

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

STÉFANI VANUSSI MELO GUAITOLINI

**DESENVOLVIMENTO DE MODELO ELÉTRICO E
TERMODINÂMICO PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL A ÓXIDO
SÓLIDO TUBULAR NO *SOFTWARE* PSCAD**

VITÓRIA
2019

STÉFANI VANUSSI MELO GUAITOLINI

**DESENVOLVIMENTO DE MODELO ELÉTRICO E
TERMODINÂMICO PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL A ÓXIDO
SÓLIDO TUBULAR NO SOFTWARE PSCAD**

Tese de Doutorado 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 Doutora em Engenharia Elétrica.

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

VITÓRIA
2019

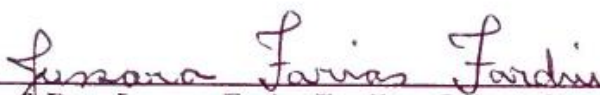
STÉFANI VANUSSI MELO GUAITOLINI

**DESENVOLVIMENTO DE MODELO ELÉTRICO E
TERMODINÂMICO PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL A ÓXIDO
SÓLIDO TUBULAR NO *SOFTWARE* PSCAD**

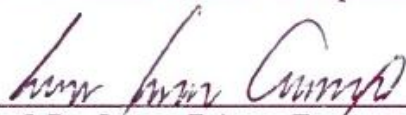
Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Elétrica.

Aprovada em 27 de novembro de 2019.

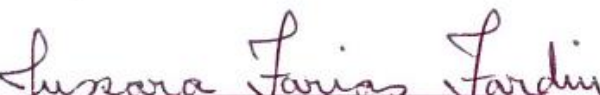
COMISSÃO EXAMINADORA



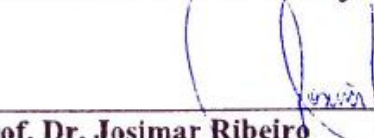
Prof. Dra. Jussara Farias Fardin – Orientadora
Universidade Federal do Espírito Santo



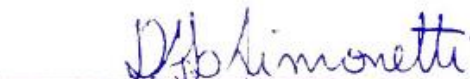
Prof. Dr. Lucas Frizera Encarnação – Coorientador
Universidade Federal do Espírito Santo



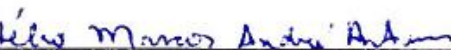
Prof. Dr. Vladimir Rafael Melian Cobas
Universidade Federal de Itajubá



Prof. Dr. Josimar Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo



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



Prof. Dr. Hélio Marcos André Antunes
Universidade 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 a 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 por todo ensinamento ao longo desta jornada.

Agradeço ao professor JJ, Vladimir e ao professor Josimar que me ajudaram muito durante o desenvolvimento deste trabalho.

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

RESUMO

As células a combustível são dispositivos geradores de energia elétrica que operam de maneira independente em relação ao clima e são capazes de operarem isoladas, independentes das concessionárias de energia elétrica. As células a combustível à óxido sólido (SOFC) são alimentadas com gás natural, geram energia elétrica estacionária, são sistemas complexos compostos por diferentes subsistemas que interagem entre si resultando, simultaneamente, em uma resposta térmica e elétrica. O desenvolvimento de um modelo elétrico e termoquímico que possibilita a simulação e previsão da operação da célula a combustível de óxido sólido permite estudos e investigações sem a necessidade da realização de vários experimentos que poderiam levar a célula a um esgotamento desnecessário. Na literatura foram encontrados modelos para as SOFCs mas nenhum deles possibilitou a integração do estudo termodinâmico ao estudo elétrico, então foi desenvolvido um modelo termoquímico e elétrico no *software* PSCAD que uniu os eventos termodinâmicos que acontecem na SOFC, por meio das características dos gases de entrada, e as informações de saída sobre os parâmetros elétricos da célula. O modelo desenvolvido torna possível encontrar pontos de operação de maior eficiência da célula aumentando a potência gerada sem a necessidade de aumentar o combustível na entrada. Foi demonstrado que com ajustes dos parâmetros de entrada da célula de 238,42kW, cujo desempenho foi analisado, houve um aumento de 5kW na potência gerada para uma mesma vazão de combustível. O modelo desenvolvido também possibilita a realização de estudos com variação de carga, podendo desta maneira serem monitoradas as informações internas da célula como temperatura e pressão, além das respostas elétricas como tensão, potência, corrente e eficiência. Por meio do estudo da variação da carga, foi observado que o percentual de redução da carga, 28,2%, é maior do que o de aumento da carga, 12,3%. Este tipo de análise é importante para manter a estabilidade de funcionamento da célula e também permite o desenvolvimento de estruturas de controle para variação da carga de maneira a não ultrapassar os limites de funcionamento estável da célula a combustível.

Palavras-chave: célula a combustível a óxido sólido, modelagem matemática, análise termodinâmica, análise dos parâmetros elétricos, PSCAD

ABSTRACT

Fuel cells are power-generating devices that operate independently of the weather and are capable of operating in isolation, independent of utility companies. Solid oxide fuel cells are powered by natural gas, generate stationary electrical energy, and are a complex system composed of different subsystems that interact with each other resulting simultaneously in a thermal and electrical response. The development of an electric and thermochemical model that enables the simulation and prediction of solid oxide fuel cell operation allows studies and investigations without the need for several experiments that could lead to unnecessary cell depletion. SOFC models were found in the literature but none of them allowed the integration of the thermodynamic study to the electrical study, so a thermochemical and electrical model was developed in the PSCAD software that united the thermodynamic events that happen in the SOFC, through the characteristics of the input gases, and the output information about the electrical parameters of the cell. The developed model makes it possible to find more efficient operating points of the cell by increasing the generated power without the need to increase the fuel in the inlet. It was shown that with adjustments of the cell input parameters of 238.42kW, whose performance was analyzed, there was a 5kW increase in power generated for the same fuel flow. The developed model also makes it possible to carry out studies with load variation, thus being able to monitor the internal information of the cell as temperature and pressure, as well as the electrical responses as voltage, power, current and efficiency. Through the study of load variation, it was observed that the percentage of load reduction, 28.2% is higher than the load increase 12.3%. This type of analysis is important for maintaining cell operating stability and allows the development of load-varying control structures so as not to exceed stable fuel cell operating limits

Keywords: solid oxide fuel cells, mathematical modeling, thermodynamic analysis, analysis of electrical parameters, PSCAD

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema de uma célula a combustível.....	20
Figura 2: Curva de potencial teórico <i>versus</i> densidade de corrente para células a combustível.....	22
Figura 3: Célula a combustível alcalina	26
Figura 4: Célula a combustível de ácido fosfórico	27
Figura 5: Célula a combustível de carbonato fundido	29
Figura 6: Célula a combustível microbiana de uma câmara	31
Figura 7: Célula a combustível microbiana de duas câmaras	31
Figura 8: Célula a combustível de membrana de troca de prótons	32
Figura 9: Constituição da célula a combustível de membrana de troca de prótons	33
Figura 10: Configurações de posição entre reformador e SOFC	36
Figura 11: Célula a combustível a óxido sólido tubular	38
Figura 12: Célula a combustível a óxido sólido planar	41
Figura 13: Esquema do funcionamento do modelo desenvolvido para carga em regime permanente	46
Figura 14: Modelo da SOFC desenvolvido no Aspen Plus	56
Figura 15: Potência de saída <i>versus</i> pressão de entrada dos gases. Comparação com Aspen Plus – Cenário 1	59
Figura 16: Potência de saída <i>versus</i> temperatura de entrada dos gases. Comparação com Aspen Plus – Cenário 2	60
Figura 17: Potência de saída <i>versus</i> relação ar/combustível dos gases. Comparação com Aspen Plus – Cenário 3	61
Figura 18: Valores obtidos da potência gerada <i>versus</i> pressão dos gases de entrada	67
Figura 19: Valor da potência gerada <i>versus</i> pressão do ar atmosférico	68
Figura 20: Valor da potência gerada <i>versus</i> pressão do gás natural	69
Figura 21: Valores da potência gerada e eficiência <i>versus</i> fator de utilização de combustível	69

Figura 22: Valores da potência gerada e pressão parcial de O_2 <i>versus</i> relação ar/combustível	70
Figura 23: Valores da resistência interna <i>versus</i> temperatura de operação	71
Figura 24: Valores da potência e tensão reversível <i>versus</i> temperatura de operação	71
Figura 25: Conexão célula a combustível, Buck-Boost e carga	73
Figura 26: Aumento gradual do valor da resistência de carga	74
Figura 27: Corrente requerida pela carga para diminuição de carga	74
Figura 28: Tensão gerada pela célula para diminuição de carga	75
Figura 29: Potência gerada pela célula para diminuição de carga	75
Figura 30: Eficiência da célula para diminuição de carga	75
Figura 31: Temperatura da célula para diminuição de carga	76
Figura 32: Vazão de combustível da célula para diminuição de carga	76
Figura 33: Tensão de saída do Buck-Boost para diminuição de carga	76
Figura 34: Diminuição gradual do valor da resistência de carga	77
Figura 35: Corrente requerida pela carga para aumento de carga	78
Figura 36: Tensão gerada pela célula para aumento de carga	78
Figura 37: Potência gerada pela célula para aumento de carga	78
Figura 38: Eficiência da célula para aumento de carga	79
Figura 39: Temperatura da célula para aumento de carga	79
Figura 40: Vazão de combustível da célula para aumento de carga	79
Figura 41: Tensão de saída do Buck-Boost para aumento de carga	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferentes composições do gás natural fornecido no Brasil	41
Tabela 2: Calor Específico dos gases (kJ/kmol . K)	48
Tabela 3: Parâmetros utilizados para cálculo da Energia Livre de Gibbs	50
Tabela 4: Parâmetros utilizados para cálculo da polarização por ativação da célula	54
Tabela 5: Parâmetros utilizados para cálculo da polarização ôhmica da célula	55
Tabela 6: Parâmetros utilizados na comparação com o Aspen Plus – Cenário 1.....	58
Tabela 7: Parâmetros utilizados na comparação com o Aspen Plus – Cenário 2.....	59
Tabela 8: Parâmetros utilizados na comparação com o Aspen Plus – Cenário 3.....	60
Tabela 9: Validação a partir dos resultados de Campanari (2001)	62
Tabela 10: Validação a partir dos resultados de Akkaya e colaboradores (2008)	63
Tabela 11: Validação a partir dos resultados de Magistri e colaboradores (2004)	64
Tabela 12: Validação a partir dos resultados de Campanari e Macchi (1998)	64
Tabela 13: Condições iniciais da SOFC	67
Tabela 14: Parâmetros da Tabela 13 alterados a partir das análises de desempenho	72

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO	17
1.1.1 Objetivo geral	17
1.1.2 Objetivos específicos	17
1.2 APRESENTAÇÃO DO TEXTO	18
1.3 CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO	19
2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	20
2.1 PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS E ELETROQUÍMICOS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	21
2.1.1 Cálculo da tensão fornecida pelas células a combustível	21
2.1.2 Cálculo da corrente fornecida pelas células a combustível	25
2.1.3 Cálculo da potência fornecida pelas células a combustível	25
2.1.4 Cálculo da eficiência das células a combustível	25
2.2 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	25
2.2.1 Célula a combustível alcalina	26
2.2.2 Célula a combustível de ácido fosfórico	27
2.2.3 Célula a combustível de carbonato fundido	28
2.2.4 Célula a combustível microbiana	30
2.2.5 Célula a combustível de membrana de troca de prótons	31
2.2.6 Célula a combustível a óxido sólido	34
2.2.6.1 Reforma do combustível	35
2.2.6.1.1 Posicionamento do reformador de combustível em SOFC	35
2.2.6.1.2 Tipos de reforma	36
2.2.6.2 Componentes das células a combustível a óxido sólido	37
2.2.6.3 Tipos de células a combustível a óxido sólido	38
2.2.6.3.1 Célula a combustível a óxido sólido tubular	38

2.2.6.3.2 Célula a combustível a óxido sólido planar	40
2.3 MODELAGENS PARA SOFC ENCONTRADAS NA LITERATURA	41
2.3.1 MODELAGENS EM SOFTWARE TERMODINÂMICO	42
2.3.2 MODELAGENS EM SOFTWARES UTILIZADOS NA ENGENHARIA ELÉTRICA	43
2.3.3 PROPOSTA DE MODELAGEM DESTE TRABALHO	43
3 MODELAGEM MATEMÁTICA DA SOFC NO PSCAD	45
3.1 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DA SOFC	46
3.1.1 Troca de calor entre os gases que acontece no trocador de calor 1	47
3.1.2 Troca de calor entre os gases que acontece no trocador de calor 2	48
3.1.3 Reações químicas que acontecem no reformador	49
3.1.4 Reações químicas que acontecem no ânodo	51
3.1.5 Reações químicas que acontecem no cátodo	52
3.1.6 Reações químicas que acontecem no combustor	52
3.1.7 Modelagem elétrica da SOFC	53
4 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DO MODELO COM O SOFTWARE ASPEN PLUS	56
4.1 CENÁRIO 1: COMPORTAMENTO DA POTÊNCIA DE SAÍDA COM A VARIAÇÃO DA PRESSÃO DOS GASES DE ENTRADA	58
4.2 CENÁRIO 2: COMPORTAMENTO DA POTÊNCIA DE SAÍDA COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DOS GASES DE ENTRADA	59
4.3 CENÁRIO 3: COMPORTAMENTO DA POTÊNCIA DE SAÍDA COM A VARIAÇÃO DA RELAÇÃO AR/COMBUSTÍVEL	60
5 VALIDAÇÃO DA MODELAGEM ATRAVÉS DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS APRESENTADOS NA LITERATURA	62
5.1 VALIDAÇÃO A PARTIR DOS RESULTADOS DE CAMPANARI (2001)	63
5.2 VALIDAÇÃO A PARTIR DOS RESULTADOS DE AKKAYA E COLABORADORES (2008)	63
5.3 VALIDAÇÃO A PARTIR DOS RESULTADOS DE MAGISTRI E COLABORADORES (2004)	63

5.4 VALIDAÇÃO A PARTIR DOS RESULTADOS DE CAMPANARI E MACCHI (1998)	64
6 ANÁLISE DE DESEMPENHO DO MODELO	66
6.1 ANÁLISE PARA AJUSTE DE MELHOR DESEMPENHO	66
6.1.1 Variação na pressão dos gases de entrada	67
6.1.1.1 Variação na pressão do ar atmosférico e na pressão do gás natural simultaneamente	67
6.1.1.2 Variação na pressão do ar atmosférico	68
6.1.1.3 Variação na pressão do gás natural	68
6.1.2 Variação do fator de utilização de combustível	69
6.1.3 Variação da relação ar/combustível	70
6.1.4 Variação da temperatura de operação	71
6.2 ANÁLISE PARA CARGA VARIÁVEL	72
6.2.1 Estudo da célula sob diminuição de carga	74
6.2.2 Estudo da célula sob aumento da carga	77
7 CONCLUSÕES	82
7.1 TRABALHOS FUTUROS	84
REFERÊNCIAS.....	85
APÊNDICE A	94
APÊNDICE B	96

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Coeficiente da resistência específica ($\Omega \text{ cm}$)
Ar	Argônio
AR	Ar atmosférico
B	Coeficiente da resistência específica ($\Omega \text{ cm}$)
C	Carbono sólido
CaC	Célula a combustível
C_0^∞	Concentração da espécie ativa inicial
C_0^{Sup}	Concentração da espécie ativa na superfície do eletrodo
CH_4	Metano
C_2H_6	Etano
C_3H_8	Propano
C_4H_{10}	Butano
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
$(\text{CO}_3)^{2-}$	Carbonatos
CCOSP	Células a combustíveis a óxido sólido planares
CCOST	Células a combustíveis a óxido sólido tubulares
cp	Coeficiente de calor específico a pressão constante (kJ/kmol.K)
D	Fator pré exponencial (A/cm^2)
Di	Coeficiente de difusão (cm^2/s)
ΔG	Energia livre de Gibbs (J/kmol)
ΔG°	Energia livre de Gibbs nas condições padrão (J/kmol)
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação de entropia
EQM	Erro quadrático médio
E°	Potencial elétrico das células nas condições padrão (V)
E	Energia de ativação no ânodo (J/kmol)
E_{rev}	Potencial reversível da célula
F	Constante de Faraday ($F=96.485 \text{ Coulomb/mol de elétron}$)
GN	Gás natural
GR	Gases de recirculação
H_2	Hidrogênio
m3h2	Vazão de hidrogênio utilizada (kg/s)
H_2O	Água
I	Corrente gerada pela célula a combustível (A)
i	Taxa de transferência de elétrons (A/cm^2)
i_{lim}	Corrente limite
J	Densidade de corrente
K_p	Constante de equilíbrio
$\dot{m}$	Vazão do componente (kg/s)
%mcm	Fração molar dos componentes da mistura gasosa
%mc	Fração molar do componente
mmc	Massa molar do componente
m	Coeficiente (adimensional)
n	Número de elétrons envolvidos
N_2	Nitrogênio
O_2	Oxigênio
Ohm	Resistência (Ω)

P	Potência entregue pela célula a combustível (W)
PCI	Poder Calorífico Inferior do Gás
p	Pressão parcial (bar)
P _{ref}	Pressão adotada como referência (1,013 bar)
Porcrec	Porcentagem de recirculação
q	Taxa de transferência de calor (kJ/s)
R	Constante universal dos gases (R=8,31J/K.mol)
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
U _f	Porcentagem da vazão de hidrogênio que reage
V	Tensão gerada (V)
δ	Espessura da camada de difusão (cm)
T	Temperatura (K)
Taxa	Taxa da reação

Subscritos

3	Gases que se originam no reformador
4	Recirculação
ano	Ânodo
ati	Ativação
cato	Cátodo
cel	Célula a combustível
conc	Concentração
ele	Eletrólito
H2	Hidrogênio
i	Mistura dos componentes químicos
in	Entrada
j	Componente químico
k	Indica qual reação que está acontecendo
lim	Limite
mg	Mistura gasosa
ohm	Ôhmica
out	Saída
refor	Reformador
rev	Reversível
sofc	<i>Solid oxide fuel cell</i>

Gregos

Π	Atividade do componente (kmol.L)
η	Polarização (V)
δ	Espessura (cm)
η	Eficiência

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, aumentou o interesse na prática de políticas eficientes que contemplem o desenvolvimento econômico, mas de uma maneira sustentável, com a menor agressão ao meio ambiente possível.

Dentre as diversas possibilidades para geração de energia elétrica de forma sustentável, tem-se destacado nos últimos anos, a tecnologia das células a combustível. Estas convertem a energia química de diferentes combustíveis em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com uma grande eficiência e baixas emissões de poluentes, quando comparadas às máquinas térmicas.

As células a combustível surgiram em 1839, quando Willian Grove desenvolveu um dispositivo chamado bateria voltaica gasosa, mas considerado no meio acadêmico como não praticável, apesar de interessante. Em 1889, Charles Langer e Ludwig Mond aperfeiçoaram o dispositivo desenvolvido por Grove e o nomearam de célula a combustível. Mas, foi somente a partir de 1939, quando Tomas Francis Bacon utilizou o eletrólito alcalino e eletrodos de níquel, que as células a combustível saíram dos laboratórios e começaram a ser utilizadas para geração de energia elétrica. Inclusive, a célula alcalina foi utilizada na missão Apollo pela NASA (HOOGERS, 2002), (GRIME, 2000) e (ORTIZ-RIVERA e colaboradores, 2007).

A partir do sucesso da célula a combustível utilizada pela NASA, diversas empresas começaram a investir neste tipo de tecnologia, surgindo mais cinco tipos de células a combustível: célula a combustível de ácido fosfórico, célula a combustível de carbonato fundido, célula a combustível de membrana trocadora de prótons, célula a combustível microbiana e célula a combustível a óxido sólido.

No começo, as células a combustível tiveram diversos desafios pois elas possuíam um custo elevado de produção quando comparadas às outras fontes de energia, devido principalmente à utilização de metais nobres e utilização do gás hidrogênio como combustível, que possui elevados custos para ser produzido, transportado e armazenado, além dos obstáculos colocados pelas empresas geradoras de energia elétrica por meio de combustíveis fósseis. Mas, várias companhias identificaram que este tipo de tecnologia tinha elevado potencial e começaram a realizar investimentos que fizeram com que o custo de produção da energia por meio de células a combustível se tornasse competitiva no mercado em relação às demais fontes de energia elétrica convencionais. Atualmente as células a combustível veiculares conseguiram alcançar um custo de \$40,00/kW, com 65% de eficiência e 5.000 horas de durabilidade (DOE, 2018). Já as células a combustível de geração de energia elétrica estacionária em sistemas de até 5kW,

alcançaram uma eficiência de 45% e 60.000 horas de durabilidade com um custo de \$800,00/kW. As células para geração de energia elétrica estacionária em grande escala, em plantas com valores entre 100kW e 3MW, alcançaram 50% de eficiência, 80.000 horas de durabilidade e um custo de \$1.500,00/kW (DOE, 2018).

Para resolver o problema da dependência do gás hidrogênio, algumas células utilizam dispositivos que convertem diferentes combustíveis em hidrogênio, chamado de reformadores. Isso somente foi possível devido ao avanço da tecnologia. Dessa forma, as células podem ser alimentadas por outros combustíveis como gás natural, biogás e metanol.

Das seis células citadas anteriormente, as que mais têm se destacado e já se encontram disponíveis no mercado são: célula a combustível de membrana trocadora de prótons usada principalmente em veículos e em residências; a célula a combustível de carbonato fundido para geração de energia elétrica estacionária com produções de megawatts a gigawatts; e as células a combustível a óxido sólido que são utilizadas para geração de energia elétrica estacionária em torno de quilowatts a megawatts (GUAITOLINI e FARDIN, 2018).

O desenvolvimento das células a combustível trouxe a necessidade do surgimento de modelagens para prever o seu comportamento de operação. Isso é importante porque permite o estudo de diferentes cenários de operação, sem a necessidade de comprometer o funcionamento da célula. Existem *softwares* que permitem a realização do estudo do comportamento termodinâmico da célula. Entretanto, estes *softwares* não permitem a integração com sistemas elétricos de potência, existindo então uma lacuna entre a previsão do comportamento elétrico da célula conectada a uma carga, estando isolada ou não, em função do comportamento interno termodinâmico da célula a combustível.

1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de uma modelagem elétrica e termodinâmica de uma célula a combustível a óxido sólido tubular no *software* PSCAD para funcionamento em regime.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos serão detalhados a seguir.

1. Desenvolver uma modelagem que permita a inserção de diversos parâmetros de entrada como: temperatura, vazão, pressão e composição do gás natural; temperatura, vazão, pressão e composição do ar atmosférico, o que fornecerá como informações de saída: tensão, corrente, potência gerada pela célula, além de informações de temperatura, pressão e vazão dos gases nos diversos pontos importantes da célula como trocador de calor, reformador, ânodo, cátodo e combustor.
2. O modelo permitirá que seja possível determinar quais são os valores de vazão e pressão dos gases inseridos para se obter o ponto de operação de máxima eficiência.
3. O modelo permitirá o monitoramento da temperatura de operação de cada ponto da célula durante as análises de desempenho realizadas.
4. O modelo também permitirá a análise do comportamento da célula ao estar acoplada a uma carga elétrica que venha a variar no tempo.

1.2 APRESENTAÇÃO DO TEXTO

Este texto será dividido em sete capítulos que serão descritos a seguir.

O Capítulo 1 trata da introdução trazendo a definição, um sucinto histórico das células a combustível e também informações sobre as células que mais se desenvolveram nos últimos anos. Nele também constam o objetivo do trabalho e a divisão do texto.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão de literatura sobre os princípios termodinâmicos e elétricos que regem o funcionamento das células a combustível. São apresentados também os seis tipos de células a combustível e suas principais características. Apresenta também as modelagens de células a combustível a óxido sólido tubular em *softwares* termodinâmicos e elétricos encontrados durante este trabalho.

O Capítulo 3 apresenta o desenvolvimento da modelagem para simulação de células a combustível a óxido sólido tubulares no *software* PSCAD, demonstrando todo o equacionamento termodinâmico e elétrico necessário para a modelagem.

No Capítulo 4 é mostrado a comparação do comportamento do modelo desenvolvido no *software* PSCAD com uma célula a combustível a óxido sólido modelada no *software* Aspen Plus.

No Capítulo 5 é feita a validação do modelo proposto neste trabalho. Foram utilizados trabalhos publicados na literatura para a validação.

O Capítulo 6 apresenta diversos estudos que podem ser realizados, por meio da modelagem criada, para obtenção de maior potência gerada pela célula, com uma mesma vazão de combustível, permitindo uma melhor utilização do combustível sem comprometer seu funcionamento. E também o comportamento da célula quando ocorre variação de carga.

O Capítulo 7 discorre sobre as conclusões do trabalho e também as sugestões para trabalhos futuros.

No Apêndice A são apresentados os trabalhos científicos desenvolvidos durante o doutorado.

No Apêndice B é apresentada a modelagem desenvolvida no PSCAD.

1.3 CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO

Como contribuições deste trabalho, pode ser destacado que com o modelo desenvolvido é possível as condições de operações ótimas a partir das condições locais de onde a SOFC será instalada.

Com este modelo também é possível analisar o comportamento interno da SOFC quando ela estiver conectada a uma carga que venha a variar no tempo.

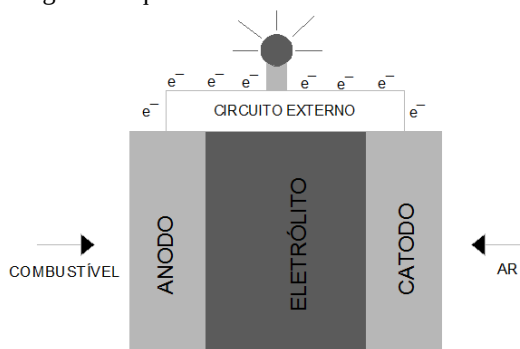
2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Neste Capítulo serão descritos o princípio de funcionamento das células a combustíveis, os seis tipos de células a combustíveis e suas principais características de operação. Neste capítulo também serão apresentadas as modelagens sobre SOFC tubular encontradas durante a revisão bibliográfica deste trabalho.

Células a combustíveis são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química diretamente em energia elétrica (HIRCHENHOFER e colaboradores, 2002). Para que as células a combustível funcionem, é necessário fornecer um combustível, normalmente o hidrogênio, e também fornecer oxigênio, que na maioria das vezes, é obtido a partir do ar atmosférico.

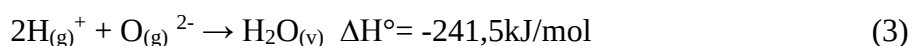
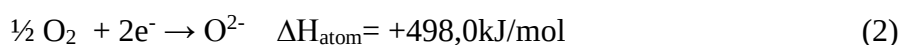
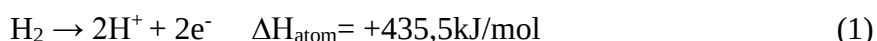
As células a combustível possuem quatro partes constituintes que são: dois eletrodos (um ânodo e um cátodo), um eletrólito e um circuito externo, conforme apresentado na Figura 1.

Fig. 1 – Esquema de uma célula a combustível



Fonte: Autora

O ânodo possui a função de promover a oxidação¹ do hidrogênio, Equação 1, e este processo gera íons H^+ e elétrons. Os elétrons chegam ao cátodo, por meio do circuito externo, que possui a função de conduzi-los. Os elétrons são recebidos no cátodo pelo oxigênio e sofrem redução², Equação 2, formando O^{2-} . Este reage com os íons H^+ que passam através da membrana condutora de prótons formando água, Equação 3. É possível também que o íon O^{2-} atravesse a membrana para reagir com os íons H^+ formados no ânodo para produzir H_2O . O eletrólito possui a função de permitir que apenas os íons passem através dele, impedindo o curto-circuito devido a condução de elétrons (MEKHILEF e colaboradores, 2012).



¹ Oxidar significa perder elétrons (BARBOSA, 2009)

² Reduzir significa ganhar elétrons (BARBOSA, 2009)

2.1 PRINCIPIOS TERMODINÂMICOS E ELETROQUÍMICOS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

É importante entender as operações químicas e termodinâmicas, para poder prever como as condições de operação afetam o desempenho das células a combustível. As variáveis que afetam o desempenho são pressão, temperatura de funcionamento, vazão e também a constituição dos gases que serão inseridos nas células a combustível.

Para que sejam obtidos os valores de tensão, corrente, potência e eficiência das células a combustível, são necessárias informações termodinâmicas que advêm das reações internas. A seguir serão descritos os equacionamentos para obter cada parâmetro elétrico das células a combustível.

2.1.1 Cálculo da tensão fornecida pelas células a combustível

A energia livre de Gibbs informa o trabalho máximo que uma célula a combustível pode fornecer quando não existem perdas no dispositivo (BRETT e BRETT, 1993). Ela depende da quantidade de mols de elétrons trocados (n), da constante de Faraday ($F=96.485$ Coulomb/mol de elétron) e do potencial reversível da célula (E_{rev}), conforme apresentado na Equação 4:

$$\Delta G = - n F E_{rev} \quad (4)$$

Entretanto, quando uma reação ocorre fora das concentrações padrão (1mol/L) a energia livre de Gibbs também pode ser expressa pela Equação de Nernst, conforme apresentado na Equação 5 (BRETT e BRETT, 1993):

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \log \frac{\pi_{\text{produtos}}}{\pi_{\text{reagentes}}} \quad (5)$$

Onde: ΔG^0 é a energia livre de Gibbs nas condições padrão, R é a constante universal dos gases (8,31J/k.mol), T é a temperatura (K) e Π_{produtos} e $\Pi_{\text{reagentes}}$ (kmol/L) significam atividades dos produtos e atividades dos reagentes, respectivamente.

