



ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE REAGENTES (H₂ E O₂) EM SISTEMAS DE CO-GERAÇÃO EMPREGANDO CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Elisângela Martins Leal

Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Cx. Postal 205, 12516-410, Guaratinguetá, SP, elisange@feg.unesp.br

José Luz Silveira

Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Cx. Postal 205, 12516-410, Guaratinguetá, SP, joseluz@feg.unesp.br

Resumo. *Este trabalho apresenta uma metodologia para o estudo de sistema de co-geração que utiliza célula a combustível do tipo carbonato fundido. Este sistema permite a recuperação de calor residual, disponível entre 600°C e 700°C. Inicialmente são apresentadas algumas informações técnicas sobre os mais difundidos tipos de células a combustível. Posteriormente, efetua-se análise termodinâmica, considerando hidrogênio, metano, gás natural e etanol como combustíveis. Como conclusão, o sistema de co-geração empregando célula a combustível utilizando etanol pode ser uma excelente oportunidade para intensificar a produção de energia descentralizada no panorama energético brasileiro, permitindo alta eficiência operacional, redução de impactos ambientais e confiabilidade no fornecimento de energia.*

Palavras-chave: *Célula a combustível, co-geração, análise termodinâmica, combustíveis.*

1. INTRODUÇÃO

Entre as principais atividades das ciências aplicadas desenvolvidas têm ocupado um lugar importante, os estudos sobre novas tecnologias de geração de energia, otimização de sistemas energéticos e a busca de materiais alternativos para a geração e conservação de energia. O uso da energia em equilíbrio com o desenvolvimento sócio-econômico representa um dos grandes desafios da humanidade. Porém, torna-se importante compreender os processos envolvidos nas transformações energéticas e suas conseqüências, principalmente as ambientais. Nesse ponto é oportuno salientar a necessidade de serem revistas as formas de uso da energia, adequando-as ao uso mais eficiente, e dentro de limites pré-definidos na produção energética.

As células a combustível podem ser definidas como dispositivos que diretamente convertem energia química de seus reagentes em eletricidade em corrente contínua de baixa tensão via reações eletroquímicas, mas sem consumir os materiais que estão contidos em sua estrutura (Hirschenhofer *et al.*, 1994). A Tab. (1) mostra as características dos tipos mais interessantes sob o ponto de vista da co-geração.

Muitos investigadores têm estudado a viabilidade do uso de sistemas que utilizam células a combustível para produção de eletricidade e calor útil. As células a combustível utilizam hidrogênio puro como combustível, que pode ser produzido por um processo chamado reforma a vapor externa de combustíveis, tais como hidrocarbonetos, álcoois, entre outros. Entretanto, para células a combustível que operam em alta temperatura, tais como a célula a combustível do tipo

carbonato fundido (MCFC) e a célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC), o processo de reforma interna a vapor é possível (Cavallaro *et al.*, 1992).

Tabela 1. Principais tipos de células a combustível sob o ponto de vista da co-geração [Leal, 2000].

Tipo de Célula	Eletrólito	Temperatura de Operação	Reagentes
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄	180-210°C	H ₂ de reforma/O ₂ (ar)
Carbonato Fundido (MCFC)	K ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃	600-700°C	Gás natural/ carvão
Óxido Sólido (SOFC)	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	900-1100°C	Gás natural/carvão

Análises precedentes de sistemas de co-geração empregando células a combustível são detalhados por Leal & Silveira (2002), Leal & Silveira (2001), Silveira *et al.* (2001), Silveira *et al.* (1998).

A proposta deste artigo consiste em descrever os resultados obtidos, através da aplicação da Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica, considerando a célula de combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor e hidrogênio puro, metano, gás natural e etanol como combustíveis.

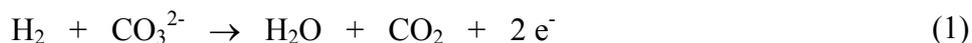
Esta proposta vem a corroborar com o desenvolvimento da tecnologia no país, permitindo oferta de eletricidade com confiabilidade.

2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO CARBONATO FUNDIDO (MCFC)

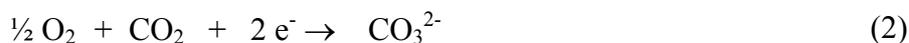
As células a combustível do tipo carbonato fundido (MCFC) são consideradas células da segunda geração. Esta tecnologia tem sido extensivamente estudada em várias pesquisas e programas de desenvolvimento. A primeira MCFC foi demonstrada por Broers e Ketelaar na década de 1950 (Selman, 1993). O interesse neste dispositivo se deve a geração de energia elétrica em grande escala. Inclui-se também sua alta eficiência, capacidade de utilizar uma grande variedade de combustíveis, a possibilidade de reforma interna, baixos níveis de emissões de poluentes, entre outros.

