

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**PROGRAMA DE POS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**Análise de sistemas híbridos com células a combustível de oxido sólido e Microturbinas a gás.**

Autor: **Vladimir Rafael Melian Cobas**  
Orientador: **Electo Silva Lora**

Itajubá abril de 2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**

**INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

## **TESE DE DOUTORADO**

**Análise de sistemas híbridos com células a combustível de oxido sólido e Microturbinas a gás.**

**Autor: Vladimir Rafael Melian Cobas**

**Orientador: Electo Silva Lora**

**Curso: Doutorado em Engenharia Mecânica**

**Área de Concentração: Conversão de Energia**

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

Itajubá, Abril de 2006

M.G. – Brasil

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**

**INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**Análise de sistemas híbridos com células a combustível de oxido sólido e Microturbinas a gás.**

**Autor: Vladimir Rafael Melian Cobas**

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

**Composição da Banca Examinadora:**

**Prof. Dr. Electo Silva Lora IEM/UNIFEI**

**Prof. Dr. Marco Antonio Rosa do Nascimento IEM/UNIFEI**

**Prof. Dr. Luis Augusto Horta Nogueira - IRN/UNIFEI**

**Prof. Dr. Rolando Nonato de Oliveira Lima – DCTEF/UFSJ**

**Prof. Dr. José Luz Silveira – FEG/UNESP**

## **Dedicatória**

*À minha mãe por ter me ensinado a lutar  
À minha esposa Fátima e aos meus filhos Violeta e Rafael  
pela paciência e esperança.*

## **Agradecimentos**

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Electo Silva Lora pela confiança e oportunidade de trabalho e aprendizado.

Ao Prof. Dr. Marco Antonio Rosa Nascimento, pelo apoio e confiança.

À FINEP pelo suporte financeiro.

## Resumo

COBAS, V. R. M. (2006), *Analysis of Hybrid Systems with Solid Oxide Fuel Cells ad Gas Microturbines*, Itajubá, 122p. Tese (Doutorado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

O seguinte trabalho apresenta uma análise de células a combustível de alta temperatura, SOFC, e sua operação integrada com microturbinas a gás em ciclo combinado. Para isto são desenvolvidos diferentes modelos de simulação, se partido de uma célula simples até uma planta integrada. O objetivo principal é avaliar ciclos com elevada eficiência de utilização do combustível.

São desenvolvidos três modelos matemáticos para o estudo da SOFC e se utiliza um programa de simulação comercial para simulação da microturbina integrada à SOFC utilizando e fornecendo os dados de saída e entrada da SOFC respectivamente.

Com os modelos desenvolvidos é feita uma avaliação da influencia da temperatura e pressão na operação da SOFC isolada e integrada com a microturbina a gás. São utilizadas configurações diferentes: SOFC pressurizada pela própria turbina gás e operando a pressão atmosférica. Também é feita uma avaliação destes dois sistemas operando em cargas variáveis.

### *.Palavras-chave*

Geração distribuída de eletricidade, Células a combustível, microturbinas a gás, Sistemas híbridos.

## **Abstract**

**COBAS, V. R. M. (2006)**, *Modeling of Hybrid Systems with Solid Oxide Fuel Cells ad Gas Microturbines*. Itajubá, 122p. PhD. Thesis - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, 122p.

The following work presents a study of the simulation of high Fuel Cells temperature, SOFC, and the operation integrated with gas microturbines into combined cycle. The principal aim is to reach high fuel utilization efficiencies cycles.

Three mathematical models are developed for the SOFC study and a commercial program of simulation is used for simulation of the microturbina integrated in to SOFC using and supplying the exit and entrance data of SOFC, respectively.

It is made an evaluation of the influences of the temperature and pressure in the SOFC operation, alone and integrated with the micro turbine. Two different configurations are evaluated: pressurized and atmospheric pressure operating. It is also made an evaluation of these two systems operating in partial loads.

### ***Keywords***

Distributed generation, Fuel cells, gas microturbines, hybrid systems

## Sumario

Sumario .....	1
Índice de Figuras .....	3
Índice de tabelas .....	7
Simbologia.....	9
Motivação.....	11
Introdução.....	13
Capítulo 1.....	15
1.1 INTRODUÇÃO.....	15
1.2 Termodinâmica das FCs.....	21
1.2.1 Termodinâmica reversível .....	21
1.2.2 Termodinâmica irreversível.....	24
1.3 Combustíveis para as FCs. ....	26
1.3.1.1 Hidrogênio a partir de combustíveis fósseis. ....	31
1.4 CLASIFICAÇÃO DAS FCs.....	35
1.5 ESTADO DA ARTE DAS TECNOLOGIAS DE SOFC E MICROTURBINAS A GÁS (MTG).....	40
1.5.1.1 SOFC Plana versus Tubular.....	41
1.5.1.2 Eletrólitos .....	43
1.5.1.3 Catodos. ....	45
1.5.1.4 Anodos. ....	46
1.5.1.5 Interconexão.....	46
1.5.1.6 Principais fabricantes.....	47
1.5.1.7 Microturbinas a gás .....	48



Capítulo_2.....	51
2.1 INTRODUÇÃO.....	51
2.1.1 Modelos matemáticos de SOFC.....	52
2.1.1.1 Modelos tridimensionais .....	52
2.1.1.2 Modelos bidimensionais .....	55
2.1.1.3 Modelos unidimensionais.....	57
2.1.1.4 Modelo zero-dimensionais.....	58
Capítulo_3.....	63
3.1 MODELAGEM DE SISTEMAS HÍBRIDOS SOFC-MTG.....	63
3.1.1 Modelo unidimensional não isotérmico detalhado .....	67
3.1.1.1 Descrição do modelo .....	67
3.1.2 Modelo simplificado da planta SOFC-MTG.....	71
3.1.3 Modelo zero-dimensional .....	74
3.1.3.1 Componentes modelados.....	76
3.1.4 Integração SOFC-MTG.....	84
3.1.4.1 Sistema SOFC-MTG atmosférico.....	86
Capítulo_4.....	91
4.1 Resultados dos modelos, unidimensional e da planta em ciclo combinado simplificada.....	91
4.1.1 Resultados do modelo detalhado.....	93
4.1.2 Resultados combinando o modelo detalhado com o simplificado.....	97
4.1.3 Resultados do modelo zero-dimensional.....	101
4.1.4 Modelagem Zero dimensional da SOFC pressurizada.....	105
4.2 Análise paramétrica da SOFC e MTG operando em ciclo combinado.....	109
4.2.1 Sistema SOFC-MTG operando pressurizado .....	110
4.2.2 Avaliação do sistema SOFC-MTG operando a pressão atmosférica .....	118
Capítulo_5.....	123
CONCLUSÕES .....	123
Apêndice A.....	128
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	134

## Índice de Figuras

Figura 1 Relação entre os níveis de eficiência das diferentes tecnologias de geração de eletricidade e as faixas de potência de aplicação. ....	17
Figura 2 Transformação da energia química em elétrica, formas de conversão. ....	18
Figura 3 Comparação entre alternativas de estocagem de combustível baseado em massa e volume. ....	28
Figura 4 Principais formas de produção de hidrogênio. ....	30
Figura 5 Percentagem de hidrogênio em diferentes espécies em função do conteúdo de oxigênio. ....	30
Figura 6 Elementos principais das FC e íons transportados com H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> como reagentes adaptado de Blomen e Mugerwa, 1993. ....	36
Figura 7 Sistema pressurizado MCFC- com turbina a gás recuperativa. ....	40
Figura 8 Principais tipos de configurações das SOFC. ....	41
Figura 9 Comparação tubular HPD SOFCs. ....	44
Figura 10 Comparação de desempenho Tubular versus HPD. ....	45
Figura 11 Interconexão entre SOFC tubulares e fluxos de ar e combustível. ....	47
Figura 12 Estrutura de interconexão entre células simples usada pela Siemens Westinhouse. ....	54
Figura 13 Comparação entre os resultados obtidos por Bessette (1994) e os resultados ao assumir um aumento linear na potência de uma pilha de células (Stack) partindo da potência de uma célula unitária. ....	54
Figura 14 Comportamento da temperatura na área ativa da SOFC plana simulada por Recknagle, et al, 2003. ....	55
Figura 15 Possíveis seções para a representação de uma célula plana em 2D. ....	56
Figura 16 Perfil de temperatura obtido por Iwata, (2000), com o modelo bidimensional, para fluxos concorrentes. ....	57
Figura 17 Resultados obtidos por Bove, et al, (2005) na comparação dos modelos zero-dimensional (esquerda) e unidimensional (direita), relacionado densidade de potência com densidade de corrente e mudando o fluxo de combustível em ambos os casos. ....	58
Figura 18 Esquema utilizado por Campanari, (2000) para simulação do sistema	

integrado SOFC-MTG. ....	59
Figura 19 Dados de eficiência versus potência obtidos por Campanari, (2000) para diferentes temperaturas de operação da SOFC e, conseqüentemente, diferentes velocidades da MTG. ....	60
Figura 20 Sistema utilizado por Costamagna et al, (2000) para a simulação do sistema SOFC-MTG. ....	61
Figura 21 Avaliação do sistema SOFC-MTG proposto por Costamagna para diferentes temperaturas de operação e velocidade da MTG. ....	61
Figura 22 Variação da eficiência da SOFC com a pressão.....	64
Figura 23 Esquema simplificado de SOFC tubular desenvolvido pela Siemens Westinghouse.....	66
Figura 24 Princípio de operação da SOFC considerando a oxidação eletroquímica direta do metano .....	68
Figura 25 Esquema da planta de ciclo combinado SOFC-MTG analisada com o modelo simplificado.....	73
Figura 26 Perdas de tensão na FC em função da densidade de corrente. ....	83
Figura 27 Diagrama de blocos do modelo zero-dimensional desenvolvido.....	85
Figura 28 Esquema simplificado do sistema SOFC-MTG atmosférico.....	88
Figura 29 Esquema simplificado do sistema pressurizado SOFC-MTG.....	88
Figura 30 Sistema integrado SOFC-MTG atmosférico.....	89
Figura 31 Sistema SOFC - MTG pressurizado.....	90
Figura 32 Concentração do combustível ao longo da célula (modelo detalhado). ....	93
Figura 33 Distribuição da temperatura ao longo da célula (modelo detalhado). ....	94
Figura 34 Densidade de corrente nos diferentes pontos da célula (modelo detalhado). ....	94
Figura 35 Característica de operação tensão e densidade de potência contra $i$ .....	96
Figura 36 Área total da SOFC versus potência gerada por uma célula simples.. ....	96
Figura 37 Eficiência versus densidade de potência. ....	97
Figura 38(a) SOFC gerando 200 kW sem MTG acoplada.. ....	98
Figura 39 Relação de variação da potência SOFC versus MTG.....	99
Figura 40 Variação da eficiência da SOFC e da planta SOFC-MTG em função da utilização do combustível .....	101
Figura 41 Eficiência da planta versus utilização do combustível com o ciclo SOFC-MTG. ....	101

Figura 42	Voltagem da SOFC para um fator de utilização do combustível de 0,85 a diferentes temperaturas de operação.....	104
Figura 43	Potência gerada pela SOFC a diferentes temperaturas de operação e diferentes densidades de corrente. ....	104
Figura 44	Mapa de operação da SOFC em cargas variáveis para diferentes temperaturas de operação. ....	105
Figura 45	Comportamento da tensão e potência da SOFC operando a uma pressão de três bar. ....	106
Figura 46	Comportamento das diferentes perdas ou irreversibilidades numa SOFC operando a 800 °C e uma densidade de corrente de 2 A/cm <sup>2</sup> . ....	107
Figura 47	Perdas por ativação e ôhmicas em função da temperatura de operação. ...	108
Figura 48	Influencia das perdas ôhmicas, por ativação e concentração sobre a tensão de operação da SOFC em função da temperatura.....	108
Figura 49	Influencia da temperatura de operação na eficiência da SOFC. ....	109
Figura 50	Aumento da densidade de potência da célula é redução do consumo de combustível com a temperatura de operação. ....	109
Figura 51	Eficiências da MTG e da planta híbrida SOFC-MTG em relação a potência adimensional produzida. ....	111
Figura 52	Comportamento do fluxo do combustível e da potência da SOFC em função da variação de carga, numa temperatura de operação de 900 °C. ....	113
Figura 53	Potência e eficiência da MTG em função do fluxo de combustível expelido do anodo da SOFC a uma temperatura de 900°C.. ....	115
Figura 54	Combustível e ar disponível na saída da SOFC em função do fator de utilização do combustível. ....	115
Figura 55	Influência do fator de utilização do combustível na eficiência do sistema SOFC-MTG pressurizado.....	116
Figura 56	Potência adimensional versus eficiência da planta hibrida SOFC-MTG operando a pressão atmosférica. ....	119
Figura 57	Influencia do fluxo de ar na eficiência e na temperatura de entrada da SOFC, operando a 950°C. ....	120
Figura 58	Relação das rpm e relação de pressão da MGT com a eficiência dos sistema SOFC-MTG atmosférico.....	120
Figura 59	Diagrama de Sankey do sistema atmosférico. ....	121

Figura 60 Diagrama de Sankey do sistema SOFC-MTG pressurizado.....	121
Figura 61 SOFC de 5 kW dos laboratórios do NEST-UNIFEI. ....	128
Figura 62 Sistema de fornecimento de combustível e NHMix. ....	130
Figura 63 Esquema de fornecimento da mistura N <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> . ....	130
Figura 64 Instalação para fornecimento de NHMix. ....	131
Figura 65 Sistema de fornecimento de ar. ....	132

## Índice de tabelas

Tabela 1 Emissões das principais tecnologias de geração de eletricidade (Weston, 2002).....	17
Tabela 2 Poder calorífico, trabalho máximo obtenível e eficiência ideal da combustão para alguns combustíveis a 298 K e 1 bar de pressão (Bejan, 1988; Wark, 1995).....	18
Tabela 3 Energia livre de gibbs para a oxidação do H <sub>2</sub> a diferentes temperaturas (Larmine, Dicks, 2002). ....	21
Tabela 4 Tensão ideal em função da temperatura da célula (EG&G Services, 2000). ..	24
Tabela 5 Comparação do PCS de diferentes combustíveis (Stuve, 2005).....	29
Tabela 6 Fração de energia consumida em relação á energia contida no hidrogênio produzido, em diferentes estágios de um sistema energético baseado no hidrogênio (PCS) (Bossel, 2004). ....	31
Tabela 7 Composição típica do gás produzido a partir das três técnicas de reforma de combustível, nos três casos usando metanol como combustível (Hoogers, 2003). ....	35
Tabela 8 Características principais das FCs. ....	35
Tabela 9 Característica das FC de media e alta temperatura (Pehnt e Ramesohl, 2004). ....	36
Tabela 10 Efeito de algumas espécies gasosas na operação das FCs (adaptado de Dayton, 2001).....	37
Tabela 11 Reações eletroquímicas nas células a combustível de alta temperatura usando H <sub>2</sub> como combustível (EG&G Services, 2000).....	39
Tabela 12 Principais empresas com projetos de fabricação e demonstração de SOFC. ....	49
Tabela 13 Parâmetros de operação e custos de algumas microturbinas a gás (Williams,	

et al, 2001). .....	50
Tabela 14 Dados obtidos em testes de laboratório da microturbina a gás Capstone de 30 kW operado em cargas variáveis. ....	86
Tabela 15 Comparação dos resultados modelo simplificado versus modelo detalhado.	92
Tabela 16 Parâmetros da SOFC mudando a tensão de operação, utilizando o modelo simplificado para um conjunto de células. ....	96
Tabela 17 Dados da SOFC selecionada acoplada à MTG.....	100
Tabela 18 Dados resultantes da operação com diferentes fatores de utilização do combustível na SOFC. ....	100
Tabela 19 Comparação entre parâmetros de operação de uma SOFC pressurizada e operando a pressão atmosférica. ....	107
Tabela 20 Parâmetros de operação da SOFC só, quando acoplada com a MTG numa pressão de operação de 3 bar.....	112
Tabela 21 Parâmetros de operação da MTG operando em ciclo combinado com a SOFC numa temperatura de 900°C. ....	114
Tabela 22 Parâmetros de operação da SOFC pressurizada a 3 bar e 900°C.....	117
Tabela 23 Comparação dos sistemas SOFC-MTG pressurizado e atmosférico. ....	122
Tabela 24 Principais características do sistema SOFC alpha de 5 kW.....	129

## Simbologia

$V_0^0$  : tensão irreversível

$\Pi_i$  : Multiplicação de reagentes e produtos

$P_1$  : Pressão de operação

$P^0$  : Pressão de referencia

$Rg$  : Constante universal do gás 8,314 kJ/mol K

$\Delta H_k$ : entalpia de cada reação

$\Delta G_{(T,P^0)}$  : Energia livre de Gibbs da reação que acontece na FC à  $P^0$  e  $T$

$T$  : Temperatura de operação

$v_i$  : Coeficientes estequiométricos das espécies na reação

$\Delta G$  energia livre de Gibbs da reação de Shift na temperatura de operação.

A, B: Constantes de resistividade iônica e eletrônica do material da SOFC, ohm/cm<sup>2</sup>

A: Área da célula, (cm<sup>2</sup>)

AFC: Célula a combustível alcalina

D: Coeficiente de difusão

$D_{eff}$ : coeficiente de difusão

Exed: composição molar excedente na reação.

F- Constante de Faraday 96485 (coulomb/mol)

I ou j: densidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>)

I: corrente de operação da SOFC

$i^0$  é a densidade de corrente global, na qual opera a célula

$i_L$ : Corrente limite (A/cm<sup>2</sup>)



$K_p$  constante de equilíbrio da reação de Shift.  
 $l$ : espessura do suporte da célula (cm)  
 $l$ : espessura do suporte da célula.  
 MCFC: célula a combustível de carbonato fundido  
 $n$ - número de elétrons liberados na reação eletroquímica  
 $n$ : número de elétrons envolvidos  
 $n_{com}$ : vazão de combustível (mol/s)  
 $N_{H_2}$ - Número de mols de hidrogênio oxidados (mol/s)  
 $n_{prod}$  : fluxo molar de produtos.  
 $n_{reag}$  fluxo molar de reagentes  
 $P$ : pressão parcial de cada espécie (bar)  
 $P^0$ : pressão de operação (bar)  
 PAFC: célula a combustível de ácido fosfórico  
 PEMFC: célula a combustível de membrana polimérica  
 $R$  é a resistência em cada unidade de área analisada.  
 $R^0$  é a resistência ôhmica da célula que depende da energia de ativação na temperatura de operação, para um elétron vol é de 100 kJ/mol.  
 $R_k$ : taxa da reação  
 $R_{pol}$ : Perdas por polarização (V)  
 SOFC: célula a combustível de Óxido sólido.  
 $T_{comb}$ ,  $T_{ar}$ : Temperatura de entrada dos gases: combustível e ar;  
 $V^0$  tensão de operação da célula.  
 $U_f$ : Fator de utilização combustível,  
 $U_r$ : Fator de utilização no reformador,  
 $V$  tensão resultante calculada  
 $V$ : voltagem real da célula  
 $V_0$  tensão inicial  
 $V_0, E_{OC(T_1, P_1)}$  : Tensão em circuito aberto.  
 $\eta_{cell}$ : eficiência da SOFC

## Motivação

A célula a combustível (FC) vem sendo reconhecida como uma das tecnologias de geração de eletricidade com potencial para ajudar a resolver os problemas fundamentais que se vislumbram no setor energético mundial. Estes problemas vem sendo abordados por um grande número de autores exemplo: Ackermann,1999; Begovic 2001; WADE, 2002. A contribuição das FCs na solução destes problemas pode ser resumida como segue:

- **Déficit energético:** Pela modularidade e facilidade de adequação a diferentes cenários de consumo assim como pela possibilidade de serem construídas numa ampla faixa de potências da ordem de poucos watts até vários MWs.

- **O problema do petróleo:** A matriz energética mundial: transporte, indústria e consumo, se baseiam, fundamentalmente, em ciclos térmicos nos quais os combustíveis fósseis são os mais utilizados. Tem sido demonstrado que as descobertas de reservas de petróleo não acompanham o crescimento econômico mundial nem os níveis de consumo. Com o uso em grande escala das células a combustível, aproveitando sua elevada eficiência, se contribui no uso racional dos combustíveis fósseis. E, paralelamente pela capacidade das FCs de utilizar combustíveis renováveis, podem ajudar na transição para uma matriz energética sustentável.

- **O problema ambiental:** Tanto pela elevada eficiência como pela capacidade de utilizar combustíveis renováveis as células a combustível também podem contribuir na redução de gases de efeito estufa e poluentes em geral. Por não serem baseadas no processo de combustão também poderiam contribuir na redução da poluição sonora que afeta hoje as grandes cidades produto, fundamentalmente, dos meios de transporte.

- **Problemas associados aos sistemas de distribuição:** Por ser uma tecnologia menos poluente, com um nível de ruído muito baixo e modular, FCs, junto a outras tecnologias de geração distribuída, podem ser colocadas perto dos consumidores ajudando significativamente na redução da tarifa de energia paga pelos mesmos. A tarifa de energia elétrica inclui um valor significativo correspondente às perdas pela transmissão e distribuição. Também devido as grandes distancias percorridas pelas linhas de transmissão, estas estão sujeitas às inclemências do tempo e falhas das próprias redes que é um problema de atualidade visto recentemente em varias regiões do Brasil e de países desenvolvidos.

• **Atendimento a novos consumidores:** O aumento do consumo energético em países desenvolvidos se encontra estagnado e, o subsídio para a construção de grandes usinas está sendo substituído por um mercado energético liberalizado e competitivo. Por esta razão cada vez são menos os investimentos em grandes projetos de fornecimento energético, dando passo a tecnologias de menores capacidades e mais eficientes.

Por outro lado a célula a combustível é uma tecnologia em desenvolvimento que requiere de estudo e desenvolvimento. Por todas as razões expostas anteriormente surge a idéia de realizar o presente trabalho.

## Introdução

O seguinte trabalho aborda o tema da modelagem dos processos em células a combustível e sistemas híbridos com microturbinas a gás.

Para este estudo é desenvolvido um modelo matemático adimensional que simula a operação de uma célula a combustível de alta temperatura com eletrólito de oxido sólido (SOFC). Para aproveitar as elevadas temperaturas de operação se analisa a possibilidade de operação em ciclo combinado com uma microturbina a gás.

As microturbinas a gás de ciclo regenerativo se encontram numa faixa de potências entre 30 e 300 kW (Dunn, 2000) e podem atingir eficiências elétricas da ordem dos 30 % (base PCI) com baixas relações de pressão e temperaturas de entrada entre 750 e 900 °C (De Biasi, 1998). As células a combustível de oxido sólido (SOFC) podem alcançar eficiências elétricas na casa dos 50% e vem sendo estudadas para a integração em ciclos com turbinas a gás os quais devem atingir eficiências extremamente elevadas na produção de eletricidade (Harvey, Ritcher, 1994). Plantas de SOFC com diferentes faixas de potência se encontram em fase de teste em todo o mundo e tem mostrado a possibilidade de uso de vários combustíveis, inclusive a biomassa.

A temperatura de exaustão das SOFC na faixa dos 800 – 950 °C é adequada para a utilização em microturbinas a gás. Tem-se demonstrado que este sistema de natureza híbrida, permite a operação da SOFC na pressão de operação da microturbina sem maiores dificuldades (George, 2000). Isto possibilita o acoplamento de microturbinas a gás de ciclo recuperativo com a

SOFC. Neste ciclo, a SOFC pode substituir a câmara de combustão da microturbina e operar com o ar pré-aquecido e comprimido no compressor da microturbina. Isto leva a um aumento da eficiência e potência da SOFC e conseqüentemente da planta.

Existem diferentes conFigurações geométricas para as SOFC: tubular, plana e monolítica, mas, as que se encontram num estagio superior de desenvolvimento, e oferecem maiores vantagens para sua implementação em grande escala, são as de geometria tubular desenvolvidas pela Siemens – Westinghouse.

Vários modelos matemáticos, para simulação de SOFC tem sido desenvolvidos, entre estes: Modelos Zero-dimensionais: Campanari, 2001; Massardo, Lubelli 2000; Costamagna, et al, 2001.

Modelos Uni-dimensionais: Bessette et al. 1995; Taccani 2001; Haynes e Wepfer 2000; Boersma et al. 2000.

Modelos Bi-dimensionais: Costamagna, Honegger 1998; Ahmed et al. 1991; Iwata et al. 2000.

Modelos tridimensionais: Achenbach 1994; Bobe e Ubertini, 2005.

O principal modelo de simulação, elaborado neste trabalho é do tipo zero dimensional. Os modelos deste tipo consultados na literatura se baseiam na conFiguração tubular ou em dados provenientes deste tipo de célula. A principal razão para desenvolver um modelo deste tipo é a necessidade de uma ferramenta relativamente simples e confiável, que permita simular o desempenho da SOFC a diferentes cargas e sua utilização na avaliação da integração com maquinas térmicas em ciclos combinados.

O modelo matemático elaborado oferece a possibilidade de avaliar as condições de operação de uma célula a combustível de oxido sólido com reforma interna numa ampla faixa de potências, podendo-se ajustar a geometria da mesma (plana ou tubular) e operar a diferentes temperaturas e pressões. Também se pode avaliar a operação com diferentes combustíveis a diferentes percentagens de utilização.

## **Capítulo 1**

# **DESENVOLVIMENTO E ESTADO DA ARTE DAS CELULAS A COMBUSTIVEL (FC)**

## **1.1 INTRODUÇÃO**

As células a combustível (FC), de maneira geral, são constituídas por um reator eletroquímico que, devido a seu princípio de funcionamento, 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 a Tabela 1 respectivamente. Fazendo uma abordagem termodinâmica pode-se dizer que as células a combustível estão sujeitas a menos irreversibilidades se comparadas com as tecnologias convencionais de geração de energia a partir de combustíveis fósseis.

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: conversão da energia química do combustível em energia térmica, logo em energia mecânica e posteriormente em energia elétrica, tendo a influencia das irreversibilidades associadas aos

equipamentos necessários para realizar a conversão energética e às limitações próprias dos materiais existentes utilizados em cada etapa do processo (Blomen, Mugerwa, 1993).

A título de exemplo: a temperatura adiabática 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 fluxo 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 forma no ciclo Brayton, Diesel ou Otto é necessário esfriar os gases de combustão antes de entrarem em contato com as partes móveis dos acionadores. Isto representa perdas significativas com relação à Eficiência ideal de Carnot.

Para um sistema que utiliza hidrogênio e oxigênio na combustão, baseado no 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 Tabela 2 e equação 1. Na equação 1 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 não sempre) positivo. Do anterior 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 na 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 teórica de Carnot de 66 %, segundo a equação 2. Por outro lado o processo de transferência de calor também não é um processo reversível e requer de gradientes de temperatura. Em adição, outras perdas como, fricção, etc, limitam a eficiência prática do ciclo Rankine a menos de dois terços da eficiência teórica de Carnot que pode chegar no máximo aos 40 %.

$$W_{\max} = h_{reag(T_a, P_a)} - h_{prod(T_a, P_a)} - T_a \cdot (S_{reag(T_a, P_a)} - S_{prod(T_a, P_a)}) \quad (1)$$

$$\eta_C = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad (2)$$

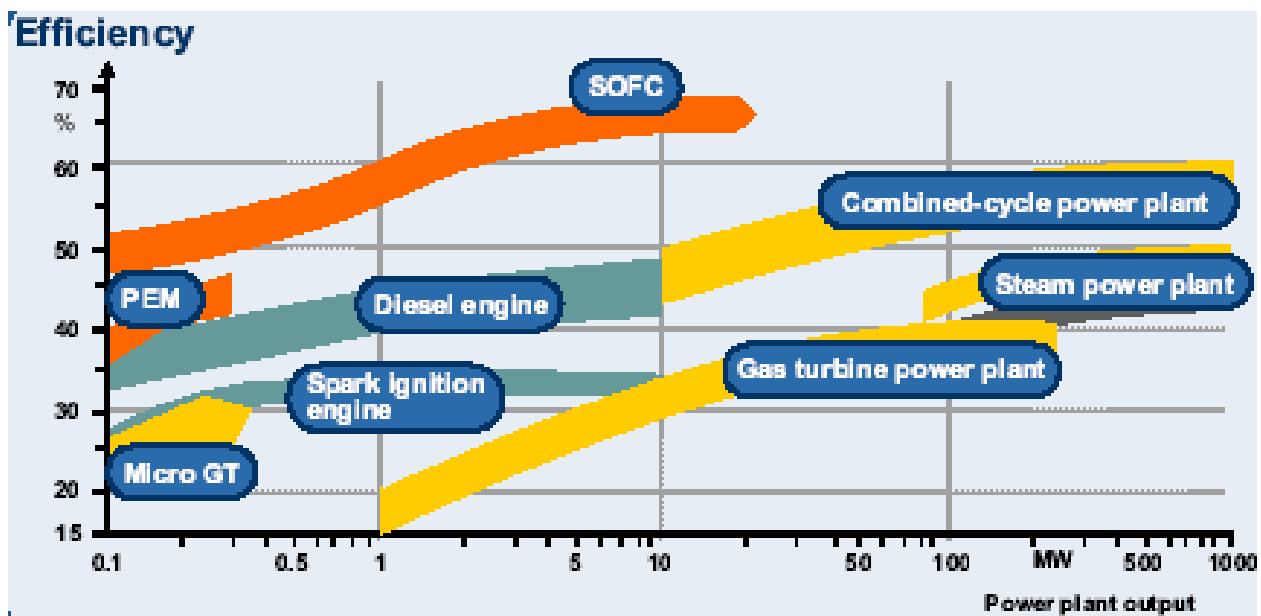


Figura 1 Relação entre os níveis de eficiência das diferentes tecnologias de geração de eletricidade e as faixas de potência de aplicação (HASSMANN, 2000).

Tabela 1 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. Fosseis (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



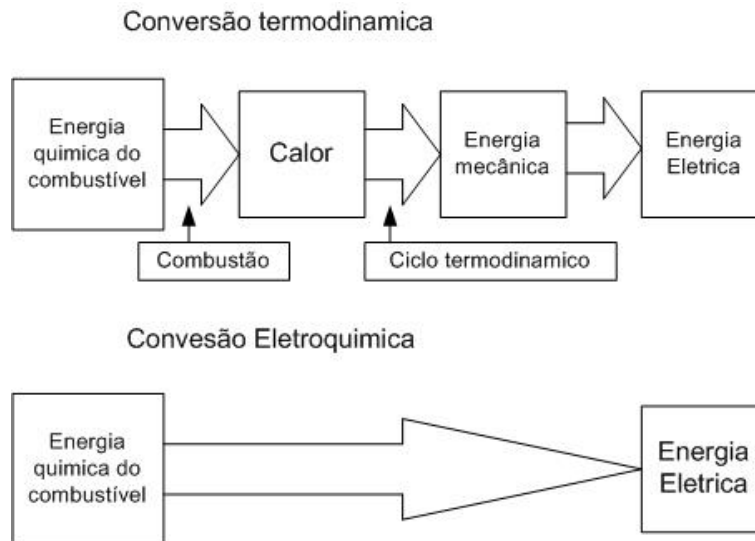


Figura 2 Transformação da energia química em elétrica, formas de conversão.

Tabela 2 Poder calorífico, trabalho máximo obtível 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)	$\eta = W_{\max} / PCS$
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

Igual às máquinas térmicas as células a combustível não conseguem usar todo o trabalho extraível do combustível ( $W_{\max}$ ) ou energia livre de Gibbs, devido a irreversibilidades inevitáveis. Mas, estas perdas são menores se comparadas às máquinas térmicas. Pode-se fazer uma relação análoga entre a potência elétrica possível de gerar por uma célula a combustível e o PCS da oxidação do hidrogênio. Utilizando a ley de Ohm e Faraday a potência elétrica real gerada por uma célula a combustível unitária é:

$$W_{FC} = V \cdot I = \text{Voltagem}_{FC} \cdot n \cdot F \cdot N_{H_2} \quad (3)$$

Onde:

$n$ - número de elétrons liberados na reação

$F$ - Constante de Faraday 96485 (coulomb/mol)

$N_{H_2}$ - Numero de mols de hidrogênio oxidados (mol/s)

Assumindo uma tensão de operação de 0,7 para um consumo de 1 mol de  $H_2$ , a eficiência de uma célula a combustível operando a 1173 K seria:

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

De onde resulta um valor de eficiência real de 53 %. Da equação 4 se observa que a potência gerada pela FC depende da tensão produzida na mesma. De forma similar às máquinas térmicas, as FC estão sujeitas a irreversibilidades, mas, estas se produzem no 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. A magnitude destas irreversibilidades é menor nas FCs e isto as torna mais eficientes.

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

$$E_{OC(T_1, P_1)} = \frac{-\Delta G_{(T, P^0)}}{n \cdot F} - \frac{Rg \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left[ \frac{\Pi_{Pr\ oduto}}{\Pi_{Re\ agente}} \cdot \left( \frac{P_1}{P^0} \right)^{v_i} \right] \quad (5)$$

Onde:

$E_{OC(T_1, P_1)}$  : Tensão em circuito aberto

$\Delta G_{(T, P^0)}$  : Energia livre de Gibbs da reação que acontece na FC à  $P^0$  e  $T$

$Rg$  : Constante do gás 8,314 kJ/mol K

$T$  : Temperatura de operação

$\Pi_i$  : Multiplicação de reagentes e produtos

$P_1$  : Pressão de operação

$P^0$  : Pressão de referencia

$v_i$  : Coeficientes estequiométricos das espécies na reação

O termo  $\frac{\Delta G_{(T,P^0)}}{n \cdot F}$  representa a tensão, ou potencial ideal, na pressão de referência e temperatura de operação da célula, sendo que esta última tem maior influência. O termo restante à direita, representa o potencial consumido pelos reagentes e produtos devido à reação eletroquímica, e depende da temperatura de operação e da pressão de operação.

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 parasitas provocam várias irreversibilidades que são (Hoogers, 2002):

- 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
- Sobrepotenciais (*overpotentials*) ou perdas por polarização

Na equação 5 pode-se observar que a tensão produzida pela FC e, conseqüentemente, a eficiência da mesma depende, da  $\Delta G$  (que é uma função da temperatura de operação), da concentração de reagentes e produtos e da pressão de operação. Logo, com o aumento da pressão pode-se obter uma maior concentração de reagentes 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  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$  que é a mais comum nas FCs. O sinal negativo é produto à convenção de sinais, significa que se libera energia.

Tabela 3 Energia livre de gibbs para a oxidação do H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (Larminie, Dicks, 2002).

Estado da H <sub>2</sub> O	Temperatura (°C)	ΔG (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

## 1.2 Termodinâmica das FCs

### 1.2.1 Termodinâmica reversível

O trabalho máximo obtenível numa a célula a combustível operando a temperatura e pressão constantes é dado pela variação da energia livre de Gibbs da reação eletroquímica que acontece na célula:

$$W_{el} = \Delta G = n \cdot F \cdot E_{rev} \text{ (J/mol)}$$

Nesta equação n é o número de elétrons liberados na reação, F é a constante de Faraday (96485 Coulomb/mol de elétron) e E<sub>rev</sub> é o potencial reversível da célula em Volts produto da reação considerada.

A energia livre de Gibbs pode ser definida como a energia disponível para realizar

trabalho, sem considerar qualquer trabalho realizado por variações de pressão e volume. Numa célula a combustível o trabalho realizado envolve elétrons se movimentando através de um circuito externo. Qualquer trabalho realizado, pela variação de volume entre a entrada e saída, não é aproveitado pela FC.

A relação entre a  $\Delta G$  e a entalpia da reação é:  $\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta H_{\text{rxn}} - T^* \Delta S_{\text{rxn}}$  onde, como já dito,  $\Delta G_{\text{rxn}}$  é o máximo trabalho extraível da reação,  $\Delta H_{\text{rxn}}$ , o máximo calor extraível e o termo  $T^* \Delta S_{\text{rxn}}$ , o calor produzido.

Utilizando o exemplo da reação típica de uma FC com gases ideais, pode-se expressar  $\Delta H_{\text{rxn}}$  e  $\Delta S_{\text{rxn}}$  em função da temperatura e do calor específico  $c_p(T)$ , conhecendo a  $\Delta G$  da reação pode-se calcular o potencial da mesma.

De modo geral para uma reação com a forma  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  a variação da energia livre de Gibbs pode se expressar pela equação:

$$-\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b}$$

As variáveis entre parêntesis indicam a atividade das espécies químicas envolvidas na reação que, no caso de uma mistura de gases ideais coincide com as pressões parciais.

Substituindo  $\Delta G$  pela sua relação com  $E$  se obtém a equação de Nernst:

$$E_{\text{rev}} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{(A)^a \cdot (B)^b}{(C)^c \cdot (D)^d} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\Pi(\text{atividade reagentes})}{\Pi(\text{atividade produtos})} \text{ (Volt)}$$

Com  $\Delta G^0$  e  $E^0$  constantes e dependentes da temperatura e proporcionais aos valores de  $\Delta G$  e  $E_{\text{rev}}$  em condições Standard.

Para o caso de uma mistura de gases ideais:

$$E_{rev} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\prod (p_{parc.regente})^{v_i}}{\prod (p_{parc.produto})^{v_i}}$$

Onde  $v_i$  indica o coeficiente estequiométrico da reação, e a  $p_{parc.}$  é o cociente da pressão de operação e a percentagem molar de cada espécie dividido pela a pressão de referencia.

A célula a combustível produz energia elétrica em forma de corrente contínua; para um determinado fluxo de reagentes e uma dada corrente da célula a potência extraída e seu rendimento são proporcionais à tensão: por isto o parâmetro mais usado para quantificar a eficiência de uma FC é a tensão.