Rearranjando as Equações 4 e 5, pode-se obter a tensão reversível da célula³, considerando que os gases são ideais, conforme apresentado na Equação 6:

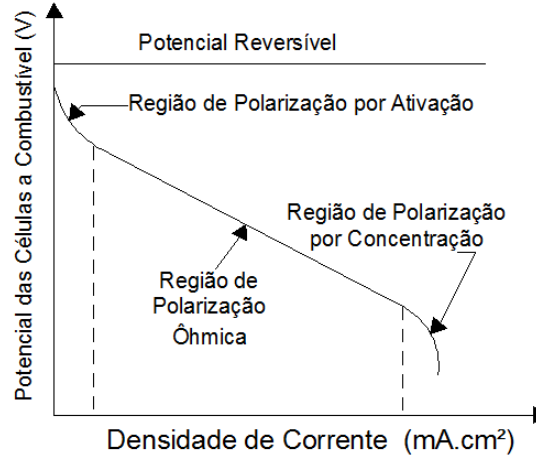
$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(p_{H_2}) \cdot (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{H_2O})} \quad (6)$$

Onde p (bar) significa pressão parcial, que é obtida pela divisão do quociente entre pressão de operação e porcentagem molar da espécie pela pressão de referência (BRETT e BRETT, 1993) e E^0 (V) significa potencial das células nas condições padrão.

³ Tensão reversível é a tensão gerada pela célula quando ela não está conectada a nenhuma carga (AZMY, 2005).

O valor de potencial reversível (E_{rev}), só existe quando a célula a combustível se encontra em circuito aberto. Quando uma carga é conectada, aparecem três tipos de perdas: polarização por ativação, polarização ôhmica e polarização por concentração. A Figura 2 demonstra o potencial teórico da célula, que diminui o seu valor, à medida que a carga é aumentada, devido às perdas, sendo demonstrado por uma curva de tensão *versus* densidade de corrente.

Fig. 2 – Curva de potencial teórico *versus* densidade de corrente para células a combustível



Fonte: Autora

Polarização por ativação é uma perda que acontece nos eletrodos. À medida que as reações vão acontecendo, ocorre o aparecimento de íons na superfície dos eletrodos, que vão criando uma barreira que dificulta a transferência de elétrons. As Equações 7 e 8 descrevem a resistência que surge no ânodo e cátodo, respectivamente, devido ao aparecimento dos íons (COSTAMAGNA e colaboradores, 2001):

$$\frac{1}{at_{i_{ano}}} = D_{ano} \frac{2F}{RT} \left(\frac{p_{H_2}}{p_{ref}} \right)^{m_{ano}} e^{-\left(\frac{E_{ano}}{RT} \right)} \quad (7)$$

$$\frac{1}{at_{i_{cato}}} = D_{cato} \frac{4F}{RT} \left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}} \right)^{m_{cato}} e^{-\left(\frac{E_{cato}}{RT} \right)} \quad (8)$$

Onde: $at_{i_{ano}}$ e $at_{i_{cato}}$ (Ω) são as resistências no ânodo e cátodo, respectivamente, devido à dificuldade de transferência dos íons; D_{ano} e D_{cato} são o fator pré exponencial no ânodo e cátodo, respectivamente, p_{ref} é a pressão adotada como referência, m_{ano} e m_{cato} são coeficientes, E_{ano} e E_{cato} são a energia de ativação no ânodo e cátodo respectivamente.

Para calcular a polarização por ativação (η_{ati}), utiliza-se a Equação 9:

$$\eta_{ati} = I_{cel} (at_{i_{ano}} + at_{i_{cato}}) \quad (9)$$

Onde I_{cel} é a corrente gerada pela célula a combustível.

A polarização ôhmica acontece devido à resistência ao fluxo de íons e fluxo de elétrons que acontecem na célula a combustível durante seu funcionamento. Os principais locais nos quais

ocorrem a perda ôhmica são: ânodo, eletrólito e cátodo. As suas resistências são descritas pelas Equações 10 a 12, respectivamente (COSTAMAGNA e colaboradores, 2001):

$$\text{Ohm}_{\text{ano}} = A_{\text{ano}} \exp \left(-\frac{B_{\text{ano}}}{T} \right) \quad (10)$$

$$\text{Ohm}_{\text{ele}} = A_{\text{ele}} \exp \left(-\frac{B_{\text{ele}}}{T} \right) \quad (11)$$

$$\text{Ohm}_{\text{cato}} = A_{\text{cato}} \exp \left(-\frac{B_{\text{cato}}}{T} \right) \quad (12)$$

Onde: Ohm_{ano} , Ohm_{ele} e Ohm_{cato} são as resistências no ânodo, eletrólito e cátodo (Ω); A_{ano} e B_{ano} , A_{ele} e B_{ele} , A_{cato} e B_{cato} são coeficientes que constituem a resistência do ânodo, eletrólito e cátodo respectivamente.

A polarização ôhmica (η_{ohm}) pode ser calculada segundo a Equação 13:

$$\eta_{\text{ohm}} = I_{\text{cel}} (\text{Ohm}_{\text{ano}} + \text{Ohm}_{\text{ele}} + \text{Ohm}_{\text{cato}}) \quad (13)$$

A polarização por concentração está relacionada com o transporte de massa, ou seja, à transferência dos íons da solução para o eletrodo. Inicialmente, nos eletrodos há uma alta concentração dos reagentes e uma baixa densidade de corrente logo, a perda devido ao transporte por massa é insignificante. Entretanto, durante as reações ocorre um aumento na densidade de corrente e ocorre uma dificuldade na chegada dos íons à superfície do eletrodo (VETTER, 1967). O transporte de massa é descrito pela primeira lei de Fick, conforme demonstrado na Equação 14:

$$J = n F D_i \frac{\partial C}{\partial x} \quad (14)$$

Onde: D_i (cm^2/s) é o coeficiente de difusão e $\frac{\partial C}{\partial x}$ é a variação da concentração em função da distância do íon ao eletrodo.

Como a polarização por concentração é devido à diferença de concentração no eletrodo, existem então duas situações: C_0^∞ que é a concentração da espécie ativa inicial, ou seja, longe do eletrodo e C_0^{Sup} que é a concentração da espécie ativa na superfície do eletrodo. A Equação de Nernst para a espécie ativa na superfície do eletrodo é dada pela Equação 15:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0^{\text{Sup}} \quad (15)$$

E a Equação de Nernst para a espécie ativa distante do eletrodo é apresentada na Equação 16:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0^\infty \quad (16)$$

O cálculo da polarização por concentração então é obtido pela diferença entre os potenciais definidos nas Equações 15 e 16 e apresentado na Equação 17:

$$\eta_{\text{conc}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0^{\text{Sup}} - E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0^{\infty} \quad (17)$$

Rearranjando a Equação 17 obtém-se a Equação 18:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0^{\text{Sup}}}{C_0^{\infty}} \quad (18)$$

A variação da concentração de uma espécie em função da distância é definida pela Equação 19:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_0^{\infty} - C_0^{\text{Sup}}}{\delta} \quad (19)$$

Onde: δ (cm) é a espessura da camada de difusão⁴.

Substituindo a Equação 14 na Equação 19, tem-se que a densidade de corrente é dada pela Equação 20:

$$J = n F D \frac{C_0^{\infty} - C_0^{\text{Sup}}}{\delta} \quad (20)$$

Mas, quando todo reagente for consumido no eletrodo, C_0^{Sup} é igual a zero, e a corrente obtida passa a ser chamada de corrente limite, sendo esta definida pela Equação 21:

$$i_{\text{lim}} = n F D \frac{C_0^{\infty}}{\delta} \quad (21)$$

Substituindo a Equação 20 na Equação 21, obtém-se a relação da concentração da espécie ativa na superfície do eletrodo e da concentração da espécie ativa inicial, definida pela Equação 22:

$$\frac{C_0^{\text{Sup}}}{C_0^{\infty}} = 1 - \frac{J}{i_{\text{lim}}} \quad (22)$$

Substituindo a Equação 22 na Equação 18, demonstra-se que a polarização por concentração (η_{conc}) pode ser definida pela Equação 23:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{J}{i_{\text{lim}}} \right) \quad (23)$$

A tensão da CaC (V_{cel}) pode ser representada pela Equação 24 onde as parcelas de polarização são subtraídas da tensão reversível gerada pela célula a combustível:

⁴ Camada de difusão é a região próxima ao eletrodo onde a concentração dos íons é diferente da concentração da solução (PAULA, 2010).

$$V_{cel} = E_{rev} - \eta_{ati} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (24)$$

2.1.2 Cálculo da corrente fornecida pelas células a combustível

A corrente gerada por uma célula a combustível, I_{cel} (A), é obtida em função do número de elétrons transferidos, da constante de Faraday, e da quantidade de combustível consumido, conforme apresentado na Equação 25:

$$I_{cel} = n F \dot{m}_{H_2} U_f \quad (25)$$

Onde: n é o número de mols de elétrons transferidos na Equação 1, $\dot{m}_{H_2}$ (kg/s) é a vazão de hidrogênio e U_f é a porcentagem da vazão de hidrogênio que reage.

2.1.3 Cálculo da potência fornecida pelas células a combustível

Outra variável importante para ser determinada é a potência entregue pela célula (P_{cel}) a combustível é obtida por meio do produto da tensão gerada pela célula e da corrente gerada, conforme Equação 26:

$$P_{cel} = V_{cel} \times I_{cel} \quad (26)$$

2.1.4 Cálculo da eficiência das células a combustível

A eficiência de uma célula a combustível (η_{cel}) é calculada como o quociente da potência gerada pelo combustível consumido e o PCI (HIRCHENHOFER, 2002):

$$\eta_{cel} = \frac{P_{cel}}{PCI \dot{m}_{H_2} U_f} \quad (27)$$

Onde PCI é o Poder Calorífico Inferior do Gás.

2.2 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Atualmente existem seis tipos de células a combustível. O que as diferenciam, normalmente, é o tipo de eletrólito que possuem. É o eletrólito quem confere as características particulares de cada uma, como a temperatura de funcionamento, o tipo de combustível fornecido e o catalisador⁵ necessário para que as reações aconteçam. A seguir serão descritos cada um dos seis tipos de células a combustível e suas características.

⁵ Catalisador é uma substância química que participa das reações aumentando a velocidade, mas ele não é consumido durante as reações (Lenzi e Bortotti, 2012).

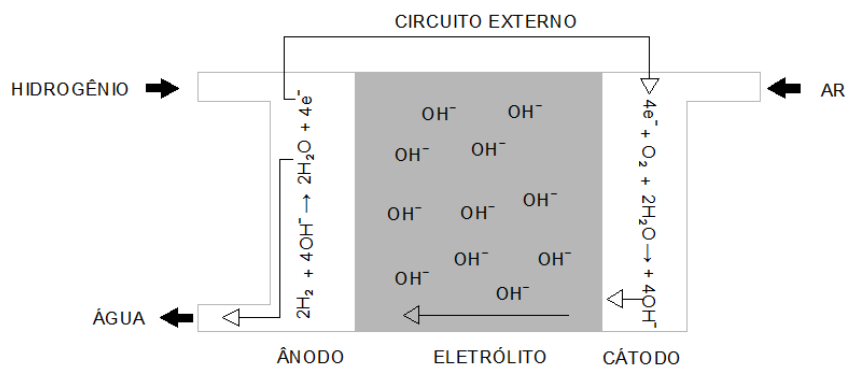
2.2.1 Célula a combustível alcalina

As células alcalinas possuem como eletrólito uma solução aquosa de hidróxido de potássio. Normalmente esta solução possui uma concentração em torno de 30%. É necessário que no ânodo seja inserido o gás hidrogênio e no cátodo o gás oxigênio. Apesar da reação global ainda ser uma reação de oxirredução⁶ entre hidrogênio e oxigênio, as equações parciais que representam as reações no ânodo, Equação 28 e no cátodo, Equação 29, possuem uma pequena diferença em relação às demais células a combustível, conforme mostrado nas equações a seguir (MC LEAN e colaboradores, 2002):



O esquema de funcionamento da célula a combustível alcalina é apresentado na Figura 3.

Fig. 3 – Célula a combustível alcalina



Fonte: Autora

Outra característica importante, é que este tipo de eletrólito contribui para a formação de carbonatos ((CO₃)²⁻), conforme apresentado na Equação 30.



Os carbonatos formam precipitados⁷ que, com o tempo, impedem o funcionamento da célula de funcionar, fazendo com que seja necessário remover o dióxido de carbono presente no ar atmosférico que será inserido na célula alcalina para evitar a formação de carbonatos. A remoção do dióxido de carbono é realizada por meio de uma membrana de separação (MC LEAN e colaboradores, 2002) (LOPES, 2010).

⁶ Oxirredução é uma reação química que envolve uma transferência de elétrons, entre uma espécie oxidante e uma redutora (CHANG, 2010).

⁷ Precipitados são sólidos que se formam em algumas reações químicas (CHANG, 2010).

A primeira célula a combustível alcalina surgiu com Thomas Francis Bacon, e sofreu vários aprimoramentos na constituição dos seus eletrodos e, como consequência, também teve diferentes temperaturas de funcionamento (LARMINIE e DICKS, 2003). Atualmente, este tipo de célula a combustível, opera com temperaturas de funcionamento entre 20°C e 90°C, sendo classificadas como células de baixas temperaturas. Este tipo de célula a combustível pode alcançar durante seu funcionamento uma eficiência entre 60% a 70% (MEKHILEF e colaboradores, 2012), (GÜLZOW, 1996), (KIRUBARARAN, 2009).

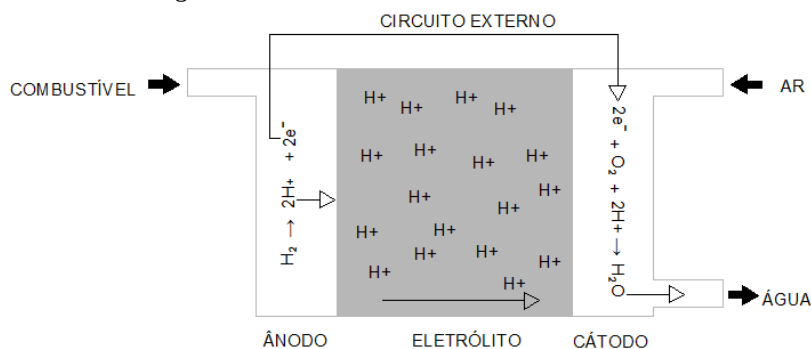
2.2.2 Célula a combustível de ácido fosfórico

As células a combustível de ácido fosfórico estão entre as tecnologias de células a combustível mais promissoras. Isso acontece porque estas células possuem várias características que as tornam interessantes como: alta durabilidade, média temperatura de operação, além do eletrólito ser de baixo custo, quando comparado as demais células. Entretanto, uma grande desvantagem é que, apesar dos avanços nas últimas décadas, esta célula ainda possui uma baixa densidade de potência e seu eletrólito é um ácido líquido (YANG e colaboradores, 2016).

O ânodo é feito de um material formado por platina grafite suportada no carbono. No ânodo, o gás hidrogênio, com a ajuda do catalisador de platina, libera elétrons e íons H^+ , conforme Equação 1 (SHARAF e ORHAN, 2014), (SAMMES, BOVE e STAHL, 2004).

O material que compõe o cátodo é a platina suportada no carbono. No cátodo, os elétrons provenientes do ânodo, que chegam através de um circuito externo, reagem com as moléculas de oxigênio provenientes do ar atmosférico, formando o íon de oxigênio, conforme Equação 2. É também no cátodo, que os íons H^+ , provenientes do ânodo, que chegam através do eletrólito reagem com os íons de oxigênio, formando água, Figura 4 (SHARAF e ORHAN, 2014), (SAMMES, BOVE e STAHL, 2004).

Fig. 4 – Célula a combustível de ácido fosfórico



Fonte: Autora

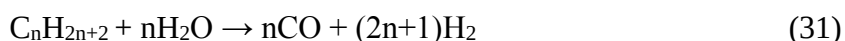
A temperatura de funcionamento das células a combustível de ácido fosfórico está entre 200°C e 220°C. Estas temperaturas, apesar de serem consideradas de valor médio, ou seja, apesar da água produzida ser eliminada na forma de vapor, são baixas para que este vapor possa ser utilizado nas máquinas térmicas para geração de mais energia elétrica, o que aumentaria a eficiência do sistema (CHEN e colaboradores, 2015).

A eficiência elétrica deste tipo de célula está em torno de 40%, porém em ciclos combinados de calor e potência, a eficiência do sistema pode alcançar 85%. Esta célula também tolera envenenamento por monóxido de carbono, quando a concentração for abaixo de 1%, apesar de possuir temperatura de funcionamento média (MEKHILEF e colaboradores, 2012), (FARRET e SIMÕES, 2006).

2.2.3 Célula a combustível de carbonato fundido

Célula a combustível de carbonato fundido, é um tipo de célula que trabalha a altas temperaturas e isso a torna muito importante no cenário energético por duas razões principais: uma delas é que esta célula pode ser alimentada por gás natural, não sendo necessário ter gás hidrogênio puro disponível. Outra razão da importância de possuir alta temperatura, é que os gases de exaustão, sendo um deles o vapor d'água, também se encontram em altas temperaturas, podendo ser destinado a diversos fins, como será descrito a seguir, aumentando a eficiência total do sistema.

A faixa de temperatura de funcionamento deste tipo de célula está entre 600°C e 700°C, permitindo a alimentação por gás natural, que dentro da célula sofre uma reação química chamada de reforma a vapor. A reforma é a reação do vapor d'água com o gás natural, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono, conforme demonstrado na Equação 31 (LUKAS e colaboradores, 1999):



As moléculas de monóxido de carbono reagem com o vapor d'água, chamada de reação de *shift*, produzindo hidrogênio e dióxido de carbono, conforme Equação 32 (LUKAS e colaboradores, 1999):



O ânodo desta célula, é formado por uma liga de níquel e cromo. O cromo tem a função de tentar evitar a formação de partículas que podem entupir os poros do ânodo (BLOMEN e MUGERWA, 1993). No ânodo, ocorre a reação entre o hidrogênio e o íon carbonato formando

água, gás carbônico e dois elétrons, conforme Equação 33 e Figura 5 (SANCHEZ e colaboradores, 2014):

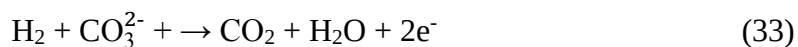
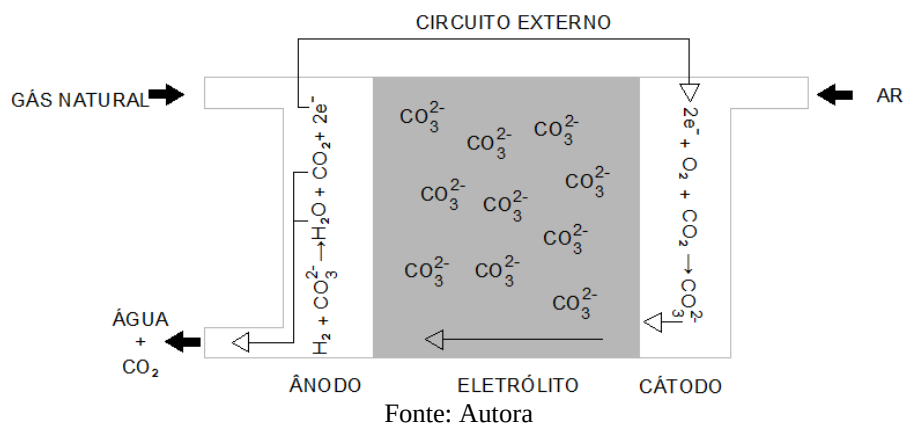


Fig. 5 – Célula a combustível de carbonato fundido



O cátodo desta célula é composto por óxido de níquel, sendo que ele é bem mais fino que o ânodo, o que diminui sua resistência e facilita a chegada dos elétrons, aumentando a eficiência do processo (BLOMEN e MUGERWA, 1993). No cátodo acontece a reação entre o oxigênio vindo do ar atmosférico, com os elétrons provenientes do ânodo, que chegam por meio de um circuito externo que liga os eletrodos, e o gás carbônico, que pode vir do próprio ânodo, do ar atmosférico ou de outra fonte. O produto desta reação é o íon carbonato, CO_3^{2-} , que passará através do eletrólito até alcançar o ânodo, conforme Equação 34 (SANCHEZ e colaboradores, 2014):



Devido ao fato das células a combustível de carbonato fundido operarem a altas temperaturas, suas aplicações são ligadas à geração de energia estacionária de grande escala, em torno de 3MW a 60MW. Elas são indicadas para geração de energia distribuída e principalmente para geração de energia para indústrias (WILLIANS e MARU, 2006), (DODDS e HAWKES, 2014).

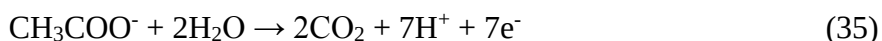
Esta célula pode alcançar eficiência em torno de 60%, mas quando o calor gerado é utilizado em cogeração, a eficiência deste sistema pode alcançar 85% (JURADO, 2002). O calor pode ser destinado, por exemplo, a processos industriais e outros processos que necessitem de água aquecida. O vapor também pode ser destinado a turbinas a vapor, que utilizam esse vapor d'água aquecido para geração de energia elétrica, aumentando substancialmente a eficiência do sistema (GARCHE e colaboradores, 2009).

2.2.4 Célula a combustível microbiana

A célula a combustível microbiana, é um dispositivo que transforma energia bioquímica em energia elétrica por meio de uma reação catalítica⁸ realizada por microrganismos. Estes podem ser bactérias ou leveduras (SHARMA e KUNDU, 2010).

As células microbianas são parecidas com as demais células a combustível, pois possuem ânodo e cátodo que são conectados por um circuito externo que possui como função o transporte dos elétrons gerados. As perdas apresentadas anteriormente, polarização por ativação, polarização ôhmica e polarização por concentração também acontecem nesse tipo de célula (OLIVEIRA e colaboradores, 2013).

As reações que ocorrem internamente neste tipo de célula a combustível são um pouco diferentes das demais, pois o combustível não é o gás hidrogênio e sim um composto orgânico, que ao reagir com a água liberará elétrons e o próton H^+ , conforme Equação 35. No cátodo as reações que acontecem são semelhantes às das outras células a combustível, como apresentado na Equação 36:



Fisicamente, este tipo de célula pode ter duas configurações diferentes, podendo ser composta por uma única câmara, Figura 6, ou por duas, Figura 7. Na configuração com duas câmaras, tanto o ânodo, quanto o cátodo, são imersos em um líquido e estes são conectados por uma membrana trocadora de íons ou por uma ponte salina. Quando a célula tem a configuração composta por uma única câmara, apenas o ânodo fica imerso no líquido e o cátodo fica exposto ao meio ambiente e ambos são fisicamente separados por uma membrana. Nas duas configurações, o próton H^+ , sempre migra para o cátodo, local onde é formada a molécula de água (BUTTI e colaboradores, 2016).

⁸ Reação catalítica é uma reação que possui sua velocidade de reação aumentada devido a adição de um catalisador que utiliza um caminho alternativo, cuja reação é diferente da anterior e possui a energia de ativação menor (CHANG,2010).

Fig. 6 – Célula a combustível microbiana de uma câmara

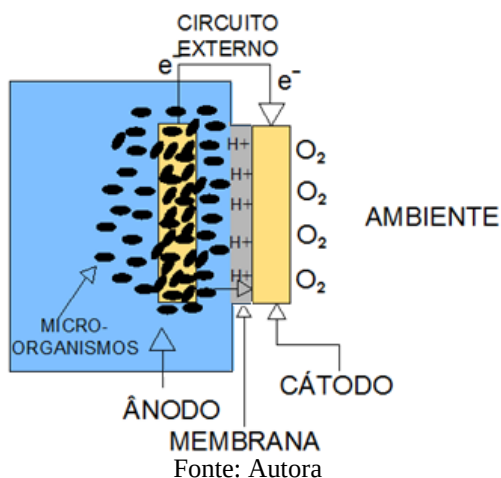
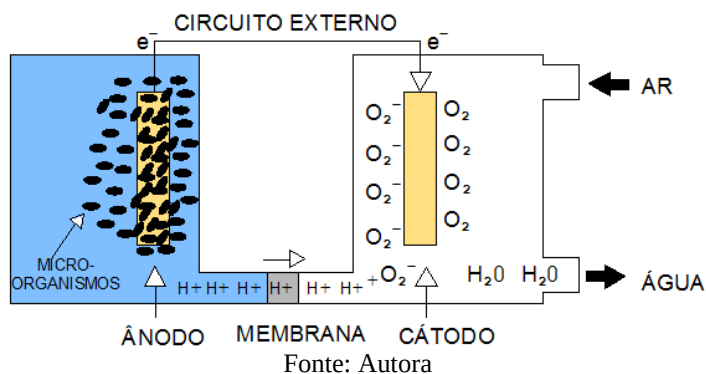


Fig. 7 – Célula a combustível microbiana de duas câmaras



Este tipo de célula ainda é experimental, existindo somente em laboratório.

A temperatura de funcionamento desta célula vai depender da tolerância do microrganismo utilizado no ânodo, existindo uma faixa ótima de operação. Esta temperatura de funcionamento interfere nas conexões, na energia de ativação e na condutividade da solução. Além disso, é importante relatar que o aumento da temperatura leva à diminuição da resistência ôhmica, conforme apresentado nas Equações 10, 11 e 12, e ao aumento da densidade de potência devido ao aumento do metabolismo das bactérias e da permeabilidade da membrana (SHARMA e KUNDU, 2010).

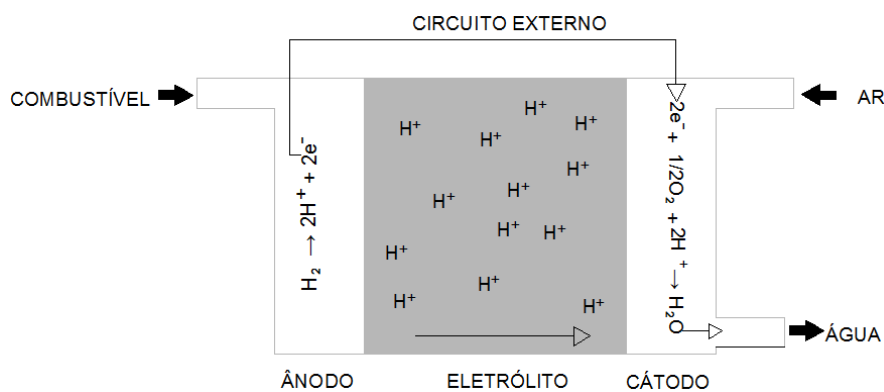
2.2.5 Célula a combustível de membrana de troca de prótons

A célula a combustível de membrana de troca de prótons é uma das células a combustível mais pesquisadas atualmente. Isso se deve ao fato de terem diversas aplicações, como também alta densidade de potência, em torno de $1\text{W}/\text{cm}^2$ e partida rápida.

A temperatura de operação das células a combustível de membrana de troca de prótons encontra-se na faixa de 40°C a 80°C, sendo considerada de baixa temperatura de operação. Esta baixa temperatura não facilita que as reações internas aconteçam, então é necessário o uso de catalisador nobre, normalmente a platina. A eficiência está entre 45% e 60% (PEIGHAMBARDOUST e colaboradores, 2010), (VAISHAMPAYAN e colaboradores, 2014).

O funcionamento desta célula é realizado pela oxidação do hidrogênio no ânodo, Equação 1, que libera elétrons os quais, por meio de um circuito externo, alcançam o cátodo. No cátodo, os elétrons se combinam com o gás oxigênio, Equação 2, e logo em seguida reagem com o íon H^+ , que chega através do eletrólito, formando água, Equação 3. O funcionamento desta célula é apresentado na Figura 8 (VAISHAMPAYAN e colaboradores, 2014).

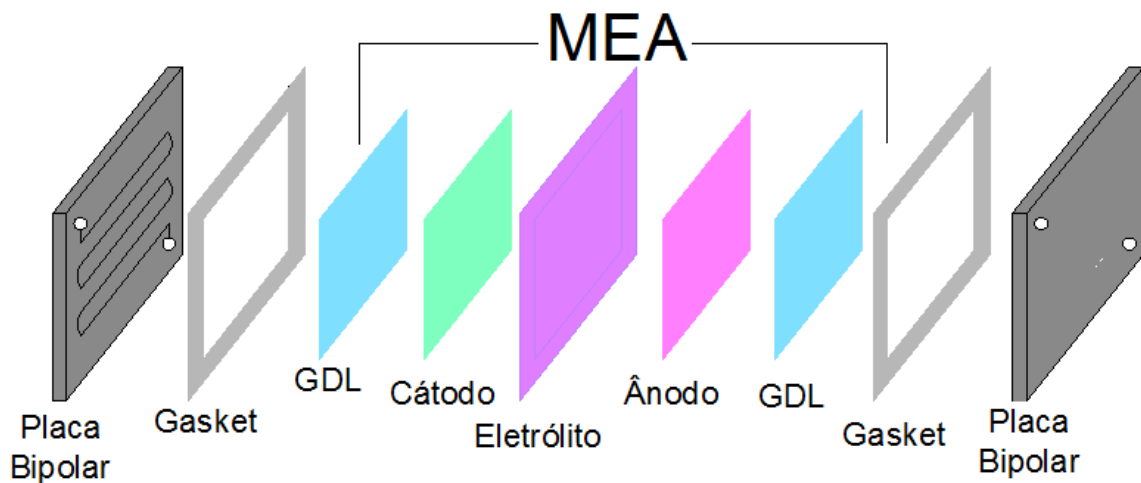
Fig. 8 – Célula a combustível de membrana de troca de prótons



Fonte: Autora

Esta célula é constituída basicamente por três partes: duas placas bipolares, dois *gasket* e um conjunto membrana-eletródo (MEA). Os *gasket* são uma espécie de borracha siliconada usada para prevenir o vazamento dos gases e também para isolar o coletor de corrente, que faz a transferência da corrente entre ânodo e cátodo, das placas bipolares. O conjunto membrana-eletródo é composto por: dois eletrodos, cátodo e ânodo, o eletrólito e duas camadas de difusão de gases (GDL), apresentados na Figura 9.

