

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

STÉFANI VANUSSI SILVA DE MELO

**ESTUDO DA INTEGRAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL A
ÓXIDO SÓLIDO COM UMA MICROTURBINA A GÁS**

VITÓRIA
2015

STÉFANI VANUSSI SILVA DE MELO

**ESTUDO DA INTEGRAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL A
ÓXIDO SÓLIDO COM UMA MICROTURBINA A GÁS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientadora: Prof. Dra. Jussara Farias Fardin
Coorientador: Prof. Dr. Lucas Frizera
Encarnação

VITÓRIA
2015

STÉFANI VANUSSI SILVA DE MELO

**ESTUDO DA INTEGRAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL A
ÓXIDO SÓLIDO COM UMA MICROTURBINA A GÁS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Aprovada em 30 de novembro de 2015.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dra. Jussara Farias Fardin – Orientadora
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Lucas Frizera Encarnação – Coorientador
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Domingos Sávio Lyrio Simonetti
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Flavio Barcelos Braz da Silva
Instituto Federal do Espírito Santo

*“Peçam, e será dado; busquem, e encontrarão; batam, e a porta será aberta.
Pois todo o que pede, recebe; o que busca, encontra; e àquele que bate, a porta será aberta”
(Lucas 11:09-13)*

*A Deus, por ter me permitido seguir toda esta
jornada, estando ao meu lado o tempo todo*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, Jesus Cristo, ao Espírito Santo de Deus, à Virgem Maria e todos os anjos do Senhor que estão ao meu lado, me guiando e me protegendo sempre.

Agradeço ao meu grande amor, meu companheiro em todas as horas, meu melhor amigo por estar sempre ao meu lado me dando todo amor e apoio do mundo.

Agradeço aos meus pais por todas as orações e torcerem sempre por mim, vibrando nas alegrias e apoiando nos momentos difíceis.

Agradeço a minha irmã pela amizade de sempre, mesmo estando longe.

Agradeço à minha orientadora e coorientador por toda ajuda durante este trabalho e me ensinando sempre.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro concedido, sem o qual esta pesquisa não teria sido possível.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado a produção de energia elétrica, através de reações químicas, realizada por células a combustível, sendo que a Célula a Combustível a Óxido Sólido foi o foco deste estudo. Estas células são produzidas em dois tipos de geometrias diferentes, podendo ser tubular ou planar. Mas independente da geometria, elas podem ser alimentadas por gás natural, o qual passará por um processo interno à célula chamado reforma, que possui o objetivo de transformar compostos ricos em carbono em monóxido de carbono e hidrogênio, sendo este o principal combustível para a produção energética. O produto desta célula, além da energia elétrica, é gás carbônico e água, o que a torna sustentável, pois utiliza principalmente o gás metano, um dos principais responsáveis pelo efeito estufa, para produção de hidrogênio e devolve água e gás carbônico. Além disto, é uma fonte produtora de energia estacionária que pode ficar mais próxima ao consumidor final, podendo levar energia elétrica em locais de difícil acesso ou onde não é viável economicamente levar linhas de transmissão.

O objetivo deste trabalho foi o estudo do aumento da eficiência de um sistema composto por uma célula a combustível a óxido sólido e uma microturbina a gás ligada na saída da célula e utilizando seus gases para produzir energia elétrica.

Foi desenvolvido um modelo termoquímico e elétrico para obter o rendimento da célula operando sozinha, mostrando a sua eficiência e posteriormente o modelo da microturbina a gás e então o aumento da eficiência do sistema com as duas trabalhando juntas.

Palavras-chave: células a combustível, produção energética, microturbina a gás, aumento da eficiência

ABSTRACT

In this work, I studied the production of electrical energy through chemical reactions, performed by fuel cells, Solid Oxide fuel cell was the focus of this study. These cells are produced in two types of different geometries and may be tubular or planar. But regardless of the geometry, they can be fed by natural gas, which will undergo an internal process to the cell called reform, which has the objective to transform carbon-rich compounds into carbon monoxide and hydrogen, which is the main fuel for energy production. The product of this cell, in addition to electric power, is carbon dioxide and water, which makes it sustainable, because it uses mainly methane gas, one of the most responsible for the greenhouse effect, for hydrogen production and returns water and carbon dioxide. In addition, is a producer of stationary energy source that can get closer to the final consumer, and can take power in hard to reach places or where it is not feasible economically take transmission lines.

The aim of this work was the study of improving the efficiency of a system composed of a solid oxide fuel cell and a gas microturbine connected at the output of the cell and using his gas to produce electricity.

A thermochemical electric model was developed and to get the cell operating income alone, showing their efficiency and subsequently the microturbine gas model and so increase the efficiency of the system with the two working together.

Keywords: fuel cells, energy production, gas microturbine, increased efficiency

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Inserção do gás hidrogênio na célula.....	15
Figura 2: Caminho percorrido pelos elétrons através do circuito externo.....	16
Figura 3: Inserção no oxigênio na célula.....	16
Figura 4: Formação da água na célula.....	17
Figura 5: Esquema de funcionamento das principais células a combustível.....	17
Figura 6: Maneiras de se obter o hidrogênio.....	21
Figura 7: Esquema de funcionamento de uma SOFC.....	27
Figura 8: Constituintes de uma SOFC.....	28
Figura 9: Constituição da SOFC tubular.....	31
Figura 10: Estrutura de uma SOFC planar retangular.....	32
Figura 11: Estrutura de uma SOFC planar circular.....	32
Figura 12: Gráfico que representa o ciclo de Brayton.....	35
Figura 13: Esquema de uma microturbina <i>Single-shaft</i>	36
Figura 14: Esquema de uma microturbina <i>Split-shaft</i>	37
Figura 15: Esquema das partes constituintes de uma microturbina.....	37
Figura 16: Esquema simplificado do sistema SOFC-MTG.....	39
Figura 17: Fluxograma da etapa térmica do sistema.....	45
Figura 18: Sistema composto por SOFC, conversor <i>Buck-Boost</i> , inversor e rede.....	52
Figura 19: Tensão da SOFC em regime.....	53
Figura 20: Corrente da SOFC em regime.....	53
Figura 21: Potência da SOFC operando sem cogeração.....	54
Figura 22: Potência gerada pelo sistema com cogeração.....	55
Figura A1: SOFC modelada no <i>software PSCAD</i>	65
Figura A2: Conversor <i>Book-Bust</i> no <i>software PSCAD</i>	65
Figura A3: Inversor PWM no <i>software PSCAD</i>	65
Figura A4: potência produzida pela célula.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Projetos desenvolvidos no Brasil para produção de energia através de CaC...	14
Tabela 2: Tipos de células a combustíveis e suas principais características.....	18
Tabela 3: Principais companhias envolvidas no desenvolvimento de SOFC no mundo.	30
Tabela 4: Validação do sistema SOFC-MTG.....	56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivos do trabalho	11
1.2 Forma de realização do trabalho	12
2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: conceitos principais	13
2.1 Células a combustível	13
2.1.1 Histórico das células a combustível.....	13
2.1.2 Desenvolvimento de tecnologia de células a combustível no Brasil.....	13
2.1.3 Funcionamento e constituição de células a combustível.....	14
2.1.4 Tipos de tecnologia de células a combustível.....	17
2.1.5 Vantagens e desvantagens do uso de células a combustível.....	18
2.2 Hidrogênio	19
2.2.1 Origem do Hidrogênio.....	19
2.2.2 Descoberta e história do uso do Hidrogênio.....	20
2.2.3 Processos de obtenção do hidrogênio.....	21
2.2.3.1 Obtenção a partir de combustíveis fósseis.....	21
2.2.3.2 Eletrólise da água.....	23
2.2.3.3 Produção a partir de biomassa.....	23
2.2.4 Transporte do Hidrogênio.....	24
2.2.5 Armazenamento do Hidrogênio.....	24
3 CÉLULAS A ÓXIDO SÓLIDO	26
3.1 Histórico das SOFC	26
3.2 Constituição das SOFC	27
3.2.1 Constituição do anodo.....	28
3.2.2 Constituição do catodo.....	28
3.2.3 Constituição do eletrólito.....	29
3.2.4 Interconectores.....	29
3.2.5 Selantes.....	29
3.3 Geometria das SOFC	29
3.3.1 Geometria tubular.....	31
3.3.2 Geometria planar retangular.....	31
3.3.3 Geometria plana circular.....	32
3.4 Modelos matemáticos desenvolvidos para SOFC	33
3.5 Vantagens e desvantagens do uso de SOFC	33
3.6 Aplicações das SOFC's	34
3.7 SOFC e a cogeração	34
4 MICROTURBINAS A GÁS	35
4.1 Histórico das microturbinas a gás	35
4.2 Tipo de microturbinas	36
4.3 Constituição das microturbinas	37
4.4 Vantagens e desvantagens das microturbinas	38
5 MODELAGEM DO SISTEMA SOFC-MTG	39
5.1 Descrição do sistema SOFC-MTG	39
5.1.1 Modelagem termoquímica e elétrica do sistema.....	45
5.2 Resultados da modelagem da SOFC e MTG no <i>software PSCAD</i>	52
6 CONCLUSÕES	57
REFERÊNCIAS	59
ANEXO	64
APENDICE	65

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento humano sempre esteve vinculado à matriz energética. Essa ligação direta pode ser observada em várias situações como as descritas a seguir. A humanidade deu um passo evolutivo muito importante quando passou a utilizar o fogo. Com a queima da lenha, ela pode cozinhar sua comida, aquecer e iluminar seu ambiente. Muitos anos após esta descoberta, outro fato marcante, foi a Revolução Industrial, quando passou a ser utilizado o carvão o qual possibilitou um grande avanço tecnológico. Já em meados do século XIX, jazidas petrolíferas foram descobertas e o petróleo se tornou a principal fonte energética desde então.

A utilização do petróleo trouxe consequências extremamente desfavoráveis ao meio ambiente, pois esta fonte de energia emite grande quantidade de gases de efeito estufa, os quais estão elevando gradualmente a temperatura do planeta. Para controlar estes problemas, foram desenvolvidos protocolos e acordos mundiais os quais estão orientando o desenvolvimento de uma tecnologia de baixo carbono.

Uma fonte que tem sido bastante estudada nas últimas décadas é o gás natural, que apesar de ser um combustível fóssil, possui elevado poder calorífico, alto rendimento e o mais importante, 89% da sua constituição é de metano que contribui vinte vezes mais para o efeito estufa quando comparado ao gás carbônico (SILVA, 2009).

Diante do problema do aquecimento global, decorrente principalmente da emissão excessiva de gás carbônico, nota-se o aumento dos incentivos governamentais no desenvolvimento de tecnologias que agridam cada vez menos o meio ambiente. Um ramo destas tecnologias são as novas fontes energéticas que estão sendo estudadas e que têm por objetivo a geração de energia elétrica cada vez menos poluente e com maior rendimento. Uma dessas novas fontes de energia é a células a combustível, que gera energia através de reações químicas e com baixa taxa de emissão de gases de efeito estufa.

1.1 Objetivos do trabalho

Segundo Almada (2013), as células a combustível (CaC) fornecem energia limpa, possuem alto rendimento e atendem uma grande variedade de aplicações. Podem ser uma geração de energia elétrica estacionária, o que possibilita ao consumidor final ter sua própria produção energia e ainda comercializar o excedente para a rede de distribuição local. Essa micro ou minigeração distribuída é benéfica ao sistema elétrico nacional, pois adia investimentos em transmissão e distribuição de energia.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo e simulação de um sistema composto por uma célula a combustível a óxido sólido (SOFC) aliado a uma microturbina a gás para uma análise do aumento do rendimento total do sistema com adoção do ciclo com cogeração. Para isto, será feito uma modelagem da SOFC e da microturbina e suas simulações no *software PSCAD* para análise de desempenho.

1.2 Apresentação do texto

Este texto está dividido em seis capítulos que serão descritos a seguir.

O Capítulo 1 possui a introdução desenvolvendo sucintamente a história dos usos dos combustíveis pela humanidade e também a necessidade de investimentos em fontes alternativas de energia. Nele também constam os objetivos do trabalho e a divisão do texto.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura descrevendo primeiramente sobre as células a combustível, descrevendo sobre seu histórico, o desenvolvimento desta tecnologia no Brasil, seu funcionamento, os tipos de células que existem e também suas vantagens e desvantagens. Como o principal combustível utilizado pelas células a combustível é o hidrogênio, ele será abordado, apresentando a sua origem, descoberta e história de utilização, as maneiras de obtê-lo, armazená-lo e transportá-lo.

No Capítulo 3 será abordada a célula a combustível a óxido sólido, seu histórico, sua constituição, a maneira como a energia elétrica é gerada, os tipos de geometria que possuem, os modelos matemáticos que existem e as vantagens e desvantagens que seu uso oferece.

No Capítulo 4 será estudada a microturbina a gás, descrevendo sobre seu funcionamento, o histórico de sua utilização, quais os tipos que existem na atualidade, sua constituição e as respectivas vantagens e desvantagens.

No Capítulo 5 será apresentado o modelo matemático da célula a combustível a óxido sólido e também da microturbina *single-shaft*, e a análise de desempenho do sistema.

No Capítulo 6 será feita uma avaliação dos resultados dos capítulos anteriores e serão apresentadas as conclusões e trabalhos futuros.

2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: conceitos principais

Células a combustível são estruturas eletroquímicas que convertem energia química em elétrica, através de uma reação de oxirredução entre o hidrogênio e o oxigênio. Possuem alta eficiência, baixo nível de ruído e não possuem partes móveis (ALMADA, 2013).

2.1 Células a combustível

2.1.1 Histórico das células a combustível

O primeiro estudo que relacionou a obtenção de energia elétrica com a utilização de Hidrogênio combinado com Oxigênio foi realizado por Willian Grove em 1839, o qual tentava fazer o processo inverso da eletrólise da água. Alguns anos mais tarde em 1889, Ludwig Mond e Carl Langer criaram o nome de células a combustível. Entretanto apenas em meados de 1930 é que este artefato foi efetivamente desenvolvido por Thomas Bacon, o qual criou a célula a combustível de eletrólito alcalino, tecnologia esta que foi utilizada pelos projetos Gemini e Apollo da NASA. Na década de 1950 na Holanda, Broers e Ketelaar realizaram estudos com células constituídas de carbonatos fundidos (SILVA, 2007).

A partir dos anos 90, diversas empresas, universidades e toda a área científica de um modo geral voltaram seus estudos para esta tecnologia, pois o efeito estufa e a conscientização da necessidade da preservação do meio ambiente, aliado à finitude dos combustíveis fósseis mostrou para o ser humano a necessidade de investir em meios de se obter energia que sejam mais limpos e cujas fontes não se esgotem.

2.1.2 Desenvolvimento da tecnologia de células a combustível no Brasil

Foi lançado no Brasil, pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação em 2002 o Programa Brasileiro de Células a Combustível, com o objetivo de organizar a pesquisa que estava sendo desenvolvida no país na área de células a combustível. A partir de 2004, foram aprovados recursos no CT-Energ, que é um fundo destinado a financiar estudos e projetos na área de energia, para investimentos em recursos humanos e laboratoriais que se destinassem a pesquisas nesta área. Em 2005, o programa foi reformulado e seu nome passou para Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio, PROH₂. Com a reformulação do programa, ocorreu a consolidação das pesquisas nesta área, em especial as

quais abrangem estudos no desenvolvimento de componentes, partes e empilhamento de células, além de desenvolvimento de células de membrana polimérica condutora de prótons e também as células a óxido sólido (OLIVEIRA, 2014).

Na Tabela 1 são apresentados os projetos com células a combustível realizados no Brasil para geração de energia estacionária. É interessante ressaltar o investimento que algumas concessionárias de energia estão realizando nesta área, o que pode ser visto como uma alternativa interessante para obter energia que não seja apenas através de hidrelétricas.

Tabela 1: Projetos desenvolvidos no Brasil para produção de energia através de CaC

Descrição / Tecnologia	Participantes	Potência (kW)
Projeto de demonstração de 3 células a combustível, tipo PAFC, alimentadas com gás natural, fabricada nos EUA.	COPEL e LACTEC	600
Projeto de demonstração de tecnologias de geração distribuída, envolvendo uma 1 célula a combustível, tipo PAFC, alimentada a gás natural, fabricada nos EUA.	CENPES	200
Projetos de desenvolvimento de células a combustível de pequeno porte, tipo PEMFC.	CEMIG, EESC/USP, CLAMPLER e UNITECH	1,5
Projeto de desenvolvimento de células a combustível, tipo PEMFC, alimentada por hidrogênio eletrolisado.	AES ELETROPAULO e ELECTROCELL	50
Projetos de demonstração de célula a combustível para pequenas comunidades na Amazônia, tipo PEMFC.	ELETRONORTE e UFPA UNICAMP e UFAM UNICAMP e UFMT	11
Projeto de demonstração de célula a combustível, tipo PEMFC, alimentada por gás natural, fabricada nos EUA.	CPFL, LACTEC e UNICAMP	6
Projeto de demonstração de célula a combustível, tipo PEMFC, fabricada no Brasil, alimentada com gás natural do IPEN/INT.	CEPEL, CHESF e ELECTROCELL	5
Projeto de desenvolvimento de célula a combustível, tipo PEMFC.	LIGHT e UNITECH	10

Fonte: Paris, 2007

2.1.3 Funcionamento e constituição de células a combustível

As células a combustível podem ser definidas como uma bateria de funcionamento contínuo, que produzem corrente elétrica contínua através de uma combustão eletroquímica entre o hidrogênio e o oxigênio (MARUYAMA et al, 2002).

