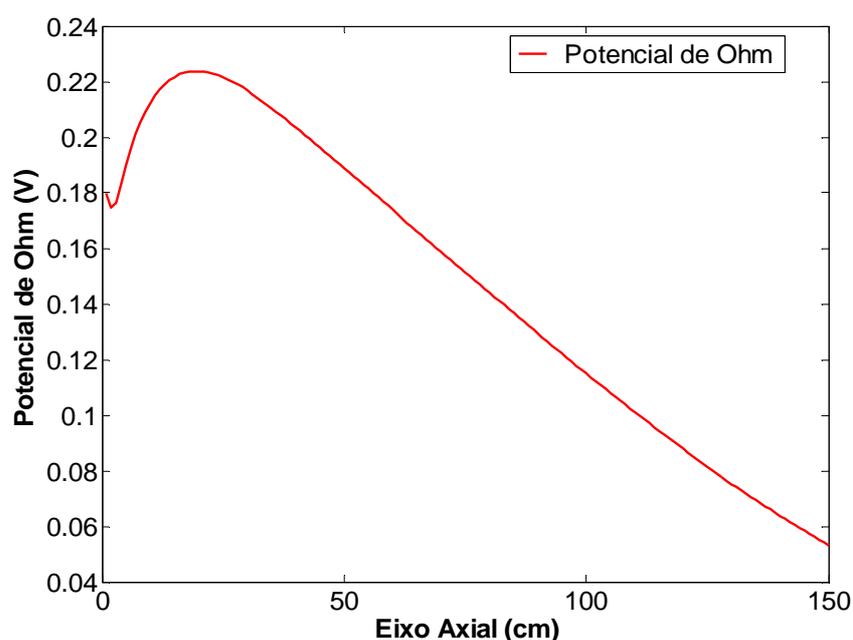


Figura 67 – Distribuição do potencial de Ôhm na célula a combustível SOFC para uma potência elétrica de saída de 120,7 kW.

As curvas de potencial por ativação apresentadas na figura 68, mostram que tanto o potencial de ativação do anodo, quanto do catodo têm um comportamento exponencial decrescente com relação à posição na célula tubular. Assim este comportamento mostra uma

tendência similar à exposta na figura 69, na qual as perdas de potencial por ativação diminuem a partir de valores iniciais um pouco maiores do que os indicados na figura 68.

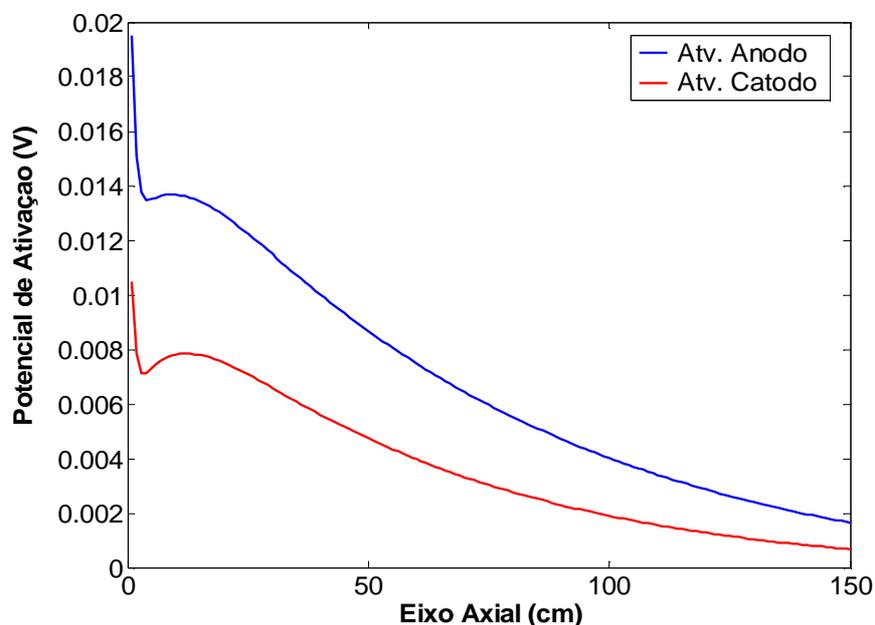


Figura 68 – Distribuição do potencial de Ativação na célula a combustível SOFC para uma potência elétrica de saída de 120,7 kW.

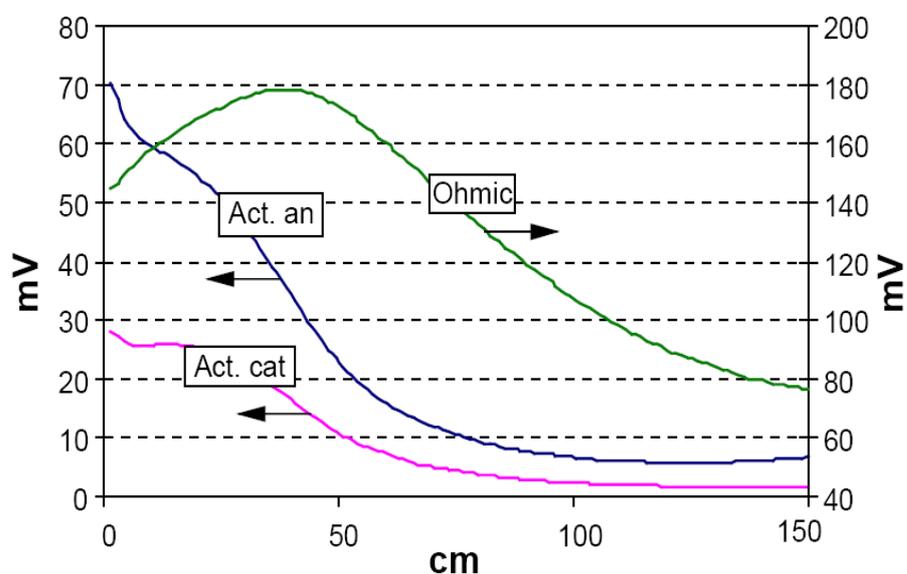


Figura 69 – Distribuição do potencial de Ôhm e potencial de ativação na célula a combustível SOFC (Campanari, 2004).

A figura 70 mostra as diferentes perdas de potencial por difusão tanto do anodo quanto do catodo calculadas através do modelo matemático em estudo. Estas curvas apresentam um

comportamento parabólico similar ao obtido pelo modelo de referência como se observa na figura 71.

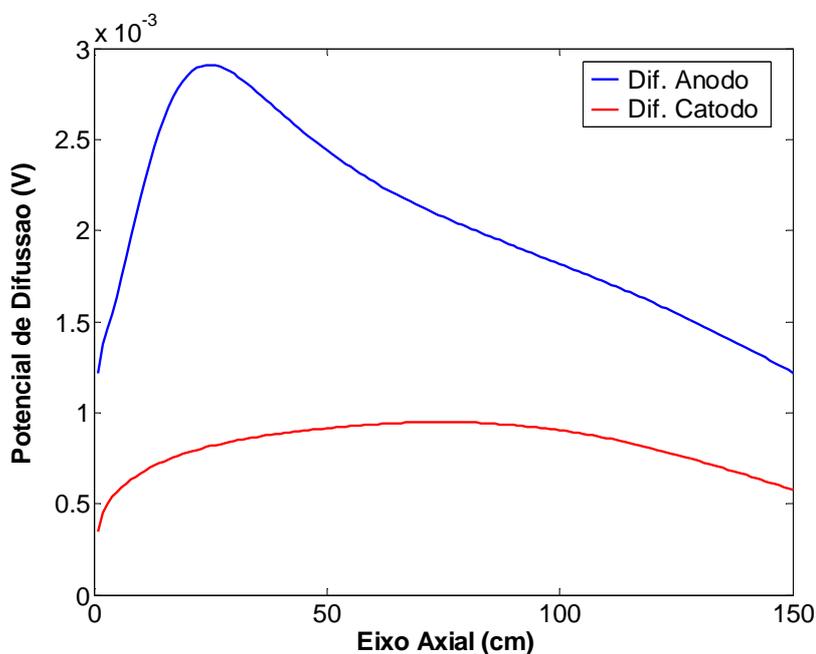


Figura 70 – Distribuição do potencial de difusão na célula a combustível SOFC para uma potência elétrica de saída de 120,7 kW.

Por outro lado as faixas de potencial nas quais se desenvolvem os perfis de difusão tanto do anodo quanto do catodo diferem em ordem de  $10^2$  mV, sendo o potencial de difusão indicado na figura 70 maior do que o obtido na figura 71 pelo modelo de referência (Campanari, 2004). O comportamento da distribuição de potencial por difusão de maneira geral, apresenta uma tendência similar na direção axial da célula tubular, como se observa nas figuras 70 e 71 respectivamente.

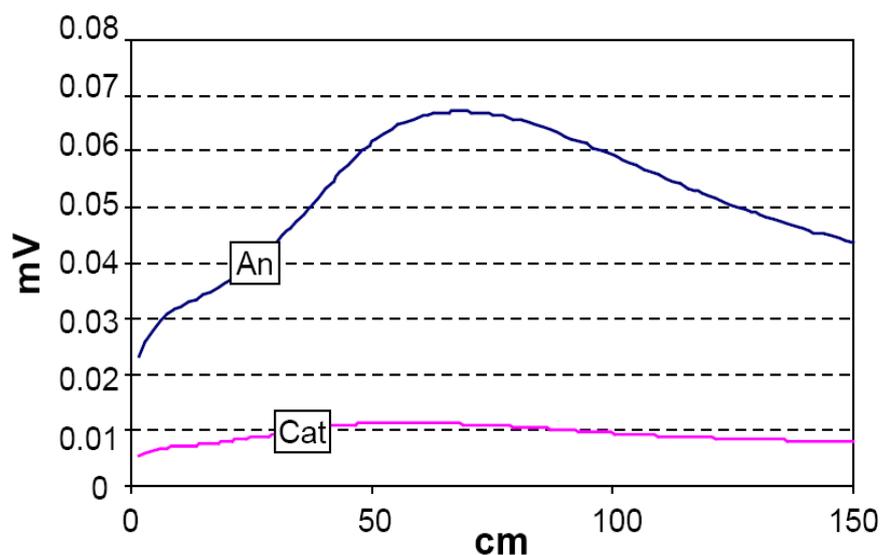


Figura 71 – Distribuição do potencial de difusão na célula a combustível SOFC (Campanari, 2004)

## 5.2 VALIDAÇÃO DO MODELO SOFC COM CARGA VARIÁVEL

Nesta seção os perfis de algumas variáveis de operação da SOFC gerados pelo modelo matemático desenvolvido a diferentes potências elétricas de saída, são comparados com sua respectiva curva específica de operação publicada na literatura, entre elas a distribuição de potencial, densidade de corrente e densidade de potência. Assim, se pode observar na figura 72 o comportamento da eficiência da célula SOFC obtido pelo modelo, onde é evidente a tendência decrescente dos perfis com relação ao incremento da densidade de corrente.

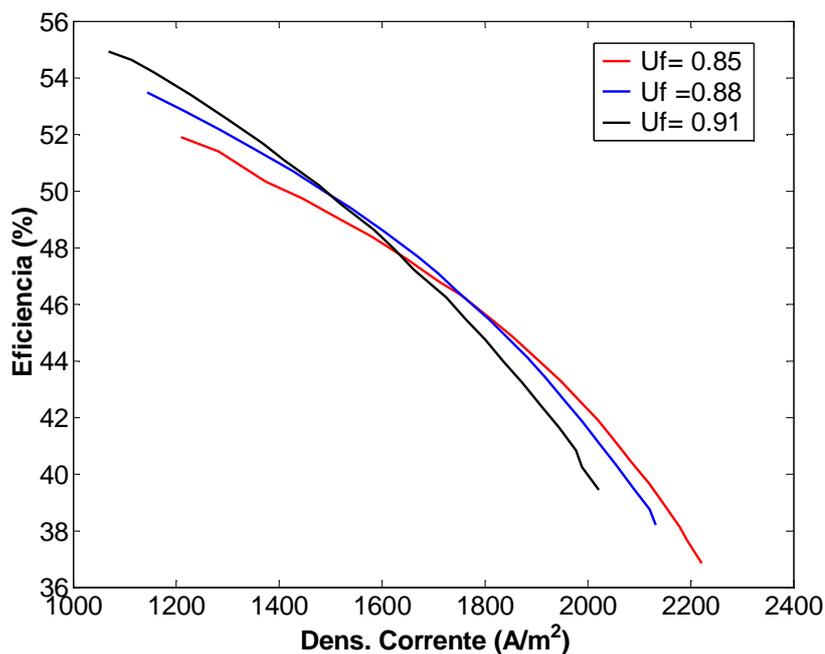


Figura 72 – Perfil da eficiência célula a combustível SOFC com carga variável e diferentes coeficientes de utilização de combustível

As curvas apresentadas na figura 73, correspondentes ao modelo de referência (Colpan, 2007) mostram o comportamento similar às obtidas na figura 72. Embora as faixas de densidade de corrente difiram nos dois casos, o comportamento com relação à variação do coeficiente de utilização de combustível é semelhante, sendo que para elevadas densidades de corrente a eficiência diminui mais rapidamente com os acréscimos na utilização de combustível, porém a baixas densidades de corrente o efeito torna-se contrário, onde altos coeficientes de utilização (menor quantidade de combustível fornecido à célula) de combustível indicam uma maior eficiência.

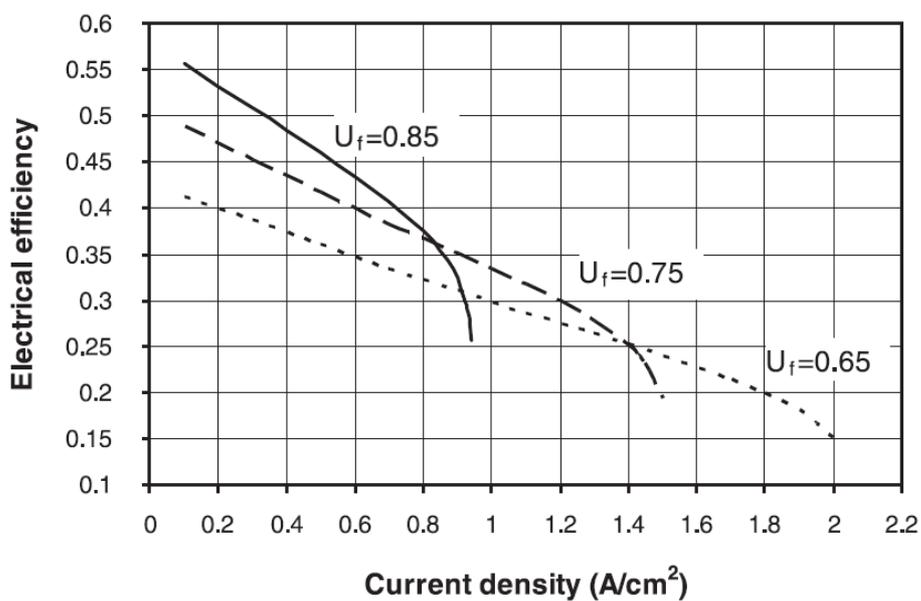


Figura 73 – Eficiência da célula SOFC tubular para diferentes fatores de utilização de combustível (Colpan, 2007)

Em relação ao comportamento do potencial da célula, a figura 74 mostra o efeito avaliado através do presente modelo para diferentes cargas de densidade de corrente e coeficientes de utilização de combustível. Pode-se observar o decréscimo do potencial com relação ao incremento da densidade de corrente.

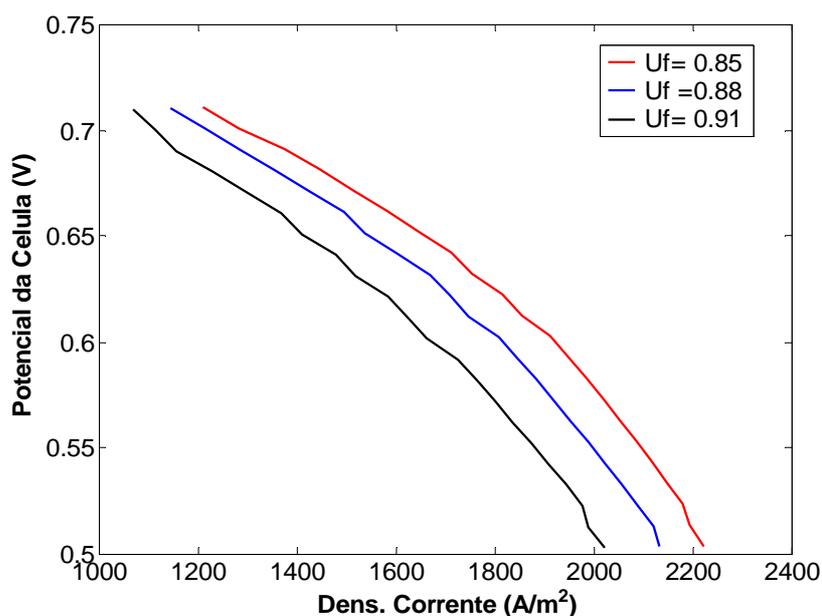


Figura 74 – Potencial da célula a combustível SOFC a diferentes fatores de utilização de combustível.

Para uma densidade de corrente fixa, o potencial da célula aumenta conforme se diminui o coeficiente de utilização de combustível. Deste modo, têm-se maiores quantidade de combustível na zona de oxidação, o que produz um incremento na pressão parcial do hidrogênio e conseqüentemente tanto o potencial de Nernst quanto a tensão real de operação aumentam, tal como mostrado nas figuras 74 e 75.

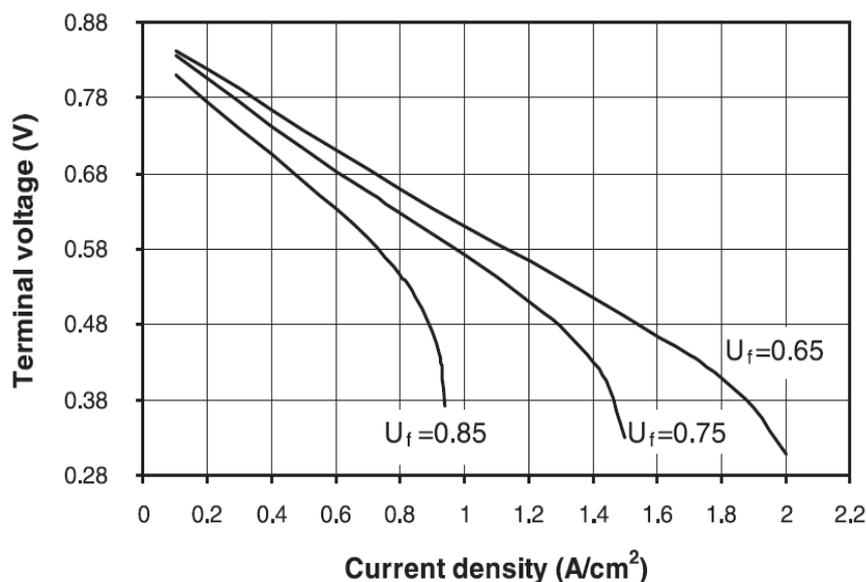


Figura 75 – Potencial da célula a combustível SOFC tubular a diferentes fatores de utilização de combustível (Colpan, 2007)

Por outro lado tanto as curvas de potencial obtidas pelo modelo em estudo quanto as reportadas na literatura (Colpan, 2007), apresentam uma maior queda na eficiência (decréscimo exponencial da voltagem) a elevadas densidades de corrente, devido a efeito dominante das perdas de potencial por difusão. A baixas e medias densidades de corrente, o efeito de maior influência no potencial da célula são as perdas de potencial tanto por ativação quanto por resistência Ôhmica, as quais conduzem a uma ligeira queda do potencial (decréscimo linear do voltagem) proporcional à densidade de corrente.