Em uma célula a combustível convencional, um combustível é alimentado em um processador de combustíveis onde passa por um processo de reforma a vapor para produzir uma mistura de H₂, H₂O, CO e CO₂. A reação no processo de reforma a vapor de combustíveis é endotérmica, portanto necessita de calor para que a reação se processe. O gás resultante deste processo é, então, o gás de alimentação da célula a combustível. Já em células a combustível com reforma a vapor interna, o processo de reforma ocorre dentro da célula, próximo aos locais eletroquimicamente ativos. Este conceito é factível em células a combustível que operam em altas temperaturas (MCFC e SOFC) devido também a reação ser sustentada pela oxidação anódica do hidrogênio, com a ajuda de um catalisador apropriado (Selman, 1993).

Neste artigo foi analisada uma célula a combustível tipo carbonato fundido (MCFC) com reforma interna direta a vapor (RID). Este dispositivo utiliza um eletrólito de carbonato (uma mistura de carbonatos alcalinos) e opera a temperaturas de 600°C e 700°C. Um esquema da MCFC é mostrado na Fig. (1). A principal reação anódica, que ocorre dentro da célula, é a oxidação do hidrogênio (Selman, 1993):



A reação global no catodo é a redução do oxigênio e dióxido de carbono (Selman, 1993):



A reação eletroquímica global é a oxidação do hidrogênio em água, com a transferência de dois elétrons do anodo para o catodo.

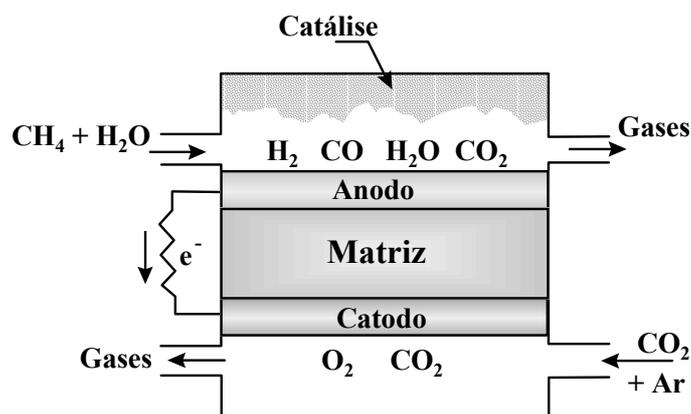


Figura 1. Esquema de uma célula a combustível do tipo carbonato fundido com reforma interna direta a vapor [Leal, 2000].

3. REFORMA A VAPOR DE COMBUSTÍVEIS

De acordo com Gardner (1997), a oxidação eletroquímica de um hidrocarboneto combustível não é, ainda, uma opção prática. Muitas reações químicas, competindo com a oxidação eletroquímica, ocorrem mais facilmente. Algumas destas reações conduzem à formação de carbono não desejado e resulta em danos tais como envenenamento catalítico, obstrução a passagem de gás, entre outros. Vapor é adicionado ao hidrocarboneto combustível para prevenir a formação de carbono. Dependendo da natureza catalítica do eletrodo, vapor reagirá com o combustível formando H_2 , CO e CO_2 em células a combustível de alta temperatura, sem a necessidade de haver um reformador externo a célula.

As reações químicas envolvidas na reforma a vapor do metano, gás natural (composição indicada na Tab. (2)) e etanol são:



sendo a equação (8) a reação de simples troca água-gás.

Na reforma do vapor são necessárias temperaturas entre $500^\circ C$ e $750^\circ C$. A temperaturas menores, a reação reversa (metanação) é mais favorável termodinamicamente. Portanto, paralelamente as reações apresentadas pelas equações (3) a (9), outras reações químicas também ocorrerão no sistema; as mais relevantes são as reações de quebra com hidrogênio dos hidrocarbonetos. Ou seja:



Componente	%vol.	%mas.
CH ₄	89,35	80,92
C ₂ H ₆	8,03	13,64
C ₃ H ₈	0,78	1,94
C ₄ H ₁₀	0,07	0,23
C ₅ H ₁₂	0,01	0,04
CO ₂	0,48	1,20
N ₂	1,28	2,03
Total	100,00	100,00

A conversão de hidrocarbonetos no processo de reforma a vapor é favorecida pelo aumento da razão vapor/carbono. Este parâmetro é usualmente expresso como a razão molar entre a quantidade de átomos de carbono presente no combustível e o vapor de reforma (Selman, 1993). As Figs. (2) a (4) mostram as composições de equilíbrio para uma razão vapor/carbono de 3,0 no processo de reforma a vapor de 1 mol de metano, gás natural e etanol, respectivamente. As Figs. (2) a (4) mostram que há uma maior produção de hidrogênio do gás natural e do etanol em relação ao metano.