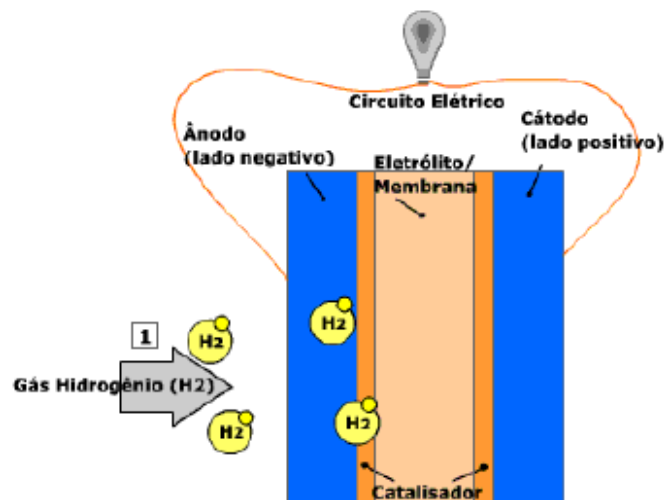
De uma maneira simplificada, pode-se dizer que uma célula a combustível é constituída por uma camada de eletrólito em contato com um anodo e um catodo, ficando localizados cada um de um lado, interligados por um condutor de elétrons, sendo que necessariamente eles necessitam ser porosos. Em uma célula típica, o anodo, que é o eletrodo negativo, é alimentado continuamente por hidrogênio e o catodo, que é o eletrodo positivo, é alimentado por oxigênio, ou até mesmo por ar atmosférico.

Com a utilização de um catalizador¹, em ambos os eletrodos, no anodo o hidrogênio se dissocia em próton, H^+ e elétron. Os elétrons liberados por esta reação passam através de um circuito externo, gerando energia. O próton H^+ passa através da membrana e no catodo, com a ajuda do catalizador, se une ao oxigênio produzindo água como subproduto que é expelida em forma de vapor.

A seguir será descrito um passo a passo identificando todas estas etapas mais detalhadamente.

- 1) Por um dos lados da célula, o hidrogênio é bombeado através do anodo até que atinja o catalizador, conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1: Inserção do gás hidrogênio na célula



Fonte: Barreto e Santos, 2005

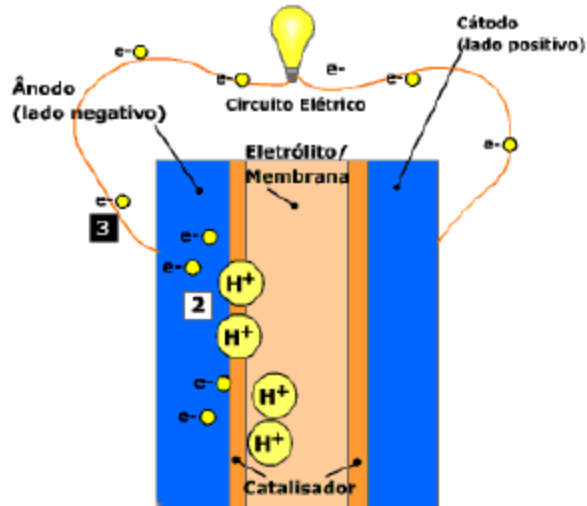
- 2) Quando a molécula de hidrogênio entra em contato com o catalizador, ocorre a ruptura e então são produzidos dois íons H^+ e dois elétrons, conforme Equação 2.1:



¹ Catalizador é um componente químico que possui a função de diminuir a energia de ativação para que a reação química aconteça, ou seja, sua função é que a reação aconteça a uma temperatura mais baixa.

- 3) Através do eletrodo, os elétrons atingem o circuito condutor externo que terá seu outro terminal no eletrodo catodo alimentando a carga elétrica, conforme mostrado na Figura 2.

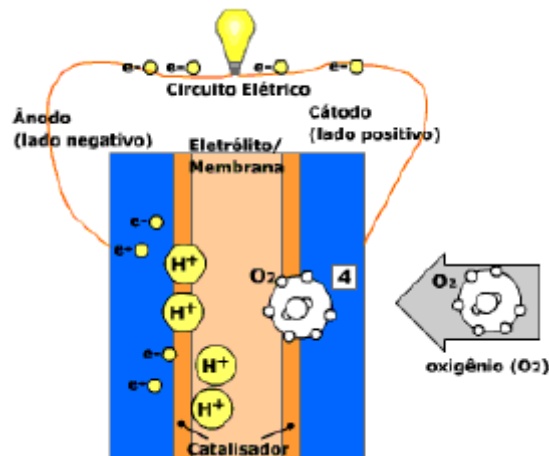
Figura 2: Caminho percorrido pelos elétrons através do circuito externo



Fonte: Barreto e Santos, 2005

- 4) No catodo, é introduzido o oxigênio até que ele alcance o catalisador, conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3: Inserção no oxigênio na célula

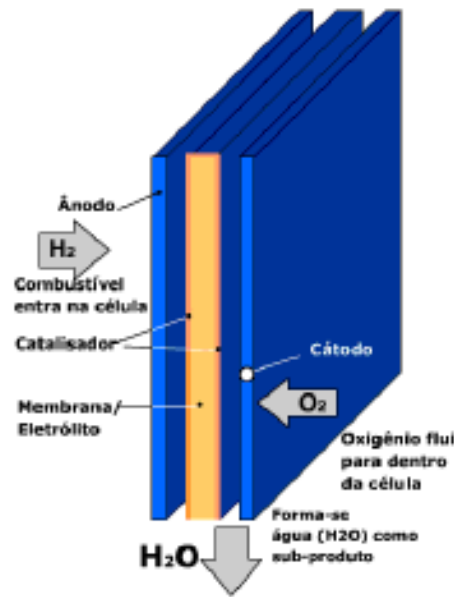


Fonte: Barreto e Santos, 2005

- 5) No catodo, com a ajuda do catalisador, o oxigênio se combinará com os íons H⁺ que estavam no eletrólito, e com os elétrons que vieram do circuito externo e formarão água, conforme Figura 4 e Equação 2.2:



Figura 4: Formação da água na célula

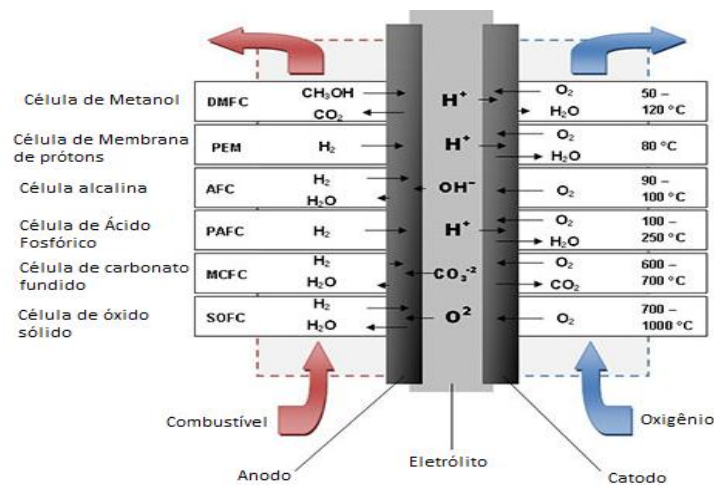


Fonte: Barreto e Santos, 2005

2.1.4 Tipos de tecnologia de células a combustível

Existem vários tipos de células a combustível. De uma maneira geral, todas geram energia elétrica por meio das reações químicas citadas anteriormente. Este processo está resumido na Figura 5, para os diferentes tipos de células a combustível, apresentando o funcionamento, a utilização do gás no anodo, o que é expelido e também as temperaturas de operação. O que as diferenciam basicamente é o tipo de eletrólito que possuem, porém cada uma possui características particulares que podem ser constatadas na Tabela 2.

Figura 5: Esquema de funcionamento das principais células a combustível



Fonte: Novocell (adaptado)

As principais células a combustíveis são:

- AFC (*Alkaline fuel cell*): célula alcalina
- SOFC (*Solid Oxid fuel cell*): célula a óxido sólido
- PAFC (*Phosphoric Acid fuel cell*): célula de ácido fosfórico
- PEMFC (*Proton Exchange Membrane fuel cell*): célula com membrana trocadora de prótons
- MCFC (*Molten Carbonate fuel cell*): célula de carbonato fundido
- DMFC (*Direct Methanol fuel cell*): célula de metanol

Tabela 2: Tipos de células a combustíveis e suas principais características

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO ₂ - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 - 90	- Altas densidade de - Operação flexível	- Custo da membrana potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias - Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	- Tolerância a CO/CO ₂ - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂ - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 – 900	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor

Fonte: Wendt e Gotz e Linardi, 1999

2.1.5 Vantagens e desvantagens do uso de células a combustível

As células a combustível não possuem partes móveis e não emitem poluição sonora. Elas possuem elevada eficiência, quando por exemplo comparada a energia fotovoltaica, podem ser utilizadas em cogeração além também de poderem ser usadas para fornecer energia para veículos elétricos diminuindo a dependência aos combustíveis fósseis. Quando emitem, a quantidade de CO₂ é muito pequena se comparada àquela emitida ao se utilizar combustíveis

fósseis. Qualquer uma pode ser abastecida com metano, desde que possua um reformador² (CAMPOS, 2009). Entretanto, muitas necessitam de catalizadores cujos materiais são nobres, como a platina, que além de ser raro, é caro. Em muitas é necessária a pureza do gás hidrogênio para não haver contaminação do catalisador. Uma outra grande dificuldade é o transporte e armazenamento do hidrogênio.

2.2 Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, uma vez que compõe três quartos de sua massa e noventa por cento de suas moléculas. Nesse contexto, seria interessante utilizá-lo como fonte geradora de eletricidade, pois, devido a sua abundância, poderia ser uma reserva de energia considerada ilimitada (ALBADÓ, 2004).

Entre os séculos 19 e 20 houve uma sucessão na utilização das fontes principais de energia: inicialmente era utilizada a madeira, depois o carvão e até os dias de hoje o petróleo. Este processo evidencia uma descarbonização das fontes com uma diminuição da proporção entre carbono e hidrogênio. Analisando esta seleção comercial, pode-se prever o uso exclusivo do hidrogênio. Observando a tendência comercial, o uso do hidrogênio para geração de energia poderá ser uma fonte competitiva no futuro. E uma das grandes vantagens desta escolha é que a combustão do hidrogênio não libera gases de efeito estufa (ALBADÓ, 2004).

2.2.1 Origem do Hidrogênio

A teoria mais aceita da origem do hidrogênio é que este surgiu durante a formação do universo, no momento da explosão do Big Bang. Neste momento, o universo era extremamente pequeno, mas com uma temperatura extremamente elevada. Então, ele expandiu-se rapidamente, como em uma grande explosão. Houve a formação de um gás que possui certa porção formada por partículas ionizadas, chamado plasma, que era composto por elétrons e quarks. Matéria e antimatéria moviam-se rapidamente chocando-se ou não. Ao se chocarem produziam outras partes de matéria e antimatéria. Isto aconteceu repetidas vezes, enquanto a temperatura do universo era propícia a isto. No entanto, quando o universo foi esfriando, matéria e antimatéria ficaram mais lentas e passaram a se aniquilar mais rapidamente do que

² Reformador é um componente químico que realiza a reforma do metano, processo que consiste na reação deste com vapor d'água, formando monóxido de carbono e hidrogênio.

formar novas partículas e antipartículas. O excesso de matéria que restou deste processo originou galáxias, estrelas e também o planeta Terra (GOMES NETO, 2005).

No início do universo, o núcleo mais simples era composto de apenas um próton, núcleo do hidrogênio. Minutos após o Big Bang, o núcleo do hidrogênio estava presente em 75% de toda a matéria. Com o resfriamento do universo, este núcleo conseguiu se combinar com elétrons presente no espaço originando átomos estáveis. Estes se ligaram a outros átomos, originando as moléculas. Outras explosões aconteceram nas estrelas, espalhando partículas mais complexas e originando diversos elementos pelo espaço, fazendo surgir toda matéria e a vida na Terra (GOMES NETO, 2005).

2.2.2 Descoberta e história do uso do Hidrogênio

O hidrogênio foi descoberto pelo cientista britânico Henry Cavendish em 1776, ano no qual apresentou um estudo à Real Sociedade de Londres descrevendo a obtenção de água através da combinação de Hidrogênio e Oxigênio usando uma centelha elétrica. Neste estudo ele nomeou os dois gases respectivamente de ar inflamável e ar sustentador da vida (PARIS, 2007).

Foi Antoine Lavoisier quem nomeou tais gases de Hidrogênio e Oxigênio ao repetir a experiência citada acima em 1785 (ROCHA-FILHO e CHAGAS, 1997).

Em meados de 1920, EUA e Europa passaram a produzir comercialmente o hidrogênio que era obtido através da eletrólise da água (ALBADÓ, 2004).

Em 1923, o cientista John Haldane previu, pela primeira vez, o potencial do uso do hidrogênio como fonte de energia. Ele afirmou que o mesmo seria o combustível do futuro, chegando até a produzir um tratado científico, onde descreveu sua obtenção, utilização e armazenamento. No entanto, suas ideias foram revolucionárias demais para a época, caindo em descrédito (WOLLMANN, 2013).

Apesar de utilizado no processo de refinamento, somente com a Crise do Petróleo em 1973 é que o hidrogênio passou a ser considerado efetivamente como uma possível fonte de energia dando início aos investimentos nesta área (ANDRADE, 2003).

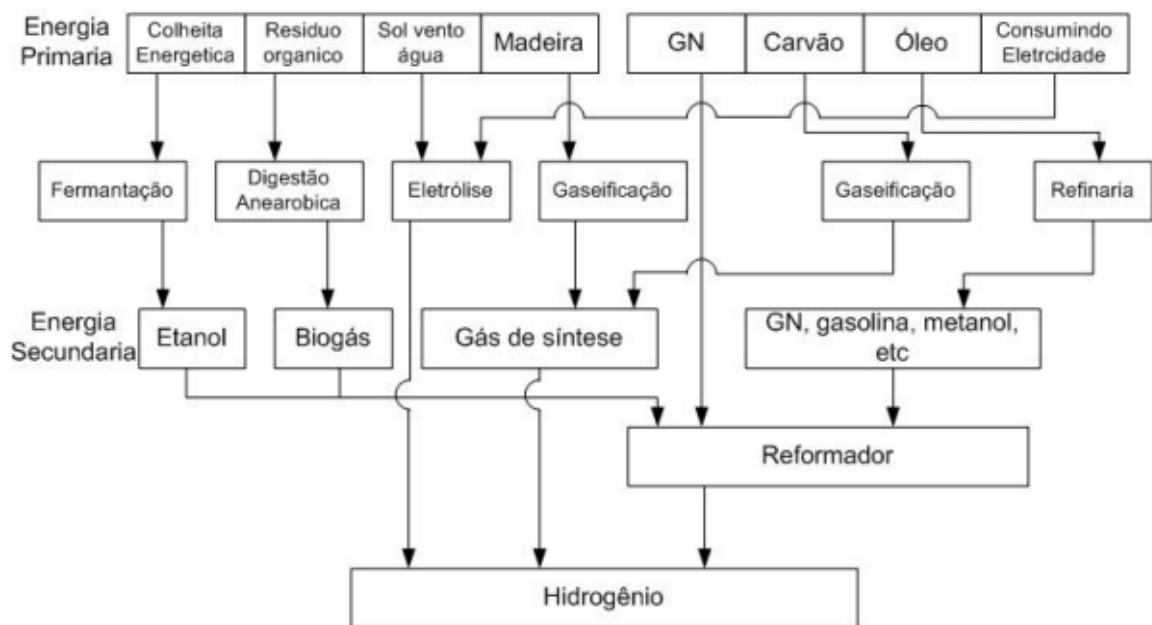
O interesse pelo hidrogênio aumentou na década de 90, quando começaram as publicações sobre emissão de CO₂ devido à queima de combustíveis fósseis e o aumento do efeito estufa. A completa descarbonização se tornou solução para geólogos, climatologistas e ambientalistas. Paralelamente a isto, surgiram estudos acadêmicos e comerciais estabelecendo fundamentações para a utilização do hidrogênio (ALBADÓ, 2004).

Outro fator que deu impulsão no estudo da utilização do hidrogênio foi após 2001, quando os EUA sofreram o ataque terrorista de 11 de setembro e constataram que as maiores reservas de combustíveis fósseis estão nas mãos de povos da região Saudita e que não eram mais seus aliados como em outrora (ALBADÓ, 2004).

2.2.3 Processos de obtenção do hidrogênio

Atualmente existem diversas formas para se obter o gás hidrogênio. Este pode ser obtido através de combustíveis fósseis, eletrólise da água e também através de biomassa. A obtenção de hidrogênio foi resumida na Figura 6 e posteriormente será apresentada a descrição de tais processos detalhadamente.

Figura 6: Maneiras de se obter o hidrogênio



Fontes: Cobas, 2006

2.2.3.1 Obtenção a partir de combustíveis fósseis

É importante salientar que quando são utilizados combustíveis fósseis para obtenção do hidrogênio é inevitável que se obtenha o CO₂ como um subproduto. Quanto maior for a quantidade de carbono na molécula, maior será a emissão de CO₂, o que torna o uso do hidrogênio não tão limpo quanto divulgado (SOUZA, 2009).

a) Produção a partir do gás natural

- Reforma com vapor: o processo industrial mais utilizado para a obtenção de H_2 é a reforma catalítica do metano com o vapor d'água. É um processo de alta eficiência, produzindo cerca de 10 a 12 t de vapor/t de H_2 . Entretanto é um processo caro, pois exige aquecimento do vapor a altas temperaturas e outra importante desvantagem é a produção de CO_2 (LORENZI, 2009).
- Reforma com CO_2 : é mais vantajoso quando comparada à anterior, pois possui custos de operação e investimento mais baixos e menor proporção entre H_2/CO ; possui apelo ambiental, pois consome dois gases de efeito estufa: CH_4 e CO_2 (AQUINO, 2008).
- Reatores à membrana: realizam reação e separação em uma única operação. A membrana tem papel de remover o hidrogênio obtido, deslocando o equilíbrio químico, permitindo maiores conversões de metano em menores temperaturas (RIGO, 2013).
- Conversão direta em condições não oxidativas: ocorre através da decomposição do metano em hidrogênio e carbono. Apesar de também ser endotérmica, a energia necessária para obter um mol de H_2 é bem menor quando comparada com a necessária para obtenção de vapor. Neste processo a quantidade de CO_2 produzida é menor, pois apenas 10% do metano é utilizado para gerar energia para o processo. Além disso, o carbono produzido pode ser utilizado para produção de hidrocarbonetos ou outros produtos como grafite, carbono ativado, negro de fumo (SOUZA, 2009).

b) Produção a partir de óleos pesados

Óleos pesados são resíduos oriundos da destilação do petróleo, possuindo altos teores de enxofre e cinza. O óleo pesado é extremamente viscoso, o que dificulta a sua vaporização, além de eliminarem muitos resíduos de carbono. Neste processo, o H_2 é obtido por gaseificação e exige uma separação de ar para a produção de O_2 , o que eleva o seu custo. Além disso, por ter menor relação H_2/CO a emissão de CO_2 no processo de reforma fica maior. A vantagem neste caso é a utilização dos resíduos do petróleo (SOUZA, 2009).