Com relação à densidade de potência, a figura 76 mostra as curvas obtidas pelo presente modelo tanto para diferentes coeficientes de utilização de combustível quanto para incrementos na carga ou potência de saída. Desta maneira, pode-se observar um comportamento parabólico com relação ao incremento da densidade de corrente, semelhantemente aos perfis de densidade de potência obtidos na literatura (Bove, 2005) como na figura 77.

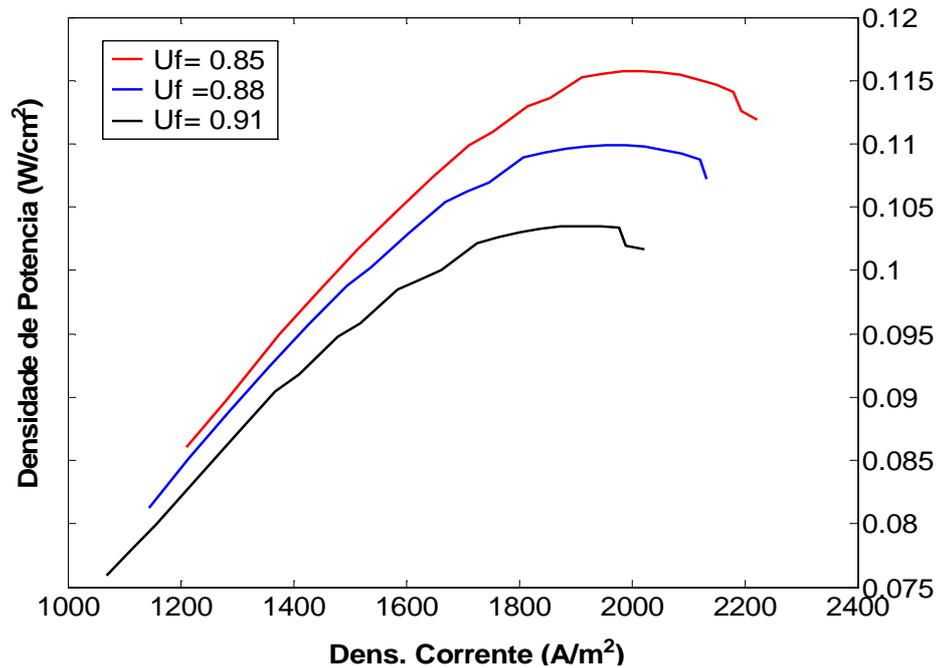


Figura 76 – Densidade de potência da célula a combustível SOFC a diferentes fatores de utilização de combustível.

As distribuições de densidade de potência apresentadas nas figuras 76 e 77, permitem verificar a influência do coeficiente de utilização de combustível, sendo que para menores coeficientes se atingem maiores densidades de potência.

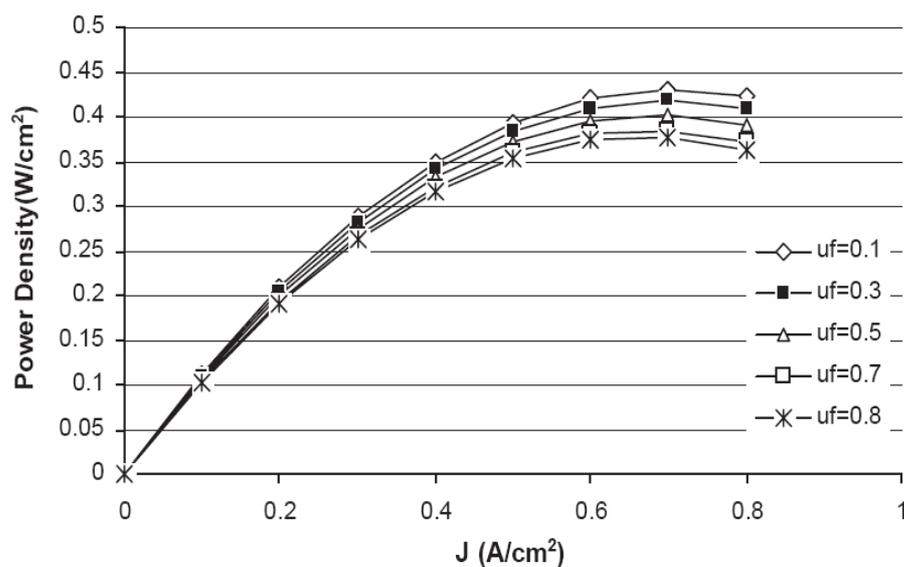


Figura 77 – Densidade de potência da célula a combustível SOFC a diferentes fatores de utilização de combustível (Bove, 2005)

## 5.3 VALIDAÇÃO DO MODELO COM DADOS DE OPERAÇÃO DA SOFC 5 KW

Nesta seção são comparadas algumas das condições de operação obtidas pelo modelo matemático desenvolvido para uma SOFC tubular. A análise é feita levando em consideração alguns dados e condições de operação reportadas tanto na literatura (Campanari, 2001) quanto os fornecidos pelo fabricante (Fuel Cell Technologies – Canadá).

### 5.3.1 Comparação do Modelo SOFC com a Literatura

A seguir se mostra uma comparação das principais variáveis e condições de operação obtidas pelo modelo SOFC com relação às reportadas na referência bibliográfica (Campanari, 2001), onde é simulada a operação de uma célula SOFC tubular, em regime permanente e sob condições de potência elétrica de saída constante (110,8 kWe). A tabela 21 mostra a concentração dos componentes presentes no combustível selecionado para a simulação, enquanto a tabela 22 apresenta os resultados gerados tanto pelo modelo SOFC quanto pelos reportados na literatura (Campanari, 2001) com relação à fração molar das espécies obtidas após o processo de reforma catalítica do combustível primário.

Tabela 21 - Concentração molar do combustível utilizado para a comparação do modelo SOFC e o modelo de referência (Campanari, 2001)

Componente	% Molar
N <sub>2</sub>	14,3
CO <sub>2</sub>	0,9
CH <sub>4</sub>	81,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,3

Observa-se, na tabela 22 algumas discrepâncias com relação à fração molar do metano e dióxido de carbono, provavelmente devido às diferenças presentes tanto nos modelos cinéticos e de equilíbrio químico adotados para o desenvolvimento das reações de reforma catalítica e de Shift respectivamente. A fração molar de hidrogênio (reagente principal da

reação eletroquímica) e vapor de água apresenta valores com aceitáveis diferenças com relação aos demais componentes.

Tabela 22 Comparação dos gases de pré-reforma catalítica obtidos no presente modelo SOFC com os dados reportados na literatura (Campanari, 2001)

Variáveis do Modelo	Operação da SOFC-110,8 kWe	
	Campanari (2001)	Modelo SOFC
<b>Composição Molar (%)</b>	<b>Pré-Reformador de Combustível</b>	
CH <sub>4</sub>	12,3	22,2
N <sub>2</sub>	6,3	4,7
H <sub>2</sub> O	31,7	38,95
CO <sub>2</sub>	22,3	7,02
CO	5,7	0,42
H <sub>2</sub>	21,7	26,71

As tabelas 23 e 24 comparam a porcentagem molar tanto das espécies químicas contidas na vazão de recirculação quanto nos gases de exaustão respectivamente.

Tabela 23 - Comparação dos gases de recirculação anódica obtidos no presente modelo SOFC com os dados reportados na literatura (Campanari, 2001)

Variáveis do Modelo	Operação da SOFC-110,8 kWe	
	Campanari (2001)	Modelo SOFC
<b>Composição Molar (%)</b>	<b>Vazão de Recirculação Anódica</b>	
N <sub>2</sub>	5,0	3,26
H <sub>2</sub> O	51,0	62,44
CO <sub>2</sub>	25,0	20,53
CO	7,0	0,0
H <sub>2</sub>	12,0	13,72

Assim, se pode observar que a maior diferença apresentada tanto nos resultados obtidos pelo modelo SOFC quanto os fornecidos pela literatura foi com relação ao monóxido de carbono, isto é devido principalmente à consideração assumida (oxidação completa do monóxido de carbono em dióxido de carbono) no desenvolvimento do sistema eletroquímico

para a modelagem da SOFC. Para os outros componentes as diferenças apresentadas são relativamente menores.

Tabela 24 - Comparação dos gases de exaustão obtidos no presente modelo SOFC com os dados reportados na literatura (Campanari, 2001)

Variáveis do Modelo	Operação da SOFC-110,8 kWe	
	Campanari (2001)	Modelo SOFC
<b>Composição Molar (%)</b>	<b>Gases de Exaustão</b>	
N <sub>2</sub>	76,0	78,32
H <sub>2</sub> O	6,0	6,13
CO <sub>2</sub>	2,0	1,65
CO	0,0	0,0
O <sub>2</sub>	16,0	13,90

Tabela 25 - Comparação de algumas variáveis de operação obtidas pelo presente modelo SOFC com as reportadas na literatura (Campanari, 2001)

Variáveis Calculadas a partir do Modelo SOFC	Operação da SOFC-110,8 kWe	
	Campanari (2001)	Modelo SOFC
Densidade de Corrente (A/m <sup>2</sup> )	1800	1797,84
Temperatura de Operação (°C)	1000	961,87
Temperatura do Ar aquecido (°C)	820	792
Temperatura Recirculação (°C)	910	961,87
(%) Recirculação Anódica	60,0	58,6
Temperatura de Combustão (°C)	1005	1042
Vazão de Combustível (mol/s)	0,3064	0,3538
Vazão de Ar Total (mol/s)	12,8	7,92
Eficiência Elétrica (%)	52,0	47,79
U <sub>f</sub> (%)	85,0	82,84
U <sub>a</sub> (%)	25,0	26,0

Com relação às demais variáveis de operação, a tabela 25 apresenta uma comparação entre as condições geradas pelo modelo SOFC quanto às reportadas pela referência

(Campanari, 2001). Entre estes parâmetros de operação tem-se alguns mais relevantes como a densidade de corrente, coeficiente de utilização de ar e combustível, temperatura de operação e eficiência elétrica.

De igual forma, observam-se algumas diferenças com relação à temperatura de operação da célula e da recirculação anódica, como também da vazão molar total de ar. Assim, o fato da célula operar a uma temperatura menor do que a reportada na referência bibliográfica (Campanari, 2001) implica uma menor eficiência elétrica e, portanto um maior consumo de combustível total, tal e como se mostra na simulação do modelo SOFC.

### **5.3.2 Comparação dos Resultados do Modelo SOFC com Dados do Fabricante**

A seguir, na tabela 26 mostra se a comparação das principais variáveis e condições de operação obtidas pelo modelo SOFC com relação às reportadas pelo fabricante (Fuel Cell Technologies), onde a operação da célula SOFC tubular é realizada, em regime permanente e sob condições de potência elétrica de saída constante (5,0 kWe), de igual maneira o combustível utilizado nesta simulação corresponde ao gás natural cuja concentração molar das espécies contidas pertence às reportadas na tabela 10.

Alguns principais parâmetros de operação estão relacionados com a densidade de corrente, temperatura de operação, voltagem de operação, vazão total de ar e combustível e fração molar dos gases de exaustão. Assim, se pode observar que as variáveis de operação obtidas pela simulação do modelo SOFC apresentam valores dentro das faixas recomendadas e fornecidas pelo respectivo fabricante, tal e como acontece na vazão total de ar, densidade de corrente e voltagem.

Tabela 26 - Comparação de algumas variáveis de operação obtidas pelo presente modelo SOFC com as reportadas pelo fabricante da SOFC 5 kW (Alpha Unit Operations Manual FCT, 2003).

Variáveis de Operação SOFC – 5 kW	Operação da SOFC - 5 kWe	
	<sup>a)</sup> Fabricante (2003)	Modelo SOFC
Densidade de Corrente (A/m <sup>2</sup> )	980 - 1000	983,98
Voltagem (V)	0,65 – 0,69	0,69
Temperatura de Combustão (°C)	< 1150	1107,65
Temperatura de Operação (°C)	950 - 985	965,26
Temperatura Recirculação (°C)	> 650	699,18
Vazão de Combustível (mol/s)	0,01363	0,01427
Vazão de Ar Total (mol/s)	0,1363 - 0,8178	0,1787
Relação Ar/Combustível	10 - 60	12,52
Eficiência Elétrica (%)	49,18	47,09
U <sub>f</sub> (%)	82	79,84
<b>Composição Molar (%)</b>	<b>Gases de Exaustão</b>	
H <sub>2</sub> O	13,50	11,50
CO <sub>2</sub>	2,50	2,60
N <sub>2</sub>	79,0	78,79
O <sub>2</sub>	5,0	7,11

a) Fabricante: Fuel Cell Technologies Ltd. (FCT, 2003).

## 5.4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os modelos matemáticos para simulação das SOFC vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de alcançar um estágio onde realmente tenham uma utilidade na hora de se projetar a SOFC. Além de permitir cálculos de desempenho, estes modelos também permitem avaliar a temperatura, corrente e distribuição da fração de reagentes, as quais apresentam certo nível de complexidade na sua medição através de técnicas experimentais.

O desempenho, confiabilidade e vida útil da SOFC estão diretamente relacionados aos processos que ocorrem dentro dela. O controle destes processos requer entendimento e compreensão da físico-química assim como da possibilidade de modificar processos independentes para obter resultados desejados. Esta tarefa é um desafio devido à complexidade e o grande número de processos químicos e físicos que acontecem simultaneamente nas SOFCs ou em sistemas baseados na utilização das SOFCs. Tudo isso, somado ao elevado número de parâmetros envolvidos fazem necessário o uso de modelos computacionais para simular os diferentes processos que a sua vez não são facilmente mensuráveis em condições de laboratório.

A modelagem numérica tem um papel muito importante hoje na representação dos mais variados e complexos processos industriais. O principal motivo da utilização da modelagem é representar uma ferramenta válida, viável economicamente e mais rápida, para investigar processos físico-químicos. Com a modelagem numérica se economiza tempo e investimentos em procedimentos experimentais e, se consegue traçar rotas concretas no desenvolvimento de uma determinada tecnologia ou processo.

Deste modo, foi desenvolvido um modelo matemático em regime permanente para uma célula a combustível de oxido sólido SOFC de geometria tubular de 5 kW, junto com recirculação anódica de combustível e reforma catalítica interna indireta. O modelo inclui as principais perdas de potencial, entre elas a perda de potencial por resistência ôhmica, perda de potencial de ativação e finalmente a perda de potencial por difusão ou transporte de massa.

O presente modelo matemático baseia-se na simulação das diferentes unidades de operação ou equipamentos auxiliares do sistema SOFC denominados sistemas, os quais são integrados e matematicamente resolvidos em forma sequencial, onde cada um deles apresenta

seu próprio critério de convergência. Enquanto a modelagem feita para este sistema leva em consideração as perdas de potencial mencionadas anteriormente, outros modelos propostos na literatura (Melián, 2006) desconsideram algumas perdas de potencial tais como as de ativação e difusão.

Da mesma maneira, a inclusão de uma unidade de pré-reforma de combustível no desenvolvimento do presente modelo, como também a integração de equipamentos auxiliares tais como: a câmara de combustão, pré-aquecedor de ar, divisor de combustível e o pré-aquecedor de combustível, evidencia certas diferenças com relação a algumas referências bibliográficas como (Campanari, 2004) e (Christoph, 2005), onde os modelos apresentados desconsideram a integração das unidades auxiliares tornando-lhes num sistema simplificado para a simulação numérica. Porém incrementam o nível de detalhamento e rigorosidade nos fenômenos associados à transferência de calor e reações eletroquímicas dentro da célula como tal.

A modelagem matemática desenvolvida para a célula tubular SOFC de 5 kW, gera os diferentes perfis para as variáveis mais relevantes no comportamento da célula tubular unitária (Apêndice A.1 e A.2). Entre estas variáveis têm-se a distribuição da densidade de corrente, a distribuição de temperaturas (incluindo anodo, catodo e eletrólito), como também o comportamento do potencial de Nernst e finalmente as principais perdas de potencial tanto por resistência ôhmica, ativação, quanto por difusão ou concentração. Da mesma forma o modelo avalia as principais saídas e entradas dos sistemas adotados para a respectiva simulação numérica, de acordo ao esquema e algoritmo de solução apresentados nas figuras 28 e 32 (Apêndice A.3).

A modelagem matemática da SOFC foi construída no ambiente de Matlab, como ferramenta computacional adequada para a simulação, de igual modo foi desenvolvido uma interfase gráfica para o usuário (Apêndice B), onde se apresentam os principais dados de entrada e saída após atingir o erro de convergência fixado. Nesta interfase o usuário fixa a potência que se deseja atingir (para este caso corresponde a 5 kW) e sua vez indica a fração molar do combustível, junto com a tensão de operação e a pressão do sistema. Assim, o programa mostra alguns valores e gráficos das variáveis mais relevantes com relação ao desempenho da SOFC tubular em regime permanente.

Por outro lado, o modelo matemático desenvolvido foi comparado com informações de algumas fontes bibliográficas, as quais apresentam dados operacionais para este tipo de células tubulares sob diferentes cargas de potência elétrica de saída. Assim, o modelo foi validado através de algumas curvas características de operação obtidas, entre elas têm-se a densidade de potência, voltagem de operação e eficiência elétrica da célula, levando em consideração parâmetros tais como o coeficiente de utilização tanto de combustível quanto de ar. (Apêndice C.1 e C.2).

Da mesma maneira o modelo matemático também foi comparado com alguns dados operacionais fornecidos pelo fabricante (Fuel Cell Technologies – Canadá) da SOFC instalada nos laboratórios NEST-IEM/UNIFEI, tendo-se assim resultados bastante próximos com relação aos obtidos pela simulação através do presente modelo, para uma carga correspondente a 5 kW em regime permanente.