Fig. 9 – Constituição da célula a combustível de membrana de troca de prótons



Fonte: Autora

A membrana trocadora de prótons possui, nesta célula, diversas funções como separar os gases que irão reagir, conduzir o íon H^+ do ânodo até o cátodo e impedir que os elétrons passem através da MEA. Além disso, ela é constituída por polímeros, sendo necessário estar úmida para que funcione no melhor ponto de operação. Com temperaturas acima de $100^{\circ}C$ ocorre a evaporação da água, comprometendo o bom funcionamento, podendo levar a célula ao colapso (DÍAZ e colaboradores, 2014).

As GDL direcionam, tanto o hidrogênio como o oxigênio, para que eles alcancem a camada onde está o catalisador no ânodo e no cátodo, ocorrendo então as reações descritas nas Equação 1 e Equação 2, respectivamente (DÍAZ e colaboradores, 2014).

As placas bipolares, primeiramente servem para dar apoio entre duas células adjacentes, além de levarem o hidrogênio e oxigênio até o ânodo e o cátodo, respectivamente. Também permitem que o suprimento externo de água alcance a membrana e a mantenha úmida para o bom funcionamento da célula. Além disso, as células podem possuir placas de refrigeração que servem para gerenciar a temperatura de operação (MEHTA e COOPER, 2003).

A célula a combustível de membrana trocadora de prótons tem um grave problema quando exposta ao monóxido de carbono. O monóxido de carbono ao alcançar o catalisador de platina, pode reagir com ele diminuindo a sua superfície ativa e dificultando a oxidação do hidrogênio (CHENG e colaboradores, 2007).

Existe um outro tipo de célula a combustível de membrana trocadora de prótons chamada de célula a combustível de membrana de trocadora de prótons de altas temperaturas. A diferença entre os dois tipos é a composição da membrana de trocadora de prótons, a constituição do

ânodo e do cátodo. Na célula de alta temperatura, a membrana é constituída por polibenzimidazol (PBI) dopada com ácido fosfórico, que é o condutor dos íons H^+ , fazendo com que a temperatura de operação desta célula fique em torno de 200°C. Esta característica, traz benefícios para a célula como: uma melhor tolerância ao monóxido de carbono, aproveitamento do calor produzido em ciclos combinados de calor e potência e a possível utilização do gás natural para geração de hidrogênio por meio da reforma do combustível. (SHARAF e ORHAN, 2014), (ROSLI e colaboradores, 2016).

Alguns autores consideram a célula a combustível de metanol direto como um subtipo das células a combustível de membrana trocadora de prótons, por possuírem a mesma constituição física. No entanto, elas possuem uma característica que as diferenciam das demais células estudadas até hoje. Ela pode ser alimentada diretamente com metanol, que é um álcool, de estado físico líquido à temperatura ambiente, tornando fácil seu transporte e armazenamento. Esta é uma célula na qual em seu ânodo não é o hidrogênio que é oxidado e sim o metanol, daí o seu nome: metanol direto (LIU e colaboradores, 2006).

A temperatura de funcionamento das células a combustível de metanol direto varia entre a temperatura ambiente até 200°C. Possui uma eficiência elétrica em torno de 40%, mas em ciclos combinados de calor e potência, o rendimento pode chegar até 80%. Além disso, elas possuem uma alta densidade de corrente elétrica gerada, quando comparada às demais células a combustível (MEKHILEF e colaboradores, 2012), (ANTONUCCI e colaboradores, 1999).

2.2.6 Célula a combustível a óxido sólido

As células a combustível a óxido sólido (SOFC), são dispositivos eficientes na conversão da energia química dos combustíveis em energia elétrica. Além disso, apresentam diversas vantagens para o cenário de geração distribuída, quando comparadas a motores a gasolina, microturbinas ou até mesmo a geradores a diesel: são mais eficientes, possuem menor emissão de gases poluentes como CO_2 , NO_x e SO_x e não geram barulho durante o seu funcionamento. Uma outra vantagem é que sua alta temperatura de operação, permite ser alimentada diretamente com gás natural, o que a torna independente de fornecimento de hidrogênio. Permite também operar em ciclos combinados de calor e potência, podendo operar associada à microturbinas e aumentar a quantidade de energia elétrica entregue para uma mesma quantidade de combustível fornecido (FLORIO e VARELA, 2007).

Entretanto, células a combustível que são alimentadas com gás natural, possuem duas dificuldades. No gás natural é adicionado sulfeto de hidrogênio, que possui um odor forte e

serve para detectar possíveis vazamentos, mas, se o sulfeto de hidrogênio entrar em contato com o ânodo, provoca um envenenamento que diminui a performance da célula e afeta sua durabilidade. Outro problema com a utilização do gás natural é que se não houver a formação de CO ou CO₂ mas houver a formação de C, que é sólido, ocorrerá o entupimento do ânodo inviabilizando o funcionamento da célula. Além disso, esta célula ainda possui um alto custo de produção (MAHATO e colaboradores, 2015).

2.2.6.1 Reforma do combustível

Esta célula é alimentada por gás natural que possui quatro componentes principais: metano, etano, propano e butano. A célula precisa de hidrogênio para seu funcionamento, sendo então necessário que os componentes do gás natural realizem reforma para produzirem hidrogênio. A reforma do gás natural pode ser realizada de quatro maneiras: reforma a vapor, oxidação parcial catalítica, reforma autotérmica e reforma a seco.

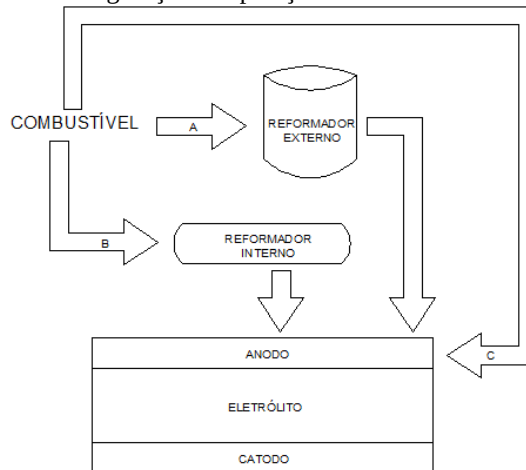
2.2.6.1.1 Posicionamento do reformador de combustível na SOFC

Existem três configurações diferentes de posicionamento entre o reformador e a SOFC, conforme mostrado na Figura 10. O reformador pode ser um reator externo à SOFC (configuração A), onde ocorre a reforma, processo que fornece o hidrogênio e monóxido de carbono à célula, e isto acontece sem a troca de calor entre a célula e o combustível. Na segunda possibilidade (configuração B), ocorre a inserção de um reformador na estrutura interna da célula, ao lado do ânodo, e isto é interessante, pois possibilita a troca térmica entre estes dois compartimentos, sendo que o calor fornecido pelo ânodo, além de ajudar na reforma, que é um processo endotérmico⁹, ajuda também a regular a temperatura da célula a combustível. Uma última configuração (configuração C) é aquela na qual o ânodo é produzido com a função simultânea de realizar a reforma do combustível, a reação de oxidação do hidrogênio e a produção de água (BOARO e ARICÒ, 2017).

A escolha da configuração ideal na produção da célula depende de vários fatores como: temperatura de operação, tipo de combustível utilizado e potência entregue pela célula (BOARO e ARICÒ, 2017).

⁹ Processo endotérmico é aquele que absorve calor para acontecer (CHANG, 2010).

Fig. 10 – Configurações de posição entre reformador e SOFC



Fonte: Autora

2.2.6.1.2 Tipos de reforma

Os quatro principais processos de reforma para geração de hidrogênio para as células a combustível serão descritos a seguir.

a. Reforma a vapor

A reforma a vapor, Equação 32, é um processo químico interessante para a célula a combustível porque fornece o hidrogênio necessário para o funcionamento da célula a combustível, sem a formação de carbono sólido. Este é um processo altamente endotérmico, o que é favorecido por altas temperaturas. Ocorre também a reação de *shift*, Equação 33, que é favorecida em temperaturas mais baixas, ocorrendo então em menor proporção (LORENZI, 2009). A conversão do metano é completa em temperaturas acima de 923K com uma relação de vapor/carbono de no mínimo 2 a pressão de 1 bar (BOARO e ARICÒ, 2017).

b. Oxidação Parcial Catalítica

Este tipo de reação é comumente utilizado quando o combustível fornecido é líquido e com uma alta viscosidade. A oxidação parcial, Equação 37, consiste na utilização do oxigênio para que o hidrocarboneto, C_nH_m , seja convertido em hidrogênio (SOUZA, 2009).



c. Reforma Autotérmica

A reforma autotérmica é uma mistura entre os dois processos citados anteriormente. Nela ocorre simultaneamente a reação do combustível com oxigênio e também com o vapor d'água. Este processo é vantajoso porque o calor necessário para a reação endotérmica, Equação 32, é

fornecido pela reação de oxidação, Equação 38, que acontece ao mesmo tempo (BOARO e ARICÒ, 2017).

d. Reforma a seco

É a maneira mais econômica, quando comparada com as anteriores, de se obter hidrogênio a partir do metano. Ela acontece com o dióxido de carbono reagindo com o metano, Equação 38:



Este tipo de reação não acontece espontaneamente em temperaturas abaixo de 640°C. Além disso, este processo de reforma não é eficiente porque o hidrogênio produzido pode passar a reagir com o gás carbônico, não sendo alcançada a quantidade desejada de hidrogênio (AQUINO, 2008).

2.2.6.2 Componentes das células a combustível a óxido sólido

As partes constituintes deste tipo de célula são o ânodo, o cátodo, o eletrólito, interconector e um circuito externo.

O ânodo tem a função de fornecer condições para que as moléculas de hidrogênio oxidem e que os elétrons consigam passar pelo circuito externo da célula alcançando o cátodo. Para que o ânodo permaneça estável durante o funcionamento da célula é necessário que ele possua as seguintes características: boa condutividade elétrica, alta atividade eletrocatalítica¹⁰, ser estável em atmosfera redutora¹¹, 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 com os quais ele fica em contato como interconector e eletrólito (NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009).

É no cátodo que o oxigênio puro ou retirado do ar atmosférico é reduzido. É importante que o material que o compõe seja estável em atmosfera oxidante¹², tenha boa condutividade eletrônica e que possua um catalisador que auxilie na redução do oxigênio (YAMAMOTO, 2000). É importante também que o cátodo possua porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio do ar através da superfície cátodo/eletrólito (SINGHAL, 2000).

Os interconectores possuem duas funções na SOFC: conexão elétrica entre células e separação dos gases dentro da célula (SINGHAL e KENDALL, 2003).

¹⁰ Eletrocatalise é um termo utilizado quando o eletrodo, além de ser um doador ou receptor de elétrons, também participa das reações dos gases reagentes (TIACIANELLI e colaboradores, 2005).

¹¹ Atmosfera redutora é um meio livre de oxigênio ou qualquer outro oxidante (CHANG, 2010).

¹² Atmosfera oxidante é um meio rico em oxigênio (CHANG, 2010).

O eletrólito é um componente importante na SOFC, pois é ele quem conduz os íons O^{2-} do cátodo até o ânodo, e também impossibilita que os elétrons gerados no ânodo passem através dele, o que poderia levar a célula a um curto-circuito. A condução do íon O^{2-} do cátodo até o ânodo ocorre através das vacâncias que existem na constituição do eletrólito, depende de calor para acontecer e deve ter um valor superior a 0,1 S/cm. O eletrólito também deve possuir estabilidade termodinâmica e química em temperaturas que variam entre 25°C e 1000°C (LAWLOR, 2013), (MAHATO e colaboradores, 2015).

2.2.6.3 Tipos de células a combustível a óxido sólido

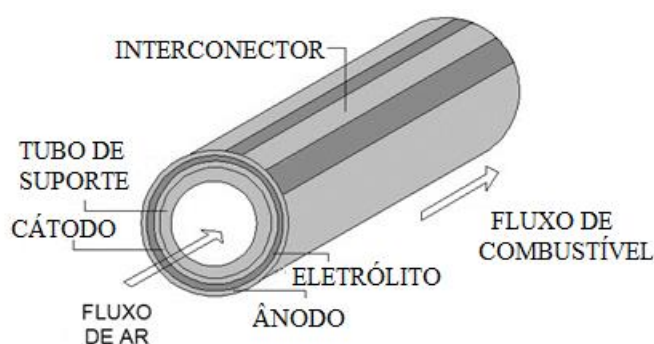
Ao longo dos anos, diversos formatos de SOFC foram idealizados desde cartuchos prensados até formato de disco. A partir dos anos 1960, os desenvolvimentos se focaram nos *designs* tubular e planar. Os demais tipos não se desenvolveram. A seguir serão descritos os modelos tubulares e planares, bem como suas constituições, características e particularidades (SINGHAL e KENDALL, 2003).

2.2.6.3.1 Célula a combustível a óxido sólido tubular

As células a combustível a óxido sólido tubular (CCOST), foram desenvolvidas pela *Westinghouse Power Corporation* cujo modelo não utilizava selantes e tinha como principal aplicação a geração de energia estacionária (YOKOKAWA, 2009).

Este tipo de célula, Figura 11, possui um tubo cerâmico que é o suporte físico da célula unitária. Sobre este suporte é depositado o cátodo, que possui como material manganita de lantânio dopada com cálcio ou estrôncio e é fechado em uma das extremidades (AMADO e colaboradores, 2007). Este material possui um excelente coeficiente de expansão térmica, que é compatível com o coeficiente do eletrólito e possui boa performance em temperaturas acima de 800°C (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002).

Fig. 11 – Célula a combustível a óxido sólido tubular



Fonte: Autora

Sobre o cátodo é depositado, pela técnica de deposição química a vapor, o eletrólito. O eletrólito é composto por um material cerâmico de ítria estabilizada com zircônia. Este material forma uma estrutura que possui espaços vazios em seu interior, que é por onde os íons O^{2-} trafegam para sair do cátodo e alcançar o ânodo. Esta estrutura é cúbica e mantém-se íntegra em temperaturas que variam entre 25°C até 1000°C (FLORIO e colaboradores, 2004).

Sobre o eletrólito é depositado o ânodo em dois passos: primeiramente o pó de níquel é aplicado sobre o eletrólito. Depois é inserido, também por deposição química a vapor ao redor do níquel, ítria estabilizada com zircônia, como se fosse um esqueleto, para evitar a compactação do níquel devido à diferença de coeficiente de expansão térmica com o material do eletrólito. Isso diminui a expansão do níquel a altas temperaturas e também facilita a adesão do ânodo sobre o eletrólito (SINGHAL, 2000).

Os interconectores também são constituídos por um material cerâmico. Lantânio dopado por cromita é o mais utilizado. Este material é estável tanto em atmosfera oxidativa, quanto em atmosfera redutora, podendo ser utilizado diretamente como interconector ou ser depositado como uma fina camada de proteção de um interconector metálico com o cátodo e com o ânodo (BOARO e ARICÒ, 2017).

Existe um subtipo de CCOST, chamada de célula a combustível a óxido sólido microtubular, desenvolvida por Kendall, a partir dos anos 1990, que constatou que a densidade de potência é inversamente proporcional ao diâmetro da célula. Nesta célula, os tubos possuem uma escala de milímetros. Como vantagens pode-se citar: possui um rápido *startup*, possui uma maior resistência à degradação térmica e possui alta densidade de potência, em torno de 2,5W/cm². Entretanto, este tipo de célula enfrenta problemas com os interconectores e coletores de corrente, quando estão constituindo o conjunto de uma célula a combustível (HOWE e colaboradores, 2011).

As CCOST também podem ser de tubos achatados. Elas se diferenciam por ter as duas extremidades do tubo abertas. Esta configuração permitiu uma diminuição da resistência interna da célula e a não necessidade de um tubo injetor de ar. Tudo isso aumentou a densidade de potência entregue por estes tipos de células. Este tipo de tecnologia foi desenvolvido pela Kyocera, que em parceria com a Osaka Gas, em 2005, lançou um sistema de células a combustível a óxido sólido de tubos achatados residenciais que gera 700W de potência, possui um rápido *startup* e trabalha em temperaturas em torno de 750°C (YOKOKAWA, 2009).

Este tipo de célula possui performance satisfatória para períodos extensos, sendo constatado perdas de condição de operação em torno de 0,1% por 1000 horas de funcionamento em forma de degradação. Elas possuem uma densidade de potência cujos valores variam entre 0,25W/cm²

até $0,30\text{W}/\text{cm}^2$ e esta baixa densidade de potência as tornam mais aptas para geração de energia estacionária, não sendo muito atrativas para outras aplicações, como por exemplo, em tração veicular.

2.2.6.3.2 Célula a combustível a óxido sólido planar

As células a combustíveis a óxido sólido planares (CCOSP) possuem como constituição mais comum: o ânodo é composto por ítria estabilizada com zircônia e níquel, o eletrólito é composto por ítria estabilizada com zircônia e o cátodo é constituído por manganita de lantânio dopada com estrôncio (YOKOKAWA, 2009).

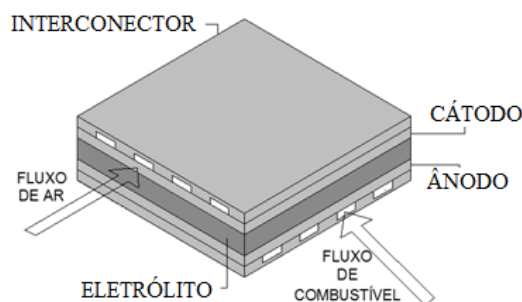
Este tipo de célula possui um suporte que é um componente interno, ou seja, o suporte pode ser o ânodo, o cátodo ou o eletrólito, chamados de autossuporte. As CCOSP classificadas como de suporte externo possuem como suporte camadas finas de interconector ou de um substrato poroso (SINGHAL e KENDALL, 2003).

Estas células ainda podem ter variações de espessura dos eletrólitos. Isso é importante, porque as células que possuem um eletrólito mais espesso, $100\mu\text{m}$, trabalham em temperaturas mais altas, cujos valores se encontram entre 900°C a 1000°C . Já as células que possuem um eletrólito mais fino, $5\mu\text{m}$ à $20\mu\text{m}$, possuem temperaturas de funcionamento menores que 800°C . Uma célula que trabalha a temperaturas mais baixas traz como vantagens: a opção de utilizar materiais mais baratos em sua constituição, aumento da longevidade, diminuição dos estresses térmicos e redução do custo de fabricação. As desvantagens da menor temperatura são: reações nos eletrodos são mais lentas, as perdas são maiores e o calor liberado com menor energia dificultando sua utilização em cogeração, bem como em ciclos combinados com microturbinas a gás (MINH, 2004).

A maioria das configurações de CCOSP requer a utilização de selantes para prevenir o vazamento de gases e também prevenir a mistura direta entre combustível e oxigênio (MAHATO e colaboradores, 2015).

As CCOSP têm alcançando altas densidades de potência cujos valores chegam a $2\text{W}/\text{cm}^2$. A maioria destas células possui os interconectores como suporte. Estes ainda formam os canais de fluxo de gases, como mostrado na Figura 12, tanto de combustível como de ar, e ainda servem como separadores entre ânodo e cátodo de células adjacentes (SINGHAL, 2002).

Fig. 12 – Célula a combustível a óxido sólido planar



Fonte: Autora

2.3 MODELAGENS PARA SOFC ENCONTRADAS NA LITERATURA

As modelagens de SOFC desenvolvidas em *softwares* são importantes pois podem ser utilizadas para determinar os efeitos de vários parâmetros de operação numa determinada potência gerada. A modelagem torna-se uma ferramenta que possibilita determinar condições de operação eficientes a partir dos parâmetros que caracterizam as condições de funcionamento da célula.

O valor da potência de uma célula a combustível informado por um fabricante, corresponde ao valor da potência que a célula pode desenvolver sob condições de testes em bancada, isto é, a célula opera sob determinada temperatura, pressão, constituição do combustível e vazão de ar atmosférico. Entretanto, em operação, a célula será submetida a outras condições que a podem impedir de fornecer integralmente a potência informada pelo fabricante.

Um exemplo das possíveis alterações de parâmetros que uma célula a combustível a óxido sólido pode ter que lidar quando em operação são as diferentes composições de gás natural. A Tabela 1 apresenta cinco diferentes composições de gás natural encontrados no Brasil. Como a célula opera obedecendo as leis termodinâmicas, uma alteração na composição do gás natural afeta a potência entregue pela célula, quando mantido os demais parâmetros da célula com valores fixos.

Tabela 1 – Diferentes composições do gás natural fornecido no Brasil

Composição	Rio de Janeiro	Bahia	Nordeste	Espírito Santo	Ceará
Metano (%vol)	86,4	85,5	87,15	84,8	76,05
Etano (%vol)	9,6	8,4	9,2	8,9	8,0
Propano (%vol)	1,9	0,3	0,5	3,0	7,0
Butano (%vol)	0,25	-	-	0,9	2,5
Pentano e mais pesados (%vol)	0,23	-	-	-	1,8
CO ₂ (%vol)	0,49	0,7	1,15	0,3	1,08
N ₂ (%vol)	1,14	1,86	2,02	1,58	1,53
Densidade	0,82	0,64	0,624	0,66	-
PCS (MJ/Nm ³)	43,9	41,6	41,8	45,4	52,4
Índice de Wobbe (MJ/Nm ³)	48,4	52,1	52,9	55,7	-

Fonte: Lora e Nascimento, 2004.

Uma plataforma de simulação, a partir de um modelo desenvolvido para a célula, deve ser capaz de calcular a potência, tensão, corrente e eficiência da célula considerando as diferentes composições de gás natural. Além disso, a plataforma de simulação também pode permitir que sejam realizados estudos elétricos da célula como comportamento sob variação de carga. Neste caso, podem ser obtidos limites para a região de funcionamento da célula protegendo-a de operar em condições que a coloque em risco de colapsar.

Para que tudo isso seja possível, é necessário que seja criado uma modelagem de uma SOFC em *software* que permita as análises de desempenho desejadas, devido às características dos gases de entrada.

Dentre as pesquisas realizadas, foram encontrados duas linhas de simulações que permitem realizar tais análises de desempenho, entretanto, nenhuma delas contempla todos os estudos citados anteriormente concomitante. Uma linha de simulação é com o uso de *softwares* termodinâmicos como *Aspen Plus*, que apesar de não possuir uma simulação de SOFC pronta, possui blocos que realizam cálculos termodinâmicos e estes blocos simulam partes da célula como ânodo, cátodo, trocador de calor, combustor e então fornece a potência entregue pela célula. A outra linha de simulação é a utilização de *softwares* utilizados em Engenharia Elétrica, como Matlab e PSCAD, que também não possuem uma célula pronta, mas permitem a inserção da modelagem que simula o funcionamento das células.

A seguir serão apresentadas as modelagens de SOFC nos *softwares* citados anteriormente.

2.3.1 MODELAGENS EM SOFTWARE TERMODINÂMICO

Aspen Plus é um simulador para análise de processos que contém uma vasta biblioteca de funções que descrevem propriedades físicas e termodinâmicas, o que permite resolver balanço de massa e energia dos processos, usando uma técnica modular sequencial para cada unidade individual do estudo (ASPEN PLUS, 2000).

Neste tipo de simulação, os autores utilizam blocos fornecidos pelo próprio programa para simular as partes constituintes da célula a combustível a óxido sólido. Este *software* permite apenas informar a potência entregue pela célula. Para conseguir informações de valores de tensão, corrente e eficiência gerados pela célula, é necessário calcular estes valores a parte, utilizando Excel ou Fortran para inserir as equações e então obter estes valores. Além disso, este *software* não permite a realização de estudos para variação de carga (HAUCK e colaboradores, 2017), (BARELLI e colaboradores, 2017), (PARK e colaboradores, 2014), (ZHANG, 2006).

2.3.2 MODELAGENS EM *SOFTWARES* UTILIZADOS NA ENGENHARIA ELÉTRICA

Diferente do Aspen Plus, os *softwares* utilizados em estudos elétricos não possuem blocos de funções já programados que possam vir a constituir uma célula a combustível. Nestes *softwares* são inseridos modelos matemáticos que representam o funcionamento das células.

Durante a revisão de literatura, foram encontradas modelagens a respeito da análise de desempenho de SOFC. Nestes trabalhos os estudos não simularam a célula a partir de modelos termodinâmicos como balanço de massa e energia, mas sim estudos que consideram a vazão das válvulas dos gases em função do tempo para que possam ser obtidas as pressões parciais de oxigênio, hidrogênio e água e assim calcular o valor de tensão fornecida pela célula. Além disso, nestas simulações, o gás inserido foi hidrogênio e não o gás natural.

Nas duas plataformas de simulação não é contemplado o processo de reforma. Como foi citado anteriormente, a possibilidade da utilização do gás natural para fornecimento de hidrogênio, é uma das características mais interessantes do uso desta célula. Desconsiderar a reforma e sua interferência na temperatura de operação da célula, pode vir a gerar resultados que não se aproximam do comportamento de uma planta em operação real (DESIDERI e colaboradores, 2005), (BOCCALETTI e colaboradores, 2007), (DILL, 2008), (MOHAMED e colaboradores, 2009), (FEDAKAR e colaboradores, 2013), (SILVA, 2015).

2.3.3 PROPOSTA DE MODELAGEM DESTE TRABALHO

O uso das células a combustível a óxido sólido pode representar uma oportunidade para que um consumidor de uma concessionária de energia elétrica possa ter a sua própria geração de energia elétrica e tornar-se independente da concessionária. Ele ainda pode vender o excesso de energia produzida para a concessionária e obter créditos, caso em alguma situação necessite da energia vinda da rede. Este tipo de geração se destaca das demais pois é perene, ou seja, independe de fatores externos como irradiação solar, periodicidade de ventos, fornecimento de hidrogênio. Basta que o local, onde esteja inserida a célula a combustível, possua uma rede fornecedora de gás natural, para que ela produza energia elétrica em tempo integral.

O objetivo deste trabalho é fornecer uma modelagem computacional, que trará os benefícios dos *softwares* termodinâmicos, ou seja, será possível inserir e acompanhar os valores de pressão, temperatura, constituição e vazão dos gases de entrada, acompanhar valores de temperatura e vazão ponto-a-ponto da célula, tendo como informações de saída os valores de temperatura, pressão, vazão, tensão da célula, corrente da célula, eficiência da célula para que todas as possíveis análises, tanto termodinâmicas, quanto elétricas possam ser realizadas. Neste

trabalho a representação da célula a combustível será feita no PSCAD, que é um *software* utilizado por Engenheiros Eletricistas, possibilitando aos mesmos uma ferramenta capaz de realizar estudos sobre as células a combustível a óxido sólido tubular, com reforma interna. Com esta modelagem, diversas análises de comportamento se tornam possíveis, como por exemplo, a possibilidade do desenvolvimento de técnicas de otimização que busquem o ponto ótimo de operação, ou que protejam a célula em condições limites de operação. Além disso, esta modelagem permite o estudo da variação da carga e o acompanhamento da reação dos parâmetros internos da célula devido a esta variação. Espera-se que esta modelagem implementada no PSCAD possibilite diversas análises de condições de operação, oferecendo uma ferramenta de auxílio ao dimensionamento e ao gerenciamento de fornecimento de energia num sistema do qual a célula a combustível a óxido sólido faça parte.

Neste capítulo foram apresentados os seis tipos de células a combustíveis, seus princípios de funcionamento e suas principais características. Foram apresentadas também as modelagens para células a combustíveis a óxido sólido encontradas na literatura e apresentada a proposta de modelagem deste trabalho.

No próximo capítulo será demonstrada a modelagem realizada no *software* PSCAD de uma célula a combustível a óxido sólido tubular, que possui recirculação anódica, para que ocorra a reforma a vapor do combustível, considerando que o reformador se encontra no interior da célula. Esta célula, além do reformador, também vai possuir dois trocadores de calor, um ânodo, um cátodo e um combustor para a queima dos gases que não reagiram no interior da célula.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA DA SOFC NO PSCAD

Neste capítulo será apresentada a modelagem desenvolvida neste trabalho no *software* PSCAD.

Este trabalho tem como objetivo, o desenvolvimento de um modelo que possibilitasse a inserção de dados reais de entrada, descritos adiante, ao qual a célula poderá ser submetida, e então obter as respostas de parâmetros de funcionamento. O modelo proposto é composto por seis partes que realizam o comportamento termodinâmico das reações por meio de cálculos de balanço de massa e balanço de energia (dois trocadores de calor, um reformador, um ânodo, um cátodo e um combustor). Dessa forma, o modelo é capaz de calcular os valores de temperatura dos gases nos processos intermediários que acontecem durante a geração de energia elétrica. Uma sétima parte foi criada, para avaliar o desempenho elétrico da célula com os dados gerados pelos estudos termodinâmicos, sendo que toda a plataforma de simulação contendo as sete partes são apresentadas no APÊNDICE B. O fluxograma apresentado na Figura 16 mostra como estas sete partes interagem compondo o modelo total da célula.