2.2.3.2 Eletrólise da água

Segundo Nunes (2010), a eletrólise da água é um processo eletroquímico constituído por um catodo e um anodo, os quais são imersos em água e com o uso de energia elétrica, são produzidos hidrogênio e oxigênio em seus eletrodos.

É um processo que requer alto grau de pureza na água utilizada e possui custos elevados. Entretanto a energia para a realização da eletrólise pode vir de fontes renováveis, como a eólica ou fotovoltaica ou mesmo células a combustível (NUNES, 2010).

2.2.3.3 Produção a partir de biomassa

A biomassa é a única fonte de carbono renovável que se conhece até hoje. E por este motivo, ao se obter hidrogênio a partir desta fonte poderá haver uma supressão na emissão de CO₂ contribuindo para diminuição do efeito estufa. A seguir serão descritas maneiras de se obter o hidrogênio a partir da biomassa.

- Biofotólise da água: de maneira direta, os microrganismos fotossintetizantes produzem H₂ sob luz em condições anaeróbias. Sua grande vantagem é a obtenção de H₂ de modo limpo e barato (SILVA, 2013).
- Foto-fermentação: é realizada por bactérias que utilizam energia luminosa para transformar compostos orgânicos em hidrogênio e gás carbônico (SÁ, 2011).
- Fermentação no escuro: é realizado por bactérias fermentativas que utilizam produtos como a biomassa: produtos agrícolas, rejeitos orgânicos que após um pré-tratamento em sua fermentação, obtêm energia e liberam H₂ e CO₂ como um dos produtos desta reação (LOPES, 2013).
- Reforma em fase líquida: o H₂ pode ser obtido através da reforma de hidrocarbonetos derivados da biomassa. Diversos compostos oxigenados têm sido testados como matéria prima para a produção de hidrogênio por reforma catalítica em fase líquida: etilenoglicol, glicose, metanol, etanol, sorbitol e glicerol (ALMEIDA, 2011).

2.2.4 Transporte do Hidrogênio

O hidrogênio pode ser transportado na sua forma gasosa através de gasodutos, em situações que possuem grande massa ou fornecimento contínuo de gás, mas também na forma de cilindros pressurizados para situações que a distribuição não é contínua (OLIVEIRA et al, 2011).

Para ser transportado de forma líquida, é necessário liquefazê-lo, pois em condições ambientes ele é gasoso e isto aumenta o seu custo. Possui o menor custo de capital, entretanto alto custo operacional. Pode ser transportado desta maneira por rodovias, ferrovias e vias marítimas (CAPAZ e MARVULLE, 2006).

Outra maneira também de se transportar o Hidrogênio é na forma sólida através de compostos intermediários como hidretos metálicos, por exemplo (SANTOS e SANTOS, 2005).

2.2.5 Armazenamento do Hidrogênio

Como foi visto anteriormente, o primeiro grande desafio com relação à Tecnologia do Hidrogênio é a sua produção, pois uma das intensões ao utilizá-lo é a não emissão de gases de efeito estufa. Entretanto, foi demonstrado também que muitas formas de obtê-lo é produzir concomitantemente gases de efeito estufa. Outro grande desafio desta tecnologia é o armazenamento, pois traz consigo questões de segurança e também de capacidade de armazenamento.

Existem três formas de armazenar o hidrogênio e elas serão descritas a seguir.

- a) Armazenamento do H₂ gasoso: por ser gasoso em temperatura ambiente, esta é a maneira mais comum de produzir, transportar e armazenar o hidrogênio. Por possuir baixa densidade, são necessários grandes volumes para seu armazenamento. Uma maneira de armazená-lo neste estado é através de gasômetros, os quais normalmente são compostos por dois cilindros de tamanhos diferentes, um inserido internamente ao outro com volume variável conforme a quantidade interna de gás. Uma desvantagem deste sistema é que necessitam de grandes áreas para serem instalados. Outro modo de armazenamento deste gás no estado gasoso ocorre através de cilindros pressurizados os quais necessitam de compressores para comprimir o hidrogênio que passa a ser armazenado a altas pressões. Esta é a maneira mais econômica de armazená-lo (BARRETO e SANTOS, 2005).

- b) Armazenamento do H₂ líquido: o processo mais simples de liquefação do Hidrogênio é feito através do ciclo de Linde, o qual o gás é comprimido a temperatura ambiente, resfriado e passado por uma válvula de expansão produzindo um líquido que é removido e armazenado. O Hidrogênio pode ser armazenado em tanques criogênicos a temperatura de 20K à pressão ambiente (OLIVEIRA et al, 2011).
- c) Armazenamento do H₂ como compostos intermediários: o Hidrogênio armazenado na forma gasosa ou líquida possui algumas desvantagens técnicas ou econômicas. Então foi desenvolvida uma armazenagem do mesmo como hidretos metálicos ou através de nanotubos de carbono. Nos hidretos metálicos o Hidrogênio se liga quimicamente à metais e ligas que são compostos que o armazenam em sua rede interatômica. Já os nanotubos de carbono são estruturas fechadas com geometrias que criam espaços vazios em seu interior, onde o hidrogênio fica armazenado (SANTOS e SANTOS, 2005).

Alguns tipos de células necessitam ser alimentadas exclusivamente por gás hidrogênio, por terem problemas com o envenenamento do eletrólito por gás carbônico ou monóxido de carbono. No entanto, células como as de óxido sólido, podem ser alimentadas com gás natural, por possuírem um reformador que terá como função transformar o gás metano diretamente em gás hidrogênio. Estas células serão apresentadas no próximo capítulo.

3 CÉLULAS A ÓXIDO SÓLIDO

Estas células operam em altas temperaturas, geralmente entre 500-1000°C, o que possibilita a reforma interna de combustíveis, tendo como principal aplicação a geração de energia elétrica estacionária. Seu eletrólito é composto por sólidos cerâmicos e não necessitam de catalisadores nobres (ARAKAKI, 2010).

3.1 Histórico das SOFC

As células cerâmicas surgiram quando Walther Hermann Nernst, em 1899 descobriu o eletrólito sólido, mas foram Emil Baur e H. Preis, dois cientistas suíços quem realizaram experimentos com eletrólitos de óxido sólido em torno de 1930. Eles utilizaram materiais como zircônia, ítrio, cério, lantânio e óxido de tungstênio. A operação da primeira célula combustível cerâmica a 1000° C, construída por Baur e Preis, foi realizada em 1937. Na década de 1940, O. K. Davtyan da Rússia acrescentou areia monazítica em uma mistura de carbonato de sódio, trióxido de tungstênio, e um pouco de líquido refrigerante, a fim de aumentar a condutividade e resistência mecânica. Nos anos 1950, pesquisas a respeito da tecnologia a óxido sólido foram aceleradas ocorrendo em vários lugares do mundo como no Instituto Central de Tecnologia na Holanda, na Companhia de Consolidação do Carvão na Pensilvânia e também na General Electric em Nova York. No entanto, os estudos mostraram problemas com eletrólitos sólidos, pois os mesmos apresentavam alta resistência interna, o que aumentava a temperatura e levava ao curto-circuito. Esse problema diminuiu o interesse por este tipo de tecnologia (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002).

No entanto, a partir da década de 60, a empresa *Westinghouse*, desenvolveu uma SOFC que utilizava óxido de zircônia e óxido de cálcio com modelo tubular e, no início da década de 80, os modelos planar e monolítico foram desenvolvidos, e mostrando ser mais eficientes que as de modelo tubular (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002).

Mais atualmente, o aumento do custo da energia e o avanço da engenharia de materiais, tem incentivado outras empresas a investirem nesta tecnologia.

3.2 Constituição das SOFC

Cada célula SOFC é constituída por um eletrólito denso em contato direto com dois eletrodos, catodo e anodo. Por possuir uma alta densidade, o eletrólito é impermeável aos gases, o que naturalmente impede que ocorra mistura dos mesmos.

Nesta célula, o hidrogênio é inserido no anodo e neste local ocorre a oxidação do mesmo liberando elétrons e íons de hidrogênio conforme a Equação 2.1 aqui repetida na Equação 3.1:

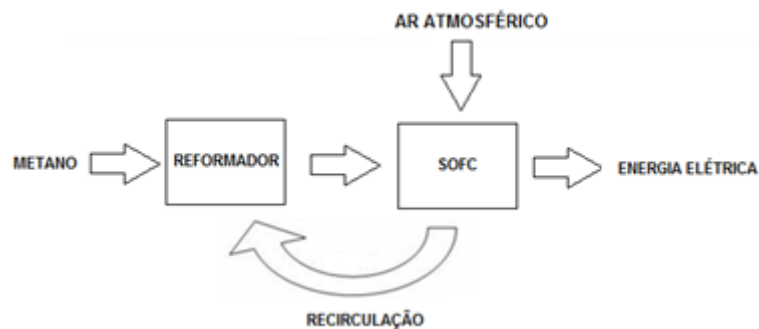


Já no catodo é inserido o ar atmosférico, e o oxigênio presente no mesmo é reduzido associando-se aos íons de hidrogênio mais os elétrons formando água conforme a Equação 2.2 aqui repetida na Equação 3.2:



Esta sequência de eventos que ocorre no interior da célula, além de fornecer energia elétrica, também libera calor que é utilizado na reforma do combustível como apresentado na Figura 7.

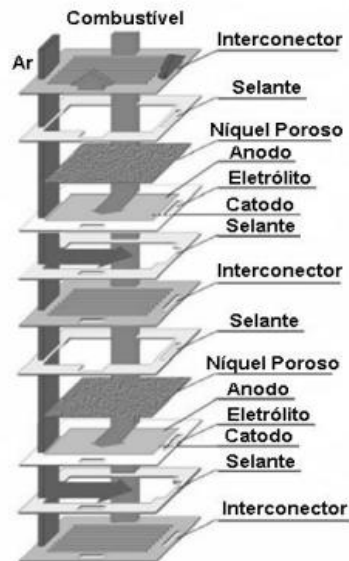
Figura 7: Esquema de funcionamento de uma SOFC



Fonte: autora

Os principais componentes das SOFC são anodo, catodo, eletrólito, interconectores e selantes, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8: Constituintes de uma SOFC



Fonte: Vargas, 2007

3.2.1 Constituição do anodo

Como dito anteriormente, o anodo tem a função de fornecer condições para que as moléculas de hidrogênio oxidem e que os elétrons consigam passar pelos interconectores das células alcançando o catodo.

Para que o anodo permaneça estável durante o funcionamento da célula é necessário que ele possua as seguintes características: boa condutividade elétrica, alta atividade eletrocatalítica, ser estável em atmosfera redutora, ser fino o bastante para evitar perdas por transferência de massa, ter porosidade entre 20 e 40%, ter coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes (NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009).

O anodo mais utilizado é o produzido a partir de zircônia estabilizada com ítria, devido ao seu baixo custo, a ser estável em altas temperaturas e também por facilitar o uso do níquel, metal mais barato, como um excelente catalisador e responsável pela condutividade elétrica dentro do anodo (NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009).

3.2.2 Constituição do catodo

É no catodo que o oxigênio puro ou vindo do ar atmosférico é reduzido e também onde este íon reduzido se combina ao íon de hidrogênio oxidado, formando água.

O material mais comum que constitui o catodo é a manganita de lantânio dopada com estrôncio, pois esta é a mais compatível com as altas temperaturas nas quais a célula opera (NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009).

3.2.3 Constituição do eletrólito

Uma vasta combinação de óxidos tem sido utilizada para constituir eletrólitos sólidos não porosos, sendo o mais comum a zircônia estabilizada com ítria. A ítria é adicionada à zircônia durante a fabricação. Elas são as mais utilizadas devido à alta disponibilidade e baixo custo (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002).

3.2.4 Interconectores

São os interconectores que transferem os elétrons do anodo para o catodo, fazem a separação entre comburente e combustível e dão estabilidade mecânica à célula. São constituídos por cromita de ítrio ou cromita de lantânio. Podem também ser utilizados materiais cerâmicos e ligas metálicas desde que possuam coeficiente de expansão térmica superior aos dos demais constituintes da SOFC (NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009).

3.2.5 Selantes

Os selantes devem ser aplicados entre o metal interconector e as células com a finalidade de separar os canais de entrada e saída dos gases que participam das reações no interior da célula evitando qualquer possibilidade de curto circuito com o metal interconector. Os selantes devem ter como principais características serem herméticos e bons isolantes elétricos (RACHADEL, 2010).

Os materiais mais utilizados como selantes são os vidros e compósitos vitrocerâmicos, pois têm resistido a horas de funcionalidade das células sem perderem suas características (NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009).

3.3 Geometria das SOFC

Existem dois tipos de geometria de células a óxido sólido. Existem as tubulares que foram desenvolvidas pela empresa Siemens Westinghouse desde a década de 1950 e a de geometria

planar que provém de estudos mais recentes estando em um estágio inicial de desenvolvimento. Porém, outras empresas no mundo também estão investindo na tecnologia de células a óxido sólido, como por exemplo, a General Electric está investindo em um sistema composto por células a combustível a óxido sólido cujo rendimento almejado é de 65% e eles continuam seus estudos para chegar a um rendimento de 95% (KELLNER, 2014). A Kyocera juntamente com a Toyota e Chofu desenvolveram um módulo de células a combustível a óxido sólido para uso doméstico chegando a produzir 700 W de energia (KYOCERA, 2012). Mais exemplo de grandes empresas que estão desenvolvendo esta tecnologia pode ser observado a partir da Tabela 3 que possui uma seleção das principais envolvidas neste tipo de tecnologia, assim como os materiais utilizados nas células e também suas configurações geométricas.

Tabela 3: Principais companhias envolvidas no desenvolvimento de SOFC no mundo

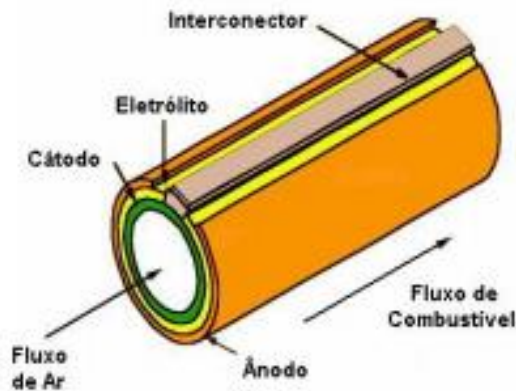
Companhia (País)	Configuração	Materiais	Enfoque de desenvolvimento	Particularidade
General Electric (EUA)	Planar	IC* metálico, suportada no anodo	Materiais, célula, Emp**, sistema, reforma	Camada anodo/eletrolito preparada por tape calendering
Delphi / Pacific Northwest Nat. Lab. (EUA)	Planar	IC metálico, suportada no anodo	Célula, Emp	Sistemas auxiliares de potência
Acumentrics (EUA)	Tubular	Suportada no anodo	Célula, Emp, sistema, materiais	Modelamento
ZTek (EUA)	Planar	IC metálico	Célula, Emp, sistema	
Global Thermoelectric/ Versa Power (Canadá)	Planar	IC metálico, suportada no anodo	Materiais, célula, Emp, sistema	Testes bem sucedidos de 50 ciclos térmicos entre a temperatura de operação e ambiente
Siemens-Westinghouse (Alemanha)	Tubular, tubo achatado	Suportado no catodo	Materiais, fabricação, Emp, sistema	Protótipo funcionando por mais de 40.000 h
Ceres Power (Inglaterra)	Planar	IC e substrato metálicos	Materiais, célula, Emp, sistema	Eletrolito de céria-gadolínea, temperatura de operação 550 °C
Sulzer Hexis (Suíça)	Planar circular	IC metálico, suportada no eletrolito	Materiais, célula, Emp, sistema	Possui 100 protótipos de 1 kW em testes de campo
Topsoe/Risoe (Dinamarca)	Planar	Desde 2000 IC metálico, suportada no anodo	Sistema, materiais, reforma, célula, Emp	Até 1999 IC cerâmico, suportada no eletrolito
Rolls Royce (Inglaterra)	Planar	Suportada em substrato cerâmico poroso	Materiais, célula, Emp, sistema	
BMW (Alemanha)	Planar	IC metálico, substrato metálico	Sistema, Emp	Sistemas auxiliares de potência para veículos
Forschungszentrum-Jülich (Alemanha)	Planar	IC metálico, suportada no anodo	Materiais, célula, Emp, sistema	Modelamento
Pirelli (Itália)	Planar	anodo de Ni, Cu e céria dopada com gadolínea	Materiais, Combustíveis	Utilização de etanos, metanol etc.
Kyocera (Japão)	Planar, circular Tubular, tubo achatado	Suportada no anodo	Materiais, célula, Emp, sistema	
Mitsubishi Materials (Japão)	Planar	Eletrolito de galato de lantânio	Materiais, célula, Emp, sistema	Temperatura de operação 800 °C
Mitsubishi Heavy Industries (Japão)	Planar monobloco, Tubular	IC cerâmico, suportada no eletrolito (Planar)	Materiais, célula, Emp, sistema	Suportada em tubo poroso, conexão em série (Tubular)
Nihon Gaishi (NGK) (Japão)	Planar	Suportada no anodo	Materiais, célula	
Toto (Japão)	Tubular	Suportada no catodo	Materiais, célula, Emp, sistema	Em 2004 iniciou projeto em colaboração com a Hitachi para co-geração
CFCL (Austrália)	Planar	Suportada no eletrolito	Materiais, célula, Emp, sistema	Desde 2001 IC cerâmico

Fonte: Florio et al, 2007

3.3.1 Geometria tubular

Conforme mencionado anteriormente, o formato tubular, Figura 9, foi desenvolvido pela empresa Siemens Westinghouse. É constituída por uma estrutura vedada que aumenta sua estabilidade, eliminando a necessidade de um selante. Este tipo de célula, normalmente, é constituída por um tubo cerâmico, catodo de manganita de lantânio dopada com Ca^{2+} ou Sr^{2+} . Esses tubos são conformados, prensados e então sintetizados. Os outros componentes da célula são depositados, sobre esse tubo, na forma de filmes finos, geralmente utilizando-se a técnica de deposição eletroquímica de vapor (AMADO et al, 2006).