Entre as principais dificuldades encontradas durante a realização do modelo têm-se as grandes diferenças apresentadas pelos diversos valores recomendados e publicados na literatura com relação alguns parâmetros tais como a energia de ativação tanto do anodo quanto do catodo, coeficientes globais de transferência de calor, condutividades térmicas (anodo, catodo, eletrólito e interconexão), algumas propriedades dos materiais envolvidos (tortuosidade e porosidade dos eletrodos) e finalmente os fatores pré-exponenciais das cinéticas químicas.

Entre outras dificuldades apresentadas na modelagem matemática estão relacionadas com o desconhecimento da área ativa do catalisador no pré-reformador de combustível e dados confiáveis para as cinéticas químicas da reforma catalítica de hidrocarbonetos de alto peso molecular, o que levou à utilização de técnicas baseadas em relações estequiométricas e de equilíbrio químico para a modelagem das unidades de reforma dos hidrocarbonetos.

Finalmente, se recomenda para futuras pesquisas incluir alguns fenômenos de transferência de calor dentro do sistema térmico do presente modelo, tais como o calor por radiação. De igual modo se recomenda a comparação do modelo com a operação real da SOFC - 5kW, com o objetivo de encontrar parâmetros reais de operação que permitam ajustar o modelo e assim ter uma validação mais precisa, compatível com os resultados experimentais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHENBACH, E. (1994)**, “Three dimensional and time dependent simulation of a planar SOFC stack”, *Journal of Power Sources*, vol. 49, pp 333-348.
- AHMED, S., MCPHEETERS, C., KUMAR, R. (1991)**, “Thermal-hydraulic model of a monolithic Solid Oxide Fuel Cell”, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 138, pp 2712-2718.
- ASADULLAH, M. (2003)**. “Demonstration of real biomass gasification drastically promoted by effective catalyst”. *Appl Cataly A General*, v 8514:1–14.
- BEJAN, A. (1988)**, *Advanced Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons, INC.
- BESSETTE, N. F. (1994)**, *Modeling and simulations for solid oxide fuel cell power systems SOFC mathematic model for systems*. PhD thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta.
- BESSETTE, N. F., WEPFER, W.J., WINNICK, J. (1995)**, “A mathematical model of a solid oxide fuel cell”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, pp 3792-3800.
- BESSETTE, N. F., BORGLUM, B. P., SCHICHL, H., SCHMIDT, D. S. (2001)**, “Siemens SOFC Technology on the Way to Economic Competitiveness”, *Power Journal. Revista publicada pela Siemens Westinghause*.
- BLOMEN, L. (1993)**. “Fuel Cells Systems”. Plenum Press New York. 1993.
- BOERSMA, R. J., SAMMES, N. M., FEE, C. J. (2000)**, “Losses resulting from in-plane electricity conduction in tubular solid oxide fuel cell”, *Solid State Ionics*, vol. 135, pp 493-502.
- BOSSEL, U. (2004)**. “The hydrogen ‘Ilusion’”. *Revista Cogeneration and on site power production*”. James X James.

- BOSEL, U. (1992)**, “Performance Potencial of Solid Oxide Fuel Cell Configurations”, *EPRI Final Report*, pp101-109.
- BOSSART, S. J., CICERO, D.C., ZEH, C.M., BEDICK, R. C. (1990)**, “Gas Stream Cleanup, Technical Status Report”, *Morgantown Energy Technology Center Report*, No. DOE-METC-91/0273, PP 66.
- BOVE, R., UBERTINI, S. (2005)**, “Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results”, *Journal of power Sources. Elsevier Science*.
- BOVE, R., PIERO, L., NIGEL, M. (2005)**, “SOFC mathematic model for systems simulations. Part one: from a micro-detailed to macro-black-box model”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, pp 181-187.
- BOVE, R., PIERO, L., NIGEL, M. (2005)**, “SOFC mathematic model for systems simulations. Part two: definition of an analytical model”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, pp 189-200.
- CALZAVARA, Y. (2005)**. “Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production”. *Energy Convers Manage*, v 46:615–31.
- CAMPANARI, S. (2001)**, “Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module”, *Journal of Power Sources* 9, pp 26-34.
- CAMPANARI, S., MACCHI, E. (2001)**, “Comparative Analysis of Hybrid Cycles Based on Molten Carbonate and Solid Oxide Fuel Cells”, *Proceedings of ASME TURBO EXPO 2001*.
- CAMPANARI, S., IORA, P. (2004)**, “Definition and sensitivity analysis of finite volume SOFC model for a tubular cell geometry”, *Journal of Power Sources*, 132, pp 113-126.
- CHAN, S., H, LOW, C., F, DING, O. L. (2002)**, “Energy And Exergy Analysis of a Simple Solid Oxide Fuel Cell System”, *Journal of Power Sources*, 103. Elsevier Sience.

- CHAN, S. H., HO, H. K., TIAN, Y. (2002)**, “Modelling of simple hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine power plant”, *Journal of Power Sources*, 109. Elsevier Science.
- CHANEY, L. J., THARP, M. R., WOLF, T. W., FULLER, T. A., HARTVINGSON, J. J. (1999)**, “*Fuel Cell/Micro-Turbine Combined Cycle*”. Relatorio do Northern Research and Engineering Corporation DOE.
- COLPAN, C., DINCER, I., HAMDULLAHPUR, F. (2007)**, “Thermodynamic modeling of direct internal reforming solid oxide fuel cells operating with syngas”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, pp 787-795.
- COSTAMAGNA, P., HONEGGER, K. (1998)**, “Modeling of solid oxide heat exchanger integrated stacks and simulation at high fuel utilization”, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 145, pp 3995-4007
- COSTAMAGNA, P., MAGISTRI, L., MASSARDO, A. F. (2001)**, “ Design and part load performance of a hybrid system based on a solid oxide fuel cell reactor and micro gas turbine”, *Journal of Power Sources* 96, pp 352-368.
- CHRISTOPH, S., BEJORN, T., STEINAR, S., OISTEIN, M., HAVARD, K., OLAV, B. (2005)**, “Finite-volume modeling and hybrid-cycle performance of planar and tubular solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 141, pp 227-240.
- DAYTON, D. C. (2001)**. “Fuel Cell Integration-A Study of the Impacts of Gás Quality and Impurities”. Milestone Completion Report. National Renewable Energy Laboratory. <http://www.nrel.gov>
- DEMIRBAS, A. (2004)**. “Hydrogen—rich gas from fruit shale via supercritical water extraction”. *Int J Hydrogen Energy*, v 29:1237–43.
- DISSANAYAKE, D (1991)**, “Partial Oxidation Of Methane to Carbon-Monoxide And Hydrogen Over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst”, *J. Catal* 123(1) 117-127.

**FERGUSON, J.R. (1992)**, “SOFC two Dimensional Unit Cell Modeling”, *International Energy Agency Final Report*, v 10, pp 213-220.

**FOGER, K., AHMED, K. (2000)**, “Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni/YSZ- based anodes for solid oxide fuel cell”, *Catal Today*, v 63, pp 479-487.

**GEORGE, R. A. (2000)**, “Status of tubular SOFC field unit demonstrations”, *Journal of Power Sources*, vol 86, pp 34–139.

**GONZÁLEZ, E. R. (2000)**, Eletrocatalise e Poluição Ambiental. *Revista Química Nova* 23(2) 2000 pp 262 – 266.

**HARVEY, S. P., RITCHER, H. I. (1994)**, “Gas Turbine Cycles Whith Solid oxide Fuel Cells parte I e II”, *Asme J. Energy Resource Technology*.

**HASSMANN, K. (2001)**, SOFC Power Plants, the Siemens-Westinghouse Approach. *Revista FUEL CELLS*,1, No.1.

**HAYNES, C., WEPFER, W. J. (2000)**, “Enhancing fuel cell/gas turbine power systems via reduced fuel utilization within indirect internally reforming (IIR) fuel cell stacks”, *ASME 2000*, vol. 40, pp 311-328.

**HIRSCHENHOFER, J. H., STAUFER, D. B., ENGLEMAN, R. R., KLETT, M.G. (1998)**, *Fuel Cell Handbook*. Quarta Edição. US Department of Energy. Office of Fossil Energy. Morgantown.

**HOOGERS, G. (2003)**, *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press.

**IWATA, M., HIKOSAKA, T., MORITA, M., IWANARI, T., ITO, K., ONDA, K., ESAKI, Y., SAKAKI, Y., NAGATA, S. (2000)**, “Performance analysis of planar-type unit SOFC considering current and temperature distributions”, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, pp 297-308.

**JAMES, L., ANDREW, D. (2002)**, “Fuel Cell Systems Explained,” Great Britain by International Ltd, pp 25-27.

**KAKARAS, E., PANOPOULOS, K. D., FRYDA, L., PERDIKAKIS, N. (2003)**, “Thermoeconomic Analysis of a SOFC based Tri-Generation System”, *International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation, and Environmental Impact of Energy Systems*, Ecos 2003. Dinamarca.

**KERSTEN, S. (2003)**. “Principles of a novel multistage circulating fluidized bed reactor for a biomass gasification”. *Chem Eng Sci*, v 58:725–31.

**KOEHLER, T., M. JARRELL, D. B., BOND, L. J. (2001)**, “High Temperature Ceramic Fuel Cell Measurement and Diagnostics for Application to Solid Oxide Fuel Cell Systems”, *Pacific National Northwest Laboratory. DOE*.

**LARMINE, J., DICKS, A. (2002)**, Fuel Cell Systems Explained. John Wiley & Sons. LTD.

**LEMANSKI, M., TOPOLSKI, J., BADUR, J. (2004)**, “Analysis Strategies for Gas Turbine-Solid Oxide Fuel Cell Hybrid Cycles”, *Em Technical, Economic, and Environmental Aspects of Combined Cycle Power Plants. TU Press*.

**LEDJEFF, K., ROES, J., WOLTERS, R.** “CO<sub>2</sub>-scrubbing and methanation as purification system for PEFC”, *J. Power Sources*, vol. 86, pp 556-561.

**LOBACHYOV, K.V., RICHTER, H.J. (1998)**, “An Advanced Integrated Biomass Gasification and Molten Fuel Cell Power System”, *Revista Energy Conversion*, vol. 39, pp 1931 – 1943.

**LUNDBERG, W. L., HOLMES, R. A., KING, J. E., ISRAELSON, G. A., ZAFREDE, P. R., KOTHMANN, R. E., MORTIZ, R. R., VEYO, S. E. (2000)**, “Pressurized Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Power System”, *Siemens Westinghouse Power Corp*.

**LUNDBERG, W. L. (1996)**, “Solid Oxide fuel cell/gas turbine power plant cycles and performance estimates”, *Power-Gen International*.

- LUNGI, P., BOVE, R. (2002)**, “Reliable Fuel Cell Simulation Using Fundamentals to Systems”, *J Power Sources*, v 2, n 2, pp 83-91.
- MASSARDO, A. F., MCDONALD, C. F., KORAKIANITIS, T.** “Microturbine/Fuel Cell Coupling for High Efficiency Electrical power Generation”, *Proceedings of ASME TURBOEXPO 2000, Munich, Germany*.
- MASSARDO, A.F., LUBELLI, F. (2000)**, “Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell – Gas Turbine Combined Cycles (IRSOFC-GT): Part A – Cell Model and Cycle Thermodynamic Analysis”, *Transactions of the ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, January 2000, 122, pp 27-35.
- MENG, N. (2006)**. “An overview of hydrogen gas production from biomass”. *Fuel Process Technol*, v 87:461–72.
- MICHAEL, A. (2004)**, “Fuel From Water: Energy Independence With Hydrogen”, Eleventh Edition, Manhattan project, Louisville.
- MILNE, T. A., ELAM, C. C., EVANS, R. J. (2001)**, “Hydrogen from Biomass State of the Art and Research Challenges”, *National Renewable Energy Laboratory. Golden, CO USA*.
- PEHNT, M. RAMESOHL, S. (2004)**. “Fuel cells for distributed power benefits, barriers and perspectives”. IFEU, Wuppertal Institute. [www.pada.org/epo](http://www.pada.org/epo).
- PERRY, R.H. (1997)**, “Chemical Engineer’s Handbook “, 7 th ed., New York. (International Edition).
- PETRUZZI, L., COCCHI, S., FINESCHI, F. (2003)**, “Global Thermo-Electrochemical Model for SOFC System Design and Engineering”, *J Power Sources*, v 118, pp 96-107.
- RECKNAGLE, K. P., WILLIFORD, R. L. CHICK, L., A., RECTOR, D. R., KAHALEEL, M. A. (2003)**, “Tree-Dimensional Thermo-Fluid electrochemical modeling of planar SOFC stack”, *Journal of Power Sources*, vol. 113. Elsevier Science.

- REITH, J. (2003)** “Bio-methane and Bio-hydrogen”. Status and perspectives of biological methane and hydrogen production. The editors acknowledge S.R. Stocking, Netherlands, pg 152-153
- RIOCHE, C. (2005).** “Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts”. *Appl Cataly B Environ*, v 61:144–53.
- SELIMOVIC, A. (2003),** *Modelling of a solid oxide fuel cell applied to the analysis of integrated system with gas turbines.* Tese de Doutorado, Division of thermal Power Engineering. Universidade de Lund.
- SINGHAL, S. C., KENDALL, K. (2003),** “High Temperature Solid Oxide Fuel Cell Fundamentals, Design and Applications”, *Elsevier Science*.
- SINGHAL, S. C. (2000),** “Advances in solid oxide fuel cell technology”, *Solid State Ionics*, 135 pp 305–313.
- SINGHAL, S. C. (2001),** “Low cost modular SOFC system development at Pacific Northwest National Laboratory (SOFC VII)”, vol. 2001-16, pp. 166-172.
- SPIEGEL, R. J., PRESTON, J. L., TROCCIOLA, J. C. (1999).** “Fuel cell operation on landfill gas at Penrose Power Station”, *Energy*, vol. 24(8), 723-742.
- SUWANWARANGKUL, R., CROISSET, E., FOWLER, M.W., DOUGLAS, P.L., ENTCHEV, E., DOUGLAS, M.A. (2003),** “Performance Comparison of Fick’s, dusty-gas and Stefan-Maxwell Models to Predict the Concentration Overpotential of a SOFC Anode”, *J Power Sources*, v 122, pp 9-18.
- TIMOTHY, E. (2006).** “Renewable Hydrogen”. Institute of Transportations Studies. University of California. United State.pg 16-17
- TREYBAL, R.E. (1980),** “Mass Transfer Operations“, 3 ed., New York.

**VEYO, S. E., SHOCKLING, L. A., DEDERER, J. T., GILLET, J. E. LUNDBERG, W. L. (2000)**, “Tubular Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Hybrid Cycle Power Systems-Status”, *Proceedings of ASME TURBOEXPO 2000*.

**MELIÁN, V. (2006)**, *Análise de Sistemas Híbridos com Células a Combustível de Oxido Sólido e Micro-turbinas a Gás*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Itajubá-Brasil.

**WARK, K. (1995)**, *Advanced Thermodynamics for Engineers*. MacGraw-Hill, Inc

**WENDT, H., GOTZ, M., LINARDI, M. (2000)**, *Tecnologias de Células a Combustível*. Revista Química Nova, 23(4) 2000.

**WESTON, F., SEIDMAN, N. L., JAMES, C. (2001)**, “Model Regulations for the output of specified air emissions from smaller-scale Electric Generation Resources”, *obtido via internet www.raonline.org*.

**WILLIAMS, G. J., SIDDLE, A., POINTON, K. (2001)**, “Design optimization of a Hybrid Solid oxide Fuel Cell & Gas Turbine Power generation System”, *Alstom Power Technology Centre*.

“Alpha Unit Operations Manual 5 kW SOFC”, *Fuel Cell Technologies LTD*, Kingston, Ontario, Canada k7M 8S3, July 03, 2003.

Análise do gas fornecido pela GASMIG. Belo Horizonte, 2006.