Para a realização desta modelagem foram assumidas as seguintes premissas, assim como fizeram os autores Magistri e colaboradores (2004), Akkaya e colaboradores (2008), Chan e colaboradores (2002), Campanari e Macchi (1998), Uechi e colaboradores (2001) que também realizaram estudos sobre SOFC e que desenvolveram modelagens para a SOFC, entretanto diferentes da modelagem proposta neste trabalho:

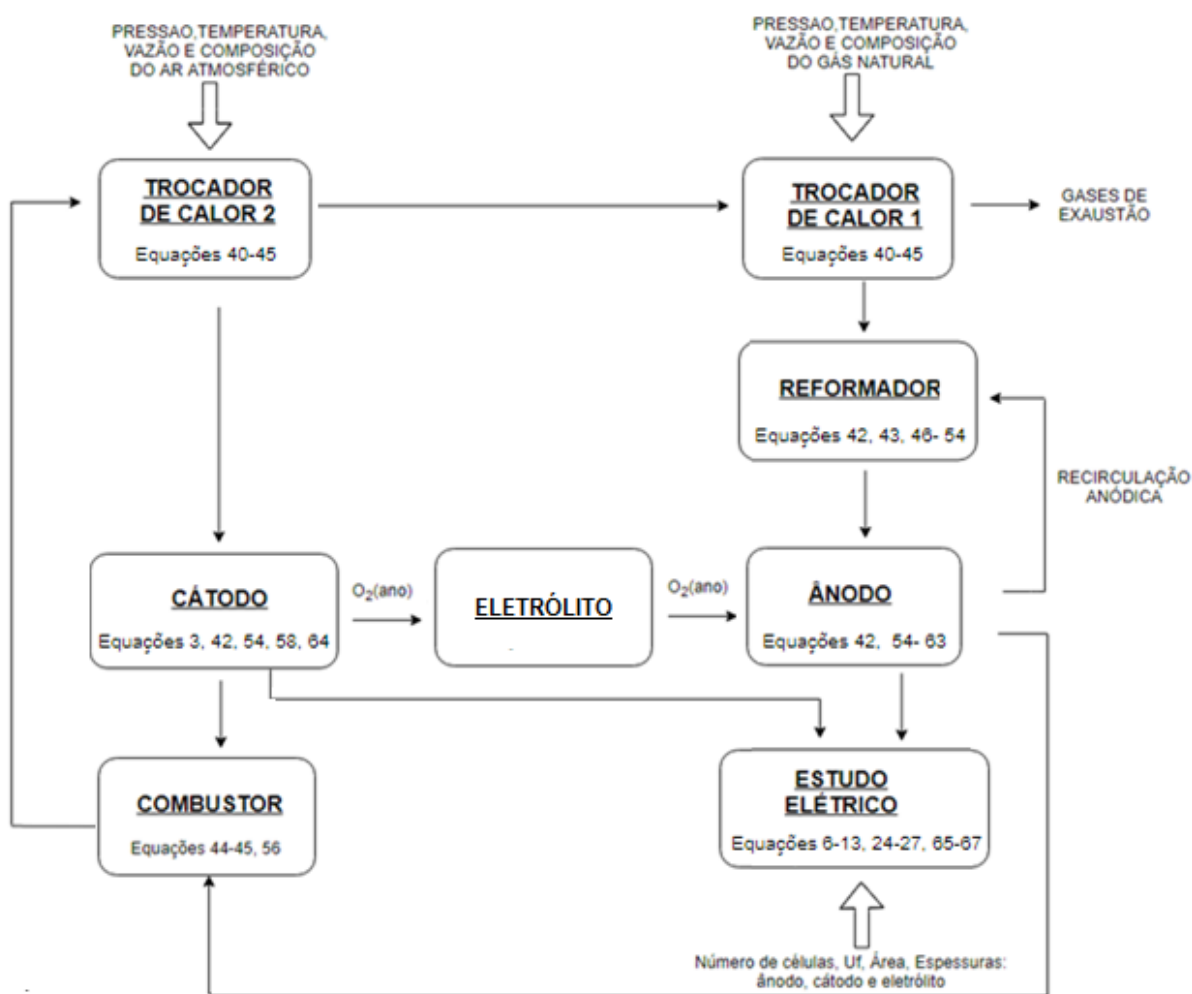
1. O modelo adotado foi o zero-dimensional, onde os blocos internos agem de forma independente e sequencial.
2. A temperatura é constante em cada passo da simulação.
3. Os blocos possuem comportamento adiabático, ou seja, os processos internos em cada bloco não recebem e nem cedem calor ao meio externo.
4. É considerado que o metano e o monóxido de carbono reagem apenas com o vapor de água para a geração de hidrogênio enquanto estiverem no reformador e no ânodo.
5. A célula opera em regime, não sendo modelados o *startup* e o *cool down*¹³.
6. Os gases têm comportamento dos gases ideais, respeitando a equação dos gases ideais.
7. Não existe perda de massa dos fluxos que são inseridos na célula.

¹³ *Cool down* se refere ao processo de desligamento da célula a combustível.

3.1 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DA SOFC

Nesta modelagem, é possível a inserção de dois tipos de gases: um gás combustível que será reformado e fornecerá hidrogênio para o funcionamento da célula e o ar atmosférico, ou até mesmo, apenas o oxigênio. Internamente ao modelo desenvolvido, o qual pode ser visto na Figura B1 no Anexo B, existem sete partes onde são realizados os estudos das reações que acontecem dentro de uma SOFC. A integração entre as sete partes que compõem o modelo estão apresentadas na Figura 13.

Fig. 13 – Esquema do funcionamento do modelo desenvolvido para carga em regime permanente



Fonte: Autora

A seguir será descrito o equacionamento desenvolvido para representar as reações químicas que acontecem no interior da SOFC.

3.1.1 Troca de calor entre os gases que acontece no trocador de calor 1

O trocador de calor é um dispositivo utilizado para realizar a troca térmica entre dois gases que estejam em diferentes temperaturas, sem que ocorra mistura entre eles (KREITH e colaboradores, 2016).

No trocador de calor 1 o combustível inserido na célula troca calor com o gás oriundo do trocador de calor 2. É importante que o combustível seja previamente aquecido para que ele não varie abruptamente a sua temperatura. Isso evita que ele entre em autocombustão, caso encontre um gradiente de temperatura muito alto ao entrar no reformador, além de evitar também uma variação de temperatura no interior da célula (BOARO e ARICÒ, 2017).

Com a troca de calor entre os dois gases, o gás que foi trazido do trocador de calor 2 diminui sua temperatura por ter cedido calor ao combustível que passa para o reformador com uma temperatura elevada quando comparada à temperatura a qual foi introduzido na célula.

No trocador de calor 1 ocorrem os cálculos termodinâmicos de balanço de massa e balanço de energia. Porém, no trocador de calor 1, ainda são realizados três cálculos adicionais que são importantes para o desenvolvimento matemático: a conversão da vazão de kg/s para kmol/s, a conversão da temperatura de °C para K e o cálculo do coeficiente de calor específico a pressão constante para o combustível e para o gás procedente do trocador de calor 2.

Para obter a vazão molar de cada componente da mistura gasosa, foi realizado o cálculo apresentado na Equação 39.

$$\text{Vazão em kmol/s para cada componente} = \left[\frac{\dot{m}_{\text{mg}} \times \sum \% \text{mcm}}{(\text{mmc})^2 \times \% \text{mc}} \right] \quad (39)$$

Onde: $\dot{m}_{\text{mg}}$ é a vazão da mistura gasosa em kg/s; %mcm é a fração molar dos componentes da mistura gasosa; mmc é a massa molar do componente e %mc é fração molar do componente.

Para converter de °C para K foi realizado o seguinte cálculo (MORAN e SHAPIRO, 2010):

$$K = ^\circ\text{C} + 273,15 \quad (40)$$

O cálculo do coeficiente de calor específico a pressão constante (c_p) foi feito conforme Equação 41 (MORAN e SHAPIRO, 2010):

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (41)$$

Os valores de A, B, C e D utilizados encontram-se na Tabela 2 e T corresponde à temperatura dos gases em K:

Tabela 2 – Calor Específico dos gases (kJ/kmol . K)

Componente	A	B	C	D
Nitrogênio	28,9	$-0,1571 \times 10^{-2}$	$0,8081 \times 10^{-5}$	$-2,873 \times 10^{-9}$
Oxigênio	25,48	$1,52 \times 10^{-2}$	$-0,7155 \times 10^{-5}$	$1,312 \times 10^{-9}$
Gás Carbônico	22,26	$5,981 \times 10^{-2}$	$-3,501 \times 10^{-5}$	$7,469 \times 10^{-9}$
Água (vapor)	32,24	$0,1923 \times 10^{-2}$	$1,055 \times 10^{-5}$	$-3,595 \times 10^{-9}$
Argônio	18,00	0	0	0
Metano	19,89	$5,024 \times 10^{-2}$	$1,269 \times 10^{-5}$	$-11,01 \times 10^{-9}$
Etano	6,9	$17,27 \times 10^{-2}$	$-6,406 \times 10^{-5}$	$7,285 \times 10^{-9}$
Propano	-4,04	$30,48 \times 10^{-2}$	$-15,72 \times 10^{-5}$	$31,74 \times 10^{-9}$
Butano	3,96	$37,15 \times 10^{-2}$	$-18,34 \times 10^{-5}$	$35,00 \times 10^{-9}$
Hidrogênio	29,11	$-0,1916 \times 10^{-2}$	$0,4003 \times 10^{-5}$	$-0,8704 \times 10^{-9}$
Monóxido de carbono	28,16	$0,1675 \times 10^{-2}$	$0,5372 \times 10^{-5}$	$-2,222 \times 10^{-9}$

Fonte: Moran e Shapiro, 2010

Para a realização do cálculo do balanço de massa foi utilizada a Equação 42:

$$F_i^{\text{out}} = \sum_j F_j^{\text{in}} \quad (42)$$

Onde os subscritos i e j significam respectivamente mistura dos componentes e cada componente químico desta mistura. E *out* significa gases de saída e *in* gases de entrada.

Para o cálculo do balanço de energia foi utilizada a Equação 43 para o gás frio, que neste caso é o combustível, e a Equação 44 para o gás quente, que neste caso é o gás originado no trocador de calor 2 (SRIVASTAVA, 2006):

$$T^{\text{out}} = T^{\text{in}} + \frac{q}{\sum_j m_j c_{p_j}} \quad (43)$$

$$T^{\text{out}} = T^{\text{in}} - \frac{q}{\sum_j m_j c_{p_j}} \quad (44)$$

Onde: T é a temperatura (K), os sobrescritos *out* e *in* significam respectivamente saída e entrada, q é a taxa de transferência de calor (kJ/s), m é a vazão de cada componente j (kmol/s) e c_{p_j} é o calor específico de cada componente j (kJ/kmol.K).

3.1.2 Troca de calor entre os gases que acontece no trocador de calor 2

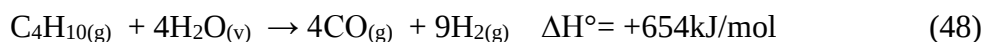
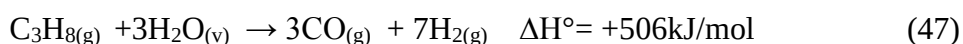
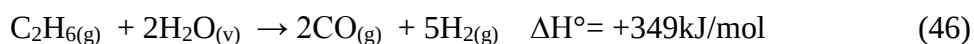
No trocador de calor 2, o ar atmosférico inserido na célula é aquecido pelo calor da combustão ocorrida entre os gases de saída do ânodo e do cátodo que aconteceram no combustor. O reaproveitamento do calor dos gases que saem do combustor é importante porque abaixa a temperatura dos gases lançados na atmosfera e evita um abaixamento abrupto da temperatura de funcionamento da célula. Como o ar atmosférico é inserido em uma vazão superior à vazão do combustível, ele é quem realiza a função de resfriamento da célula.

Os cálculos realizados no trocador de calor 2 são idênticos aos realizados no trocador de calor 1. O que diferencia os dois são os gases inseridos nos mesmos, como descrito anteriormente, sendo que neste trocador de calor, o gás quente é o gás que se origina do combustor e o gás frio é o ar atmosférico. O equacionamento que modela as reações que ocorrem no trocador de calor 2 é exatamente o mesmo feito no trocador de calor 1.

3.1.3 Reações químicas que acontecem no reformador

O combustível mais utilizado na SOFC é o gás natural, porque possui um baixo custo e em vários locais existe uma infraestrutura de fornecimento, o que o torna disponível com mais facilidade. O gás natural é composto predominantemente por metano (CH_4), mas existem outros componentes como etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}), que são chamados de componentes pesados. Estes não podem ser inseridos no ânodo, pois podem levar a um mau funcionamento ou até mesmo à impossibilidade de funcionamento da célula, devido à deposição de carbono sólido (C) nos poros do ânodo. Além desses componentes, pode existir no gás natural o dióxido de carbono (CO_2) e também o nitrogênio (N_2).

É no reformador que ocorre a reforma do gás natural, Equações 45 a 48. Esta acontece graças à molécula de água que chega ao reformador oriunda da recirculação de parte dos gases que saem do ânodo. Desta maneira o hidrogênio, que é o gás que reage no ânodo, é obtido no reformador. No reformador também ocorre a reação de *shift*, Equação 49. Alguns autores (SORDI e colaboradores, 2006), (CAMPANARI, 2001), (CHOUDHARY e colaboradores, 2017) consideram que valores entre 80-90% do metano é reformado e o restante acaba sendo reformado no ânodo, entretanto esta porcentagem é variável pois, não é possível estimar com precisão o quanto do metano é reformado no reformador. Nesta modelagem, foi considerado que 85% dos constituintes do gás natural são reformados no reformador.



O reformador, quando inserido dentro da estrutura da célula, faz com que esta alcance uma maior eficiência, devido à troca de calor existente. Além disso, este arranjo é vantajoso por reduzir substancialmente a complexidade e o custo, quando comparado ao reformador externo que necessita de inserção de vapor para a reforma. O reformador interno também ajuda a regular a temperatura de célula, pois as suas reações necessitam de calor, como pode ser visto nas

Equações 45 a 48. O sinal positivo no valor da variação da entalpia¹⁴ significa que a reação é endotérmica, ou seja, ela absorve calor para acontecer (SINGHAL e KENDALL, 2003).

A reforma interna só possui uma desvantagem. Caso não seja possível fornecer a quantidade de vapor suficiente para a reforma, com o retorno de parte dos gases de saída do ânodo chamado de recirculação, pode ocorrer a deposição de carbono na estrutura do ânodo levando à desativação da célula. Para evitar esta situação, a recirculação é feita de maneira que exista no mínimo a proporção de 2 mols de vapor para cada mol de carbono que necessite de reforma (SINGHAL e KENDALL, 2003). Ainda para ajudar as reações acontecerem, o reformador possui catalisador, normalmente de níquel, o que aumenta a eficiência da conversão do gás natural em hidrogênio.

A outra reação que acontece no reformador é a reação de *shift*, Equação 49, que é uma reação do monóxido de carbono (CO) com a água. O sinal da variação de entalpia é negativo, ou seja, é uma reação que libera energia ao ocorrer. Esta reação ajuda as reações de reforma acontecerem pois fornece calor a elas.

A reação de *shift* encontra-se em equilíbrio e sua constante de equilíbrio (K_p) é que informa a quantidade de CO que realmente reage, Equação 50. A constante K_p é um valor que depende diretamente da temperatura do reformador, Equação 51:

$$K_p = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \quad (50)$$

$$K_p = \frac{\Delta G}{T_{\text{refo}} R} \quad (51)$$

Onde: p significa pressão parcial (bar), T é a temperatura do reformador (K), R é a constante universal dos gases e ΔG é a variação da Energia Livre de Gibbs.

A variação da Energia Livre de Gibbs, pode ser obtida conforme Equação 52:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (52)$$

Onde: ΔH é a variação de entalpia e ΔS é a variação de entropia¹⁵.

Na Tabela 3 encontram-se os valores utilizados, para obtenção do valor da Energia Livre de Gibbs na Equação 52.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados para cálculo da Energia Livre de Gibbs

Parâmetro	Valor
Variação de entalpia (kJ/mol)	-41
Variação de entropia (kJ/mol)	-172,578
Temperatura (K)	1123,15

Fonte: Moran e Shapiro, 2010.

¹⁴ Entalpia é o calor absorvido ou liberado de uma determinada reação (CHANG,2010).

¹⁵ Entropia está relacionada à ordem e desordem de um sistema, ou seja, ela caracteriza o grau de organização de um sistema físico qualquer. Quanto mais desordenado o sistema estiver, maior será a sua entropia (Tsallis e colaboradores, 2001).

As reações que acontecem no reformador, foram descritas anteriormente. Nele são feitos os balanços de massa e energia, e também o cálculo de cp para cada componente na temperatura em que se encontra o reformador.

Para o cálculo de cp, foi utilizada a Equação 41 e os dados necessários estão representados na Tabela 2. Para o cálculo do balanço de massa foi utilizada a Equação 42 e para o cálculo do balanço de energia foi utilizada a Equação 53 (COBAS, 2006):

$$T_{out} = \frac{\sum_j m_j^{in} \cdot c_{p_j} \cdot T^{in} + \sum_k Taxa_k \cdot (-\Delta H_k)}{\sum_j m_j^{out} \cdot c_{p_j}} \quad (53)$$

Onde os subscritos j e k significam respectivamente componente químico e cada reação, m é a vazão dos componentes (kmol/s), Taxa_k é a taxa da reação e ΔH_k significa a entalpia de cada reação (kJ/mol).

Os valores das entalpias utilizadas para cada reação foram informados nas Equações 45 a 49 (ATKINS e PAULA, 2012).

3.1.4 Reações químicas que acontecem no ânodo

O gás reformado no reformador segue para o ânodo. Neste modelo, foi considerado que ocorrem apenas três reações no ânodo: cada molécula do gás hidrogênio libera dois elétrons, Equação 1, os íons de hidrogênio reagindo com os íons de oxigênio formando água, Equação 3 e a reforma do metano que não foi realizada, Equação 45.

Além das reações que acontecem no ânodo citadas acima, foi feito também o cálculo da divisão dos gases na saída do ânodo entre recirculação e combustor. Esta divisão foi feita de maneira que, durante uma simulação, seja possível determinar a quantidade a ser recirculada para por exemplo manter a relação de vapor/carbono no reformador de no mínimo 2 mols.

No ânodo são modeladas as reações citadas anteriormente, então nele é feito o cálculo de balanço de energia e balanço de massa. Para que ocorra o cálculo do balanço de energia, é necessário o cálculo do cp dos componentes que entram no ânodo, sendo este cálculo feito conforme Equação 41 e os dados utilizados são os da Tabela 2. O cálculo do balanço de energia é feito conforme Equação 53 e as entalpias são apresentadas nas Equações 1,3 e 45.

O cálculo do balanço de massa é feito em duas etapas, conforme demonstrado nas Equações 54 e 55:

$$m_4 = \text{Porcrec} \cdot m_3 \quad (54)$$

$$m_5 = (1 - \text{Porcrec}) \cdot m_3 \quad (55)$$

Onde: m₄ é a vazão de circulação, m₃ é a vazão dos gases que vão para o ânodo, m₅ é a vazão dos gases que vão para o combustor e Porcrec é a porcentagem de recirculação.

3.1.5 Reações químicas que acontecem no cátodo

O ar atmosférico que entra no cátodo tem duas importantes funções: fornecer o oxigênio para a reação principal da célula e também regular a temperatura de funcionamento da célula.

No modelo desenvolvido, a única reação que acontece é representada pela Equação 56, na qual a molécula de oxigênio vinda do ar atmosférico se rompe e depois se associa ao elétron que foi originado do hidrogênio no ânodo, Equação 56:



O oxigênio enviado ao ânodo (m_{O_2}) possui uma vazão que é calculada de maneira estequiométrica, ou seja, para cada mol de hidrogênio que vai reagir ($U_f \times m_{\text{H}_2}$) é necessário meio mol de oxigênio transferido, conforme Equação 57:

$$\text{O}_2(\text{ano}) = \frac{U_f \times m_{\text{H}_2}}{2} \quad (57)$$

A seguir são descritas as equações que modelam os eventos químicos que acontecem no cátodo.

O balanço de massa é descrito pela Equação 58, e basicamente informa que a vazão de saída do cátodo é a vazão de entrada do ar atmosférico decrescido da vazão de oxigênio que vai para o ânodo:

$$F_i^{\text{out}} = (\sum_j F_j^{\text{in}}) - \text{O}_2(\text{ano}) \quad (58)$$

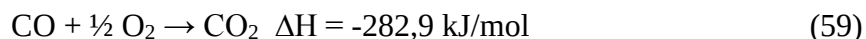
O balanço de energia é descrito pela Equação 53 e a entalpia utilizada é apresentada na Equação 2. O cálculo do c_p é feito conforme Equação 41 e os dados utilizados são os da Tabela 2.

3.1.6 Reações químicas que acontecem no combustor

O combustor é inserido à SOFC para que os gases de exaustão sejam queimados antes de serem lançados à atmosfera. Os gases que saem do ânodo são: dióxido de carbono, vapor de água, monóxido de carbono e hidrogênio. É importante que os dois últimos gases sejam queimados, pois, o monóxido de carbono é um gás inflamável e tóxico e o hidrogênio é um gás inflamável. Além de evitar lançá-los à atmosfera, a sua combustão aumenta a temperatura dos gases de saída e auxilia no aquecimento dos gases que serão introduzidos na célula, como informado anteriormente.

Todos os gases que saem, tanto do ânodo quanto do cátodo, se encontram no combustor. Nele, os gases de saída do ânodo: H_2 , H_2O , CO e CO_2 , se encontram com os gases de saída do cátodo: N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O e Ar . Os únicos gases capazes de reagir nas condições de temperatura

e pressão que existem no combustor são H_2 e CO . Eles reagem com o oxigênio, conforme Equação 3 e Equação 59, respectivamente. Os gases que constituem a exaustão da célula são os mesmos constituintes do ar atmosférico: N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O e Ar , porém com proporções diferentes dos componentes. É considerado que ocorre uma combustão completa¹⁶ entre H_2 e CO com o O_2 .



Neste caso, os gases que saem do combustor são: nitrogênio, oxigênio, vapor d'água, dióxido de carbono e argônio. Ao saírem do combustor, esses gases são direcionados ao trocador de calor 2, para que o ar atmosférico inserido na célula seja aquecido.

O combustor é a última modelagem termodinâmica deste modelo. Nele são realizados os balanços de massa e energia. O balanço de massa é descrito pela Equação 42 e para este cálculo, foi considerado que a massa dos gases de saída é composta pela soma da massa dos gases de entrada, que neste caso, são os gases que se originam tanto da saída do ânodo, quanto da saída do cátodo. Para o cálculo do balanço de energia foi considerado que ocorrem as duas reações citadas anteriormente nas Equações 3 e 59.

O cálculo de cp , foi realizado conforme Equação 41 e os dados utilizados são os da Tabela 2. Uma vez calculado o cp , foi feito o cálculo do balanço de energia conforme Equação 53, a qual utilizou os valores de entalpia das Equações 3 e 59.

3.1.7 Modelagem elétrica da SOFC

O estudo elétrico da célula foi incluído na modelagem para contemplar todas as equações elétricas que ocorrem em seu interior. É possível calcular a tensão, corrente e potência geradas, a eficiência e também as pressões parciais de hidrogênio, oxigênio e água, além da densidade de corrente gerada pela célula, a partir das informações que se originam no cátodo e no ânodo. Esses parâmetros são obtidos a partir de informações termodinâmicas de funcionamento da célula e isso torna possível o estudo elétrico da célula com variações de parâmetros não elétricos. Ou seja, componentes como vazão, pressão, temperatura podem ser variados e os efeitos nos parâmetros elétricos da célula, avaliados. É possível então, por meio de gráficos, encontrar o ponto de operação onde a célula produz a potência máxima a partir da variação dos gases que alimentam a célula. Além disso, é possível analisar os parâmetros internos da célula

¹⁶ Combustão completa acontece quando todo o combustível (H_2 na Equação 4.29 e CO na Equação 4.30) reage com o comburente, que neste caso é oxigênio.

quando ocorre variação de carga. Desta forma, com esta modelagem é possível analisar, simultaneamente, os comportamentos termodinâmico e elétrico da SOFC.

Para permitir que o resultado da simulação seja o mais próximo da realidade de operação da célula, é permitido na modelagem desenvolvida que, ao se realizar a simulação, sejam inseridos dados como: número de células em série que compõe o sistema, fator de utilização do combustível, área ativa da célula, bem como as espessuras do ânodo, cátodo e eletrólito. Esses parâmetros são variáveis conforme fabricante das células a combustível. Essas informações permitem, por exemplo, que o cálculo das perdas internas tenha como resultado, o valor mais próximo possível das perdas internas em funcionamento da célula real.

Para que seja realizado o cálculo da tensão gerada pela célula, é utilizada a equação de Nernst, ou tensão reversível (V_{rev}), que permite obter a tensão gerada pela célula caso ela não tivesse nenhum tipo de perdas, Equação 6 (BRETT e BRETT, 1993).

A pressão parcial de cada gás ($P_{parcial}$), é obtida pelo quociente entre a quantidade de mols existentes do gás pela quantidade de mols da mistura onde o gás está inserido, multiplicado pela pressão local (P_{local}) onde está sendo calculada a pressão parcial, conforme Equação 60:

$$P_{parcial} = \frac{\text{mols do gás}}{\text{mols da mistura}} \times P_{local} \quad (60)$$

O potencial padrão da célula é encontrado quando ela opera a 298K, 1 bar e concentração de 1 quilomol dos reagentes, mas como a célula opera em condições diferentes dessas, é feito uma correção do potencial padrão da célula em função da sua temperatura de operação, Equação 61 (CAMPANARI e IORA, 2004):

$$E^{\circ} = 1,2723 - 2,7645 \times 10^{-4} (T_{sofc}) \quad (61)$$

Durante sua operação, a célula a combustível possui três tipos de perdas, chamadas de polarização, e que contribuem para a diminuição da tensão entregue pela célula explicadas anteriormente.

Para o cálculo da polarização por ativação no ânodo e no cátodo foram utilizadas, respectivamente, as Equações 7 e 8. Os valores que são atribuídos aos parâmetros nas simulações encontram-se na Tabela 4. Para se obter a polarização por ativação, utiliza-se a Equação 9.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados para cálculo da polarização por ativação da célula

Parâmetros	Valores	Unidade
Fator pré-exponencial Ânodo	$2,13 \times 10^4$	A/cm ²
Fator pré-exponencial Cátodo	$1,49 \times 10^4$	A/cm ²
Energia ativação Ânodo	$1,1 \times 10^5$	J/kmol
Energia ativação Cátodo	$1,1 \times 10^5$	J/kmol
Coefficiente Ânodo	1	-
Coefficiente Cátodo	1	-
Pressão de referência	1,013	bar

Fonte: Costamagna e colaboradores, 2001

As perdas ôhmicas no ânodo, eletrólito e cátodo são calculadas respectivamente pelas Equações 10 a 12. Os valores que são atribuídos a eles nas simulações encontram-se na Tabela 5. A polarização ôhmica da célula pode ser calculada segundo Equação 13.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados para cálculo da polarização ôhmica da célula

Parâmetros	Valores	Unidade
Coeficiente Ânodo (A_{ano})	0.00298	$\Omega.cm$
Coeficiente Ânodo (B_{ano})	1392	K
Coeficiente Eletrólito (A_{ele})	0.00294	$\Omega.cm$
Coeficiente Eletrólito (B_{ele})	-10350	K
Coeficiente Cátodo (A_{cat})	0.008114	$\Omega.cm$
Coeficiente Cátodo (B_{cat})	-600	K

Fonte: Costamagna e colaboradores, 2001

A polarização por concentração ocorre quando a difusão dos reagentes nos eletrodos é mais lenta que as reações químicas que ali acontecem. No entanto, em altas temperaturas de operação o processo de difusão dos reagentes é mais rápido que as reações nos eletrodos, portanto, a polarização por concentração não altera significativamente a tensão gerada pela célula (COSTAMAGNA e colaboradores, 2001). Nesta modelagem, este tipo de perda foi desconsiderado.

O cálculo da tensão fornecida pela célula é feito conforme Equação 24. A corrente produzida pela célula é diretamente proporcional ao número de elétrons trocados entre ânodo e cátodo, e também à vazão de hidrogênio utilizada, Equação 25 (SINGHAL e KENDALL, 2003). A potência que a célula produz é determinada conforme Equação 26. O cálculo a ser realizado para obter o valor da eficiência da célula é feito conforme Equação 27. Calcula-se também a densidade de corrente (J) que é a taxa de transferência de elétrons medida em A/cm^2 e é obtida conforme Equação 62:

$$J = \frac{I_{sofc}}{Area} \quad (62)$$

Neste capítulo foi descrita toda modelagem matemática utilizada para o desenvolvimento do modelo proposto da célula a combustível a óxido sólido tubular com recirculação anódica no *software* PSCAD. No próximo capítulo será demonstrada a comparação da performance deste modelo com um *software* termodinâmico Aspen Plus.

No bloco misturador, o gás natural, após ter sido aquecido no trocador de calor 1, é misturado aos gases de recirculação, representado pelo bloco GR, para que então possa ser reformado. No misturador não ocorre reação entre os gases. Os gases que constituem o gás natural devem ser

reformados para fornecer o hidrogênio que a célula necessita para funcionar. Este processo de reforma acontece no reformador, representado pelo bloco reformador. No reformador, a temperatura de saída é menor pois as reações que acontecem necessitam de energia. Devido à diminuição da temperatura, em consequência das reações, foi inserido um bloco HR1, que tem a função de simular a diminuição da temperatura. Além disso, o HR1 informa o calor Q1, utilizado na reforma e no cálculo da temperatura de saída do reformador garantindo que Q2 seja sempre zero. Isto é necessário para garantir que no reformador aconteça sempre uma reforma adiabática. O reformador do *software* Aspen Plus não modela a reforma total do metano. A reforma do resto do metano, e também a reação do hidrogênio com o oxigênio, irão acontecer no bloco representado por ânodo.

Os gases de recirculação são divididos de maneira que se mantenha uma proporção entre vapor/carbono de 2 no reformador e esta divisão ocorre no bloco chamado divisor.

O ar atmosférico ao ser aquecido, devido à troca de calor que aconteceu no HR2, passa para um outro bloco chamado de cátodo, que possui a função de separar do ar atmosférico a quantidade de oxigênio necessária para a reação com o hidrogênio. O bloco HR2, além de modelar a troca de calor que acontece com o ar atmosférico antes de chegar no cátodo, também possui a função de simular o calor retirado do ânodo para a reação eletroquímica que acontece entre o oxigênio e os elétrons recebidos.

Todos os gases que saem, tanto do ânodo quanto do cátodo, se encontram no combustor, representado pelo bloco combustor. É considerado que ocorre uma combustão completa entre H_2 e CO com o O_2 . Ao deixarem o combustor, os gases irão para o trocador de calor 2, já descrito anteriormente.