O rendimento da FC pode-se expressar como segue:

$$\eta = \frac{W_{el}}{PCI} = \frac{\frac{W_{el}}{n \cdot F}}{\frac{PCI}{n \cdot F}} = \frac{E}{E_{PCI}}$$

$\eta$  é diretamente proporcional à tensão da FC. O termo  $E_{PCI}$  é um equivalente elétrico do poder calorífico e pode ser calculado pela relação  $\frac{\Delta H_{rxn}}{n \cdot F}$ .

Ao mudar a temperatura o valor de  $E^0$  (e consequentemente  $E_{rev}$ ) tende a cair, isto se deve a influência sobre a variação da energia de Gibbs, como foi mostrado na tabela 3. Na Tabela 4 se mostra o valor da tensão reversível para os diferentes tipos de FCs nas temperaturas de operação típicas.

Na Tabela 4 pode-se observar a influencia desfavorável da temperatura no rendimento da FC. Isto significa que do ponto de vista da eficiência ideal da FC, as de baixa temperatura são as mais eficientes.

Tabela 4 Tensão ideal em função da temperatura da célula (EG&G Services, 2000).

Temperatura °C	25	80	100	205	650	1100
Tipo de FC	Ideal	PEM	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Tensão ideal	1,18	1,17		1,14	1,03	0,91

Na realidade, uma serie de perdas provocam uma redução da tensão real da célula e levam esta a valores menores do que a tensão ideal. Estas perdas têm uma influencia maior que a contribuição oferecida pelo maior potencial ideal obtido baixas temperaturas.

Utilizando a equação de Nernst também se pode avaliar a influencia da variação da composição de reagentes no potencial teórico da célula. A composição de reagentes na FC varia desde a entrada até a saída. Na medida em que se consome o combustível ao longo da célula, a tensão ideal da mesma tende a cair. Isto implica numa redução significativa da tensão na região de saída da FC. O potencial ideal da célula se equilibra no mínimo potencial obtido, devido a que os eletrodos são superficies isopotenciais e bons condutores de elétrons.

### 1.2.2 Termodinâmica irreversível

A condição de reversibilidade poder-se-ia aplicar só, se o sistema operasse sem carga (circuito aberto). Uma FC com reagentes e produtos, na qual, a velocidade de reação sobre uma superficie apropriada de catalisador fosse suficientemente elevada para prevenir a interferência de qualquer processo eletroquímico oposto (desprezando qualquer reação que possa acontecer com o circuito aberto que possa fechar o circuito entre os eletrodos), se obteria a tensão reversível abordada no item anterior.

Quando se tem um fluxo de corrente diferente de zero aparecem às perdas ôhmicas, por difusão e de tipo cinético. Nesta condição o valor do potencial da célula sempre será inferior ao reversível, ou seja, uma parte da energia livre de Gibbs é convertida em calor,  $T\Delta S$ , de forma irreversível.

A principais irreversibilidades que acontecem nas FCs levam o nome de polarização, estas representam as quedas do potencial ideal da célula e se resumem a seguir:

1. **Polarização ôhmica:** Estas perdas são causadas pela oposição ao fluxo de íons no eletrólito e oposição ao fluxo de elétrons no material dos eletrodos; também se produzem perdas por resistência de contato na interconexão entre células e entre elementos separadores.

A redução destas perdas se consegue reduzindo a espessura dos eletrodos e eletrólito, o melhoramento da condutividade do material do eletrodo e eletrólito e aumentando superfície de contato entre eletrodos, eletrólito e interconexão.

O efeito destas perdas é a redução da tensão proporcionalmente à corrente circulante de acordo com a lei de Ohm ( $\Delta V_{\text{ohm}} = I.R$ ).

2. **Polarização por concentração.** A velocidade de consumo de reagentes nos eletrodos estabelece o gradiente de concentrações nos mesmos. A diminuição de concentração é inversamente proporcional à utilização dos reagentes. Esta diminuição provoca uma queda de tensão ( $\Delta V_{\text{conc}}$ )

Entre os possessos que contribuem para estas perdas se encontra, a difusão lenta da fase gasosa dos reagentes nos poros dos eletrodos e a difusão de reagentes através do eletrólito até a região de tripla fase, onde acontece a reação eletroquímica. Durante a operação da célula há uma queda na concentração de reagentes na região dos eletrodos. A magnitude desta redução depende de quanta corrente esta sendo extraída da célula e de fatores físicos relacionados com a circulação de reagentes e sua reposição segundo são consumidos.

A velocidade de transporte de massa na superfície de um eletrodo pode ser expressa pela lei de Fick:

$$i = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot (C_b - C_s)}{\delta}$$

Onde D é o coeficiente de difusão das espécies reagentes,  $C_b$  é a concentração média,  $C_s$  a concentração superficial e  $\delta$  a espessura da camada de difusão. A corrente limite, que indica a taxa máxima na qual o reagente pode ser fornecido se obtém quando  $C_s = 0$ .



Para garantir um funcionamento eficiente da FC, a concentração de reagentes não pode ser muito baixa, nem ficar muito perto de zero em nenhum dos dois eletrodos da FC, estas condições de operação podem provocar um forte aumento deste tipo de perda.

**3. Polarização por ativação.** A reação eletroquímica acontece no momento em que os reagentes superam uma barreira de ativação, de forma análoga a qualquer reação química. O potencial correspondente ou a polarização consequente,  $\Delta V_{act}$ , podem ser descritos pela equação de Tafel:

$$\Delta V_{act} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln \frac{i}{i_0}$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de carga, é a proporção de energia elétrica utilizada para alterar a taxa da reação eletroquímica;  $i_0$  é a densidade de corrente de intercâmbio, é o valor de densidade de corrente onde a queda de potencial começa a se movimentar para zero.

Resumindo, todas as perdas e sua influencia na tensão real da FC:

$$V_{real} = E_{rev} - \Delta V_{pol} = E_{rev} - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{conc} - \Delta V_{act}$$

Ao todo, o efeito das perdas reduz a tensão da célula e o rendimento da mesma numa tendência crescente e proporcional ao aumento da corrente de operação. Isto significa que as FCs, a diferença das tecnologias convencionais de conversão de energia, aumentam o rendimento quando operando a cargas parciais. O que representa uma grande vantagem em diversas aplicações como no setor automotivo.

## 1.3 Combustíveis para as FCs.

Existe uma grande variedade de combustíveis que podem ser utilizados nas FCs. Alguns destes podem ser utilizados quase diretamente enquanto outros precisam de um processamento prévio.

O principal combustível utilizado pelas FCs é o hidrogênio, isto se deve a sua elevada reatividade eletroquímica em presença de um catalisador e temperatura adequada. Outros combustíveis têm sido testados como o metano e o etanol mas, a taxa de reação com estes combustíveis é muito baixa e conseqüentemente a densidade de corrente e potência obtidas são muito baixas (González, 2000). O hidrogênio é considerado um importante vetor energético já que, apresenta um impacto ambiental muito baixo (a combustão do hidrogênio puro tem como produto residual a água), seu elevado poder calorífico, em base mássica, e sua abundância em fontes renováveis de energia.

A Tabela 5 mostra uma comparação entre o H<sub>2</sub> e outros combustíveis com relação ao poder calorífico. Da Tabela 5 pode-se observar que o H<sub>2</sub> tem o potencial para contribuir na redução de emissões de CO<sub>2</sub>, mas, apresenta grandes dificuldades de armazenamento. A Figura 3 mostra uma comparação entre varias alternativas de estocagem de combustível, inclusive o hidrogênio, com relação à massa e volume que ocupa cada um destes contendo um valor equivalente ao valor energético de 50 litros de gasolina. Na Figura 3 se observa claramente a desvantagem dos combustíveis gasosos ante os líquidos e o hidrogênio como o mais limitado neste sentido.

O H<sub>2</sub> é um gás incolor inodoro e mais leve que o ar. É encontrado na atmosfera em concentrações reduzidas da ordem de  $5 \times 10^{-5}$  % mol/mol (Neves, 2004). O hidrogênio apresenta a mais alta densidade energética em base mássica triplicando a da gasolina. Como o hidrogênio não se encontra em estado puro na natureza é necessário produzi-lo.

O hidrogênio pode ser produzido a partir de uma grande variedade de fontes primarias:

- Combustíveis fósseis: Carvão, óleo, gás natural.
- Fontes alternativas: biomassa, biogás, bio-resíduos.
- Eletrólise da água, usando eletricidade de outras fontes de energia.

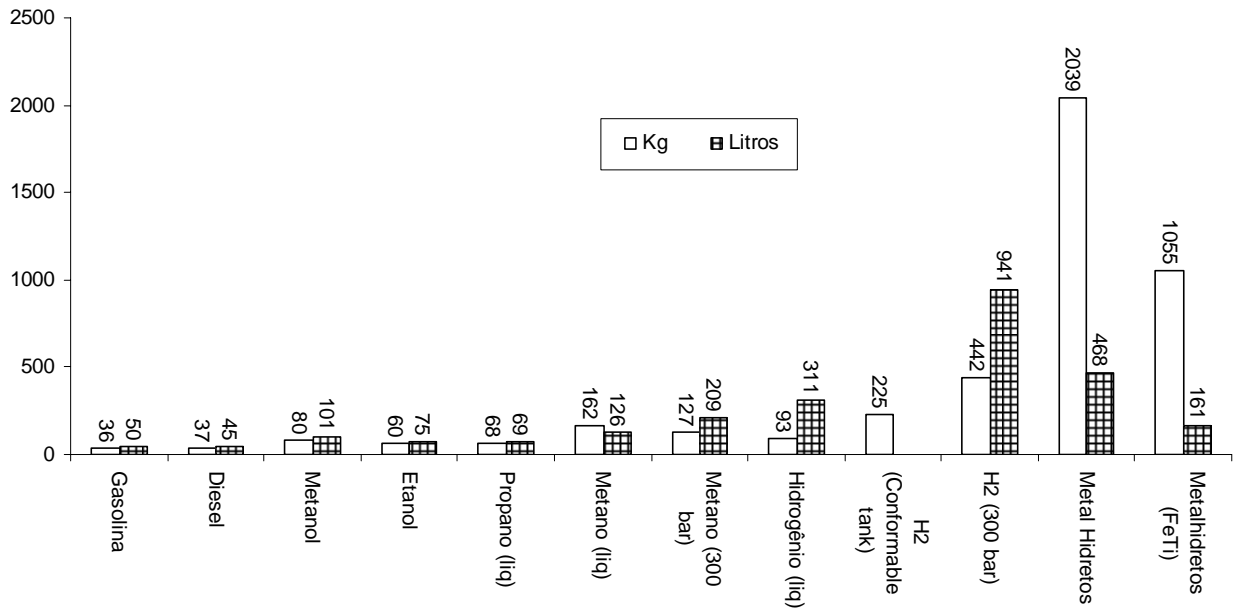


Figura 3 Comparação entre alternativas de estocagem de combustível baseado em massa e volume. A comparação é baseada no PCI de um volume de 50 litros de gasolina equivalente a 1590 MJ (Hoogers, 2002).

A Figura 4 mostra as principais formas de produção de hidrogênio a partir de diferentes fontes primárias de energia, renováveis e fósseis. Não todas as alternativas mostradas na Figura 4 são economicamente viáveis. Para produzir hidrogênio a partir de fontes renováveis é necessária a produção de um gás rico em H<sub>2</sub>, por exemplo, via gaseificação de biomassa, que é um processo complexo e caro e logo é necessário também, remover os contaminantes neste gás (S, F, Cl, silicatos, etc) que, dependendo do tipo de FC a ser utilizada, requer uma pureza maior. Isto impõe barreiras de custo muito elevadas para aplicações a médio prazo. Alguns autores como Peht e Ramesohl, 2004 prevêem a implementação de sistemas de FCs acoplados a biomassa a partir de 2020.

Tabela 5 Comparação do PCS de diferentes combustíveis (Stuve, 2005).

PCS Combustível	Base molar (kJ/mol)	Base mássica MJ/kg	Base volumétrica* kJ/litro	Energia produzida. kJ/mol de CO <sub>2</sub> emitido
H <sub>2</sub>	286	<b>142</b>	1,73	∞
CH <sub>4</sub>	890	55,5	(Gás)0,04/(liq)0,24	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	2814	15,6	24,3	469
Gasolina		46,8	34,1	≈600
kerosene		45,9	37,6	≈600
Carvão		27	21	<600

\* H<sub>2</sub> a 152 bar, CH<sub>4</sub> comprimido em estado gasoso e em estado líquido e Glicose sólida.

A obtenção de hidrogênio a partir da biomassa tem um outro problema, referente à concentração de H<sub>2</sub> (6 % contra 25 % no metano). O conteúdo energético da biomassa também é baixo dada a elevada concentração de oxigênio (aproximadamente 40 %). Ao redor de 50% do H<sub>2</sub> obtido da biomassa é produto da água agregada para a reação de reforma a vapor. A Figura 5 mostra o conteúdo de hidrogênio em diferentes espécies em função do conteúdo de oxigênio.

Algo similar acontece com o hidrogênio produzido a partir de fontes renováveis como solar e eólica. Isto se deve ao fato de que é necessária a produção intermediária e estocagem do hidrogênio, para o seu uso posterior na geração estacionária ou transporte. A conversão de eletricidade proveniente de fontes renováveis em H<sub>2</sub> (através da eletrolise da água) e posteriormente em eletricidade, introduz uma grande quantidade de perdas e custos adicionais com estocagem, transporte, etc. Segundo Bossel, 2004, é muito mais viável consumir a eletricidade diretamente das fontes renováveis. Por exemplo, se fossemos a alimentar uma determinada carga com H<sub>2</sub> (a partir da eletrólise da água) precisaríamos de quatro vezes a potência desta carga para produzir o H<sub>2</sub> requerido. Ou seja, o investimento inicial seria no mínimo quatro vezes maior e, o mesmo acontece com os custos de operação manutenção etc. Além disto teríamos um consumo de energia quatro vezes maior. A Tabela 6 mostra um resumo do consumo de energia nas diferentes etapas de uma economia baseada na produção e utilização de hidrogênio. A tabela 5 tenta explicar que, a produção de hidrogênio, a partir de fontes renováveis sofre grandes limitações devido ao grande consumo de energia necessário para, produzir, transportar e armazenar este.

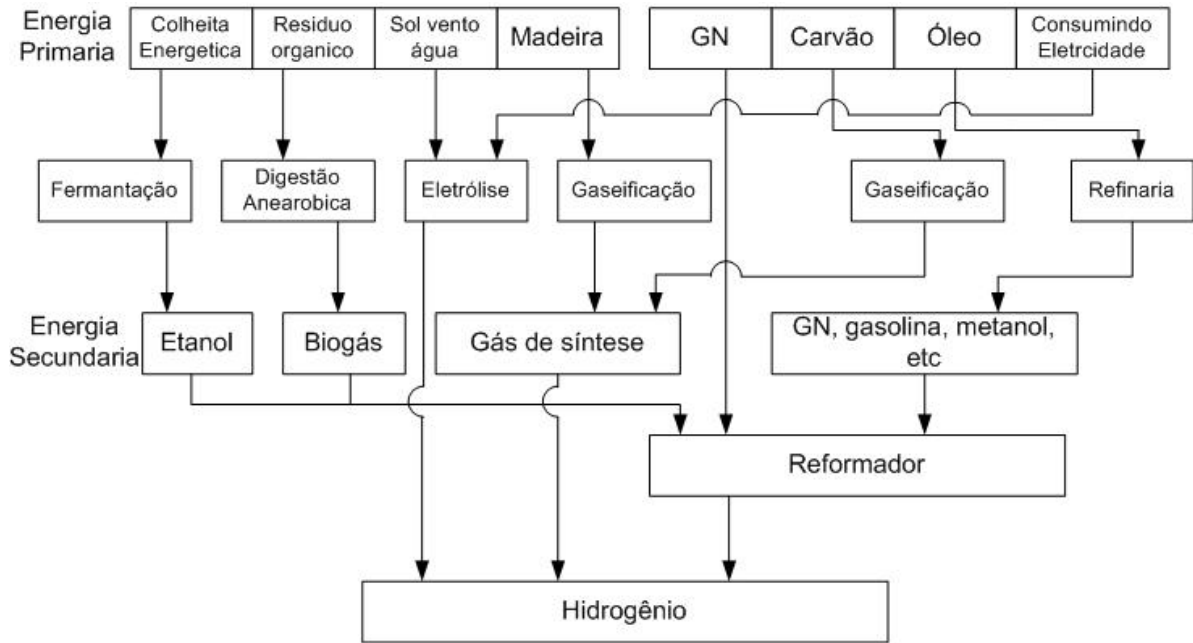


Figura 4 Principais formas de produção de hidrogênio (Blomen, L. J. M. J.; Mugerwa, 1996, Pehnt, Ramesohl, 2004).

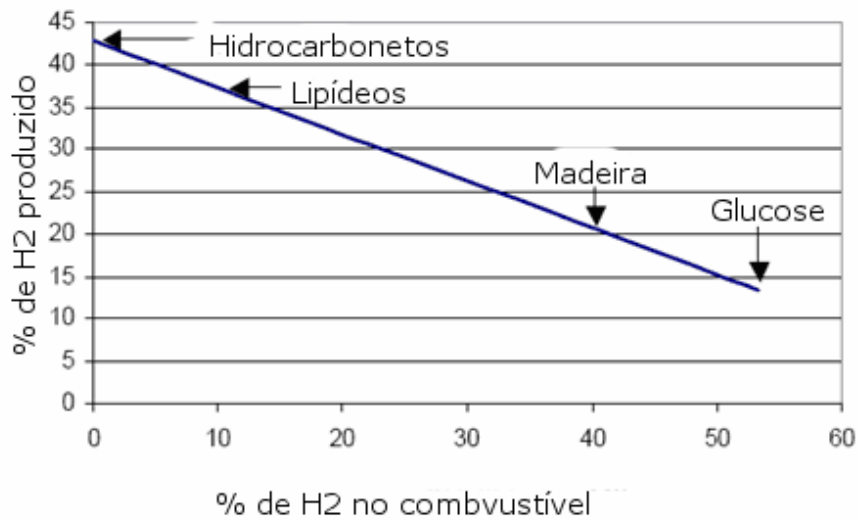


Figura 5 Percentagem de hidrogênio em diferentes espécies em função do conteúdo de oxigênio (Milne, et al, 2001).

Tabela 6 Fração de energia consumida em relação á energia contida no hidrogênio produzido, em diferentes estágios de um sistema energético baseado no hidrogênio (PCS) (Bossel, 2004).

Etapa	Detalhes	% cons. Base PCS	Energia Consumida
Conversão AC/DC	Retificador	5	Elétrica
Eletrólise	Eletrolisador	35	Elétrica
Compressão	200 bar	8	Elétrica
	800 bar	13	Elétrica
Liquefação	Pequenas plantas	50	Elétrica
	Grandes plantas	30	Elétrica
Hidretos químicos	CaH <sub>2</sub> , LiH, etc	60	Elétrica
Transporte rodoviário	200 km a 200 bar	13	Óleo diesel
	200 km, líquido	3	Óleo diesel
Gasodutos	2000 km	20	Hidrogênio
Geração no local	100 bar	50	Elétrica
Transferência	100 para 850 bar	5	Elétrica
Reconversão	Células a combustível	50	Hidrogênio
ConversãoDC/AC	Inversor	5	Elétrica

Pelas razões citadas acima a maior parte do hidrogênio produzido hoje é a partir de combustíveis fósseis. Esta alternativa, se bem que não mostra uma solução do problema da dependência do petróleo, representa uma redução significativa das emissões de poluentes HC, CO<sub>2</sub> e SO<sub>x</sub>. Isto se deve à maior eficiência das FCs e, aos sistemas de limpeza do combustível utilizados.

### 1.3.1.1 Hidrogênio a partir de combustíveis fósseis.

A maior parte da produção industrial de hidrogênio é obtida a partir de combustíveis fósseis principalmente o gás natural. Aproximadamente 50% desta produção usados na hidroformulação do petróleo para produzir combustíveis automotivos. Outro 40% é produzido para reagir com nitrogênio e produzir amônia. O resto é utilizado na indústria siderúrgica, hidrogenação de óleos comestíveis, cromatografia gasosa e uso em laboratórios.

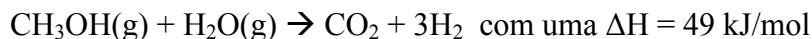
A produção anual de hidrogênio dos Estados Unidos corresponde aproximadamente a dois dias de gasolina consumida. Por outro lado a indústria automobilística, que vem apresentando diferentes modelos de carros movidos a FCs, vem optando pelo sistema de produção de H<sub>2</sub> no

próprio carro, carregando outros combustíveis como metanol e gasolina. O argumento para esta solução, e o conseqüente adiamento da criação de uma infra-estrutura para hidrogênio. O hidrogênio, a partir de combustíveis fósseis, é só uma solução intermediária e requereria de investimentos significativos os quais teriam um retorno incerto, com o eventual esgotamento do petróleo. Este argumento é mantido pelas principais empresas de petróleo do mundo que são relutantes à mudança do sistema atual de utilização dos combustíveis (Hoogers, 2003).

Os principais processos utilizados na produção de H<sub>2</sub> a partir de combustíveis fósseis são:

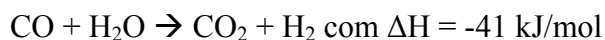
## 1. Reforma a vapor.

A reforma a vapor consiste na reação de um hidrocarboneto em estado gasoso com vapor de água em presença de um catalisador a elevadas temperaturas. Por exemplo, a reforma do metanol pode ser descrita pela seguinte equação:



Nesta reação o metanol e a água são evaporados e reagem num reator catalítico formando dióxido de carbono e hidrogênio. A reforma do metanol é realizada hoje a temperaturas entre 200 e 300°C usando um catalisador de cobre suportado em óxido de Zinco. Um mol de metanol reage formando três moles de H<sub>2</sub> isto indica que um mol extra de H<sub>2</sub> foi originado a partir da água agregada.

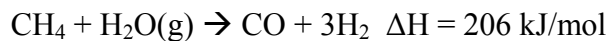
Na realidade a reação anterior é só uma dentre uma variedade de reações que acontecem. A exaustão bruta do reformador consiste de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O dependendo da relação água/combustível utilizada. O CO é convertido em CO<sub>2</sub> e mais H<sub>2</sub> numa reação de shift (ou deslocamento) a elevada temperatura, seguida por um outro estágio de shift a baixa temperatura. A reação de intercambio água gás (shift) tem a seguinte forma:



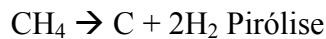
Como o sinal (-) indica, esta reação é exotérmica. Conseqüentemente, dependendo da quantidade de calor gerado a reação pode se deslocar para o lado dos reagentes. Para prever isto

se utiliza um segundo estágio com esfriamento intermediário. O catalisador apropriado para a reação de Shift a elevada temperatura é uma mistura de óxido de ferro e óxido de cromo ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) com temperaturas entre 400 e 550°C. A reação de Shift a baixa temperatura usa um catalisador de cobre em condições similares à reforma do metanol mencionada acima.

A reforma a vapor do metano contido no gás natural é a mais utilizada para produzir a maior parte do  $\text{H}_2$  produzido no mundo. Isto se deve a que é a alternativa mais econômica e eficiente (Yürün, 1995). É também a mais utilizada para produzir  $\text{H}_2$  para FCs. Reformadores de pequenas capacidades tem sido desenvolvidos para FCs de baixas e elevadas temperaturas. A reforma do metano pode ser escrita como segue:

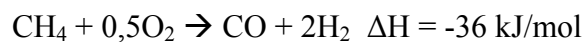


O gás de síntese produzido é também seguido pelas reações de Shift vistas acima. A reforma a vapor do metano usa catalisadores de níquel a temperaturas entre 750 e 1000°C, e se utiliza um excesso de vapor para prevenir a deposição de carbono no catalisador. Esta deposição de carbono se dá pelas reações de pirólise e/ou de Boduard (Larminé, Dicks, 2002):



## 2. Oxidação parcial

A oxidação parcial é usada para hidrocarbonetos pesados (Hoogers, 2003) ou quando há disponibilidade de determinados reagentes como oxigênio puro. Neste caso se usa uma quantidade sob-estequiométrica de oxigênio ou ar. É uma reação extremamente exotérmica pelo que não precisa de fornecimento de calor. Acontece a temperaturas entre 1000 e 1200°C e neste caso não se precisa de catalisador. Para o caso do metano se mostra a continuação:



e ou





Com relação à reforma a vapor não se utiliza água e, conseqüentemente o 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. Neste processo, quando se utiliza ar como oxidante, é necessário adicionar outros equipamentos para remover o N<sub>2</sub> do ar.

### **3. Reforma auto térmica.**

É uma combinação das vantagens dos dois processos anteriores. Idealmente, 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. Este processo em estado estacionário é termo neutro ( $\Delta H = 0$ ) e, o vapor e o oxigênio ou ar podem ser fornecidos junto ao combustível.

Concluindo, pode-se dizer que, 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, já o metano e o GLP requerem temperaturas maiores. Os hidrocarbonetos mais pesados como os usados na indústria automobilística são os mais utilizados na oxidação parcial.

Na Tabela 7 se mostra uma comparação entre os três métodos de produção de H<sub>2</sub>. A reforma a vapor oferece a maior concentração de H<sub>2</sub>. Ao mesmo tempo este sistema é recomendado para a operação em sistemas estacionários (Stuve, 2005) já que a sua resposta dinâmica é lenta (partidas inclusive) e requer dimensões consideráveis.

A oxidação parcial oferece um equipamento mais compacto, partida mais rápida e uma resposta dinâmica mais rápida. Em contrapartida oferece baixas concentrações de H<sub>2</sub> (só produto do combustível).

A reforma auto térmica oferece um equipamento ainda mais compacto e uma resposta dinâmica razoavelmente rápida. Este tipo de reformador é recomendado na indústria automobilística usando hidrocarbonetos mais leves.

Tabela 7 Composição típica do gás produzido a partir das três técnicas de reforma de combustível, nos três casos usando metanol como combustível (Hoogers, 2003).

Composição produto	Reform. Vapor	Ox. Parcial	Autotérmica
H <sub>2</sub>	67	45	55
CO <sub>2</sub>	22	20	22
N <sub>2</sub>	--	22	21
CO	--	--	2

## 1.4 CLASIFICAÇÃO DAS FCs

A Tabela 8 resume algumas das características principais das FCs: Eletrólito, íons transportados e temperatura de operação. Na Figura 6, se observa a direção dos íons transportados para cada tipo de FC, isto define o local onde será produzida e removida a água. Estes íons podem ser positivos ou negativos, o que representa o excesso ou déficit de elétrons (Hirschenhofer, et al, 1998).

Tabela 8 Características principais das FCs.

Nome*	Eletrólito	Íon transportado	Temperatura de operação (°C)
AFC	Alcalino: Solução de KOH (líquido)	OH <sup>-</sup>	70 - 250
PEMFC	Polímero Ácido fluorosulfonato tipo Nafion (sólido)	H <sup>+</sup>	80 - 120
PAFC	Ácido fosfórico H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (líquido)	H <sup>+</sup>	200
MCFC	Carbonato fundido de K ou Na (líquido)	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	600 - 700
SOFC	Óxido metálico sólido, tipicamente Zircônio estabilizado YSZ (sólido)	O <sup>=</sup>	650 - 1000

\*AFC: Célula a combustível alcalina, PEMFC: célula a combustível de membrana polimérica, PAFC: célula a combustível de ácido fosfórico, MCFC: célula a combustível de carbonato fundido e SOFC: célula a combustível de Oxido sólido.

Na Tabela 9 se apresentam mais detalhes das FCs de alta e media temperatura. Destas podem ser utilizados os gases de exaustão em ciclos de cogeração ou ciclos combinados com outras maquinas térmicas.

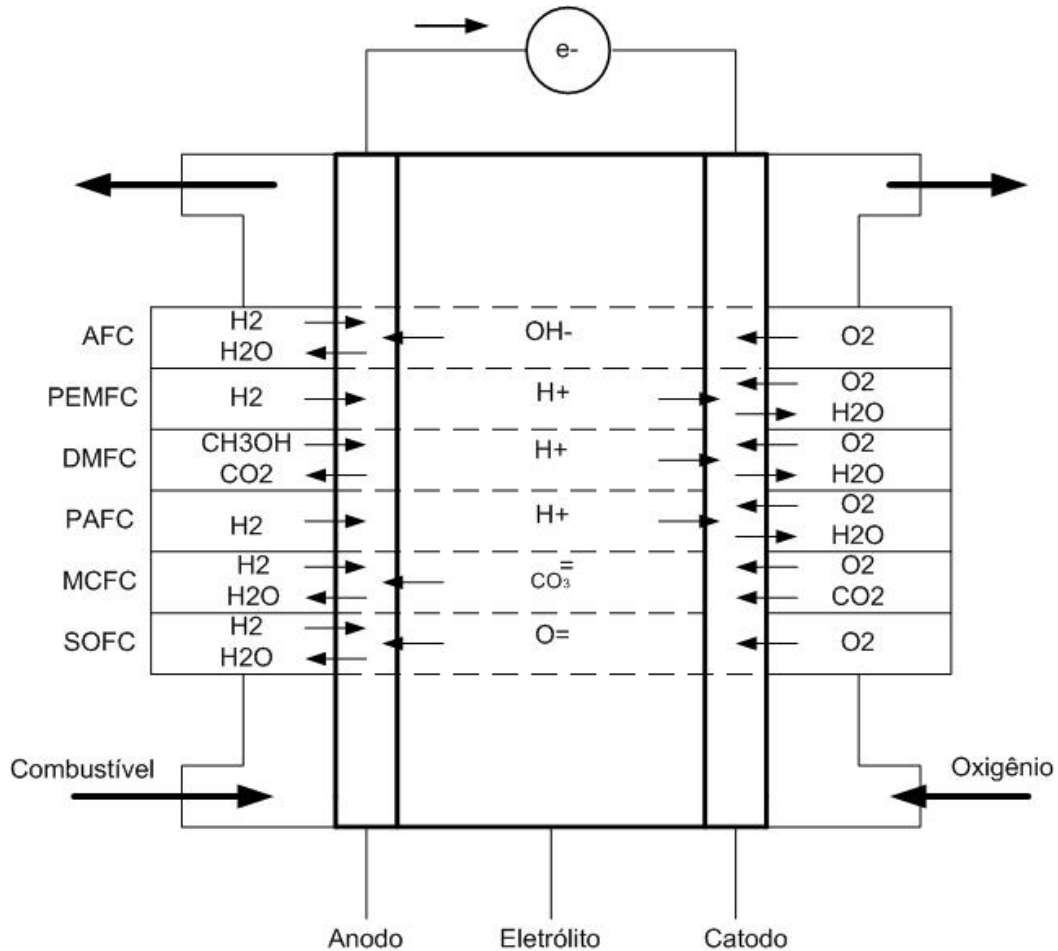


Figura 6 Elementos principais das FC e íons transportados com  $H_2$  e  $O_2$  como reagentes adaptado de Blomen e Mugerwa, 1993.

Tabela 9 Característica das FC de media e alta temperatura (Pehnt e Ramesohl, 2004).

Nome	Maior planta existente	Estado da tecnologia	Custo específico (\$/kW)	Eficiência elétrica (%)	Efic. com cogeração (%)
PAFC	11 MW max	Comercial	3000-5000	40	85
MCFC	1,8 MW max	Desenvolvimento	--	50	75-91
SOFC	100 kW max	Desenvolvimento	10.000-50.0000	50	75-93

As FC são extremamente sensíveis a diferentes espécies contidas nos combustíveis

existentes, pelo que é de suma importância o tratamento do combustível a ser utilizado. A tolerância ante estes componentes varia dependendo do tipo de FC utilizada. A Tabela 10 mostra um resumo do efeito de diferentes componentes nos diferentes tipos de FC.

Das Tabelas 9 e 10 pode-se inferir que as FC que operam a elevadas temperaturas (MCFC e SOFC) são as mais apropriadas para a geração estacionária de eletricidade. Isto se justifica pela tolerância às impurezas do combustível (não precisam de H<sub>2</sub> puro) e fundamentalmente pela possibilidade de aproveitar o calor disponível na exaustão das mesmas. Isto oferece a possibilidade de integração de uma máquina térmica que pode ser uma turbina a gás, um motor Stirling ou até um ciclo a vapor, criando-se um ciclo combinado com o potencial de alcançar eficiências elevadas inclusive em baixas potências.

A tolerância das FCs de alta temperatura às impurezas do combustível oferece uma maior flexibilidade no uso e no tratamento do combustível a ser utilizado. Pode-se utilizar, entre outros, gás de síntese a partir da gaseificação da biomassa, gás de aterros sanitários e gases provenientes de bio-digestão.

A Figura 7 mostra uma comparação entre as SOFC e as MCFC em relação aos reagentes necessários para o funcionamento das mesmas. A Tabela 10 resume as principais reações que podem acontecer nos dois tipos de FC.

Na Figura 7 e Tabela 11 pode-se observar que nos dois tipos de FCs se considera que o H<sub>2</sub> é produzido internamente. Este processo é realizado pela reforma a vapor do combustível (neste caso o metano) na superfície do eletrodo anódico. Para que aconteça a reforma a vapor é necessária uma fonte de vapor de água. No caso das SOFC este vapor pode ser obtido recirculando a exaustão do anodo que tem um conteúdo de água suficiente. Já na MCFC a quantidade de água produzida no anodo é insuficiente e por tanto se requer de uma fonte externa de água para garantir a reforma do combustível; isto aumenta a complexidade da instalação.

Tabela 10 Efeito de algumas espécies gasosas na operação das FCs (adaptado de Dayton,

2001).

Tipo	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
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) <sup>a, b</sup>	Veneno (>10ppm <sup>b</sup> , 1 % no anodo <sup>c</sup> )	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 reformador com HC saturados até 12 % vol <sup>e</sup> . Olefinas: 0,2 % <sup>e</sup> Aromáticos: 0,5 % <sup>e</sup> Cíclicos: 0,5 % <sup>e</sup>	Combustível – similar às MCFC com respeito a HC mais pesados
Enxofre		Veneno->20ppm de H <sub>2</sub> S <sup>c</sup> , >50ppm de H <sub>2</sub> S +COS <sup>c</sup>	Veneno->10ppm de H <sub>2</sub> S no comb., 1ppm SO <sub>2</sub> no oxidante	Veneno >1 ppm H <sub>2</sub> S <sup>c</sup>
Alógenos (HCl)		Veneno >4ppm <sup>d</sup>	Veneno >1ppm <sup>c</sup> > 0,1 ppm	Veneno >1ppm <sup>c</sup>
Metais Alcalinos			Perdas no eletrólito se >1-10 ppm <sup>f</sup>	

aLedjeff, et al. (2000), bKordesch Simader (1996), cEG&G Services (2000), dSpeigel, et al. (1999), eBossart, et al. (1990), fLobachyov, Richter (1998)

Por outro lado a MCFC requer CO<sub>2</sub> para garantir a reação catódica e logicamente uma fonte de CO<sub>2</sub> também é necessária. Inicialmente o CO<sub>2</sub> pode ser extraído da exaustão do anodo, mas este está misturado com outras espécies, o que faz necessário um outro sistema para separar o CO<sub>2</sub>. Além disto, a operação pressurizada das MCFC em ciclo combinado requer turbinas a gás com relações de pressão elevadas, que só podem ser atingidas por turbinas a gás de potências acima de 1MW, na Figura 7 pode-se observar o esquema de um sistema híbrido MCFC e turbina a gás e seus principais parâmetros de operação. Ainda assim as eficiências obtidas seriam menores das que podem ser conseguidas com sistemas que utilizam SOFC (Campanari, Macchi,

2001); (Basurto, et al, 2001).

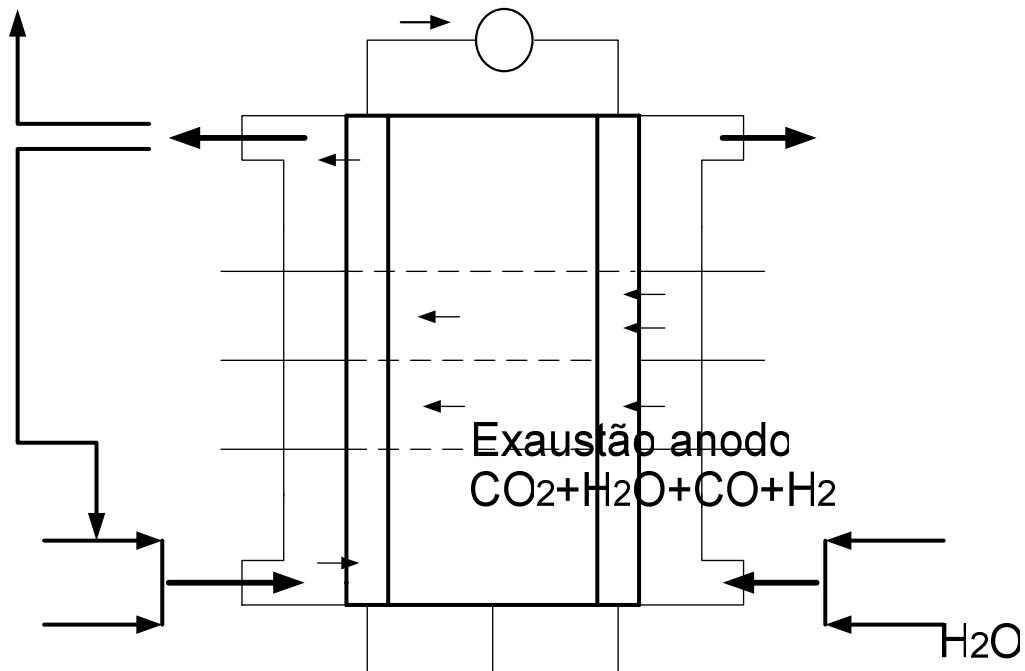


Figura 7 Comparação das condições de operação entre as SOFC e as MCFC.

Tabela 11 Reações eletroquímicas nas células a combustível de alta temperatura usando H<sub>2</sub> como combustível (EG&G Services, 2000).