## Apêndice A

# DISTRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS EM UMA CÉLULA TUBULAR SOFC INDIVIDUAL

## A.1 SIMULAÇÃO DA SOFC 5 KW EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO AXIAL E REGIME PERMANENTE

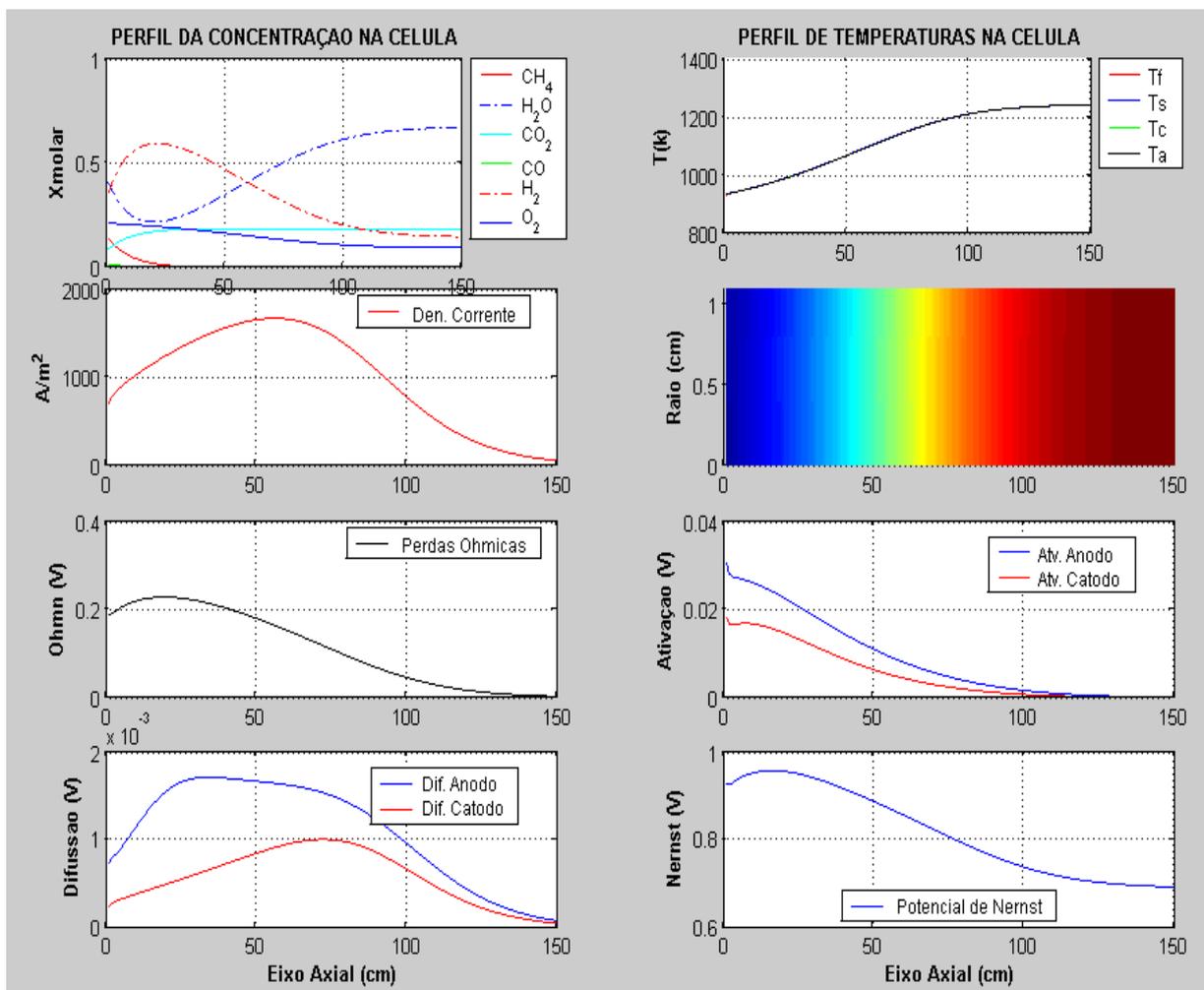


Figura 78 – Perfil das perdas de potencial em função da posição axial da célula

## A.2 SIMULAÇÃO DA SOFC 5 KW EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E REGIME PERMANENTE

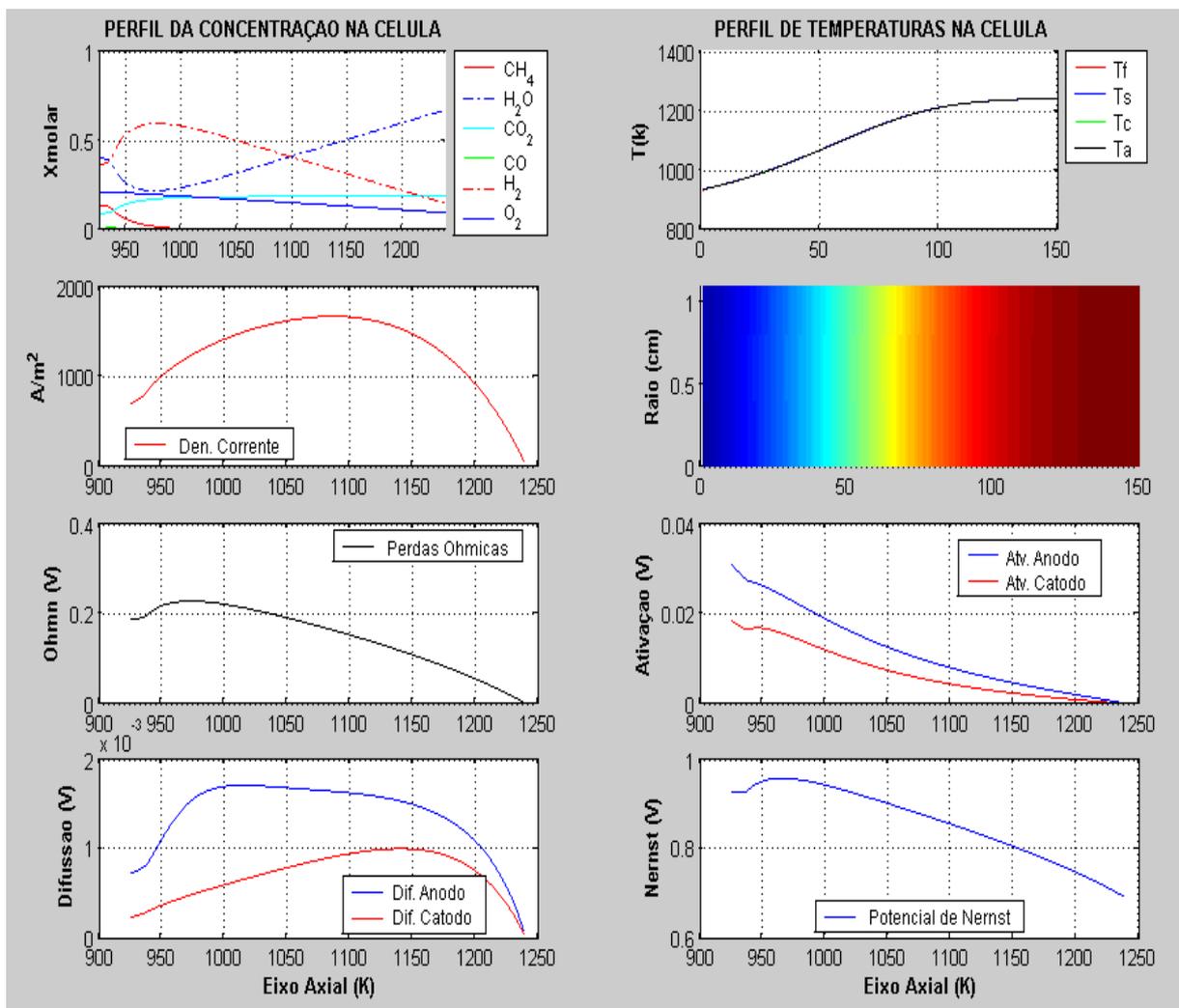


Figura 79 – Perfil das perdas de potencial em função da temperatura axial da célula

### A.3 PRINCIPAIS ENTRADAS E SAIDAS DOS SISTEMAS PARA A OPERAÇÃO DA SOFC DE 5 KW EM REGIME PERMANENTE

#### FRAÇÃO MOLAR INICIAL DO GAS NATURAL

Fração de CH <sub>4</sub> : 0.9221	Fração de N <sub>2</sub> : 0.0241
Fração de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> : 0.0388	Fração de H <sub>2</sub> : 0.0000
Fração de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> : 0.0092	Fração de CO: 0.0000
Fração de C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> : 0.0026	Fração de CO <sub>2</sub> : 0.0030

#### SISTEMA (1) PRE-REFORMADOR CATALITICO DO COMBUSTIVEL-FRAÇÃO MOLAR

Fração de CH <sub>4</sub> : 0.1474	Fração de CO <sub>2</sub> : 0.0839
Fração de N <sub>2</sub> : 0.0055	Fração de CO: 0.0064
Fração de H <sub>2</sub> O: 0.4197	Fração de H <sub>2</sub> : 0.3371

#### SISTEMA (2) SOFC ELETROQUIMICO-CELULA INDIVIDUAL

Densidade de Corrente (A/m <sup>2</sup> ): 983.9788
Área Ativa do Tubo Celular (m <sup>2</sup> ): 0.0829380
Voltagem Uniforme Celular (V): 0.6900
Numero de Células Tubulares (-): 88.00

#### SOFC ELETROQUIMICO-PERDAS DE POTENCIAL MEDIO NA CELULA INDIVIDUAL

Perdas Ôhmicas (An-El-Ca-Int) (V): 0.1116849
Perdas por Ativação no Anodo (V): 0.0085925
Perdas por Ativação no Catodo (V): 0.0051825

Perdas por Difusão no Anodo (V): 0.0010939

Perdas por Difusão no Catodo (V): 0.0005786

### SISTEMA (3) SOFC TERMICO-TEMPERATURA MEDIA DOS VOLUMENS DE CONTROLE NA CELULA INDIVIDUAL

Temperatura Media do Combustível - Tf (K): 1122.52

Temperatura Media da Estr. Sólida - Ts (K): 1122.84

Temperatura Media do Ar no Catodo - Tc (K): 1122.15

Temperatura Media do Tubo Injetor - Ta (K): 1122.10

### SISTEMA (4) DIVISOR DE COMBUSTIVEL NA CELULA INDIVIDUAL

Vazão de Recirculação (mol/s): 0.0007842

Temperatura da Recirculação (K): 1238.26

Fração de Recirculação (-): 0.6862

Vazão de Água Recirculada (mol/s): 0.0004204

### SISTEMA (5) PRE-AQUECEDOR DE COMBUSTIVEL NA CELULA INDIVIDUAL

Vazão Molar de Comb. Inicial (mol/s): 0.0001622

Temperatura Inicial do Combustível (K): 298.00

Temperatura do Comb. Pré-Aquecido (K): 972.18

Pressão Inicial do Combustível (Pa): 101325.00

Fração Molar de Água no Combustível (-): 0.5361

### SISTEMA (6) CAMARA DE COMBUSTAO NA CELULA INDIVIDUAL

Vazão de Comb. Recirculado (mol/s): 0.0018928

Vazão Molar de Oxigênio (mol/s): 0.0001658

Relação Real Ar/Combustível (-): 0.9352

Temperatura Adiabática de Chama (K): 1380.65

## CAMARA DE COMBUSTAO-VAZÃO E CONCENTRAÇÃO DOS GASES DE EXHAUSTAO NA CELULA INIDIVUAL

Fração Molar de  $N_2$ : 0.7879

Fração Molar de  $H_2O$ : 0.1150

Fração Molar de  $CO_2$ : 0.0260

Fração Molar de  $O_2$ : 0.0711

Vazão Total (mol/s): 0.0020364

## SISTEMA (7) PRE-AQUECEDOR DE AR NA CELULA INDIVIDUAL

Temperatura de Exaustão (K): 953.21

Temperatura Inicial do Ar (K): 298.00

Temperatura Injeção de Ar (K): 950.00

Pressão Inicial do Ar (Pa): 101325.00

Vazão Inicial de Ar (mol/s): 0.0020312

## COEFICIENTE DE UTILIZAÇÃO DE COMBUSTIVEL E OXIDANTE

Utilização de Ar (-): 0.5100

Utilização de Combustível (-): 0.7984

## CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA PILHA A COMBUSTIVEL

Potência Elétrica da Pilha (W): 4955.32

Vazão Molar de Combustível (mol/s): 0.0142697

Vazão Molar de Ar Total (mol/s): 0.1787430

Eficiência Elétrica da Pilha (-): 47.09

Numero de Iterações (-): 125.00

Temperatura de Operação (K): 1238.26

Relação Real Ar - Combustível (-): 12.5261

## Apêndice B

# INTERFASE GRÁFICA PARA O USUÁRIO DO MODELO MATEMÁTICO SOFC-5KW EM MATLAB

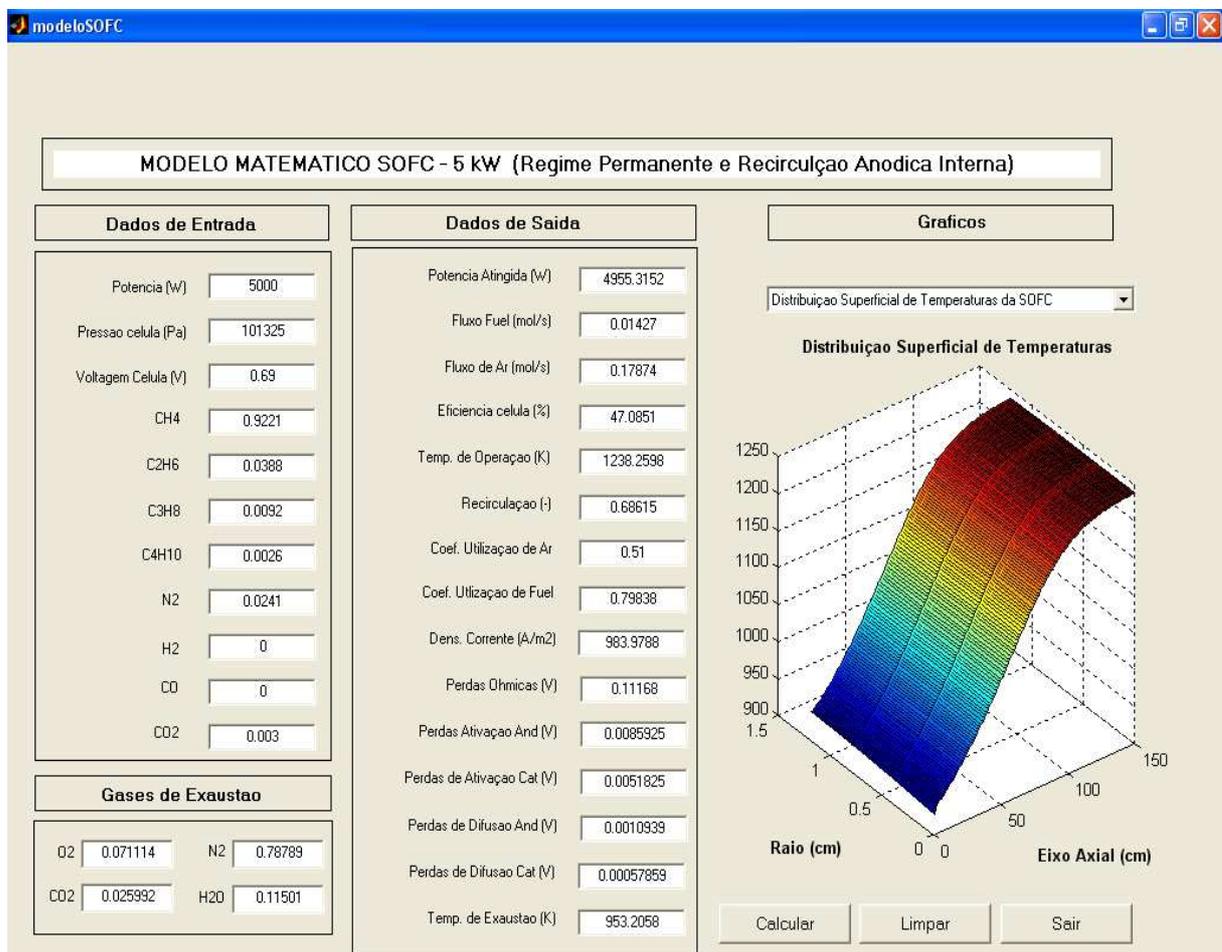


Figura 80 – Interfase gráfica para o usuário no ambiente de Matlab.