Figura 9: Constituição da SOFC tubular

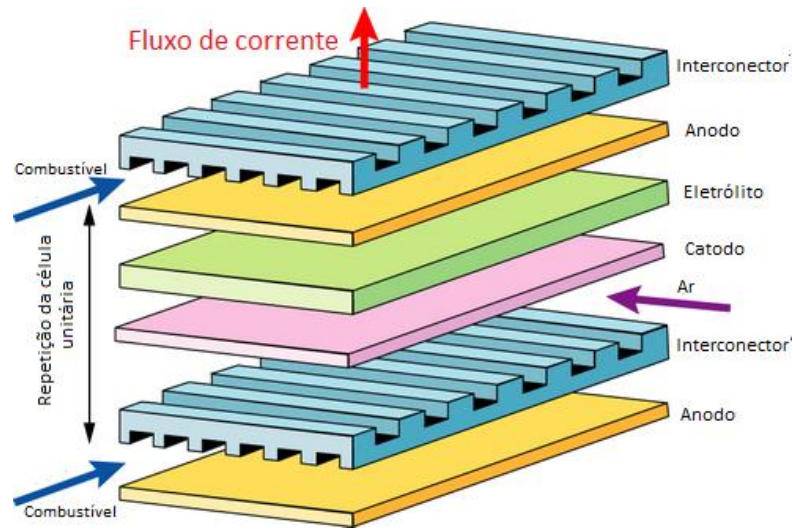


Fonte: Vargas, 2007

3.3.2 Geometria planar retangular

É o modelo mais barato e eficiente de SOFC. Possui como desvantagem a fácil ocorrência de trincas. Os interconectores são constituídos por materiais cerâmicos ou ligas metálicas nos quais podem ocorrer trincas na vedação devido à diferença de coeficiente de expansão térmica entre os materiais dos interconectores e eletrólito. Sua estrutura está representada na Figura 10 (AMADO et al, 2006).

Figura 10: Estrutura de uma SOFC planar retangular

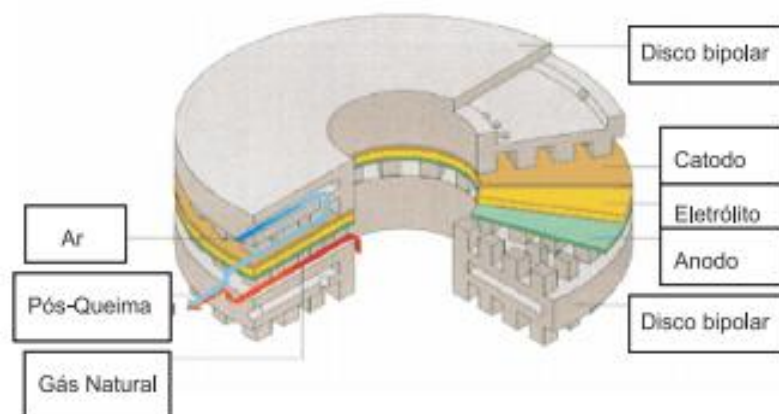


Fonte: University of Cambridge (adaptado), ???

3.3.3 Geometria plana circular

Foi desenvolvida pela empresa Sulzer-Hexis e seu uso é indicado para pequenas plantas sendo utilizada em cogeração. Possui o interconector constituído de aço cujas funções são a de ser um caminho para a corrente elétrica e também um trocador de calor e sua configuração é detalhada na Figura 11 (LEITE, 2010).

Figura 11: Estrutura de uma SOFC planar circular



Fonte: Wendt, Linardi e Aricó, 2002

3.4 Modelos matemáticos desenvolvidos para SOFC

Independente da geometria que a célula cerâmica possa ter, ela sempre será constituída por anodo, catodo, eletrólito e coletores de corrente. Isso permite que ela possa ser modelada matematicamente.

Os modelos tridimensionais são utilizados quando se necessita de informações mais detalhadas sobre a célula. Neste método, são analisados nas três coordenadas os processos mais relevantes que acontecem na célula. O que torna este modelo não tão utilizado é que devido a sua complexidade, muitas suposições e aproximações são necessárias, o que torna seus resultados menos exato (COBAS, 2006).

Nos modelos bidimensionais, uma dimensão é dispensada e a região da célula é representada em duas dimensões: x e y. Apesar de serem simplificados, podem ser tão bons quanto os de três dimensões, mas com a vantagem de não necessitar de esforço matemático tão grande (MAIO, 2010).

Os modelos unidimensionais, consideram apenas uma dimensão para fazer a representação da célula. Por exemplo, na modelagem de uma SOFC plana a dimensão considerada é determinada pela direção do fluxo dos gases, portanto as coordenadas variam na direção paralela aos eixos dos canais dos gases (BOVE, 2005).

Por último, existe o modelo zero dimensional ou modelo caixa preta, que é a modelagem mais simples do ponto de vista de parâmetros internos. Entretanto pode ser utilizada para avaliar o impacto da composição do combustível, as perdas e a eficiência. Este modelo é utilizado quando a atenção não está voltada para a célula em si, mas sim em como ela é afetada pelo resto do sistema. Este modelo é comumente utilizado em estudos termodinâmicos para a análise de sistemas energéticos baseados em células a combustível associadas a microturbinas e demais configurações de cogeração. Neste tipo de análise, todos os componentes do sistema compressor, trocador de calor, turbina, reformador e a SOFC são analisados como caixas pretas independentes, onde os componentes da saída de um são utilizados na entrada do outro (GONZÁLEZ, 2007). Este é o modelo usado neste trabalho.

3.5 Vantagens e desvantagens do uso de SOFC

Quando comparada às demais células a combustíveis, a SOFC possui as seguintes vantagens: possui alta eficiência, em torno de 60%, o eletrólito sólido é de fácil manuseio e menos propenso a corrosões. A alta temperatura de funcionamento permite a utilização de

catalizadores não nobres e o calor gerado pode ser utilizado na cogeração. Também possui uma maior flexibilidade na escolha do combustível que será utilizado, além de realizar reforma interna do mesmo (SCARABELLOT, 2014).

Por operarem em alta temperatura, são mais lentas em relação às demais células, e necessitam de blindagem térmica para reter o calor e oferecer segurança aos usuários. Sua alta temperatura de funcionamento diminui a sua vida útil (PARIS, 2007).

3.6 Aplicações das SOFC's

Devido às elevadas temperaturas de operação, estas células são utilizadas para geração de energia estacionária, que é uma geração que fixa, ou seja, não é portátil ou móvel. Além disso, esta alta temperatura também pode ser aproveitada para a cogeração e conseqüentemente, aumento da eficiência do sistema. Por poderem ser fabricadas de maneira compacta e não contribuírem para a poluição sonora, são indicadas para o uso urbano (ARAKAKI, 2010).

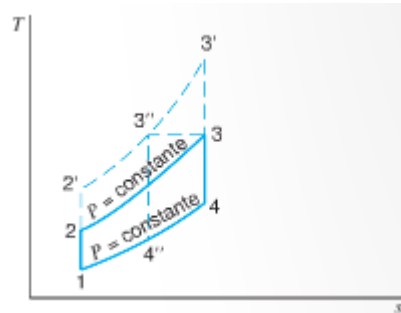
3.7 SOFC e a cogeração

A SOFC é uma tecnologia promissora por possuir reforma interna e alta eficiência. Por as SOFC's operarem em alta temperatura, em torno de 1000°C, o gás natural pode ser utilizado como combustível, devido a reforma interna que acontece no interior da célula. A sua eficiência elétrica pode ser até de 55%. Outra grande vantagem desta célula, é que por operar em alta temperatura e ter seus gases de exaustão a alta pressão, podem ser acopladas a microturbinas a gás, que serão mais detalhadas no próximo capítulo, constituindo ciclos que possuem cogeração, cuja eficiência elétrica pode alcançar 70% (KANDEPU, FOSS e IMSLAND, 2006).

4 MICROTURBINAS A GÁS

O funcionamento das microturbinas a gás (MTG) é explicado pelo ciclo Brayton esquematizado na Figura 12 através de um gráfico de temperatura *versus* entropia³, sendo as linhas pontilhadas o funcionamento ideal e as linhas cheias, o funcionamento real.

Figura 12: Gráfico que representa o ciclo de Brayton



Fonte: Wilen, 2013

O ar atmosférico entra no compressor onde sua temperatura e pressão são elevadas através da compressão adiabática⁴ e isentrópica⁵, linha 1-2. Então o ar comprimido entra na câmara de combustão, local onde o combustível é inserido e misturado ao ar. O gás resultante é queimado a temperatura constante, o que aumenta a temperatura do ar, representado na curva 2-3 do gráfico. Este gás, que está em alta temperatura e alta pressão, é expandido para as pás da microturbina, fazendo com que ela gire em alta velocidade, representado na linha 3-4 do gráfico. Para fechar o ciclo termodinâmico, o calor é retirado com pressão constante no exaustor, parte 4-1 do gráfico. Como a microturbina é construída no mesmo eixo do compressor, ela fornece energia para girar o compressor e o gerador elétrico (DILL, 2008).

4.1 Histórico das microturbinas a gás

As microturbinas surgiram devido a melhorias que empresas fizeram em unidades de energia auxiliares, as quais inicialmente foram projetadas para serem utilizadas em aeronaves e helicópteros e mais tarde adaptadas para uso doméstico. Na década de 1970 houve estudos para a possibilidade de utilizá-las em automóveis visando a substituição dos motores alternativos de combustão interna. Em 1978 foi iniciado um projeto pela empresa *Allison Engine Company* para utilização das mesmas em grupos geradores utilizados pelo exército, que

³ Entropia é a medida do grau de desordem das moléculas de um sistema físico.

⁴ Adiabática é transformação que não troca calor com o meio externo.

⁵ Isentrópica é a transformação que a entropia do sistema não se altera.

eram acionados por turbinas a gás de pequeno porte. Foram obtidos os seguintes resultados: redução no consumo de combustível, frequência estável, menor poluição sonora e maior flexibilidade na escolha do combustível (MATOS e ALMEIDA, 2012).

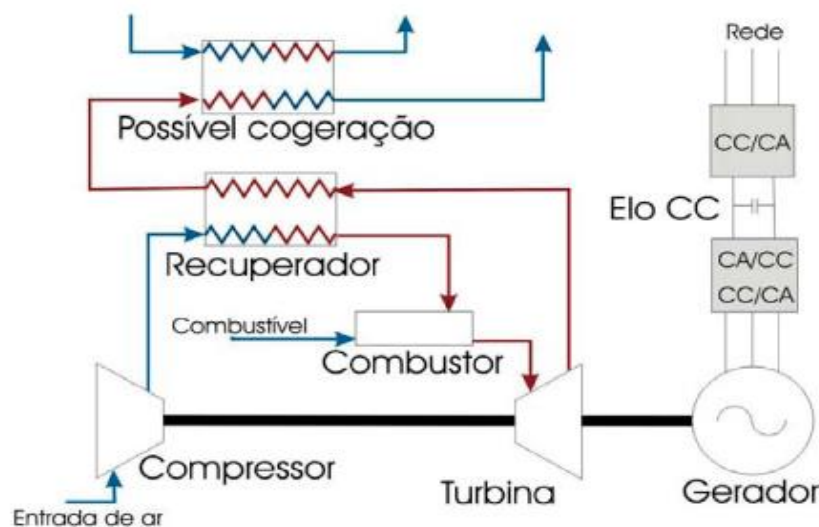
Em meados da década de 80, houve o interesse na geração de energia estacionária o que levou a utilização de microturbinas com este fim. Já na década de 90 com o desenvolvimento de tecnologia para veículos híbridos e geração distribuída, houve a consagração do uso das microturbinas no cenário de geração de energia elétrica (LISS, 1999).

4.2 Tipo de microturbinas

Atualmente, existem dois tipos de microturbinas que estão sendo comercializadas: as *Single-shaft*, cujo nome significa turbina de eixo único e *Split-shaft*, que significa turbina de eixo partido.

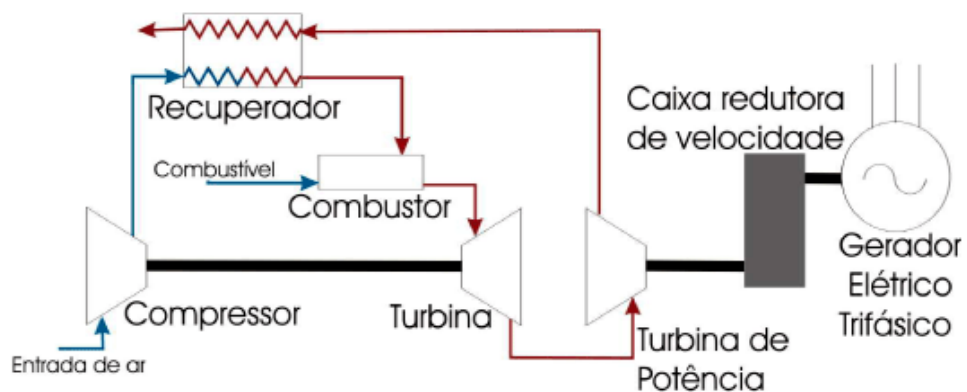
- *Single-shaft*: nesta configuração o compressor, a turbina e o gerador compartilham um mesmo eixo que gira a altas velocidades, entre 50000 e 120000 rpm o que pode ser visualizado na Figura 13. Na partida, o gerador opera como motor, sendo necessária alimentação externa neste momento, que pode vir da rede ou de baterias. Por possuir um único eixo, esse tipo de microturbina possui menor quantidade de peças móveis e conseqüentemente é menos ruidosa e também não necessita de caixa redutora de velocidades (VIEIRA, 2012).

Figura 13: Esquema de uma microturbina *Single-shaft*



- *Split-shaft*: nesta configuração o compressor está acoplado a um eixo e o gerador a um segundo eixo, existindo, portanto, duas turbinas associadas aos mesmos o que pode ser visto na Figura 14. Este tipo de microturbina opera sob velocidades mais baixas, em torno de 3000 rpm, possui vida útil mais longa e realiza menores esforços mecânicos. Entretanto, possui maior quantidade de peças móveis, quando comparadas com as *Single-shaft*, o que causa maior poluição sonora, necessita de uma caixa de velocidades e possui um custo maior (VIEIRA, 2012).

Figura 14: Esquema de uma microturbina *Split-shaft*

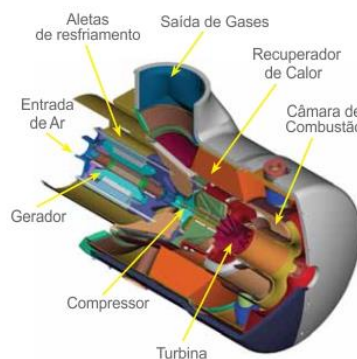


Fonte: Bona e Ruppert Filho, 2004

4.3 Constituição das microturbinas

As microturbinas são formadas por basicamente quatro partes: compressor, câmara de combustão, turbina e gerador. Algumas ainda possuem trocador de calor. Estas partes são esquematizadas na Figura 15.

Figura 15: Esquema das partes constituintes de uma microturbina



Fonte: site <http://www.heimer.com.br/v3/br/microturbina.html>

Para descrever detalhadamente cada uma destas partes com suas características serão utilizadas informações de microturbinas *Single-shaft*.

- 1) Compressor: basicamente o compressor tem a função de comprimir o ar atmosférico e enviá-lo para a câmara de combustão. Para isto, utiliza a energia da própria turbina, já que eles compartilham o mesmo eixo. Isto consome cerca de 30% da energia mecânica da turbina. Microturbinas utilizam compressor centrífugo, que opera com pequenas a médias vazões de ar, cuja razão de compressão é de 3:1 (MALDONADO, 2005).
- 2) Câmara de combustão: tem como objetivo queimar o combustível, utilizando o ar proveniente do compressor para que haja liberação de calor e conseqüentemente, aumento da temperatura dos gases, havendo expansão e aumento da velocidade do ar, que irá girar as pás da turbina (COSTA, 2010).
- 3) Turbina: possuem palhetas que se movem capturando a energia resultante da expansão dos gases, ou seja, transformam energia térmica em mecânica. É necessário que as mesmas girem a altas velocidades (MERÍCIA, 2007).
- 4) Gerador: normalmente são utilizados geradores síncronos de ímã permanente de 2 ou 4 polos, mas podem também ser utilizados geradores de indução ou de corrente contínua.
- 5) Recuperador: tem como função aproveitar o calor expelido pela microturbina para aquecer o ar comprimido que será introduzido na câmara de combustão, fato que aumenta em até 20% a eficiência do processo de combustão (NASCIMENTO, 2013).

4.4 Vantagens e desvantagens das microturbinas *Single-shaft*

As microturbinas, apesar de serem uma tecnologia relativamente nova, já se encontram disponíveis no mercado com potências que variam entre 30 e 100 kW. Elas possuem projeto simples de eixo, seus rolamentos são a ar, possuem pequenas dimensões, giram a elevadas velocidades e são uma ótima opção para atuarem na geração elétrica em geração distribuída. Além disso, o gerador é utilizado como motor de partida. Como necessitam de recuperador de calor, possuem preços elevados e algumas dificuldades de operação, em função do pequeno tempo de tecnologia (COBAS, 2006).