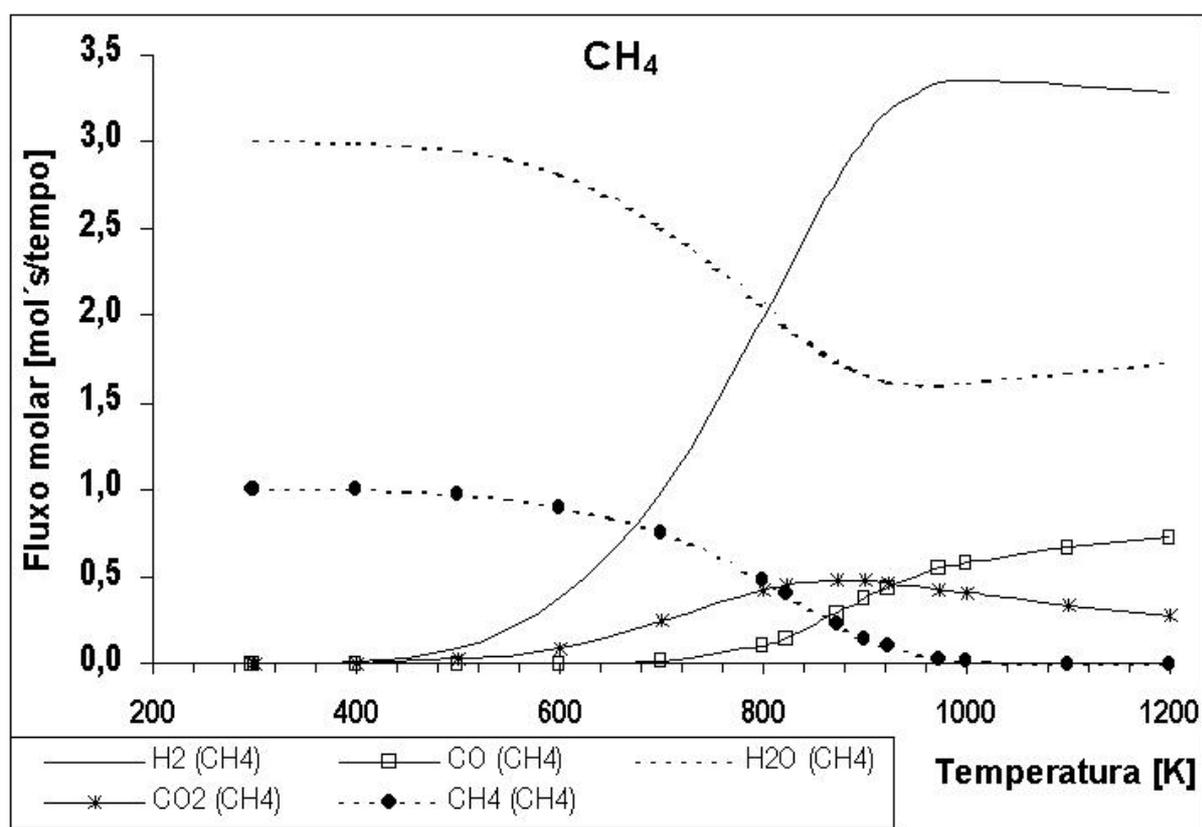


Figura 2. Composições de equilíbrio para mistura metano / vapor.