As simulações realizadas no Aspen Plus têm o objetivo de demonstrar que o modelo criado no PSCAD possui uma resposta muito semelhante àquela obtida ao se usar o *software* termodinâmico Aspen Plus, para a mesma célula a combustível sob as mesmas condições de operação. Foi escolhido o *software* Aspen Plus para comparar o desempenho do modelo proposto porque ele é um simulador utilizado em análises de processos que possui uma vasta biblioteca de propriedades físicas e termodinâmicas, utilizando uma técnica modular sequencial para cada unidade individual do estudo. Esta vasta biblioteca permite resolver o balanço de massa e energia dos processos de maneira confiável e tem sido muito utilizado para este fim nos estudos de balanço de massa e energia com células a combustível (HAUCK e colaboradores, 2017) e (ASPEN PLUS, 2000).

A comparação de desempenho será feita avaliando o comportamento dos modelos em três cenários diferentes. O primeiro cenário, compara a resposta da potência gerada pela célula, a

partir dos dois modelos, quando são variadas as pressões dos gases de entrada. O segundo cenário, compara a resposta da potência gerada pela célula, a partir dos dois modelos, quando são variadas as temperaturas dos gases de entrada. O terceiro cenário, compara a resposta da potência gerada pela célula, a partir dos dois modelos, quando é variada a relação ar/combustível.

4.1 CENÁRIO 1: COMPORTAMENTO DA POTÊNCIA DE SAÍDA COM A VARIAÇÃO DA PRESSÃO DOS GASES DE ENTRADA

Os dados de entrada, inseridos tanto no modelo no PSCAD quanto no Aspen Plus, estão informados na Tabela 6. Esses parâmetros foram mantidos e apenas a pressão dos gases de entrada foi variada, obtendo-se diversos valores de potência de saída.

Tabela 6 – Parâmetros utilizados na comparação com o Aspen Plus – Cenário 1

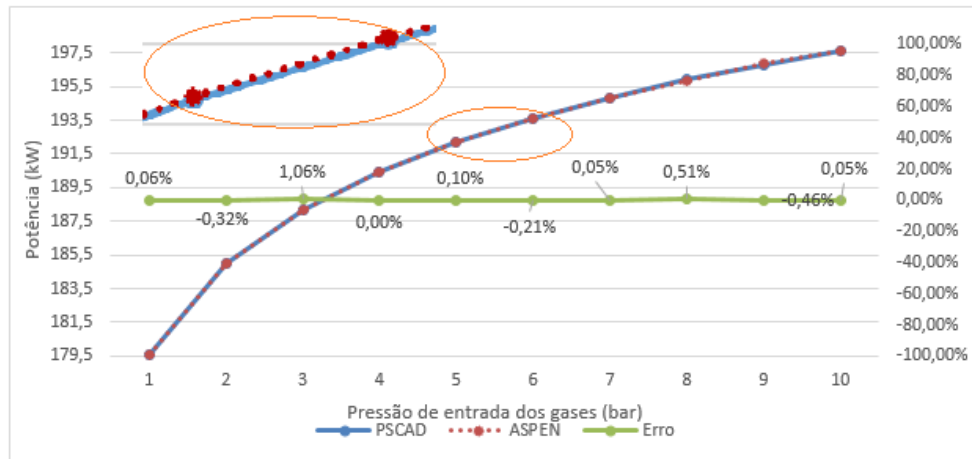
Gás natural	
Constituição	100% CH ₄
Temperatura (°C)	144
Vazão (kg/s)	0,0075
Ar Atmosférico	
Constituição	78,99% N ₂ , 21,01% O ₂
Temperatura (°C)	598,8
Vazão (kg/s)	0,5829

Fonte: Akkaya e colaboradores (2008)

Na Figura 15 são apresentados os valores das potências calculados pelos dois *softwares* e também o erro entre as duas curvas. Para facilitar a visualização do erro entre as duas curvas, foi ampliado parte delas e apresentado ao lado do gráfico dentro do círculo alaranjado. O Erro Quadrático Médio, EQM, é determinado somando-se os erros de previsão ao quadrado e dividindo esta soma pelo número de erros usados no cálculo. O erro quadrático médio pode ser expresso pela Equação 63:

$$EQM = \frac{\sum e^2}{n} \quad (63)$$

Fig. 15 – Potência de saída *versus* pressão de entrada dos gases. Comparação com Aspen Plus – Cenário 1



Fonte: Autora

Com os valores de erro, foi calculado o erro quadrático médio, conforme Equação 68, cujo valor em porcentagem foi de 0,18% correspondente a 0,064kW.

4.2 CENÁRIO 2: COMPORTAMENTO DA POTÊNCIA DE SAÍDA COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DOS GASES DE ENTRADA

Os dados de entrada, inseridos tanto no modelo no PSCAD quanto no Aspen Plus, estão informados na Tabela 7. Esses parâmetros foram mantidos e apenas a temperatura de entrada dos gases foi variada, obtendo-se diversos valores de potência de saída. Para facilitar a visualização do erro entre as duas curvas, foi ampliado parte delas e apresentado ao lado do gráfico dentro do círculo alaranjado.

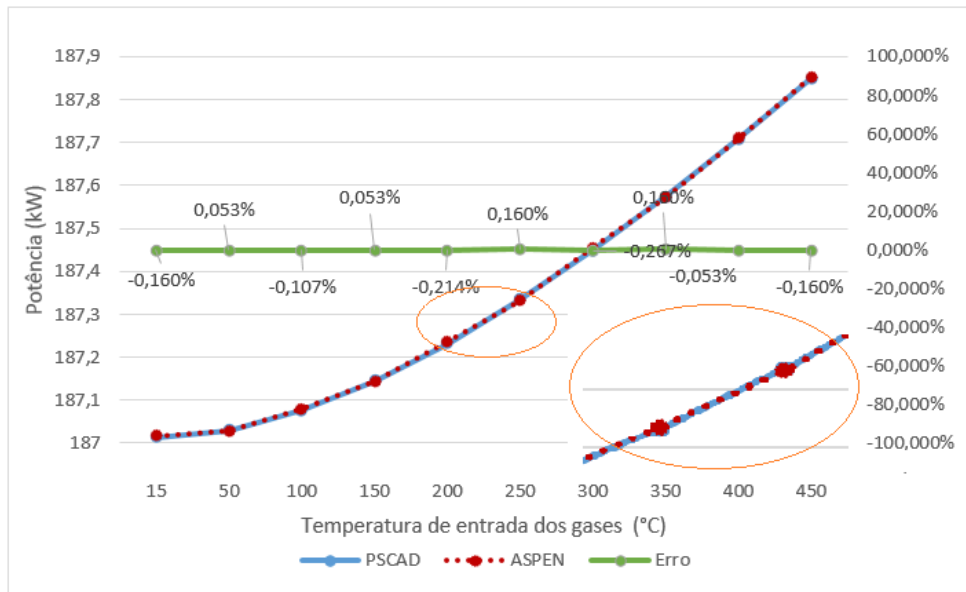
Tabela 7 – Parâmetros utilizados na comparação com o Aspen Plus – Cenário 2

Gás natural	
Constituição	100% CH ₄
Pressão (bar)	1
Vazão (kg/s)	0,0075
Ar Atmosférico	
Constituição	78,99% N ₂ , 21,01% O ₂
Pressão (bar)	1
Vazão (kg/s)	0,5829

Fonte: Akkaya e colaboradores (2008)

Na Figura 16 são apresentados os valores das potências calculados pelos dois *softwares* e também o erro entre as duas curvas.

Fig. 16 – Potência de saída versus temperatura de entrada dos gases. Comparação com Aspen Plus – Cenário 2



Fonte: Autora

Com os valores de erro, foi calculado o erro quadrático médio, conforme Equação 68, cujo valor em porcentagem foi de 0,02% correspondente a 0,0084kW.

4.3 CENÁRIO 3: COMPORTAMENTO DA POTÊNCIA DE SAÍDA COM A VARIAÇÃO DA RELAÇÃO AR/COMBUSTÍVEL

Os dados de entrada, inseridos tanto no modelo no PSCAD quanto no Aspen Plus, estão informados na Tabela 8. Esses parâmetros foram mantidos e apenas a relação ar/combustível dos gases foi variada, obtendo-se diversos valores de potência de saída.

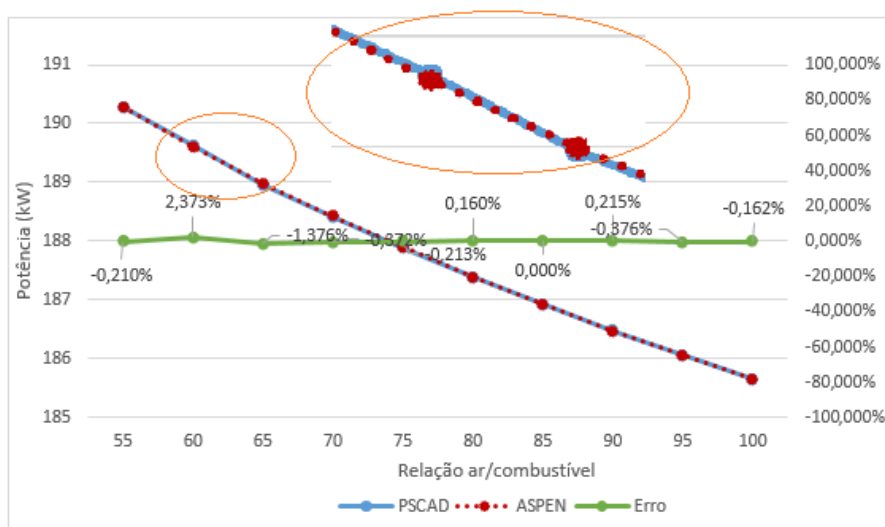
Tabela 8 – Parâmetros utilizados na comparação com o Aspen Plus – Cenário 3

Gás natural	
Constituição	100% CH ₄
Temperatura (°C)	144
Pressão (bar)	2,94
Vazão (kg/s)	0,0075
Ar Atmosférico	
Constituição	78,99% N ₂ , 21,01% O ₂
Temperatura (°C)	598,8
Pressão (bar)	2,85

Fonte: Akkaya e colaboradores (2008)

Na Figura 17 são apresentados os valores das potências calculados pelos dois *softwares* e também o erro entre as duas curvas.

Fig. 17 – Potência de saída versus relação ar/combustível dos gases. Comparação com Aspen Plus – Cenário 3



Fonte: Autora

Com os valores de erro, foi calculado o erro quadrático médio, conforme Equação 68, cujo valor em porcentagem foi de 0,1% correspondente a 0,0205kW.

Avaliando os erros apresentados nos 3 cenários analisados, foi verificado um erro máximo de 0,18% entre os modelos desenvolvidos, demonstrando que quando submetidas as mesmas entradas e condições de funcionamento os resultados encontrados são próximos. Isto infere que a performance termodinâmica desenvolvida por este trabalho possui uma resposta próxima a de um *software* reconhecido pela comunidade acadêmica com diversos usos que necessitem realizar balanço de massa e energia dos processos químicos de maneira confiável.

Neste capítulo foi apresentada a comparação da performance do modelo desenvolvido no *software* PSCAD com o *software* Aspen Plus em cenários variando: a pressão dos gases de entrada, temperatura dos gases de entrada e a relação ar/combustível, obtendo a potência gerada. No capítulo a seguir serão apresentadas as simulações no modelo desenvolvido com informações de estudos apresentados na literatura técnica para a validação do modelo desenvolvido.

5 VALIDAÇÃO DA MODELAGEM POR MEIO DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS INFORMADOS NA LITERATURA

Neste capítulo é validado o modelo desenvolvido no *software* PSCAD por meio da comparação de resultados dos estudos encontrados na literatura para células a combustível a óxido sólido tubular com reforma interna.

5.1 VALIDAÇÃO A PARTIR DOS RESULTADOS DE CAMPANARI (2001)

Campanari (2001), realizou a modelagem de uma SOFC tubular, alimentada por gás natural, com reforma interna. Utilizando os mesmos valores de temperatura, vazão e constituição percentual dos componentes do gás natural e do ar atmosférico fornecidos no trabalho de Campanari (2001), uma simulação foi realizada no modelo proposto desenvolvido no *software* PSCAD e os resultados obtidos estão informados na Tabela 9. Em Campanari (2001) é informado que sua modelagem foi calibrada conforme uma planta real que operava a pressão ambiente e com gás natural.

Tabela 9 – Validação a partir dos resultados de Campanari (2001)

Parâmetros	Campanari, 2001	Modelo proposto	Erro (%)
Potência (kW)	110,8	110,1	0,63
Tensão (V)	0,69	0,696	0,86
Eficiência (%)	52	54	3,7
Temperatura Reformador (K)	1015	1067	4,87
Temperatura Recirculação (K)	1183	1196	1,09
Temperatura SOFC (K)	1183	1150	2,78
Temperatura antes Cátodo (K)	1093	1093	0
Temperatura Combustor (K)	1278	1289	0,85
Temperatura exaustão (K)	1103	1147	3,83

Fonte: Autora

Nesta primeira validação, o parâmetro que apresentou maior erro foi a temperatura do reformador. O maior erro encontrado foi de 4,87%, e essa diferença ocorreu provavelmente porque no modelo desenvolvido por Campanari (2001), o reformador é dividido em duas partes: um local onde os gases provenientes da recirculação e o gás natural inserido se encontram, chamado de *mixed fuel* e um local onde ocorre a reforma dos gases mais pesados presentes no gás natural e 85% do metano, chamado de *pre reformed fuel*. Já no modelo desenvolvido neste trabalho, estas duas etapas acontecem simultaneamente e o local é chamado de reformador. Conforme apresentado na Figura 10, o reformador pode ser de diferentes maneiras, e na modelagem desenvolvida, o reformador é um componente único que fica interno à célula ao lado do ânodo.

5.2 VALIDAÇÃO A PARTIR DOS RESULTADOS DE AKKAYA E COLABORADORES (2008)

Akkaya e colaboradores (2008) desenvolveram o modelo de uma SOFC tubular, em estado estacionário em um ciclo combinado de calor e potência. Utilizando os mesmos valores de temperatura, vazão e constituição percentual dos componentes do gás natural e do ar atmosférico fornecidos no trabalho de Akkaya e colaboradores (2008), uma simulação foi realizada no modelo desenvolvido no *software* PSCAD e os resultados obtidos estão informados na Tabela 10.

Tabela 10 – Validação a partir dos resultados de Akkaya e colaboradores (2008)

Parâmetros	Akkaya e colaboradores (2008)	Modelo proposto	Erro (%)
Potência (kW)	187,4	187,3	0,05
Tensão (V)	0,609	0,607	0,32
Corrente (A)	0,231	0,232	0,43
Eficiência (%)	58,7	55,6	5,28
Temperatura Reformador (K)	1085	1068	1,56
Temperatura SOFC (K)	1183	1156	2,28
Temperatura antes Cátodo (K)	1057	1055	0,18
Temperatura Combustor (K)	1285	1298	1,0

Fonte: Autora

O maior erro encontrado refere-se à eficiência, cujo valor foi de 5,28%. Esta diferença ocorreu devido ao fato de que a eficiência informada por Akkaya e colaboradores (2008) contabiliza a utilização dos gases de exaustão em uma microturbina a gás, o que faz com que a eficiência total do sistema aumente pois tem-se mais energia elétrica gerada para uma mesma quantidade de combustível na entrada do sistema. Como o modelo proposto neste trabalho não inclui a modelagem de uma turbina e o aproveitamento dos gases de exaustão, a eficiência será menor para a mesma quantidade de combustível na entrada do sistema.

5.3 VALIDAÇÃO A PARTIR DOS RESULTADOS DE MAGISTRI E COLABORADORES (2004)

Magistri e colaboradores (2004) desenvolveram um modelo no *software* TRANSEO, o qual contemplou a integração de SOFC com microturbina.

Utilizando os mesmos valores de temperatura, vazão, pressão e constituição percentual dos componentes do gás natural e do ar atmosférico fornecidos no trabalho de Magistri e colaboradores (2004), uma simulação foi realizada no modelo desenvolvido no *software* PSCAD e os resultados obtidos estão informados na Tabela 11.

Tabela 11 – Validação a partir dos resultados de Magistri e colaboradores (2004)

Parâmetros	Magistri e colaboradores, 2004	Modelo proposto	Erro (%)
Potência (kW)	238,5	238,3	0,08
Eficiência (%)	53	53	0
Temperatura Reformador (K)	1107	1132	2,20
Temperatura SOFC (K)	1131	1123	0,7
Temperatura antes Cátodo (K)	837	836	0,12
Temperatura antes Reformador (K)	673	677	0,59

Fonte: Autora

Assim como na validação a partir dos resultados de Campanari (2001), o parâmetro que apresentou maior erro foi a temperatura do reformador, cujo valor foi de 2,20%. Essa diferença ocorreu porque neste modelo desenvolvido por Magistri e colaboradores (2004), o reformador também foi dividido em duas partes. Já no modelo proposto nesta tese, estas duas etapas acontecem simultaneamente e o local é chamado de reformador.

5.4 VALIDAÇÃO A PARTIR DOS RESULTADOS DE CAMPANARI E MACCHI (1998)

Campanari e Macchi (1998) realizaram um estudo sobre o potencial termodinâmico da integração de uma SOFC com uma turbina a gás para a geração de potência de média a larga escala. Este estudo teve como objetivo apresentar a vantagem de células trabalhando pressurizadas e também o uso do calor de exaustão para aumentar a quantidade de potência gerada.

Na Tabela 12 estão apresentados os valores obtidos na simulação realizada no *software* PSCAD, utilizando os mesmos valores de temperatura, vazão, pressão e constituição percentual dos componentes do gás natural e do ar atmosférico fornecidos no trabalho de Campanari e Macchi (1998).

Tabela 12 – Validação a partir dos resultados de Campanari e Macchi (1998)

Parâmetros	Campanari e Macchi, 1998	Modelo proposto	Erro (%)
Potência (kW)	522	521,8	0,03
Tensão (V)	0,69	0,68	1,44
Temperatura Reformador (K)	1113	1070	3,86
Temperatura SOFC (K)	1273	1283	0,8
Temperatura antes Cátodo (K)	1143	1121	1,92
Temperatura antes Reformador (K)	673	674	0,14
Temperatura Combustor (K)	1343	1342	0,07
Temperatura Exaustão (K)	1223	1226	0,24

Fonte: Autora

O maior erro encontrado nesta validação a partir dos resultados de Campanari e Macchi (1998) foi de 3,86% e está relacionado com a temperatura do reformador. No modelo

desenvolvido pelos autores, o gás natural é misturado aos gases de recirculação em um local e reformado em outro, o que causa uma diferença entre os valores encontrados.

Todos os trabalhos utilizados como referência para validar o modelo desenvolvido foram calibrados com célula a combustível em plantas reais. Quatro trabalhos foram utilizados como referência para validar o modelo, e três deles tiveram como maior divergência a temperatura do reformador. Conforme mostrado na Figura 10, existem diversas maneiras de se inserir o reformador para que o gás natural seja reformado. Em valores absolutos, a maior variação positiva de temperatura do reformador foi de 57K provocando um aumento na temperatura de operação da SOFC de 10K, aumento este que não compromete o funcionamento da célula quando comparada com a referência da literatura.

Neste capítulo foram apresentados os resultados de simulação utilizando a modelagem desenvolvida no *software* PSCAD comparando com quatro trabalhos da literatura. O maior erro encontrado foi de 5,28% o que demonstra que a modelagem desenvolvida apresenta resultados confiáveis visto que estes trabalhos tiveram suas modelagens validadas com células a combustíveis em plantas reais. No próximo capítulo será apresentado a análise de desempenho do modelo para carga constante e também para carga variável.

6 ANÁLISE DE DESEMPENHO DO MODELO

Neste capítulo será realizada uma análise de desempenho do modelo desenvolvido, avaliando como os parâmetros de entrada influenciam a potência gerada da célula. O modelo desenvolvido permite que sejam realizadas diversas simulações alterando os parâmetros de entrada, desta maneira é possível buscar o melhor ponto de operação a partir das condições oferecidas no local de instalação da SOFC, por exemplo, composição do gás natural do fornecimento local. Será realizado também um estudo para carga variável, analisando o comportamento da célula quando ocorre uma variação na corrente requerida pela carga.

6.1 ANÁLISE PARA AJUSTE DE MELHOR DESEMPENHO

É sabido que a célula a combustível possui limites de variação nas condições dos gases de entrada devido à sua fragilidade em relação a variação térmica e também pressão de operação. Entretanto, durante o desenvolvimento deste trabalho, foi observado que alterando algumas variáveis de entrada, dentro de limites seguro para a célula a combustível, pode-se buscar um ponto de operação com ganho de potência gerada pela célula a combustível. Caso este modelo seja utilizado para realização de estudos para obtenção de melhor ponto de operação da célula a combustível, deve-se realizar as alterações dos parâmetros de entrada, nos limites informados pelo fabricante, para que não levem a célula a colapsar.

Nesta análise, o objetivo é o ajuste nos parâmetros de entrada, para que seja produzida uma maior quantidade de potência para um mesmo consumo de combustível, conforme apresentado na Figura B1 do Apêndice B.

A seguir, será descrito, por meio de um exemplo, como o modelo desenvolvido pode ser utilizado para a busca de um melhor desempenho no funcionamento de uma SOFC. As condições iniciais para as simulações da célula a combustível usada neste trabalho estão apresentadas na Tabela 13. A célula a combustível analisada com estas condições iniciais produz 238,42kW de potência gerada.

Tabela 13 – Condições iniciais da SOFC

Ar Atmosférico	
Composição (%)	78,99 N ₂ ; 21,01 O ₂
Vazão (kg/s)	0,625
Temperatura (°C)	194
Pressão (bar)	3,934
Gás Natural	
Composição (%)	100 CH ₄
Vazão (kg/s)	0,0094
Temperatura (°C)	15
Pressão (bar)	10,9
Célula a combustível a óxido sólido	
Número de células	877
Fator de utilização	0,85
Porcentagem de recirculação (%)	0,95
Espessura Eletrólito (cm)	0,005
Espessura Ânodo (cm)	0,02
Espessura Cátodo (cm)	0,022
Área (cm ²)	834

Fonte: Magistri e colaboradores (2004)

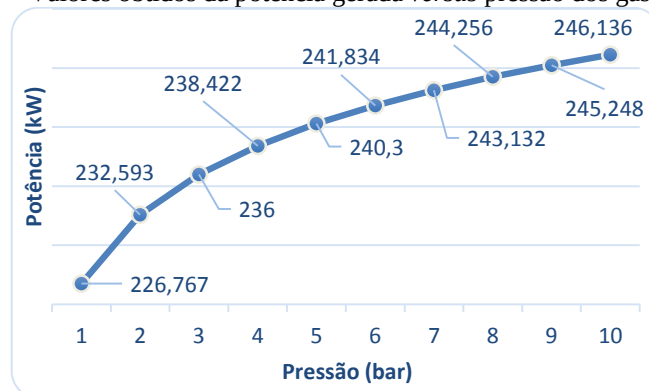
A seguir serão apresentados e analisados os resultados às variações na potência gerada pela célula em resposta às variações dos parâmetros de entrada.

6.1.1 Variação da pressão dos gases de entrada

Para avaliar como o valor da pressão dos gases de entrada interfere na potência gerada pela célula, foram realizadas três simulações diferentes que serão descritas a seguir.

6.1.1.1 Variação na pressão do ar atmosférico e na pressão do gás natural simultaneamente

Nesta simulação, a pressão do ar atmosférico e do gás natural foram aumentadas simultaneamente, mas a vazão de ambos os gases foi mantida constante. A Figura 18 apresenta a curva da potência versus a pressão dos gases, interpolada a partir da resposta da simulação feita no PSCAD.

Fig. 18 – Valores obtidos da potência gerada *versus* pressão dos gases de entrada

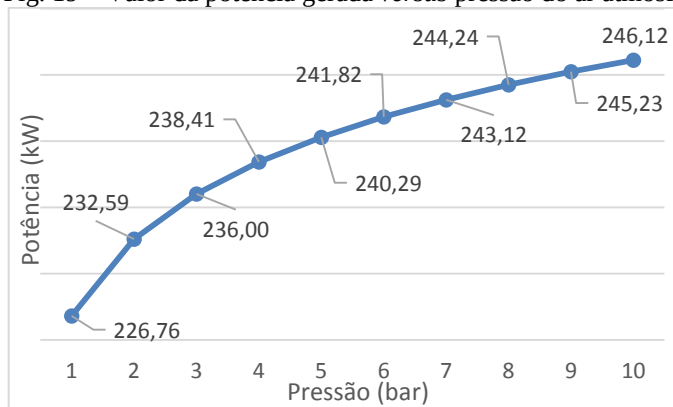
Fonte: Autora

Observa-se a partir da Figura 18 que o aumento da pressão leva a um aumento na potência gerada. Entretanto, na simulação apresentada na figura acima foi realizado o aumento simultâneo de ambos os gases de entrada. Então foram realizadas duas outras simulações para observar qual é o gás, ou quais são os gases, que ao ter seu valor de pressão aumentado, realmente contribui para um aumento da potência gerada pela célula e estes resultados são apresentados a seguir.

6.1.1.2 Variação na pressão do ar atmosférico

Nesta subseção será apresentada pela Figura 19, o valor da potência gerada pela SOFC, apenas quando ocorre um aumento da pressão do ar atmosférico. O valor da pressão do gás natural é mantido em 1 bar.

Fig. 19 – Valor da potência gerada *versus* pressão do ar atmosférico



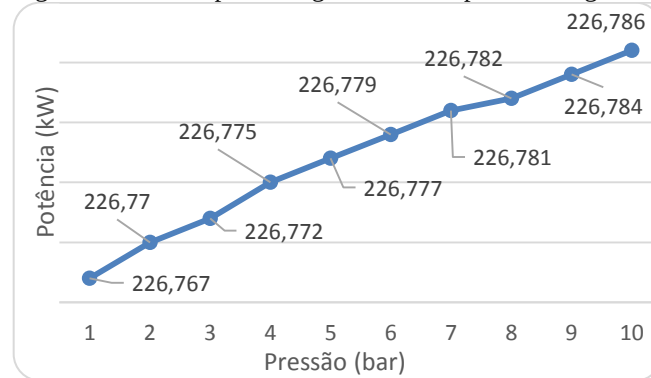
Fonte: Autora

Pode-se observar que os valores de potência gerada pela SOFC são bem próximos aos valores apresentados na Figura 18.

6.1.1.3 Variação na pressão do gás natural

Nesta subseção está apresentado na Figura 20, o valor da potência gerada pela SOFC, apenas quando ocorre um aumento da pressão do gás natural. O valor da pressão do ar atmosférico é mantido em 1 bar.

Fig. 20 – Valor da potência gerada *versus* pressão do gás natural



Fonte: autora

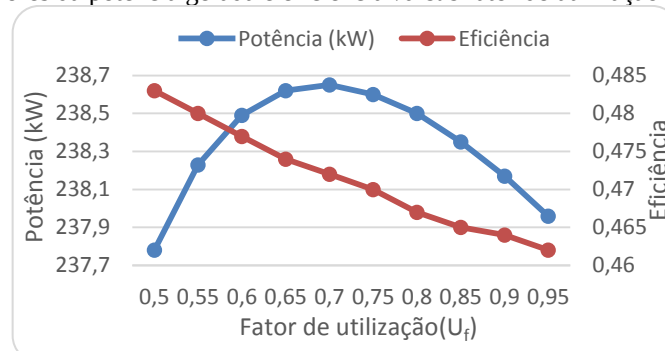
Pode-se observar que o aumento da potência gerada pela célula causado pelo aumento da pressão do gás natural foi de 0,01% indicando a baixa influência da pressão do gás natural, combustível usado neste caso nesta célula, sobre a potência gerada.

Com esta primeira análise, pode-se concluir que o aumento da pressão dos gases de entrada, eleva a potência gerada pela célula, para a vazão de combustível mantida constante. O aumento da potência ocorre devido ao aumento da pressão parcial que é aumentada devido ao aumento da pressão dos gases. Entretanto, o aumento significativo do valor da potência gerada ocorre quando a pressão do ar atmosférico é elevada. Ou seja, numa implantação de uma SOFC, é possível obter uma maior potência de saída para uma mesma vazão de combustível na entrada ou uma menor vazão de combustível para uma potência nominal que a célula deve produzir, desde que seja aumentada a pressão do ar atmosférico por meio de um compressor.

6.1.2 Variação do fator de utilização de combustível

Na Figura 21 é apresentado o comportamento da potência gerada e eficiência da SOFC com o aumento do fator de utilização do combustível (U_f). O fator de utilização de combustível é a quantidade de hidrogênio disponível no ânodo que realmente irá reagir para fornecer elétrons e água.

Fig. 21 – Valores da potência gerada e eficiência *versus* fator de utilização de combustível



Fonte: autora

O aumento no fator de utilização do combustível usado pela célula aumenta a corrente gerada. Com o aumento da corrente, haverá uma diminuição na tensão de célula devido ao aumento nas perdas. Para um aumento no fator de utilização de combustível de 0,5 a 0,7 o aumento da corrente é maior do que a diminuição da tensão, resultando em maior potência gerada pela célula. No entanto, a partir deste ponto, as perdas se tornam maiores, levando a uma diminuição da potência fornecida pela célula.

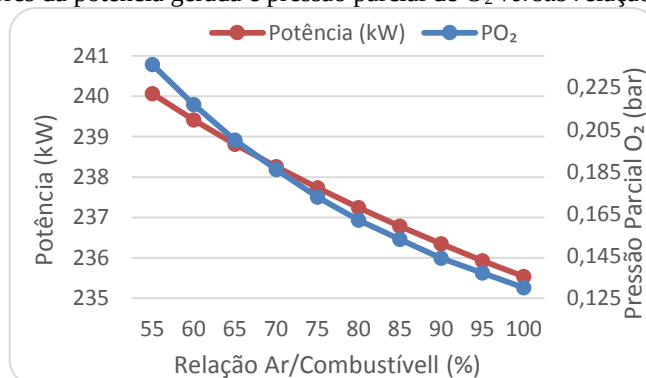
Para descrever o comportamento da curva de eficiência, é necessário levar em consideração dois parâmetros: corrente e tensão gerada pela célula. A corrente é diretamente proporcional ao fator de utilização, portanto, um aumento de U_f acarretará um aumento na corrente gerada pela célula que levará a uma diminuição da tensão devido ao aumento nas perdas. A eficiência da célula é diretamente proporcional apenas à tensão. Então, a queda na eficiência é causada pela queda de tensão da célula, como apresentado acima.