**Recirculação**

Tipo de FC	Anodo	Catodo
MCFC	$H_2 + CO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^-$
SOFC	$H_2 + O_2^- \rightarrow H_2O + 2e^-$	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

As SOFC se encontram numa posição vantajosa com relação aos outros tipos de FCs, mais ainda hoje, onde o uso racional dos combustíveis fósseis é imperativo. Pelas razões anteriores, a maioria dos centros de pesquisa e desenvolvimento de células a combustível dão preferência aos estudos teóricos utilizando células a combustível de óxido sólido e sistemas em ciclo combinado com turbinas a gás. A implementação de ciclos híbridos SOFC-MTG, aproveitando a sinergia entre ambas as tecnologias oferece a possibilidade de atingir eficiências acima dos 70 % (Chan, 2002)

Anodo

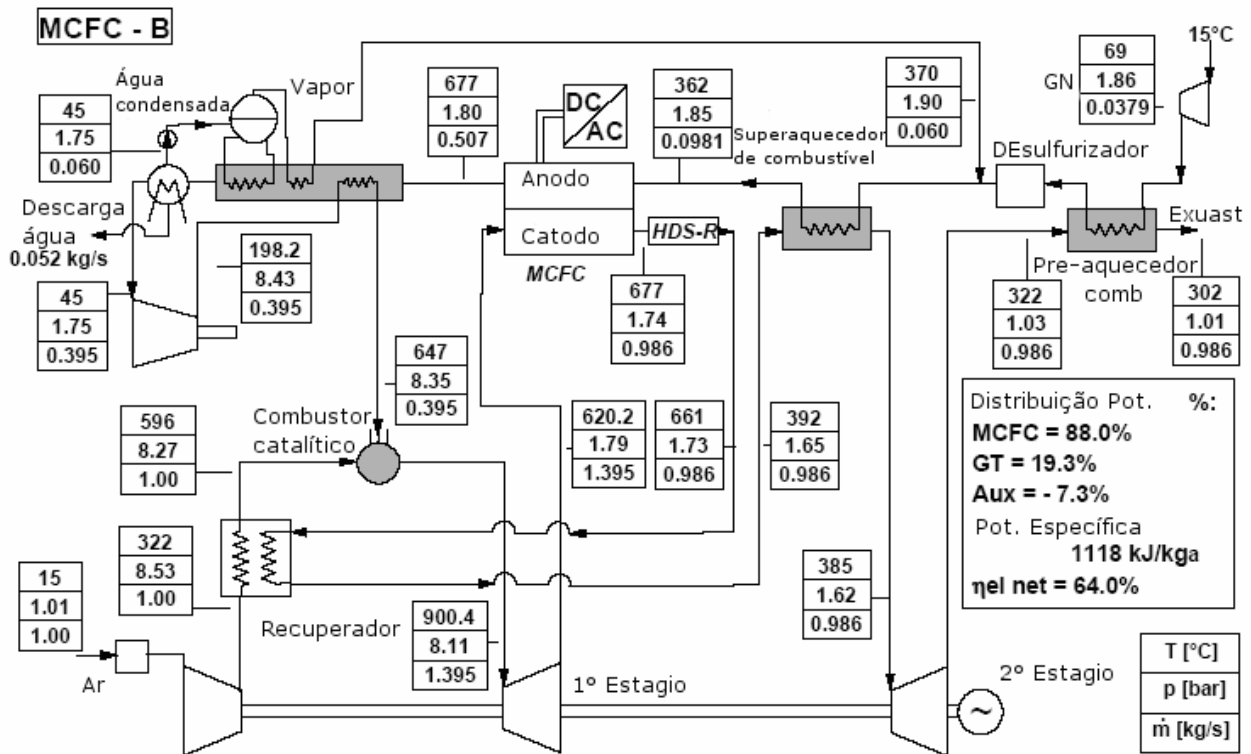


Figura 7 Sistema pressurizado MCFC- com turbina a gás recuperativa (Campanari, Macchi, 2001).

## 1.5 ESTADO DA ARTE DAS TECNOLOGIAS DE SOFC E MICROTURBINAS A GÁS (MTG)

As SOFC são reconhecidas como promissoras para o mercado de geração estacionária. Seu eletrólito sólido (resistente à corrosão) oferece maior facilidade de manejo 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 eletródicas e permite a reforma do combustível (ex.: hidrocarbonetos ou gás natural) no próprio corpo da célula. Conseqüentemente os sistemas energéticos baseados em células combustíveis cerâmicas (SOFC), são operacionalmente mais simples e mais eficientes que os outros 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 sua performance (Wendt et al, 2000; EG&G 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 deste tipo de célula 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, tubular e plana, como se mostra na Figura 8. As células tubulares são desenvolvidas pela Siemens Westinghouse desde o ano 1950 (Singhal, Kendall, 2003). A configuração plana é mais recente encontrando-se num estado mais prematuro de desenvolvimento.

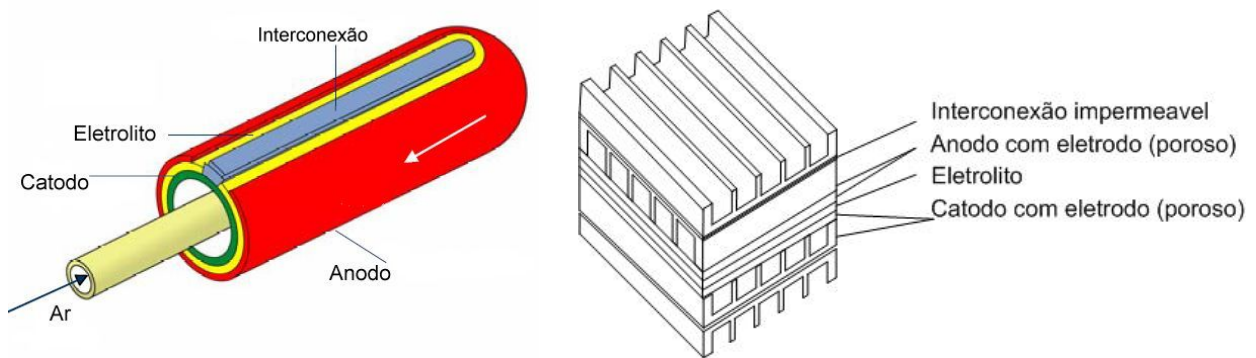


Figura 8 Principais tipos de configurações das SOFC. (EG&G Services, 2000)

### 1.5.1.1 SOFC Plana versus Tubular.

A Siemens Westinghouse tem mais de 50 anos de pesquisa e se encontra num estágio avançado no projeto e desenvolvimento das SOFC de tipo tubular. Existem algumas plantas piloto e demonstração e unidades pré-comerciais. Outras companhias como a Mitsubishi Heavy Industries, e a Toto, 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, porque a 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 ante variações na pressão de operação e ante a 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 com as células tubulares é mais simples o empilhamento de várias células resolvendo a questão da selagem que é um problema na configuração plana.

As células tubulares são mais robustas, podem ter uma configuração mais longa (o comprimento típico é de 150m) e no caso da tecnologia da Siemens Westinghouse, não precisam de selos. Não são fixadas rigidamente, pelo que existe flexibilidade termomecânica no empilhamento.

#### **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.

#### **A configuração plana apresenta uma serie de vantagens com relação à tubular:**

- O caminho percorrido pela corrente é muito menor, o que representa uma menor resistência (ao contrario da estrutura tubular) e conseqüentemente uma maior densidade de potência. Isto faz com que as células planas sejam apropriadas em aplicações onde o espaço é uma limitação, por exemplo transporte (substituindo baterias).
- Podem ser utilizados métodos de fabricação menos custosos.

- Permite a utilização de eletrólitos livres o que garante manutenção e superfícies muito finas de 50 a 150  $\mu\text{m}$ . Isto permite reduzir as perdas ôhmicas.
- A transferência de massa a traves do material é mais eficiente.

#### **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.

#### **Combinação de ambas as conFigurações:**

O Rolls-Royce Strategic Research Centre e a Siemens Westinghouse tem 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.

Na Figura 10 se mostra uma SOFC tubular e a combinação de tubular e plana com o caminho percorrido pela corrente em ambas. Na Figura 10 se mostra uma comparação do desempenho de uma célula tubular e outra que combina ambas as geometrias.

#### **1.5.1.2 Eletrólitos**

Como mostrado nas Figuras do item anterior, 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 fase eletrodo-gás-eletrólito que garante a quebra da molécula de  $\text{H}_2$  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, 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 a passagem 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.

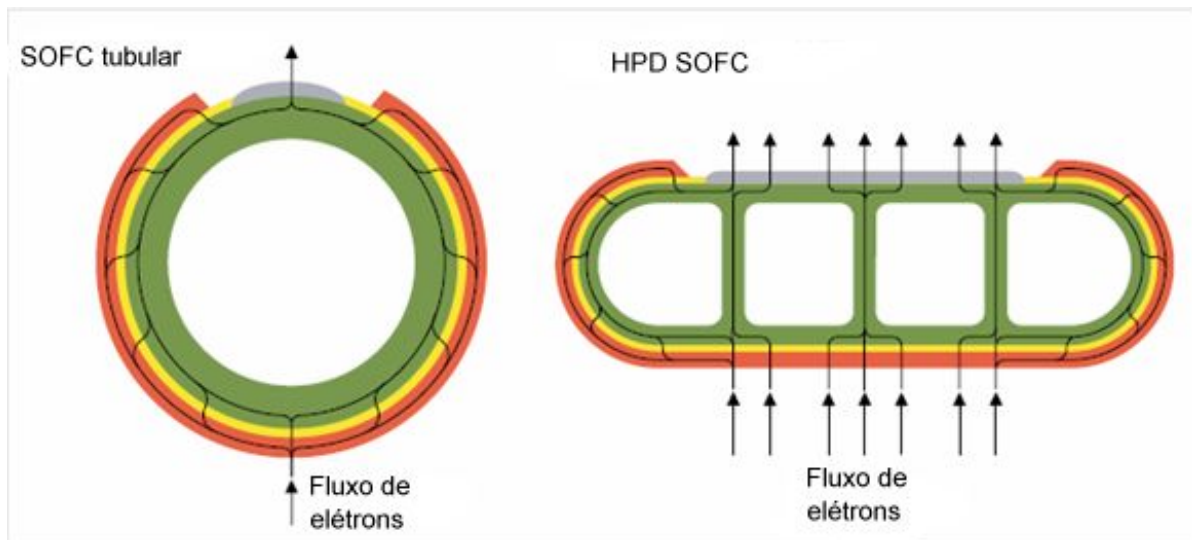


Figura9 Comparação tubular HPD SOFCs (Bessette, et al, 2001).

O material mais utilizado no eletrólito das SOFCs é ítrio (óxido de ítrio  $Y_2O_3$ ) e zircônio estabilizado (óxido de zircônio  $ZrO_2$ ) que recebe o nome YSZ. Como resultado da estabilidade deste material se obtém um número de transferência de íons elevado (Koehler, 2001).

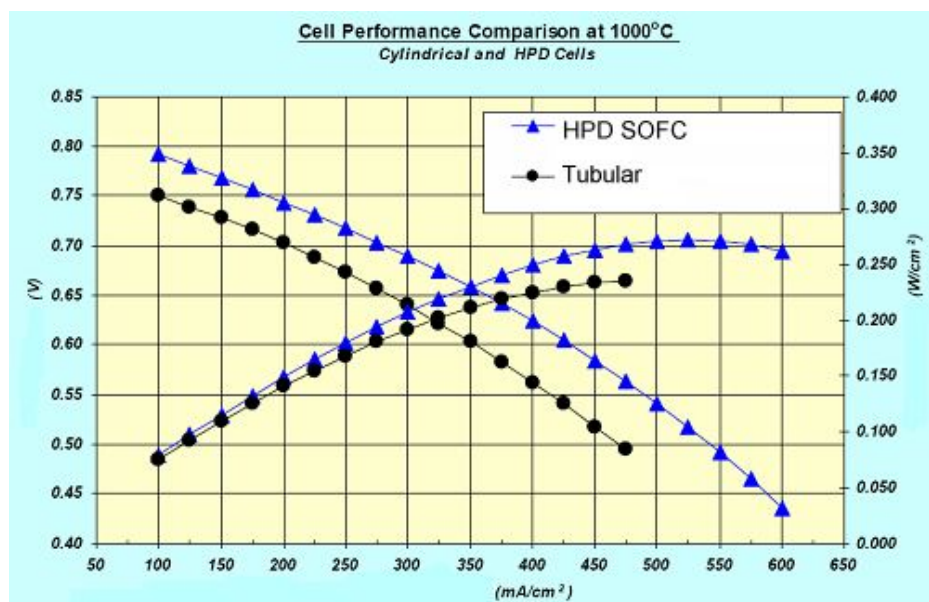


Figura 10 Comparação de desempenho Tubular versus HPD (Vora 2003). No eixo X, densidade de corrente, nos eixos Y tensão e densidade de potência.

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 perto dos 1000°C. Se a FC é 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)

### 1.5.1.3 Catodos.

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 denominada 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 interface suficiente para facilitar a reação eletroquímica, a percentagem de poros do anodo 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 mas, o mais utilizado é manganato de lantânio dopado com estrôncio LSM ( $\text{La}_{0,9}\text{SrMnO}_3$ ) (Wendt et al, 1999) . A espessura deste é maior aproximadamente 2mm.

#### **1.5.1.4 Anodos.**

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 com oxido e Zircônio ( $\text{Ni/ZrO}_2$ ) também chamado de cermet (compostos metal cerâmico). Nessa combinação o componente de Ni é o catalisador da oxidação do  $\text{H}_2$  e da reforma dos hidrocarbonetos presentes no combustível; o zircônio mantém a estrutura porosa do níquel nas elevadas temperaturas de operação, evitando a redução da porosidade do anodo. Além disto o níquel tem um coeficiente de expansão maior que o YSZ. O zircônio 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.

#### **1.5.1.5 Interconexão.**

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, Estrôncio com oxido de cromo). Este material tem quase o mesmo coeficiente de expansão térmica da YSZ, material usado no eletrólito (Singhal, Kendall, 2003). Na Figura 11 se mostra a configuração da interconexão num conjunto de células tubulares.

Outro material muito usado pela Siemens Westinghouse é a base de magnésio dopado com lantânio. Este material é depositado através de um Spry 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<sub>2</sub>.

### 1.5.1.6 Principais fabricantes.

A Tabela 12 mostra um resumo das principais empresas envolvidas na produção pesquisa e desenvolvimento de SOFC e seus principais produtos. Existem vários fabricantes os quais encaminham suas pesquisas numa faixa de potências desde 1kW até aproximadamente 1MW, todos com uma ampla variedade de projetos demonstrativos. A Siemens Westinghouse encontra-se num estagio avançado de desenvolvimento (Williams et al 2001). Com relação aos sistemas híbridos, eles têm fabricado e testado um protótipo de 225 kW com eficiência perto dos 60%. Dito sistema utiliza a mesma SOFC de 100 kW que, operando a uma pressão de aproximadamente 3 bar, consegue elevar a potência gerada e conseqüentemente a eficiência total da planta (Hassmann, 2001).

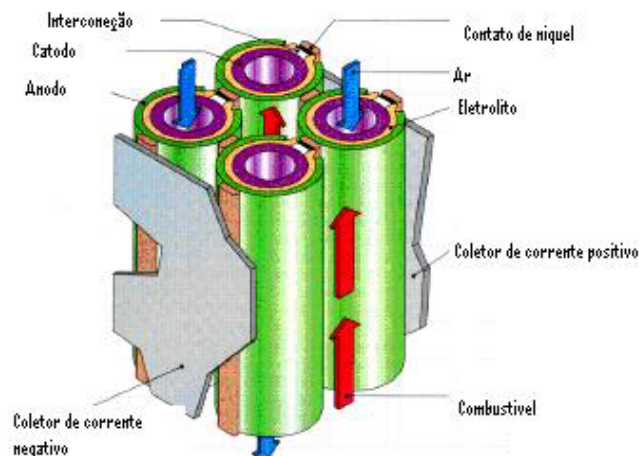


Figura 11 Interconexão entre SOFC tubulares e fluxos de ar e combustível (.Lundberg, et al, 2000)

Outros fabricantes se encontram num estagio avançado de desenvolvimento com sistemas de baixa potência. A Ceramic Fuel Cells já tem em operação um protótipo de 25 kW. A Mitsubishi Heavy Industries (MHI) e Chube Electric Power tem desenvolvido outro protótipo de 25 kW, um módulo de 10 e outro de 100 kW os quais operam pressurizados (PSOFC) e se encontram em fase de testes.

Existem muitas outras empresas na área de desenvolvimento de SOFC mas, de modo geral, não existem produtos disponíveis comercialmente. Alguns protótipos de baixa potência podem ser adquiridos no mercado internacional hoje.

### **1.5.1.7 Microturbinas a gás**

Aproximadamente uma dúzia de empresas se encontram envolvidas no desenvolvimento de microturbinas a gás (Massardo, et al, 2000). Na Tabela 13 se mostra um resumo dos principais fabricantes de microturbinas a gás e algumas características de operação destes sistemas. Pode-se observar que as faixas de potência variam entre 30 e 100 kW as relações de pressão são baixas e a velocidade de rotação muito elevada.

Entre as características principais das microturbinas a gás podem-se mencionar:

- Projeto simples eixo
- Rolamentos a ar
- Pequenas dimensões e elevadas velocidades (45000 a 120000 rpm)
- Velocidade variável
- Necessidade de recuperador
- O próprio gerador é o motor de partida

No mercado já se encontram MTG comerciais porém, com preços elevados e algumas dificuldades de operação devido a, fundamentalmente, o pouco tempo da tecnologia no mercado e à inexperiência na operação da mesma. Por causa de ambas as tecnologias, SOFC e MTG, se encontrarem num estágio de imaturidade comercial e tecnológica, não existem hoje equipamentos disponíveis no mercado, que permitam a integração de ambas num ciclo combinado. Porém, como dito anteriormente, já tem sido realizados testes numa planta híbrida experimental atingindo-se eficiências da ordem dos 60% para uma potência de 220 kW elétricos (Stambler, 2000; Lundberg et al 2000). Os custos de esta planta não se encontram disponíveis na literatura, mas podem-se intuir elevados custos associados principalmente à integração de ambos os sistemas.

Das considerações feitas acima se deduz a utilidade do desenvolvimento de um modelo matemático da SOFC, ponto de partida para a seleção da MTG mais adequada para a operação integrada de ambos os sistemas. Ou partindo de uma determinada turbina a gás calcular qual seria

a SOFC ótima para a integração.

Tabela 12 Principais empresas com projetos de fabricação e demonstração de SOFC.

Fabricante	Potência kW)	Ano demonst.	Tempo em operação.	Eficiência
Allied Signal	0,86	1999	--	--
Alstom	20	2003	--	--
Ceramic Fuel Cell	1,5 5,5 25	1997 1998 2000	6 semanas	--
Global Termoelectric	1 3 10	2000	--	30%(PCI)
MHI/Chube Electric	25	2000		
MHI/Electric Power Development Co.	PSOFC 10 kW(max 21) PSOFC 10 100 kW	1998 2000 2000-2002	7000 h	35% (PCI)
Riso	0,5	1995	2000 h	
Rolls Royce	20	2003		
Siemens Westinghouse	100 com cogeração 220 PSOFC- MGT 320 PSOFC- MGT 1MW PSOFC- MGT	1997 2000 implementação implementação	13400 h	46 % (PCI) 60 % (PCI)
Sulzer Hexis	1	1998-2000	Total acumulativo 23600 h	36 %
Tokyo Gas	1,7	1998		26
TOTO/Kyushu Electric power/Nippon Steel	2,5 1	2000		



Tabela 13 Parâmetros de operação e custos de algumas microturbinas a gás (Williams, et al, 2001).

Marca	Modelo	Potência (kW)	Fluxo entrada kg/s	Relação de compressão	Temperatura exaustão (°C)	RPM	Rolamentos	Fluxo combustível	Custo US\$
Capstone	330 com recup.	30	0,34	3,5	260	96000	Ar	0,0026	28000
Capstone	330 sem recup.	30	0,34	3,5	518	96000	Ar	0,0055	
Capstone	60 recup.	60	0,7	3,5	343	96000	Ar	0,055	48000
Capstone	60 sem recup.	60	0,7	3,5	680	96000	Ar	0,01	
Elliot		35	0,42	3,9	288	116000	Óleo	0,004	
Elliot		45	0,42	4	704	116000	Óleo	0,0087	28750
Elliot		45	0,42	4	288		Óleo	0,0087	38500
IR*		70	--	3	205	70000	Óleo		
Turbec		100	--	4,5	950 (entrada)	70000	Óleo		

\*Ingersoll Rand Power Works. É a turbina utilizada no primeiro sistema híbrido SOFC-MTG. Está formada por uma turbina de ciclo recuperativo com dois eixos num deles o compressor e uma turbina para acionar este e no outro eixo a turbina de potência. Esta turbina foi acoplada a um sistema de SOFC que operando à pressão atmosférica gera 100 kW e em ciclo combinado atinge os 176 kW líquidos. A planta em total (SOFC+MTG) gera 217 kW (Veyo et al, 2000; Stambler, 2000; George, 2000).

## Capítulo 2

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE MODELAGEM DE SOFC E SISTEMAS HÍBRIDOS SOFC-MTG

## 2.1 INTRODUÇÃO

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 se projetar a SOFC. Além de permitir cálculos de desempenho estes modelos também permitem avaliar a temperatura, corrente e distribuição das concentrações de 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. Todo 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 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.

Não 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 que descreva 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 de uma análise multidisciplinar que agrupa reações químicas, condução elétrica, condução iônica, e transferência de calor. Estes processos acontecem simultaneamente. Uma revisão dos principais modelos de SOFC e SOFC – MTG é realizada neste capítulo.

### **2.1.1 Modelos matemáticos de SOFC.**

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.

#### **2.1.1.1 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 seu nome diz é feita uma análise nas três coordenadas e, se tenta representar todos os processos que acontecem dentro da célula, na direção dos canais dos gases, na direção do fluxo de íons e elétrons através do eletrólito e eletrodos e, o comportamento da temperatura e densidade de corrente numa terceira dimensão da célula.

**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: fluxos 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 vários outros desenvolvidos posteriormente.

**Bessette (1994)**, Apresenta um modelo integrado de vários níveis de SOFCs 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 para 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, 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 uma célula isolada 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 12. Na Figura 13 se mostra a diferença obtida entre a escalação linear e a demonstrada no modelo de Bessette.

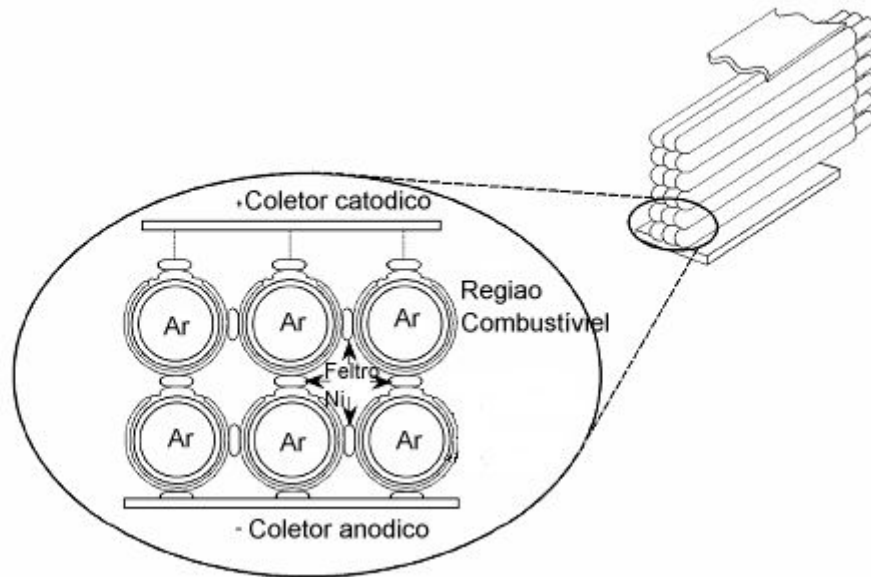


Figura 12 Estrutura de interconexão entre células simples usada pela Siemens Westinhouse (EG&G Services, 2000)

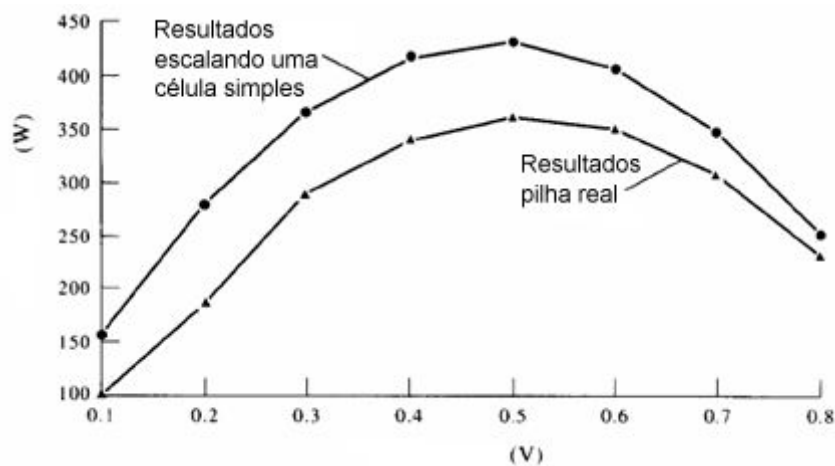


Figura 13 Comparação entre os resultados obtidos por Bessette (1994) e os resultados ao assumir um aumento linear na potência de uma pilha de células (Stack) partindo da potência de uma célula unitária.

**Recknagle, et al, (2003)** mostram uma ferramenta de simulação para pré-dizer os fluxos 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 14 se mostram estes resultados.

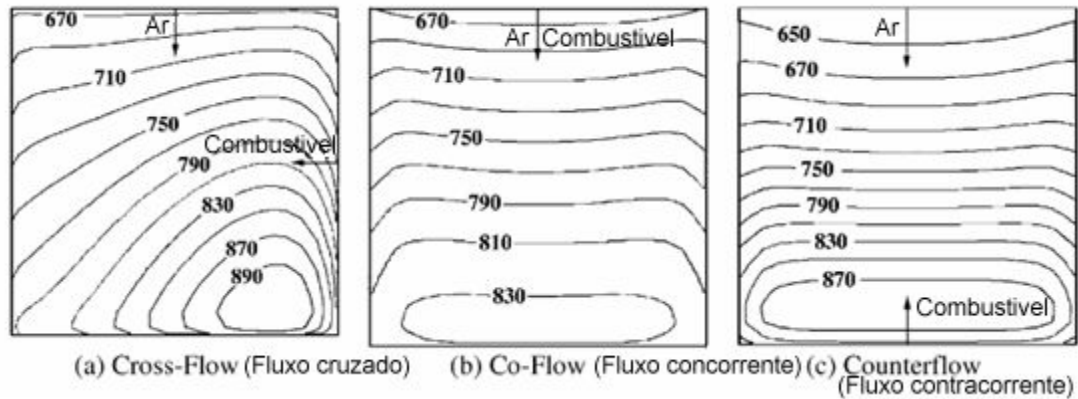


Figura 14 Comportamento da temperatura na área ativa da SOFC plana simulada por Recknagle, et al, 2003.

**Bove e Ubertini, (2005)**, Apresentam um modelo tri-dimensional em função do tempo, considerando todos os fenômenos que acontecem em cada componente da SOFC. Todas as equações são escritas em forma derivadas parciais e desta forma o modelo é independente da geometria da célula. A região de tripla fase 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. Apresentando estes últimos como estudos simplificados do modelo proposto.

### 2.1.1.2 Modelos bidimensionais

Neste caso uma dimensão geométrica é desprezada e uma região de 2D representa a célula toda. Logo, para uma célula tubular só existiria 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 hipóteses o que provoca uma redução nos resultados. Na Figura 15 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.

Uma outra alternativa é selecionar 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 ao longo da dimensão desconsiderada.

Outra possibilidade de representar a célula plana em 2D é selecionado 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).

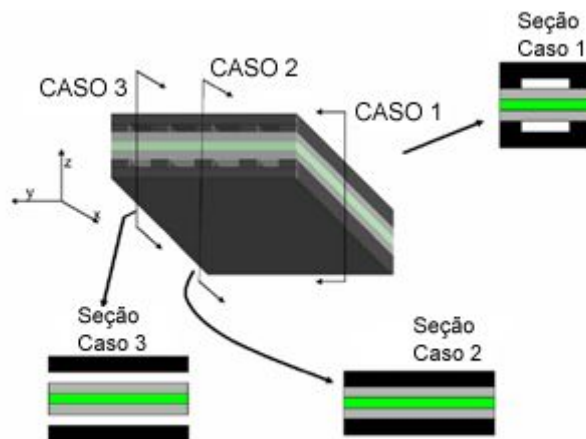


Figura 15 Possíveis seções para a representação de uma célula plana em 2D (Bove, 2005).

**Iwata, et al, (2000)**, apresentam um modelo bidimensional para SOFC planas considerando fluxos contracorrente e concorrentes e um modelo tridimensional para analisar fluxos cruzados. Realizam 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. Entre os resultados obtidos se mostra o incremento de temperatura na direção do fluxo de combustível, no caso de fluxos

concorrentes, Figura 16. 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.

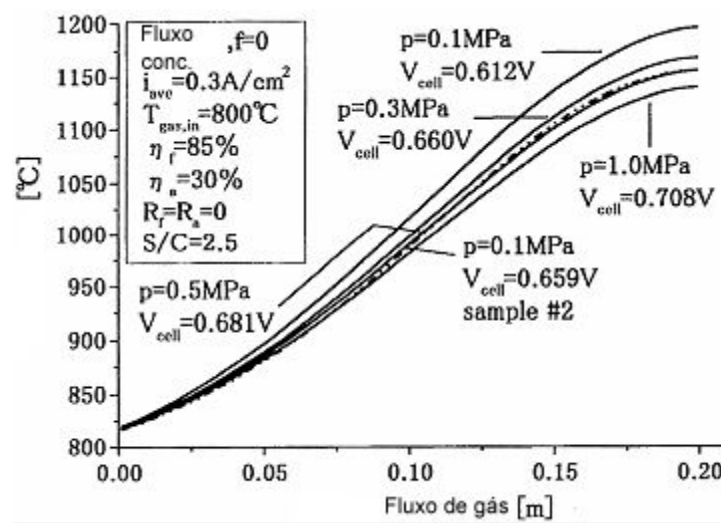


Figura 16 Perfil de temperatura obtido por Iwata, (2000), com o modelo bidimensional, para fluxos concorrentes.

### 2.1.1.3 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. Por tanto, 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 ao longo da célula. Na Figura 17 uma comparação dos resultados obtidos com o modelo zero-dimensional e com o unidimensional.

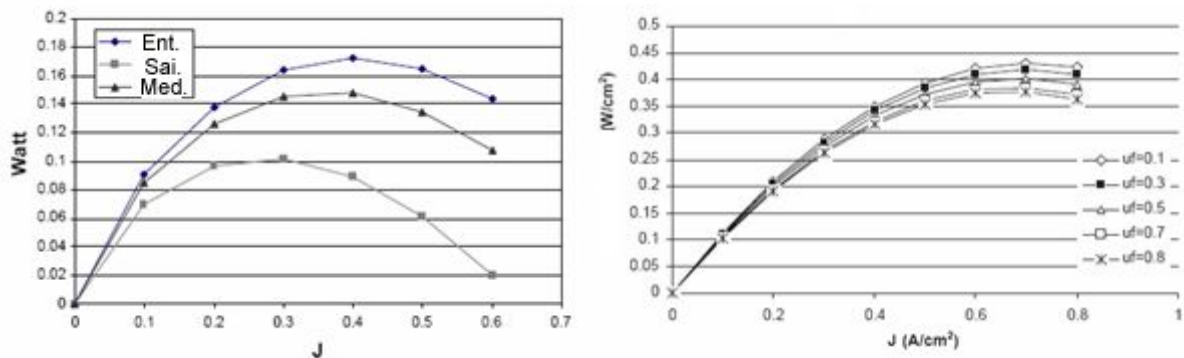


Figura 17 Resultados obtidos por Bove, et al, (2005) na comparação dos modelos zero-dimensional (esquerda) e unidimensional (direita), relacionado densidade de potência com densidade de corrente e mudando o fluxo de combustível em ambos os casos.

#### 2.1.1.4 Modelo zero-dimensionais

Também chamados de modelos de caixa preta são os mais simplificados do ponto de vista de parâmetros internos da SOFC. Geralmente se reduz 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 várias 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 desprezível (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 propriamente dita 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 análise numérica de sistemas energéticos baseados em células a combustível como sistemas híbridos SOFC-MTG, e configurações para cogeração. 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, 2000 mostra um modelo baseado em dados experimentais onde se tem uma SOFC com recirculação anódica e reforma interna acoplada a uma microturbina a gás. Neste trabalho se investiga o potencial termodinâmico da integração de ambas tecnologias, com o objetivo de sugerir as vantagens destas plantas, capazes de obter elevadas eficiências ainda com baixas potências. O esquema utilizado por este autor se mostra na Figura 18 e na Figura 19 se mostra o esquema de desempenho obtido.

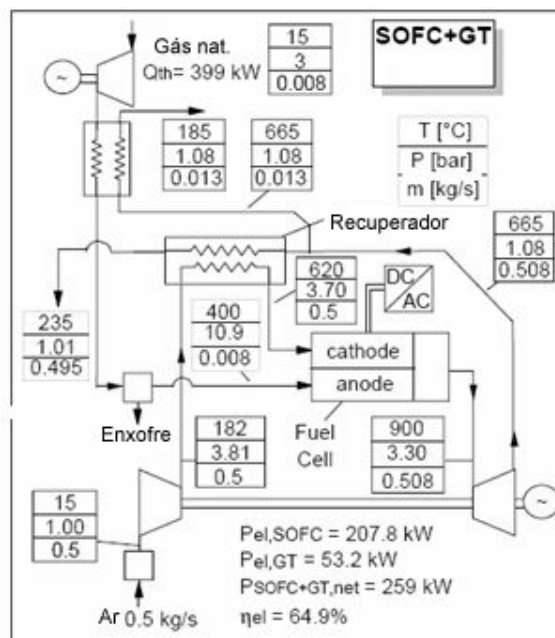


Figura 18 Esquema utilizado por Campanari, (2000) para simulação do sistema integrado SOFC-MTG.

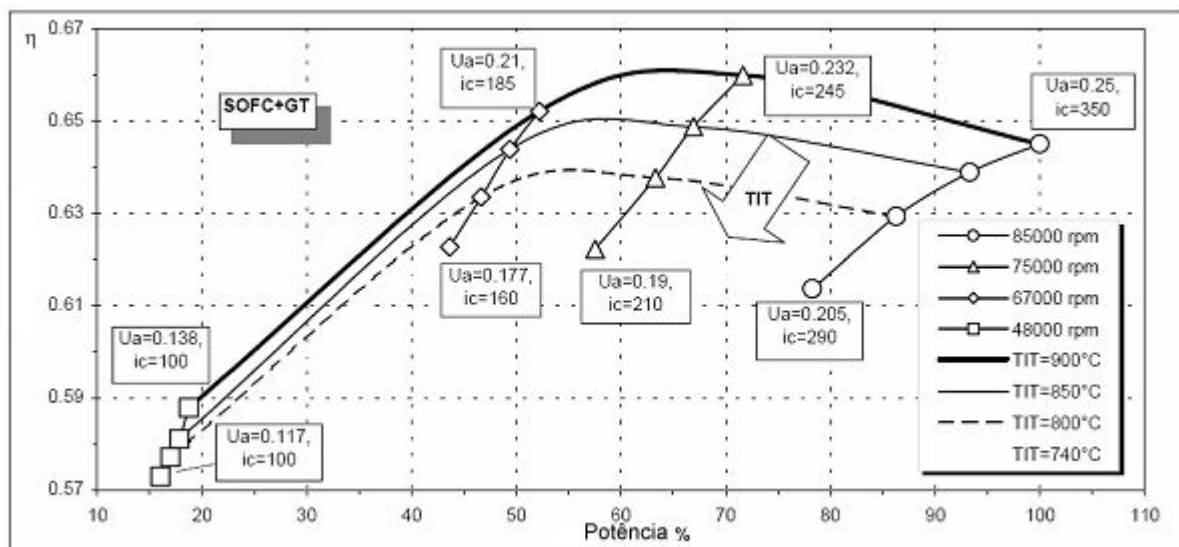


Figura 19 Dados de eficiência versus potência obtidos por Campanari, (2000) para diferentes temperaturas de operação da SOFC e, conseqüentemente, diferentes velocidades da MTG. Ua e ic representam: quantidade de ar utilizada e a densidade de corrente em cada ponto de operação respectivamente.

Na Figura 20 se observa a influencia da turbina a gás no sistema. Quando o fluxo de ar é menor a turbina opera em menor velocidade, produz uma potência menor e provoca uma menor eficiência do sistema SOFC-MTG. Na realidade, nos pontos de operação onde a densidade de corrente é menor a SOFC tem uma eficiência mais elevada mas, a eficiência global do sistema se vê afetada pelo pobre desempenho da turbina a gás neste ponto de operação. Também se observa que a temperatura de entrada da turbina a gás tem uma influencia notável no desempenho do sistema. Uma maior temperatura de entrada na turbina garante uma maior temperatura de entrada na SOFC isto garante uma maior eficiência da mesma.

Um outro modelo relevante no estudo da integração SOFC-MTG é o desenvolvido por Cosstamagna, et al, 2001, onde é feita uma análise similar à anterior, mas baseada em dados do estado da arte da SOFC e na adaptação dos mapas de compressor e turbina para a operação em ciclo combinado com a SOFC. Nesta análise é feito primeiramente uma avaliação das condições de operação da SOFC e logo comparada com o sistema completo acoplado à microturbina a gás. O esquema do sistema utilizado e os resultados da operação deste sistema operando em cargas parciais são mostrados na Figura 20 e Figura 21 respectivamente.