No próximo capítulo, será feita a modelagem de um sistema composto por célula a combustível a óxido sólido e microturbina a gás do tipo *Single-shaft* que foi descrita aqui.

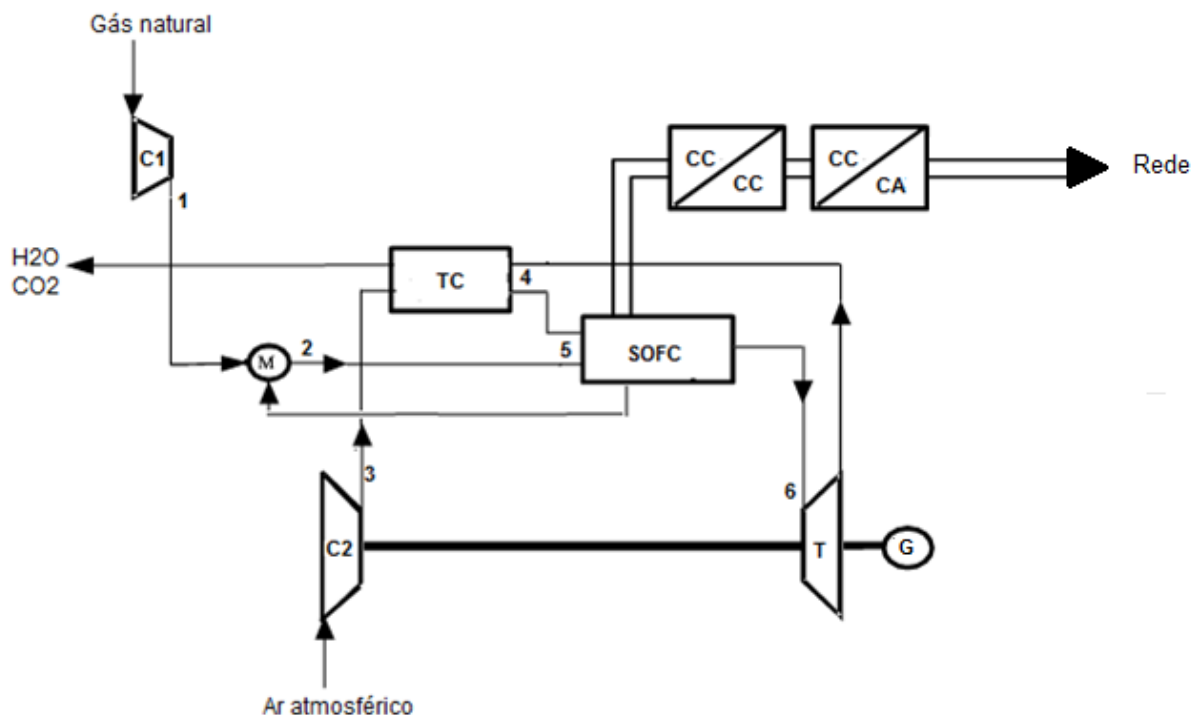
5 MODELAGEM DO SISTEMA SOFC-MTG

Neste capítulo serão desenvolvidos os modelos matemáticos da célula a combustível a óxido sólido e de uma microturbina *Single-shaft*. A célula a combustível e microturbina serão modelados na forma de caixa preta. Também será avaliado o desempenho deste sistema através da simulação no *software PSCAD* e seus resultados serão apresentados no final deste capítulo.

5.1 Descrição do sistema SOFC-MTG

O sistema composto por célula a combustível e microturbina a gás, modelado neste trabalho é representado na Figura 16.

Figura 16: Esquema simplificado do sistema SOFC-MTG



Fonte: autora

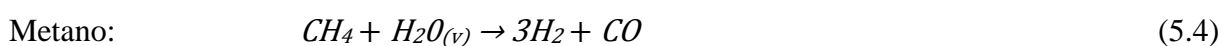
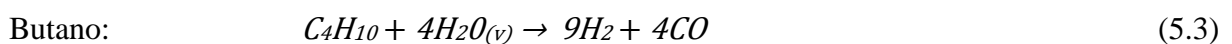
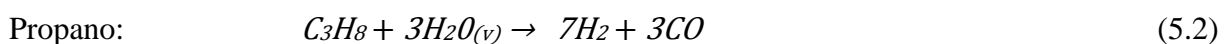
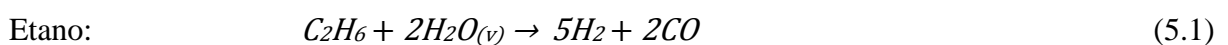
Este sistema é composto por um compressor C1, cuja finalidade é comprimir o gás natural para dentro do sistema. Existe também um outro compressor C2, que está conectado à microturbina T no mesmo eixo, e que possui a função de comprimir o ar atmosférico. Outro componente existente é o trocador de calor TC que recebe os gases da saída da microturbina e faz com que eles troquem calor com o ar atmosférico proveniente do compressor. O misturador

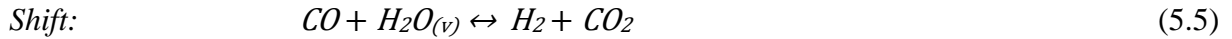
M recebe os gases da exaustão do anodo da célula a combustível SOFC e os mesmos são utilizados para realizar a pré-reforma, além de aquecer os componentes do gás natural que serão conduzidos ao anodo da SOFC. Internamente, a SOFC possui, dentre vários componentes, o anodo que recebe os gases originados do misturador e em seu catodo o ar atmosférico oriundo do trocador de calor. Após reagirem, os gases são conduzidos à MTG, onde realizam trabalho acionando um gerador G para produção de energia elétrica.

O esquema apresentado pela Figura 16, mostra a célula a combustível conectada à rede e a MTG não, pois, como informado anteriormente, a intenção deste trabalho é verificar se a inserção da MTG aumenta o rendimento do sistema, e caso isto aconteça, de quanto é este incremento.

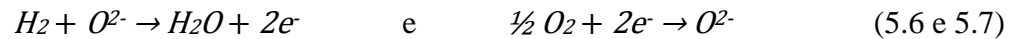
Para que o objetivo deste trabalho seja alcançado, ou seja, modelar a SOFC e também a MTG e integrá-los, algumas considerações devem ser feitas, como por exemplo, para que seja alcançada a potência na ordem de quilowatts, é necessário fazer uma associação de várias células e este fato acarreta em perdas, que ainda hoje não têm uma especificação formulada e aceita. Outro fato também importante, é que para fazer a simulação é necessário especificar o tipo de geometria da CaC a ser simulada e atualmente não existe uma geometria comercial específica para as SOFC's. É importante salientar que a simulação da CaC não envolve somente a simulação da célula propriamente dita, mas também a reforma do combustível na qual ocorrem reações simultâneas e a recirculação adequada de combustível para garantir a temperatura funcional da célula e evitar o acúmulo de carbono na mesma. Foi considerado também que todos os componentes possuem comportamento adiabático, ou seja, a temperatura é uniforme em cada parte do sistema, o ar que entra no catodo tem 2% de umidade e o fluxo que entra no anodo possui 91,8% de metano (COBAS, 2006). Por estas razões, foi escolhido o modelo zero dimensional, considerando apenas as perdas ôhmicas da célula e analisando as reações consecutivas.

A SOFC será abastecida com o gás natural. O primeiro processo que ocorre no interior da célula é a pré-reforma indicada, pelas três primeiras reações, que acontecem no misturador. Ocorre também a reforma, indicada pela quarta reação e o processo de *shift* que é a reação do monóxido de carbono com vapor d'água, descritos pelas Equações 5.1 à 5.5:





Após a reforma, todo o gás hidrogênio que a célula necessita para realizar suas reações estará disponível sendo direcionado para o anodo. No catodo será canalizado o ar atmosférico e as reações no anodo e catodo que acontecerão serão respectivamente dadas pelas Equações 5.6 e 5.7:



Sendo a reação global da célula está representada na Equação 5.8:



As reações que ocorrem na célula geram uma diferença de potencial entre catodo e anodo, originando uma tensão que é calculada pela equação de Nernst considerando as perdas ôhmicas que existem no interior da célula. Esta tensão é obtida pela Equação 5.9 (PADULLÉS, AULT e MCDONALD, 2000):

$$V_{SOFC} = n_{cel} \left[E + \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \right] - r I_{SOFC} \quad (5.9)$$

Sendo:

E = tensão ideal (V)

I_{SOFC} = corrente da célula a óxido sólido (A)

P_{H_2} , P_{O_2} e P_{H_2O} = pressão parcial de hidrogênio, oxigênio e água (atm/kmol)

n_{cel} = número de células associadas em série

r = resistência interna da célula (Ω)

R = constante universal dos gases (J/kmol.K)

T = temperatura (K)

F = constante de Faraday (C/mol)

Para este trabalho são assumidos os seguintes fatores: os gases são ideais, a célula é alimentada somente por gás natural e ar atmosférico, os canais de transporte interno dos gases têm volume fixo, a exaustão de cada canal tem um único orifício, a temperatura é constante e foram consideradas apenas as perdas ôhmicas (DILL, 2008).

Conforme a lei dos gases ideais pode ser afirmado que as pressões parciais dos gases são proporcionais a número de mols envolvidos, Equação 5.10:

$$PV = nRT \quad (5.10)$$

Sendo:

n = número de mols de cada molécula (mols)

V = volume da célula a combustível (L)

Reorganizando a Equação 5.11 em função do tempo e isolando a pressão tem-se:

$$\frac{d}{dt} p_{H_2} = \frac{RT}{V} \cdot q_{H_2} \quad (5.11)$$

Na qual: q_{H_2} significa a derivada no tempo de n_{H_2} e representa o fluxo molar de hidrogênio (kmol/s)

Analisando este desenvolvimento para o hidrogênio, para obter-se o seu fluxo molar é necessário considerar três contribuições: o fluxo que entra q^{en} , o que reage q^{rea} e o que não reage q^{sai} , Equação 5.12:

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{RT}{V} (q^{en} - q^{sai} - q^{rea}) \quad (5.12)$$

De acordo com a equação básica eletroquímica, a quantidade de hidrogênio que reage q^{rea} (ZHU e TOMSOVIC, 2001) pode ser calculada a partir da Equação 5.13:

$$q_{H_2}^{rea} = \frac{n_{cel} I_{SOFC}}{2F} = 2k_r I_{SOFC} \quad (5.13)$$

Sendo: k_r = constante de modelamento proposta (ZHU e TOMSOVIC, 2001).

Substituindo a Equação 5.13 na 5.12 tem-se:

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{RT}{V} (q^{en} - q^{sai} - 2k_r I_{SOFC}) \quad (5.14)$$

Considerando que na reação global a proporção de mols de oxigênio para hidrogênio é $\frac{1}{2}$ e de hidrogênio para água é 1, o fluxo reagente para estes será:

$$q_{O_2}^{rea} = \frac{1}{2} q_{H_2}^{rea} = k_r I_{SOFC} \quad (5.15)$$

$$q_{H_2O}^{rea} = 1 q_{H_2}^{rea} = 2k_r I_{SOFC} \quad (5.16)$$

Logo, a equação de pressão parcial de oxigênio e água será:

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} = \frac{RT}{V} (q^{en} - q^{sai} - k_r I_{SOFC}) \quad (5.17)$$

$$\frac{dP_{H_2O}}{dt} = \frac{RT}{V} (q^{en} - q^{sai} - 2k_r I_{SOFC}) \quad (5.18)$$

Se for considerado que o fluxo molar de qualquer gás em uma válvula é proporcional à sua pressão parcial dentro de um canal, o fluxo de saída de cada um dos reagentes será substituído por uma equação de primeira ordem que será representada pela constante molar de cada válvula (k_{H_2} , k_{O_2} , k_{H_2O}) e pelas constantes de tempo (T_{H_2} , T_{O_2} , T_{H_2O}) (ZHU e TOMSOVIC, 2001). Então, foi aplicada a transformada de Laplace, chegando às pressões parciais de cada componente.

$$p_{H_2} = \frac{\frac{1}{k_{H_2}}}{1 + T_{H_2}s} (q_{H_2}^{en} - 2k_r I_{SOFC}) \quad (5.19)$$

$$p_{O_2} = \frac{\frac{1}{k_{O_2}}}{1 + T_{O_2}s} (q_{O_2}^{en} - k_r I_{SOFC}) \quad (5.20)$$

$$p_{H_2O} = \frac{\frac{1}{k_{H_2O}}}{1 + T_{H_2O}s} (q_{H_2O}^{en} - 2k_r I_{SOFC}) \quad (5.21)$$

Onde:

$$T_n = \frac{V}{RTk_n} \quad e \quad k_n = \frac{q_n}{p_n}$$

Sendo:

K_{H_2} = constante molar da válvula de hidrogênio (kmol/s atm)

K_{O_2} = constante molar da válvula de oxigênio (kmol/s atm)

K_{H_2O} = constante molar da válvula de água (kmol/s atm)

T_{H_2} = tempo de resposta para o fluxo de hidrogênio (s)

T_{O_2} = tempo de resposta para o fluxo de oxigênio (s)

T_{H_2O} = tempo de resposta para o fluxo de água (s)

T_n = tempo de resposta para determinado componente (s)

K_n = constante molar da válvula de determinado componente (kmol/s atm)

q_n = fluxo molar de determinado componente

Entretanto, a pressão parcial de um gás também pode ser obtida através do quociente da pressão de operação e a porcentagem molar de cada espécie, dividido pela pressão de referência do sistema (COBAS, 2006).

$$p_{H2} = \frac{\frac{p_{anodo}}{\%molar_{h2}}}{p_{ref}} \quad (5.22)$$

$$p_{O2} = \frac{\frac{p_{catodo}}{\%molar_{O2}}}{p_{ref}} \quad (5.23)$$

$$p_{H2O} = \frac{\frac{p_{anodo}}{\%molar_{H2O}}}{p_{ref}} \quad (5.24)$$

Sendo:

p_{H2} = pressão parcial de hidrogênio (atm)

p_{O2} = pressão parcial de oxigênio (atm)

p_{H2O} = pressão parcial de água (atm)

p_{anodo} = pressão no anodo exercida pelos gases (atm)

p_{catodo} = pressão no catodo exercida pelos gases (atm)

%molar h_2 = porcentagem molar de hidrogênio em relação ao fluxo molar no anodo

%molar O_2 = porcentagem molar de oxigênio em relação ao fluxo molar no catodo

%molar H_2O = porcentagem molar de água em relação ao fluxo molar no anodo

p_{ref} = pressão de referência (atm)

Segundo Padullés, Ault e McDonald (1999) a quantidade de hidrogênio que reage na célula é 80 a 90% do hidrogênio que entrou, então a corrente da célula I_{SOFC}^{en} fica restrita a esta variação:

$$\frac{0.8q_{H2}^{en}}{2K_r} \leq I_{SOFC}^{en} \leq \frac{0.9q_{H2}^{en}}{2K_r} \quad (5.25)$$

Como a corrente de saída pode ser medida, pode ser feito um controle do fluxo de hidrogênio que entra, numa taxa de 85% que é um valor que respeita os limites anteriormente citados:

$$q_{H2}^{en} = \frac{2K_r \cdot I_{SOFC}}{0.85} \quad (5.26)$$

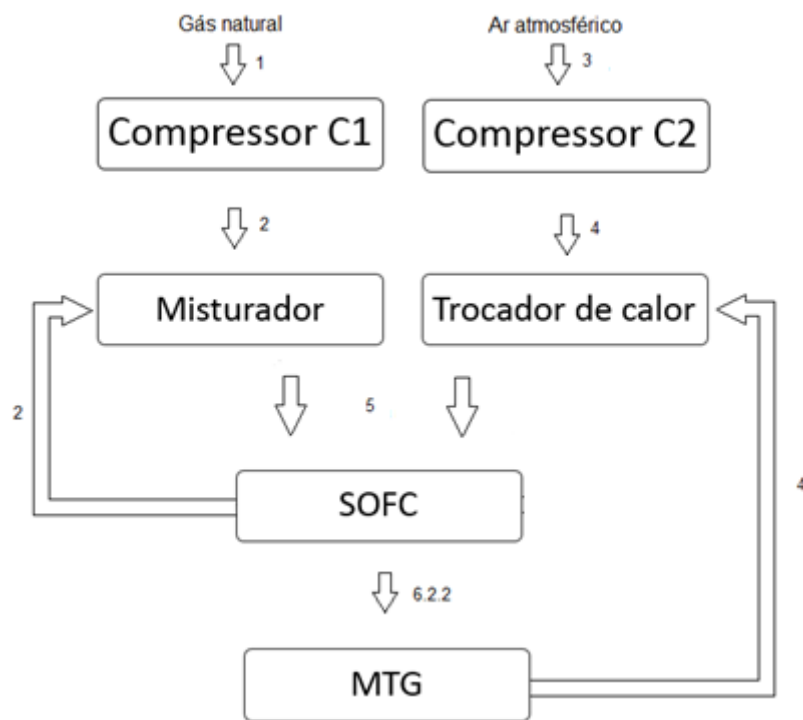
Como foi visto anteriormente, a relação estequiométrica entre hidrogênio e oxigênio é de 2:1 respectivamente. Entretanto é importante manter esta proporção em 1.145:1, para evitar danos no eletrólito (ZHU e TOMSOVIC, 2001).

$$q_{O2}^{en} = q_{H2}^{en} / 1,145 \quad (5.27)$$

5.1.1 Modelagem termoquímica e elétrica do sistema

A Figura 17 representa o fluxograma da etapa térmica do sistema. Esta etapa é necessária para obtenção de informações como temperatura e vazão dos gases de exaustão da célula que irão para a MTG. A MTG usará estes gases para o ciclo de geração energia elétrica e também para obtenção da informação sobre a temperatura da célula neste ponto de operação a partir do qual será calculada a tensão gerada. A etapa térmica é descrita a seguir pelos itens de 1 a 5. No item 6 é descrito a etapa elétrica do sistema, com exceção do item 6.2.2 onde é calculada a temperatura de saída dos gases da MTG.