## Apêndice C

# DISTRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS DA SOFC PARA DIFERENTES CARGAS

## C.1 SIMULAÇÃO DA SOFC A DIFERENTES COEFICIENTES DE UTILIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEL

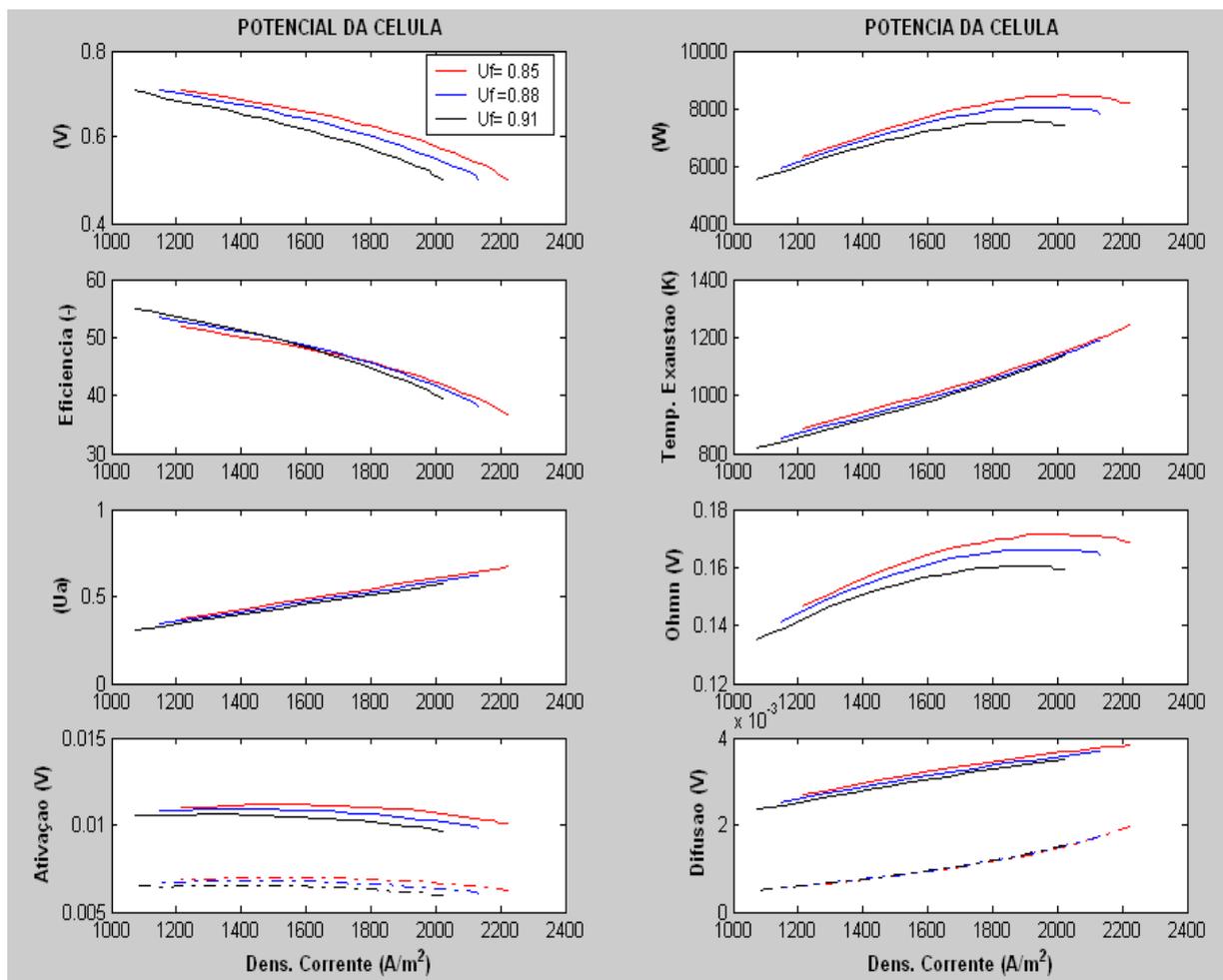


Figura 81 – Perfil das variáveis de operação para diferentes U<sub>f</sub>

## C.2 SIMULAÇÃO DA SOFC A DIFERENTES COEFICIENTES DE UTILIZAÇÃO DE AR

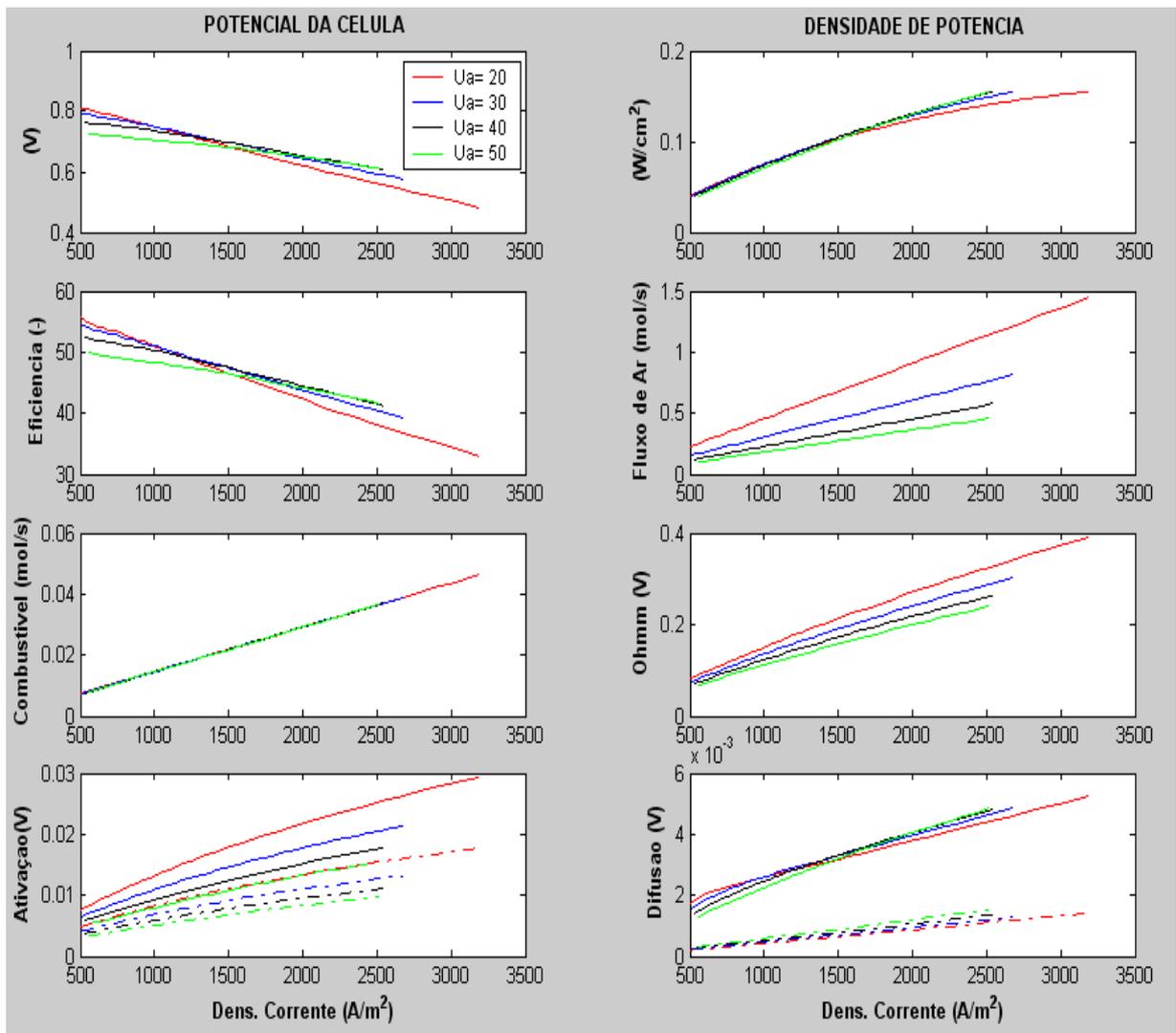


Figura 82 – Perfil das variáveis de operação para diferentes  $U_a$

## Apêndice D

### LISTAGEM DE PARÂMETROS MODELO SOFC 5 KW

<b>Dimensões Geométricas</b>		
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unid.</b>
Comprimento da Célula Tubular	1,5	m
Diâmetro Externo da Célula Tubular	$2,2 \times 10^{-2}$	m
Espessura do Anodo	$100 \times 10^{-6}$	m
Espessura do Catodo	$2,2 \times 10^{-3}$	m
Espessura do Eletrólito	$40 \times 10^{-6}$	m
Espessura da interconexão	$85 \times 10^{-6}$	m
<b>Propriedades dos Materiais</b>		
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unid.</b>
Resistência Especifica do Anodo	$2,98 \times 10^{-5} \exp(-1392/T)$	$\Omega$ -m
Resistência Especifica do Catodo	$8,11 \times 10^{-5} \exp(600/T)$	$\Omega$ -m
Resistência Especifica do Eletrólito	$2,94 \times 10^{-5} \exp(10350/T)$	$\Omega$ -m
Resistência Especifica da Interconexão	$0,125 \times 10^{-5} \exp(4690/T)$	$\Omega$ -m
Condutividade Térmica do Anodo	2,0	W/m-K
Condutividade Térmica do Catodo	2,0	W/m-K
Condutividade Térmica do Eletrólito	2,0	W/m-K
Condutividade Térmica Tubo de Injetor Ar	$-0,0096 * T + 17,892$	W/m-K
<b>Coefficientes Cinéticos para Reforma de Metano</b>		
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
Constante Cinética Kr	8542	-
Coefficiente Ordem da Reação ( $\alpha$ )	0,85	-
Coefficiente Ordem da Reação ( $\beta$ )	-0,35	-
Energia de Ativação da Reação (Ea)	95,0	kJ/mol

<b>Coefficientes de Polarização por Ativação</b>		
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unid.</b>
Energia de Ativação do Anodo	110	kJ/mol
Energia de Ativação do Catodo	120	kJ/mol
Fator Pré-exponencial do Anodo	$7 \times 10^9$	A/m <sup>2</sup>
Fator Pré-exponencial do Catodo	$7 \times 10^9$	A/m <sup>2</sup>
Coeficiente (m)	1,0	-
<b>Coefficientes de Polarização por Difusão</b>		
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unid.</b>
Diâmetro do Poro do Anodo	$1 \times 10^{-6}$	m
Diâmetro do Poro do Catodo	$1 \times 10^{-6}$	m
Porosidade do Anodo	50	%
Porosidade do Catodo	50	%
Tortuosidade do Anodo	3,0	-
Tortuosidade do Catodo	3,0	-
<b>Coefficientes Eletroquímicos</b>		
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unid.</b>
Constante de Faraday	96487	C/mol
Constante Universal dos Gases	8,314	J/mol-K
Numero de Elétrons Transferidos por Mol H <sub>2</sub>	2	-
Temperatura Ambiente	298	K
Número de Células Tubulares	88	-
Relação Vapor de Água / Moles de Carbono	2,5	-
<b>Volume Atômico das Espécies Químicas Presentes</b>		
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unid.</b>
Volume Atômico do CH <sub>4</sub>	24,42	cm <sup>3</sup> /mol
Volume Atômico do N <sub>2</sub>	17,9	cm <sup>3</sup> /mol
Volume Atômico da H <sub>2</sub> O	12,7	cm <sup>3</sup> /mol
Volume Atômico do CO <sub>2</sub>	26,9	cm <sup>3</sup> /mol
Volume Atômico do CO	18,9	cm <sup>3</sup> /mol
Volume Atômico do H <sub>2</sub>	7,07	cm <sup>3</sup> /mol
Volume Atômico do O <sub>2</sub>	16,6	cm <sup>3</sup> /mol

<b>Numero de Nusselt nas Estruturas Sólidas da Célula</b>		
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unid.</b>
Número de Nusselt na Região de Oxidação	4,2	-
Número de Nusselt na Região de Redução	5,5	-
Número de Nusselt na Injeção de Ar	11,0	-
<b>Entalpias Molares das Espécies Químicas Presentes</b>		
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unid.</b>
Entalpia molar do CH <sub>4</sub>	-93493 + 62,56*T	kJ/kmol
Entalpia molar do N <sub>2</sub>	-2101,37 + 32,346*T	kJ/kmol
Entalpia molar do H <sub>2</sub> O	-4451,8 + 40,584*T	kJ/kmol
Entalpia molar do CO <sub>2</sub>	-10426,03 + 53,446*T	kJ/kmol
Entalpia molar do CO	-2340,17 + 32,81*T	kJ/kmol
Entalpia molar do H <sub>2</sub>	-904,33 + 30,12*T	kJ/kmol
Entalpia molar do O <sub>2</sub>	-3038,7 + 34,526*T	kJ/kmol
<b>Capacidades Caloríficas Molares das Espécies Químicas Presentes</b>		
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unid.</b>
Capacidade Calorífica Molar de CH <sub>4</sub>	67,163	kJ/kmol-K
Capacidade Calorífica Molar de H <sub>2</sub> O	39,320	kJ/kmol-K
Capacidade Calorífica Molar de N <sub>2</sub>	31,710	kJ/kmol-K
Capacidade Calorífica Molar de H <sub>2</sub>	29,587	kJ/kmol-K
Capacidade Calorífica Molar de CO	32,172	kJ/kmol-K
Capacidade Calorífica Molar de CO <sub>2</sub>	51,920	kJ/kmol-K
Capacidade Calorífica Molar de O <sub>2</sub>	33,936	kJ/kmol-K
Capacidade Calorífica Molar do Ar	32,177	kJ/kmol-K

## Apêndice E

# CÓDIGO DO PROGRAMA MODELO MATEMÁTICO SOFC - 5 KW

```

1 | function varargout = modeloSOFC(varargin)
2 |     gui_Singleton = 1;
3 |     gui_State = struct('gui_Name',       mfilename, ...
4 |                       'gui_Singleton', gui_Singleton, ...
5 |                       'gui_OpeningFcn', @modeloSOFC_OpeningFcn, ...
6 |                       'gui_OutputFcn', @modeloSOFC_OutputFcn, ...
7 |                       'gui_LayoutFcn', [] , ...
8 |                       'gui_Callback',   []);
9 |     if nargin & isstr(varargin{1})
10 |         gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
11 |     end
12 |
13 |     if nargout
14 |         [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
15 |     else
16 |         gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
17 |     end
18 |     function modeloSOFC_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
19 |         figure(1);
20 |         figure(2);
21 |         set(figure(1),'Name','PERFILS DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO');
22 |         set(figure(2),'Name','PERFILS DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA');
23 |         handles.output = hObject;
24 |         guidata(hObject, handles);
25 |         function varargout = modeloSOFC_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
26 |             varargout{1} = handles.output;
27 |         function Pot_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
28 |             if ispc
29 |                 set(hObject,'BackgroundColor','white');
30 |             else
31 |                 set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'));
32 |             end
33 |         function Pot_Callback(hObject, eventdata, handles)
34 |         function TF_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
35 |             if ispc
36 |                 set(hObject,'BackgroundColor','white');
37 |             else

```

```

33 -         set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
33 -     end
41 - function TF_Callback(hObject, eventdata, handles)
41 - function TC_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
42 - if ispc
43 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
44 - else
45 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
43 - end
47 - function TC_Callback(hObject, eventdata, handles)
43 - function Pcel_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
43 - if ispc
47 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
45 - else
48 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
43 - end
54 - function Pcel_Callback(hObject, eventdata, handles)
55 - function Nsec_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
53 - if ispc
57 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
51 - else
52 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
53 - end
54 - function Pcel_Callback(hObject, eventdata, handles)
55 - function Nsec_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
53 - if ispc
57 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
51 - else
52 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
53 - end
61 - function Nsec_Callback(hObject, eventdata, handles)
62 - function Vcel_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
63 - if ispc
64 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
65 - else
63 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
67 - end
68 - function Vcel_Callback(hObject, eventdata, handles)
69 - function Ncel_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
70 - if ispc
71 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
72 - else
73 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
74 - end
75 - function Ncel_Callback(hObject, eventdata, handles)
76 - function Xmet_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
77 - if ispc
78 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
79 - else
80 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
81 - end
82 - function Xmet_Callback(hObject, eventdata, handles)
83 - function Xeta_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
84 - if ispc
85 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
86 - else
87 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
88 - end
89 - function Xeta_Callback(hObject, eventdata, handles)
90 - function Xpro_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
91 - if ispc
92 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
93 - else
94 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
95 - end
96 - function Xpro_Callback(hObject, eventdata, handles)
97 - function Xbut_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
98 - if ispc
99 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
100 - else
101 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
102 - end
103 - function Xbut_Callback(hObject, eventdata, handles)

```

```

104 function Xnit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
105 if ispc
106     set(hObject,'BackgroundColor','white');
107 else
108     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'));
109 end
110 function Xnit_Callback(hObject, eventdata, handles)
111 function Xhid_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
112 if ispc
113     set(hObject,'BackgroundColor','white');
114 else
115     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'));
116 end
117 function Xhid_Callback(hObject, eventdata, handles)
118 function Xmon_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
119 if ispc
120     set(hObject,'BackgroundColor','white');
121 else
122     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'));
123 end
124 function Xmon_Callback(hObject, eventdata, handles)
125 function Xdio_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
126 if ispc
127     set(hObject,'BackgroundColor','white');
128 else
129     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'));
130 end
131 function Xdio_Callback(hObject, eventdata, handles)
132 function Pcalm_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
133 if ispc
134     set(hObject,'BackgroundColor','white');
135 else
136     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'));
137 end
138 function Pcalm_Callback(hObject, eventdata, handles)
139 function Nfto_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
140 if ispc
141     set(hObject,'BackgroundColor','white');
142 else
143     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'));
144 end
145 function Nfto_Callback(hObject, eventdata, handles)
146
147 function Narit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
148 if ispc
149     set(hObject,'BackgroundColor','white');
150 else
151     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'));
152 end
153 function Narit_Callback(hObject, eventdata, handles)
154 function EFCm_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
155 if ispc
156     set(hObject,'BackgroundColor','white');
157 else
158     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'));
159 end
160 function EFCm_Callback(hObject, eventdata, handles)
161 function TFNsec_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
162 if ispc
163     set(hObject,'BackgroundColor','white');
164 else
165     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'));
166 end
167 function TFNsec_Callback(hObject, eventdata, handles)
168 function Re_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
169 if ispc
170     set(hObject,'BackgroundColor','white');
171 else
172     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'));

```

```

173 - end
174 - function Re_Callback(hObject, eventdata, handles)
175 - function Ua_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
176 - if ispc
177 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
178 - else
179 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
180 - end
181 - function Ua_Callback(hObject, eventdata, handles)
182 - function Uf_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
183 - if ispc
184 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
185 - else
186 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
187 - end
188 - function Uf_Callback(hObject, eventdata, handles)
189 - function Dcom_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
190 - if ispc
191 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
192 - else
193 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
194 - end
195 - function Dcom_Callback(hObject, eventdata, handles)
196 - function Pohmm_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
197 - if ispc
198 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
199 - else
200 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
201 - end
202 - function Pohmm_Callback(hObject, eventdata, handles)
203 - function Patanm_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
204 - if ispc
205 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
206 - else
207 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
208 - end
209 - function Patanm_Callback(hObject, eventdata, handles)
210 - function Patcam_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
211 - if ispc
212 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
213 - else
214 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
215 - end
216 - function Patcam_Callback(hObject, eventdata, handles)
217 - function Pdifanm_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
218 - if ispc
219 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
220 - else
221 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
222 - end
223 - function Pdifanm_Callback(hObject, eventdata, handles)
224 - function Pdifcam_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
225 - if ispc
226 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
227 - else
228 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
229 - end
230 - function Pdifcam_Callback(hObject, eventdata, handles)
231 - function Texh_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
232 - if ispc
233 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
234 - else
235 -     set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
236 - end
237 - function Texh_Callback(hObject, eventdata, handles)
238 - function Calcular_Callback(hObject, eventdata, handles)
239 - global K XM XA XD XM0 XH X0 Tf Ts Tc Ta Dcor Pohm Patan Patca ndifand ndifcat Vnernst Rohm

```

```

240 - Pot=str2double(get(handles.Pot,'String'));
241 - TF=str2double(get(handles.TF,'String'));
242 - TC=str2double(get(handles.TC,'String'));
243 - Pcel=str2double(get(handles.Pcel,'String'));
244 - Nsec=str2double(get(handles.Nsec,'String'));
245 - Vcel=str2double(get(handles.Vcel,'String'));
246 - Ncel=str2double(get(handles.Ncel,'String'));
247 - Xmet=str2double(get(handles.Xmet,'String'));
248 - Xeta=str2double(get(handles.Xeta,'String'));
249 - Xpro=str2double(get(handles.Xpro,'String'));
250 - Xbut=str2double(get(handles.Xbut,'String'));
251 - Xnit=str2double(get(handles.Xnit,'String'));
252 - Xhid=str2double(get(handles.Xhid,'String'));
253 - Xmon=str2double(get(handles.Xmon,'String'));
254 - Xdio=str2double(get(handles.Xdio,'String'));
255 - if(isequalwithequalnans(Pot,NaN)==1)
256 -     errordlg('Digite a Potencia de Entrada','Entrada invalida','modal');
257 -     return;
258 - end
259 - if(isequalwithequalnans(TF,NaN)==1)
260 -     errordlg('Digite a Temperatura do Combustivel','Entrada invalida','modal');
261 -     return;
262 - end
263 - if(isequalwithequalnans(TC,NaN)==1)
264 -     errordlg('Digite a Temperatura do Catodo','Entrada invalida','modal');
265 -     return;
266 - end
267 - if(isequalwithequalnans(Pcel,NaN)==1)
268 -     errordlg('Digite a Pressao da Celula','Entrada invalida','modal');
269 -     return;
270 - end
271 - if(isequalwithequalnans(Nsec,NaN)==1)
272 -     errordlg('Digite o Num. de Seções Axiais','Entrada invalida','modal');
273 -     return;
274 - end
275 - if(isequalwithequalnans(Vcel,NaN)==1)
276 -     errordlg('Digite o Voltagem da Celula','Entrada invalida','modal');
277 -     return;
278 - end
279 - if(isequalwithequalnans(Ncel,NaN)==1)
280 -     errordlg('Digite o Num. de Celulas Tubulares','Entrada invalida','modal');
281 -     return;
282 - end
283 - if(isequalwithequalnans(Xmet,NaN)==1)
284 -     errordlg('Digite a Concentração Molar de Metano','Entrada invalida','modal');
285 -     return;
286 - end
287 - if(isequalwithequalnans(Xeta,NaN)==1)
288 -     errordlg('Digite a Concentração Molar de Etano','Entrada invalida','modal');
289 -     return;
290 - end
291 - if(isequalwithequalnans(Xpro,NaN)==1)
292 -     errordlg('Digite a Concentração Molar de Propano','Entrada invalida','modal');
293 -     return;
294 - end
295 - if(isequalwithequalnans(Xbut,NaN)==1)
296 -     errordlg('Digite a Concentração Molar de Butano','Entrada invalida','modal');
297 -     return;
298 - end
299 - if(isequalwithequalnans(Xnit,NaN)==1)
300 -     errordlg('Digite a Concentração Molar de Nitrogenio','Entrada invalida','modal');
301 -     return;
302 - end
303 - if(isequalwithequalnans(Xhid,NaN)==1)