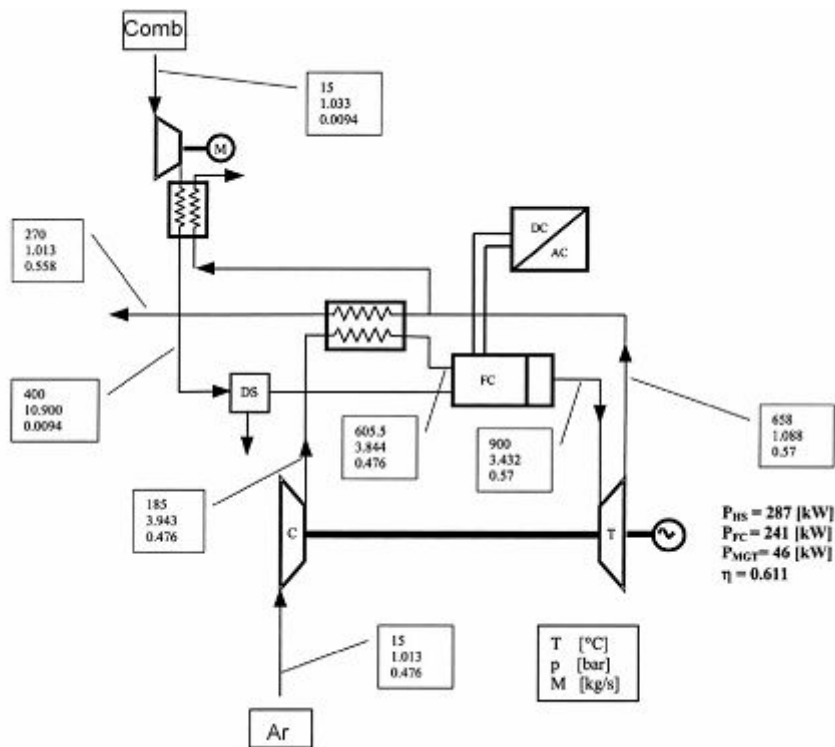


Figura 20 Sistema utilizado por Costamagna et al, (2000) para a simulação do sistema SOFC-MTG.

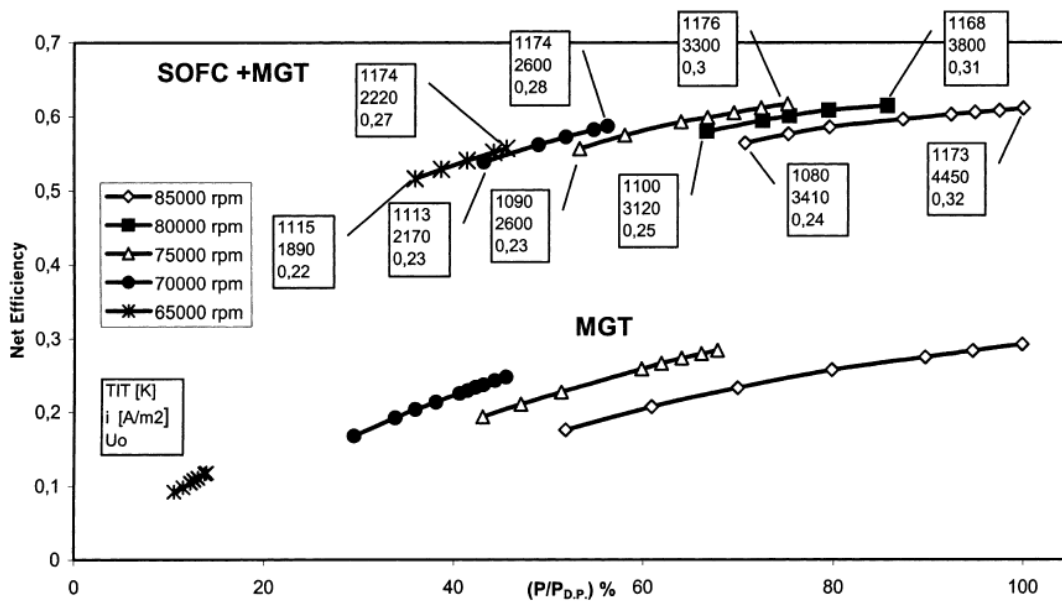


Figura 21 Avaliação do sistema SOFC-MTG proposto por Costamagna para diferentes temperaturas de operação e velocidade da MTG.

A Figura 21 relaciona a eficiência global do sistema com a potência produzida pelo mesmo e compara estes parâmetros com os obtidos pela MTG isolada.

O tipo de avaliação desenvolvido por Bove, et al, 2005 segue a mesma filosofia

seguida para os modelos desenvolvidos no presente trabalho. Ou seja, parte-se da idéia da análise unidimensional de uma célula simples. Esta pode ser de qualquer geometria já que a análise é feita no sentido dos fluxos. Logo se desenvolve um modelo zero-dimensional corrigido com os parâmetros mais apurados do modelo anterior. Finalmente se desenvolve um modelo zero-dimensional da SOFC com todos seus componentes integrados a uma MTG.

## Capítulo 3

# MODELAGEM DE SISTEMAS HÍBRIDOS SOFC-MTG

## 3.1 MODELAGEM DE SISTEMAS HÍBRIDOS SOFC-MTG

Inicialmente foi consultada a literatura existente, com o objetivo de definir o ciclo ótimo de integração de uma Célula a Combustível de Óxido Sólido e uma microturbina a gás visando maior eficiência do sistema e uma maior economia. Neste trabalho não é feita uma avaliação econômica do sistema. Se considera que um sistema pode ser mais barato no investimento e manutenção na medida que o número de equipamentos envolvidos e a complexidade dos mesmo seja menor.

Existem diferentes possibilidades de integração SOFC-MTG entre elas sistemas que podem operar à pressão atmosférica ou pressurizada. Uma das principais vantagens ao integrar ambos os sistemas é a possibilidade de operação pressurizada da SOFC. Isto se pode deduzir da equação 5, no capítulo 1, onde no termo:

$$\ln \left[ \frac{\Pi_{\text{Produto}}}{\Pi_{\text{Reagente}}} \cdot \left( \frac{P_1}{P^0} \right)^{v_i} \right]$$

Ao aumentar a pressão de operação ( $P_1$ ), o logaritmo natural da relação entre as

pressões parciais de reagentes e produtos. diminui (obtendo-se valores mais negativos), o que representa um aumento da tensão da FC. Com o aumento da pressão de operação se aumenta a taxa de reação nos eletrodos aumentando-se a concentração de reagentes na área ativa ou região de tripla fase a FC (reagente, eletrólito e eletrodo). Na Figura 22 se mostra o ganho na eficiência da SOFC com o aumento da pressão.

Também é possível integrar a SOFC na exaustão da turbina a gás. Neste caso seria um ciclo regenerativo onde o gás que se expande na turbina é ar, comprimido e aquecido previamente num trocador de calor usando a exaustão da SOFC. Neste ciclo a SOFC opera a pressão atmosférica. A não operação pressurizada da SOFC perde a vantagem abordada acima mas, apresenta outras vantagens como simplicidade da instalação e custos menores. As diferenças entre ambos os ciclos de operação são abordados mais adiante.

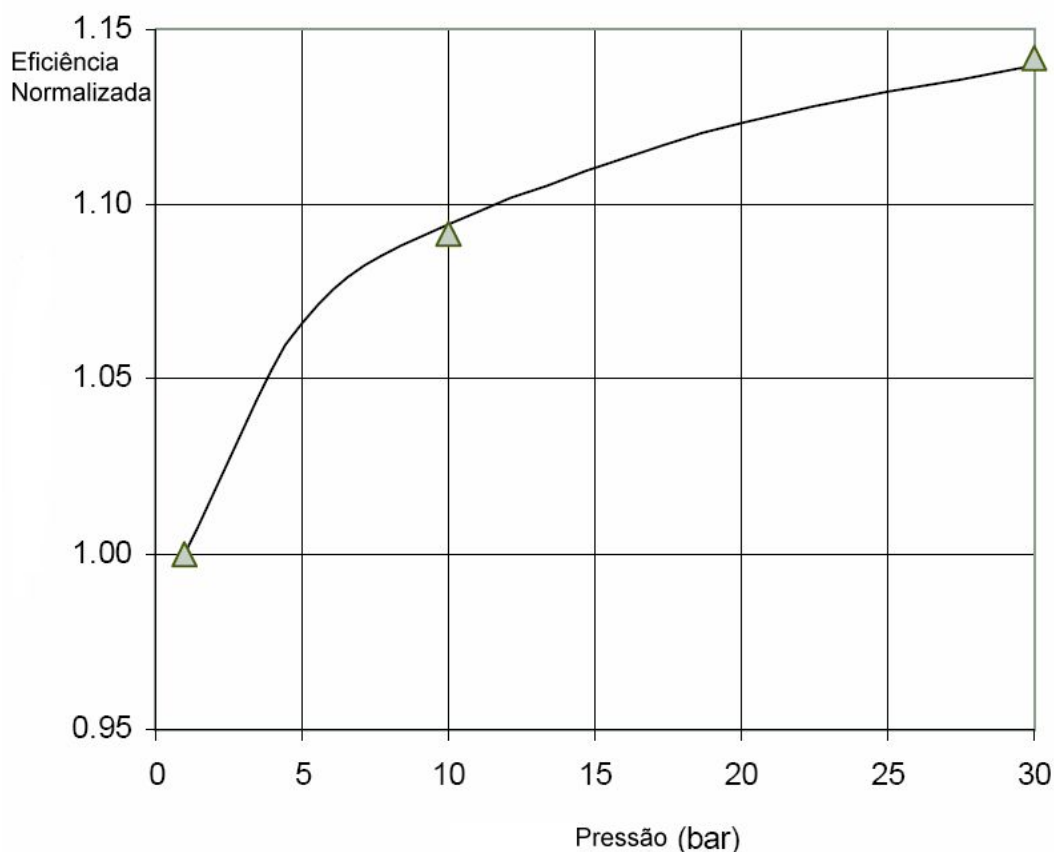


Figura 22 Variação da eficiência da SOFC com a pressão (Lundberg, 1996).

A termodinâmica das FCs e das turbinas a gás é muito diferente. O modelo da Turbina a gás é baseado em processos de compressão e expansão do fluido de trabalho, isto é, diferentes capacidades caloríficas em ambos lados da câmara de combustão. Por outro lado a FC incorpora mudanças de composição e conseqüentemente mudanças na energia química do

fluido.

Na atualidade não existem programas de simulação comerciais que permitam a simulação direta de SOFC. Alguns programas como o Cycle Tempo, desenvolvido pela universidade de Deft, Holanda, e o GCTool, desenvolvido pelo Laboratório de Argone, nos EUA; oferecem a possibilidade de simulação de FCs mas, apresentam limitações com relação às reações analisadas e a possibilidade de avaliar variações de carga.

Para o caso das MTG existem vários programas comerciais de simulação, especificamente para turbinas de grande porte que podem ser ajustados e obter resultados confiáveis. Partindo destas considerações foram criadas ferramentas de simulação para a SOFC. Para a MTG se utiliza um programa de simulação comercial (Gate Cycle) onde se integram os parâmetros termodinâmicos obtidos e requeridos na SOFC acoplando desta forma ambos os ciclos.

As ferramentas desenvolvidas foram:

1. Modelo unidimensional detalhado para uma célula unitária, em Excel. Este modelo permite avaliar o comportamento interno dos principais parâmetros da SOFC. Neste modelo a célula é dividida em seções iguais. Para cada uma destas seções se determinam os valores de densidade de corrente ( $i$ ), temperatura ( $T$ ), tensão em circuito aberto ( $V_o$ ), composição do combustível, do oxidante e produtos ( $X_{H_2}$ ,  $X_{O_2}$  e  $X_{H_2O}$ ) resistência em função da temperatura ( $R$ ), etc.
2. Modelo simplificado preliminar em Excel da SOFC e a microturbina como duas caixas fechadas. A partir deste modelo pode-se avaliar a relação de potência SOFC/ MTG, eficiências, utilização do combustível e ter uma idéia da influencia destes equipamentos nos custos da planta, considerando suas dimensões. Os valores de temperatura e composição de reagentes e produtos na SOFC são corrigidos com o modelo unidimensional citado anteriormente.
3. Modelo matemático zero-dimensional, sobre o programa Engineering Equation Solver (EES), que corresponde a uma SOFC sem geometria específica com recirculação anódica. Neste são utilizados dados correspondentes à tecnologia desenvolvida pela Siemens Westinghouse (Campanari, 2000, Costamagna et al, 2001, Chan et al, 2002, Kakaras et al, 2003) , mas, pode ser ajustado para qualquer tipo de SOFC, seja plana ou tubular. A Figura 23 mostra o esquema simplificado da SOFC desenvolvida pela



Siemens Westinghouse.

Através destes três modelos se tenta seguir uma metodologia de simulação que corrige os erros do modelo seguinte. Ou seja, o primeiro modelo é utilizado para ter uma idéia mais precisa do comportamento das principais grandezas envolvidas numa célula simples. O segundo modelo dá uma idéia das dimensões necessárias para a integração de ambos os sistemas, SOFC-MTG. Este segundo modelo introduz erros que são corrigidos pelo modelo anterior, Estes erros estão associados à simplicidade do método utilizado. O terceiro modelo, que também é um modelo de caixa preta, parte dos resultados obtidos no modelo anterior é simula os principais componentes da SOFC. Finalmente se obtém dados corrigidos da SOFC acoplada aos principais componentes associados a ela.

Finalmente com o resultado do modelo anterior, usando o EES, se utiliza o programa de simulação Gate Cycle para modelar uma turbina a gás de 30kW Capstone, partindo de dados reais medidos em laboratório. Logo se acopla a MTG com os gases de entrada e exaustão da SOFC em duas configurações, pressurizada e operando à pressão atmosférica.

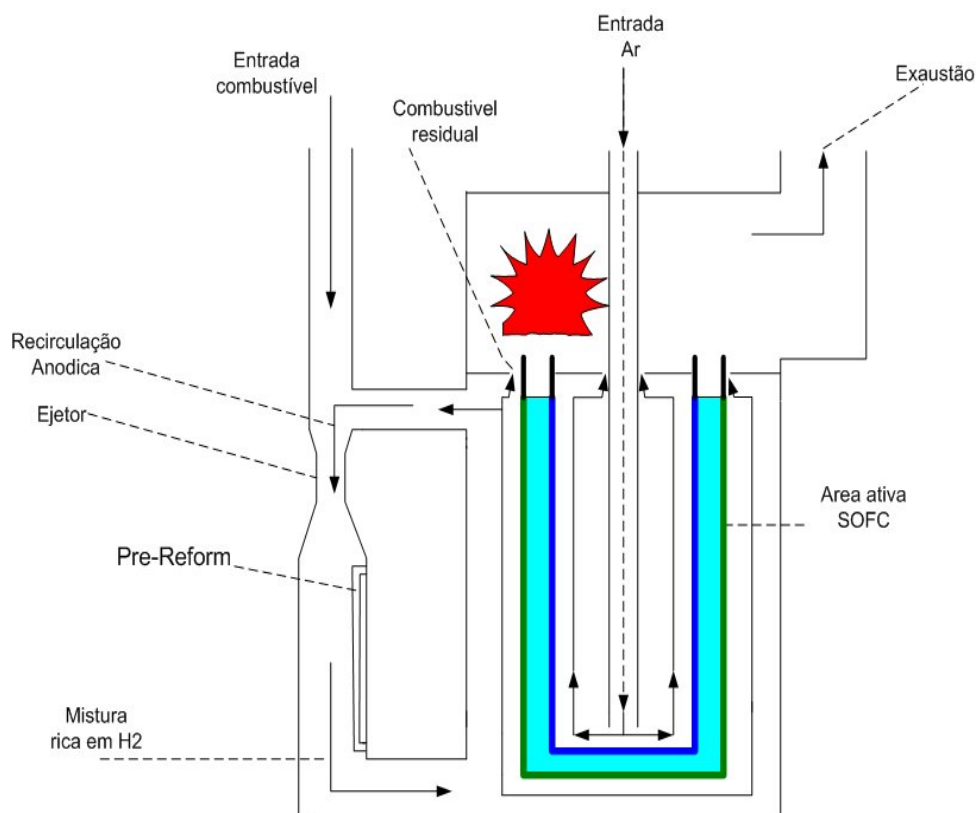


Figura 23 Esquema simplificado de SOFC tubular desenvolvido pela Siemens Westinghouse (Costamagna, et al 2001, Campanari, 2001, Larmine, Dicks, 2002, Lemanski, et al, 2004).

### 3.1.1 Modelo unidimensional não isotérmico detalhado

Este é um modelo de diferenças finitas onde se calcula passo a passo a variação do fluxo de combustível e oxidante numa célula unitária. É calculada a variação da temperatura, concentrações, queda de tensão e aumento da resistência numa SOFC de tipo tubular a qual é dividida em seções iguais e apresenta as seguintes características:

- Os fluxos de combustível e oxidante são concorrentes, esta é a configuração mais favorável para a operação da SOFC (Recknagle, et al, 2003) (Adler, 2004).
- Considera-se que acontece a oxidação direta do metano, reação que na atualidade tem uma influencia insignificante, mas que com o aprimoramento dos materiais pode acontecer em maior grau (Fuel Cell Handbook 5<sup>th</sup> edição, 2000).
- Só se consideram as perdas ôhmicas.
- A área ativa da célula é de 1 m de longitude com geometria tubular e um diâmetro de 2,2 cm. O que resulta numa área de 691 cm<sup>2</sup>.

#### 3.1.1.1 Descrição do modelo

O modelo desenvolvido tem a possibilidade de avaliar diferentes combustíveis. Para simplificar a descrição se utiliza o metano como combustível. Partindo da reação de oxidação do metano:

No anodo:



Assume-se que o metano se oxida diretamente no anodo sem necessidade de reforma. Isto acontece quando os mols de metano entram em contato com o eletrólito e o eletrodo anódico simultaneamente na temperatura de operação da SOFC. A temperatura da SOFC não é constante, esta tem um valor diferente para cada ponto analisado. De cada mol de metano oxidado se obtém oito elétrons, que são os que alimentarão a carga conectada à SOFC.

No catodo se utiliza ar como oxidante mas, o N<sub>2</sub> é inerte. Por isso a reação catódica se simplifica:



Simultaneamente ao anodo, no catodo acontece a redução do oxigênio do ar, desta reação são liberados dois íons de oxigênio que atravessam o eletrólito rumo ao anodo. Na Figura 24 se mostra uma seção da célula onde acontecem as duas reações e os diferentes fluxos envolvidos.

Desta forma se completa a reação global da célula a combustível que, não é mais que a própria reação de combustão do metano, mas, que acontece de forma separada criando fluxos organizados de íons e elétrons e conseqüentemente menos irreversibilidades.

Reação global da célula:

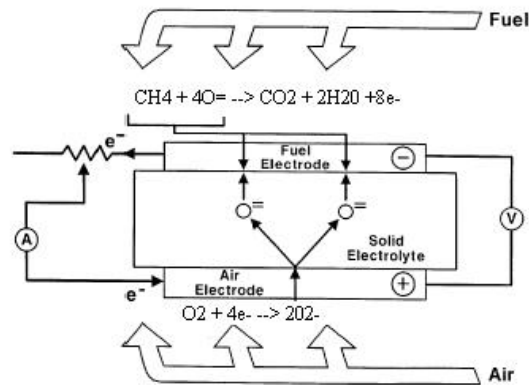


Figura 24 Princípio de operação da SOFC considerando a oxidação eletroquímica direta do metano (adaptado de Hirschenhofer, 1998)

Como a análise é feita de forma detalhada, são calculados os moles de reagentes e produtos em cada seção da célula e o restante que passaria para as seções seguintes. A equação 6 mostra o balanço de massa em cada seção da SOFC para reagentes e produtos.

$$\dot{n}_{reag}^o = \dot{n}_{reag}^i - Exed \cdot v \text{ (mol)} \quad (6)$$

$$\dot{n}_{prod}^o = \dot{n}_{prod}^i + Exed \cdot v \text{ (mol)} \quad (7)$$

$$Exed = \frac{i \cdot L \cdot \Delta L}{n \cdot F} \text{ (mol)} \quad (8)$$

Onde:

$n_{\text{reag}}$  e  $n_{\text{prod}}$  : fluxos molares de reagente e produtos que entram (i) e que saem (o) em cada segmento da célula.

Exed: é a composição molar de reagentes que participam na reação em cada seção analisada. Este valor depende fundamentalmente da densidade de corrente produzida na unidade de área analisada. Também depende do número de elétrons liberados na reação, a constante de Faraday e as dimensões da célula.

Outras grandezas calculadas pelo modelo são densidade de corrente e resistência ôhmica.

$$i = \frac{V_0 - V}{R} \text{ (Ampere/cm}^2\text{)} \quad (9)$$

$$R^0 = \frac{V_0^0 - V^0}{\frac{i^0}{e^{\frac{E_a}{Rg \cdot T}}}} \text{ (Ohm/cm}^2\text{)} \quad (10)$$

$$R = R^0 \cdot e^{\frac{E_a}{Rg \cdot T}} \text{ (Ohm/cm}^2\text{)} \quad (11)$$

Onde:

$i$ : é a densidade de corrente produzida, por unidade de área, em cada uma das subdivisões da FC.

$i^0$  é a densidade de corrente global, na qual opera a célula, este valor se assume. Neste caso o valor de  $i^0 = 1,4$  Ampere/cm<sup>2</sup>.

$V_0$  e  $V$  são as tensões inicial e resultante do aumento de corrente em cada seção respectivamente, e que depende, como já foi visto na equação 5, da temperatura, das concentrações de reagentes e produtos e da pressão de operação. De maneira similar os valores de  $V_0^0$  e  $V^0$  correspondem à tensão irreversível e tensão de operação da célula, respectivamente. A tensão de operação,  $V^0$ , se assume 0,7 Volts.

$R^0$  é a resistência ôhmica da célula que depende da energia de ativação na temperatura de operação, para um elétron vol, a energia de ativação,  $E_a$  se assume 100 kJ/mol.

$R$  é a resistência em cada unidade de área analisada.

Os valores de  $i^0$ ,  $V^0$  e  $E_a$ , foram tomados de testes realizados no Laboratório Nacional de Berkeley nos EUA com uma SOFC típica.

Para calcular a temperatura se realiza um balanço de energia em cada ponto analisado considerando as espécies envolvidas e o calor específico das mesmas:

$$\sum_j n^i \cdot cp^i \cdot (T^i - T^{i-1}) = Exed \cdot (-\Delta H_{rxn} - n \cdot F \cdot V) \quad (12)$$

Onde  $n^i$  representa as espécies que entram em cada segmento. Como a reação utilizada é a combustão do metano estas espécies são os produtos da reação e os reagentes que passam para o próximo segmento. O  $cp$  é o calor específico de cada espécie.  $T^i - T^{i-1}$  é a variação da temperatura entre cada seção analisada,  $\Delta H_{rxn}$  e a energia total liberada pela reação ou entalpia da reação, neste caso a oxidação de um mol de metano. O termo  $n \cdot F \cdot V$  é uma combinação da Lei de Faraday com a lei de Ohm. A multiplicação  $n \cdot F$  é a corrente “I” produzida por cada mol de metano. Esta combinação expressa o trabalho elétrico realizado em cada elemento ou seja  $I \cdot V =$  potência elétrica. A relação  $\Delta H_{rxn} - n \cdot F \cdot V$  vezes  $Exed$  corresponde ao calor liberado em cada seção da célula. Desta forma pode-se obter o gradiente de temperatura em cada ponto da SOFC e entre a entrada e saída da mesma. Este valor é muito importante para o balanço da planta já que gradientes elevados de temperatura podem danificar a célula, devido ao estresse térmico (Williams, et al, 2001, Singhal, Kendall, 2003).

Da equação 12 pode-se calcular a variação da temperatura ao longo da célula:

$$T^i = T^{i-1} + \frac{Exed \cdot (-\Delta H_{rxn} - n \cdot F \cdot V)}{\sum_j n^i \cdot cp^i} \quad (13)$$

Como pode-se observar o modelo utilizado faz uma análise ponto a ponto ao longo da SOFC. As variações de fluxo de reagentes e produtos, tensão, temperatura e resistência ôhmica são calculadas em cada uma das mil partes em que se divide a célula. Utilizando este modelo pode-se calcular a quantidade de combustível que entra e sai da SOFC para obter uma determinada potência e logicamente a quantidade de ar necessária para obter o gradiente de temperatura adequado e a temperatura de exaustão própria para alimentar uma turbina a gás. A utilização do combustível dentro da SOFC, neste caso, é definida pela quantidade de combustível que sai da SOFC, ou seja, combustível que não reage eletroquimicamente e pode ser queimado na exaustão da SOFC.

Quanto maior for a utilização do combustível maior será a eficiência da SOFC, mas, por razões de segurança, nem tudo o combustível pode reagir dentro de uma célula a combustível. Isto se deve a que o ambiente no anodo é altamente oxidante e a ausência de combustível destrói o eletrodo, o mesmo acontece no catodo que se encontra num ambiente altamente redutor (Stuve, 2005).

A utilização do combustível ou fator de utilização do combustível é a quantidade de combustível que reage dentro da célula. Este valor pode ser fixado ou calculado em função da temperatura de operação. É a relação entre o combustível que sai sem reagir da célula e o combustível que entra para reagir nesta.

### 3.1.2 Modelo simplificado da planta SOFC-MTG

Para este modelo foi considerada uma turbina a gás acoplada na exaustão da SOFC com um sistema de recuperação de calor para garantir a temperatura de entrada necessária para a operação da SOFC. Na Figura 25 se mostra o esquema do ciclo. Neste modelo se faz um balanço de massa e energia, para predeterminar os fluxos de combustível e ar necessários para atingir um valor de potência selecionada com as temperaturas de entrada e saída da SOFC requeridas.

Na SOFC o fluxo de ar se calcula partindo de um fluxo de combustível arbitrário, este fluxo de combustível reporta uma potência determinada a qual, dá as coordenadas de partida para a iteração entre diferentes valores de fluxo de combustível, até chegar à potência desejada. Igualmente o fluxo de ar será ajustado até que a temperatura de saída e entrada da SOFC se correspondam com os valores desejados.

Este modelo utiliza as seguintes equações.

$$\sum_j C_{p,i} \cdot \sum_j F_i^{in} \cdot T^{in} - (n \cdot F \cdot V) = \sum_i F_i^{out} C_{p,i} \cdot T^{out} \quad (14)$$

A equação 14 representa o balanço de energia na SOFC. A energia na entrada da SOFC, representada pelo termo à esquerda, está associada ao calor específico, o fluxo e a temperatura de cada reagente que entra na SOFC; tudo isto menos o trabalho elétrico produzido. O termo da direita corresponde aos fluxos que saem da célula e a temperatura de saída da mesma.

Conhecendo os fluxos de combustível e a temperatura de entrada e saída pode-se calcular o fluxo de ar necessário para atender as temperaturas fixadas. Os sub-índices  $i$  e  $j$  correspondem a cada espécie e mistura de espécies respectivamente. Este modelo analisa a SOFC como uma caixa preta pelo que se combina com o modelo anterior para corrigir os fluxos de ar e combustível até obter iguais resultados entre ambos os modelos. Isto permite maior exatidão nos resultados.

É necessário corrigir os valores de combustível e ar devido a que a simulação da SOFC como uma caixa preta introduz um erro significativo. Isto se deve a que, com este modelo não se analisa a quantidade de combustível que reage em cada seção da célula em função da temperatura. Assume-se que a taxa de reação é a mesma em todos os pontos da célula, quando em realidade esta depende da temperatura.

Posteriormente é feita a mesma análise para o trocador de calor. Neste caso se assume que a diferença de temperatura entre a saída do fluxo aquecido (ar e combustível, entrando na SOFC) e a entrada de fluxo quente (exaustão da MTG) é de  $50^{\circ}\text{C}$ . Assumindo isto pode-se calcular a relações de temperatura e pressão da MTG, equações 15 e 16, e conseqüentemente a temperatura do fluxo quente na entrada do trocador de calor e da MTG. A relação de pressão da MTG é calculada partindo do  $\Delta T$  do trocador de calor ( $50^{\circ}\text{C}$ ) e da temperatura de saída da SOFC que é um valor fixado.

Conhecendo os fluxos e suas temperaturas de entrada no trocador de calor, pode-se calcular a temperatura de saída do sistema através do o balanço de energia do mesmo, (equação 17). Finalmente se calcula a potência da MTG, (equação 20).

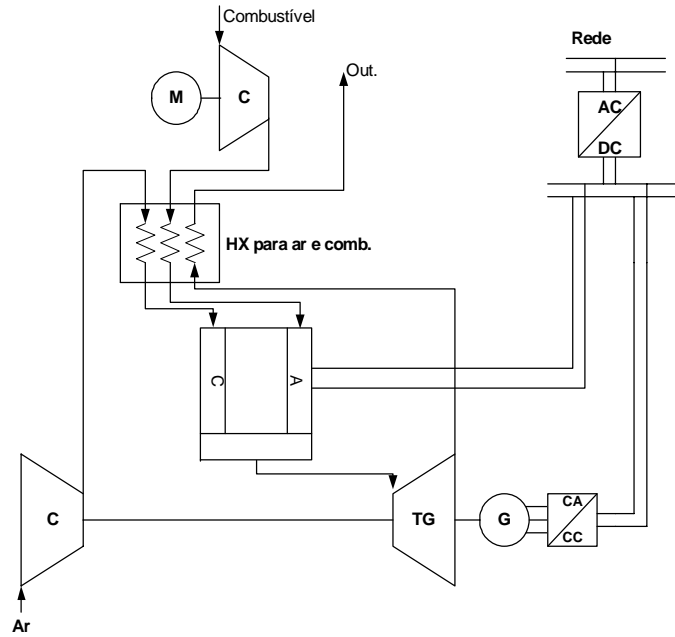


Figura 25 Esquema da planta de ciclo combinado SOFC-MTG analisada com o modelo simplificado.

$$\frac{T_T^{in}}{T_T^{out}} = r_T \quad (15)$$

$$\left( \frac{T_T^{in}}{T_T^{out}} \right)^{0,29} = r_p \quad (16)$$

$$\sum_j C_{p,i} \cdot \sum_j F_{i,j}^{in} \cdot (T_q^{in} - T_q^{out}) = \sum_i F_{i,j}^{out} \cdot C_{p,i} \cdot (T_f^{out} - T_f^{in}) \quad (17)$$

Onde:

$T_q$  e  $T_f$  são as temperaturas correspondentes ao lado quente e frio do trocador de calor.

Para o compressor e a turbina a gás:

$$W_c = -H_c^{in} - H_c^{out} = \sum_i F_{i,j}^{out} \cdot C_{p,i} \cdot (T_c^{out} - T_c^{in}) \quad (18)$$

$$W_T = H_T^{in} - H_T^{out} = \sum_i F_{i,j}^{out} \cdot C_{p,i} \cdot (T_T^{out} - T_T^{in}) \quad (19)$$

$$W_{T,net} = W_T - W_c \quad (20)$$



Onde  $W_C$ ,  $W_T$  e  $W_{T,net}$  são as potências do compressor, expensor e potência líquida da turbina a gás, respectivamente.

Da combinação dos dois modelos vistos anteriormente podem-se calcular os principais parâmetros para a avaliação do ciclo integrado SOFC-MTG. Utilizando o modelo simplificado da planta SOFC-MTG pode-se obter fluxos e potências para iniciar a análise e, posteriormente, estes dados podem ser ajustados na modelagem de uma célula simples. O ajuste dos fluxos é realizado até que as potências e fluxos gerados no modelo simplificado convirjam com os fluxos do modelo detalhado. Com os dados da célula simples pode-se calcular o número de células necessárias para formar uma pilha e com este obter a potência da SOFC na planta.

A diferença fundamental entre os balanços de energia e massa realizados para a SOFC em ambos os modelos é que não todo o combustível que deveria reagir efetivamente reage produzindo eletricidade. Ou seja, quando usamos a lei de Faraday (no modelo simplificado SOFC-MTG) não se consideram as perdas inerentes à cinética das reações dentro da célula que, neste caso específico, dependem da temperatura de operação. A temperatura de operação por outro lado, depende das concentrações de reagentes e a taxa de reação em cada ponto da célula. Os objetivos fundamentais do modelo detalhado são:

- Determinar a quantidade efetiva de combustível que reage na célula,
- A quantidade de combustível que sai da célula,
- A quantidade de combustível necessário para produzir uma determinada potência,
- A quantidade de ar necessário para controlar a temperatura.
- A influencia da temperatura de operação em todos os pontos anteriores.

### **3.1.3 Modelo zero-dimensional**

Para atingir o objetivo do presente trabalho que é, criar um modelo matemático da uma célula a combustível capaz de ser integrado num esquema térmico mais complexo, os modelos utilizados anteriormente apresentam algumas desvantagens:

- Não existem dados disponíveis suficientes para calcular o desempenho real de uma SOFC que considere características físicas e químicas internas da célula. Ao simular uma

célula simples existe a necessidade de se acoplar um conjunto de células para obter uma determinada potência na ordem de grandeza dos kW. Isto introduz novas perdas por interconexão distribuição do combustível, variação de temperatura, pressão, etc. Das quais também não se tem informação suficiente.

- A simulação de uma célula específica reduz a abrangência do trabalho a um tipo específico de geometria. Sendo que hoje não está definida ainda uma geometria comercial específica para plantas SOFC, isso, por ser uma tecnologia ainda em desenvolvimento.

- A modelagem de uma FC não se limita á simulação da FC propriamente dita, existem outros elementos importantes como os sistemas de alimentação e reforma do combustível, onde acontecem reações simultâneas; a recirculação de combustível apropriada para garantir a temperatura de operação e evitar a deposição de carbono, a área ativa da pilha, etc.

- O objetivo fundamental da modelagem detalhada de uma SOFC é o projeto e fabricação da mesma. O interesse deste trabalho é elaborar um modelo que permita o acoplamento da SOFC com outra máquina térmica. Neste caso específico com uma microturbina a gás, mas, também que possa ser utilizado para o acoplamento a motores Stirling ou ciclos a vapor.

Pelas razões acima se opta por desenvolver um modelo zero dimensional considerando as principais irreversibilidades da SOFC e analisando as reações químicas simultâneas reais que acontecem quando se usa um hidrocarboneto como o gás natural. Desta forma se tem um modelo mais geral que pode ser adaptado a uma SOFC de qualquer magnitude e geometria. Para desenvolver este modelo foram usadas as bibliografias (Campanari, 2001; Costamagna et al, 2001; Chan et al, 2002; Kakaras, et al, 2003; Selimovic, 2003, Adler, 2004 e Stuve, 2005, Bove, 2005)

Como dito anteriormente o modelo desenvolvido corresponde a o esquema da Figura 23 e basicamente consiste de balanços de massa e energia para cada um dos componentes do sistema mostrado. Para o caso específico da SOFC, propriamente dita, são estabelecidos coeficiente de correção que partem do modelo unidimensional desenvolvido acima. Com isto se consegue resultados mais apurados enquanto ao consumo de combustível e ar. Desta forma podem-se calcular os principais parâmetros de operação da SOFC e conseqüentemente definir as propriedades do fluxo de exaustão que irá a alimentar MTG.

Para facilitar o desempenho do modelo se assume o seguinte:

- Todos os componentes analisados têm um comportamento adiabático.
- A temperatura é uniforme dentro de cada componente do sistema.
- O fluxo do catodo está composto por ar atmosférico com 2 % de umidade.
- O fluxo do anodo está composto por gás natural: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>. Com 91,8 % de metano.
- A reação de shift é uma reação reversível e normalmente alcança o equilíbrio em presença de um catalisador ativo e elevadas temperaturas de operação. Por isso Devido a isto a reação de shift se assume em equilíbrio no reformador e na SOFC.
- A oxidação eletroquímica do CH<sub>4</sub>, CO, não é considerada, ou seja, estes componentes não são usados como combustível dentro da célula, só contribuem na produção de H<sub>2</sub> através das reações de reforma e shift.
- A temperatura dos gases de exaustão da SOFC e do reformador são as mesmas que dentro destes elementos.

Resultados consultados na literatura suportam estas hipóteses (Costamagna, et al, 2001; Kakaras, et al, 2003; Campanari, 2001).

### 3.1.3.1 Componentes modelados.

**Misturador:** Inicialmente, o combustível fornecido ou combustível fresco, é misturado previamente com parte da exaustão anódica da SOFC. A recirculação, proveniente do anodo, é uma mistura de gases (basicamente H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO) na 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.

Nesta análise o fluxo ré-circulado é ajustado para obter uma relação carbono-vapor igual a 2, ou seja, dois moles de H<sub>2</sub>O por possível mol de carbono na mistura de gás combustível, na literatura consultada este valor pode ser entre 1,5 e 4. Esta recirculação evita 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 os componentes mais pesados. As equações 21 e 22, a continuação,

correspondem ao balanço de massa e energia no misturador.

Massa

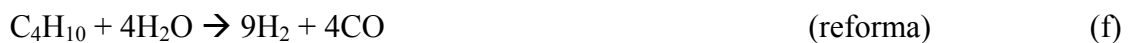
$$F_i^{out} = \sum_j F_{ij}^{in} \quad (21)$$

Energia

$$T^{out} = \frac{\sum_j C_{p,i} \cdot \sum_j F_{ij} \cdot T_j^{in}}{\sum_i F_i^{out} C_{p,i}} \quad (22)$$

Estas equações usam a mesma nomenclatura utilizada nas equações dos modelos descritos anteriormente.

**Reformador:** O objetivo fundamental do reformador é facilitar a decomposição de hidrocarbonetos pesados contidos no combustível para facilitar a reação eletroquímica dentro da FC. Como já foi explicado no capítulo 1, o H<sub>2</sub> é o combustível com maior atividade na produção de eletricidade a partir de reações eletroquímicas. No modelo desenvolvido se consideram as reações d, e, f, g, h. A mistura de gases proveniente do misturador entra no reformador que é um reator catalítico e acontecem a seguintes reações:



O calor sensível das espécies da recirculação proporciona a energia necessária para que aconteça a reação de reforma a vapor, que é um processo endotérmico. Os reagentes são os hidrocarbonetos do combustível e água e CO provenientes da recirculação.