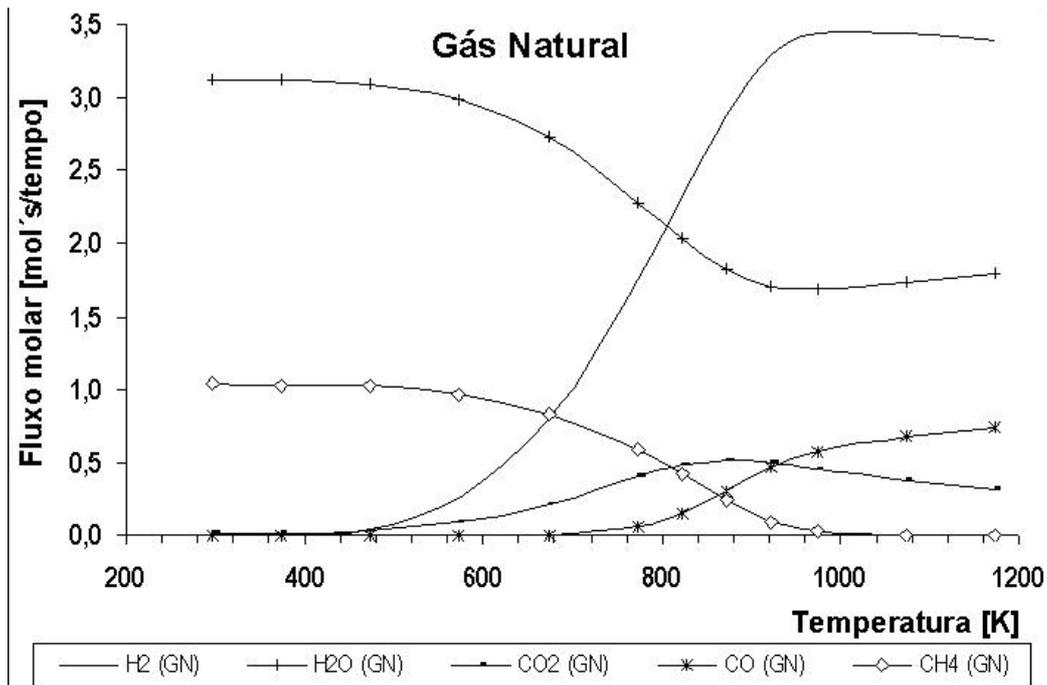


Figura 3. Composições de equilíbrio para mistura gás natural / vapor.

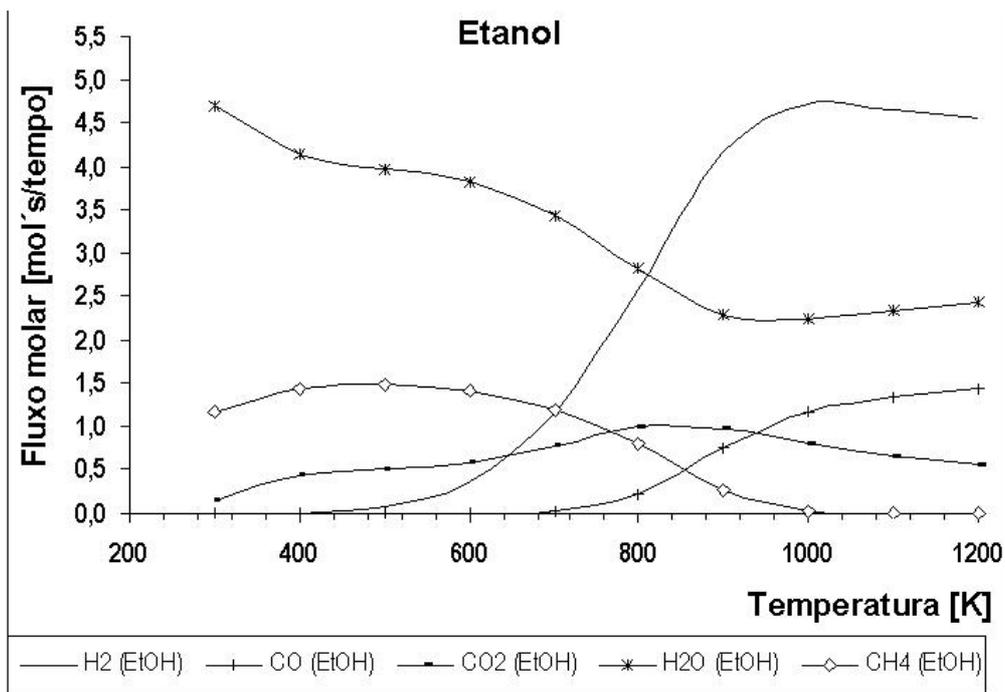


Figura 4. Composições de equilíbrio para mistura etanol / vapor.

4. ANÁLISE TERMODINÂMICA

A célula a combustível é um dispositivo que opera em sistema aberto. Estas produzem trabalho elétrico através de uma reação química *controlada*. Quando um sistema envolve o consumo de reagentes ou formação de produtos, um balanço sobre o meio reacional é necessário. O balanço de cada espécie química no sistema será (Dunbar *et al.*, 1991):

$$\sum_{\text{sai}} N_j = \sum_{\text{entra}} N_j + N_p \quad (13)$$

sendo: N_j o fluxo molar do componente j e N_p , o fluxo dos produtos da reação [mol/tempo].