```

```

304 -         errorDlg('Digite a Concentração Molar de Hidrogenio','Entrada invalida','modal'
305 -         return;
306 -     end
307 -     if(isequalwithequalnans(Xmon,NaN)==1)
308 -         errorDlg('Digite a Concentração Molar de Monoxido C','Entrada invalida','modal'
309 -         return;
310 -     end
311 -     if(isequalwithequalnans(Xdio,NaN)==1)
312 -         errorDlg('Digite a Concentração Molar de Dioxido C','Entrada invalida','modal')
313 -         return;
314 -     end
315 -     if(TF<800|TF>1100)
316 -         errorDlg('Temp Fora da Faixa (800-1100)-K','Entrada invalida','modal');
317 -         return;
318 -     end
319 -     if(TC<870|TC>1300)
320 -         errorDlg('Temp Fora da Faixa (870-1300)-K','Entrada invalida','modal');
321 -         return;
322 -     end
323 -     Soma=Xmet+Xeta+Xpro+Xbut+Xnit+Xhid+Xmon+Xdio;
324 -     if(Soma<0.98|Soma>1)
325 -         errorDlg('Soma das frações molares diferente da unidade','Entrada invalida','mod:
326 -         return;
327 -     end
328 -     [K,XM,XA,XD,XMO,XH,XO,Tf,Ts,Tc,Ta,Dcor,Pohm,Patan,Patca,ndifand,ndifcat,Vnernst,Roh
329 -     set(handles.Pcalm,'String',num2str(Pcalm));
330 -     set(handles.Nfto,'String',num2str(Nfto));
331 -     set(handles.Marit,'String',num2str(Marit));
332 -     set(handles.EFCm,'String',num2str(EFCm));
333 -     set(handles.TfNsec,'String',num2str(TfNsec));
334 -     set(handles.Re,'String',num2str(Re));
335 -     set(handles.Ua,'String',num2str(Ua/100));
336 -     set(handles.Uf,'String',num2str(Uf));
337 -     set(handles.Dcom,'String',num2str(Dcom));
338 -     set(handles.Pohmm,'String',num2str(Pohmm));
339 -     set(handles.Patanm,'String',num2str(Patanm));
340 -     set(handles.Patcam,'String',num2str(Patcam));
341 -     set(handles.Pdifanm,'String',num2str(Pdifanm));
342 -     set(handles.Pdifcam,'String',num2str(Pdifcam));
343 -     set(handles.Texh,'String',num2str(Texh));
344 -     aux=get(handles.menu,'Value');
345 -     if(aux==1)
346 -         axes(handles.grafico);
347 -         cla;
348 -         plot(K,XM,'r',K,XA,'-b',K,XD,'c',K,XMO,'g',K,XH,'-r',K,XO,'b')
349 -         grid
350 -         title ('\bf PERFIL DA CONCENTRAÇÃO NA CELULA','FontSize',10);
351 -         xlabel ('\bf Eixo Axial (cm)');
352 -         ylabel ('\bf Xmolar');
353 -         legend ('\fontsize{9}CH_4','H_2O','CO_2','CO','H_2','O_2',2);
354 -         axis([0,Nsec,0,1]);
355 -     end
356 -     function Limpar_Callback(hObject, eventdata, handles)
357 -     figure(1);
358 -     clf;
359 -     figure(2);
360 -     clf;
361 -     set(handles.Pot,'String','');
362 -     set(handles.TF,'String','');
363 -     set(handles.TC,'String','');
364 -     set(handles.Pcel,'String','');
365 -     set(handles.Nsec,'String','');
366 -     set(handles.Vcel,'String','');
367 -     set(handles.Ncel,'String','');
368 -     set(handles.Xmet,'String','');

```

```

369 - set(handles.Xeta, 'String', '');
370 - set(handles.Xpro, 'String', '');
371 - set(handles.Xbut, 'String', '');
372 - set(handles.Xnit, 'String', '');
373 - set(handles.Xhid, 'String', '');
374 - set(handles.Xmon, 'String', '');
375 - set(handles.Xdio, 'String', '');
376 - set(handles.Pcalm, 'String', '');
377 - set(handles.Nfto, 'String', '');
378 - set(handles.Narit, 'String', '');
379 - set(handles.EFCm, 'String', '');
380 - set(handles.TfNsec, 'String', '');
381 - set(handles.Re, 'String', '');
382 - set(handles.Ua, 'String', '');
383 - set(handles.Uf, 'String', '');
384 - set(handles.Dcom, 'String', '');
385 - set(handles.Pohmm, 'String', '');
386 - set(handles.Patann, 'String', '');
387 - set(handles.Patcam, 'String', '');
388 - set(handles.Pdifann, 'String', '');
389 - set(handles.Pdifcam, 'String', '');
390 - set(handles.Texh, 'String', '');
391 - axes(handles.grafico);
392 - cla;
393 - function Sair_Callback(hObject, eventdata, handles)
394 - pos_size=get(handles.figure1, 'Position');
395 - user_response=fechar('Title', 'Confirmar');
396 - switch user_response
397 -     case {'Nao'}
398 -     case 'Sim'
399 -         delete(handles.figure1);
400 -         delete(figure(1));
401 -         delete(figure(2));
402 -     end
403 - function menu_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
404 - if ispc
405 -     set(hObject, 'BackgroundColor', 'white');
406 - else
407 -     set(hObject, 'BackgroundColor', get(0, 'defaultUiControlBackgroundColor'));
408 - end
409 - function menu_Callback(hObject, eventdata, handles)
410 - global K XM XA XD XMO XH XO Tf Ts Tc Ta Dcor Pohm Patan Patca ndifand ndifcat V
411 - Dcel=0.022;
412 - aux=get(handles.menu, 'Value');
413 - if(aux==1)
414 -     axes(handles.grafico);
415 -     cla;
416 -     plot(K, XM, 'r', K, XA, '-.b', K, XD, 'c', K, XMO, 'g', K, XH, '-.r', K, XO, 'b')
417 -     grid
418 -     title ('\bf Concentração Molar dos Gases na Celula SOFC', 'FontSize', 10);
419 -     xlabel ('\bf Eixo Axial (cm)');
420 -     ylabel ('\bf Xmolar');
421 -     legend ('\fontsize(9)CH_4', 'H_2O', 'CO_2', 'CO', 'H_2', 'O_2', 2);
422 -     axis([0, Nsec, 0, 1]);
423 - end
424 - if(aux==2)
425 -     axes(handles.grafico);
426 -     cla;
427 -     xx=0:0.4:1.2;
428 -     [X,Y]=meshgrid(K,xx);
429 -     Z=[Tf;Ts;Tc;Ta];
430 -     surf(X,Y,Z)
431 -     title ('\bf Distribuição Superficial de Temperaturas', 'FontSize', 10);
432 -     xlabel ('\bf Eixo Axial (cm)');
433 -     ylabel ('\bf Raio (cm)');
434 - end
435 - if(aux==3)
436 -     axes(handles.grafico);
437 -     cla;
438 -     plot(K, Tf, 'r', K, Ts, 'b', K, Tc, 'g', K, Ta, 'k')
439 -     grid
440 -     title ('\bf Distribuição de Temperaturas SOFC', 'FontSize', 10);
441 -     xlabel ('\bf Eixo Axial (cm)');

```

```

442 -     ylabel('\bf T(k)');
443 -     legend('\fontsize{10}TE','Ts','Tc','Ta',0);
444 - end
445 - if(aux==4)
446 -     axes(handles.grafico);
447 -     cla;
448 -     plot(K,Dcor,'r')
449 -     grid
450 -     title ('\bf Distribuição da Den. Corrente','FontSize',10);
451 -     xlabel('\bf Eixo Axial (cm)');
452 -     ylabel('\bf A/m^2');
453 - end
454 - if(aux==5)
455 -     axes(handles.grafico);
456 -     cla;
457 -     plot(K,Vnernst,'r')
458 -     grid
459 -     xlabel('\bf Eixo Axial (cm)');
460 -     ylabel('\bf Nernst (V)');
461 -     title ('\bf Potencial de Nernst','FontSize',10);
462 - end
463 - if(aux==6)
464 -     axes(handles.grafico);
465 -     cla;
466 -     plot(K,Pohm,'r')
467 -     grid
468 -     title ('\bf Perdas de Potencial Ohmico','FontSize',10);
469 -     ylabel('\bf Ohm (V)');
470 -     xlabel('\bf Eixo Axial (cm)');
471 - end
472 - if(aux==7)
473 -     axes(handles.grafico);
474 -     cla;
475 -     plot(K,Patan,'b',K,Patca,'r')
476 -     grid
477 -     title ('\bf Perdas de Potencial por Ativação','FontSize',10);
478 -     xlabel('\bf Eixo Axial (cm)');
479 -     ylabel('\bf Ativação (V)');
480 -     legend('\fontsize{9}Atv. Anodo','Atv. Catodo',0);
481 - end
482 - if(aux==8)
483 -     axes(handles.grafico);
484 -     cla;
485 -     plot(K,ndifand,'b',K,ndifcat,'r')
486 -     grid
487 -     title ('\bf Perdas de Potencial por Difusão','FontSize',10);
488 -     xlabel('\bf Eixo Axial (cm)');
489 -     ylabel('\bf Difusão (V)');
490 -     legend('\fontsize{9}Dif. Anodo','Dif. Catodo',0);
491 - end
492 - if(aux==9)
493 -     axes(handles.grafico);
494 -     cla;
495 -     plot(K,Roand,'r')
496 -     grid
497 -     title ('\bf Resistencia Ohmica do Anodo','FontSize',10);
498 -     xlabel('\bf Eixo Axial (cm)');
499 -     ylabel('\bf (Ohm)');
500 - end
501 - if(aux==10)
502 -     axes(handles.grafico);
503 -     cla;
504 -     plot(K,Rocat,'r')
505 -     grid
506 -     title ('\bf Resistencia Ohmica do Catodo','FontSize',10);
507 -     xlabel('\bf Eixo Axial (cm)');
508 -     ylabel('\bf (Ohm)');

```

```

509 - end
510 - if(aux==11)
511 -     axes(handles.grafico);
512 -     cla;
513 -     plot(K,Roele,'r')
514 -     grid
515 -     title ('\bf Resistencia Ohmica do Eletrolito','FontSize',10);
516 -     xlabel('\bf Eixo Axial (cm)');
517 -     ylabel('\bf (Ohm)');
518 - end
519 - if(aux==12)
520 -     axes(handles.grafico);
521 -     cla;
522 -     plot(K,Roint,'r')
523 -     grid
524 -     title ('\bf Resistencia Ohmica da Interconexao','FontSize',10);
525 -     xlabel('\bf Eixo Axial (cm)');
526 -     ylabel('\bf (Ohm)');
527 - end
528 - function [K, XM, XA, XD, XMO, XH, XO, Tf, Ts, Tc, Ta, Dcor, Pohm, Patan, Patca, ndifand, ndifcat,
529 - if (margin~=15)
530 -     return;
531 - end
532 - Ua=20;
533 - Top=1240;
534 - ne=2;
535 - F=96487;
536 - Rg=8.3145;
537 - Tamb=298;
538 - Icel=(Pot/(Vcel*Ncel));
539 - NHR=(Icel/(ne*F));
540 - NOR=NHR/2;
541 - Tci=TC;
542 - Tfi=TF;
543 - Tsi=0.4*Tfi+0.6*Tci;
544 - Tar=Tci;
545 - Tai=Tci;
546 - E1=1;
547 - E3=1;
548 - ITER=0;
549 - i=1;
550 - %*****
551 - %           BLOCO (1) PRE-REFORMADOR CATALITICO
552 - %*****
553 - Nfi=NHR/(3*Xmet);
554 - while (E3>0.01 | E1>0.01)
555 -     NTOi=NOR/(Ua/100);
556 -     NTN=3.76*NTOi;
557 -     Nari=NTN+NTOi;
558 -     Narit=Nari*Ncel;
559 -     NTO=NTN;
560 -     Xoi=0.21;
561 -     Pfi=Pcel;
562 -     disp(' ');
563 -     disp(' ');
564 -     % CALCULO DOS FLUXOS MOLARES DAS ESPECIES QUIMICAS
565 -     Nmeti=Xmet*Nfi;
566 -     Netai=Xeta*Nfi;
567 -     Nproi=Xpro*Nfi;
568 -     Nbuti=Xbut*Nfi;
569 -     Nniti=Xnit*Nfi;
570 -     Nhidi=Xhid*Nfi;
571 -     Nmoni=Xmon*Nfi;
572 -     Ndioi=Xdio*Nfi;
573 -     % CALCULO DA RECIRCULAÇÃO DE AGUA (mol/s)
574 -     Na=2.5*(Nmeti + 2*Netai + 3*Nproi + 4*Nbuti + Nmoni);
575 -     % CALCULO DA AGUA COSUMIDA PARA OS CxHx (mol/s)

```

```

576 - NaCxHx=(2*Netai + 3*Nproi + 4*Nbuti );
577 - % CALCULO DOS FLUXOS APOS DA REFORMA DOS CxHx DIFERENTES AO CH4 (mol/s)
578 - Nmetcx=Nmeti;
579 - Nnitcx=Nniti;
580 - Nagucx=Na-NaCxHx;
581 - Ndiocx=Ndioui;
582 - Nmoncx=(2*Netai + 3*Nproi + 4*Nbuti + Mmoni);
583 - Nhidcx=(5*Netai + 7*Nproi + 9*Nbuti + Nhidi);
584 - % CALCULO DA REFORMA DO CH4 ESPERADO
585 - rfmct=0.30*Nmetcx;
586 - % CALCULO DO METANO SEM REFORMAR
587 - nrfmct=(Nmetcx-rfmct);
588 - % CALCULO DOS FLUXOS DAS ESPECIES QUIMICAS APOS DA REFORMA DO CH4 (mol/s)
589 - Nmetrf=nrfmct;
590 - Nnitrf=Nnitcx;
591 - Nagurf=Nagucx-rfmct;
592 - Ndiorf=Ndiocx;
593 - Nmonrf=Nmoncx+rfmct;
594 - Nhidrf=Nhidcx+3*rfmct;
595 - % EQUILIBRIO QUIMICO DA REACAO DE SHIFT
596 - Ksh=exp((4276/Tfi)-3.961);
597 - x1=Ksh-1;
598 - x2=(Nmonrf + Nagurf)*Ksh;
599 - x3=Nmonrf*Nagurf*Ksh;
600 - a=(x2-(x2^2-4*x1*x3)^0.5)/(2*x1);
601 - % CALCULO DOS FLUXOS MOLARES APOS DA REFORMA CATALITICA COMPLETA (mol/s)
602 - Nmetf=Nmetrf;
603 - Nnitf=Nnitrf;
604 - Naguf=Nagurf-a;
605 - Ndiof=Ndiorf+a;
606 - Nmonf=Nmonrf-a;
607 - Nhidf=Nhidrf+a;
608 - Ntf=(Nmetf+Nnitf+Naguf+Ndiof+Nmonf+Nhidf);
609 - NTF=4*Nmetf+Nmonf+Nhidf;
610 - % CALCULO DA COMPOSICAO MOLAR NA ENTRADA DA CELULA APOS PRE-REFORMA
611 - Xmetf=Nmetf/Ntf;
612 - Xnitf=Nnitf/Ntf;
613 - Xaguf=Naguf/Ntf;
614 - Xdiof=Ndiof/Ntf;
615 - Xmonf=Nmonf/Ntf;
616 - Xhidf=Nhidf/Ntf;
617 - % CALCULO DAS PRESSOES PARCIAIS PARA A REFORMA DO COMBUSTIVEL NA CELULA
618 - Pmet=Xmetf*Pfi;
619 - Pagu=Xaguf*Pfi;
620 - % CALCULO DA COMPOSICAO MOLAR NA SAIDA DO PRE-REFORMADOR CATALITICO
621 - Xmetfs=Nmetf/Ntf;
622 - Xnitfs=Nnitf/Ntf;
623 - Xagufs=Naguf/Ntf;
624 - Xdiofs=Ndiof/Ntf;
625 - Xmonfs=Nmonf/Ntf;
626 - Xhidfs=Nhidf/Ntf;
627 - %*****
628 - % BLOCO(2) SOFC ELETROQUIMICO
629 - %*****
630 - for k=1:1:Nsec
631 - % GEOMETRIA DA CELULA A COMBUSTIVEL - SISTEMA INTERNACIONAL MKS
632 - Lcel=1.5;
633 - Dcel=0.022;
634 - Eand=0.0001;
635 - Ecat=0.0022;
636 - Eele=0.00004;
637 - Eint=0.000085;
638 - Dtin=0.01;
639 - Acel=pi*Lcel*Dcel;
640 - % ELEMENTOS DIFERENCIAIS PARA AS ESTRUTURAS - SISTEMA INTERNACIONAL MKS