Figura 17: Fluxograma da etapa térmica do sistema



Fonte: autora

- 1) Como descrito anteriormente, o gás natural é comprimido por um compressor externo ao sistema e que possui uma eficiência politrópica⁶ de 0,46. O gás natural neste trabalho será inserido com as seguintes características: $T_{in}=15^{\circ}\text{C}$, $P_{in}=3\text{bar}$, $\dot{m}=0,009\text{kg/s}$ e $\gamma_{\text{gásnatural}}=1,31$ (MAGISTRI et al, 2013). Este gás, ao passar pelo compressor, sai a uma pressão e temperatura de $P_{out}= 15,759\text{bar}$ e $T_{out}=402^{\circ}\text{C}$, sendo que seu fluxo permanece o mesmo. O cálculo da temperatura de saída T_{out} é feito (DESIDERE et al, 2005):

⁶ Eficiência politrópica é o valor da mudança de entropia do gás durante a compressão em um compressor (BLOCH e GEITNER, 2014).

$$T_{out} = T_{in} \left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\left(\frac{\gamma_{gás} - 1}{\gamma_{gás} \cdot \eta_{compressor}} \right)} \quad (5.28)$$

Sendo:

P_{out} = pressão de saída (bar)

P_{in} = pressão de entrada (bar)

$\gamma_{gás}$ = relação entre calor específico a pressão constante sobre o calor específico a volume constante do gás

$\eta_{compressor}$ = coeficiente politrópico do compressor

T_{out} = temperatura de saída (°C)

T_{in} = temperatura de entrada (°C)

Para calcular o fluxo de gases na saída deste processo deve-se utilizar a Equação 5.29:

$$F_i^{out} = \sum_j F_{ij}^{in} \quad (5.29)$$

Sendo: F_i^{out} = fluxo de saída e equivale ao somatório dos fluxos de entrada F_{ij}^{in}

- 2) Mistura do gás natural com a recirculação dos gases do anodo (CO_2 , $H_2O_{(v)}$, CO e H_2): esta etapa tem como finalidade injetar o vapor de água utilizado na pré-reforma, na reforma e também na reação de *shift*, além de aumentar a temperatura do sistema, facilitando as reações no anodo. Os gases provenientes do anodo possuem as seguintes características: $T = 973$ °C, $P = 3,722$ bar e $\dot{m} = 0,0648$ kg/s (MAGISTRI et al, 2004). Esta etapa é calculada conforme Equação 5.30 (COBAS, 2006):

$$Q_{gásnatural} + Q_{H2O(v)} + Q_{CO2} + Q_{CO} + Q_{H2} = 0 \quad (5.30)$$

Sendo:

$Q = C_v \cdot \dot{m} \cdot (T^{out} - T^{in})$ e significa calor.

C_v = calor específico da substância a volume constante

\dot{m} = fluxo molar da substância (kg/s)

E o fluxo de massa desta etapa é calculado conforme equação 5.31:

$$F_i^{out} = \sum_j F_{ij}^{in} \quad (5.31)$$

Após esta etapa, os gases que entrarão na SOFC serão CH_4 , CO_2 , $H_2O_{(v)}$, CO e H_2 , com uma temperatura de 835 °C, e $\dot{m} = 0,0738$ kg/s, conforme calculado nas Equações 5.30 e 5.31.

- 3) Compressão do ar atmosférico: é realizado por um compressor ligado fisicamente à MTG e que possui uma eficiência politrópica de 0,8. O ar atmosférico é inserido no sistema com uma temperatura T_{in} de 15°C, $P_{in}=1,013\text{bar}$, e $\dot{m}=0,625\text{kg/s}$ (MAGISTRI et al, 2004). Para calcular o valor da temperatura de saída do ar atmosférico após este processo, é utilizada a Equação 5.32:

$$T_{out} = T_{in} \left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\left(\frac{\gamma_{gás} - 1}{\gamma_{gás} \cdot \eta_{compressor}} \right)} \quad (5.32)$$

E para calcular o fluxo do ar atmosférico após este processo utiliza-se a Equação 5.33:

$$F_i^{out} = \sum_j F_{ij}^{in} \quad (5.33)$$

Ao passar pelo compressor, o ar atmosférico passa a ter as seguintes características: $T=194^\circ\text{C}$ e $\dot{m}=0.625\text{kg/s}$.

- 4) Trocador de calor entre ar atmosférico e saída da MTG: ocorre apenas troca de calor entre os gases, sem reação entre eles. Os gases provenientes da MTG são $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ e CO_2 os quais possuem as seguintes características: T_{in} de 613°C, $P_{in}=1,090\text{bar}$, e $\dot{m}=0,634\text{kg/s}$ (MAGISTRI et al, 2004). A maneira para calcular a temperatura de saída dos gases após este processo é realizada conforme equação 5.34 (COBAS, 2006):

$$Q_{N_2} + Q_{O_2} + Q_{H_2O(v)atm} + Q_{CO_2} + Q_{H_2O(v)} = 0 \quad (5.34)$$

Sendo: $Q_{H_2O(v)atm}$ = calor da água proveniente do ar atmosférico

E o fluxo desses gases será calculado conforme Equação 5.35:

$$F_i^{out} = \sum_j F_{ij}^{in} \quad (5.35)$$

O ar atmosférico ao sair do trocador de calor possui as seguintes características: $T=564^\circ\text{C}$ e $\dot{m}=0.625\text{kg/s}$.

- 5) Reações internas na SOFC: internamente ocorre a reação de reforma do metano, a reação de *shift* além da reação na célula entre hidrogênio e oxigênio que produz água e energia elétrica. Os gases inseridos no lado do anodo, são os provenientes do misturador

e os inseridos no lado do catodo se originam do trocador de calor. O cálculo de energia e fluxo nesta etapa serão realizados respectivamente conforme Equações 5.36 e 5.37 (COBAS, 2006):

$$T^{out} = \frac{Q_{CH4} + Q_{H2O(v)} + Q_{CO2} + Q_{CO} + Q_{H2} + Q_{N2} + Q_{O2} + Q_{H2O(v)atm} + \sum Z \cdot (-\Delta H)}{\sum F^{out} \cdot C_v} \quad (5.36)$$

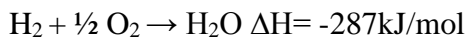
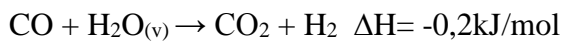
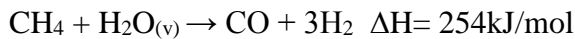
$$F_i^{out} = \sum_j F_{ij}^{in} \quad (5.37)$$

Sendo:

Z=taxa de reação

ΔH = entalpia de cada reação (kJ/mol)

As reações que ocorrem internamente na SOFC são:



- 6) Reações internas na MTG e também em seu compressor: a seguir serão descritas as reações internas na MTG e em seu compressor, que possui a função de comprimir o ar atmosférico.

6.1) Compressor: como dito anteriormente, neste sistema a sua função é comprimir o ar atmosférico. A equação que modela o compressor é baseada na equação dos gases perfeitos e em transformações politrópicas. Para o compressor, a equação que fornece o fluxo através do bocal para uma compressão politrópica uniforme é conforme Equação 5.38 (DESIDERE et al, 2005):

$$q_{ar} = A_{comp} \cdot \frac{P_{in}}{\sqrt{Ra} \cdot T_{in}} \left\{ \frac{2ma}{n_{\infty c}(ma-1)} \left[\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{2}{ma}} - \left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{ma-1}{ma}} \right] \right\}^{1/2} \quad (5.38)$$

Sendo:

ma = expoente politrópico

A_{comp} = área do compressor (m^2)

Ra = constante de gás do ar atmosférico (J/kg.K)

$n_{\infty c}$ = eficiência politrópica do compressor

Os valores utilizados foram os seguintes: $m_a=1,296$, $A_{comp}=1,85m^2$, $R_a=287,05 J/kg.K$ e $n_{\infty c}=0,8$ (MAGISTRINI et al, 2004). Calculando o valor do fluxo de ar, conforme equação 5.35 o valor encontrado foi $0,625kg/s$.

6.1.1) Cálculo da mudança de entalpia isentrópica é calculado conforme Equação 5.39 (DESIDERE et al, 2005):

$$\Delta h_c = C_{p ar} \cdot T_{in} \left[\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{R_a}{C_{p ar}}} - 1 \right] \quad (5.39)$$

Sendo:

Δh_c = entalpia isentrópica (kJ/kg)

$C_{p ar}$ = calor específico do ar a pressão constante

O calor específico do ar utilizado foi $C_{p ar} = 1,0048$ e o valor da entalpia isentrópica encontrado, conforme Equação 5.39 foi $137,0kJ/kg$.

6.1.2) A eficiência do compressor é dada pela Equação 5.40 (DESIDERE et al, 2005):

$$\eta_c = \frac{1 - \left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{\gamma_c - 1}{\gamma_c}}}{1 - \left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{\gamma_c - 1}{\gamma_c \cdot n_{\infty c}}}} \quad (5.40)$$

Sendo o valor de $\gamma_c=1,4$. O valor da eficiência do compressor calculado segundo Equação 5.37 foi de $0,759$.

6.1.3) Potência consumida pelo compressor é obtida através da Equação 5.41 (DESIDERE et al, 2005):

$$P_{comp} = \frac{q_{ar} \cdot \Delta h_c}{\eta_c \cdot \eta_{trans}} \quad (5.41)$$

O significado de η_{trans} é eficiência de transferência entre turbina e compressor e neste caso foi considerada 1. Substituindo os valores encontrados nas Equações de 5.38 à 5.40 na Equação 5.41, foi obtido um valor de potência consumida pelo compressor de $P_{comp}=112,7kW$.

6.2) Microturbina: o gás da saída da SOFC é direcionado para a MTG. A função da MTG é aproveitar o gás que sai em alta temperatura e utilizá-lo para converter energia cinética em energia elétrica, aumentando a eficiência do sistema. Este gás é composto por $H_2O_{(v)}$ e por CO_2 .

6.2.1) A equação de fluxo para a MTG através de um bocal para uma expansão politrópica uniforme é (DESIDERE et al, 2005):

$$q_{MTG} = A_{MTG} \cdot \frac{P_{in}}{\sqrt{Ra} \cdot T_{in}} \left\{ \frac{2mtg}{n\infty mtg(mtg-1)} \left[\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{2}{mtg}} - \left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{mtg+1}{mtg}} \right] \right\}^{1/2} \quad (5.42)$$

As incógnitas utilizadas neste cálculo possuem o mesmo significado das que foram utilizadas no item 6.1, porém com os seguintes valores: expoente politrópico $mtg=1,396$, $A_{MTG}= 148,33m^2$, $Ra= 287,05 \text{ J/kg.K}$, $n\infty mtg=0,82$, $P_{in}=3,664$, $P_{out}=1,090$ e $T_{in}=855^\circ\text{C}$. Ao final deste processo, o fluxo de ar encontrado conforme Equação 5.39 foi de $0,634\text{kg/s}$.

6.2.2) O cálculo da temperatura do fluxo gasoso na saída da MTG é feito conforme Equação 5.43 (DESIDERE et al, 2005):

$$T_{out} = T_{in} \left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{n\infty mtg \left(\frac{\gamma_g - 1}{\gamma_g} \right)} \quad (5.43)$$

Os valores das pressões, temperatura de entrada e $n\infty mtg$ foram os mesmos utilizados no item 6.2.1. O valor de γ_g é $1,32$. Então o valor encontrado para a temperatura de saída da MTG é de 613°C .

6.2.3) A entalpia isentrópica da microturbina a gás pode ser calculada pela Equação 5.44 (DESIDERE et al, 2005):

$$\Delta h_{MTG} = C_{p\ g} \cdot T_{in} \left[\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{Ra}{C_{p\ g}}} - 1 \right] \quad (5.44)$$

Os valores das pressões, temperatura de entrada e R_a foram os mesmos utilizados no item 6.2.1. Já $C_{p\ g}$ é uma média entre os calores específicos da água em vapor e do gás carbônico e seu valor é $1,43$. O valor encontrado para a variação de entalpia isentrópica foi de $348,44\text{kJ/kg}$.

6.2.4) O rendimento da MTG pode ser calculado pela Equação 5.45 (DESIDERE et al, 2005):

$$\eta_{MTG} = \frac{1 - \left(\frac{P_{out}}{P_{in}}\right)^{n_{\infty} mtg} \left(\frac{\gamma g - 1}{\gamma g}\right)}{1 - \left(\frac{P_{out}}{P_{in}}\right)^{\left(\frac{\gamma g - 1}{\gamma g}\right)}} \quad (5.45)$$

Os valores utilizados neste cálculo já foram informados previamente e o valor encontrado para o rendimento foi de $\eta_{MTG}=0,84$.

6.2.5) Cálculo da potência da MTG (DESIDERE et al, 2005) é realizado pela Equação 5.46:

$$P_{MTG} = q_{MTG} \cdot \Delta h_{MTG} \cdot \eta_{MTG} \quad (5.46)$$

O valor encontrado para a potência produzida pela MTG foi de 185,56 kW

6.3) Após calcular a potência produzida pela MTG, é necessário calcular os valores de tensão, potência ativa e rendimento nos terminais da SOFC.

6.3.1) Cálculo da tensão V_{SOFC} produzida pela SOFC neste sistema. Como informado anteriormente, a tensão produzida pela SOFC é calculada através da Equação de Nernst:

$$V_{SOFC} = n_{cel} \left[E + \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \right] - r I_{SOFC} \quad (5.47)$$

Para este cálculo, os valores utilizados foram os seguintes: $n_{cel}=877$, $R=8,134\text{kJ/kmol.K}$, $T=1128\text{K}$, $F=96,485\text{C/kmol}$, $P_{H_2}=4,00\text{atm/kmol}$, $P_{O_2}=4,05\text{atm/kmol}$, $P_{H_2O}=30,62\text{atm/kmol}$, $E=0,91\text{V}$, $r=0,231\Omega$ e $I_{SOFC}=795\text{A}$. A tensão encontrada foi de $V_{SOFC}=300\text{V}$.

6.3.2) A potência produzida pela célula pode ser obtida Equação 5.48:

$$P_{SOFC} = V_{SOFC} \cdot I_{SOFC} \quad (5.48)$$

Substituindo os valores, a potência produzida pela célula é 238,5kW.

6.3.3) A eficiência de um sistema composto por células a combustível a óxido sólido η_{SOFC} é encontrado conforme Equação 5.49 (COBAS, 2006):

$$\eta_{SOFC} = \frac{V_{sofc} \cdot I_{sofc}}{PCI \cdot \eta_{comb}} \quad (5.49)$$

Sendo: PCI= poder calórico inferior do gás e seu valor é 241,8kJ/mol e o η_{comb} é 1,86mol/s.

Substituindo os valores informados previamente na Equação 5.49, o valor da eficiência encontrado é 0,53

6.4) A eficiência na geração de eletricidade pelo sistema híbrido η_{HS} pode ser escrita como na Equação 5.50 (SOUZA e SILVEIRA, 2015):

$$\eta_{HS} = \frac{P_{sofc} + P_{mtg} - P_{comp} - P_{compext}}{E_{comb}} \quad (5.50)$$

Onde:

$P_{compext}$ =potência consumida pelo compressor externo e cujo valor é 22,86kW

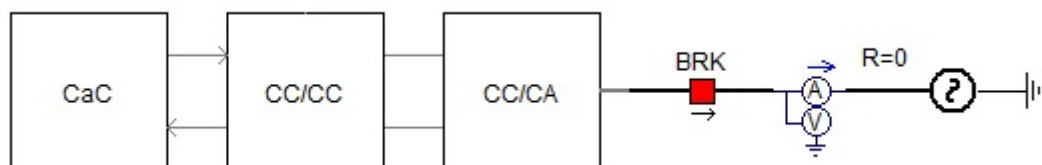
E_{comb} = energia fornecida pelo combustível, e calculada por: PCI . η_{comb}

Fazendo as devidas substituições na Equação 5.46, o rendimento do sistema com cogeração é de 0,64.

5.2 Resultados da modelagem da SOFC e MTG no *software PSCAD*

O sistema apresentado na Seção 5.1 foi modelado no *software PSCAD* e os resultados são apresentados a seguir. É importante salientar que a célula modelada no *software*, foi conectada a um conversor *Buck-Boost*, para elevar a sua tensão para 500V e a um inversor, que faria com que a tensão trifásica tivesse 220V e 60hz, e posteriormente à rede, Figura 18, e os valores de corrente e potência iniciais se referem à energia armazenada no conversor. No tempo de 0,1 segundos de simulação, o conversor foi acionado e no tempo de 0,2 segundos o inversor foi acionado. A partir disto, a célula passa a fornecer potência para a rede.

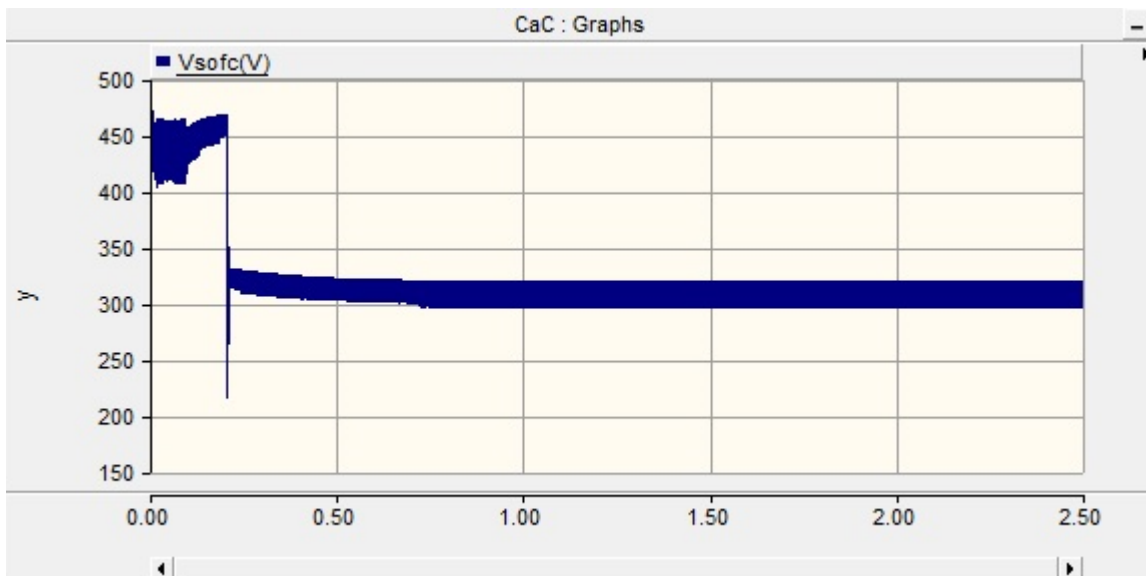
Figura 18: Sistema composto por SOFC, conversor *Buck-Boost*, inversor e rede



Fonte: autora

Na Figura 19 pode ser analisada a tensão, em função do tempo em segundos, nos terminais da SOFC conectada à rede principal. Pode ser observado que a partir do tempo de 0,8 segundos a sua tensão estabiliza e possui um valor bem próximo do que foi calculado, ou seja, 300 V.