Na realidade no pré-reformador não é reformado todo o metano que entra no processo. Para calcular os mols de metano que participam na reação (g) se assume que 25% do metano é o que participa nesta reação. Os hidrocarbonetos mais pesados se encontram em menor quantidade e todos são reformados no pré-reformador. O resto do metano que não participa nesta reação é reformado diretamente na SOFC.

A reação de deslocamento (shift) é considerada em equilíbrio com a constante de equilíbrio dada pela equação 23 ou 24.

$$K_p = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (23)$$

$$K_p = \frac{\Delta G_{shift}}{R \cdot T} \quad (24)$$

Onde:

$K_p$  constante de equilíbrio da reação de Shift.

$\Delta G$  energia livre de Gibbs da reação de Shift na temperatura de operação.

A  $K_p$  ou constante de equilíbrio depende da temperatura de operação do reformador, e inclui as pressões parciais dos produtos e reagentes da reação (g). Com esta equação é possível calcular a quantidade de CO que realmente participa na reação (g) e logicamente o CO que continua na mistura, rumo à área ativa da célula. As equações 25 e 26 a continuação, mostram os balanços de massa e energia para o pré-reformador.

Massa

$$F_i^{out} = F_i^{in} + \sum_k v_{i,k} \cdot R_k \quad (25)$$

Energia

$$T^{out} = \frac{\sum_i F_i^{in} \cdot C_{p,i} \cdot T^{in} + \sum_k R_k (-\Delta H_k)}{\sum_i F_i^{out} C_{p,i}} \quad (26)$$

Onde:

$R_k$ : taxa da reação

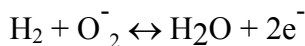
$\Delta H_k$ : entalpia de cada reação

**SOFC:** As reações consideradas dentro da SOFC são:

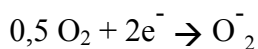


A reação eletroquímica acontece separadamente no anodo e catodo, de forma similar ao já visto no caso do metano. O numero de elétrons gerados na oxidação eletroquímica do H<sub>2</sub> é menor do que o produzido na oxidação do metano, mas, em compensação esta reação acontece muito mais rápido.

Anodo:



Catodo:



Neste caso se assume que o combustível é completamente reformado dentro da SOFC assim, todos os mols de metano que entram nela são convertidos em H<sub>2</sub> e CO que logo participa na reação de shift. A reação de shift é considerada também em equilíbrio e a constante de equilíbrio é calculada pela equação (23), neste caso usando a temperatura de operação da SOFC. De forma análoga ao pré-reformador pode ser calculado o CO que não participa na formação de H<sub>2</sub> e que sairá da SOFC.

Com já visto anteriormente, numa célula a combustível, produto da cinética das reações e das características físicas dos materiais, nem todo o H<sub>2</sub> produzido consegue reagir na reação eletroquímica. Também por questão de segurança (para evitar a ausência de H<sub>2</sub> que pode levar a uma oxidação drástica dos eletrodos) se estabelece um fator de utilização do combustível (U<sub>F</sub>). Este fator é a relação entre todos os mols de H<sub>2</sub> que reagem dentro da célula e os que são produzidos. Geralmente este valor é fixado entre 0,7 e 0,85. Partindo destes valores é possível também calcular a corrente e potência da célula.

No lado do catodo é fornecido ar. O O<sub>2</sub> estequiométrico consumido na reação

eletroquímica é a metade do  $H_2$  (equação j). Produto das elevadas temperaturas de operação da SOFC e a necessidade do seu isolamento térmico para reduzir perdas, é necessário mantê-la a uma temperatura de operação adequada. Isto se consegue fornecendo uma vazão de ar maior da que realmente se necessita pelo coeficiente estequiométrico. Neste ponto se introduz um novo coeficiente que é o fator de utilização do ar este valor geralmente é fixado em aproximadamente 0,25, mas varia dependendo da temperatura que se quer manter na célula.

Para determinar a potência gerada pela célula a combustível é necessário determinar a voltagem em circuito aberto (também chamada de voltagem reversível ou potencial ideal de Nernst) ( $V_0$ ). Este valor, como explicado no capítulo 1, é função das pressões parciais das espécies participantes na reação eletroquímica, da variação de energia livre de Gibbs de dita reação e da temperatura de operação. O  $V_0$  pode ser expresso segundo a equação (27). Este valor é diferente para os diferentes tipos de célula, e está associado à temperatura de operação da mesma, para o caso de SOFC este valor está na faixa dos 0,9 Volts (EG&G Services, 2000; Stuve, 2005).

### **Cálculo das perdas na SOFC**

Quando uma carga é aplicada nos terminais da célula (circuito fechado) a tensão ideal  $V_0$  cai, isto se deve às seguintes irreversibilidades:

• **Polarização ôhmica.** Resistência ôhmica dos elementos integrantes da célula (anodo, catodo, eletrólito). Todos os materiais oferecem resistência ao passo ao movimento das cargas elétricas, este simples caso pode-se descrever pela lei de Ohm. Esta propriedade se denomina resistividade eletrônica. De forma similar o transporte de íons de oxigênio a traves do eletrólito é governado pela resistividade iônica do eletrólito. Na maioria das SOFC a maior contribuição nas perdas Ôhmicas é o eletrólito já que a resistividade iônica da YSZ é muito maior que a resistividade eletrônica dos eletrodos do catodo (usualmente Sr dopado com  $LaMnO_3$ , LSM) e o anodo (Ni +YSZ cermet). Segundo Singhal e Kendall, 2003 a resistividade iônica da YSZ a  $800^\circ C$  é aproximadamente  $50 \Omega/cm$ . Em contraste a resistividade eletrônica do LSM é aproximadamente  $10^{-2} \Omega/cm$  e da da cermet  $10^{-4} \Omega/cm$ . Por isso, células suportadas pelo eletrólito geralmente apresentam maiores perdas por polarização ôhmica. Já em células suportadas pelos eletrodos que podem ter espessuras de até 5 microns as perdas por polarização ôhmica são menores. Nas células suportadas pelos eletrodos, o eletrólito pode ser mais fino aproximadamente 10 microns, por isso a tendência hoje a usar

células deste tipo. Para calcular as perdas ôhmicas é necessário conhecer o coeficiente de resistividade dos materiais envolvidos e um outro fator importante é a temperatura de operação. As perdas ôhmicas nas três principais regiões da SOFC são calculadas pelas equações (28-30).

$$V_o = -\frac{\Delta G^0}{2F} + \frac{R_g \cdot T_{op}}{2F} \cdot \ln \frac{p_{H_2} \cdot (p_{O_2})^{1/2}}{p_{H_2O}} \quad (27)$$

$$\rho_a = A_a \cdot \exp\left(-\frac{B_a}{T_{op}}\right) \quad (28)$$

$$\rho_{el} = A_{el} \cdot \exp\left(-\frac{B_{el}}{T_{op}}\right) \quad (29)$$

$$\rho_c = A_c \cdot \exp\left(-\frac{B_c}{T_{op}}\right) \quad (30)$$

Onde:

A e B: constantes de resistividade para o anodo catodo e eletrólito (ohm/cm<sup>2</sup>)

$\rho$ : perdas ôhmicas para o anodo catodo e eletrólito (V)

• **Polarização ou perdas por ativação:** É a tensão necessária para reduzir a barreira de energia que os reagentes devem vencer para que aconteçam as reações nos eletrodos a determinadas taxas de reação (Selimovic, 2003). As reações nos eletrodos envolvem transferência de carga, isto é, espécies neutras são convertidas em íons, ou íons são convertidos em espécies neutras. Ambas as reações envolvem transferências de elétrons. No catodo a reação de transferência de carga envolve a conversão da molécula de oxigênio em íons de óxido. Na realidade a redução do oxigênio acontece após varias reações intermediarias que dependem do material do catodo e da temperatura de operação. Da taxa de reação catódica depende a densidade de corrente, esta relação é não linear exceto para valores muito baixos de densidade de corrente. Quanto maior é a densidade de corrente as perdas por ativação apresentam um aumento exponencial. Por outro lado com o aumento da temperatura de operação estas diminuem. De forma similar, no anodo, as perdas por ativação dependem do material, sua micro estrutura, o ambiente de operação, a temperatura e a densidade de corrente. Estes elementos influem na transferência de elétrons a absorção dos reagentes, e a



liberação dos produtos. As equações (31 e 32) representam as perdas por ativação para o anodo e catodo respectivamente.

$$\frac{1}{R_{act}a} = D_a \cdot \frac{2 \cdot F}{R_g \cdot T_{op}} \cdot \left( \frac{P_{H_2}}{P^0} \right)^{0,25} \cdot e^{\left( \frac{E_a}{R_g \cdot T_{op}} \right)} \quad (31)$$

$$\frac{1}{R_{act}c} = D_c \cdot \frac{2 \cdot F}{R_g \cdot T_{op}} \cdot \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right)^{0,25} \cdot e^{\left( \frac{E_c}{R_g \cdot T_{op}} \right)} \quad (32)$$

• **Polarização ou perdas por concentração.** Acontece quando a difusão dos reagentes é mais lenta que a reação eletroquímica. Isto acontece quando a concentração de reagentes é bem menor que o resto de espécies na mistura. Exemplo, no presente caso, a composição de O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> na mistura catódica e H<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> na mistura anódica. Os gases que reagem produzindo corrente são fornecidos através de poros. Quanto mais corrente é tirada dos reagentes, a pressão parcial dos reagentes no local da reação é menor que no resto da mistura que forma o fluxo. Conseqüentemente, decresce a concentração do gás nos poros do eletrodo o que produz uma mudança de polaridade severa que impede a continuidade da reação eletroquímica. O valor de corrente onde se produz este fenômeno é chamado de corrente limite (Chan, et al. 2002 (b); Adler, 2004). As perdas por concentração ou difusão são calculadas pelas equações (33 e 34). Estas perdas são muito maiores no catodo dado a espessura do mesmo, que também considera o suporte da célula, pelo que neste caso não se consideram as perdas por difusão no anodo.

Finalmente, a voltagem real da SOFC vai ser, a voltagem em circuito aberto menos as perdas ôhmicas, perdas por ativação, e polarização. Estas perdas constituem as principais irreversibilidades na operação das FC. A curva de polarização da FC com as diferentes regiões de atuação das diferentes perdas em função da densidade de corrente se mostra na Figura 26.

$$R_{con} = -\frac{R_g \cdot T_{op}}{n \cdot F} \ln \left[ 1 - \frac{i \cdot R_g \cdot T_{op} \cdot l}{n \cdot F \cdot p_{O_2} \cdot D_{eff}} \right] \quad (33)$$

$$D_{eff} = \frac{i_L \cdot T_{op} \cdot l}{n \cdot F \cdot p_{O_2}} \quad (34)$$

$$V = V_o - \sum \rho - \sum R_{act} - R_{pol} \quad (35)$$

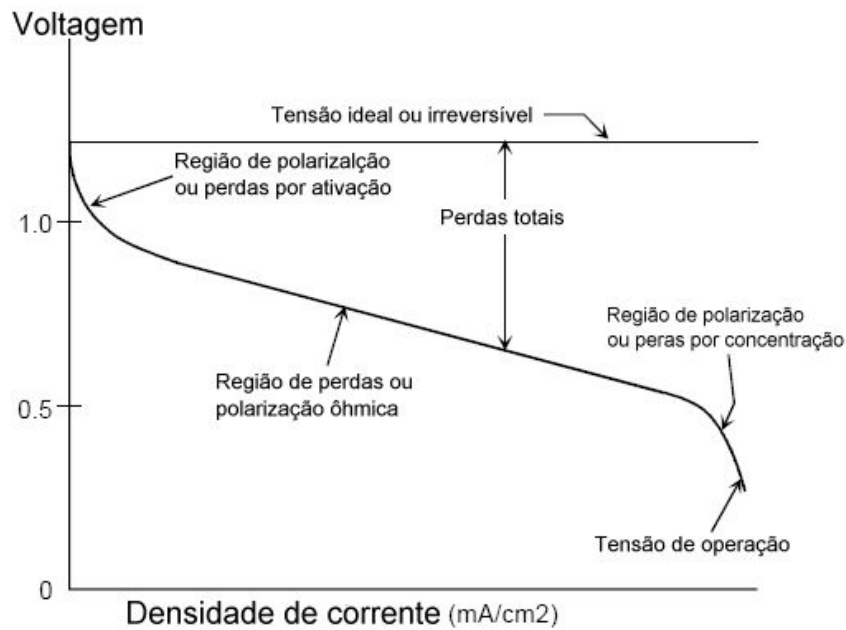


Figura 26 Perdas de tensão na FC em função da densidade de corrente (Stuve, 2005).

Utilizando as leis de Ohm e Faraday pode-se determinar a corrente e potência produzidas na célula. Também pode-se obter a eficiência da SOFC.

$$I = n \cdot F \cdot n_{comb} \quad (36)$$

$$W_e = I \cdot V \quad (35)$$

$$\eta_{cell} = \frac{W_e}{PCI \cdot n_{comb}} \quad (37)$$

Onde:

I: corrente de operação da SOFC

$\eta_{cell}$ : eficiência da SOFC

$n_{com}$ : vazão de combustível

Sabendo a tensão de operação da SOFC podem-se realizar os balanços de massa e energia da mesma. Estes consideram o calor específico das espécies que entram no reator as taxas e entalpias das três reações que ocorrem e o trabalho elétrico produzido ver equações (38 e 39):

Balanço de massa da SOFC

$$F_i^{out} = F_i^{in} + \sum_k \nu_{i,k} \cdot R_k \quad (38)$$

Balanço de energia da SOFC

$$T^{out} = \frac{\sum_i F_i^{in} \cdot C_{p,i} \cdot T^{in} + \sum_k R_k (-\Delta H_k) - W_e}{\sum_i F_i^{out} C_{p,i}} \quad (39)$$

Na saída da SOFC os gases de exaustão do anodo e do catodo reagem numa câmara de combustão onde participam o H<sub>2</sub> e o CO e parte do O<sub>2</sub> que não reagiram nas reações eletroquímica e de Shift dentro da SOFC. Na Figura 27 se mostra o diagrama de bloco que resume o modelo desenvolvido. A energia liberada pode ser utilizada para acionar a turbina a gás. O fluxo de exaustão da SOFC é utilizado no modelo implementado no Gate Cycle para a análise do ciclo integrado.

### 3.1.4 Integração SOFC-MTG

O objetivo principal deste segmento é desenvolver um esquema que integre uma turbina a gás real com os dados obtidos da simulação da SOFC. Foi consultada a literatura a respeito concluindo-se que existe a possibilidade de integração de SOFC-MTG tanto em sistemas pressurizados como em sistemas à pressão atmosférica, obtendo-se elevadas eficiências em ambos os casos. Assim foram desenvolvidos dois esquemas, um pressurizado e outro atmosférico.

O critério de seleção para configurar estes esquemas foi a simplicidade, visando menores custos de implementação devido a equipamentos auxiliares e conseqüentemente controle e operação mais simples. Segundo Williams, et al, 2001 e Pangalis, et al, 2002 (a), sistemas auxiliares como intercoolers com estágios adicionais de compressão não tem uma contribuição significativa em sistemas que utilizam só uma SOFC. Já em sistemas mais complexos com duas SOFC e níveis de pressão mais elevados estes sistemas auxiliares teriam uma contribuição significativa (Lundberg et al, 2000). As principais limitações destes sistemas são os custos da instalação e a complexidade no controle e operação do processo. Outro critério adotado na seleção dos esquemas de integração SOFC-MTG, foi limitar a

operação da turbina a gás às condições de operação da SOFC, ou seja, não se utiliza queima suplementar de combustível para elevar a temperatura de entrada na turbina a gás. Isto limita a operação da MTG, mas, por outro lado, estabelece mais claramente, os limites de operação do ciclo com as maiores eficiências possíveis.

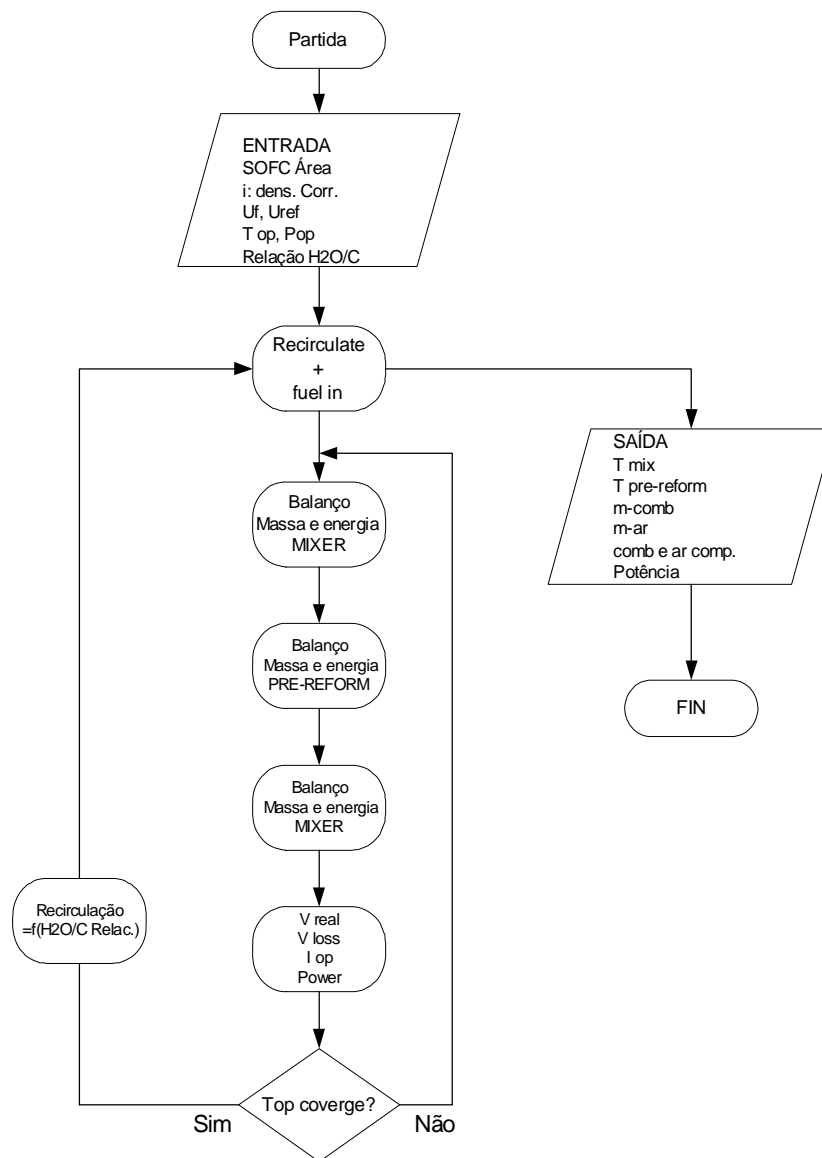


Figura 27 Diagrama de blocos do modelo zero-dimensional desenvolvido.

Para desenvolver ambos os esquemas (pressurizado e atmosférico) partiu-se de um modelo pronto, desenvolvido por pesquisadores do NEST, que simula a operação de uma microturbina com ciclo recuperativo. Este modelo já foi validado com dados reais de operação da turbina de 30 kW da Capstone existente nos laboratórios do NEST. Para a modelagem se utiliza o software profissional “GateCycle”, versão 5.51, que é uma ferramenta de simulação comercializada pela General Electric para plantas termoeletricas.

Na Tabela 14 se mostram o dados de operação da MTG Capstone testada nos laboratórios do NEST. Estes dados e as características físicas da microturbina servem de referencia para a operação integrada com os fluxos que entram e saem da SOFC.

Tabela 14 Dados obtidos em testes de laboratório da microturbina a gás Capstone de 30 kW operando em cargas variáveis.

Relação de pressão	Potência kW	RPM	Vazão de combustível kg/s	Vazão de ar kg/s
1,662662165	0,70	45211,96308	0,000479927	1,89E-05
2,321655938	4,58	61273,71917	0,000803243	0,167599
2,888082791	9,17	71166,67488	0,001125939	0,216351
3,505494896	13,77	79543,82193	0,001465267	0,261611
4,122219854	18,33	86605,17139	0,001913655	0,304683
4,71069093	22,94	92605,07282	0,002284287	0,344259
5,078513571	25,85	96285,36312	0,002556377	0,366839

### 3.1.4.1 Sistema SOFC-MTG atmosférico.

O esquema consta dos equipamentos utilizados nas MTG da Capstone de 30 kW e alguns equipamentos auxiliares para integração de ambos sistemas. Estes elementos são:

- **Filtro de ar de entrada do compressor.** Este equipamento simula a perda de carga que acontece na entrada do compressor com o objetivo de limpar o ar a ser usado na MTG.
- **Compressor radial de um estágio de compressão.** Este simula o desempenho de um compressor acoplado a uma turbina a gás ou a um outro acionador. Neste caso, a potência que este equipamento utiliza é extraída automaticamente da potência bruta entregue pela turbina a gás. Os parâmetros de operação do compressor são definidos por diferentes alternativas de cálculo de eficiência, pressão e fluxos selecionados no ponto de projeto. De igual forma o programa de simulação dispõe de vários métodos de cálculo para as condições fora de projeto. O desempenho do compressor em cargas parciais é calculado assumindo um fluxo volumétrico quase constante. Também existe a possibilidade de selecionar a operação do compressor a velocidade constante ou variável.

- **Turbina a gás de um estágio de expansão radial.** Os parâmetros principais necessários para esta são a pressão de entrada e saída, e a eficiência. Este equipamento calcula automaticamente a sua própria pressão de entrada e envia um sinal de queda de pressão que muda a pressão nos equipamentos a jusante. A potência de eixo produzida menos a consumida pelo compressor é a potência líquida da planta. Alguns macros são adicionados no modelo para determinar a potência global SOFC+MTG e a eficiência da planta.
- Trocador de calor para recuperação do calor do gases de exaustão da MTG.
- Câmara de combustão, situada na saída da SOFC para queimar os gases de exaustão desta.

A Figura 28 apresenta o esquema simplificado da planta SOFC-MTG atmosférico e a Figura 30 mostra o esquema do sistema utilizado na simulação em Gate Cycle.

São utilizados outros equipamentos no sistema para proporcionar a simulação dos dados de entrada e saídas da SOFC, são estes:

- Um elemento separador (splitter) é usado para simular a recirculação anódica e um misturador para simular a mistura dos gases recirculados com o combustível fresco fornecido. A temperatura dos gases recirculados é suficiente para aquecer o combustível fresco que entra na SOFC a temperatura ambiente até valores aceitáveis pela SOFC (acima de 650°C).
- Um trocador de calor na saída da câmara de combustão para aquecer o ar fresco que entra na SOFC.

A Figura 29 apresenta o esquema simplificado da planta SOFC-MTG pressurizada e a Figura 31 representa o esquema da planta utilizado para a simulação em Gate Cycle.

A simbologia utilizada nas Figuras 31 e 32 é gerada pelo próprio programa de simulação e se descreve a continuação:

- Duct1: filtro de ar
- C1: compressor
- HX: trocador de calor
- EX: Turbina a gás

- M1: Misturador (Mixer)
- SP1: Separador (Splitter)
- CM1: Câmara de Combustor
- A e C: Anodo e catodo
- S: Fluxo (stream)

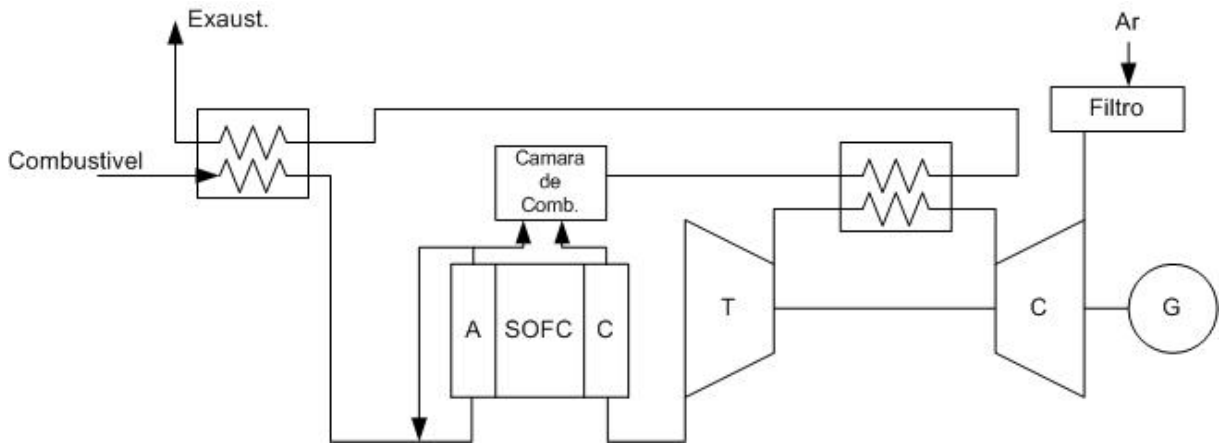


Figura 28 Esquema simplificado do sistema SOFC-MTG atmosférico.

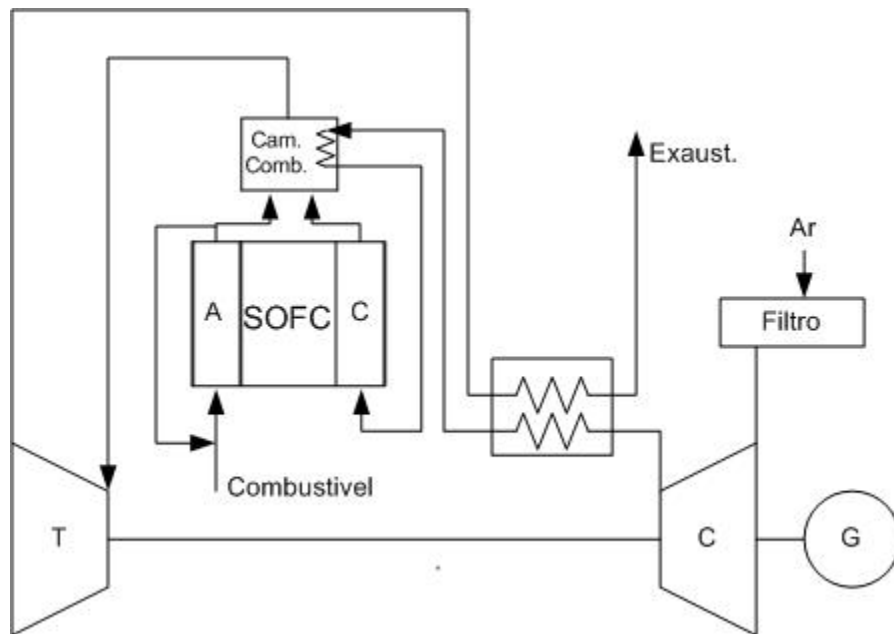


Figura 29 Esquema simplificado do sistema pressurizado SOFC-MTG.

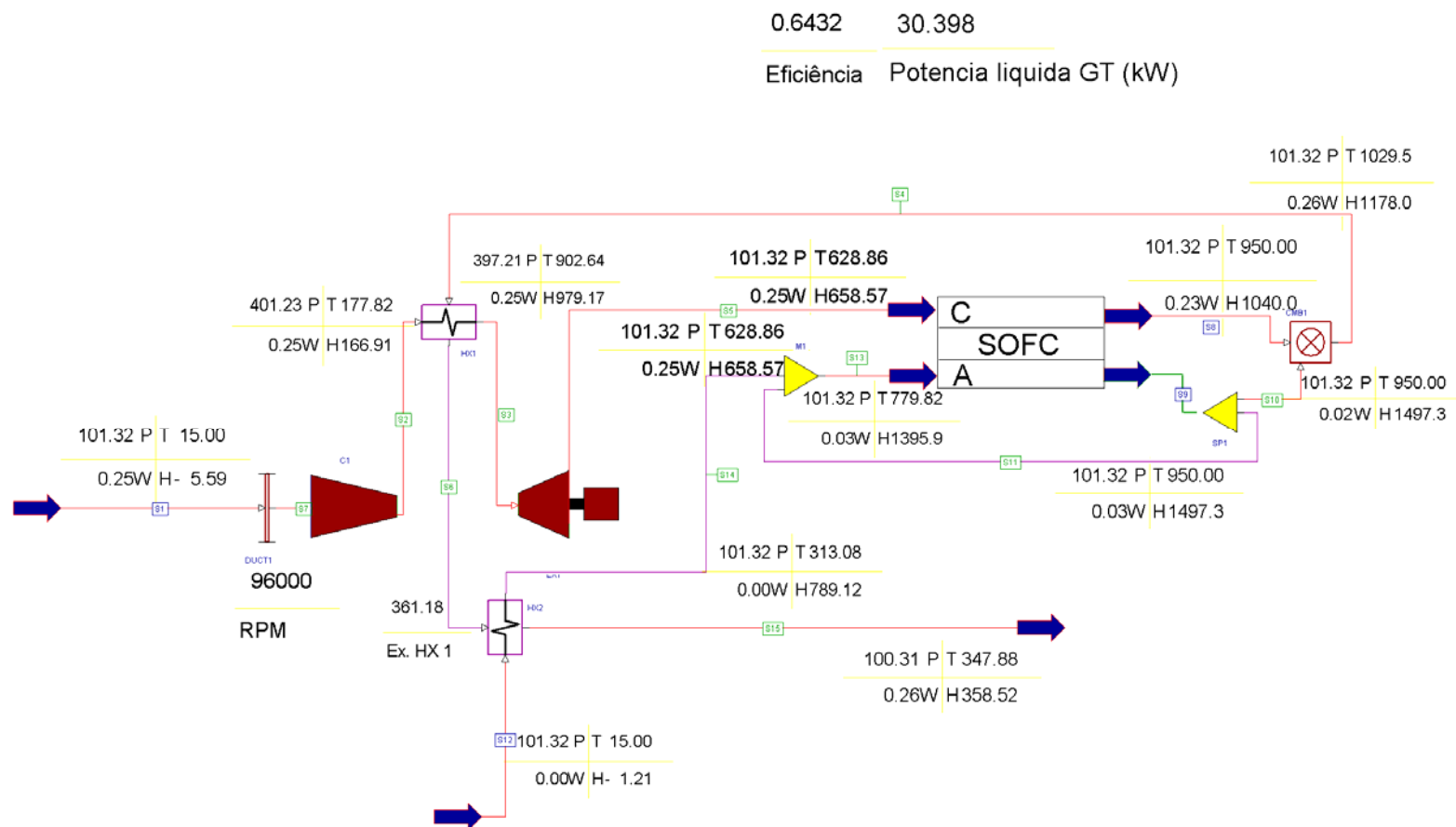


Figura 30 Sistema integrado SOFC-MTG atmosférico.



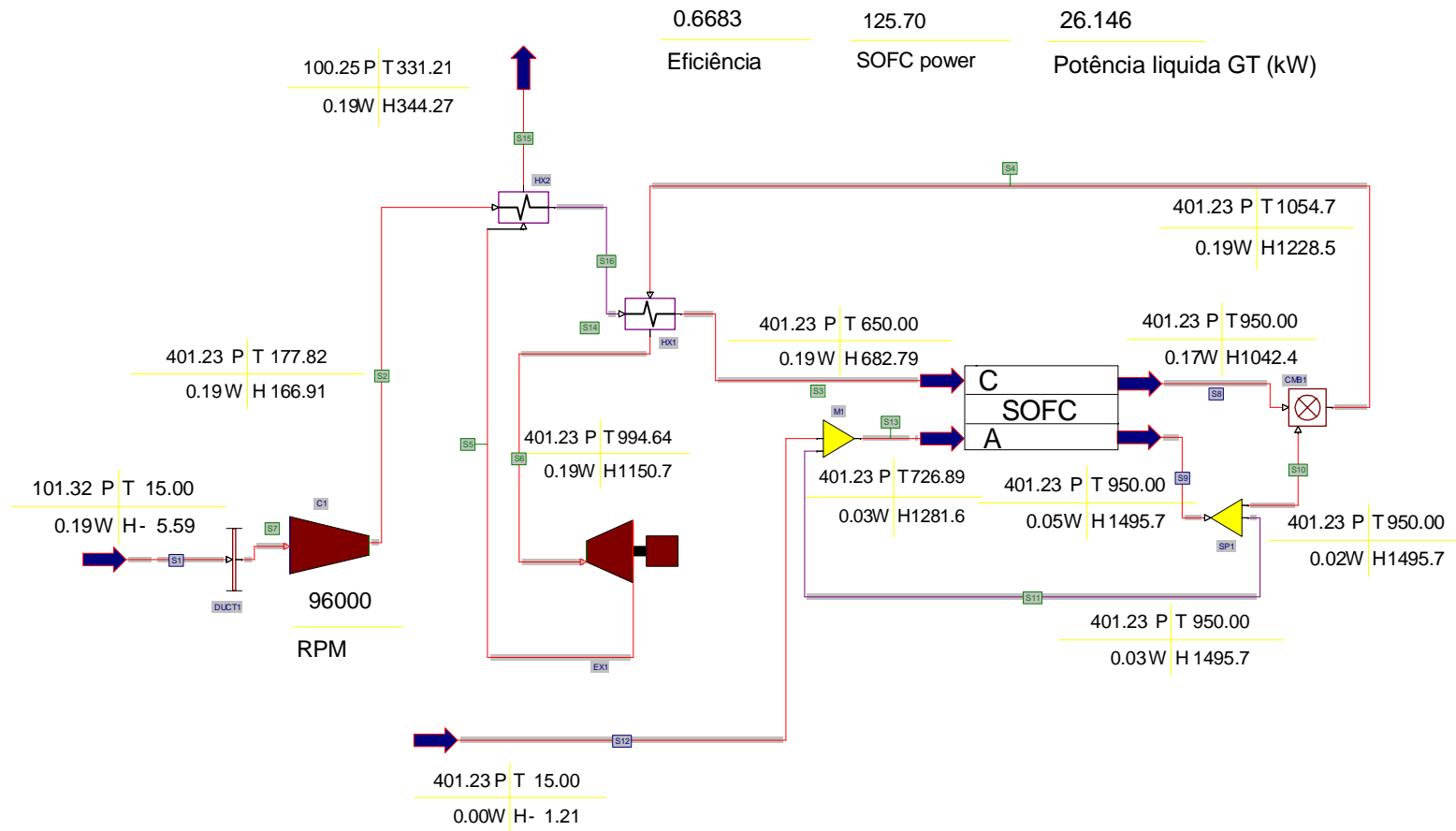


Figura 31 Sistema SOFC - MTG pressurizado.

## **Capítulo 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO DA MODELAGEM**

#### **4.1 Resultados dos modelos, unidimensional e da planta em ciclo combinado simplificada.**

Nesta seção se mostram os resultados obtidos com os dois primeiros modelos descritos no capítulo anterior. O modelo detalhado de uma célula tubular, e o modelo de um sistema híbrido SOFC-MTG simplificado.

O modelo detalhado permite analisar o comportamento das principais variáveis envolvidas na operação da SOFC ponto a ponto e os resultados obtidos no modelo simplificado são corrigidos com o modelo detalhado para se obter resultados mais precisos. Estes dois modelos servem de ponto de partida para desenvolver um modelo mais apurado do sistema e traçar objetivos mais específicos para a avaliação.

Na Tabela 15 se faz uma comparação dos resultados obtidos na simulação da SOFC com ambos os modelos. Neste caso se analisa a operação de uma SOFC de 200 kW. Pode-se observar a diferença obtida entre os fluxos de ar e combustível requeridos para gerar a mesma potência nas mesmas condições de operação. Ou seja: as mesmas temperaturas de entrada e saída, e a mesma tensão. A diferença entre ambos os resultados se deve a que no modelo

simplificado se considera que o combustível é consumido numa taxa constante em toda a célula. Na realidade a taxa de reação na célula depende da temperatura de operação e esta aumenta ao longo da mesma, portanto, o consumo de combustível aumenta na medida em que aumenta temperatura ao longo da célula. Consequentemente, o combustível necessário para gerar determinada potência é maior do que se obtém no modelo simplificado. Algo similar acontece com o ar requerido; não só para reagir na célula senão também para controlar a temperatura de operação da mesma.

Um outro detalhe interessante é a área requerida para gerar a mesma potência de 200 kW. Observa-se que a área requerida usando o modelo detalhado é maior. Com o modelo detalhado, devido a que menos combustível reage dentro da célula, a densidade de potência da mesma é menor, logo se requer uma área maior para produzir a mesma potência.

A combinação de ambos os modelos é feita iterativamente, os resultados do modelo detalhado são comparados com os do modelo simplificado e são mudadas as vazões de combustível e ar até obter uma convergência nos valores de potência e temperaturas de entrada e saída para ambos os modelos. Esta forma de simulação permite avaliar a SOFC partindo de dois pontos de vista diferentes e se reduz o número de iterações a serem realizadas pelo programa de cálculo. A título de conclusão pode-se dizer que:

- Com o modelo detalhado se tem uma análise ponto a ponto de uma SOFC de tipo tubular com geometria e dimensões específicas.
- Com o modelo simplificado analisa-se a SOFC como uma caixa preta. É uma avaliação menos exata porém útil na avaliação da SOFC interagindo com outros sistemas térmicos.

Tabela 15 Comparação dos resultados modelo simplificado versus modelo detalhado.

Parâmetro	Modelo simplificado	Modelo detalhado
Fluxo de combustível (mol/s)	0,37	0,76
Relação ar/combustível (mol/s)	11,7	15,6
Temperatura de entrada SOFC(°C)	600	600
Temperatura saída SOFC (°C)	900	900
Numero de células	Uma célula só	539
Área ativa total cm <sup>2</sup>	204663*	372076
Tensão de operação da célula (V)	0,7	0,7
Potência da SOFC (kW)	200	200

\*Para calcular a área ativa é necessária a densidade de corrente que, numa célula real é variável em cada ponto neste caso se considera uma densidade de corrente de 1,4 e pela relação  $A=I/i$  pode-se estimar a área ativa da célula. Com  $i$  em A/cm<sup>2</sup> e  $I$  em A.