```

```

641 - dAand=(Lcel/Nsec)*pi*Dcel;
642 - Aef=0.80*(Lcel*pi*Dcel);
643 - dAeale=2*(Lcel/Nsec)*pi*(Dcel/2-Eand);
644 - dAcat=2*(Lcel/Nsec)*pi*(Dcel/2-Eand-Eeale);
645 - dAint=(Lcel/Nsec)*(pi/10)*Dcel;
646 - dAtin=(Lcel/Nsec)*pi*Dtin;
647 - dAsol=(pi/4)*(Dcel^2-(Dcel-2*(Eand+Ecat+Eeale))^2);
648 - % CALCULO DAS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS DOS ELETRODOS
649 - Rand(k)=0.0000298*exp(-1392/Tsi);
650 - Rcat(k)=0.0000811*exp(600/Tsi);
651 - Rele(k)=0.0000294*exp(10350/Tsi);
652 - Rint(k)=0.001256*exp(4690/Tsi);
653 - % CALCULO DAS RESISTENCIAS OHMICAS DOS ELETRODOS
654 - Roand(k)=(Rand(k)*Eand)/dAand;
655 - Rocat(k)=(Rcat(k)*Ecat)/dAcat;
656 - Roele(k)=(Rele(k)*Eeale)/dAeale;
657 - Roimt(k)=(Rint(k)*Eint)/dAint;
658 - Rohm(k)=Roimt(k)+Rocat(k)+Roele(k)+Roand(k);
659 - % PARAMETROS DAS PERDAS DE POTENCIAL POR ATIVAÇÃO OU CONCENTRAÇÃO (V)
660 - Enand=110000;
661 - Encat=120000;
662 - Aoand=2.13e5;
663 - Aocat=1.49e6;
664 - Ratan(k)=1/(10000*(ne*F/(Rg*Tsi))*exp(-Enand/(Rg*Tsi))*Aoand*(Xhidf)^0.25);
665 - Ratca(k)=1/(10000*(ne*F/(Rg*Tsi))*exp(-Encat/(Rg*Tsi))*Aocat*(Xoi)^0.25);
666 - % CALCULO DA RESISTENCIA TOTAL POR ATIVAÇÃO (Ohm-m2)
667 - RATV(k)=Ratan(k)+Ratca(k);
668 - % CALCULO DA TOTAL RESISTENCIA OHMICA (Ohm-m2)
669 - ROHM(k)=Rohm(k)*dAand;
670 - % CALCULO DO POTENCIAL ESTANDAR (V)
671 - Eo(k)=1.2720-(3e-4)*Tsi;
672 - % CALCULO DO POTENCIAL DE NERST (V)
673 - Vnernst(k)=Eo(k) + (Rg*Tsi/(ne*F))*log(Xhidf*Xoi/Xaguf);
674 - % CALCULO DAS PERDAS TOTALES TEORICAS TOTALES (V)
675 - Ntt(k)=Vnernst(k) - Vcel;
676 - % CALCULO DA DENSIDADE DE CORRENTE (A/m2)
677 - Dcor(k)=Ntt(k)/(ROHM(k) + RATV(k));
678 - % PARAMETROS DAS PERDAS DE POTENCIAL POR DIFUSAO (V)
679 - % MASSA MOLECULAR DAS ESPECIES QUIMICAS
680 - Mmet=16;
681 - Mnit=28;
682 - Magu=18;
683 - Mdio=44;
684 - Mmon=28;
685 - Mhid=2;
686 - Moxi=32;
687 - % VOLUME ATOMICO DAS ESPECIES QUIMICAS
688 - Vmet=24.42;
689 - Vnit=17.9;
690 - Vagu=12.7;
691 - Vdio=26.9;
692 - Vmon=18.9;
693 - Vhid=7.07;
694 - Voxi=16.6;
695 - % CARACTERISTICAS DOS ELETRODOS
696 - Dpa=1e-6;
697 - Dpc=1e-6;
698 - Poa=50;
699 - Poc=50;
700 - Toa=3.0;
701 - Toc=3.0;
702 - Lag=0.005;
703 - Lcg=0.00366;
704 - % CALCULO DAS DIFUSIVIDADES DO H2 NOS OUTROS COMPT. NO MEIO GASOSO DO ANODO (m2/s)
705 - DHmet=((1e-7)*(Tfi^1.75)*(1/Mhid+1/Mmet)^0.5)/(Vhid^0.3333+Vmet^0.3333)^2;
706 - DHnit=((1e-7)*(Tfi^1.75)*(1/Mhid+1/Mnit)^0.5)/(Vhid^0.3333+Vnit^0.3333)^2;
707 - DHagu=((1e-7)*(Tfi^1.75)*(1/Mhid+1/Magu)^0.5)/(Vhid^0.3333+Vagu^0.3333)^2;
708 - DHdio=((1e-7)*(Tfi^1.75)*(1/Mhid+1/Mdio)^0.5)/(Vhid^0.3333+Vdio^0.3333)^2;
709 - DHmon=((1e-7)*(Tfi^1.75)*(1/Mhid+1/Mmon)^0.5)/(Vhid^0.3333+Vmon^0.3333)^2;
710 - DHm=(1-Xhidf)/(Xmetf/DHmet + Xnitf/DHnit + Xaguf/DHagu + Xdiof/DHdio + Xmonf/DHmon);

```

```

711 % CALCULO DAS DIFUSIVIDADES DA H2O NOS OUTROS COMPT. NO MEIO GASOSO DO ANODO (m2/s)
712 - DAmet=((1e-7)*(Tfi^1.75)*(1/Magu+1/Mmet)^0.5)/(Vagu^0.3333+Vmet^0.3333)^2;
713 - DAnit=((1e-7)*(Tfi^1.75)*(1/Magu+1/Mnit)^0.5)/(Vagu^0.3333+Vnit^0.3333)^2;
714 - DAhid=((1e-7)*(Tfi^1.75)*(1/Magu+1/Mhid)^0.5)/(Vagu^0.3333+Vhid^0.3333)^2;
715 - DAdio=((1e-7)*(Tfi^1.75)*(1/Magu+1/Mdio)^0.5)/(Vagu^0.3333+Vdio^0.3333)^2;
716 - DAmon=((1e-7)*(Tfi^1.75)*(1/Magu+1/Mmon)^0.5)/(Vagu^0.3333+Vmon^0.3333)^2;
717 % CALCULO DAS DIFUSIVIDADES NOS MEIOS ( GÁSOSOS E POROSOS)
718 - DAM=(1-Xaguf)/(Xmetf/DAmet + Xnitf/DAnit + Xhidf/DAhid + Xdiof/DAdio + Xmonf/DAmon);
719 - DHp=(Poa/(100*Toa))*((1.5/Dpa)*(pi*Mhid/(2*Rg*Tsi))^0.5 + 1/DHm);
720 - DAp=(Poa/(100*Toa))*((1.5/Dpa)*(pi*Magu/(2*Rg*Tsi))^0.5 + 1/DAM);
721 - D0m=((1e-7)*(Tci^1.75)*(1/Moxi+1/Mnit)^0.5)/(Voxi^0.3333+Vnit^0.3333)^2;
722 - D0p=(Poc/(100*Toc))*((1.5/Dpc)*(pi*Moxi/(2*Rg*Tci))^0.5 + 1/D0m);
723 % CALCULO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DOS COMPT. DO LADO DO ANODO
724 - Xhidr=Xhidf-(Rg*Tfi*Dcor(k)/(Pcel*ne*F))*(Lag/DHm+Eand/DHp);
725 - Xagur=Xaguf+(Rg*Tfi*Dcor(k)/(Pcel*ne*F))*(Lag/DAM+Eand/DAP);
726 % CALCULO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DOS COMPT. DO LADO DO CATODO
727 - Xoxir=1+(Xoi-1)*exp((Rg*Tci*Dcor(k)/(2*Pcel*ne*F))*(Lcg/D0m+Ecat/D0p));
728 % CALCULO DAS PERDAS DE POTENCIAL POR DIFUSÃO OU CONCENTRAÇÃO
729 - ndifand(k)=(Rg*Tsi/(ne*F))*log((Xhidf*Xagur)/(Xaguf*Xhidr));
730 - ndifcat(k)=(Rg*Tsi/(2*ne*F))*log(Xoi/Xoxir);
731 - ndif(k)=ndifand(k) + ndifcat(k);
732 - Pdifanm=mean(ndifand);
733 - Pdifcam=mean(ndifcat);
734 % CALCULO DOS FLUXOS MOLARES ENVOLVIDOS NA REAÇÃO ELETROQUÍMICA
735 - NHe(k)=Dcor(k)*dAand/(ne*F);
736 - NAe(k)=Dcor(k)*dAand/(ne*F);
737 - NOe(k)=Dcor(k)*dAcat/(2*ne*F);
738 % CALCULO DOS FLUXOS MOLARES NA SAÍDA NO ELEMENTO DIFERENCIAL AO LADO DO ANODO (mol/
739 - Refmet(k)=4274*exp(-82/(Rg*Tfi/1000))*(Pmet/Pcel)*(Aef/Nsec);
740 % EQUILIBRIO QUÍMICO DA REAÇÃO DE SHIFT
741 - Ksh=exp((4276/Tfi)-3.961);
742 - x1=Ksh-1;
743 - x2=(Nmonf + Naguf)*Ksh;
744 - x3=Nmonf*Naguf*Ksh;
745 - a=(x2-(x2^2-4*x1*x3)^0.5)/(2*x1);
746 %CALCULO DOS FLUXOS NO EQUILIBRIO
747 - Nmets=Nmetf - Refmet(k);
748 - Nnits=Nnitf;
749 - Nagus=Naguf - Refmet(k) -a + NAe(k);
750 - Ndios=Ndiof + a;
751 - Nmons=Nmonf + Refmet(k)-a;
752 - Nhids=Nhidf + 3*Refmet(k) + a - NHe(k);
753 - Nts=(Nmets+Nnits+Nagus+Ndios+Nmons+Nhids);
754 % CALCULO DOS FLUXOS MOLARES NA SAÍDA NO ELEMENTO DIFERENCIAL AO LADO DO CATODO (
755 - NTOs(k)=NTO-NOe(k);
756 - Nars(k)=NTOs(k)+NTN;
757 % CALCULO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR NA SAÍDA DO ELEMENTO DIFERENCIAL AO LADO DO ANODO
758 - Xmets=Nmets/Nts;
759 - Xnits=Nnits/Nts;
760 - Xagus=Nagus/Nts;
761 - Xdios=Ndios/Nts;
762 - Xmons=Nmons/Nts;
763 - Xhids=Nhids/Nts;
764 - Pmet=Xmets*Pfi;
765 - Pagu=Xagus*Pfi;
766 % CALCULO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO AR NA SAÍDA DO ELEMENTO DIFERENCIAL AO LADO DO
767 - XOs(k)=NTOs(k)/Nars(k);
768 - XNs(k)=NTN/Nars(k);
769 %*****
770 % BLOCO(3) SOFC TÉRMICO
771 %*****
772 % CONDUTIVIDADES DOS MATERIAS DA CELULA (W/m-K)
773 - Kand=2.0;
774 - Kcat=2.0;
775 - Kele=2.0;
776 - Ksol=(Kand+Kcat+Kele)/3;
777 - Ktin=-0.0096*Tfi+17.8926;
778 % NUMERO DE NUSSELT MÉDIO NAS ESTRUTURAS SÓLIDAS DA CELULA
779 - Nusf=4.2;
780 - Musc=5.5;

```

```

781 - Nuti=11.0;
782 - % CALCULO DOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE CALOR POR CONVECCAO (W/m2-K)
783 - Hsf=Nusf*Kand/Dcel;
784 - Hsc=Nusc*Kcat/(Dcel-2*(Eand+Eele));
785 - Hti=Nuti*Ktin/Dtin;
786 - % CALCULO DAS ENTALPIAS DOS COMPT. DO COMBUSTIVEL REFORMADO (J/mol)
787 - Hmet=-93493+62.56*Tfi;
788 - Hnit=-2101.37+32.346*Tfi;
789 - Hagu=-4451.8+40.584*Tfi;
790 - Hdio=-10426.03+53.446*Tfi;
791 - Hmon=-2340.17+32.81*Tfi;
792 - Hhid=-904.33+30.12*Tfi;
793 - % CALCULO DOS FLUXOS ENERGETICOS DOS COMPT. DO COMBUSTIVEL REFORMADO (J/mol)
794 - Enf=Hmet*Nmetf+Hnit*Nnitf+Hagu*Naguf+Hdio*Ndiof+Hmon*Nmonf+Hhid*Nhidf;
795 - % EQUACOES DE BALANÇO TERMICO NOS QUATRO (4) VLOMENS DE CONTROLE
796 - % BALANÇO DE ENERGIA NO TUBO INJETOR
797 - a1=0;
798 - a2=0;
799 - a3=-Hti*dAtin;
800 - a4=(NT0*34.526+NTN*32.346+Hti*dAtin);
801 - Xa=(NT0*34.526+NTN*32.346)*Tai;
802 - % BALANÇO DE ENERGIA NO CATODO
803 - b1=0;
804 - b2=Hsc*dAcat;
805 - b3=-(NT0*34.526+NTN*32.346+Hti*dAtin+Hsc*dAcat);
806 - b4=Hti*dAtin;
807 - Xb=-(NT0*34.526+NTN*32.346)*Tci;
808 - % BALANÇO DE ENERGIA NA ESTRUTURA SOLIDA
809 - c1=Hsf*dAand;
810 - c2=-(Hsc*dAcat+Hsf*dAand+(Ksol*dAsol)/(Lcel/Nsec));
811 - c3=(Hsc*dAcat);
812 - c4=0;
813 - Xc=-(Ksol*dAsol)*Tsi/(Lcel/Nsec)+Dcor(k)*dAand*Vcel-NHe(k)*241820;
814 - % BALANÇO DE ENERGIA NO ANODO
815 - d1=Nmetf*62.56+Nnitf*32.346+Naguf*40.584+Ndiof*53.446+Nmonf*32.81+Nhidf*30.12+Hsf*dAan
816 - d2=-Hsf*dAand;
817 - d3=0;
818 - d4=0;
819 - Xd=(Nmetf*93493+Nnitf*2101.37+Naguf*4451.8+Ndiof*10426.03+Nmonf*2340.17+Nhidf*904.33)+
820 - % CALCULO DA MATRIZ DE BALANÇO TERMICO (MA)
821 - MA=[a1 a2 a3 a4; b1 b2 b3 b4; c1 c2 c3 c4; d1 d2 d3 d4];
822 - % CALCULO DO VETOR TERMOS INDEPENDENTES DOS BALANÇOS TERMICOS (VI)
823 - VI=[Xa;Xb;Xc;Xd];
824 - Temp=MA\VI;
825 - Tfi=Temp(1);
826 - Tsi=Temp(2);
827 - Tci=Temp(3);
828 - Tai=Temp(4);
829 - % VETOR DA DISTRIBUIÇÃO DA TEMPERATURA (VARIAÇÃO NO EIXO AXIAL E RADIAL)
830 - Tf(k)=Temp(1);
831 - Ts(k)=Temp(2);
832 - Tc(k)=Temp(3);
833 - Ta(k)=Temp(4);
834 - K(k)=k;
835 - Tfm=mean(Tf);
836 - Tsm=mean(Ts);
837 - Tcm=mean(Tc);
838 - Tam=mean(Ta);
839 - % ATULIZAÇÃO DE FLUXOS MOLARES NO ANODO
840 - Nmetf=Nmets;
841 - Nnitf=Nnits;
842 - Naguf=Nagus;
843 - Ndiof=Ndios;
844 - Nmonf=Nmons;
845 - Nhidf=Nhids;
846 - % ATULIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO ANODO
847 - Xmetf=Xmets;
848 - Xnitf=Xnits;
849 - Xaguf=Xagus;
850 - Xdiof=Xdios;

```

```

851 - Xmonf=Xmons;
852 - Xhidf=Xhids;
853 - % VETOR DO PERFIL DA CONCENTRAÇÃO MOLAR NO ANODO (VARIAÇÃO NO EIXO AXIAL)
854 - XM(k)=Xmets;
855 - XN(k)=Xnits;
856 - XA(k)=Xagus;
857 - XD(k)=Xdios;
858 - XMO(k)=Xmons;
859 - XH(k)=Xhids;
860 - % ATULIZAÇÃO DO FLUXO MOLARE DE OXIGENIO NO CATODO
861 - NTO=NTOs(k);
862 - % ATULIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO CATODO
863 - Xoi=XOs(k);
864 - XO(k)=XOs(k);
865 - % DENSIDADE DE CORRENTE MEDIA NA CELULA
866 - Dcom=mean(Dcor);
867 - % CALCULO DAS PERDAS DE POTENCIAL POR RESISTENCIA OHMICA (V)
868 - Pohm(k)=ROHM(k)*Dcor(k);
869 - Pohmm=mean(Pohm);
870 - % CALCULO DAS PERDAS DE POTENCIAL POR ATIVAÇÃO(V)
871 - Patv(k)=RATV(k)*Dcor(k);
872 - Patan(k)=Ratan(k)*Dcor(k);
873 - Patca(k)=Ratca(k)*Dcor(k);
874 - Patanm=mean(Patan);
875 - Patcam=mean(Patca);
876 - end
877 - DTop=Top-Tfi;
878 - if DTop>0
879 -     Ua=Ua+1;
880 - else
881 -     Ua=Ua-1;
882 - end
883 - E3=abs(DTop)/Top;
883 - E3=abs(DTop)/Top;
884 - %*****
885 - %          BLOCO(4) DIVISOR DE COMBUSTIVEL
886 - %*****
887 - %FRAÇÃO DE RECIRCULAÇÃO
888 - Re=Na/Nagus;
889 - % FLUXOS SAIDA DO BLOCO MISTURADOR-DIVISOR
890 - Nmetd=Re*Nmets+Nmeti;
891 - Netad=Netai;
892 - Nprod=Nproi;
893 - Nbutd=Nbuti;
894 - Nnitd=Re*Nnits+Nniti;
895 - Nagud=Re*Nagus;
896 - Ndiold=Re*Ndios+Ndioid;
897 - Nmond=Re*Nmons+Nmoni;
898 - Nhidd=Re*Nhids+Nhidi;
899 - NTd=Nmetd+Nnitd+Nagud+Ndiold+Nmond+Nhidd;
900 - Xagusd=Nagud/NTd;
901 - %*****
902 - %          BLOCO(5) PRE-AQUECEDOR DE COMBUSTIVEL
903 - %*****
904 - % CALORES DA REAÇÃO DE REFORMA COM VAPOR E REAÇÃO DE SHIFT
905 - Qrmet=206140*Nmeti;
906 - Qreta=347260*Netai;
907 - Qrpro=497720*Nproi;
908 - Qrbut=651310*Nbuti;
909 - Qrshift=-41170*Nmonf;
910 - Qrt=Qrmet + Qreta + Qrpro + Qrbut + Qrshift;
911 - % CAPACIDADES CALORIFICAS MOLARES MEDIAS DOS COMPONENTES (kJ/kmol-K)
912 - CPmet=19.89+(5.024e-2)*Tfi+(1.269e-5)*Tfi^2-(11.01e-9)*Tfi^3;
913 - CPeta=6.9+(17.27e-2)*Tfi-(6.406e-5)*Tfi^2+(7.285e-9)*Tfi^3;
914 - CPpro=-4.04+(30.484e-2)*Tfi-(15.75e-5)*Tfi^2+(31.74e-9)*Tfi^3;
915 - CPbut=3.96+(37.15e-2)*Tfi-(18.34e-5)*Tfi^2+(35.00e-9)*Tfi^3;
916 - CPnit=28.90-(0.1571e-2)*Tfi+(0.8081e-5)*Tfi^2-(2.873e-9)*Tfi^3;
917 - CPagu=32.24+(0.19234e-2)*Tfi+(1.055e-5)*Tfi^2-(3.595e-9)*Tfi^3;
918 - CPdio=22.26+(5.981e-2)*Tfi-(3.501e-5)*Tfi^2+(7.469e-9)*Tfi^3;
919 - CPmon=28.16+(0.1675e-2)*Tfi+(0.5372e-5)*Tfi^2-(2.222e-9)*Tfi^3;