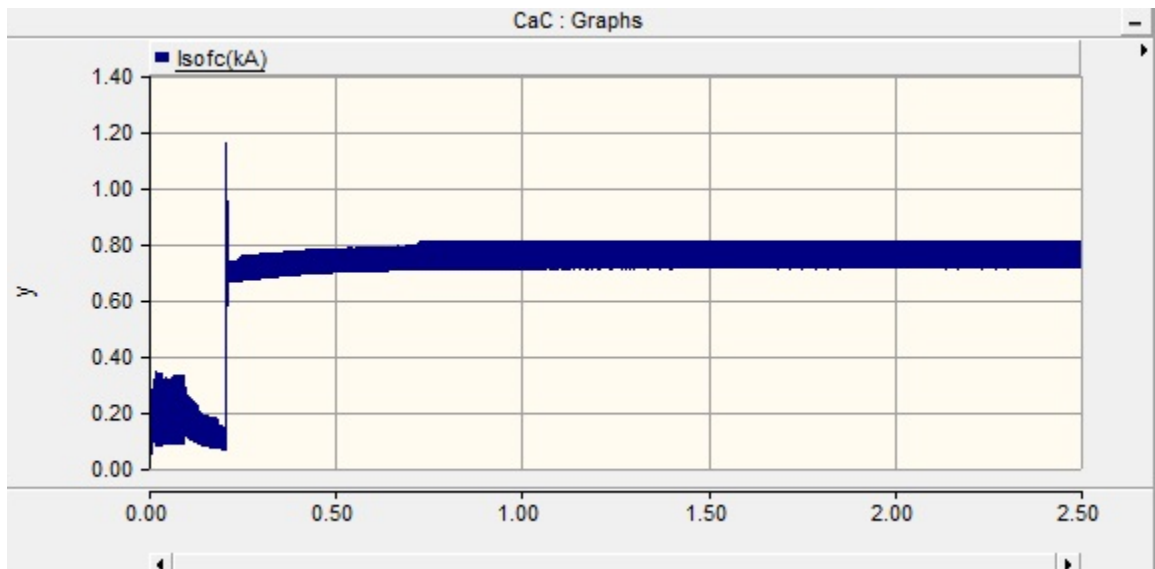
Figura 19: Tensão da SOFC em regime



Fonte: autora

Na Figura 20 é demonstrada a corrente da célula, em função do tempo em segundos, em regime e o valor fica bem próximo ao que foi utilizado para o cálculo da tensão na célula V_{SOFC} e potência na célula P_{SOFC} , cujo valor foi de 795A.

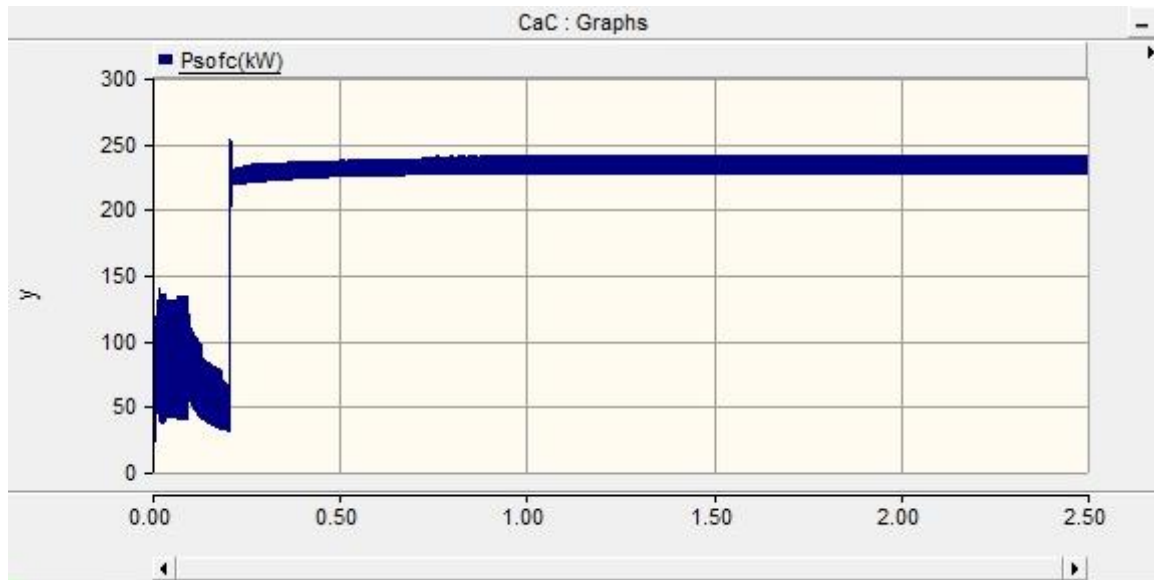
Figura 20: Corrente da SOFC em regime



Fonte: autora

Na Figura 21 é apresentada a potência entregue à rede, P_{sofc} , em função do tempo em segundos, gerada pela célula a combustível quando opera sem cogeração.

Figura 21: Potência da SOFC operando sem cogeração



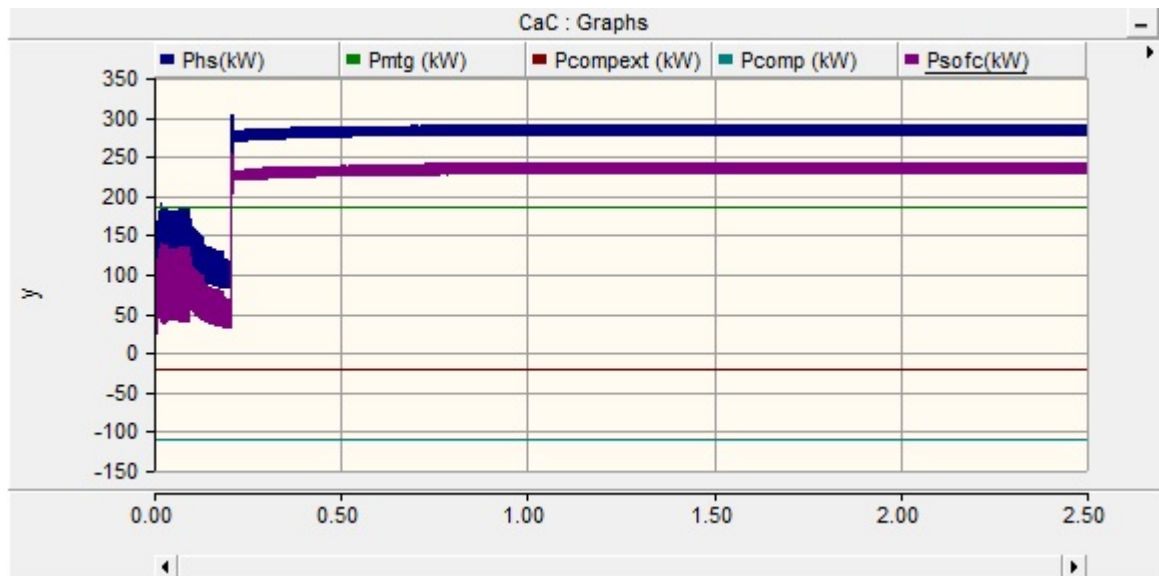
Fonte: autora

No sistema com cogeração, para encontrar o valor da potência entregue à rede, P_{hs} , deve-se somar: a potência gerada pela SOFC, P_{sofc} e a potência gerada pela microturbina, P_{mtg} e deve-se subtrair: a potência consumida pelo compressor conectado à MTG, P_{comp} e a potência consumida pelo compressor externo, $P_{compext}$ conforme demonstrado na Equação 5.51:

$$P_{hs} = P_{SOFC} + P_{MTG} - P_{comp} - P_{compext} \quad (5.51)$$

Portanto, no sistema com cogeração, a potência fornecida à rede, P_{hs} , gerada pela SOFC e MTG, considerando as perdas devido aos compressores, possui valor de 288,5kW, o que pode ser visualizado na Figura 22, enquanto que o sistema composto apenas pela SOFC sem cogeração entrega à rede uma potência cujo valor é 238,5kW. Ao comparar os dois sistemas, o sistema sem cogeração, ou seja, constituído apenas pela SOFC, apresenta um rendimento de 53% e o sistema funcionando com cogeração, ou seja, SOFC e MTG, alcança 64% de rendimento, fazendo com que, o sistema com cogeração apresente um rendimento 20% maior que um sistema sem cogeração.

Figura 22: Potência gerada pelo sistema com cogeração



Fonte: autora

A seguir, na Tabela 4, é apresentada a comparação entre os valores encontrados através do equacionamento demonstrado anteriormente, e os valores encontrados na simulação realizada no *software TRANSEO code* realizado por Magistri et al, 2004, validando os valores obtidos.

Tabela 4: Validação do sistema SOFC-MTG

Dados analisados	Literatura (MAGISTRINI et al, 2004)	Resultados do modelo
Temperatura do combustível após compressor (°C)	400	402
Fluxo do combustível após compressor (kg/s)	0,009	0,009
Temperatura do ar após compressor (°C)	193	194
Fluxo do ar após compressor (kg/s)	0,625	0,625
Temperatura do combustível após misturador (°C)	834	835
Fluxo do combustível após misturador (kg/s)	0,0738	0,0738
Temperatura do ar após trocador de calor (°C)	564	564
Fluxo do ar após trocador de calor (kg/s)	0,625	0,625
Temperatura dos gases na saída da SOFC (°C)	858	855
Fluxo dos gases na saída da SOFC (kg/s)	0,634	0,634
Temperatura dos gases na saída da MTG (°C)	615	613
Fluxo dos gases na saída da MTG (kg/s)	0,634	0,634
Eficiência do compressor	0,759	0,76
Potência consumida pelo compressor (kW)	112,7	112,7
Rendimento da MTG	0,84	0,84
Potência produzida pela MTG (kW)	182,2	185,56
Potência produzida SOFC (kW)	238,8	238,42
Potência produzida pelo sistema (kW)	289	288,42
Eficiência SOFC	-	0,53
Eficiência do sistema com cogeração	0,64	0,64

Fonte: autora

6 CONCLUSÕES

Células a combustível são equipamentos capazes de gerar energia pela conversão direta de energia química em energia elétrica, de forma eficiente, menos poluente, sendo então ecologicamente correta. É notório que novas fontes de energia, principalmente as que geram de forma descentralizada, chamada de geração distribuída, GD, já estão fazendo parte do cenário energético mundial.

Esse tipo de geração de energia, GD, é interessante em vários sentidos, pois, podem ser implantadas em locais nos quais a construção de linhas de transmissão não são viáveis economicamente ou até mesmo de difícil acesso. Ela também ajuda o sistema elétrico nacional, pois diminui a necessidade de investimentos em linhas de transmissão, já que pode constituir pequenos centros geradores próximos à carga espalhados mais uniforme ao longo do território nacional. Neste cenário, o consumidor passa a ter também o papel de produtor de energia elétrica o que acaba sendo benéfico para ele e para a concessionária local.

A célula a combustível a óxido sólido se torna extremamente adequada a esta realidade, pois pode constituir plantas da ordem de grandeza de alguns kW até alguns MW, gerando energia de forma estacionária e de alta confiabilidade.

Independente da geometria que as SOFC's possuam, institutos de pesquisas, têm investido em meios e materiais que possam aumentar o rendimento das plantas com SOFC's para que a produção de energia seja cada vez mais eficiente. Um dos modos de aumentar o rendimento destes sistemas é a cogeração. A SOFC fornece energia térmica suficiente para alimentar uma microturbina. Simultaneamente o compressor da MTG aumenta a pressão fluxo de ar atmosférico, auxiliando na eficiência do sistema com cogeração. O que torna ainda mais interessante o uso deste tipo de sistema.

Neste trabalho, a modelagem matemática foi desenvolvida para o sistema composto por uma SOFC e por uma MTG acoplada na exaustão da célula. Este sistema é benéfico, pois utiliza os gases dióxido de carbono e vapor d'água que saem a 855°C, que teoricamente seriam lançados ao meio e os canalizam para uma MTG que dispensa o combustor, por ser alimentada com gases com tal realidade. As análises mostram que a SOFC avaliada sem a cogeração apresentou um rendimento de 53%, que comparado a rendimentos de máquinas térmicas, já é alto. Quando foi incluída a cogeração através de uma MTG acoplada na exaustão da SOFC o rendimento total do sistema aumentou para 64%, significando um ganho de 20% na eficiência total de produção de energia elétrica. O conceito de cogeração com a integração SOFC-MTG e

a influência da cogeração no aumento do rendimento do sistema foram demonstrados com sucesso.

É sugerido que trabalhos futuros realizem o estudo da integração da SOFC-MTG com a possibilidade de analisar vários pontos de operação. Esta modelagem abre a possibilidade de analisar como a célula responde em termos de potência, tensão e corrente gerados com diferentes variações de fluxo de gás natural e ar atmosférico, analisar também como seria a resposta do sistema, caso a rede necessitasse de maior potência, ou caso a rede sofresse alguma falta.

É sugerido também, uma modelagem através de outros métodos matemáticos, ou seja, o tridimensional, bidimensional ou unidimensional que poderão apresentar respostas mais reais ao funcionamento da SOFC.

REFERÊNCIAS

- ALBADÓ, Ricardo. **Célula Combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era**. Edição 2004. São Paulo: Artliber, 2004.180 p.
- ALMADA, Janaína Barbosa. **Modelagem, controle e gerenciamento da operação de microrredes com fontes renováveis**. 2013. 218f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/ri/bitstream/riufc/7876/1/2013_dis_jbalmada.pdf Acesso dia: 25/04/2015
- ALMEIDA, Poliana Mousinho Magalhães de. **Produção de hidrogênio a partir da reforma em fase líquida do glicerol sobre catalisadores baseados em perovskitas**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011. Disponível em: <http://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/10817> Acesso dia: 27/01/2015
- AMADO, Roberto Salgado et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000100031&lng=en&nrm=iso . Acesso dia: 02/05/2015.
- ANDRADE, Thales de. A economia do hidrogênio. **Ambiente e sociedade**. São Paulo, vol.V, n.2, p. 223-226, 2002. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/asoc/v5n2/a14v5n2.pdf> Acesso dia 27/01/2015
- AQUINO, Aline Sabino, **Análise de Rotas Alternativas para Sequestro Químico de CO2: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Ácido Acético**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: www.eq.ufrj.br/prh13/download/?prh13-projeto-final-aline-aquino.pdf Acesso dia: 27/01/2015
- ARAKAKI, Alexander Rodrigo. **Obtenção de Cerâmicas de céria – samária- gadolínia para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido (SOFC)**. 2010. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2010. Disponível em:< [http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/ Public/43/130/43130611.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/43/130/43130611.pdf)> Acesso dia 19/02/2015
- BARRETO, Diogo Adamy, SANTOS, Glaucio Vanderlei dos. **Utilização de células a combustível em automóveis como sistema de propulsão alternativo ao motor de combustão convencional**. 2005. Trabalho de conclusão de curso (Graduação). Centro Federal de educação tecnológica do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/projetos_finais/PF-2005-Diogo_Glaucio-Utilizacao%20de%20CaCs%20em%20Automoveis%20com%85.pdf Acesso dia: 08/01/2015
- BLOCH, Heinz P.; GEITNER, Fred K. **Compressores: um guia prático para a confiabilidade e a disponibilidade**. Edição 2014. Porto Alegre: Bookman. 2014. 272 p.
- BONA, Felipe Samuel de and RUPPERT FILHO, Ernesto. As microturbinas e a geração distribuída. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 5. 2004, Campinas. **Proceedings online**. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n5v1/018.pdf> Acesso dia: 21/01/2015.
- BOVE, R. Ubertini, S. Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results. **Journal of power Sources**. Elsevier Science. 2005
- CAMPOS, Daniel José Batista da Costa. **Modelação de células de combustível**. 2009. 147f. Dissertação (Mestrado em engenharia Electrotécnica e de Computadores) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2009. Disponível em: http://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/2655/1/DM_DanielCampos_2009_MEEC.pdf Acesso dia 07/05/2015
- CAPAZ, Rafael Silva, MARVULLE, Valdecir. Arte da Tecnologia do hidrogênio: review. In **Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural**, 2006. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n6v1/017.pdf> Acesso dia: 28/01/2015

COBAS, Vladimir Rafael Melian. **Análise de sistemas híbridos com células a combustível de óxido sólido e Microturbinas a gás**. 2006, 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006. Disponível em: < <http://saturno.unifei.edu.br/bim/0030171.pdf> > Acesso dia: 02/02/2015

COSTA, Dreifus Medeiros, **Aspectos técnicos e operacionais do uso de microturbinas conectadas aos sistemas elétricos para geração distribuída de energia elétrica**. 2010. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010. Disponível em: http://cascavel.ufsm.br/tede/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3318 Acesso dia: 23/01/2015

DESIDERI, Umberto, et al. A MATLAB-SIMULINK analysis of hybrid SOFC dynamic behavior. **Proceedings of FUELCELL2005: The 3rd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology**. Ypsilanti. Junho de 2015. Disponível em: http://www.researchgate.net/publication/275639062_A_MATLAB-SIMULINK_ANALYSIS_OF_HYBRID_SOFC_DYNAMIC_BEHAVIOR Acesso dia 02/08/2015

DILL, Gustavo Kaefer. **Análise da operação de células combustíveis e microturbinas a gás em sistemas de potência**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em:< <http://hdl.handle.net/10923/3219>> Acesso dia: 12/04/2015

FLORIO, Daniel Z. et al. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1339-1346, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a47v30n5.pdf> Acesso dia 21/01/2015

GOMES NETO, Emili Hoffmann. **Hidrogênio: evoluir sem poluir**. Curitiba: Brasil H2 Fuel Cell Energy, 2005. 240 p.