### 4.1.1 Resultados do modelo detalhado

Na Figura 32 se mostra a concentração de combustível na mistura anódica ( $\text{CH}_4$  em  $\text{H}_2\text{O}$ ) ao longo da célula usando o modelo detalhado. Na Figura 33 pode-se observar o comportamento da temperatura ao longo da mesma e, na Figura 34 pode-se observar como aumenta a densidade de corrente com o incremento da temperatura, devido à queda da resistência ôhmica com o aumento temperatura. O efeito é em cadeia a densidade corrente aumenta devido ao aumento da temperatura, a temperatura aumenta devido ao consumo de combustível que aumenta através da célula e dito consumo provoca a redução na concentração de combustível.

Pode-se observar como o aumento da temperatura, que influi negativamente na equação de Nernst, reduzindo a  $\Delta G$  da reação eletroquímica e conseqüentemente a tensão irreversível da célula; também atua como um agente compensador reduzindo as perdas ôhmicas do sistema. Isto permite que a diferença entre a tensão ideal e a tensão real seja menor. A procura de materiais para o eletrólito, capazes de conduzir íons de  $\text{O}_2$  a menores temperaturas e preços competitivos, é o principal desafio no desenvolvimento de SOFC.

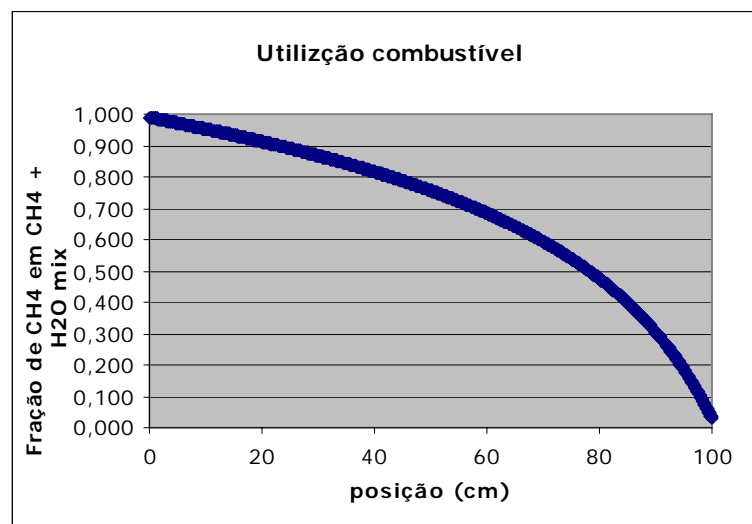


Figura 32 Concentração do combustível ao longo da célula (modelo detalhado).

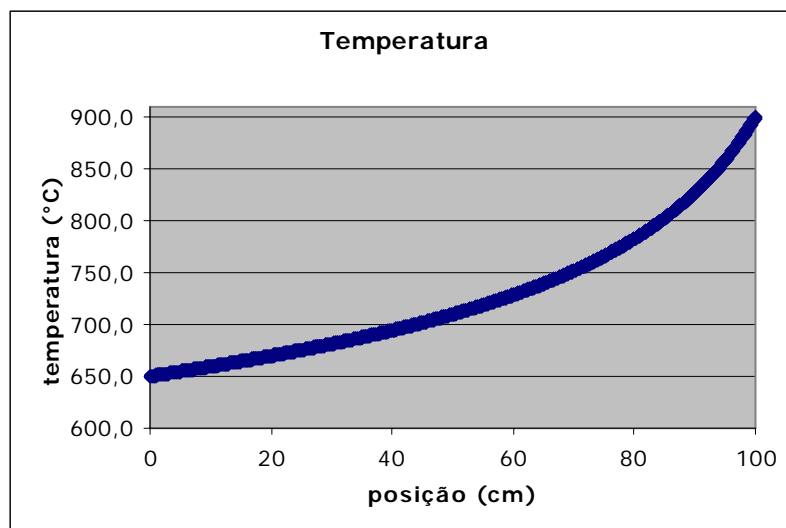


Figura 33 Distribuição da temperatura ao longo da célula (modelo detalhado).

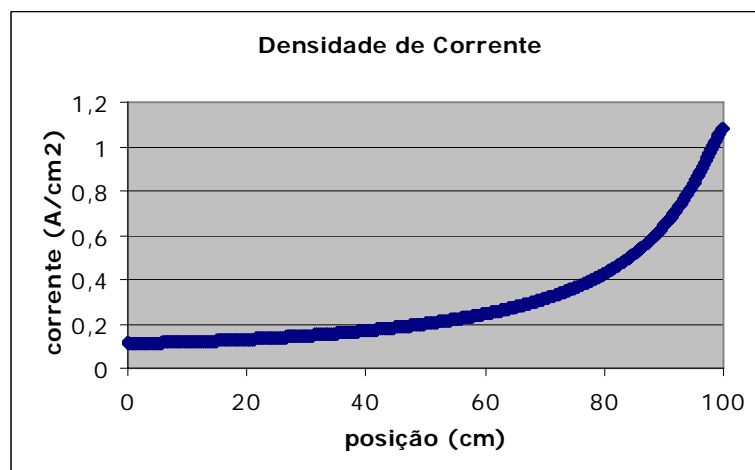


Figura 34 Densidade de corrente nos diferentes pontos da célula (modelo detalhado).

Utilizando o modelo unidimensional detalhado foram analisados diferentes pontos de operação mudando a tensão da célula, mas, garantindo uma concentração de combustível de 3 % e 900°C na temperatura de saída da mesma. Estes valores se fixam para obter a maior utilização de combustível possível. Os resultados obtidos se mostram na Tabela 16. Esta análise é feita com o objetivo de selecionar um ponto ótimo de operação da SOFC. Nesta seleção influem dois fatores fundamentais, uma tensão de operação que garanta condições de operação seguras (tensões muito baixas podem comprometer a operação da célula ante aumentos bruscos de carga) e o fator econômico (tensões de operação elevadas requerem de uma área maior da célula e conseqüentemente maiores custos). Os valores e comportamentos obtidos estão de acordo com os resultados experimentais mostrados por Adler, 2004.

Na Figura 35 pode-se observar a variação na densidade de potência para diferentes tensões de operação e a densidade de corrente em cada ponto. O comportamento em forma de parábola da densidade de potência se deve inicialmente à maior influência do aumento da densidade de corrente com relação à tensão. Logo depois do ponto de pico da parábola há uma maior influência da queda de tensão devido à redução significativa das concentrações de reagentes com relação aos produtos da reação eletroquímica.

A Figura 36 mostra qual seria a área da célula, ou seja, o número de células utilizadas para continuar gerando 200 kW em diferentes pontos de operação (densidade de corrente versus tensão). Na Figura 36 se observa a potência que seria gerada por uma célula simples em cada ponto de operação, o número de células diminui para maiores densidades de potência. O aumento da densidade de corrente é inversamente proporcional à área necessária da célula. Logo menores custos, referentes a material, podem ser obtidos com maiores densidade de corrente (menor tensão de operação) mas, por outro, lado isto influi negativamente na eficiência da SOFC. Na Figura 37 pode-se observar a eficiência da célula em cada ponto de operação. A eficiência das FCs é uma função linear da tensão de operação.

Com a queda de tensão e o aumento da densidade de corrente e potência, aumenta também o consumo de combustível. Se o fluxo de ar não aumenta, a taxa de reação diminui e a utilização do combustível diminui também, conseqüentemente a temperatura na saída da SOFC diminui e a quantidade de combustível na saída da SOFC aumenta. Este aumento de combustível na saída da célula pode ser aproveitado para acionar uma outra máquina térmica. Logo, pode-se achar um ponto de equalização onde se obtêm eficiências razoáveis da SOFC e concentrações apropriadas de combustível na saída da mesma.

Nas Figura 35 e Figura 36 pode-se observar que o aumento da densidade de corrente durante a operação da SOFC permite o aumento da potência gerada e a diminuição do custo da planta (custo associado às dimensões da planta), mas, em contrapartida, a eficiência diminui. Estas são questões importantes na hora de selecionar os parâmetros de operação da instalação.

Tabela 16 Parâmetros da SOFC mudando a tensão de operação, utilizando o modelo unidimensional detalhado para um conjunto de células.

Volt.	Dens. Corr.	Comb. ent. cell	Flux. Comb	Relação ar/comb	$\eta$	Corrent . Cell	Pot Cell	Area Tot.	Dens. Pot.
0.9	0.3	0.00057	0.59	5.44	42.1	214	192	717845	0.27
0.85	0.43	0.0008	0.62	7.97	39.8	301	255.7	539507	0.3655
0.8	0.54	0.001	0.66	10.51	37.4	379	303.1	455186.5	0.432
0.75	0.659	0.0012	0.71	13.05	35.15	455	341.2	404450.8	0.4942
0.7	0.76	0.0014	0.76	15.6	32.8	530	371	372014.4	0.532
0.65	0.87	0.0016	0.82	18.3	30.4	604	392.3	351191.7	0.5655
0.6	0.98	0.0018	0.88	20.7	28.17	679	407.2	338878	0.588
0.55	1.09	0.002	0.96	23.22	25.8	753	414	333281.4	0.5995
0.5	1.19	0.0022	1.06	25.7	23.4	827	413.4	333802.1	0.595
0.45	1.3	0.0023	1.18	28.38	21.17	900	405	340585	0.585
0.4	1.4	0.0025	1.33	30.8	18.76	974	390	354080.7	0.56

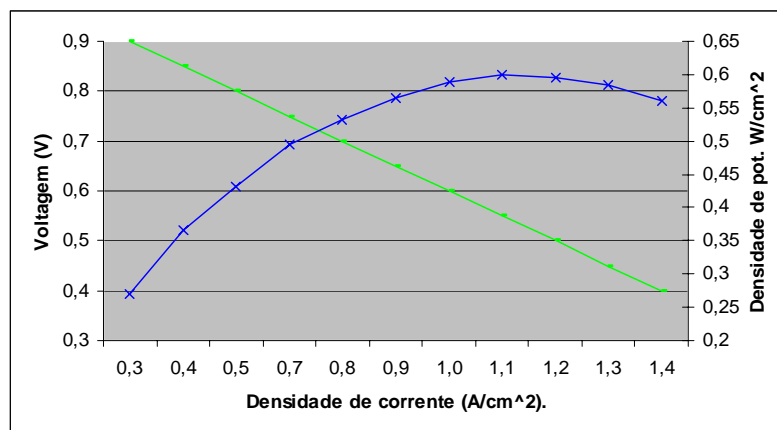


Figura 35 Característica de operação tensão e densidade de potência contra i. Onde densidade de potência linha convexa.

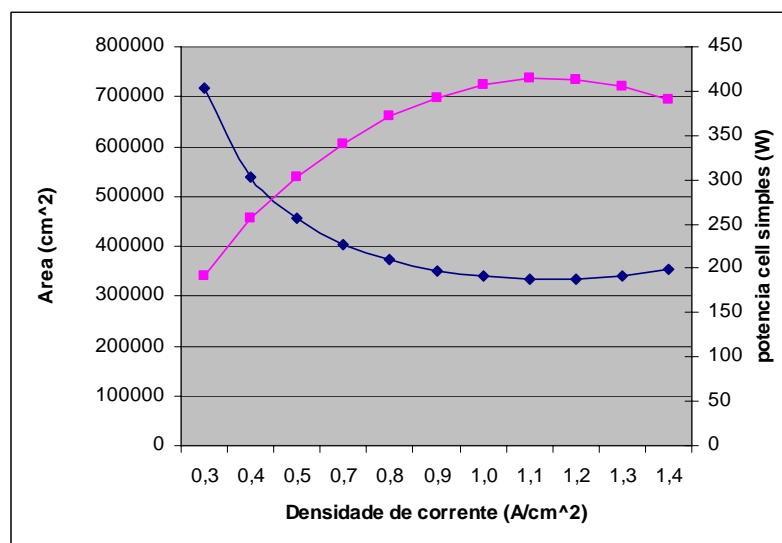


Figura 36 Área total da SOFC versus potência gerada por uma célula simples. Área

linha côncava.

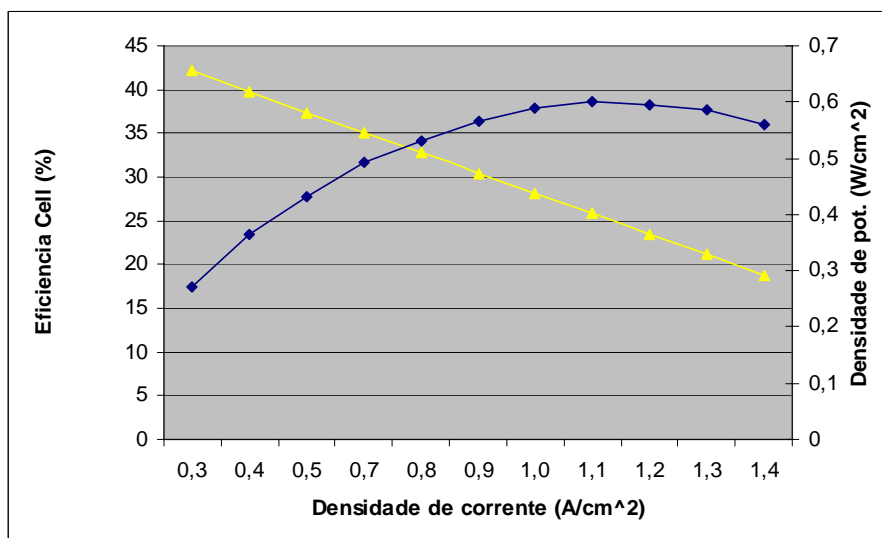


Figura 37 Eficiência versus densidade de potência.

#### 4.1.2 Resultados combinando o modelo detalhado com o simplificado.

Adaptando o estudo anterior ao modelo da planta em ciclo combinado SOFC-MTG (modelo simplificado) e selecionando uma potência global da planta de 260 kW, mantendo as limitações anteriores 900°C e 3 % de combustível na saída da SOFC e variando a tensão de operação da SOFC, pode-se selecionar uma área ativa ótima para a SOFC da planta. As Figura 38 (a) e (b) mostram uma comparação entre a área ativa da SOFC considerando ou não o acoplamento da microturbina. Para isto se tomam os valores de área obtidos na simulação anterior gerando 200 kW só com a SOFC. Logo se ajusta a SOFC para operar, junto à microturbina totalizando ambas 260 kW.

Na Figura 38 pode-se observar o comportamento da eficiência em cada caso, com a SOFC isolada (a) e usando o ciclo combinado (b), onde a turbina a gás geraria uma parte da potência requerida. A análise é feita desta forma considerando que para a SOFC gerar 200 kW a planta em ciclo combinado teria uma contribuição de 60 kW entregues pela microturbina.

Com esta comparação se mostra como a operação da SOFC em ciclo combinado com a MTG pode melhorar a eficiência de conversão e reduzir custos produto à diminuição da área ativa da SOFC. Com a célula pressurizada, neste caso a 3 bar, se consegue um aumento na



eficiência de conversão de 5 % e uma redução significativa da área da célula para densidades de potência maiores de  $0,4 \text{ W/cm}^2$ . Esta afirmação pode ser observada selecionando um ponto equivalente para comparar as Figuras 39 (a) e (b).

Ao mudar o ponto de operação da SOFC no sistema acoplado (variação da densidade de corrente com conseqüente queda de tensão), se teria uma variação linear da potência entregue por cada tecnologia, esta variação é mostrada na Figura 39. Pode-se observar que existe uma relação inversa entre ambas as tecnologias, quando a densidade de corrente é baixa, a célula é mais eficiente, mas, a turbina a gás aporta muito pouco ao sistema. Na medida em que se aumenta a densidade de corrente, a tensão da SOFC cai, mas, a concentração de combustível na saída é maior, conseqüentemente, a contribuição da microturbina aumenta e também sua eficiência.

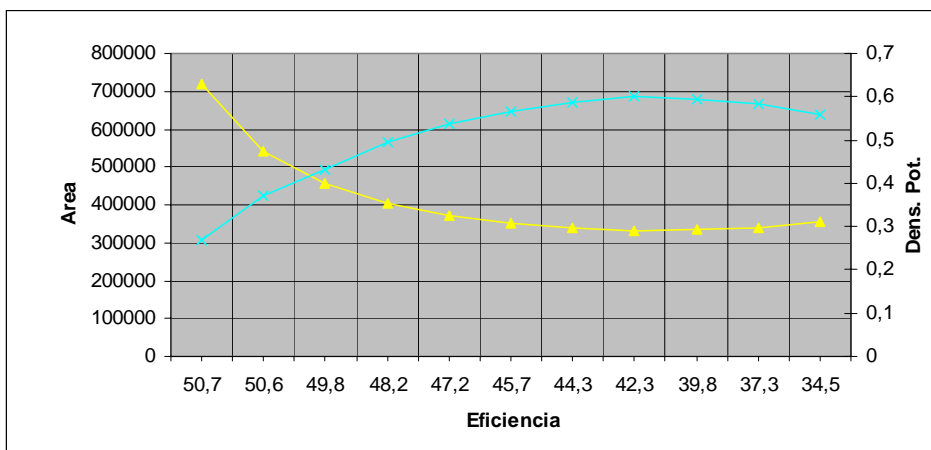
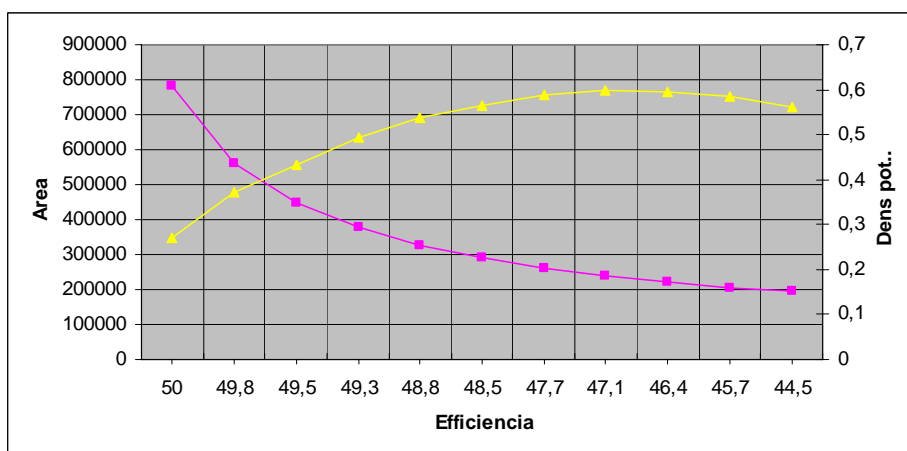


Figura 38(a) SOFC gerando 200 kW sem MTG acoplada. Linha convexa (densidade de potência  $\text{W/cm}^2$ ) cônica (área  $\text{cm}^2$ ).



(b) SOFC com MTG acoplada gerando 260 kW no global da planta. A área, linha cônica ( $\text{cm}^2$ ) e a densidade de potencia, linha convexa ( $\text{W/cm}^2$ )

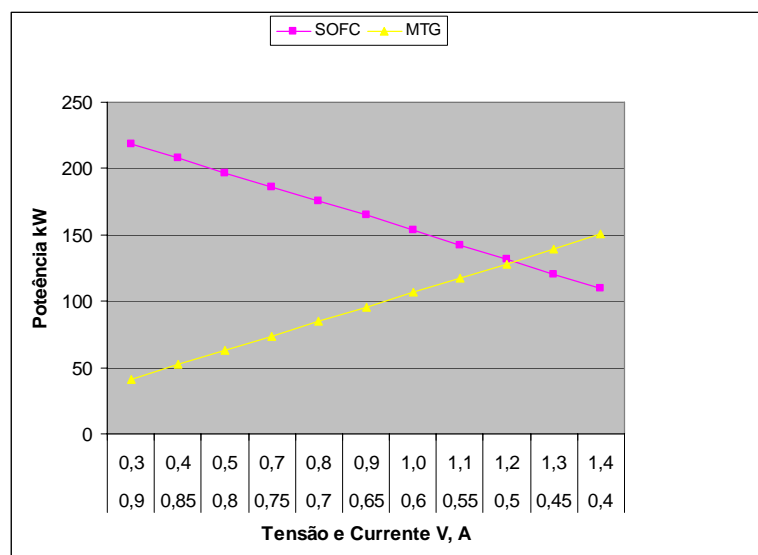


Figura 39 Relação de variação da potência SOFC versus MTG. No eixo X a primeira linha é densidade de corrente e a segunda tensão.

Com o aumento da densidade de corrente aumenta também o fluxo de combustível na exaustão da célula e conseqüentemente a potência da MTG aumenta. Isto sugere que, dada a natureza inversa de ambas as tecnologias pode-se obter um ponto de equalização onde se tenha uma maior potência SOFC para uma maior potência na MTG e paralelamente obter uma maior eficiência da planta. Partindo da análise anterior pode-se otimizar a operação do ciclo combinado atuando na concentração de combustível e ar na saída da SOFC. Ou seja, variando a utilização do combustível na SOFC. Até o momento a utilização do combustível na SOFC foi de 97 % (3 % na saída). Este valor tem mudado em magnitude produto à variação de demanda de combustível na SOFC ao mudar a densidade de corrente, mas sempre foi 3 % do combustível que entrou na SOFC.

Para analisar o comportamento do sistema alterando a utilização do combustível se seleciona uma área ativa da SOFC, as características deste sistema se relacionam na Tabela 17. Os dados na tabela 17 correspondem à SOFC operando pressurizada com a turbina a gás. Na Tabela 18 se mostram os resultados obtidos com a alteração do fator de utilização do combustível. Na Figura 40 se mostra uma comparação da variação da eficiência da SOFC e da planta integrada SOFC-MTG ambas em função da utilização do combustível na SOFC. A conclusão fundamental é que enquanto é necessária uma maior utilização do combustível para obter uma maior eficiência da SOFC isolada, nos sistemas híbridos SOFC-MTG a maior eficiência se alcança com menores valores de utilização do combustível dentro da SOFC. A afirmação anterior se mostra na Figura 41 e está de acordo com outros autores como

Williams, et al, 2001.

Tabela 17 Dados da SOFC selecionada acoplada à MTG.

Área total(cm <sup>2</sup> )	326370
Número de células	473
Tensão de operação (V)	0.7
Densidade de corrente (A/cm <sup>2</sup> )	0.77
Eficiência global (%)	48.8
Eficiência da SOFC (%)	32.8
Temperatura de saída SOFC (°C)	900
% de combustível na saída SOFC	3 (97 % utilização)
Vazão de combustível (mol/s)	0.66
Relação ar/combustível	15.6

Tabela 18 Dados resultantes da operação com diferentes fatores de utilização do combustível na SOFC.

Com. saída	Comb. Mol/s	Relaç. Ar/comb	T saída SOFC	Pot (kW) SOFC	T. saída (°C)	SOFC efic.	Pot. Tot. (kW)	Ef. Plant	MTG Pot.	Pres (Bar)	Den. corr. A/cm <sup>2</sup>
0.03	0.667	15.6	900	175.4	422	32.8	260	48.8	84.5	1.94	0.76
0.09	0.649	16.6	871	160	404	30.8	260	50.1	100.1	1.78	0.7
0.15	0.635	17.8	844	145	395	28.7	260	51	114.5	1.63	0.63
0.21	0.62	19.08	818	132	387	26.6	260	52.4	128	1.5	0.57
0.27	0.61	21.66	794	120	379	24.6	260	53.3	140	1.4	0.52
0.33	0.6	22.88	770	108	371	22.5	260	54.1	151	1.3	0.47
0.39	0.595	25.67	747	98	364	20.5	260	54.5	162	1.18	0.42
0.45	0.594	30.09	726	87.5	357	18.4	260	54.7	172	1.09	0.38
0.51	0.6	37.05	705	78.5	351	16.4	260	54.2	182	1.01	0.34

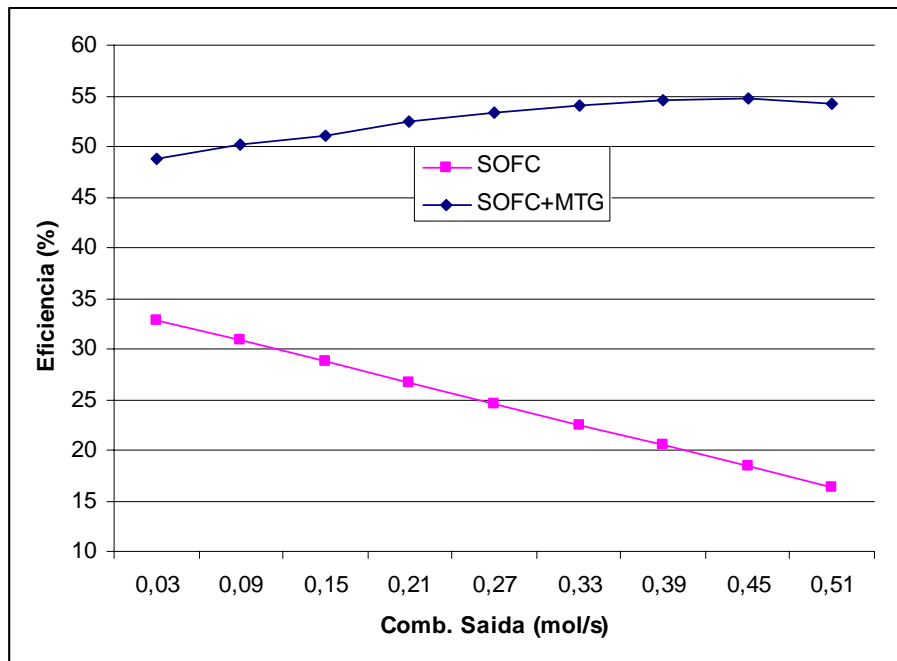


Figura 40 Variação da eficiência da SOFC e da planta SOFC-MTG em função da utilização do combustível

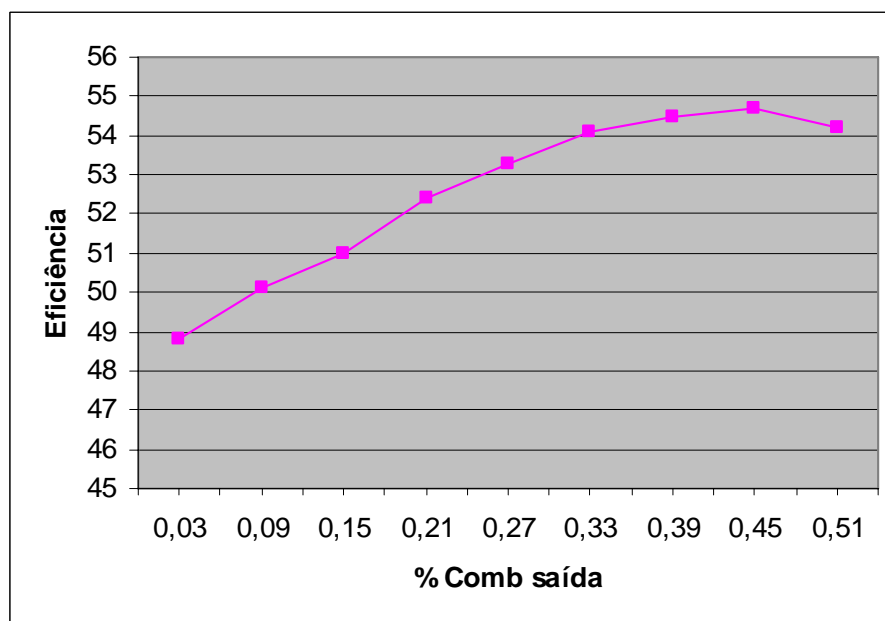


Figura 41 Eficiência da planta versus utilização do combustível com o ciclo SOFC-MTG.

#### 4.1.3 Resultados do modelo zero-dimensional. SOFC isolada a pressão atmosférica.

Utilizando o modelo zero-dimensional, partindo da idéia de selecionar uma SOFC que

seja capaz de alimentar uma MTG de 30 kW e apoiado em estudos realizados na literatura (Williams et al, 2001, Veyo et al, 2000, Kakaras et al, 2003) e das simulações realizadas no item anterior, se sabe que a potência gerada pela SOFC é aproximadamente de duas a quatro vezes a potência gerada pela MTG. Assim são feitas algumas interações mudando a área ativa da célula até chegar a uma potência de 100 kW a 0,7 V com uma área de 108300 cm<sup>2</sup>. Os principais dados de entrada ao programa de calculo são os seguintes:

- Densidade de corrente,  $i$  (A/cm<sup>2</sup>)
- Área da célula,  $A$  (cm<sup>2</sup>)
- Fator de utilização no reformador,  $U_r$
- Fator de utilização combustível,  $U_f$
- Temperatura de operação,  $T_{op}$  (K)
- Temperatura de entrada dos gases: combustível e ar;  $T_{comb}$ ,  $T_{ar}$
- Composição do combustível e o ar, % mol
- Relação H<sub>2</sub>O/C para recirculação
- Número de elétrons transferidos,  $n$
- Resistividade iônica e eletrônica do material da SOFC, ohm/cm<sup>2</sup>
- Corrente limite A/cm<sup>2</sup>
- Espessura dos componentes da célula (anodo, catodo, eletrólito, suporte), cm
- Coeficiente de difusão

Inicialmente foram feitas algumas simulações com o modelo zero-dimensional desenvolvido para uma SOFC isolada. Os resultados obtidos são mostrados a continuação. A intenção dos cálculos realizados é avaliar o comportamento com cargas variáveis em diferentes condições de operação. Como já visto um dos parâmetros mais importante que influi no comportamento da SOFC é a temperatura de operação.

Em todas as simulações realizadas a pressão de operação da SOFC é 1 bar, fator de utilização do combustível 0,85 e, a temperatura de entrada dos gases, combustível fresco e ar 200, 650°C respectivamente.

Na Figura 42 se resume a característica de tensão versus densidade de corrente para diferentes temperaturas de operação. Estas curvas mostram linhas retas de queda de tensão o que coincide com os resultados de outros autores (Veyo et al 2000 e Costamagna et al 2001)

que tem desenvolvido modelos matemáticos validados com resultados experimentais. Pode-se observar como, com o aumento da temperatura podem ser obtidas maiores tensões de operação produto da redução das perdas, fundamentalmente ôhmicas e por ativação. A queda brusca em todas as curvas corresponde ao valor de corrente limite selecionado de  $3 \text{ A/cm}^2$ , neste valor de corrente as perdas por difusão tendem a infinito o que faz com que a tensão da SOFC vá a zero.

A potência da SOFC é uma função parabólica da densidade de corrente (ou queda de tensão), como mostra a Figura 43. Pode-se imaginar que o ponto de maior potência é o ponto ótimo de operação mas, outros fatores devem ser considerados. Entre estes a confiabilidade da instalação que diminui com a eficiência.

A eficiência da célula é uma função da densidade de potência da SOFC como mostrado na Figura 44, e já visto no modelo detalhado anteriormente. A Figura 44 pode ser denominada como o mapa da SOFC em cargas parciais. Nesta Figura nota-se que para todas as curvas de potência versus eficiência, existem dois pontos onde é possível operar com a mesma temperatura, a mesma potência e o mesmo fator de utilização do combustível, mas, com eficiências tensões e densidades de corrente diferentes. Os pontos com baixa eficiência correspondem a maiores densidades de corrente e vice-versa.

A seleção do ponto de operação ou ponto de projeto da SOFC hoje, por questões de confiabilidade, se escolhe normalmente em valores de tensão de 0,7 Volts, por este ter-se mostrado mais confiável na operação. Observando as Figuras 43 e 44 se nota que este valor se encontra antes do ponto de máxima potência obtível e conseqüentemente maiores eficiências. O objetivo dos principais fabricantes de SOFC é aprimorar os materiais para conseguir maiores densidade de potência e não deslocar o ponto de operação da SOFC para menores tensões.

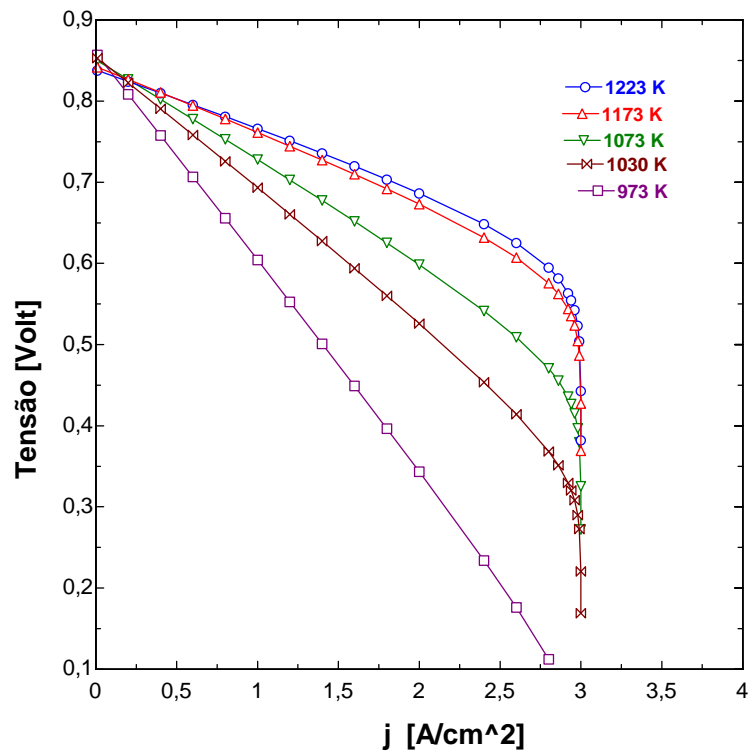


Figura 42 Voltagem da SOFC para um fator de utilização do combustível de 0,85 a diferentes temperaturas de operação.

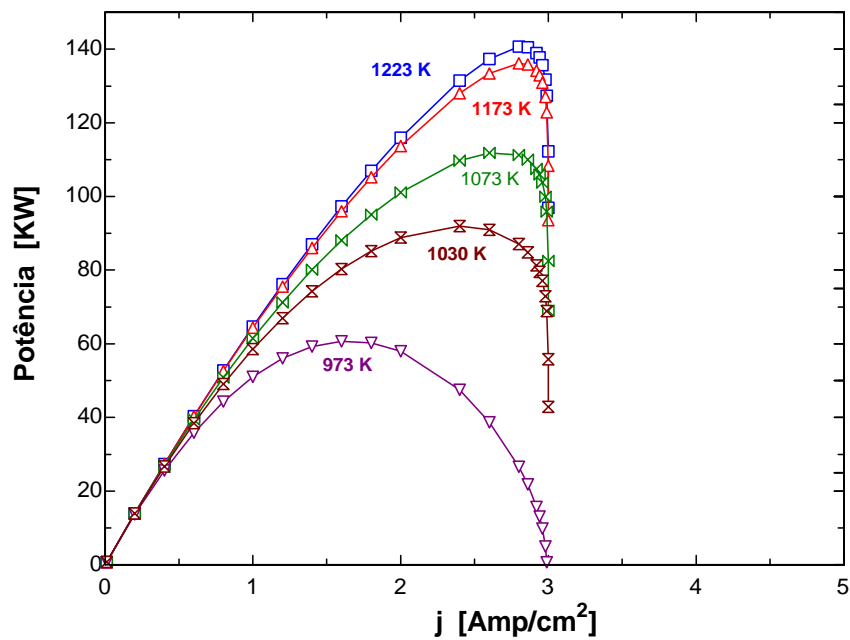


Figura 43 Potência gerada pela SOFC a diferentes temperaturas de operação e diferentes densidades de corrente.

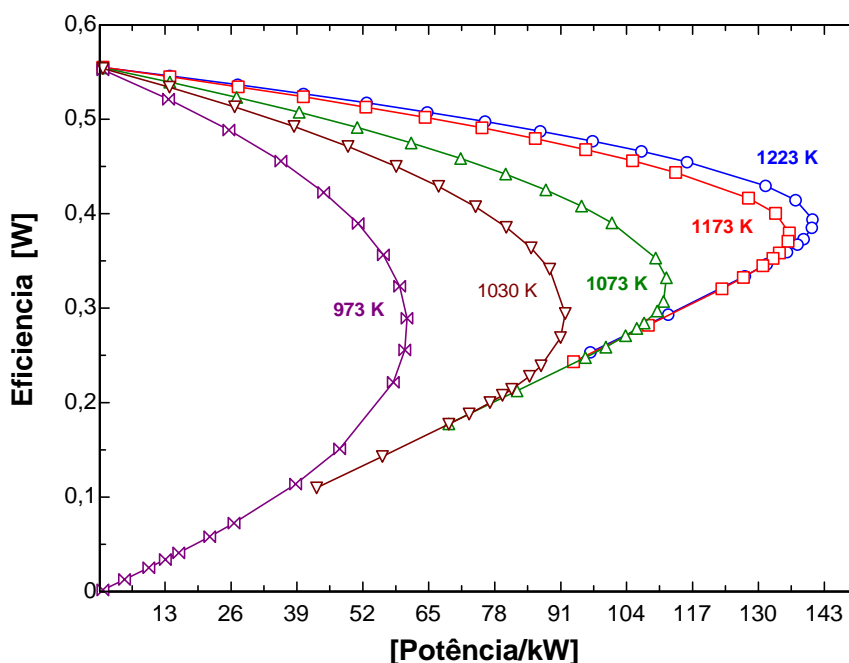


Figura 44 Mapa de operação da SOFC em cargas variáveis para diferentes temperaturas de operação.

#### 4.1.4 Modelagem Zero dimensional, SOFC pressurizada

O mesmo sistema SOFC modelado acima pode ser modificado para operar a uma pressão de 3 bar que é a relação de pressão média da microturbina envolvida. Neste caso se assumem as mesmas condições que no caso anterior, ou seja, fator de utilização do combustível 0,85, e a temperatura de entrada dos gases, combustível fresco e ar 200, 650°C respectivamente. Como resultado desta simulação se mostra a Figura 45, onde pode-se observar o aumento de potência da SOFC se comparada com a Figura 44 isto como consequência do efeito da pressurização.