Este tipo de análise, utilizando o modelo desenvolvido, possibilita escolher um ponto de operação desejado observando a potência gerada e a eficiência para um determinado fator de utilização que melhor se adequar.

6.1.3 Variação da relação ar/combustível

Na Figura 22 são apresentadas potência e pressão parcial de oxigênio respondendo ao aumento na relação entre ar e combustível inseridos na célula a combustível. A relação ar/combustível representa a quantidade da vazão de ar atmosférico de ar inserida pela a quantidade da vazão de combustível inserida.

Fig. 22 – Valores da potência gerada e pressão parcial de O_2 versus relação ar/combustível



Fonte: Autora

Com o aumento da quantidade de ar inserido na célula, ao se manter os demais componentes constantes, ocorre uma diminuição da pressão parcial de oxigênio. Isso leva a uma queda da

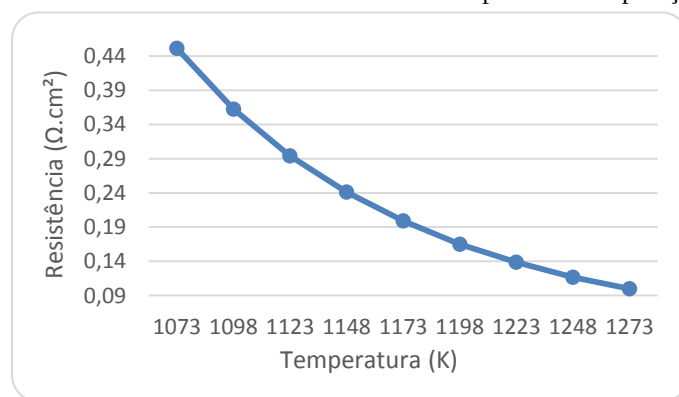
tensão gerada pela célula. Como a corrente gerada se mantém constante, a potência entregue pela célula diminui.

6.1.4 Variação da temperatura de operação

O último estudo realizado por meio da variação dos parâmetros de entrada é como a temperatura de operação da célula influencia na potência gerada pela mesma.

Na Figura 23 é apresentada a variação da resistência total interna da célula em função do aumento da temperatura.

Fig. 23 – Valores da resistência interna *versus* temperatura de operação

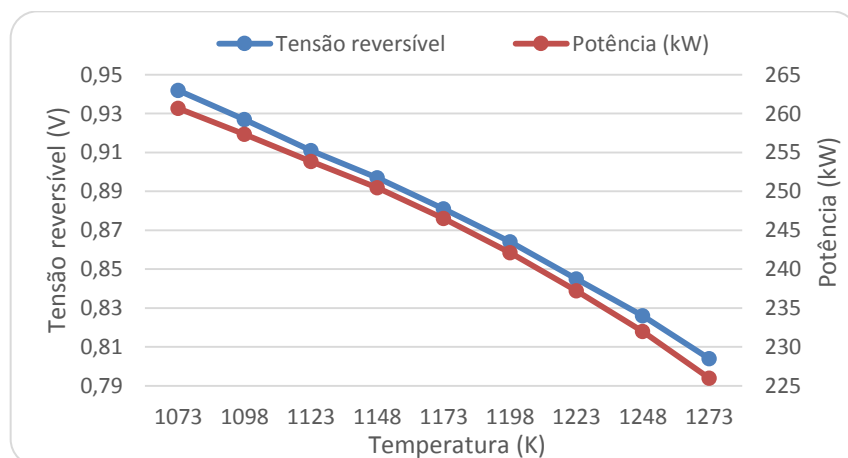


Fonte: Autora

A diminuição da resistência com o aumento da temperatura ocorre devido à diminuição da resistência ao fluxo dos elétrons nos eletrodos e íons no eletrólito.

Na Figura 24 é apresentada a variação da tensão reversível e potência geradas pela célula em função do aumento da temperatura.

Fig. 24 – Valores da potência e tensão reversível *versus* temperatura de operação



Fonte: Autora

O aumento da temperatura leva a uma diminuição da tensão e consequentemente da potência gerada. Esse comportamento ocorre devido ao fato que o aumento de temperatura provoca uma diminuição da tensão de circuito aberto da célula. Isso é notado na Equação 6 que descreve a tensão Nernst, na qual a tensão e a temperatura são diretamente proporcionais. No entanto, o termo de logaritmo com a pressão parcial tem um valor negativo, causando uma diminuição na tensão de célula devido a um aumento na temperatura.

A partir das análises anteriores, Figuras 18 a 24, foi realizada uma nova simulação incorporando os resultados destas análises por meio de alterações nos parâmetros de entrada das variáveis apresentadas na Tabela 13. Os novos parâmetros são apresentados na Tabela 14 e eles representam pontos onde houveram maior geração de potência realizada pela SOFC para cada parâmetro analisado.

Tabela 14 – Parâmetros da Tabela 13 alterados a partir das análises de desempenho

Parâmetros	Valor
Pressão de entrada do combustível (bar)	10
Pressão de entrada do ar atmosférico (bar)	10
U_f	0,7
Temperatura de operação da SOFC (K)	1073
Relação ar/combustível	55

Fonte: Autora

A mudança dos parâmetros de entrada proposta, sem o aumento do consumo de combustível, possibilitou aumentar a potência entregue pela célula de 238,42kW para 243,37kW com um ganho de 5kW e um aumento de 2% na potência gerada.

Isso demonstra que com este modelo, ajustes podem ser realizados para ser encontrado um ponto de operação desejado para as SOFC. Este tipo de flexibilidade do modelo proposto permite procurar, por exemplo, um ponto de operação que melhor corresponda às características do gás natural e ar atmosférico do local onde a célula será implantada. Ou seja, pode-se obter uma maior potência entregue pela célula com uma mesma quantidade de combustível inserida, alterando alguns fatores de entrada. Isso é feito a partir do ajuste dos parâmetros característicos destes gases de entrada conforme demonstrado pelas simulações apresentadas.

6.2 ANÁLISE PARA CARGA VARIÁVEL

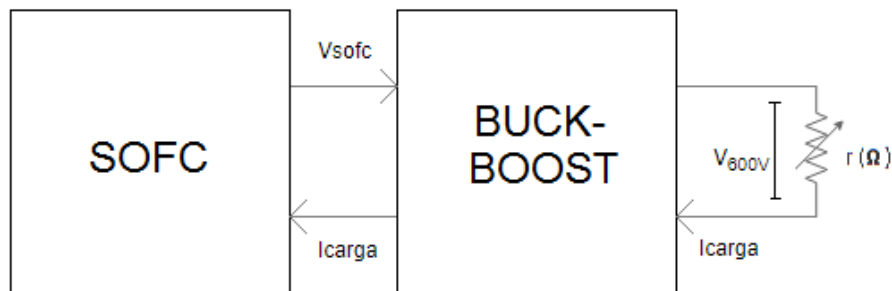
O modelo apresentado anteriormente, possui como variáveis de entrada gás natural e suas características; ar atmosférico e suas características além das informações de número de células, área da célula, espessura do ânodo, cátodo e eletrólito. Como informações de saída, podem ser obtidos os parâmetros elétricos da célula como: tensão, corrente, potência, densidade de corrente, eficiência, além da temperatura de operação da célula.

Para modelar a célula a combustível e obter uma saída de corrente variável foi utilizada a corrente requerida pela carga como um parâmetro de entrada, chamada de I_{carga} , e a partir dela foi determinada qual a quantidade de combustível necessária para produzir a corrente requerida. A partir deste parâmetro foi possível então determinar o valor da vazão de entrada, $m1I$, necessária. A partir dessas alterações, foi necessário a realização da duplicação e renomeação dos demais parâmetros utilizados na modelagem, acrescentando o subscrito I. Todos os blocos mostrados anteriormente se mantiveram. O que foi acrescentado é apresentado na Figura B29 que se encontra no Apêndice B. O que o modelo para carga variável trouxe como extra, foi a determinação da quantidade de combustível necessária para produzir a corrente que a carga necessita. A partir desta corrente, os parâmetros internos da célula ocorrem exatamente como no modelo para carga constante e é possível então monitorar a dinâmica interna da célula como temperatura, tensão, potência e eficiência para a corrente que a carga está requerendo.

Para que a tensão sobre a carga fosse constante, foi inserido um conversor Buck-Boost que é mostrado na Figura B28 que se encontra no Apêndice B e também através do esquema da Figura 25. Um conversor Buck-Boost é um circuito eletrônico usado para converter uma tensão CC na outra tensão CC de polaridade oposta e a mesma amplitude ou amplitude variável. É um conversor com alta eficiência e, portanto, foi escolhido para ser usado neste sistema. A tensão de saída V_{out} pode ser obtida de acordo com a Equação 64, onde k é a razão cíclica do conversor (RASHID, 1999):

$$V_{out} = - \frac{V_{SOFC} \cdot k}{1-k} \quad (64)$$

Fig. 25 – Conexão célula a combustível, Buck-Boost e carga



Fonte: Autora

Para a realização do estudo do comportamento da célula a combustível quando ocorre variação da carga, primeiramente foi aumentado o valor da resistência de carga e posteriormente diminuído o valor da resistência de carga como está apresentado abaixo nos itens 7.2.1 e 7.2.2 respectivamente.

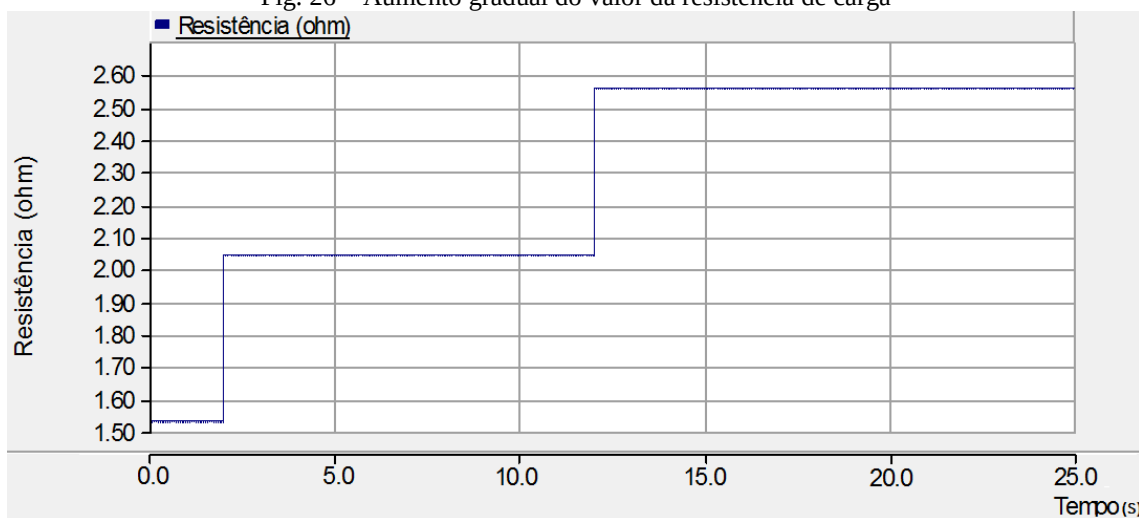
6.2.1 Análise da célula sob diminuição de carga

Utilizando os mesmos valores apresentados na Tabela 13, foi realizado um estudo aumentando a resistência de carga progressivamente, conforme Figura 26.

Até o tempo de um segundo de simulação, o conversor está entrando em regime. A partir do tempo de dois segundos de simulação, foi aumentado o valor da resistência de carga diminuindo assim a corrente. As Figuras 27-33 apresentam a corrente e a dinâmica da célula sob diminuição de carga.

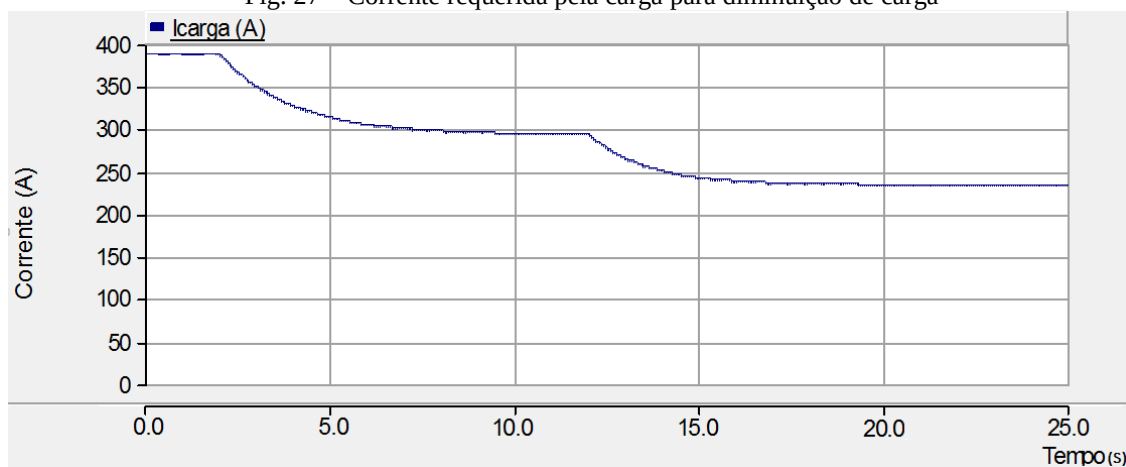
É importante ressaltar que o tempo de resposta apresentado nas figuras a seguir é diferente do tempo de resposta que a SOFC leva para responder em caso de variação da carga, devido a resposta termodinâmica interna das reações.

Fig. 26 – Aumento gradual do valor da resistência de carga



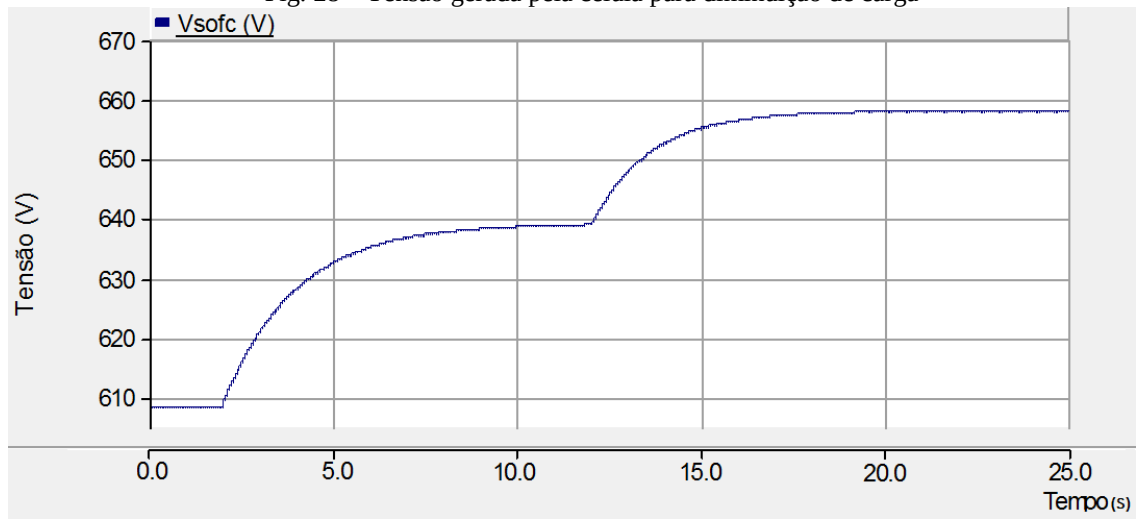
Fonte: Autora

Fig. 27 – Corrente requerida pela carga para diminuição de carga



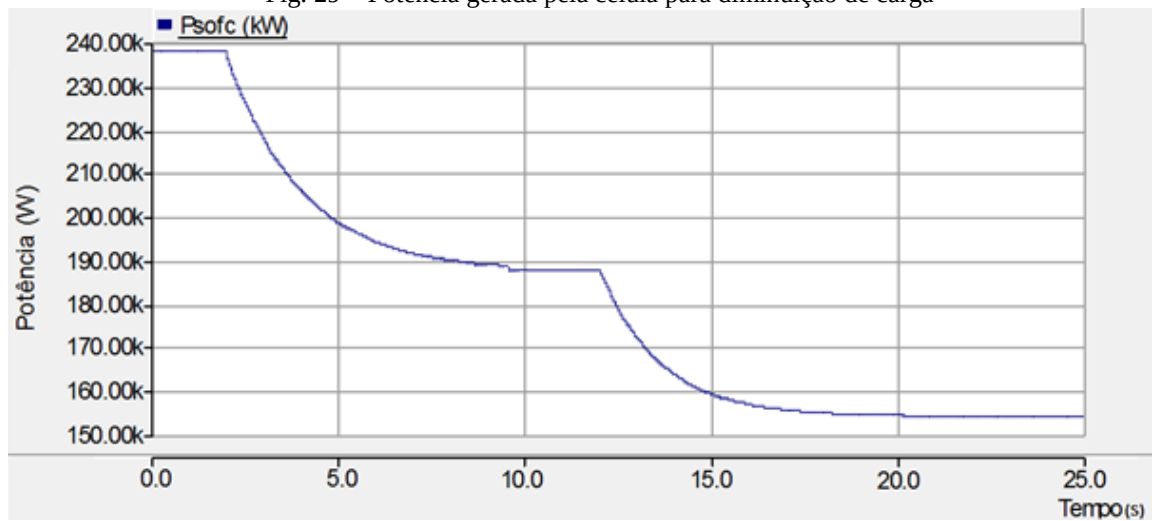
Fonte: Autora

Fig. 28 – Tensão gerada pela célula para diminuição de carga



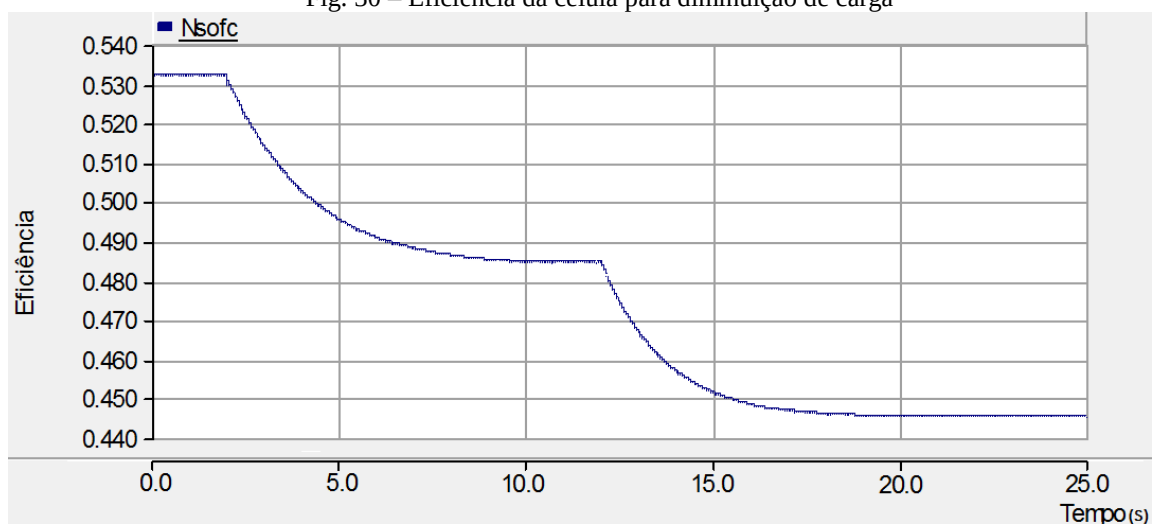
Fonte: Autora

Fig. 29 – Potência gerada pela célula para diminuição de carga



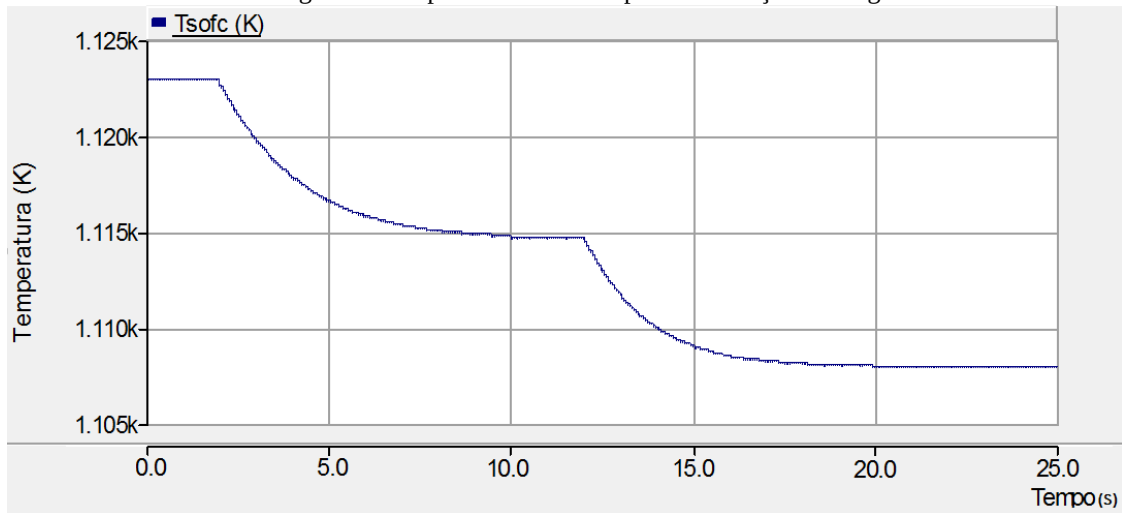
Fonte: Autora

Fig. 30 – Eficiência da célula para diminuição de carga



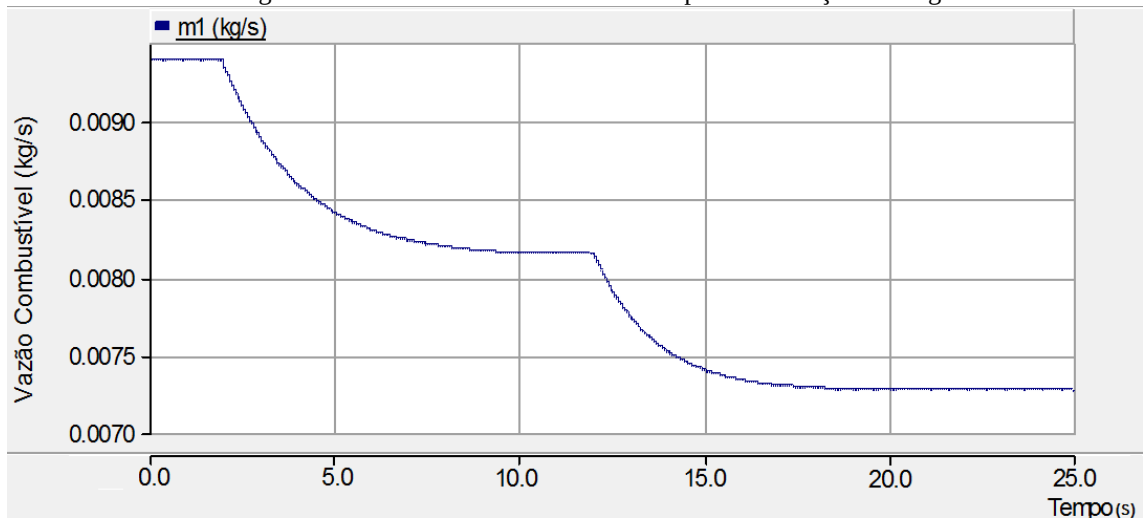
Fonte: Autora

Fig. 31 – Temperatura da célula para diminuição de carga



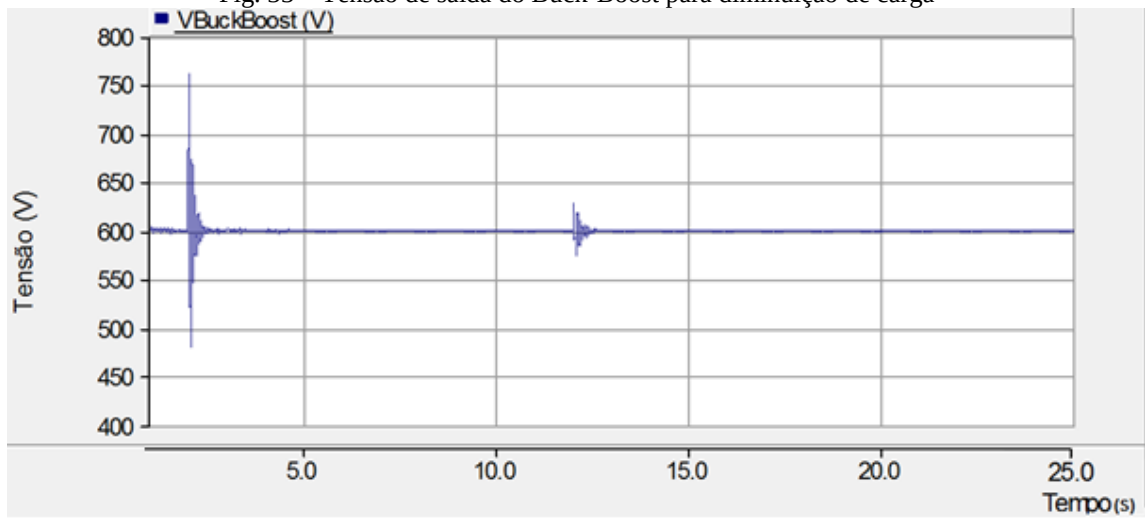
Fonte: Autora

Fig. 32 – Vazão de combustível da célula para diminuição de carga



Fonte: Autora

Fig. 33 – Tensão de saída do Buck-Boost para diminuição de carga



Fonte: Autora

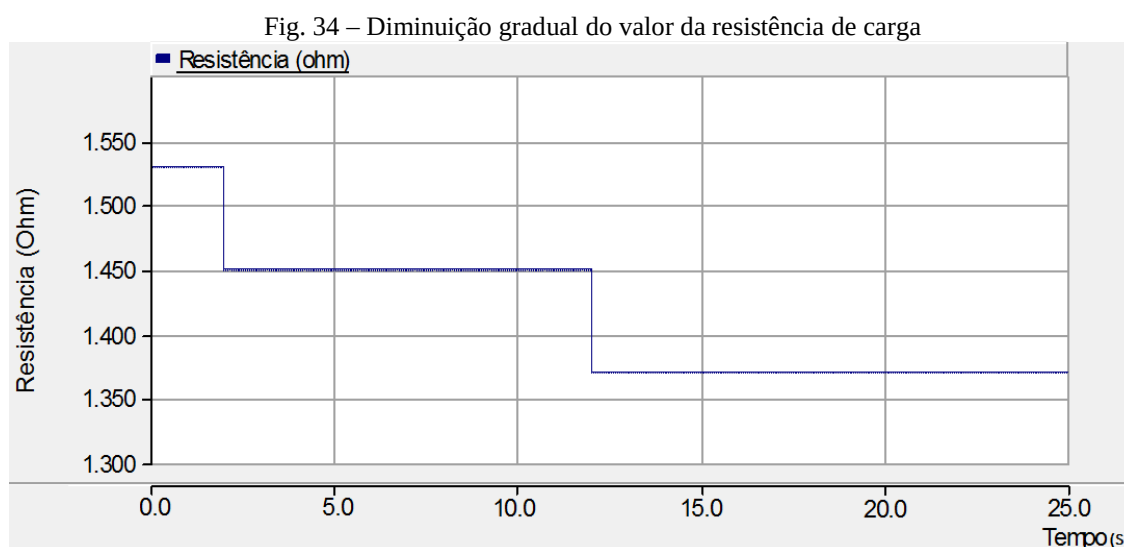
A diminuição de carga drenou uma menor corrente da célula, como pode ser observado na Figura 27. Uma menor corrente requer uma menor vazão de combustível, como pode ser observado na Figura 32. Devido à diminuição da corrente, a potência gerada pela célula diminuiu, Figura 29. Já a tensão da célula aumentou, Figura 28, devido à diminuição das perdas devido à redução da corrente. A queda da potência levou à diminuição da eficiência da célula, Figura 30. A temperatura da célula pode ser controlada pela vazão de ar atmosférico que entra na célula a combustível. Ao diminuir a vazão de combustível e manter a vazão de ar atmosférico, ocorreu um resfriamento da célula, o que pode ser observado na Figura 31. Na Figura 33 é apresentada a tensão da carga que ficou praticamente constante devido à presença do conversor.

6.2.2 Análise da célula a combustível sob aumento da carga

Utilizando os mesmos valores apresentados na Tabela 13, foi realizado um estudo diminuindo o valor da resistência de carga progressivamente, Figura 34.

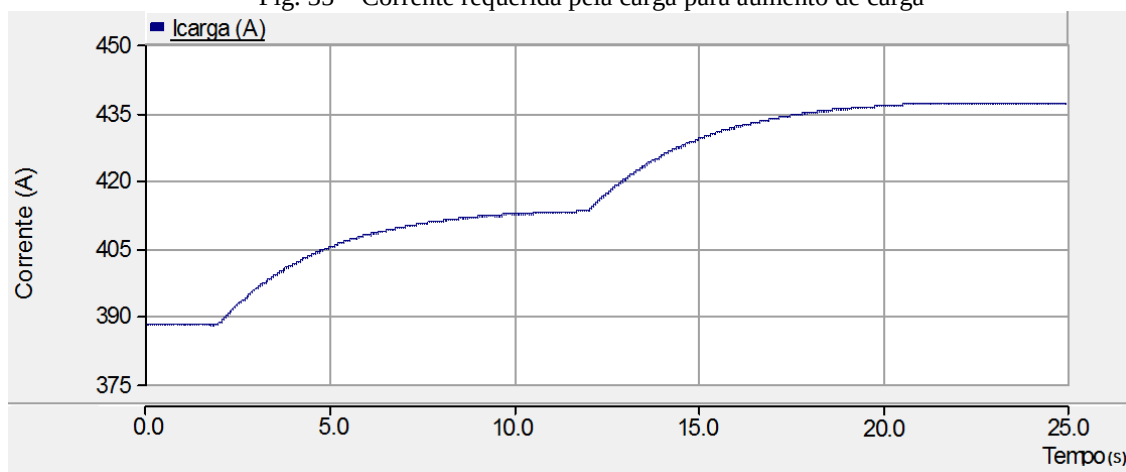
Até o tempo de um segundo de simulação, o conversor está entrando em regime. A partir do tempo de dois segundos de simulação, foi diminuído o valor da resistência de carga aumentando assim a corrente. As Figuras 35-41, apresentam a corrente e a dinâmica da célula sob aumento de carga.