Aplicando a Primeira Lei da Termodinâmica para regime permanente, considerando desprezíveis as mudanças de energia cinética e energia potencial, tem-se (Wark Jr., 1995):

$$\dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum_i (N_{ij} h_j)_R - \sum_i (N_{ij} h_j)_P = 0 \quad (14)$$

Sendo: \dot{Q}_{vc} a taxa de transferência de calor, \dot{W}_{vc} o trabalho transferido e h_j a entalpia molar do componente j e N_{ij} o fluxo molar do componente j no fluxo i.

O balanço de entropia para a célula pode ser escrito como (Wark Jr., 1995):

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{T} - \sum_i (N_{ij} s_j)_R - \sum_i (N_{ij} s_j)_P + \dot{\sigma}_{vc} = 0 \quad (15)$$

Sendo: s_j a entropia molar do componente j, T a temperatura e $\dot{\sigma}_{vc}$ a taxa de geração de entropia.

Combinando as equações (14) e (15) e assumindo que a reação eletroquímica está baseada por unidade de fluxo molar do combustível:

$$\dot{W}_{vc} = - \left[\sum_i (N_{ij} g_j)_P - \sum_i (N_{ij} g_j)_R \right] - T \dot{\sigma}_{vc} = 0 \quad (16)$$

Sendo:

$$g_j(T, p_j) = h_j(T) - T s_j(T, p_j) \quad \text{Ou}$$

$$g_j(T, p_j) = g_j^0(T, p_j) + RT \ln \left(\frac{p_j^I}{p_0} \right)$$

g_j é a função molar de Gibbs.

Uma vez que não há trabalho mecânico envolvido na célula a combustível, \dot{W}_{vc} é naturalmente o trabalho elétrico produzido pela célula a combustível. Ou seja (Wark Jr., 1995):

$$\dot{W}_{el} = z F E = - \left[\sum_i (N_{ij} g_j)_P - \sum_i (N_{ij} g_j)_R \right] - T \dot{\sigma}_{cv} = 0 \quad (17)$$

$$z F E = - \Delta G^0 - \left[\sum_i \left(N_{ij} RT \ln \frac{p_j^{\bar{E}}}{p_0} \right)_P - \sum_i \left(N_{ij} RT \ln \frac{p_j^{\bar{E}}}{p_0} \right)_R \right] - T \dot{\sigma}_{cv} = 0 \quad (18)$$

Sendo:

$$\Delta G^0 = R T \ln K$$

E é a tensão de operação da célula, R é a constante universal molar de cada gás, $p_j^{\bar{E}}$ é a pressão parcial inicial do componente j, p_0 é a pressão total do fluxo, ΔG^0 é a variação da função de Gibbs no estado de referência (T = 298,15 K e P = 1 atm) e K é a constante de equilíbrio da reação.

Para uma célula a combustível operando com hidrogênio como combustível, com pressões conhecidas dos reagentes e produtos (Chan *et al.*, 2001):

$$E = \frac{R T}{2F} \ln K - \frac{R T}{4F} \ln \left[\frac{(p_{H_2O}^I)^2 p_0}{(p_{H_2}^I)^2 p_{O_2}^I} \right] - \frac{\sigma_{cv} T}{2F} \quad (19)$$

Sendo (Chan *et al.*, 2001):

$$\frac{\sigma_{cv} T}{2F} = \alpha_{act} + \alpha_{ohm} + \alpha_{conc} \quad (20)$$

O primeiro termo no lado direito da equação (19) mostra o efeito da temperatura sobre a tensão da célula enquanto o segundo termo mostra o efeito da pressão dos reagentes e produtos sobre a tensão de célula. A irreversibilidade na queda de tensão é considerada no terceiro termo da equação e é expressa pelas sobretensões por ativação (α_{act}), por queda ôhmica (α_{ohm}) e por concentração (α_{conc}) (Chan *et al.*, 2001).

A quantidade de calor gerado pelas células será (Berger, 1968):

$$\dot{Q}_{vc} = n_{cel} i \left(\frac{-\Delta H}{n_e F u} - E \right) \quad (21)$$

Sendo: ΔH a variação de entalpia da água no intervalo de interesse, n_e o número de elétrons envolvidos por molécula reagida, F a constante de Faraday ($96.487 \text{ C.mol}^{-1}$), u a fração da reação que está ocorrendo eletroquimicamente na célula e n_{cel} o número de células do dispositivo.