Assumindo uma densidade de corrente de  $2 \text{ A/cm}^2$  e uma variação da temperatura de operação entre 973 e 1223 K (700-950°C) podem-se comparar os parâmetros da SOFC operando à pressão atmosférica e pressurizada, na Tabela 19 é resumida essa comparação. Pode-se notar um aumento de aproximadamente 10 % na potência produzida utilizando a mesma vazão de combustível. Isto se deve, fundamentalmente, ao aumento da tensão de operação que depende das pressões parciais dos reagentes no anodo e catodo, equações 27 a 35 do capítulo 3. Também se pode observar como a temperaturas de operação mais baixas pode ocorrer uma inversão no sentido de circulação dos íons e, em lugar de se produzir



eletricidade se passaria a consumir, operando o sistema como um eletrolisador. Neste caso a magnitude das perdas ou sobre-potencial é maior que a tensão de circuito aberto.

A queda de tensão que se observa em todos os casos se deve às diferentes perdas explicadas no capítulo 3 e mostradas na Figura 46. Em função do aumento de carga, ou seja, o aumento de carga é diretamente proporcional ao aumento de perdas na SOFC, isto é um detalhe que diferencia as células a combustível de qualquer outra tecnologia de conversão de energia.

Na Figura 47 se mostra o comportamento das perdas ôhmicas e de ativação em função da temperatura de operação. O efeito da temperatura é favorável do ponto de vista de redução de perdas inclusive garante uma maior eficiência das SOFC se comparadas com outros tipos de FCs. Na Figura 48 se mostra o comportamento das perdas e a tensão de operação da célula em função da temperatura de operação. A potência gerada pela SOFC é função destas perdas Ou seja, o aumento da temperatura contribui na diminuição das irreversibilidades da SOFC e, conseqüentemente favorece a operação em ciclo combinado com uma turbina gás. Também como conseqüência do aumento da temperatura de operação, a eficiência da SOFC aumenta devido ao aumento da taxa de reação da SOFC. Isto se mostra nas Figura 49 e Figura 50.

As Figuras 47 e 48 justificam o comportamento da Figura 44 e servem de partida para selecionar um ponto de operação da SOFC acoplada à MTG.

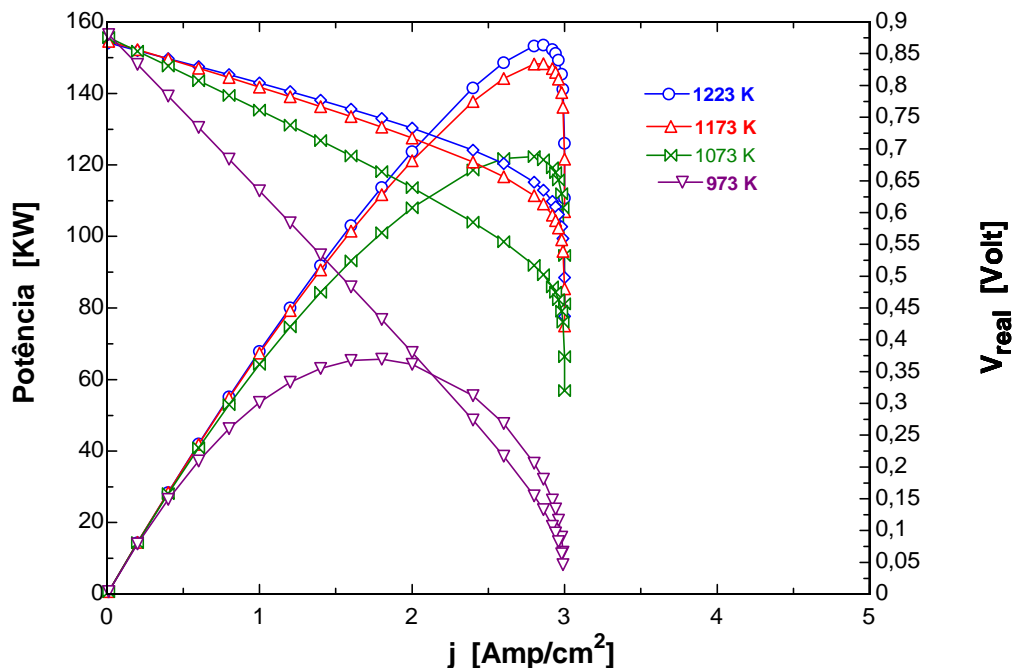


Figura 45 Comportamento da tensão e potência da SOFC operando a uma pressão de três bar.

Tabela 19 Comparação entre parâmetros de operação de uma SOFC pressurizada e operando a pressão atmosférica.

Temp K	SOFC atmosférica				SOFC Pressurizada			
	Tensão(V)	Potência (KW)	Fluxo de ar (kg/s)	Fluxo de com. (Kg/s)	Tensão(V )	Potência (kW)	Fluxo de ar (kg/s)	Fluxo de comb. (Kg/s)
973	-0,1888	-31,89	0,8	0,004918	0,08313	14,04	0,9574	0,00491
998	0,06285	10,62	0,8	0,0049	0,2705	45,7	0,7497	0,0049
1023	0,2429	41,05	0,7427	0,004884	0,4053	68,47	0,6038	0,00488
1048	0,3737	63,13	0,6038	0,004867	0,5036	85,08	0,4987	0,00486
1073	0,4697	79,36	0,5028	0,004851	0,5762	97,35	0,421	0,00485
1098	0,5411	91,42	0,4275	0,004835	0,6304	106,5	0,3622	0,00483
1123	0,5947	100,5	0,3702	0,00482	0,6712	113,4	0,3168	0,00482
1148	0,6352	107,3	0,3256	0,004805	0,7022	118,6	0,281	0,00480
1198	0,6896	116,5	0,2617	0,004778	0,7441	125,7	0,2285	0,00477
1198	0,6896	116,5	0,2617	0,004778	0,7441	125,7	0,2285	0,00477
1223	0,7078	119,6	0,2382	0,004764	0,7581	128,1	0,2089	0,00476

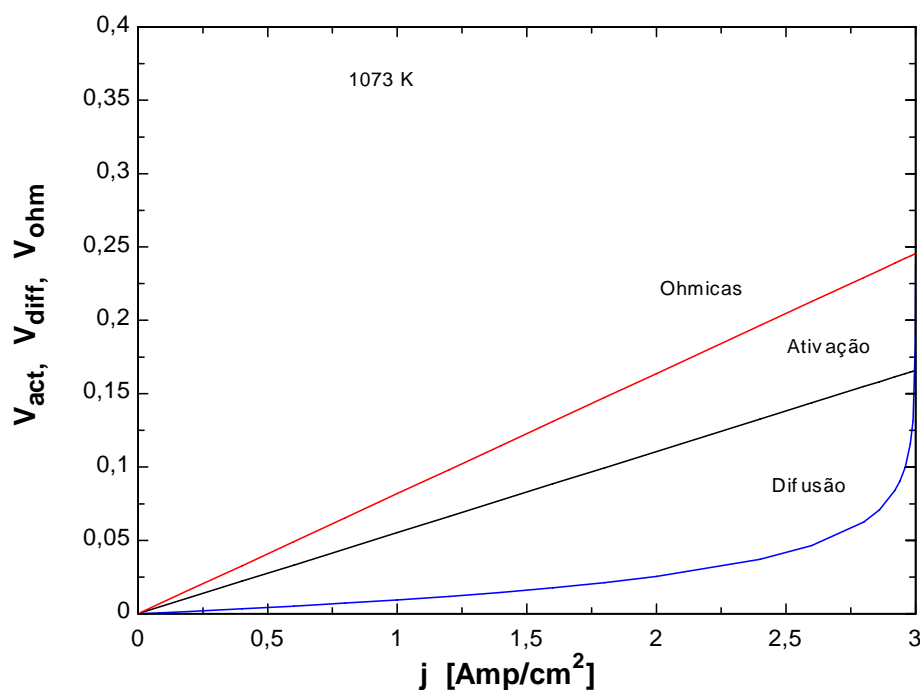


Figura 46 Comportamento das diferentes perdas ou irreversibilidades numa SOFC operando a 800 °C e uma densidade de corrente de 2 A/cm<sup>2</sup>.

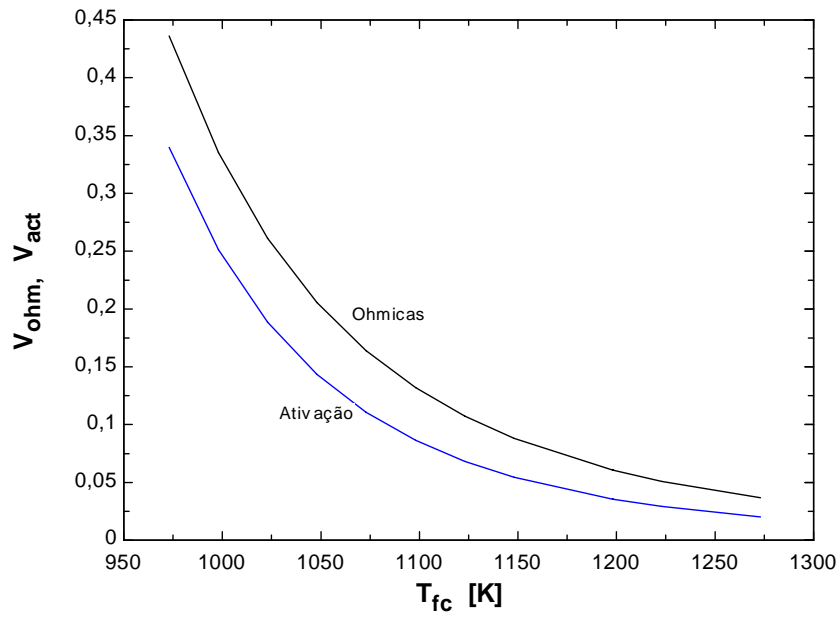


Figura 47 Perdas por ativação e ôhmicas em função da temperatura de operação.

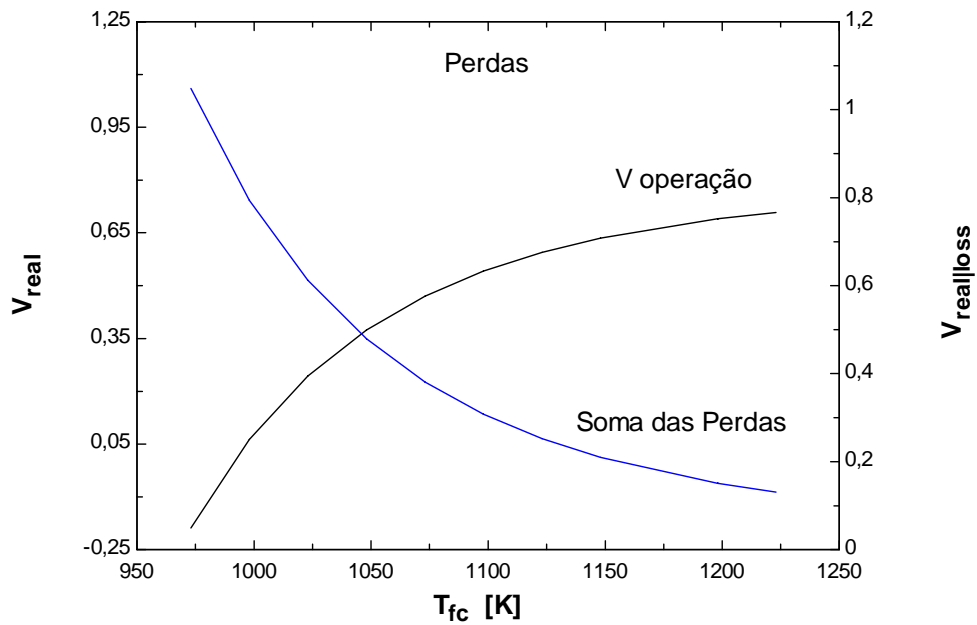


Figura 48 Influência das perdas ôhmicas, por ativação e concentração sobre a tensão de operação da SOFC em função da temperatura.

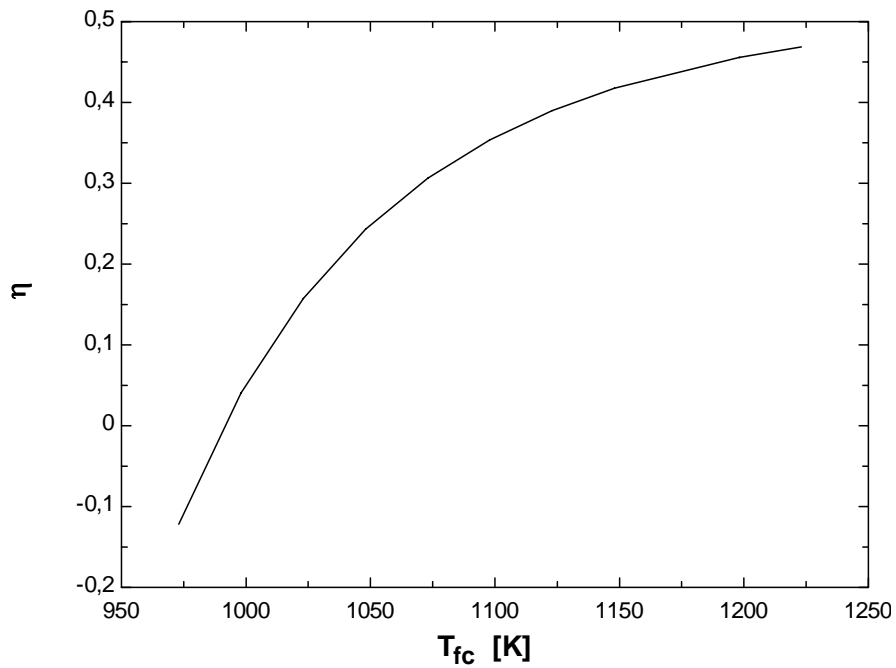


Figura 49 Influencia da temperatura de operação na eficiência da SOFC.

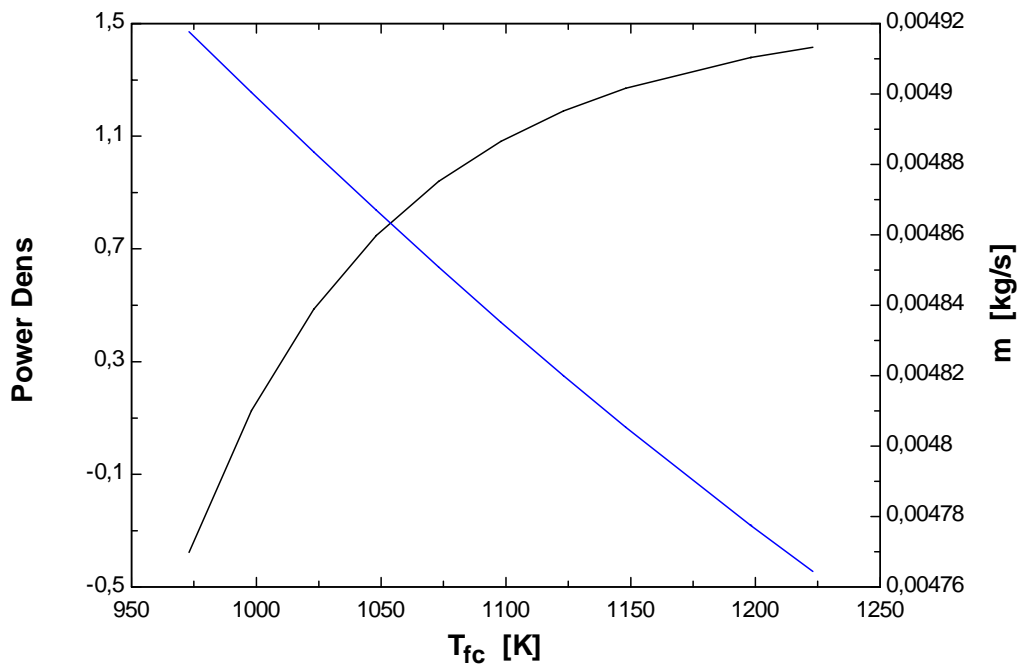


Figura 50 Aumento da densidade de potência da célula é redução do consumo de combustível com a temperatura de operação.

## 4.2 Análise paramétrica da SOFC e MTG operando em ciclo combinado.

Integrando o modelo zero-dimensional e o modelo da MTG no Gate Cycle se realiza

uma análise paramétrica da SOFC operando em ciclo combinado com a MTG. Esta avaliação é realizada simultaneamente para diferentes temperaturas de operação e cargas. Para esta análise se adotam os seguintes parâmetros:

- Fator de utilização do combustível de 0,85 %,
- Variação da densidade de corrente na célula de 0,1 a 3 A/cm<sup>2</sup>,
- Área ativa da SOFC de 108.300,00 cm<sup>2</sup>.
- A temperatura de operação da SOFC se fixa em quatro patamares: 700, 800, 900 e 950°C
- A temperatura de entrada da SOFC vai depender da potência gerada pela MTG que a sua vez depende da temperatura de operação da SOFC.
- Os fluxos de combustível e ar, são calculados iterativamente pelo programa de simulação para atender a temperatura de operação da SOFC.
- Os fluxos de ar e combustível demandados pela SOFC para atender temperatura e densidade de corrente, são impostos à turbina a gás como fluxo de trabalho. Os parâmetros termodinâmicos destes fluxos: pressão, temperatura, PCI, composição da mistura de gases, entalpia, calor específico, etc, são as variáveis de entrada para o cálculo do resto dos parâmetros do sistema.

#### **4.2.1 Sistema SOFC-MTG operando pressurizado**

A Figura 51 mostra o comportamento do sistema pressurizado operando em cargas parciais. Podem-se observar os valores elevados de eficiência obtidos. Numa ampla faixa de variação de carga de 40 a 100 % se observa uma variação de eficiência de apenas 5 %. Os melhores parâmetros de operação se encontram entre 800 e 950 °C. Nesta Figura também se observa que o máximo valor de eficiência se alcança numa temperatura de operação de 900 °C e a 85 % da carga.

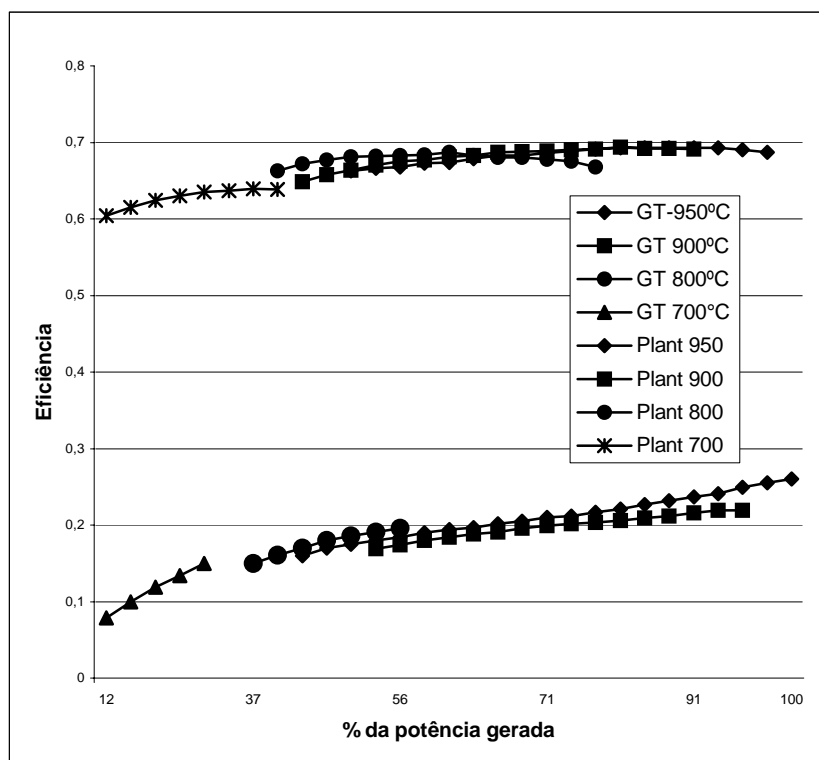


Figura 51 Eficiências da MTG e da planta híbrida SOFC-MTG em relação a potência adimensional produzida.

Na Figura 51 também se mostra a eficiência e a potência da MTG, usando o gás da exaustão da SOFC como fluido de trabalho. Igualmente pode-se observar o melhor desempenho para temperaturas de operação mais elevadas da SOFC, entre 800 e 950 °C e, para variações de carga entre 37 e 100 % se tem variações de eficiência de 57 %. Temperaturas de operação da SOFC elevadas garantem uma maior temperatura de entrada na turbina. Isto somado ao maior fluxo e conseqüentemente, maiores relações de pressão, resulta ao final em maior eficiência de operação na curva correspondente a 900 °C. O acréscimo na eficiência da turbina, ao final de cada curva característica, se deve ao aumento de combustível e ar na saída da SOFC.

Na Tabela 20 se mostram os valores de fluxo de combustível, e ar demandados pela SOFC numa temperatura de operação de 900 °C. Estes valores correspondem aos resultados mostrados nas curvas 900 °C da Figura 51. A Figura 52 mostra a quantidade de combustível na saída da SOFC e a potência produzida, em função da variação de carga. Pode-se observar que são obtidos valores de potência na SOFC de até 150 kW e logo se tem uma queda, brusca por causa da corrente limite. Na realidade a MTG só consegue operar até os 140 kW da SOFC, logo, o fluxo de combustível e ar aumenta ate valores que atingem a linha de “surge”,

limite de operação no mapa do compressor. Ou seja, a operação real de um sistema deste tipo está sujeito às limitações de operação da MTG.

Tabela 20 Parâmetros de operação da SOFC só, quando acoplada com a MTG numa pressão de operação de 3 bar.

Dens. de corrente A/cm <sup>2</sup>	Tensão (V)	m comb. In SOFC (kg/s)	m. comb out SOFC kg/s	m. ar (kg/s)	Eficiencia	Potência kW
0,01	0,8696	0,0001	0,0002509	0,00089	0,5733	0,7346
0,2	0,8569	0,0004791	0,005018	0,01848	0,5649	14,48
0,4	0,8433	0,0009582	0,01004	0,03835	0,556	28,5
0,6	0,8297	0,001437	0,01505	0,05963	0,547	42,05
0,8	0,8158	0,001916	0,02007	0,08235	0,5378	55,13
1	0,8018	0,002396	0,02509	0,1065	0,5286	67,73
1,2	0,7874	0,002875	0,03011	0,1323	0,5191	79,82
1,4	0,7728	0,003354	0,03512	0,1596	0,5095	91,4
1,6	0,7578	0,003833	0,04014	0,1885	0,4996	102,4
1,8	0,7422	0,004312	0,04516	0,2193	0,4893	112,9
2	0,726	0,004791	0,05018	0,252	0,4786	122,7
2,4	0,6898	0,005749	0,06021	0,3247	0,4547	139,8
2,6	0,6679	0,006228	0,06523	0,3664	0,4403	146,7
2,8	0,6387	0,006707	0,07025	0,4155	0,4211	151,1
2,86	0,6262	0,006851	0,07175	0,4336	0,4128	151,3
2,92	0,6086	0,006995	0,07326	0,4559	0,4012	150,1
2,94	0,6001	0,007043	0,07376	0,4654	0,3956	149

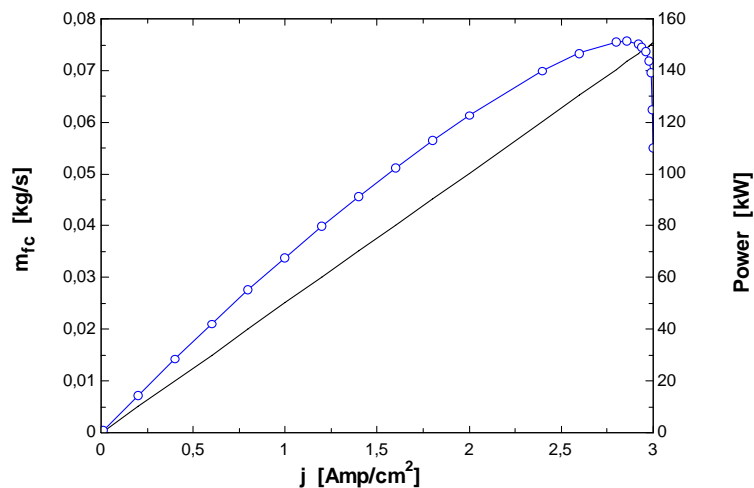


Figura 52 Comportamento do fluxo do combustível e da potência da SOFC em função da variação de carga, numa temperatura de operação de 900 °C.

Na Tabela 21 se mostra os principais parâmetros de operação da MTG acoplada à SOFC. Neste caso, para uma temperatura de operação da SOFC de 900 °C. Na Figura 53 se mostra o comportamento da eficiência e da potência da MTG em função do fluxo de combustível residual fornecido pela SOFC.

Da Figura 52 pode-se observar que enquanto a eficiência da SOFC diminui, devido ao aumento da densidade de corrente e a potência e eficiência da MTG aumentam produto ao aumento de combustível não queimado na saída da SOFC como mostra a Tabela 21. Logo, se for alterado o fator de utilização do combustível na SOFC obtendo-se eficiências razoáveis, pode-se aumentar a eficiência global do ciclo aproveitando, por um lado, uma melhor condição de operação da SOFC com densidade de corrente menor e por outro lado, garantindo um melhor desempenho da MTG.

Assumindo uma condição de potência fixa e a mesma temperatura de operação, de 900°C se realiza uma análise da influência do fator de utilização do combustível na SOFC e no sistema. Na Figura 54 e na Tabela 22 se mostra esta relação para a SOFC. Pode-se observar que para um maior fator de utilização a eficiência da SOFC aumenta. Também se pode observar que a disponibilidade de ar na saída da SOFC é menor em consequência do aumento de combustível. Como foi explicado anteriormente o excesso de ar é recalculado iterativamente para controlar a temperatura de operação da SOFC.

Na Figura 55 se mostra influência do fator de utilização do combustível no comportamento do sistema no ponto de operação usado na Tabela 22. Com o aumento da



utilização do combustível na SOFC a eficiência desta tende a aumentar. Como consequência haverá menos combustível disponível na saída da SOFC e a temperatura de entrada da MTG cairá. A mudança do fator de utilização do combustível permite selecionar um ponto de interseção entre a queda de eficiência da SOFC e o conseqüente aumento da eficiência da MTG. O ponto de operação ótimo do sistema numa temperatura de operação de 900°C é com 75 % de utilização do combustível na célula. Isto tem uma implicação interessante na hora de selecionar o ponto de operação ótimo do sistema híbrido. Onde menores valores de utilização do combustível garantem uma maior eficiência do sistema. Isto se deve à sinergia ente ambos os sistemas: para valores de eficiência acima de 35%; a SOFC, devido às suas limitações só conseguiria aumentar no máximo até 50 % se fosse a utilizar todo o combustível. Por outro lado esta energia em forma de calor é mais bem aproveitada pela MTG que consegue valores de 30 % de eficiência com este calor residual.

Tabela 21 Parâmetros de operação da MTG só, operando em ciclo combinado com a SOFC numa temperatura de 900°C.

m. ar (kg/s)	m. comb(kg/s)	Eficiência	rpm	Potência kW	Relação de pressão	Temp entrada °C
0,131	0,03011	0,0852617	58360,48	3,401875	1,6287242	955,60876
0,1582	0,03512	0,1131459	61092,22	3,962875	1,9389447	948,4989
0,1872	0,04014	0,1382921	66654,79	6,720001	2,2850189	942,45508
0,218	0,04516	0,160345	72506,32	9,8	2,6540024	937,28613
0,2509	0,05018	0,1798856	78018,39	13,09	3,044744	932,8385
0,324	0,06021	0,2139888	90205	21	3,9123135	925,25317
0,3659	0,06523	0,2295879	97370,60	26,885	4,4087958	921,78162

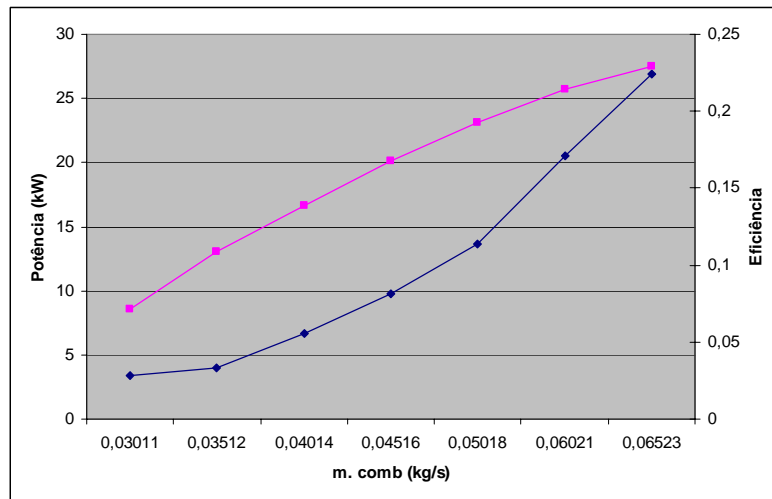


Figura 53 Potência e eficiência da MTG em função do fluxo de combustível expelido do anodo da SOFC a uma temperatura de 900°C. Estes dados pertencem à tabela 21.

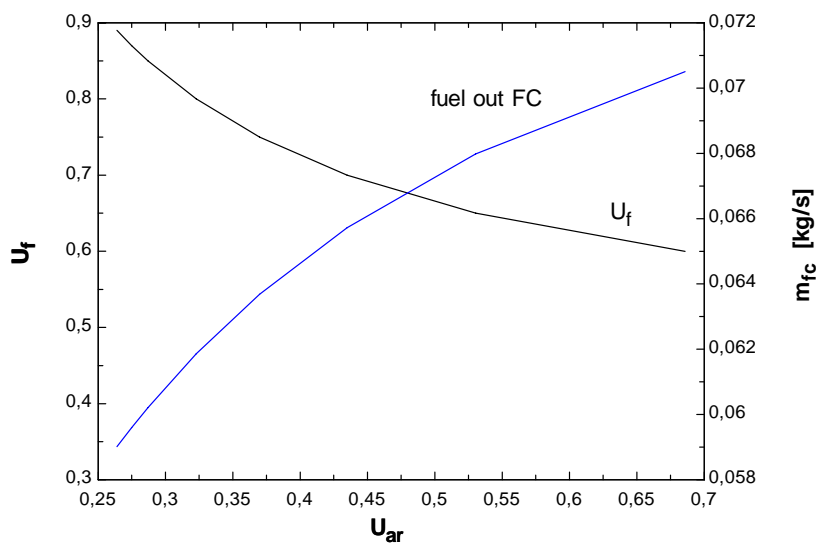


Figura 54 Combustível e ar disponível na saída da SOFC em função do fator de utilização do combustível.

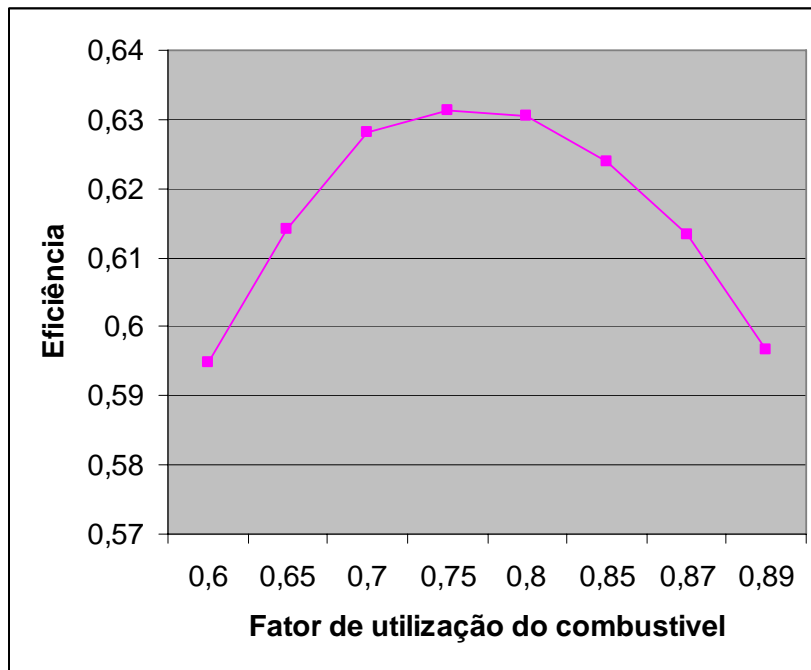


Figura 55 Influência do fator de utilização do combustível na eficiência do sistema SOFC-MTG pressurizado.

Tabela 22 Parâmetros de operação da SOFC pressurizada a 3 bar e 900°C.

Utilização do combustível	Potência kW	Combustível na entrada	Ar na entrada	Ar na saída out	Fuel out	Densidade de corrente A/cm <sup>2</sup>	Utilização do ar (%)	Tensão (V)	Eficiência da SOFC
0,6	139,8	0,005474	0,1359	0,1143	0,0705	2,4	0,6857	0,6898	0,362
0,65	139,8	0,00557	0,1757	0,1541	0,06798	2,4	0,5304	0,6898	0,3805
0,7	139,8	0,005643	0,2143	0,1928	0,06572	2,4	0,4348	0,6898	0,399
0,75	139,8	0,005695	0,2519	0,2304	0,06369	2,4	0,3698	0,6898	0,4176
0,8	139,8	0,00573	0,2887	0,2672	0,06186	2,4	0,3227	0,6898	0,4362
0,85	139,8	0,005749	0,3247	0,3031	0,06021	2,4	0,287	0,6898	0,4547
0,87	139,8	0,005753	0,3389	0,3173	0,0596	2,4	0,2749	0,6898	0,4622
0,89	139,8	0,005756	0,353	0,3314	0,05901	2,4	0,264	0,6898	0,4696

## **4.2.2 Avaliação do sistema SOFC-MTG operando a pressão atmosférica**

O critério de avaliação e a maioria dos parâmetros adotados para a avaliação do sistema à pressão atmosférica são similares aos mostrados no item 4.2.1 acima. O fator de utilização do combustível, área ativa da SOFC, e a densidade de corrente são os mesmos. A principal diferença é com relação à concepção de operação do sistema. Neste caso o ar demandado pela SOFC para manter a temperatura de operação, logo de pressurizado e aquecido no compressor da MTG passa por um sistema de recuperação de calor, para ganhar temperatura e se expandir realizando trabalho na MTG. Os gases de exaustão da SOFC, depois de reagir na câmara de combustão, aquecem o ar que sai do compressor para entrar na turbina. Finalmente o fluxo de exaustão passa por um outro sistema de recuperação de calor para pré-aquecer o combustível fresco que entra diretamente na SOFC com recirculação anódica e reforma interna.

Na Figura 56 se mostra o comportamento do sistema à pressão atmosférica nas quatro temperaturas de operação pré-fixadas. Pode-se observar um desempenho um pouco menor do sistema devido fundamentalmente às menores temperaturas de entrada na MTG.

Diferentemente do sistema pressurizado, no sistema atmosférico, o ponto ótimo de operação depende do equilíbrio de temperaturas estabelecido por ambos os sistemas. Por um lado a SOFC precisa de um valor razoável de utilização do combustível para obter uma boa eficiência, mas a temperatura de entrada na MTG depende da percentagem de combustível na saída da SOFC para garantir uma temperatura elevada na entrada da turbina e consequentemente na entrada da SOFC. O ponto ótimo de operação deste sistema se encontra na temperatura de operação de 950°C na SOFC com um 78 % da carga total gerada. A potência gerada pelo sistema neste ponto é de 122 kW com uma eficiência de 0,62 %.

No sistema atmosférico o comportamento da MTG é similar ao do sistema pressurizado. Sendo que a temperatura de operação da SOFC é a principal variável no desempenho do sistema. Maiores temperaturas de operação e fluxo de combustível indicarão o melhor desempenho da turbina a gás.

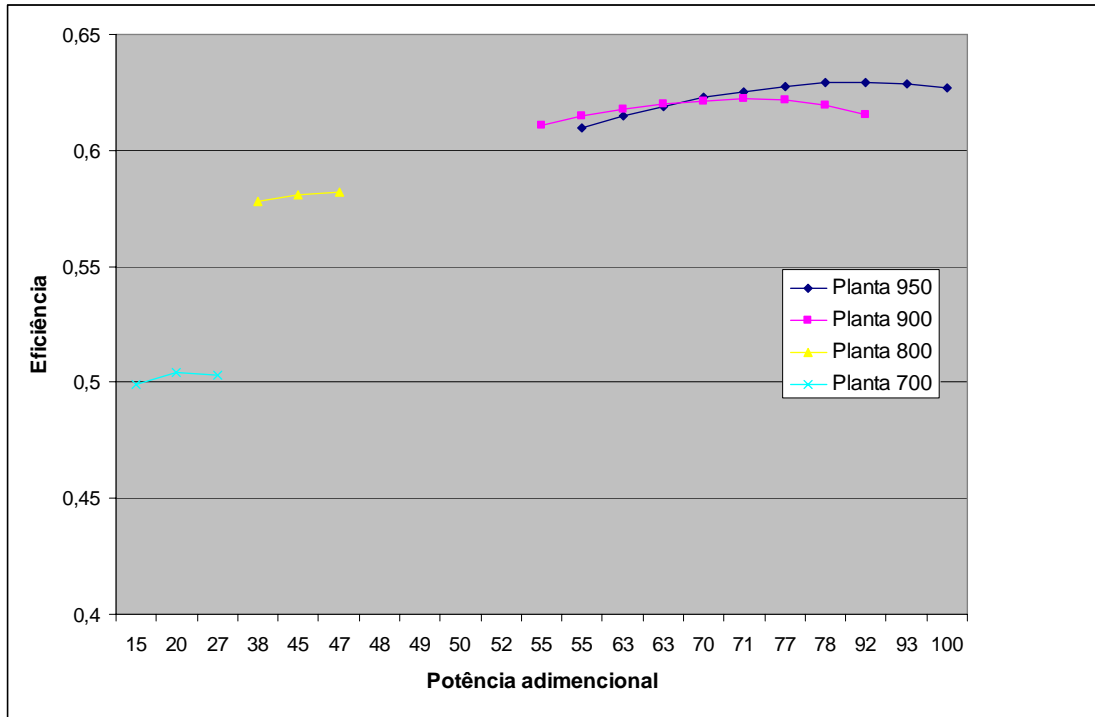


Figura 56 Potência adimensional versus eficiência da planta híbrida SOFC-MTG operando a pressão atmosférica.