É importante ressaltar que o tempo de resposta apresentado nas figuras a seguir é diferente do tempo de resposta que a SOFC leva para responder em caso de variação da carga, devido a resposta termodinâmica interna das reações.



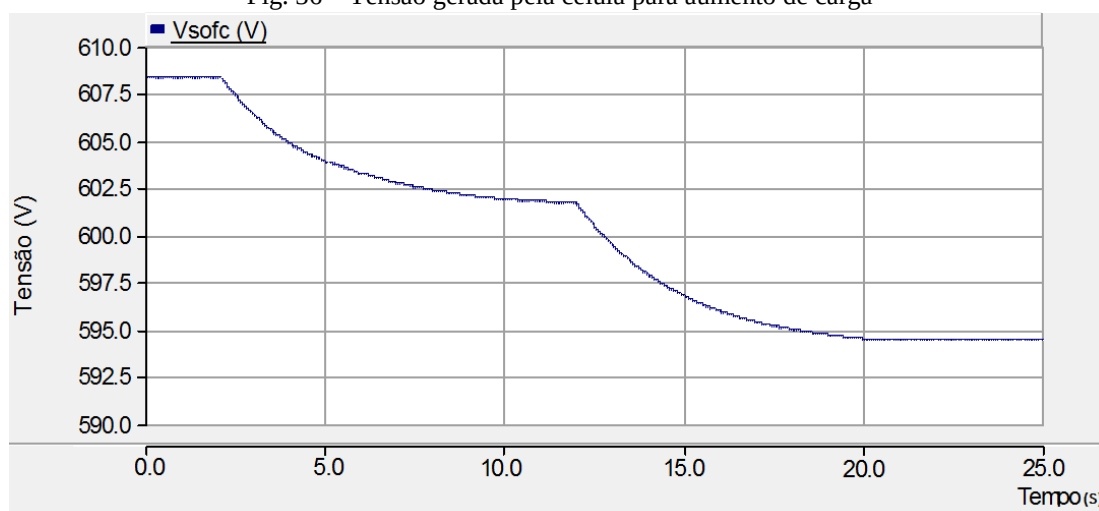
Fonte: Autora

Fig. 35 – Corrente requerida pela carga para aumento de carga



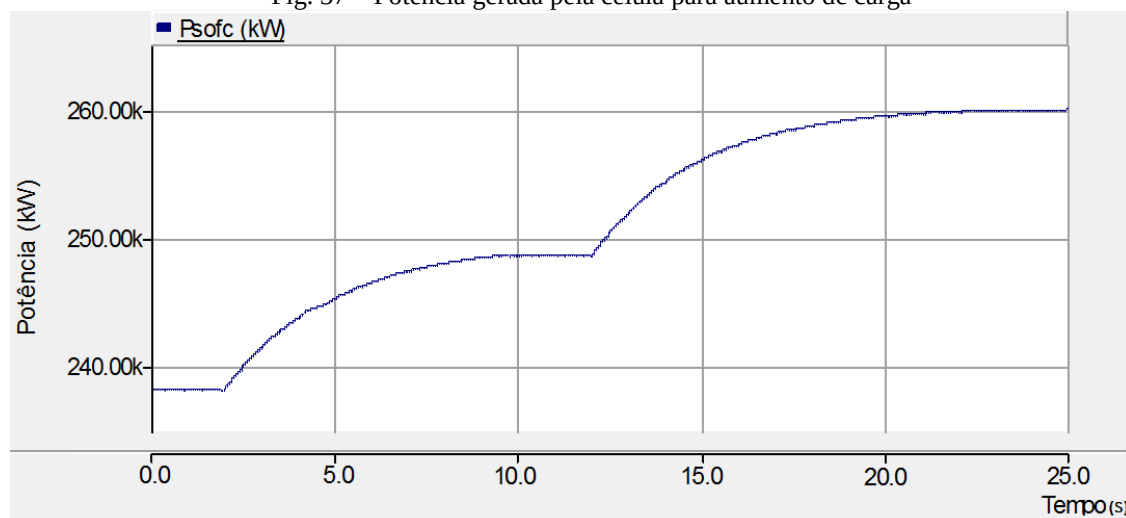
Fonte: Autora

Fig. 36 – Tensão gerada pela célula para aumento de carga



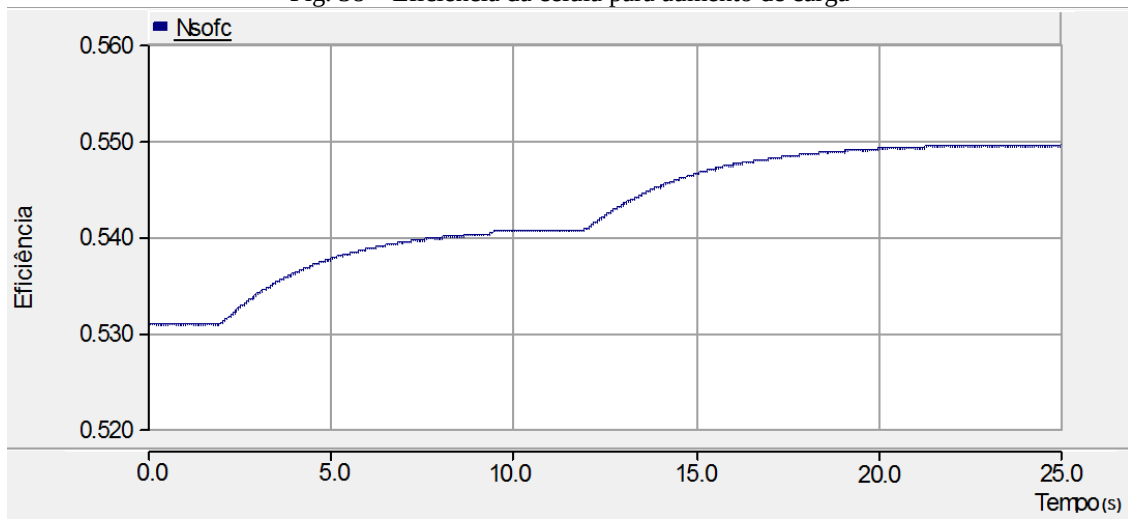
Fonte: Autora

Fig. 37 – Potência gerada pela célula para aumento de carga



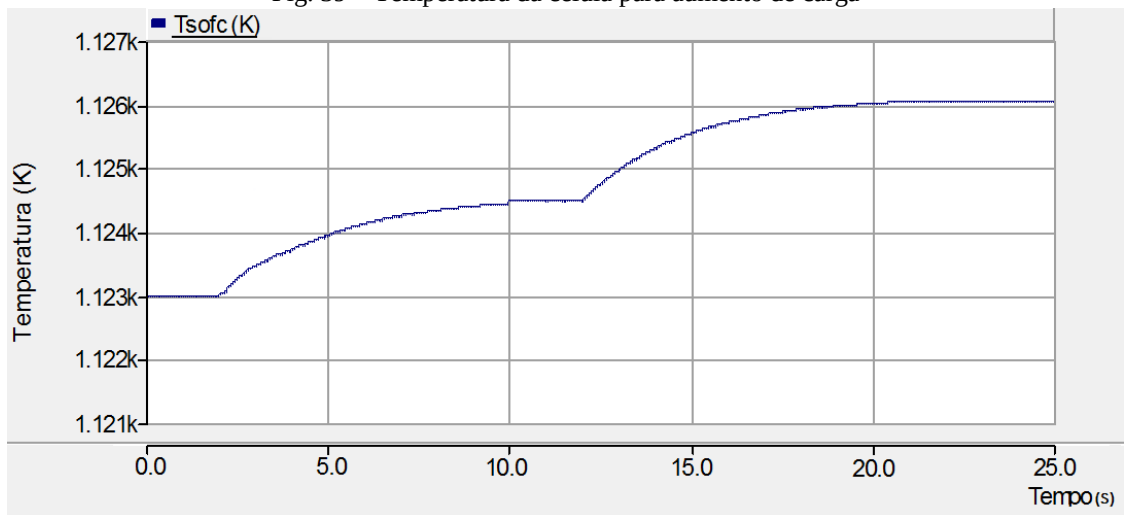
Fonte: Autora

Fig. 38 – Eficiência da célula para aumento de carga



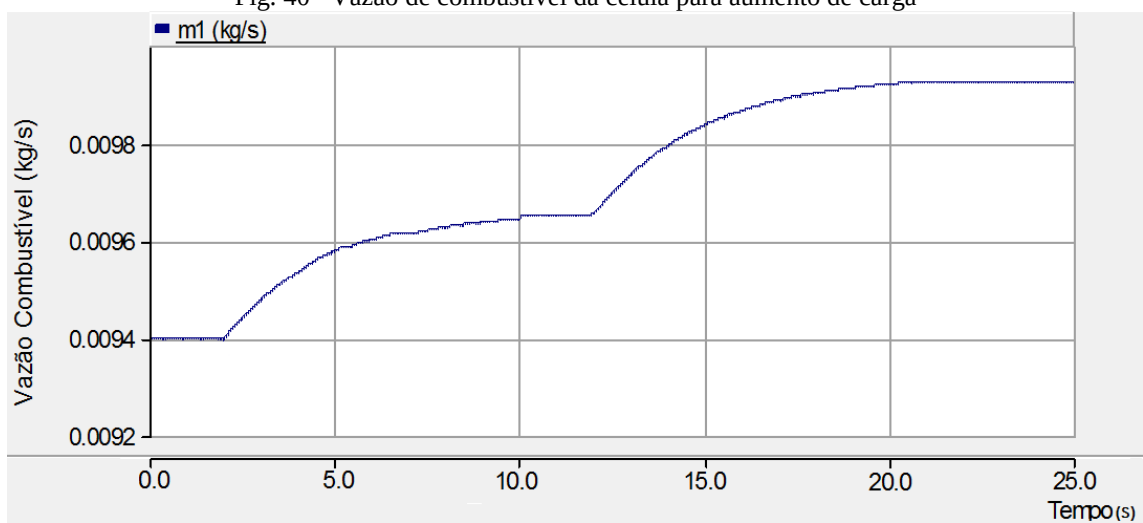
Fonte: Autora

Fig. 39 – Temperatura da célula para aumento de carga



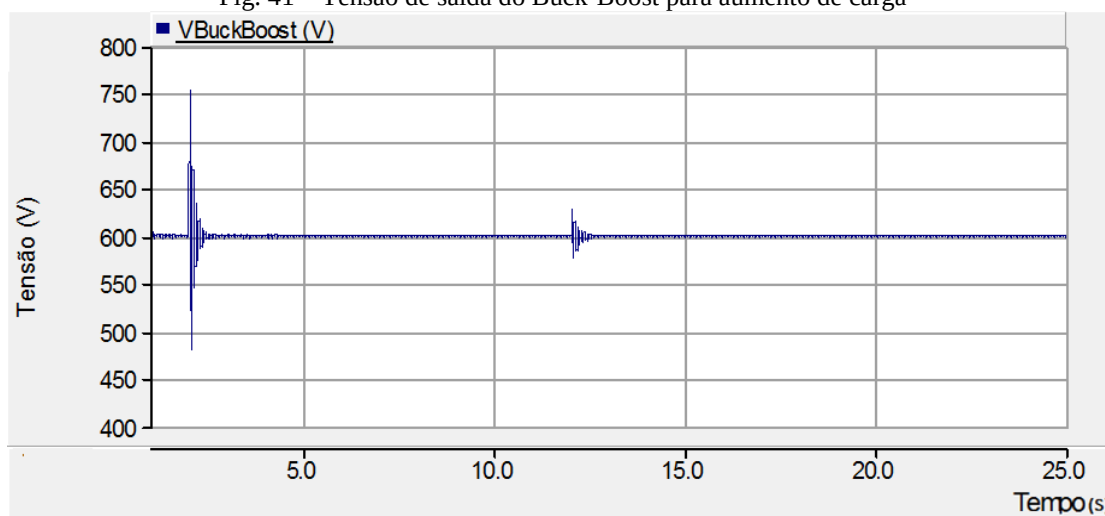
Fonte: Autora

Fig. 40– Vazão de combustível da célula para aumento de carga



Fonte: Autora

Fig. 41 – Tensão de saída do Buck-Boost para aumento de carga



Fonte: Autora

Uma diminuição do valor da resistência drenou uma maior corrente da célula, como pode ser observado na Figura 35. Uma maior corrente requer uma maior vazão de combustível, como pode ser observado na Figura 40. Devido ao aumento da corrente, a potência gerada pela célula aumentou, como mostrado na Figura 37. Já a tensão da célula diminuiu, conforme Figura 36 devido ao aumento das perdas acarretado pelo aumento da corrente. O aumento da potência levou ao aumento da eficiência da célula, como mostrado na Figura 38. A temperatura da célula pode ser controlada pela vazão de ar atmosférico que entra na célula a combustível. Ao aumentar a vazão de combustível e manter a vazão de ar atmosférico, ocorreu um aquecimento da célula, o que pode ser observado na Figura 39. Na Figura 41 é apresentada a tensão da carga que ficou praticamente constante devido a presença do conversor.

É importante salientar que as SOFC devem trabalhar em regime porque o aumento ou a diminuição de carga provocam uma variação da temperatura de operação. A variação da temperatura leva a um estresse térmico que pode causar um dano à estrutura dos componentes internos que são projetados para trabalharem em temperatura constante. O aumento da corrente gerada na célula aumenta a temperatura de operação da célula, que por sua vez provoca um aumento dos gases de recirculação, aumentando a temperatura do reformador, podendo levar a uma decomposição dos gases de entrada formando carbono sólido, que danifica fisicamente a célula podendo fazê-la parar de funcionar. Além disso, como informado no Capítulo 2, os componentes das estruturas interna da SOFC suportam valores máximos pré-estabelecidos.

É interessante que em plantas alimentadas por SOFC exista um sistema de controle para que, em caso de aumento da corrente, o excesso energético seja destinado à uma outra carga ou até

mesmo armazenado que, em caso de aumento de demanda, a energia armazenada supra a necessidade da carga.

Neste capítulo foi demonstrado como a modelagem desenvolvida neste trabalho pode ser utilizada. Ela permite que dados locais reais de constituição de combustível e ar atmosférico sejam inseridos e através da mudança de alguns deles pode-se alcançar uma maior potência para uma mesma vazão de combustível. Foi demonstrado também que com este modelo, é possível prever o comportamento interno da SOFC caso a carga conectada a ela venha a variar no tempo. No Capítulo 7 serão apresentadas as conclusões deste trabalho e as sugestões para os trabalhos futuros.

7 CONCLUSÕES

As células a combustível são dispositivos geradores de energia elétrica que podem estar ou não conectados à rede elétrica. Existem seis tipos de células a combustível, mas somente as células a combustível a óxido sólido e a célula a combustível de membrana de troca de prótons estão sendo comercializadas. Estas são utilizadas para geração de energia elétrica residencial e em carros. Já as SOFC estão sendo comercializadas para uso residencial.

As células a combustível possuem um comportamento termodinâmico, ou seja, a potência entregue depende das características dos gases que são inseridos, como pressão, temperatura, vazão e composição. A partir disso infere-se que, para realizar estudos de comportamento das células a combustível, é necessário que essas informações sejam levadas em consideração.

Após revisões de literatura, foram encontradas algumas modelagens para SOFC, sendo que elas eram realizadas em dois tipos de *softwares* termodinâmicos ou elétricos. Nos *softwares* termodinâmicos consideram-se as características dos gases de entrada, entretanto fornecem apenas a informação de potência gerada pela célula. As informações de tensão, eficiência, densidade de corrente e corrente elétrica não são informadas por tais modelagens. As modelagens encontradas em *softwares* elétricos não consideram as características dos gases de entrada e são realizadas considerando a célula alimentada por hidrogênio com vazão constante, porém nestas modelagens são informados os parâmetros elétricos da célula como potência, tensão, corrente, eficiência e densidade de corrente. Além disso, estas modelagens consideram um fator muito importante que é a reforma do gás natural, que interfere diretamente no comportamento das reações internas da célula.

Neste trabalho foi apresentada uma modelagem que uniu a possibilidade de se trabalhar num *software* elétrico, inserido as características dos gases de entrada e obtendo todos os parâmetros elétricos de saída além do monitoramento termodinâmico interno da célula. Isso é importante, porque permite ao Engenheiro Eletricista que trabalha com projetos a possibilidade de realizar estudos de comportamentos das SOFC para o local onde ela poderá ser implantada, obtendo informações que o permitirá encontrar o ponto de maior potência para um menor consumo de combustível, determinar o quanto de variação de carga momentânea que a célula consegue suportar e também realizar medidas de proteção para que a célula não diminua a sua vida útil devido a variação de carga em longos períodos de tempo.

Foi comparado o comportamento da modelagem desenvolvida com a resposta do *software* Aspen Plus, variando-se parâmetros de entrada e obtendo valores de potência gerados. As respostas de potência obtidas foram valores com pequena porcentagem de erro, sendo o maior

erro 0,18%, o que demonstra que a modelagem responde ao esperado segundo as leis termodinâmicas.

Foi realizada também a validação do modelo por meio de quatro autores que trabalham com este tipo de célula e desenvolveram seus modelos baseados em respostas de células reais. Três trabalhos tiveram como maior desvio a temperatura do reformador. Na modelagem desenvolvida neste trabalho foi considerado que o reformador é composto apenas por um compartimento e nele ocorre mistura e reforma dos gases instantaneamente. Já os três autores dividiram o reformador em duas partes, sendo uma para a mistura dos gases e a segunda para a pré-reforma. Como estas etapas possuem um valor energético diferente em cada uma delas, a comparação dificilmente teria valores próximos. O quarto trabalho, possuiu como maior desvio o valor na eficiência e isso ocorreu porque o autor considerou a eficiência total da operação do sistema, que no caso incluía uma SOFC acoplada a uma microturbina. Portanto, a partir destas análises e comparações, pode-se inferir que o modelo desenvolvido está apto a prever o comportamento de uma SOFC tubular com reforma interna.

Uma análise de desempenho do modelo proposto foi realizada, avaliando como os parâmetros de entrada influenciam a potência gerada pela célula, permitindo a busca pelo melhor ponto de operação. Esta análise procurou obter uma maior potência gerada pela célula sem o aumento do consumo de combustível. Foram variados a pressão de entrada dos gases, o fator de utilização de combustível, a relação ar/combustível e a temperatura da célula. Com isso, neste caso, foi possível obter um aumento de 2%, o que representou um aumento de 5kW da potência gerada sem aumento do consumo do combustível. Isso é importante, diminui os custos de operação da célula devido a um menor consumo de combustível, para uma mesma quantidade de potência gerada. Também foi feita uma análise do desempenho do modelo proposto para a célula a combustível operando sob variação da carga aumentando-a e posteriormente, diminuindo-a. Com esta análise foi possível monitorar o comportamento interno da célula devido à variação da carga, principalmente o efeito na temperatura interna da célula. Neste tipo de equipamento, uma variação da temperatura, altera toda a dinâmica interna das reações. Além disso, a célula a combustível a óxido sólido é um dispositivo que opera a elevadas temperaturas, portanto não é interessante que sua temperatura interna diminua ou aumente, mesmo porque, como demonstrado anteriormente, seu desempenho altera quando sua temperatura é modificada. Com estas informações fica fácil desenvolver um sistema complementar para que haja uma proteção ao equipamento caso ocorra uma oscilação na carga.

As análises indicam que, com a modelagem proposta é possível realizar estudos que prevejam o comportamento elétrico da célula sob variação de carga, como também a busca pelo

ponto de operação que torna a célula mais eficiente. Observa-se além disso, que o *software* no qual o modelo proposto foi desenvolvido, o PSCAD, permite a integração da célula a combustível em outros estudos de comportamentos elétricos, por exemplo, a avaliação de sistemas híbridos, ou seja, a célula alimentando uma carga compartilhada com outros tipos de geração de energia que o próprio *software* disponibiliza, tais como solar e eólica.

7.1 TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros que seja aprimorado o modelo desenvolvido, com técnicas de controle que busquem manter a temperatura da célula constante em caso de variação de carga, para tais técnicas possam ser aplicadas em plantas reais e venham a proteger a vida útil da célula.

É proposto também o desenvolvimento do modelo matemático de uma microturbina a gás para ser acoplado à célula, o que irá possibilitar a realização de estudos de ciclos combinados de calor e potência com o aumento da potência gerada devido ao aproveitamento do calor dos gases de exaustão.

Pode-se também aprimorar a modelagem desenvolvida, diminuindo os erros encontrados na validação apresentada neste trabalho e validar o modelo com uma célula a combustível a óxido sólido em laboratório, sendo a SOFC monitorada conectada no sistema.

REFERÊNCIAS

- AKKAYA, A. V.; SAHIN, B.; ERDEM, H. H. An analysis of SOFC/GT CHP system based on exergetic performance criteria. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. Vol. 33, pp. 2566 à 2577.
- AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Quím. Nova*, São Paulo, 2007. Vol. 30(1), pp. 189-197.
- ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F. Fuel cells: history and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009. Vol.13, pp. 2309-2322.
- ANTONUCCI, P. L.; ARICÒ, A. S.; CRETI, P.; RAMUNNI, E.; ANTONUCCI, V. Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion-silica electrolyte for high temperature operation. *Solid State Ionics*, 1999. Vol. 125, pp.431-437.
- AQUINO, A. S. 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.
- ASPEN PLUS 10.2 Users Guide. Aspen Technology, Inc. Cambridge. USA. 2000, pp. 936.
- ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-Química. Livros Técnicos e Científicos – LTC Editora. Rio de Janeiro, 2012. 9ªed. Vol. 1. pp. 386.
- AZMY, A. M. R. Simulation and Management of Distributed Generating Units Intelligent Techniques. Tese de doutorado. Universidade de Duisburg-Essen, Duisbur, Alemanha. 2005.
- BARBOSA, Addson L. Dicionário de Química. Ab Editora. 4ª edição, 2009.
- BARELLI, L.; BIDINI, G.; OTTEVIANO, A. Integration of SOFC/GT hybrid systems in Micro-Grids. *Energy*, 2017. Vol. 118, pp. 716 à 728.
- BLOMEN, L. J. M. J.; MUGERWA, M. N. Fuel Cell Systems. Springer Science + Business Media, LLC, 1993. pp.589.

BOARO, M. e ARICÒ, A. S. Advances in Medium and High Temperature Solid Oxide Fuel Cell. International. Centre for Mechanical Sciences. Springer. 2017. pp. 347. ISSN 2309-3706.

BOCCALETTI, C.; FABBRI, G.; RIOT, O.; SANTINI, E. Modeling and simulation of hybrid SOFC-GT systems for Distributed Generation. RE&PQJ, 2007. Vol. 1 (5), pp. 243 à 250.

BRENSCHEIDT, T.; JANOWITZ, K.; SALGE, H. J.; WENDT, H. BRAMMER, F. Performance of ONSI PC25 cogeneration plant. International Journal of Hydrogen Energy, 1997. Vol. 23(1), pp. 53-59.

BRETT, C. M. A.; BRETT A. M. O. Electrochemistry: Principles, Methods and Applications. Oxford University Press, 1993. pp. 456.

BUTTI, S. K. e colaboradores. Microbial electrochemical technologies with the perspective of harnessing bioenergy: Maneuvering towards upscaling. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. Vol. 53, pp. 462-476.

CAMPANARI, S. Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module. Journal of Power Sources, 2001. Vol. 92, pp. 26-34.

CAMPANARI, S.; MACCHI, E. Thermodynamic analysis of advanced power cycles based upon solid oxide fuel cells, gas turbines and rankine bottoming cycles. The american society of mechanical engineers, 1998. pp 1-12.

CAMPANARI, S. IORA, P. Definition and sensitivity analysis of finite volume SOFC model for a tubular cell geometry, Journal of Power Sources, 2004. Vol. 132, pp 113-126.

CASTILHO, A. L.; GIANESINI, M. A.; RODRIGUES R. Estudo de Caso da Implantação da Célula a Combustível no Hospital Erasto Gaertner. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. pp. 1-120. Curitiba. Brasil. 2004.

CHAN, S. H.; HO, H. K.; TIAN, Y. Modelling of simple hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine power plant. Journal of Power Sources, 2002. Vol. 109, pp. 111-120.

CHANG, R. Química Geral: conceitos essenciais. Editora Mc Graw Hill. 4ª edição. 2010. pp. 780. ISBN 0072828382.

CHEN, X.; WANG, Y.; CAI, L.; ZHOU, Y. Maximum power output and load matching of a phosphoric acid fuel cell-thermoelectric generator hybrid system. *Journal of Power Sources*, 2015.Vol. 294, pp.430-436.

CHENG, X. e colaboradores. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*, 2007. Vol. 165, pp.739-756.

CHOUDHARY, T. e colaboradores .CFD Modeling of SOFC Cogeneration System for Building Application. *Energy Procedia*, 2017. Vol. 109, pp. 361-368.

COBAS, V. R. M. Análise de sistemas híbridos com células a combustível de óxido sólido e Microturbinas a gás. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Itajubá. 2006. pp. 122.

COSTAMAGNA, P e colaboradores. Design and part-load performance of hybrid system based on a solid oxide fuel cell reactor and micro gas turbine. *Journal of Power Source*. Vol. 96. 2001. pp. 352-368.

DÍAZ, M.; ORTIZ, A.; ORTIZ, I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 2014. Vol. 409, pp. 379-396.

DILL, G. K. Análise da operação de células combustíveis e microturbinas a gás em sistemas de potência. (Dissertação de mestrado). Faculdade de Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2006.pp. 143.

DESIDERI, U.; LAZAROIU, G.; LAZAROIU, G. C. A Matlab-Simulink analysis of hybrid SOFC dynamic behavior. *The 3rd International Conference on Fuel Cell Science and Technology*. 2005,pp. 6.

DODDS, P. E.; HAWKES, A. The role of hydrogen and fuel cells in providing affordable, secure low-carbon heat. *H2FC SUPERGEN*, London, UK. 2014.

DOE Hydrogen and Fuel Cells Program: 2012 Annual Progress Reporting. Disponível em: https://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress.html Acesso dia: 24/04/2018

DOE Hydrogen and Fuel Cells Program: 2017 Annual Progress Reporting. Disponível em: https://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress17_fuelcells.html Acesso dia: 14/06/2018

DU, Z.; LI, H.; GU, T. State of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances*, 2007. Vol. 25, pp. 464-482.

EG&G Services Parsons, Inc. *Fuel Cell Handbook*. 5th Edition. Science Applications International Corporation, 2000. pp. 352.

FARRET, F. A.; SIMÕES, M. G. Integration of alternative sources of energy. *Wiley-Interscience IEEE*, 2006. pp. 471.

FEDAKAR, S.; BAHCECI, S. YALCINOZ, T. Modeling and simulation of SOFC using PSCAD. *EuroCon*, 2013. pp.1058-1065.

FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCILLO, E. N. S.; MUCILLO, R. *Materiais Cerâmicos para células a combustível*. Cerâmica, 2004. Vol. 50, pp. 275-290.

FLORIO, D. Z.; VARELA, J. A. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *Química Nova*, 2007. Vol. 30 (5), pp. 1339-1346.

GAO F. e colaboradores. Multi-Rates Fuel Cell Emulation With Spatial Reduced Real-Time Fuel Cell Modelling. *IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*, 2011. pp. 1-8.

GARCHE, J.; DYER, C.; MOSELEY, P.; OGUMI, Z.; RAND, D.; SCROSATI, B. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier Science, 2009. pp. 4538.

GRIME, P. Historical Pathways for Fuel Cells. *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, 2000. Vol. 15(2), 41-45.

GUAITOLINI, S. V. M.; FARDIN, J.F. Fuel Cells: History (Short Remind), Principles of Operation, Main Features, and Applications. In: Imene Yahyaoui. (Org.). *Advances in Renewable Energies and Power Technologies*. 1ed.: Elsevier, 2018, v. 2, p. 123-150. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813185-5.00013-9>

GÜLZOW, E. Alkaline fuel cells: a critical view. *Journal of Power Source*, 1996. Vol.61, pp. 99-104.

HAUCK, M.; HERMANN, H.; SPLIEHOFF, H. Simulation of reversible SOFC with Aspen Plus. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. Vol. 42, pp. 10329-10340.

HIRCHENHOFER, J.H. e colaboradores. Fuel cell handbook, sixth edition, US Department of Energy, 2002, DOE/NETL-2002/1179.

HOOGERS, G. Fuel Cell Technology Handbook. Ed. CRC Press, 2002. pp. 332

HOWE, K. S.; THOMPSON, G. J.; KENDALL, K. Micro tubular solid oxide fuel cells and stacks. Journal of Power Sources, 2011. Vol. 196, pp. 1677-1686.

JURADO, F. Study of molten carbonate fuel cell—microturbine hybrid power cycles. Journal of Power Sources, 2002. Vol. 111, pp. 121-129.

KIRUBARARAN, A., JAIN, S., NEMA, R. K. (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.13, pp. 2430-2440.

KREITH, F.; MANLIK, R. M.; BOHN, M. Princípios de transferência de calor. Ed. Trilha, 7ª edição norte-americana, 2016. pp. 676. ISBN-13: 9788522122028.

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. 2012.

LARMINIE, J.; DICKS, A. Fuel Cell Systems Explained. Chichester: John Wiley & Sons, 2ª edição, 2003. ISBN 047084857X.

LENZI, E.; BORTOTTI, L. Química Geral Experimental. Freitas Bastos, 2ª edição, 2012. ISBN-10: 9788579871566

LIU, H. e colaboradores. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources, 2006. Vol.155, pp. 95-110.