Para quantificar as perdas por polarizações na célula a combustível do tipo carbonato fundido, pode-se usar modelos de eletrodos porosos ou correlações empíricas baseadas em medidas experimentais. De acordo com Yuh & Selman (1991), as sobretensões catódica e anódica podem ser descritas como:

$$Z_{an} = 2,27 \times 10^{-5} (p_{H_2})^{-0,42} (p_{CO_2})^{-0,17} (p_{H_2O})^{-1,0} \exp\left(\frac{53.500}{RT}\right) \quad (22)$$

$$Z_{cat} = e^{-11,8} (p_{O_2})^{-0,43} (p_{CO_2})^{-0,09} \exp\left(\frac{77.300}{RT}\right) \quad (23)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As seguintes considerações foram feitas para a análise termodinâmica pretendida:

- Um valor de 75% de utilização do gás no anodo (Selman, 1993).
- Uma temperatura média de funcionamento da célula a combustível de 650°C (Dunbar et al., 1991).
- Pressão em todo o processo constante e igual a 1 atm (Bedringås et al, 1997).
- Admite-se que o ar tem comportamento de gás ideal e composição mostrada na Tab. (3) (Bedringås et al, 1997).
- Composição do gás no catodo composta de 60% de CO₂ e 40% de ar (Selman, 1993).

Tabela 3. Fração molar dos componentes no ar atmosférico (Bedringås et al, 1997).

Componente	Fração Molar (χ_i)
N ₂	0,7567
O ₂	0,2035
H ₂ O	0,0303
CO ₂	0,0003
Ar	0,0092

As Figs. (5) e (6) mostram os resultados obtidos de tensão versus densidade de corrente e de densidade de energia versus densidade de corrente. Pode-se notar que em relação ao metano, o etanol apresentou excelentes resultados, demonstrando uma alternativa promissora de combustível para sistemas que empregam células a combustível.

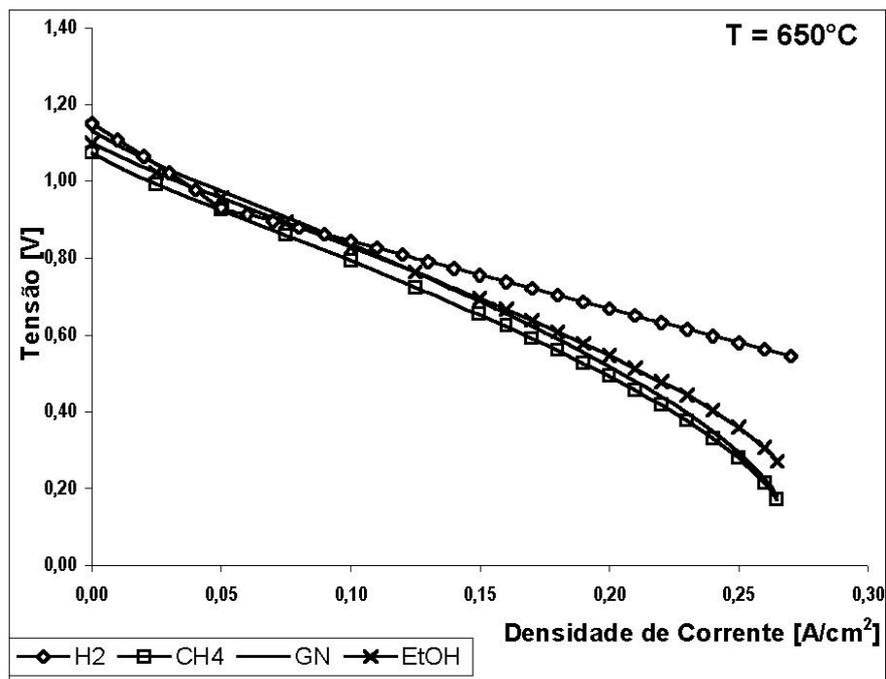


Figura 5. Curva tensão *versus* densidade de corrente mostrando a comparação entre os combustíveis utilizados para a produção de energia em uma MCFC.