Na Figura 57 se mostra a influência do fluxo de ar na eficiência do sistema e a variação de temperatura na entrada da SOFC. Neste caso se seleciona a variação de carga na faixa de operação de 950°C. Pode-se observar que o comportamento do sistema é função da SOFC. A tendência da curva de eficiência obtida é similar à obtida na simulação da SOFC isolada, no item 4.1.1. Na Figura 58 se mostra a influência da turbina a gás: relação de pressão e velocidade sobre a eficiência dos sistema. Novamente se observa que o sistema tudo depende da SOFC.

Na Tabela 23 se mostra uma comparação entre ambos os sistemas analisados com os parâmetros de projeto selecionados, os diagramas de Sankey de ambos se mostram na Figura 59 atmosférico e Figura 60 pressurizado. Observa-se uma maior eficiência global do sistema pressurizado com uma maior geração potência num nível de temperatura menor da SOFC. Porém o sistema atmosférico não deixa de ser atrativo já que também apresenta valores de eficiência elevados e condições de carga da SOFC mais suaves, ou seja, uma menor densidade de corrente e maior tensão. O principal problema no sistema pressurizado é a baixa taxa de fluxo que passa pela turbina a gás no ponto selecionado. Esta taxa de fluxo faz com que a eficiência da turbina seja baixa afetando a eficiência global do ciclo.

Do ponto de vista econômico, o sistema atmosférico se mostra mais atrativo já que não precisa de um sistema de selagem para garantir a operação pressurizada da SOFC. A alternativa pressurizada pode ser uma opção a analisar para ser implementada nos laboratórios do NEST, onde se dispõe de uma SOFC atmosférica de 5 kW. Uma descrição do sistema instalado nos laboratórios do NEST se mostra no Apêndice A.

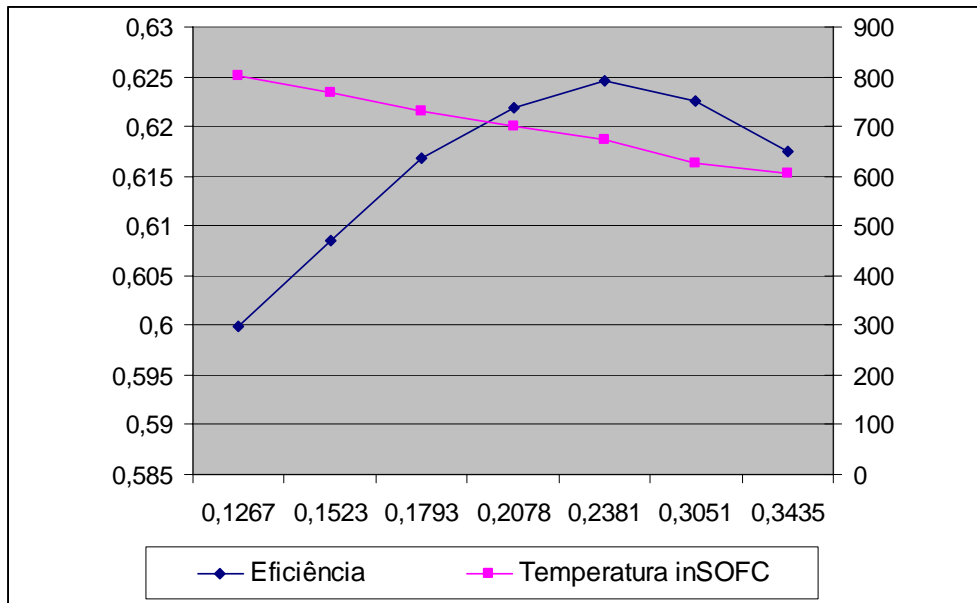


Figura 57 Influencia do fluxo de ar na eficiência e na temperatura de entrada da SOFC, operando a 950°C.

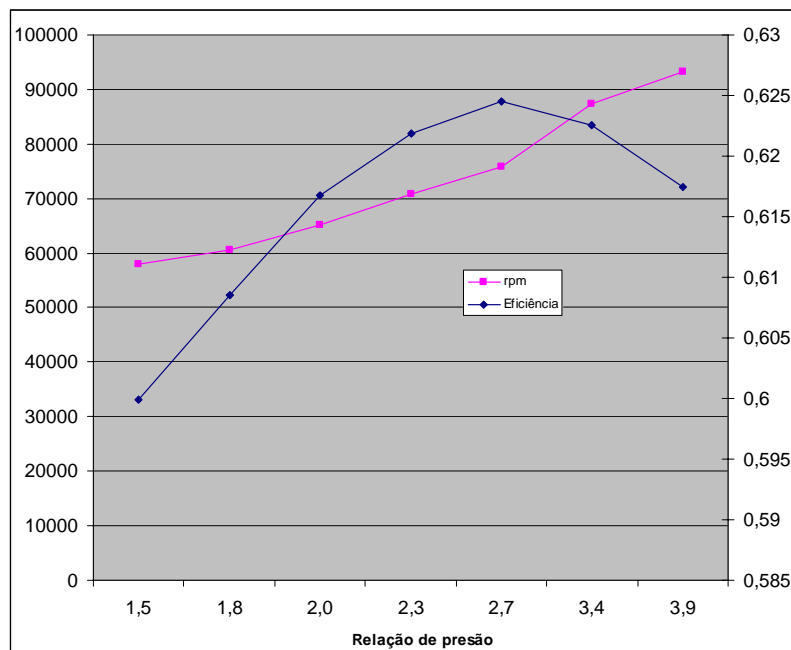


Figura 58 Relação das rpm e relação de pressão da MGT com a eficiência dos sistema SOFC-MTG atmosférico.

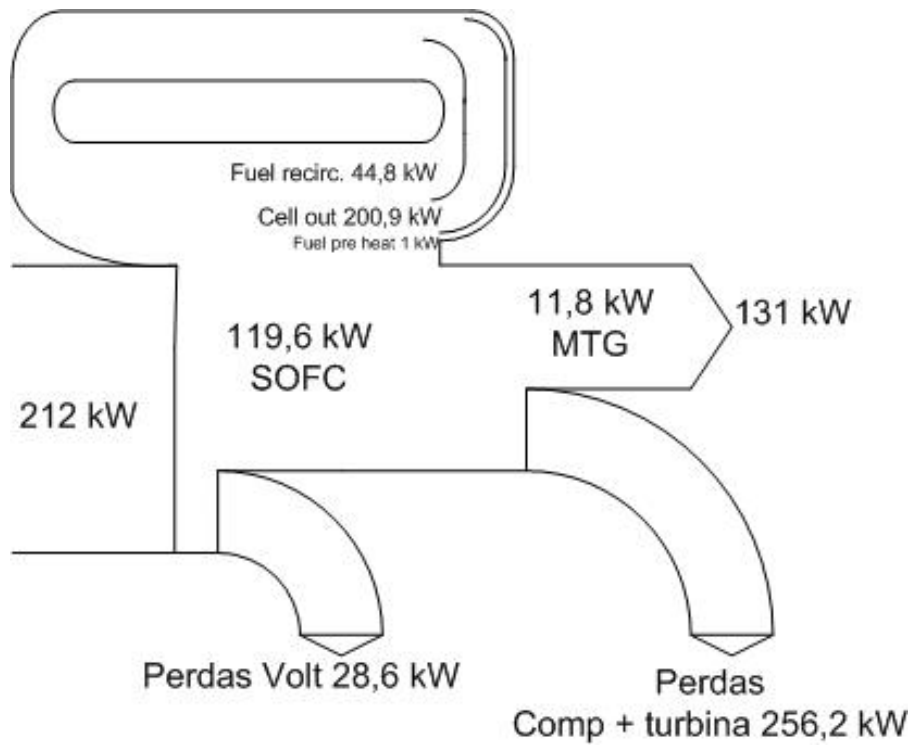


Figura 59 Diagrama de Sankey do sistema atmosférico.

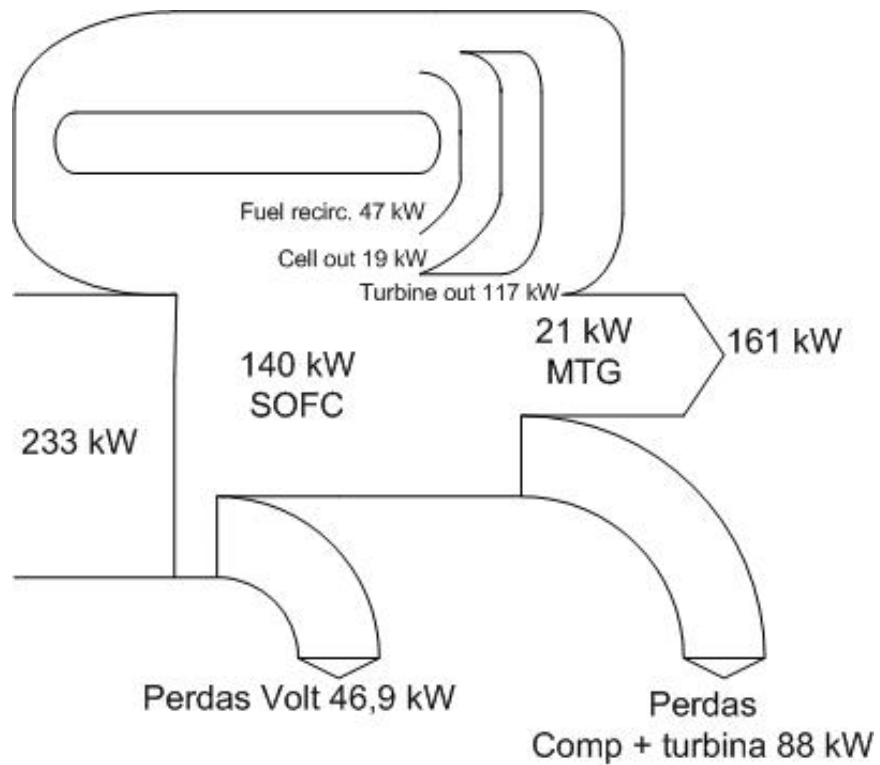


Figura 60 Diagrama de Sankey do sistema SOFC-MTG pressurizado.



Tabela 23 Comparação dos sistemas SOFC-MTG pressurizado e atmosférico.

Parâmetro	Pressurizado	Atmosférico
Densidade de corrente (A/cm <sup>2</sup> )	2,4	2
Tensão de uma célula (V)	0,68	0,7
Potência (kW)	161	131
Eficiência	0,69	0,62
Área ativa da célula (cm <sup>2</sup> )	108300	108300
Potência SOFC (kW)	140	119,6
Potência MTG (kW)	21	11,8
U <sub>f</sub>	0,85	0,85
U <sub>ar</sub>	0,28	0,31
m. combustível (kg/s)	0,0057	0,0048
m. ar (kg/s)	0,32	0,23
Temperatura operação (°C)	900	950
Pressão operação (bar)	3	1
Temp. entrada MTG (°C)	925	879
Temp. exaustão do sistema. (°C)	325	330

## Capítulo 5

# CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

## CONCLUSÕES

Foram desenvolvidas quatro ferramentas de simulação para sistemas de SOFC.

**O modelo de simulação detalhado** permite avaliar o comportamento das principais variáveis envolvidas na operação de uma SOFC unitária do tipo tubular. Este modelo pode ser adaptado para diferentes combustíveis, temperaturas de operação, e características e dimensões específicas dos materiais. Dos resultados obtidos com este modelo pode-se observar que o incremento da temperatura de operação ao longo da célula, permite obter maiores densidades de corrente dada a influência da temperatura na taxa de reação da célula.

Por outro lado um dos principais desafios da tecnologia de SOFC é a questão dos materiais a serem utilizados, dada a necessidade de materiais resistentes a elevadas temperaturas ou, materiais para o eletrólito com capacidade de conduzir íons a menores temperaturas.

Foram avaliados os principais parâmetros de operação de uma célula tubular e, esta integrada num conjunto de células para selecionar possíveis pontos ótimos de operação. Foi demonstrada a relação diretamente proporcional entre a tensão de operação e a eficiência da

célula. Porém, elevadas eficiências de operação implicam custos mais elevados devido à necessidade de uma área maior da célula. Este detalhe é uma vantagem das FCs sobre as máquinas térmicas já que a área requerida para obter uma determinada potência pode ser adequada aos requerimentos e recursos do projeto.

### **Modelo de simulação SOFC-MTG simplificado**

A cinética das reações que acontecem na SOFC e as condições de segurança necessárias para sua operação, como é o caso da necessidade de não utilizar todo o combustível na SOFC, impedem que se utilize todo o combustível dentro da célula, provocando uma redução necessária da eficiência. A solução a este problema é a configuração em ciclo combinado com uma máquina térmica que aproveite os gases residuais a elevada temperatura para gerar mais eletricidade reduzindo a temperatura de exaustão do sistema e conseqüentemente as irreversibilidades associadas à SOFC. Logo a sinergia de operação destes sistemas também permite implementar um ciclo mais eficiente e reduzir o custo da instalação por unidade energética instalada, isto devido ao menor custo da microturbina, também se resolve o problema da baixa eficiência da MTG.

Em sistemas híbridos é possível reduzir a área da célula mantendo elevadas eficiências se comparado com SOFC operando isolada. Devido fundamentalmente ao aumento da pressão de operação da SOFC.

Em sistemas híbridos, a redução da utilização do combustível leva a um aumento da eficiência a diferença do qualquer sistema convencional e inclusive a própria FC isolada, onde o ideal é a máxima utilização do combustível. O valor ótimo de utilização do combustível nos sistemas híbridos se encontra entre 50 e 75 %. Os gases de exaustão da SOFC (combustível e ar residuais da SOFC) podem ser queimados na saída da SOFC aumentando a potência da turbina a gás.

### **Modelo zero-dimensional isotérmico (sistema pressurizado)**

A temperatura de operação tem uma influência significativa na operação da SOFC isto se deve à redução das perdas com relação à temperatura e ao aumento da taxa de reação. Com o aumento da temperatura de operação aumentam a tensão de operação, a eficiência de utilização do combustível, e a potência produzida pela SOFC num mesmo valor de densidade de corrente. Para valores de densidade de corrente de  $2 \text{ A/cm}^2$  e variações de temperatura de

operação entre 700 e 950 °C se obtiveram variações da potência da célula de -30 a 100 %. O que mostra a grande flexibilidade do sistema para operar em cargas variáveis.

O aumento das irreversibilidades por causa da diminuição da temperatura de operação pode levar o sistema a trabalhar de maneira inversa, como eletrolizador, consumindo energia do sistema, no caso de ser um sistema interligado.

Na operação em ciclo combinado SOFC-MTG pressurizada foram obtidas eficiências elevadas, perto dos 70 %. A variação de eficiência para temperaturas de operação entre 800 e 950 °C mostrou ser muito baixa. Com variações entre 40 e 100 % da carga máxima do sistema.

Diferentemente da SOFC isolada e do sistema SOFC-MTG à pressão atmosférica, o maior valor de eficiência se obteve para valores de temperatura de 900 °C devido à influência da turbina a gás no sistema. Isto se explica porque, na temperatura de 900 °C, o fluxo de combustível e ar ministrados na turbina são maiores que a 950 °C onde a SOFC demanda uma menor quantidade de combustível e ar, conseqüência do aumento de eficiência da mesma com a temperatura.

De maneira similar ao caso anterior, a contribuição de duas variáveis: temperatura e vazão, e o conseqüente aumento da velocidade de rotação da MTG fazem com que o maior desempenho da turbina seja alcançado com a SOFC operando a 900 °C, que é também a temperatura de entrada da MTG. Para valores maiores de temperatura da SOFC a MTG não recebe a vazão de fluido de trabalho adequado e conseqüentemente sua eficiência, potência e rpm são menores. A microturbina a gás também tem uma contribuição negativa ao ciclo: no caso da SOFC demandar fluxos maiores que o fluxo máximo de operação da MTG, esta entrará em “surge” e deixará de operar, interrompendo o funcionamento de todo o ciclo. Neste caso estes limites são 0,37 kg/s de ar e 0,07 kg/s de combustível.

Existe uma relação inversa entre o desempenho da turbina a gás e a SOFC, o aumento da eficiência de uma faz com que a eficiência da outra diminua. Logo o importante é achar o ponto de equilíbrio entre ambas as tecnologias para obter a maior eficiência global do sistema. No caso do sistema pressurizado este se encontra num ponto de contribuição da célula a combustível de 140 kW enquanto a MTG aporta 21 kW, para um total da planta 161 kW e uma eficiência global de 0,694.

A variação da relação de pressão de MTG afeta a operação da SOFC reduzindo a eficiência da mesma. É um detalhe a ser considerado do ponto de vista de operação segura da SOFC já que o material cerâmico da mesma pode se danificar ante variações de pressão deste tipo. Neste trabalho o efeito da variação da pressão na estrutura do material da célula não foi considerado.

### **Modelo zero-dimensional isotérmico (sistema atmosférico)**

Este sistema apresenta maiores limitações de operação se comparado com o sistema pressurizado, isto se deve a que o combustível que reage na câmara de combustão após a SOFC não se expande diretamente na turbina a gás. Conseqüentemente a eficiência deste sistema é menor atingindo valores máximos de 62 % no patamar de temperatura de 950°C na SOFC.

O ponto ótimo de operação do sistema atmosférico é muito mais dependente da temperatura de operação da SOFC e da concentração de combustível na saída da SOFC. Além do anterior a SOFC precisa de um valor razoável de utilização do combustível para obter uma boa eficiência. O ponto ótimo de operação deste sistema se encontra na temperatura de operação de 950°C na SOFC com um 78 % da carga total gerada. A potência gerada pelo sistema neste ponto é de 122 kW com uma eficiência de 62 %. A MTG só gera 11 kW enquanto a SOFC gera 119 kW. Maiores valores de potência da MTG e da SOFC são obtidos mas, com eficiências menores devido à menor eficiência da SOFC, influenciada por um maior valor da densidade de corrente.

A operação a cargas variáveis do sistema SOFC-MTG atmosférico também se vê afetado significativamente pela temperatura de operação da SOFC. Para valores maiores de temperatura (900 e 950 °C) as variações de eficiência são da ordem de 3 % mas, as variações de carga só são possíveis numa faixa menor (entre 55 e 100 %) diferentemente do sistema pressurizado que permite reduções de carga de até 40 % com eficiências mais elevadas.

Menores valores da temperatura de operação da SOFC (700 a 800°C) provocam reduções consideráveis da eficiência do sistema, porém mais elevadas que qualquer outra tecnologia de geração de eletricidade, inclusive as grandes plantas de ciclo combinado.

Diferentemente do sistema pressurizado, no sistema atmosférico o aumento do fluxo de ar na entrada implica numa redução da temperatura de entrada da turbina a gás, reduzindo também a temperatura de entrada da SOFC. Porém foi demonstrado que o desempenho global do sistema é muito mais dependente da SOFC, sendo que a curva de eficiência do mesmo tem um comportamento similar à SOFC operando em ciclo simples.

O fluxo de combustível e ar na saída da SOFC só tem uma influência significativa no desempenho da MTG, com menos pontos de operação. A influência da MTG no sistema se observa devido às baixas taxas de fluxo demandadas pela SOFC que fazem com que a eficiência da turbina caia e conseqüentemente a eficiência global do sistema.

### **Sistema pressurizado versus Sistema atmosférico**

Da comparação realizada entre ambos sistemas pode-se concluir que dependendo do projeto a ser implementado será a utilidade de um ou outro esquema. O sistema **pressurizado** apresenta uma faixa maior de operação em cargas variáveis e maiores valores de eficiência de utilização do combustível. Porém deve ser realizada uma análise mais detalhada fundamentalmente do ponto de vista de pressão de operação considerando o estresse do material. Por outro lado este sistema é mais caro e complexo já que requer de um sistema de isolamento da SOFC para poder operar pressurizada.

O sistema **atmosférico** apresenta um desempenho menor mas, não deixa de apresentar valores atrativos de eficiência, além da relativa simplicidade da sua instalação e conseqüente redução de custos. Recomenda-se como trabalho futuro implementar um sistema deste tipo usando a SOFC disponível nos laboratórios do NEST. Uma descrição deste sistema é apresentada no Apêndice A.

A novidade deste trabalho está na criação de um modelo unidimensional, que permite corrigir os dados obtidos com os modelos simplificado e achar coeficientes de correlação que corrigem os dados obtidos na modelagem da SOFC tanto isolada como acoplada ao sistema.

Também é novidade deste trabalho a utilização de dados experimentais obtidos da MTG e acoplar estes aos dados obtidos da simulação da SOFC.

## Apêndice A.

### Sistema atmosférico tipo Alpha instalado nos laboratórios do NEST.

Na Figura 61 se mostra uma visão geral do sistema ainda na embalagem que foi transportada. Este sistema foi instalado e está preste a ser testado usando gás natural como combustível. Os principais dados do fabricante são mostrados na Tabela 24.



Figura 61 SOFC de 5 kW dos laboratórios do NEST-UNIFEI.

O sistema já está instalado no local dos testes e todos os sistemas auxiliares foram providenciados e instalados. Estes sistemas são:

- Sistema de fornecimento de combustível. Na Figura 62 se mostra o sistema instalado.
- Sistema de purga e fornecimento da mistura de  $N_2 - H_2$  (NHMix), Figura 63.
- Sistema de fornecimento de ar
- Sistema de fornecimento de vapor

- Trocador de calor
- Conexões elétricas
- Dutos de exaustão e de ventilação.
- Comunicações

O sistema de fornecimento de combustível tem a função de desulfurizar o gás natural para fornecer este de forma controlada na SOFC. O combustível é fornecido na célula a 275 kPa e é regulado por um 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.

O sistema de purga fornecimento de NHMix estabelece uma atmosfera ligeiramente redutora que protege o anodo da SOFC da 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 a cima de 400 °C. Quando o combustível é fornecido à célula, este intruduz sua própria atmosfera protetora e a quantidade de gás de purga fornecido é diminuído. Este gás de purga é uma mistura de 96 % de N<sub>2</sub> e 4 % de H<sub>2</sub>. Este gás é estocado em cilindros de alta pressão, como mostrado na Figura 64.

Tabela 24 Principais características do sistema SOFC alpha de 5 kW.

Parâmetro	
Potência elétrica nominal	3,0 kWe, 220, 120 Volt (AC) 3fases.
Potência térmica nominal	3,1 kWt
Requerimentos para partida	15 kWe, 120 V, 3 fases.
Combustível de alimentação	
Fluxo máximo	20 litros por minuto
Pressão de fornecimento	1,5 – 200 kPa
Ar e exaustão	
Fluxo de ar	200 a 1200 litro por minuto
Gases de exaustão	O <sub>2</sub> (5%), CO <sub>2</sub> (2,5%), NOx(<2ppm), CO(<1 ppm), SO <sub>4</sub> (<3ppb), balance N <sub>2</sub> & H <sub>2</sub> O.
Fluxo de ar para ventilação	4500 litros por minuto
Água para esfriamento	
Pressão máxima	150 psi
Temperatura	Máxima 90°C
Fluxo	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





Figura 62 Sistema de fornecimento de combustível e NHMix.

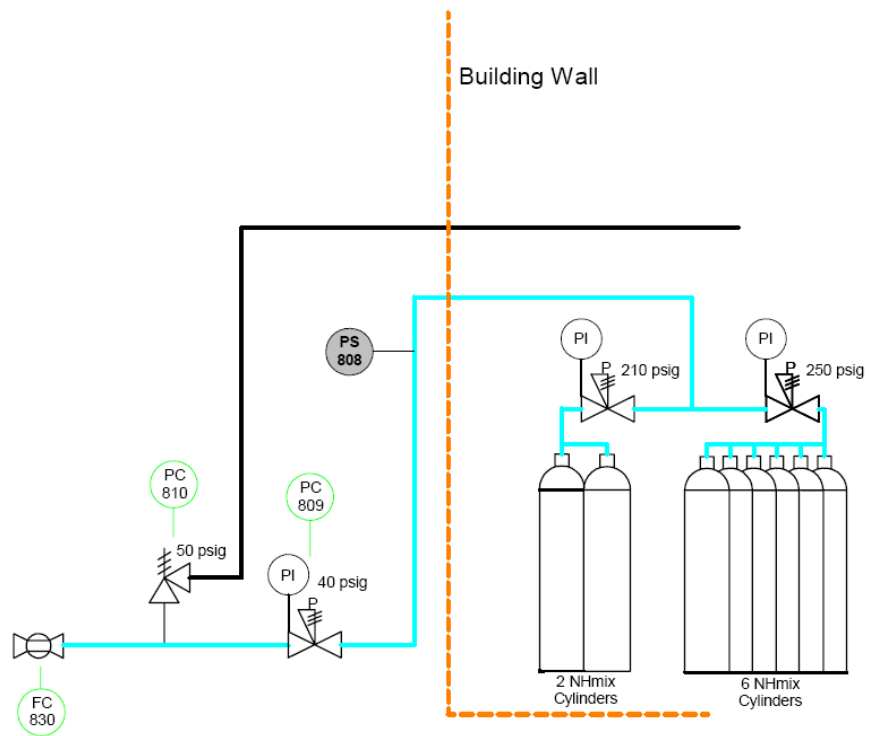


Figura 63 Esquema de fornecimento da mistura  $N_2 - H_2$ .



Figura 64 Instalação para fornecimento de NHMix.

**O sistema de fornecimento de ar** é necessário não só para fornecer o oxidante para a reação na célula, senão também para manter uma atmosfera oxidante no lado do catodo dentro dos tubos da célula. O cátodo é muito estável em 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 durante todo o tempo em que esta se encontre a temperaturas acima de 200 °C, e quando seja fornecido nesta tanto combustível quanto NHMix. Este ar é fornecido por um sistema de dois sopradores onde um sempre está de reserva. O sistema também está possui uma placa de orifício que lê constantemente o fluxo de ar facilitando o controle do mesmo Na Figura 65 se mostra este sistema.



Figura 65 Sistema de fornecimento de ar.

**O sistema de fornecimento de vapor** é encarregado de fornecer vapor ao sistema durante a partida e a operação a cargas muito baixas. O vapor é adicionado para prevenir a formação de fuligem, quando a SOFC não está produzindo suficiente vapor da reação eletroquímica.

Isto é importante já que os hidrocarbonetos incluído gás natural e propano, são compostos 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. Durante a operação normal o fornecimento de vapor não é necessário.

No caso particular da SOFC tipo alpha, este equipamento é independente da célula, e é aquecido com energia da rede mas, este equipamento pode ser incorporado na célula.

O fluxo de vapor é controlado medindo o fornecimento de água líquida ao equipamento que converte esta em vapor. Antes da água ser fornecida, este é pré-aquecido até 350 °C e esta temperatura é controlada durante a sua operação.

O **trocador de calor** recupera o calor na exaustão da SOFC com um trocador de tubos aletados proporcionando água quente para o uso em cogeração. Este trocador de calor é imprescindível no caso da SOFC de tipo alpha.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Achenbach E. **Three dimensional and time dependent simulation of a planar SOFC stack**. Journal of Power Sources, vol. 49, pp. 333-348. 1994.

Ackermann, T. **Distributed Power Generation in a Deregulated Market Environment. (Documento de Trabalho)**. Institute of Technology. Estocolmo, Suécia. 1999. Comunicação pessoal por e-mail.

Adler, S. **Fundamentals of Solid oxide Fuel Cells**. Curso ministrado pela Universidade de Washington, USA. 2004.

Ahmed S., Mcpheeters C., Kumar R. **Thermal-hydraulic model of a monolithic Solid Oxide Fuel Cell**. Journal of Electrochemical Society, 1991, vol. 138, pp. 2712-2718. 1991.

Basurto, M.T., Pilidis, P., Hales, R. **Optimization Assessment of Hybrid MCFC-Gas Turbine Cycles**. Proceedings of ASME TURBO EXPO 2001 June 4–7, 2001, New Orleans, Louisiana, USA. 2001.

Begovic, M. **Sustainable Energy Technologies and Distributed Generation**. Proceedings of the IEEE Power Engineering Society Transmission and Distribution Conference, v1. 2001.

Bejan, A. **Advanced Engineering Thermodynamics**. John Wiley & sons. 1988.

Bessette N.F. **Modeling and Simulation for Solid oxide fuel cell power system**. Instituto de tecnologia de Georgia. Tese de Doutorado. 1994.

Bessette N.F., Wepfer W.J., Winnick J. **A mathematical model of a solid oxide fuel cell**, Journal of the Electrochemical Society, 1995, vol. 142, pp .3792-3800. November 1995.

Bessette, N. F., . Borglum, B. P; Schichl, H., Schmidt, D. S. **Siemens SOFC Technology on the Way to Economic Competitiveness**. Power Journal. Revista publicada pela Siemens Westinghouse. Janeiro, 2001

Blomen, L. J. M. J.; Mugerwa, M. N. **Fuel Cells Systems**. Plenum Press. New York. 1993.

Boersma R.J., Sammes N.M., Fee C.J. **Losses resulting from in-plane electricity conduction in tubular solid oxide fuel cell**, Solid State Ionics, 2000, vol. 135, pp. 493-502. 2000.

Bossart, S.J.; Cicero. D.C.; Zeh, C.M.; Bedick, R.C. **Gas Stream Cleanup, Technical Status Report..** Morgantown Energy Technology Center Report No. DOE-METC-91/0273,

66 pp. 1990.

Bossel, U. **The hydrogen 'Ilusion'**. Revista Cogeneration and on site power production. James X James. Marzo-Abril, 2004.

Bove, R; Ubertini, S. **Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results**. Journal of power Sources. Elsevier Science. 2005

Bove R., Lunghi, P., Sammes, N. **SOFC mathematic model for systems simulations. Part 1: from a micro-detailed to macro black-box model**. International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier Science. 2005 (a)

Bove R., Lunghi, P., Sammes, N. **SOFC mathematic model for systems simulations. Part 2: definition of an analytical model**. International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier Science. 2005 (b)

Campanari, S. **Full lad ad Part-lad performance prediction For Integrated SOFC and Microturbine Systems**. Journal of Engineering for Gas turbine and Power, ASME Abril, 2000.

Campanari, S. **Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC model**. Journal of Power Sources 92. 2001.

Campanari, S., Macchi, E. **Comparative Analysis of Hybrid Cycles Based on Molten Carbonate and Solid Oxide Fuel Cells**. Proceedings of ASME TURBO EXPO 2001 June 4–7, 2001, New Orleans, Louisiana, USA. 2001.

Costamagna P., Honegger K. **Modeling of solid oxide heat exchanger integrated stacks and simulation at high fuel utilization**. Journal of Electrochemical Society, vol. 145, pp. 3995-4007. 1998.

Costamagna, P. Magistri, L. Massardo, A. F. **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. 2001.

Dayton, D. C. **Fuel Cell Integration-A Study of the Impacts of Gás Quality and Impurities**. Milestone Completion Report. National Renewable Energy Laboratory. Junho, 2001. Obtido via internet <http://www.nrel.gov>

De Biasi, V. **Low Cost and High Efficiency Make 30 to 80 kW Microturbines Attractive**. Gas Turbine Worlod. N° 1-1998. Pequot Publishing Inic. 1998.

Dunn, S. **Micropower: The Next Electrical Era**. Wordwatch Paper 151. Worldwatch Institute. July, 2000.

EG&G Services. Parsons, Inc. Science Applications International Corporation. **Fuel Cell Handbook** (quinta edição). U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory. 2000.

George R. A. **Status of tubular SOFC field unit demonstrations.** Journal of Power Sources 86 2000 134–139. [www.elsevier.com/locate/jpowsour](http://www.elsevier.com/locate/jpowsour)

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

Harvey, S. P.; Ritcher, H. I. **Gas Turbine Cycles Whith Solid oxide Fuel Cells parte I e II.** Asme J. Energy Resource Technology.. 1994.

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

Haynes C.,Wepfer W.J. **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. 2000

Hirschenhofer, J. H, Staufer, D.B., Engleman, R.R, Klett, M.G. **Fuel Cell Handbook.** Quarta Edição. US Department of Energy. Office of Fossil Energy. Morgantown. Novembro 1998.

Hoogers, G. **Fuel Cell Technology Handbook.** CRC Press. 2003.

Iwata M., Hikosaka T., Morita M., Iwanari T., Ito K., Onda K., Esaki Y., Sakaki Y., Nagata S. **Performance analysis of planar-type unit SOFC considering current and temperature distributions.** Solid State Ionics, 2000, vol. 132, pp. 297-308. 2000.

Kakaras, E., Panopoulos, K. D., Fryda, L. Perdikakis, N. **Thermoeconomic Analisis of a SOFC based Tri-Generation System.** International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation, and Environmental Impact of Energy Systems. Ecos 2003. Dinamarca 2003.

Koehler, T. M. Jarrell, D. B. Bond, L. J. **High Temperature Ceramic Fuel Cell Measurement and Diagnostics for Application to Solid Oxide Fuel Cell Systems.** Pacific National Northwest Laboratory. DOE. 2001 <http://www.ntis.gov/ordering.htm>

Kordesch, K and Simader, G. **Fuel Cells and Their Applications.** VCH Verlagsgesellschaft:Weinheim, Alemanha. (1996).

Larminie, J.; Dicks, A. **Fuel Cell Systems Explained.** John Wiley & Sons. LTD. 2002.

Ledjeff-Hey, K.; Roes, J.; Wolters, R. **CO2-scrubbing and methanation as purification system for PEFC.** J. Power Sources 86, 556-561. (2000).

Lobachyov, K.V., Richter, H.J. **An Advanced Integrated Biomass Gasification and Molten Fuel Cell Power System.** Revista Energy Convers. Vol. 39 N. 16 pp 1931 – 1943. Inglaterra, 1998.

Lundberg, W. L. Holmes, R. A. King, J. E. Israelson, G. A. Zafred, P. R. Kothmann, R. E. Mortiz, R. R. Veyo, S. E. **Pressurized Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Power**

**System.** Siemens Westinghouse Power Corp. 2000.

Lundberg, W. L. **Solid Oxide fuel cell/gas turbine power plant cycles and performance estimates.** *Power-Gen International*. 1996

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, 2000.

Massardo, A.F., Lubelli, F. **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. 2000.

Milne, T. A., Elam, C. C., Evans, R. J. **Hydrogen from Biomass State of the Art and Research Challenges.** National Renewable Energy Laboratory. Golden, CO USA. 2001.

Neves, N. P. **Melhores Práticas com hidrogênio.** Curso oferecido no 2º Workshop de Células a Combustíveis e hidrogênio. UNICAMP. Outubro, 2004.

Pehnt, M. Ramesohl, S. **Fuel cells for distributed power benefits, barriers and perspectives.** IFEU, Wuppertal Institut. 2004. Obtido via Internet [www.panda.org/epo](http://www.panda.org/epo)

Singhal, S.C. Kendall, K. 2003. **High Temperature Solid Oxide Fuel Cell: Fundamentals, Design and Applications.** Elsevier Science. 2003.

Singhal, S.C. **Advances in solid oxide fuel cell technology.** Solid State Ionics 135 pp. 305–313. (2000) [www.elsevier.com/locate/ssi](http://www.elsevier.com/locate/ssi)

Singhal, S. C. **Low cost modular SOFC system development at Pacific Northwest National Laboratory (SOFC VII).** vol. 2001-16, pp. 166-172. Em Solid Oxide Fuel Cell VII, eds. H. Yokokawa and S. C. Singhal. The Electrochemical Society Inc., Pennington, New Jersey. 2001.

Spiegel, R. J.; Preston, J. L.; Trocciola, J. C. (1999). **Fuel cell operation on landfill gas at Penrose Power Station.** Energy 24(8), 723-742.

Stambler, I. **New push on fuel cell gas turbine hybrids for distributed generation.** Revista gas Turbine World. Nº September October. 2000.

Stuve, E. **Fuel Cell Engineering.** Curso ministrado pela Universidade de Washington USA. 2005.

Taccani R. (2001), **Modellizzazione di cicli ibridi ad alta efficienza basati su celle a combustibile ad alta temperatura e microturbine,** X Convegno-Tecnologie e Sistemi Energetici Complessi. pp. 265-274. Genova. 2001

Veyo, S. E. Shockling, L. A. Dederer, J. T. Gillett, J. E. Lundberg, W. L. **Tubular Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Hybrid Cycle Power Systems-Status.** Proceedings of ASME



TURBOEXPO 2000. Maio 8-11, 2000, Munich Alemanha.

Vora, S. D. **SECA Program at Siemens Westinghouse. Stationary Fuel Cells.** Siemens Westinghouse Power Corporation Abril 15, 2003

WADE. (World Alliance for Decentralized Energy). **The Real Benefits of Decentralized Energy.** 2002. Obtido via internet [www.localpower.org](http://www.localpower.org)

Wark K. **Advanced Thermodynamics for Engineers.** MacGraw-Hill, Inc. 1995.

Wendt, H. Götz, M. Linardi M. **Tecnologias de Células a Combustível.** Revista Química Nova, 23(4) 2000.

Weston, F.; Seidman, N. L.; James, C. **Model Regulations for the output of specified air emissions from smaller-scale Electric Generation Resources.** Obtido via internet [www.raponline.org](http://www.raponline.org)

Williams, G. J. Siddle, A. Pointon, K. **Design optimization of a Hybrid Solid oxide Fuel Cell & Gas Turbine Power generation System.** Alstom Power Technology Centre. 2001.

Yürün, Y. **Hydrogen Energy Systems Production and utilization of Hydrogen and future Aspects.** Kluwer Academic Publishers. 1995.