GONZÁLEZ, Aldemar Martínez. **Desenvolvimento de um modelo matemático para uma célula a combustível a óxido sólido de configuração tubular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007. Disponível em: <http://saturno.unifei.edu.br/bim/0033427.pdf> Acesso dia: 13/01/2015

KANDEPU, R.; FOSS, Bejarne A.; IMSLAND, L. Integrated modeling and control f a load-connected SOFC-GT autonomous power system. In: AMERICAN CONTROL CONFERENCE. **Proceedings...** Minneapolis, 2006. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=1657254> Acesso dia: 01/11/2015

KELLNER, Tomas. The new power generation: this fuel cell startup spark a revolution. **GE Reports**, 22 jul. 2014. Disponível em: <http://www.gereports.com/post/92454271755/the-new-power-generation-this-fuel-cell-startup/> Acesso dia: 13/11/2015

KYOCERA. Osaka Gas, Aisin, Kyocera, Chofu and Toyota Announce Completion of World-Class Efficiency Residential-Use Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Cogeneration System Co-Development and Commercialization of “ENE-FARM Type S”. **News Releases**, 15 mar 2012. Disponível em: http://global.kyocera.com/news/2012/0305_woec.html Acesso dia: 13/11/2015

LEITE, Douglas Will. **Obtenção do Cermet Ni-ZrO₂ por moagem de alta energia**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-01082011-142900/pt-br.php> Acesso dia: 20/01/2015

LISS, E.W. Natural Gas Power System For the Distributed Generation Market. In: POWERGEN INTERNATIONAL 99 CONFERENCE. **Proceedings online**. New Orleans, Louisiana, 1999. Disponível em: http://distributed-generation.com/Library/GRI_NG_for_DG.PDF Acesso dia: 02/11/2015

LOPES, Sofia Helena Lewis. **Valorização de resíduos agro-industriais para a produção biológica de hidrogênio**. 2013. 68f. . Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Lisboa 2013. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.5/6685> Acesso dia: 28/01/2015

LORENZI, Cleber Eduardo. **Impactos ambientais e energéticos provocados pela substituição de motores de combustão interna por células a combustível em veículos automotores**. 2009. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) Centro Universitário do Instituto de Mauá de Engenharia, São

Caetano do Sul, 2009. Disponível em: <http://maua.br/files/dissertacoes/impactos-ambientais-e-energeticos-provocado-pela-substituicao-de-motores.pdf> Acesso dia: 28/01/2015

MAGISTRI, Loredana et al. Transient analysis of solid oxide fuel cell hybrids part c: whole-cycle model. In: POWER FOR LAND, SEA AND AIR. 2004. Vienna. **Proceedings online**. Disponível em: <http://pt.calameo.com/read/002207729ac2624ee0222> Acesso dia: 21/09/2015

MAIO, Viviane Resende Silva. **Análise energética e exérgica de um sistema híbrido turbina a gás e célula a combustível do tipo óxido sólido**. 2010. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia) Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2010. Disponível em: <http://docslide.com.br/documents/dissertacao-viviane-sofc-gt-final.html> Acesso dia: 17/05/2015

MALDONADO, Manuel Arturo Rendon. **Modelagem e simulação do sistema de controle de uma microturbina a gás**. 2005. 149 f. . Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Elétrica na Área de Concentração Automação e Sistemas Elétricos Industriais) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2005. Disponível em <http://saturno.unifei.edu.br/bim/0030274.pdf> Acesso dia: 22/01/2015

MARUYAMA, Flávio Minoru, LACERDA, Arnaldo Gomes de Almeida, GALVAO, Luiz Cláudio Ribeiro *et al.* Células de combustível e a integração de recursos energéticos. Em: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 4, 2002, Campinas. **Proceedings online**. Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022002000100037&lng=en&nrm=abn . Acesso dia: 28/04/2015.

MATOS, Bruna Krasota, ALMEIDA, Marina de Salles Silva. **Desenvolvimento da modelagem dinâmica de uma microturbina para a sua utilização na geração distribuída: Análise em uma planta piloto**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012. Disponível em: http://nupet.daelt.ct.utfpr.edu.br/tcc/engenharia/doc-equipe/2011_1_18/2011_1_18_monografia.pdf Acesso dia: 22/01/2015

MERÍCIA, Janaina Gomes de. **Controle de uma microturbina a gás com câmara de combustão de baixa emissão de NOx**. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas), Universidade de Brasília, Brasília, 2007. Disponível em: http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/3107/1/2006_JanainaGomesdeMericia.pdf Acesso dia 22/01/2015

NASCIMENTO, A. C., MOHALLEM, N. D. S.. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido **Quím. Nova**, São Paulo, vol.55, n.333, p. 46-52, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132009000100006&lng=pt&nrm=iso Acesso dia 18/04/2015

NASCIMENTO, Bruno de Nadai. **Estudo de uma microturbina Capstone C30 para Geração Distribuída**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Foz de Iguaçu, 2013. Disponível em: http://www.foz.unioeste.br/tccs_listar.php?id_curs=5&ano=2013 Acesso dia 20/03/2015

NUNES, Gonçalo Mendes de Faria. **Caracterização de pilha de combustível hidrogênio e monitorização de célula individual**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior Técnico, Universidade de Técnica de Lisboa, Lisboa 2010. Disponível em: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395142134317/DISSERTA%C3%87%C3%83O.pdf> Acesso dia 17/05/2015

OLIVEIRA, Ana Camila Rodrigues de et al. O uso do hidrogênio como fonte energética. In: XXXI ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 31, Belo Horizonte. 2001 **Proceedings online**. Disponível em: http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2011_TN_WIC_143_902_18877.pdf Acesso dia: 26/01/2015

OLIVEIRA, Patrícia da Silva Pagetti. **Estudo de confiabilidade das células a combustível do tipo pem produzidas no IPEN – CNEN/SP**. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-27062014-110029/pt-br.php> Acesso dia : 09/01/2015

PADULLÉS, J. AULT, G.W. McDONALD, J.R. An integrated SOFC plant dynamic model for power systems simulation. **Journal of Power Sources**, 13 Out. 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775399004309> Acesso dia: 10/05/2015

PARIS, Alexandre Gellert. **Redução das emissões de gases de efeito estufa listados no protocolo de Quioto pelo aproveitamento do gás gerado em aterros sanitários utilizando células a combustível de óxido sólido**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-13062008-095801/pt-br.php> Acesso dia: 12/01/2015

RACHADEL, Priscila Lemos. **Selantes vitrocerâmicos para células a combustível de óxido sólido**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/94614/282352.pdf?sequence=1> Acesso dia: 20/01/2015

RIGO, Reus Tiago. **Síntese e caracterização de membranas zeolíticas tipo MFI e aplicação em separação de aromáticos**. 2013. 129f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013. Disponível em: http://repositorio.ufrn.br/jsui/bitstream/123456789/17704/1/ReusTR_DISSERT.pdf Acesso dia: 27/01/2015

ROCHA-FILHO, Mario Tolentino, CHAGAS, Aécio. Alguns Aspectos históricos da classificação periódica dos elementos químicos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 20, n.1, p. 103-117, 1997. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v20n1/4922.pdf> Acesso dia: 28/01/2015

SÁ, Lívian Ribeiro Vasconcelos de. **Produção biológica de hidrogênio por bactérias fermentativas utilizando diferentes carboidratos ou glicerina como substrato**. 2011. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <http://tpqb.eq.ufrj.br/download/producao-biologica-de-hidrogenio.pdf> Acesso dia: 29/01/2015

SANTOS, F.A.C.M.; SANTOS, F.M.S.M. Células de Combustível. **In Millenium** - Revista do ISPV - n.º 29 - Junho de 2004. Disponível em: < <http://www.ipv.pt/millenium/Millenium29/21.pdf> > Acesso dia 08/03/2015

SANTOS, F. A.C. M., SANTOS, F.M.S.M. O combustível “hidrogênio”. **RE - Educação, Ciência e Tecnologia**, n. 31, maio de 2005. Disponível em: <http://www.ipv.pt/millenium/millenium31/15.pdf> Acesso dia 02/02/2015

SCARABELOT, Evandro Garske. **Síntese por combustão de óxidos de cério com lantânio tendo em vista sua utilização como anodo em célula a combustível de óxido sólido (SOFC)**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/103805> Acesso dia 20/01/2015

SILVA, Darly Henriques da. Protocolos de Montreal e Kyoto: pontos em comum e diferenças fundamentais. **Rev. bras. polít. int.**, vol.52, n.2 , p. 155-172. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbpi/v52n2/09.pdf> Acesso dia: 26/01/2015

SILVA, Fernando Henrique G. da. **Obtenção e uso de hidrogênio em célula de combustível para geração de energia limpa de fontes renováveis**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação). Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2013. <http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2013/MIQ13018.pdf> Acesso dia 21/01/2015

SILVA, Gisele Ezechiello. **Estudo de modelos em regime permanente de uma célula a combustível de membrana polimérica**. 2007. 86f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10001313.pdf> Acesso dia 23/01/2015

SOUZA, Antônio Carlos Caetano de, GALLO, Giulliano Batelochi, SILVEIRA, José Luiz. **Estudo de um sistema híbrido empregando célula de combustível de óxido sólido (SOFC) e turbina a gás**. Guaratinguetá: UNESP, 2015. Disponível em: [http://www.researchgate.net/publication/266893035_ESTUDO_DE_UM_SISTEMA_HBRIDO_EMPREGAND_O_CLULA_DE_COMBUSTVEL_DE_XIDO_SLIDO_\(SOFC\)_E_TURBINA_A_GS](http://www.researchgate.net/publication/266893035_ESTUDO_DE_UM_SISTEMA_HBRIDO_EMPREGAND_O_CLULA_DE_COMBUSTVEL_DE_XIDO_SLIDO_(SOFC)_E_TURBINA_A_GS) Acesso dia 01/20/2015

SOUZA, Mariana de Mattos Vieira Mello. **Tecnologia do hidrogênio**. São Paulo: Synergia, 2009. 200 p.

STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, **Renew. & Sust. Energ. Rev.**, v. 6, p.433-455, 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403210200014X> Acesso dia: 19/01/2015

VARGAS, Reinaldo Azevedo. **Síntese e caracterização de manganito de neodímio dopado com estrôncio utilizado como catodo em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-09042012-102039/pt-br.php> Acesso dia 15/01/2015

VIEIRA, Gabriel José. **Desequilíbrios de tensão em micro-redes durante o funcionamento em modo isolado**. 2012. 139 f. Dissertação (Mestrado em engenharia Electrotécnica e de Computadores) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2012. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10216/68355> Acesso dia: 21/01/2015

ZHU, Y. TOMSOVIC, K. Development of models for analyzing the load-following performance of microturbines and fuel cells. **Electric Power Systems Research** 62. 7 Dez. 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378779602000330> Acesso dia 13/03/2015

WENDT, Hartmut, GOTZ, Michael, LINARDI, Marcelo. Tecnologia de células a combustível. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 23, n.4, p. 538-546, 1999. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2655.pdf> > Acesso dia: 10/03/2015

WENDT, Hartmut, GOTZ, Michael, LINARDI, Marcelo, ARICÓ, Eliana M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n.3, p. 470-476, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n3/9342.pdf> Acesso dia: 09/11/2014

WILEN, Gordon Van. **Fundamentos da Termodinâmica**. 8ed. São Paulo: Blucher, 2013, 730 p.

WOLLMANN, Fábio Leandro. **Estudo da utilização de gás hidrogênio em veículos automotores**. 2013. 74f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação). Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Panambi, 2013. Disponível em: <http://bibliodigital.unijui.edu.br:8080/xmlui/handle/123456789/1877> Acesso dia: 28/01/2015

ANEXO

Foi publicado, durante o desenvolvimento desta dissertação um artigo no Congresso Internacional de Bioenergia, cujo título foi “Estudo da célula a combustível de óxido sólido para fornecimento de energia elétrica”.

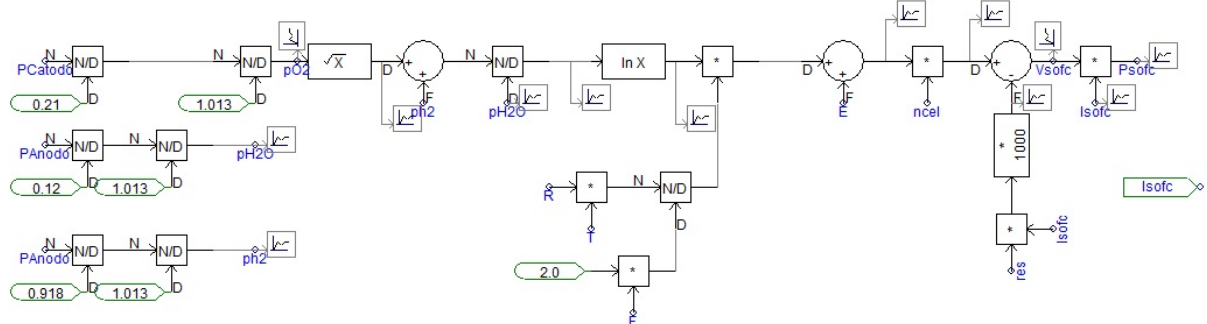
MELO, Stefani Vanussi Silva de; FARDIN, J.F.; ENCARNAÇÃO, L. F. Estudo da célula a combustível de óxido sólido para fornecimento de energia elétrica. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIO ENERGIA, 10, 2015, São Paulo. 10º Congresso Internacional de Bioenergia, 2015. Disponível em: http://www.bioenergia.net.br/congresso2015/br/aprovado_banner.php Acesso dia 26/10/2015

APENDICE

A seguir são apresentados os componentes modelados no *software PSCAD* neste trabalho.

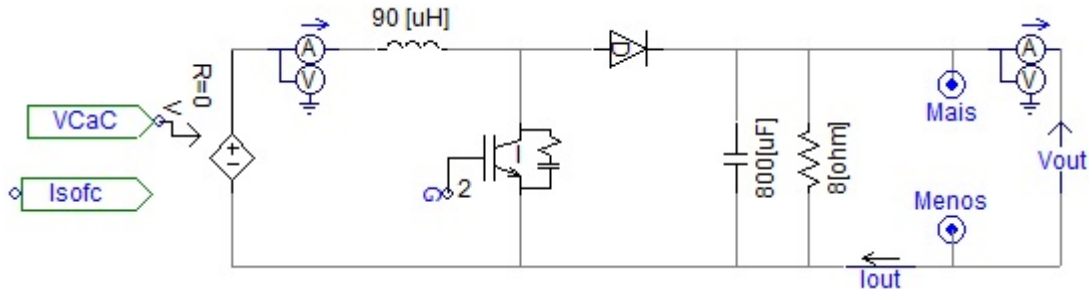
Primeiramente, é apresentada a SOFC, Figura A1 que foi utilizada. Os valores usados na simulação foram informados anteriormente no decorrer do desenvolvimento matemático da mesma, no Capítulo 5.

Figura A1: SOFC modelada no *software PSCAD*



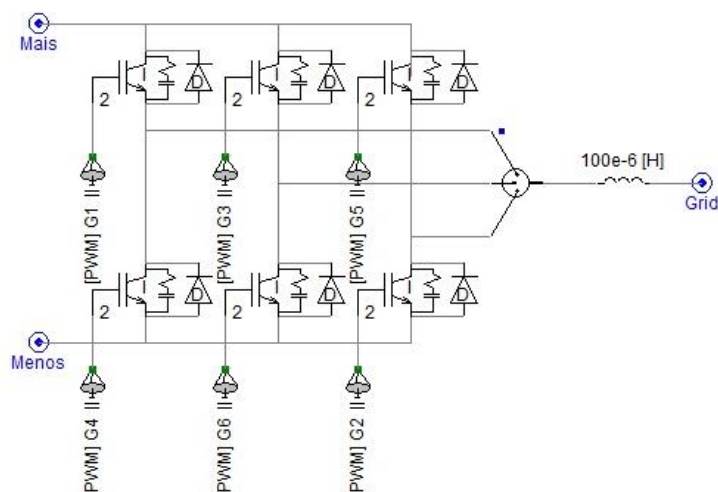
Para que a tensão gerada pela SOFC possa ser inserida à rede é necessário que a mesma passe através de um conversor, que é representado pela Figura A2. Neste caso foi escolhido um conversor Buck-Boost que possui um indutor de $90 \mu\text{H}$, um capacitor de $800 \mu\text{F}$ e uma resistência de 8 ohms . A SOFC gera uma tensão que se estabiliza ao redor 300V . Esta tensão é aplicada na entrada do conversor que entrega na sua saída uma tensão de 500V .

Figura A2: Conversor *Book-Bust* no *software PSCAD*



Após o conversor, foi inserido um inversor, representado na Figura A3, que opera por modulação tipo PWM que possui como função converter um sinal contínuo em alternado, entregando então à rede uma tensão trifásica alternada de 220V .

Figura A3: Inversor PWM no *software PSCAD*



Com esta simulação é possível saber a potência produzida pela célula e através dos cálculos para a MTG, é possível obter a informação da potência gerada pelo sistema híbrido, conforme visto na Figura A4.

Figura A4: potência produzida pela célula