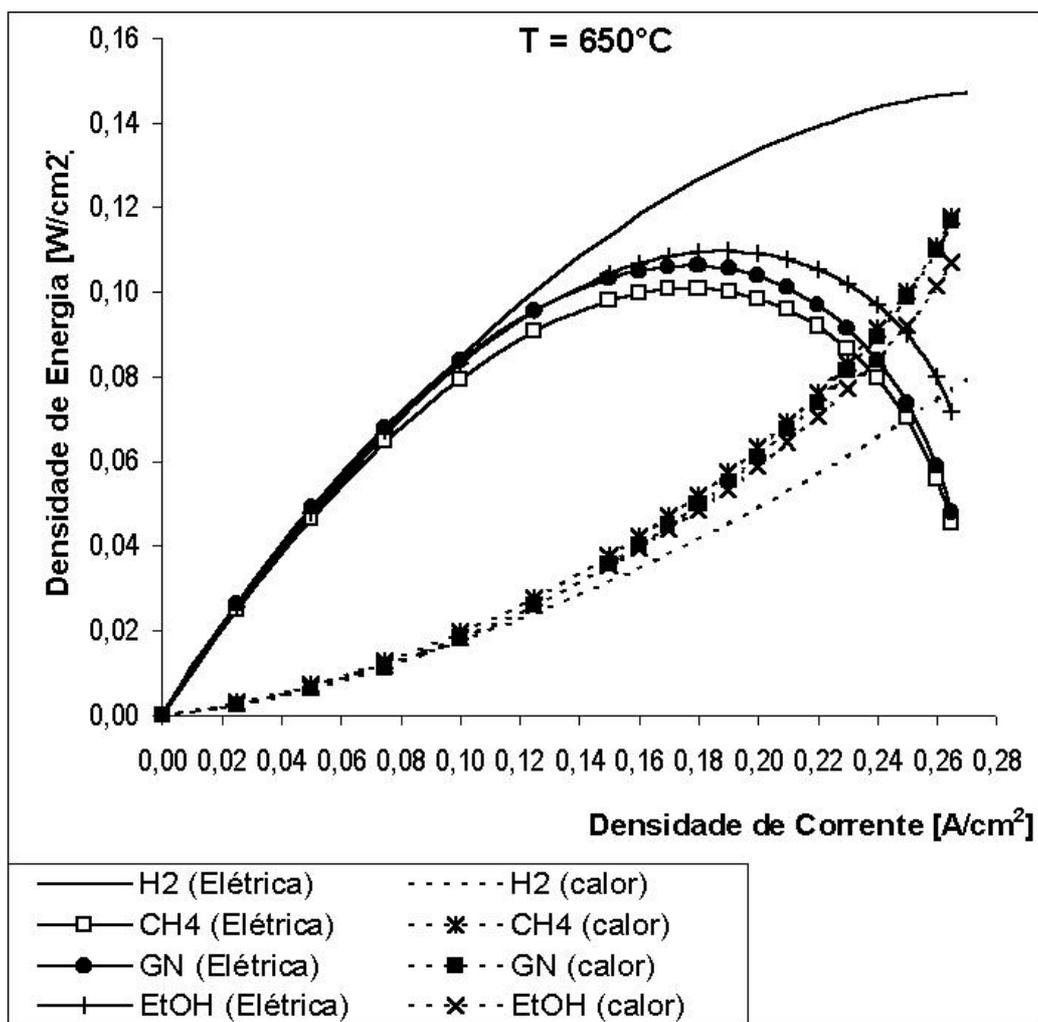


Figura 6. Curva densidade de energia *versus* densidade de corrente mostrando a comparação entre os combustíveis utilizados para a produção de energia elétrica e calor útil em uma MCFC.

6. CONCLUSÕES

Sistemas de co-geração empregando célula a combustível têm sido desenvolvidos e aplicados com sucesso em todo o mundo. Para células atualmente disponíveis, não é possível converter toda energia contida em um combustível, o que significa que a utilização eletroquímica dos combustíveis pode atingir valores máximos de 85%. Além disso, para evitar a formação de carbono, vapor é adicionado ao fluxo de entrada do combustível. Este processo juntamente com o acúmulo de produtos de reação, dilui o potencial químico do combustível, diminuindo a produção de trabalho elétrico.

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas utilizando metano como combustível no processo de reforma a vapor. Entretanto, a evolução da demanda energética mundial levará a busca de combustíveis alternativos, tais como hidrocarbonetos pesados ou álcoois (metanol, etanol, entre outros), uma vez que algumas aplicações práticas são privilegiadas pelo uso de combustíveis localmente disponíveis ou que podem ser transportados e reformados facilmente comparados ao metano.

A futura economia industrial, baseada no uso destes combustíveis, pode também encontrar vantagens na produção de hidrogênio a partir do etanol. Em particular, as aplicações tecnológicas das MCFCs estão estritamente relacionadas a utilização de combustíveis que podem ser facilmente convertidos em hidrogênio. Logo, torna-se interessante a investigação do uso de etanol em um sistema que possui a MCFC para a produção simultânea de eletricidade e calor.

Em relação à análise termodinâmica apresentada neste trabalho, os resultados mostraram que o etanol em comparação com o gás natural e metano, representa uma alternativa viável e altamente promissora de combustível para sistemas que utilizam a célula a combustível.