```

```

920 - CPhid=29.11-(0.1916e-2)*Tfi+(0.4003e-5)*Tfi^2-(0.8704e-9)*Tfi^3;
921 - CPoxi=33.936;
922 - CPar=32.177;
923 - % CALCULO DA TEMPERATURA DA SAIDA DO BLOCOPRE-AQUECEDOR DE COMBUSTIVEL
924 - NfCpd=Nmetd*CPmet+Netad*CPeta+Nprod*CPpro+Nbutd*CPbut+Nnitd*CPnit+Nagud*CPagu+Ndiold*C
925 - Tfr=(Tfi+Tamb)/2+(Enf-Qrt)/NfCpd;
926 - %*****
927 - %          BLOCO(6) CAMARA DE COMBUSTAO
928 - %*****
929 - % FLUXOS DOS REAGENTES NA ENTRADA DO BLOCO CAMARA DE COMBUSTAO
930 - Nmetc=(1-Re)*Nmets;
931 - Nnitc=(1-Re)*Nnits+NTN;
932 - Naguc=(1-Re)*Nagus;
933 - Ndioc=(1-Re)*Ndios;
934 - Nmonc=(1-Re)*Nmoms;
935 - Nhidc=(1-Re)*Nhids;
936 - NTC=Nmetc+Nnitc+Naguc+Ndioc+Nmonc+Nhidc;
937 - Noxic=NTOs(k);
938 - Narc=Noxic+NTN;
939 - RAfcam=Narc/NTc;
940 - % CALCULO DA ENTALPIA DO FLUXO DOS REAGENTES NA ENTRADA DO BLOCO CAMARA DE COMBUSTAO
941 - NrCpc=Nmetc*CPmet+Nnitc*CPnit+Naguc*CPagu+Ndioc*CPdio+Nmonc*CPmon+Nhidc*CPhid+Noxic*C
942 - Qc1=NrCpc*(Tamb-Tf(k));
943 - % CALCULO CALOR DE REAÇÃO NO BLOCO CAMARA DE COMBUSTAO
944 - Qc2=(Nmetc+Nmonc)*(-393520)+(2*Nmetc+Nhidc)*(-241820)-Nmetc*(-74850)-Nmonc*(-110530);
945 - % CALCULO DOS FLUXOS DOS PRODUTOS NA SAIDA DO BLOCO CAMARA DE COMBUSTAO
946 - Nnitp=NTN;
947 - Nagup=Naguc + 2*Nmetc + Nhidc;
948 - Ndiop=Ndioc + Nmetc + Nmonc;
949 - Noxip=NTOs(k) - 2*Nmetc - 0.5*(Nmonc+Nhidc);
950 - Ntp=Nnitp+Nagup+Ndiop+Noxip;
951 - % CALCULO DA COMPOSIÇÃO DOS GASES DE EHAUSTAO NA CAMARA DE COMBUSTAO
952 - Xnitp=Nnitp/Ntp;
953 - Xagup=Nagup/Ntp;
954 - Xdiop=Ndiop/Ntp;
955 - Xoxip=Noxip/Ntp;
956 - % CALCULO DA TEMPERATURA ADIABATICA DE CHAMA NO BLOCO CAMARA DE COMBUSTAO
957 - MpCpc=Nnitp*CPnit + Nagup*CPagu + Ndiop*CPdio + Noxip*CPoxi;
958 - Tch=Tamb-(Qc1 + Qc2)/MpCpc;
959 - %*****
960 - %          BLOCO(7) PRE-AQUECEDOR DE AR
961 - %*****
962 - % CALCULO DA ENTALPIA DO FLUXO DOS PRODUTOS NA ENTRADA DO BLOCO PRE-AQUECEDOR DE AR
963 - Hnit=-2101.37+32.346*Tch;
964 - Hagu=-4451.8+40.584*Tch;
965 - Hdio=-10426.03+53.446*Tch;
966 - Hoxi=-3038.7+34.526*Tch;
967 - NpHp=Nnitp*Hnit+Nagup*Hagu+Ndiop*Hdio+Noxip*Hoxi;
968 - % CALCULO DA ENERGIA CONSUMIDA PARA O PRE-AQUECIMENTO DO AR INICIAL
969 - Qar=Nari*CPar*(Tar-Tamb);
970 - % CALCULO DA ENERGIA CONTIDA NOS GASES DE EXHAUSTAO DO PRE-AQUECEDOR DE AR
971 - Qexh=NpHp-Qar;
972 - % CALCULO DA TEMPERATURA DOS GASES DE EXHAUSTAO NO PRE-AQUECEDOR DE AR
973 - Texh=Tamb+Qexh/NpCpc;
974 - Hnit=-2101.37+32.346*Texh;
975 - Hagu=-4451.8+40.584*Texh;
976 - Hdio=-10426.03+53.446*Texh;
977 - Hoxi=-3038.7+34.526*Texh;
978 - NHexh=Nnitp*Hnit+Nagup*Hagu+Ndiop*Hdio+Noxip*Hoxi;
979 - CPnit=28.90-(0.1571e-2)*Texh+(0.8081e-5)*Texh^2-(2.873e-9)*Texh^3;
980 - CPagu=32.24+(0.19234e-2)*Texh+(1.055e-5)*Texh^2-(3.595e-9)*Texh^3;
981 - CPdio=22.26+(5.981e-2)*Texh-(3.501e-5)*Texh^2+(7.469e-9)*Texh^3;
982 - NpCpc=Nnitp*CPnit + Nagup*CPagu + Ndiop*CPdio + Noxip*CPoxi;
983 - %*****
984 - %          UTILIZAÇÃO DE COMBUSTIVEL E OXIDANTE
985 - %*****
986 - % CALCULO DO COEF. DE UTILIZAÇÃO DE COMBUSTIVEL
987 - HTR=sum(NHe);
988 - Uf=HTR/NTF;
989 - %*****

```

```

990 % EFICIENCIA ELETRICA DA CELULA A COMBUSTIVEL
991 %*****
992 % PODER CALORIFICO INFERIOR DO COMBUSTIVEL INICIAL (kJ/kg)
993 PCmet=50020;
994 PChid=119950;
995 PCmon=10106.78;
996 Pcal=Dcom*Aef*Vcel*Ncel;
997 nPCI=(Nmeti*PCmet*Mmet+Nhidi*PChid*Mhid+Nmoni*PCmon*Mmon)*Ncel;
998 EFcel=Pcal/nPCI;
999 EFCm=EFcel*100;
1000 Pcalm=mean(Pcal);
1001 E2=Pot-Pcal;
1002 E1=abs((Pot-Pcal)/Pot);
1003 if E2>0
1004     Nfi=Nfi+0.0000001;
1005     Tfi=Tfr;
1006     Tci=TC;
1007     Tfi=TF;
1008     Tsi=0.4*Tfi+0.6*Tci;
1009     Tar=Tci;
1010     Tai=Tci;
1011     ITER=ITER+1;
1012 else
1013     Nfi=Nfi-0.0000001;
1014     Tfi=Tfr;
1015     Tci=TC;
1016     Tfi=TF;
1017     Tsi=0.4*Tfi+0.6*Tci;
1018     Tar=Tci;
1019     Tai=Tci;
1020     ITER=ITER+1;
1021 end
1022 i=i+1;
1023 end
1024 Nfto=Nfi*Ncel;
1025 RAFcel=Narit/Nfto;
1026 TfNsec=Tf(Nsec);
1027 %*****
1028 % RESULTADOS FINAIS NUMERICOS E GRAFICOS
1029 %*****
1030 soffcOUT(Xmet,Xeta,Xpro,Xbut,Xnit,Xhid,Xmon,Xdio,Xmetfs,Xnitfs,Xagufs,Xdiofs,Xmonfs,Xhi
1031 Tabelal=[K' Vnernst' Dcor' Tf' Ts' Tc' Ta'];
1032 Tabela2=[K' XM',XN',XA',XD',XMO',XH'];
1033 Tabela3=[K' Pohm' Patan' Patca' ndifand' ndifcat'];
1034 disp('*****');
1035 disp('* DISTRIBUIÇÃO AXIAL DO POTENCIAL DE NERST, DENSIDADE DE CORRENTE E TEI
1036 disp('*****');
1037 disp(' ');
1038 disp(' ');
1039 disp(' X Vnernst Dcor Tf Ts Tc Ta ')
1040 disp(' (cm) (V) (A/m2) (°K) (°K) (°K) (°K) ')
1041 disp(' ');
1042 disp(Tabelal)
1043 disp(' ');
1044 disp(' ');
1045 disp('*****');
1046 disp('* DISTRIBUIÇÃO AXIAL DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DOS GASES NO ANODO
1047 disp('*****');
1048 disp(' ');
1049 disp(' ');
1050 disp(' X CH4 N2 H2O CO2 CO H2 ')
1051 disp(' (cm) [molar] [molar] [molar] [molar] [molar] [molar] ')
1052 disp(' ');
1053 disp(Tabela2)
1054 disp(' ');
1055 disp(' ');
1056 disp('*****');
1057 disp('* DISTRIBUIÇÃO AXIAL DAS PERDAS DE POTENCIAL NA CELULA TUBULAR SOFC
1058 disp('*****');
1059 disp(' ');

```

```

1060 - disp(' ');
1061 - disp(' X Pohm Patvan Patvca Pdifan Pdifca ');
1062 - disp(' (cm) [V] [V] [V] [V] [V] ');
1063 - disp(' ');
1064 - disp(Tabela3)
1065 - figure(1)
1066 - subplot(4,2,1)
1067 - plot(K,XM,'r',K,XA,'-.b',K,XD,'c',K,XMO,'g',K,XH,'-.r',K,XO,'b')
1068 - grid
1069 - title ('\bf PERFIL DA CONCENTRAÇÃO NA CELULA','FontSize',10);
1070 - ylabel('\bf Xmolar');
1071 - axis([0,Nsec,0,1]);
1072 - legend('\fontsize{9}CH_4','H_2O','CO_2','CO','H_2','O_2',-1);
1073 - subplot(4,2,2)
1074 - plot(K,Tf,'r',K,Ts,'b',K,Tc,'g',K,Ta,'k')
1075 - grid
1076 - title ('\bf PERFIL DE TEMPERATURAS NA CELULA','FontSize',10);
1077 - ylabel('\bf T(k)');
1078 - legend('\fontsize{10}Tf','Ts','Tc','Ta',-1);
1079 - subplot(4,2,3)
1080 - plot(K,Dcor,'r')
1081 - grid
1082 - ylabel('\bf A/m^2');
1083 - legend('\fontsize{9} Den. Corrente',0);
1084 - subplot(4,2,4)
1085 - xx=0:0.4:1.2;
1086 - [X,Y]=meshgrid(K,xx);
1087 - Z=[Tf;Ts;Tc;Ta];
1088 - surf(X,Y,Z)
1089 - ylabel('\bf Raio (cm)');
1090 - axis([0,Nsec,0,(Dcel/2)*100]);
1091 - subplot(4,2,5)
1092 - plot(K,Pohm,'k')
1093 - grid
1094 - ylabel('\bf Ohm (V)');
1095 - legend('\fontsize{9} Perdas Ohmicas',0);
1096 - subplot(4,2,6)
1097 - plot(K,Patan,'b',K,Patca,'r')
1098 - grid
1099 - ylabel('\bf Ativação (V)');
1100 - legend('\fontsize{9}Atv. Anodo','Atv. Catodo',0);
1101 - subplot(4,2,7)
1102 - plot(K,ndifand,'b',K,ndifcat,'r')
1103 - grid
1104 - xlabel('\bf Eixo Axial (cm)');
1105 - ylabel('\bf Difussao (V)');
1106 - legend('\fontsize{9}Dif. Anodo','Dif. Catodo',0);
1107 - subplot(4,2,8)
1108 - plot(K,Vnernst,'b')
1109 - grid
1110 - xlabel('\bf Eixo Axial (cm)');
1111 - ylabel('\bf Nernst (V)');
1112 - legend('\fontsize{9} Potencial de Nernst',0);
1113 - figure(2)
1114 - subplot(4,2,1)
1115 - plot(Tf,XM,'r',Tf,XA,'-.b',Tf,XD,'c',Tf,XMO,'g',Tf,XH,'-.r',Tf,XO,'b')
1116 - grid
1117 - title ('\bf PERFIL DA CONCENTRAÇÃO NA CELULA','FontSize',10);
1118 - ylabel('\bf Xmolar');
1119 - legend('\fontsize{9}CH_4','H_2O','CO_2','CO','H_2','O_2',-1);
1120 - axis([Tf(1),Tf(Nsec),0,1]);
1121 - subplot(4,2,2)
1122 - plot(K,Tf,'r',K,Ts,'b',K,Tc,'g',K,Ta,'k')
1123 - grid
1124 - title ('\bf PERFIL DE TEMPERATURAS NA CELULA','FontSize',10);
1125 - ylabel('\bf T(k)');
1126 - legend('\fontsize{10}Tf','Ts','Tc','Ta',-1);
1127 - subplot(4,2,3)
1128 - plot(Tf,Dcor,'r')
1129 - grid

```

```

1130 - ylabel('\bf A/m^2');
1131 - legend('\fontsize{9} Den. Corrente',0);
1132 - subplot(4,2,4)
1133 - xx=0:0.4:1.2;
1134 - [X,Y]=meshgrid(K,xx);
1135 - Z=[Tf;Ts;Tc;Ta];
1136 - surf(X,Y,Z)
1137 - ylabel('\bf Raio (cm)');
1138 - axis([0,Nsec,0,(Dcel/2)*100]);
1139 - subplot(4,2,5)
1140 - plot(Tf,Pohm,'k')
1141 - grid
1142 - ylabel('\bf Ohm (V)');
1143 - legend('\fontsize{9} Perdas Ohmicas',0);
1144 - subplot(4,2,6)
1145 - plot(Tf,Patam,'b',Tf,Patca,'r')
1146 - grid
1147 - ylabel('\bf Ativação (V)');
1148 - legend('\fontsize{9}Atv. Anodo','Atv. Catodo',0);
1149 - subplot(4,2,7)
1150 - plot(Tf,ndifand,'b',Tf,ndifcat,'r')
1151 - grid
1152 - xlabel('\bf Eixo Axial (K)');
1153 - ylabel('\bf Difussao (V)');
1154 - legend('\fontsize{9}Dif. Anodo','Dif. Catodo',0);
1155 - subplot(4,2,8)
1156 - plot(Tf,Vnernst,'b')
1157 - grid
1158 - xlabel('\bf Eixo Axial (K)');
1159 - ylabel('\bf Nernst (V)');
1160 - legend('\fontsize{9} Potencial de Nernst',0);
1161 - function varargout = fechar(varargin)
1162 - gui_Singleton = 1;
1163 - gui_State = struct('gui_Name',       mfilename, ...
1164 -                   'gui_Singleton',  gui_Singleton, ...
1165 -                   'gui_OpeningFcn', @fechar_OpeningFcn, ...
1166 -                   'gui_OutputFcn',  @fechar_OutputFcn, ...
1167 -                   'gui_LayoutFcn',  [], ...
1168 -                   'gui_Callback',   []);
1169 - if nargin & isstr(varargin{1})
1170 -     gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
1171 - end
1172 -
1173 - if nargin
1174 -     [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
1175 - else
1176 -     gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
1177 - end
1178 - function fechar_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
1179 - handles.output = 'Yes';
1180 - guidata(hObject, handles);
1181 - if(nargin > 3)
1182 -     for index = 1:2:(nargin-3),
1183 -         if nargin-3==index break, end
1184 -         switch lower(varargin{index})
1185 -             case 'title'
1186 -                 set(hObject, 'Name', varargin{index+1});
1187 -             case 'string'
1188 -                 set(handles.text1, 'String', varargin{index+1});
1189 -             end
1190 -         end
1191 -     end
1192 - FigPos=get(0,'DefaultFigurePosition');
1193 - OldUnits = get(hObject, 'Units');
1194 - set(hObject, 'Units', 'pixels');

```

```

1195 - OldPos = get(hObject,'Position');
1196 - FigWidth = OldPos(3);
1197 - FigHeight = OldPos(4);
1198 - if isempty(gcbf)
1199 -     ScreenUnits=get(0,'Units');
1200 -     set(0,'Units','pixels');
1201 -     ScreenSize=get(0,'ScreenSize');
1202 -     set(0,'Units',ScreenUnits);
1203 -
1204 -     FigPos(1)=1/2*(ScreenSize(3)-FigWidth);
1205 -     FigPos(2)=2/3*(ScreenSize(4)-FigHeight);
1206 - else
1207 -     GCBFOldUnits = get(gcbf,'Units');
1208 -     set(gcbf,'Units','pixels');
1209 -     GCBFPos = get(gcbf,'Position');
1210 -     set(gcbf,'Units',GCBFOldUnits);
1211 -     FigPos(1:2) = [(GCBFPos(1) + GCBFPos(3) / 2) - FigWidth / 2, ...
1212 -                 (GCBFPos(2) + GCBFPos(4) / 2) - FigHeight / 2];
1213 - end
1214 - FigPos(3:4)=[FigWidth FigHeight];
1215 - set(hObject, 'Position', FigPos);
1216 - set(hObject, 'Units', OldUnits);
1217 - load dialogicons.mat
1218 - IconData=questIconData;
1219 - questIconMap(256,:) = get(handles.figure1, 'Color');
1220 - IconCMap=questIconMap;
1221 - Img=image(IconData, 'Parent', handles.axes1);
1222 - set(handles.figure1, 'Colormap', IconCMap);
1223 - set(handles.axes1, ...
1224 -     'Visible', 'off', ...
1225 -     'YDir'    , 'reverse'      , ...
1226 -     'XLim'    , get(Img,'XData'), ...
1227 -     'YLim'    , get(Img,'YData') ...
1228 - set(handles.figure1,'WindowStyle','modal')
1229 - uiwait(handles.figure1);
1230 - function varargout = fechar_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
1231 - varargout{1} = handles.output;
1232 - delete(handles.figure1);
1233 - function pushbutton1_Callback(hObject, eventdata, handles)
1234 - handles.output = get(hObject,'String');
1235 - guidata(hObject, handles);
1236 - uiresume(handles.figure1);
1237 - function pushbutton2_Callback(hObject, eventdata, handles)
1238 - handles.output = get(hObject,'String');
1239 - guidata(hObject, handles);
1240 - uiresume(handles.figure1);
1241 - function figure1_CloseRequestFcn(hObject, eventdata, handles)
1242 - if isequal(get(handles.figure1, 'waitstatus'), 'waiting')
1243 -     uiresume(handles.figure1);
1244 - else
1245 -     delete(handles.figure1);
1246 - end
1247 - function figure1_KeyPressFcn(hObject, eventdata, handles)
1248 - if isequal(get(hObject,'CurrentKey'),'escape')
1249 -     handles.output = 'No';
1250 -     guidata(hObject, handles);
1251 -     uiresume(handles.figure1);
1252 - end
1253 - if isequal(get(hObject,'CurrentKey'),'return')
1254 -     uiresume(handles.figure1);
1255 - end

```