O crescente aumento da demanda de energia elétrica no Brasil associada com o crescente risco de déficit implica em grandes impactos ambientais ocasionados pela construção de grandes centrais geradoras de energia. As células a combustível vem surgindo como uma modalidade tecnológica de geração de energia que está sob pesquisa intensiva e representa a produção de energia com alta eficiência, necessitando de uma maior divulgação no país, assim como um maior apoio fiscal e financeiro para implantação e manutenção destes sistemas.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores desejam expressar seu reconhecimento ao apoio financeiro da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) através do processo nº 99/08851-0.

8. REFERÊNCIAS

- Bedringås, K. W.; Ertesvåg, I. S.; Byggstøyl, S. and Magnussen, B. F., 1997, "Exergy Analysis of Solid-Oxide Fuel-Cell (SOFC) Systems", *Energy*, Vol. 22, pp.403-412.
- Berger, C., *Handbook of fuel cell technology*. Prentice-Hall. New Jersey. 607p.
- Chan, S. H., Khor, K.A. and Xia, Z.T., 2001, "A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness", *Journal of Power Sources*, Vol. 93, pp. 130-140.
- Cavallaro, S., Freni, S., Cannistraci, R., Aquino, M. e Giordano, N., 1992, "Steam reforming of various fuels". *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 17, nº 3, pp. 181 – 210.
- Dunbar, W.R., Lior, N., Gaggioli, R.A., 1991, "Combining Fuel Cells with Fuel-Fired Power Plants for Improved Exergy Efficiency", *Energy*, Vol. 16, n.º10, pp. 1259-1274.
- Gardner, F.J., 1996, "Thermodynamics Process in Solid Oxide and other Fuel Cells". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers - Journal of Power and Energy*, Vol. 211, pp.367-380.
- Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B. and Engleman, R. R., 1994, "Fuel cells: a handbook". Gilbert

and Commonwealth, Inc., Philadelphia, U.S.A. 510 p.

- Leal, E. M., 2000, “Análise técnico-econômica de sistemas de co-geração utilizando células a combustível: estudo de casos”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.
- Leal, E. M. and Silveira, J. L., 2002, “Study of fuel cell co-generation system applied to a dairy industry”. Journal of Power Sources, Vol. 106, pp. 102 - 108.
- Leal, E. M. and Silveira, J. L., 2001, “Study of fuel cell co-generation system applied to a dairy industry”. Book of Abstracts of 7th Grove Fuel Cell Symposium.
- Selman, J.R., 1993, “Research, Development and Demonstration of Molten Carbonate Fuel Cell Systems”. In: Blomen, L. J. M. J. and Mugerwa, M. N. (Eds.) Fuel Cell Systems. 1 ed., New York: Plenum Press, Cap.9, p.345-463.
- Silveira J.L., Leal E.M. and Ragonha, L.F., 2001, “Analysis of a molten carbonate fuel cell: cogeneration to produce electricity and cold water”. Energy, Vol. 26, pp. 891 - 904.
- Silveira, J. L., Martins, E., Gomes, L.A. and Ragonha Jr.,L.F., 1998, “Study of a Fuel Cell Cogeneration System: Energetic, Exergetic and Economic Analysis”. Proceedings of 2nd Olle Lindström Symposium of the Renewable Energy, Bioenergy, pp. 21 - 28.
- Silveira, J. L. and Leal, E. M., 2000, “Study of a fuel cell cogeneration system applied to a Brazilian tertiary sector”. Proceedings of 6th ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conference, pp. 1-6 (CD-ROM).
- Wark Jr., K., 1995, “Advanced Thermodynamics for Engineers”, 1^a ed, McGraw-Hill, New York, 557p.

ANALYSIS OF THE AMOUNT INFLUENCE OF REACTANTS (H₂ AND O₂) IN CO-GENERATION SYSTEMS USING FUEL CELL

ABSTRACT

In this paper, a methodology for the study of a molten carbonate fuel cell co-generation system is presented. This system allows the recovery of waste heat, available between 600°C and 700°C. Initially, some technical information about the most diffusing types of the fuel cell demonstration in the world are presented. Initially some technical information on the types of fuel cells are presented. In the next step, a thermodynamic analysis is carried out, considering hydrogen, methane, natural gas and ethanol as fuels. In conclusion, the fuel cell co-generation system using ethanol as the fuel may have an excellent opportunity to strengthen the decentralized energy production in the Brazilian energy scene.

Keywords: Fuel cell, co-generation, thermodynamic analysis, fuels.