LOPES, D. G. Determinação dos Parâmetros Térmicos de um Sistema de Purificação de Hidrogênio para Aplicação em Células a Combustível. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo. 2010.

LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. Geração Termelétrica: Planejamento, Projeto e Operação. Editora Interciência. Volume 2. 2004. pp.632.

LORENZI, C. E. 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.

LOWLOR, V. Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (Part II: Cell design issues and research activities). Journal of Power Sources, 2013. Vol. 240, pp. 421-441.

LUKAS, M. D.; LEE, K. Y.; GHEZEL-AYAGH, H. Development of a Stack Simulation Model for Control Study on Direct Reforming Molten Carbonate Fuel Cell Power Plant. IEEE Transactions on Energy Conversion, 1999. Vol.14, pp. 1651- 1657.

MAGISTRI, L.; FERRARI, M. L.; TRAVERSO, A.; COSTAMAGNA, P. MASSARDO, A. F. Transient analysis of solid oxide fuel cell hybrids part c: whole-cycle model. Turbo expo. Power for land, sea and air, 2004. pp. 1-8.

MAHATO, N.; BANERJEE, A.; GUPTA, A.; OMAR, S.; BALANI, K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. Progress in Materials Science, 2015. Vol. 72, pp. 141-337.

MCLEAN, G. F., NIET, T., PRINCE-RICHARD, S., DJIALI, N. An assessment of alkaline fuel cell technology. International Journal of Hydrogen Energy, 2002. Vol. 27, pp. 507-526.

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. Vol.16, pp.981-989.

MENCH, M. M. Fuel Cell Engines. John Wiley and Sons, 2008. pp. 528

MEHTA, V.; COOPER, J. S. Review and analysis of PEM fuel cell desing and manufacturing. Journal of Power Sources, 2003. Vol. 114, pp. 32-53.

MOHAMED, A.; NIZAM, M. SALAM, A.A. Performance Evaluation of Fuel Cell and Microturbine as Distributed Generators in a Microgrid. European Journal of Scientific Research, 2009. Vol. 30 (4), pp. 554-570.

MORAN, M.J.; SHAPIRO, H. N. Fundamental of Engineering Thermodynamics. Ed. McGraw-Hill. 6th edition. 2010. pp. 1012.

MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology- features and applications. Solid State Ionics, 2004. Vol. 174, pp. 271-277.

NASCIMENTO, A. C., MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. Química Nova, São Paulo, 2009. Vol.55(333), pp. 46-52.

NEBURCHILOV, V.; MARTIN, J.; WANG, H. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. Journal of Power Sources, 2007. Vol. 169, pp. 221-238.

NUNNEY, M. J. Light and Heavy Vehicle Technology. Elsevier, 4th edition, 2007. pp 661.

OLIVEIRA, V. B.; SIMÕES, M.; MELO, L. F., PINTO, A. M. F. R. Overview on the developments of microbial fuel cells. Biochemical Engineering Journal, 2013. Vol. 73, pp. 53-64.

ORTIZ-RIVERA, E. I; e colaboradores. Understanding the History of Fuel Cells. Proceedings in IEEE Conference on the History of Electric Power, 2007. pp.117-122.

PAULA, F. Deposição electroquímica. Ciência & Tecnologia dos Materiais, 2010. Vol. 22, pp. 87-93. Disponível em: http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0870-83122010000200014&lng=pt&tlng=pt. Acesso dia: 10/05/2018

PARK, S. H.; LEE, Y. D.; AHN, K. Y. Performance analysis of an SOFC/HCCI engine hybrid system: System simulation and thermoeconomic comparison. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. Vol. 39, pp. 1799-1810.

PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. Vol. 35, pp. 9349-9384.

RASHID, M. H. Eletrônica de Potência-Dispositivos, circuitos e aplicações. Makron Books Pearson Brasil, 4ª ed. 1999.

ROSLI, R. E. e colaboradores. A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. Vol. 30, pp. 1-22.

SAMMES, N.; BOVE, R.; STAHL, K. Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications. Solid State and Materials Science, 2004. Vol. 8, pp. 372-378.

SAMMES, N; BOVE, R.; STAHL, K. Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications. Solid State and Materials Science, 2004. Vol. 8, pp. 372-378.

SÁNCHEZ, D.; UBERTINI, S.; ESCALONA, J. M. M.; CHACARTEGUI, R. Potential of molten carbonate fuel cells to reduce the carbon footprint of large reciprocating engines. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. Vol. 39, pp. 4081-4088.

SHARAF, O. Z., ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. Vol. 32, pp.810-853.

SHARMA, V.; KUNDU, P. P. Biocatalysts in microbial fuel cells. Enzyme and Microbial Technology, 2010. Vol. 47, pp. 179-188.

SILVA, G. E. Estudo de modelos em regime permanente de uma célula a combustível de membrana polimérica. Monografia. Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007, pp. 100.

SILVA, M. B. O. Sistema isolado baseado em célula a combustível associado a um controle pelo lado da demanda. Dissertação de Mestrado. Centro Tecnológico. Universidade Federal do Espírito Santo, 2015. pp. 136.

SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. Solid State Ionics, 2000. Vol. 135, pp. 305-313.

SINGHAL, S.C. Solid Oxide Fuel Cell for stationary, mobile and military applications. Solid State Ionics, 2002.Vol. 152-153, pp. 405-410.

SINGHAL, S.C; KENDALL, K. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. 2003. 1th Edição. Elsevier Science. pp. 406. ISBN 9780080508085.

SORDI e colaboradores. Análise termodinâmica de um ciclo de potência com célula a combustível SOFC e turbina a vapor. Acta Science Technologies, 2006. Vol. 28 (1). Pp. 65-71.

SOUZA, M. M. V. M. Tecnologia do hidrogênio. São Paulo: Synergia, 2009. 200 p.

SRIVASTAVA, N. Modeling of Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Hybrid Systems. Dissertação de Mestrado. The Florida State University. 2006. pp. 87.

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.* 2002. Vol. 6, pp.433-455.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução do oxigênio. *Química Nova*, 2005. Vol. 28 (4), pp. 664-669.
TSALLIS, C.; MAGALHÃES, A. C. N.; CURADO, E. M. F. Uma nova entropia. *Revista CBPF, Física e Estatística*, 2001. pp. 57-59. Disponível em: <http://www.cbpf.br/RevistaCBPF/pdf/FisEstatist.pdf> Acesso dia: 02/02/2017.

UECHI, H.; KIMIJIMA, S.; KASAGI, N. Cycle of gas turbines-fuel cell hybrid micro generation system. *International Joint Power Generation Conference*, 2001. pp. 1-9.

VAISHAMPAYAN, V.; VANGARI, A.; SHAH J. Challenges and Opportunities of Affordable Fuel Cell. *1st International Conference on Non-Conventional Energy, IEEE*. 2014. pp. 319- 323.

VETTER, K. J. *Electrochemical Kinetics – Theoretical and Experimental Aspects*. Academic Press, 1967. pp.789.

ZHANG, W. *Simulation of Solid Oxide Fuel Cell-Based Power Generation Processes with CO₂ Capture*. 2006, 149 f. (Tese de doutorado) University of Waterloo, Waterloo, Canadá.

ZHANG, H.; CHEN, B.; XU, H.; NI, M. Thermodynamic assessment of an integrated molten carbonate fuel cell and absorption refrigerator hybrid system for combined power and cooling applications. *International Journal of Refrigeration*, 2016. Vol. 70, pp. 1-12.

YAMAMOTO, O. Solid Oxide Fuel Cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochemical Acta*, 2000. Vol. 45, pp. 2423 à 2435.

YANG, P.; ZHANG, H.; HU, Z. Parametric study of a hybrid system integrating a phosphoric acid fuel cell with an absorption refrigerator for cooling purposes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. Vol. 41, pp. 3579-3590.

YOKOKAWA, H. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. Chapter 2: Overview of Intermediate- Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Springer Science & Business Media, 2009. pp. 302.

WILLIAMS, M. C.; MARU, H. C. Distributed generation—Molten carbonate fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006. Vol. 160, pp. 863-867.

APÊNDICE A

Foram publicados, durante os estudos realizados os seguintes trabalhos:

A.1 ARTIGO COMPLETO EM PERIÓDICO INTERNACIONAL

GUAITOLINI, S. V. M.; YAHYAOUI, I.; FARDIN, J.F; ENCARNAÇÃO, L.F.; TADEO, F. Power Unit SOFC-MTG Model in Electromagnetic Transient Software PSCAD. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. Vol 43. pp. 5386-5397. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.119>

A.2 ARTIGO COMPLETO EM CONGRESSO INTERNACIONAL

GUAITOLINI, S. V. M.; YAHYAOUI, I.; FARDIN, J.F.; ENCARNAÇÃO, L.F.; TADEO, F. A Study of a Combined Cycle with Solid Oxide Fuel Cell and Micro Gas Turbines. In: The 8th International Renewable Energy Congress, 2017, Amman. IREC 2017 International Renewable Energy Congress, 2017. DOI: 10.1109/IREC.2017.7926050

GUAITOLINI, S. V. M.; YAHYAOUI, I.; FARDIN, J.F.; ENCARNAÇÃO, L.F.; TADEO, F. A review of fuel cell and energy cogeneration technologies. In: The 9th International Renewable Energy Congress, 2018, Hammamet, Tunisia. IREC 2018 International Renewable Energy Congress, 2018. DOI: 10.1109/IREC.2018.8362573

A.3 ARTIGO COMPLETO EM CONGRESSO NACIONAL

GUAITOLINI, S. V. M; FARDIN, J.F; ENCARNAÇÃO, L.F. Modelagem de uma célula a combustível a óxido sólido no *software* Aspen Plus. In: VIII Encontro Científico de Física Aplicada, 2017, Vitória. Blucher Proceedings. DOI:10.5151/phypro-viii-efa-22

A.4 RESUMO EM CONGRESSO INTERNACIONAL

GUAITOLINI, S. V. M.; YAHYAOUI, I.; FARDIN, J.F.; ENCARNAÇÃO, L.F.; SANTOS, J. J. C. S. Analysis of a solid oxide fuel cell/micro gas turbine system operation using Pscad software. International Energy and Engineering Conference, 2016. pp. 800. ISBN 978-975-7375-39-5.

GUAITOLINI, S. V. M.; YAHYAOUI, I.; FARDIN, J.F.; ENCARNAÇÃO, L.F. On Fuel Cells Technologies and Cogeneration Principle. International Energy and Engineering Conference, 2016. pp. 808. ISBN 978-975-7375-39-5.

A.5 CAPÍTULOS DE LIVRO

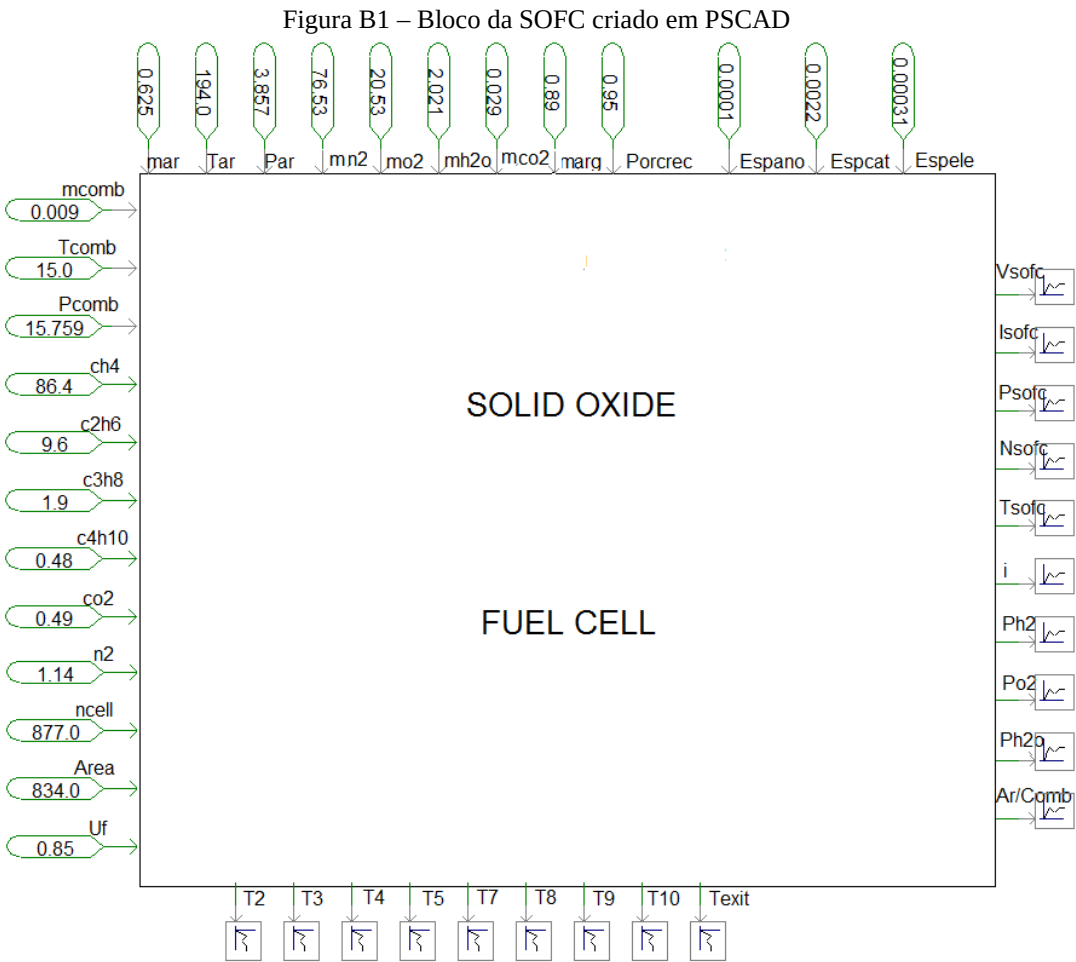
GUAITOLINI, S. V. M.; FARDIN, J.F. Fuel Cells: History (Short Remind), Principles of Operation, Main Features, and Applications. In: Imene Yahyaoui. (Org.). Advances in Renewable Energies and Power Technologies. 1ed.: Elsevier, 2018, v. 2, p. 123-150. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813185-5.00013-9>

YAHYAOUI, I; GUAITOLINI, S. V. M.; On the Modeling and Control of a Photovoltaic-Fuel Cell Hybrid Energy System. In: Imene Yayaoui. (Org.). Advances in Renewable Energies and Power Technologies. 1ed.: Elsevier, 2018, v. 2, p. 151-171. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813185-5.00004-8>

APÊNDICE B

B.1 MODELAGEM PARA OPERAÇÃO EM REGIME PERMANENTE

Na Figura B1 está demonstrado o bloco criado em PSCAD e na Tabela B1 o significado dos termos apresentados na Figura B1.



Fonte: autora

Tabela B1 – Significado dos termos utilizados no modelo

Parâmetros de entrada	Significado
mcomb	Vazão de combustível (kg/s)
Tcomb	Temperatura do combustível (°C)
Pcomb	Pressão do combustível (bar)
ch4	Porcentagem de metano
c2h6	Porcentagem de etano
c3h8	Porcentagem de propano
c4h10	Porcentagem de butano
co2	Porcentagem de dióxido de carbono
n2	Porcentagem de nitrogênio

ncell	Número de células em série
Area	Área da célula
Uf	Fator de utilização de combustível
mar	Vazão de ar atmosférico (kg/s)
Tar	Temperatura do ar atmosférico (°C)
Par	Pressão do ar atmosférico (bar)
mn2	Vazão de nitrogênio
mo2	Vazão de oxigênio
mh2o	Vazão de água
mco2	Vazão de gás carbônico
marg	Vazão de argônio
Porrec	Porcentagem de recirculação
Espano	Espessura do ânodo (cm)
Espcat	Espessura do cátodo (cm)
Espele	Espessura do eletrólito (cm)
Parâmetros de saída	Significado
Vsofc	Tensão gerada pela SOFC (V)
Isofc	Corrente gerada pela SOFC (A)
Psofc	Potência gerada pela SOFC (W)
Nsofc	Eficiência da SOFC
Tsofc	Temperatura de funcionamento da SOFC (°C)
i	Densidade de corrente da SOFC (A/cm²)
Ph2	Pressão parcial de hidrogênio (bar)
Po2	Pressão parcial de oxigênio (bar)
Ph2o	Pressão parcial de água (bar)
Ar/Comb	Relação ar/combustível
T2	Temperatura entre trocador de calor 2 e reformador
T3	Temperatura entre reformador e ânodo
T4	Temperatura de recirculação
T5	Temperatura entre ânodo e combustor
T7	Temperatura entre trocador de calor 1 e cátodo
T8	Temperatura entre cátodo e combustor
T9	Temperatura entre combustor e trocador de calor 1
T10	Temperatura entre trocador de calor 1 e trocador de calor 2
Texit	Temperatura de exaustão dos gases

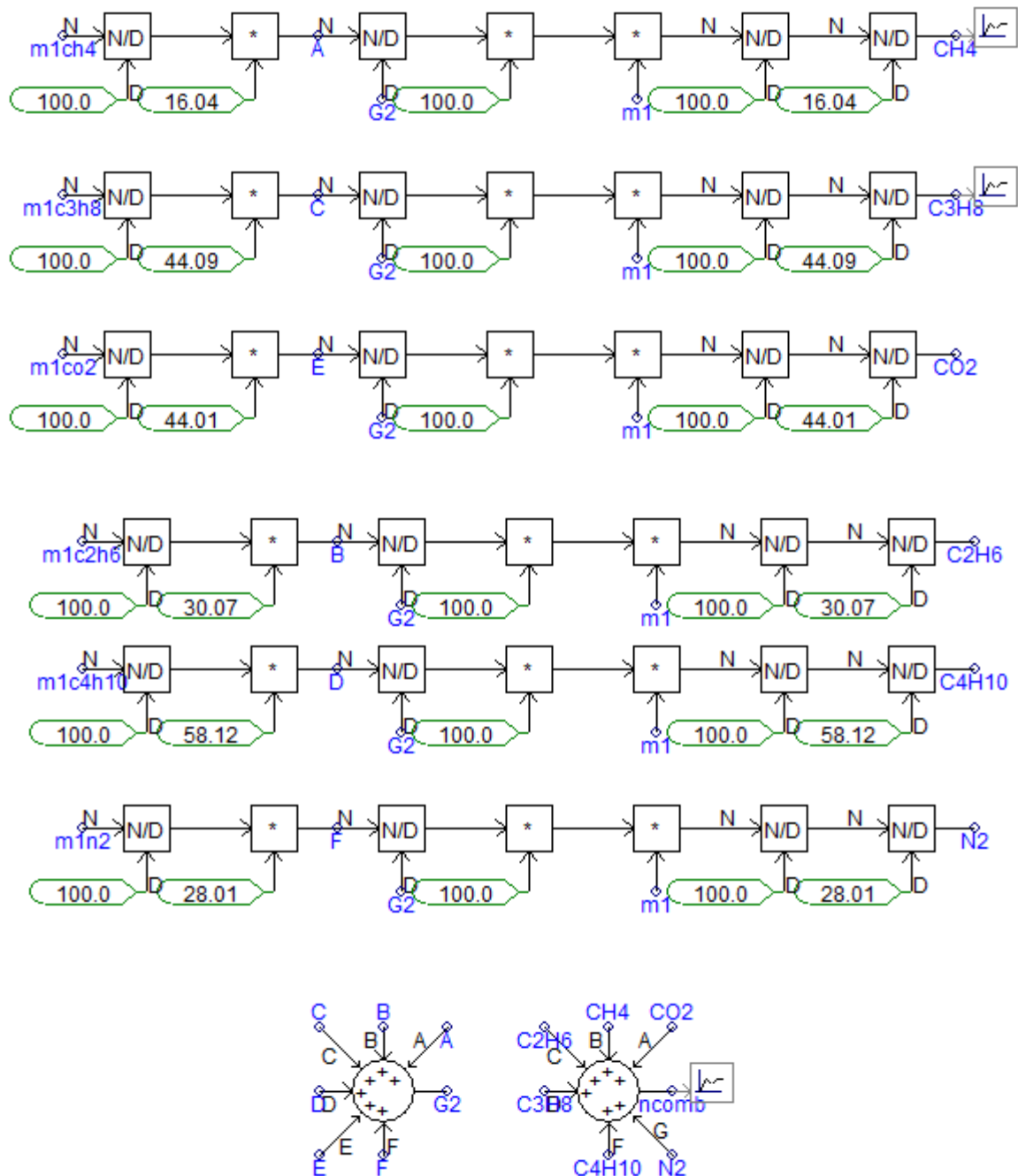
Fonte: Autora

A seguir serão demonstradas as partes internas da SOFC apresentada na Figura B1.

B.1.1 Equacionamento no trocador de calor 1 no PSCAD

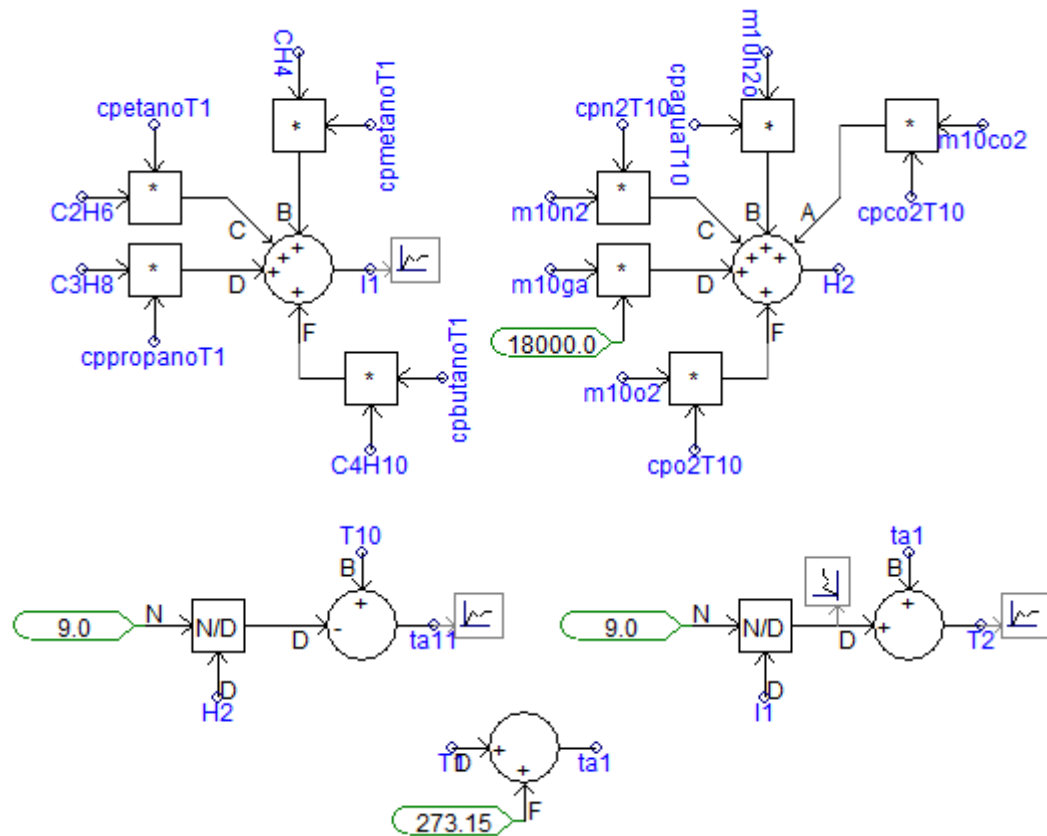
Abaixo serão apresentadas as partes do modelo que foram desenvolvidas para o TC1 e foram descritas no item 4.1.1

Figura B2 – Cálculo da vazão das espécies TC1



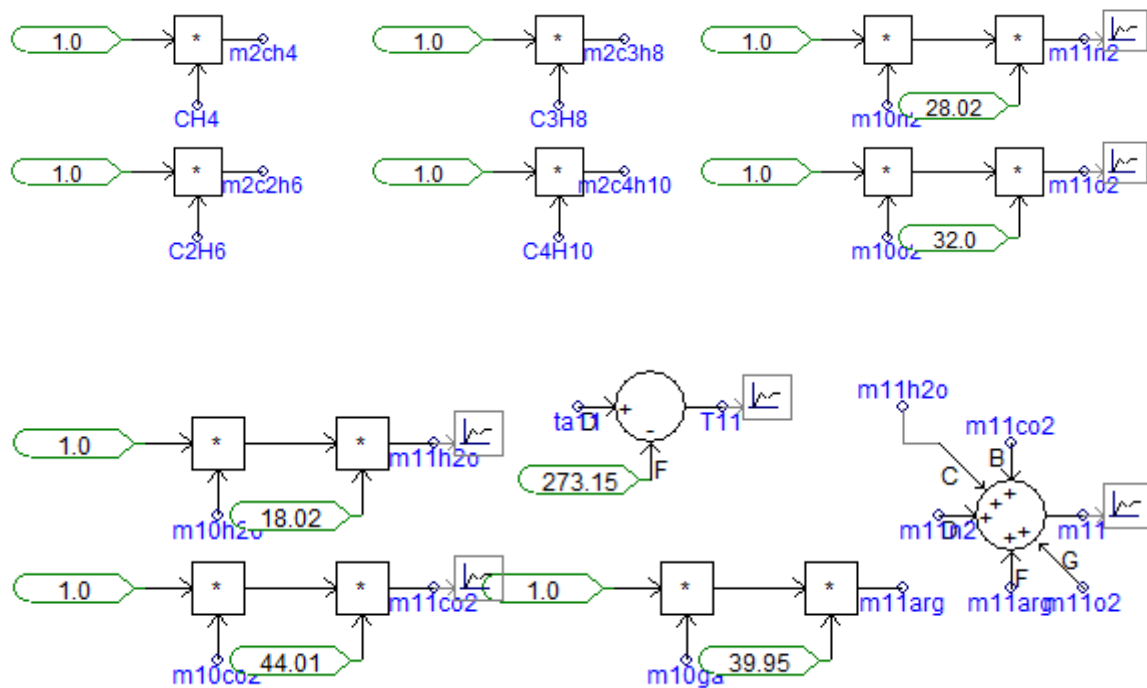
Fonte: Autora

Figura B3 – Cálculo do balanço de energia TC1



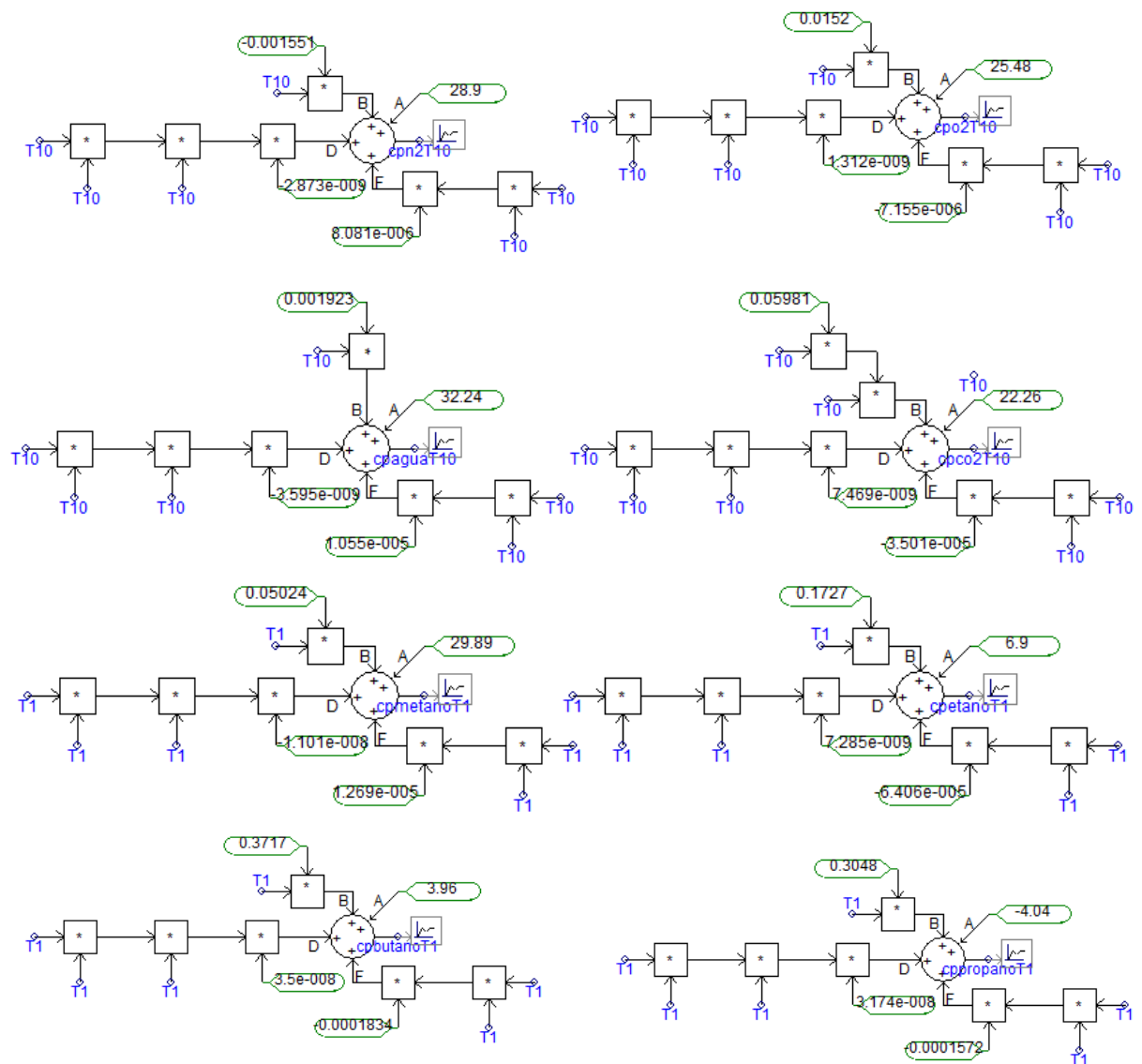
Fonte: Autora

Figura B4 – Cálculo do balanço de massa TC1



Fonte: Autora

Figura B5 – Cálculo do cp dos gases TC1

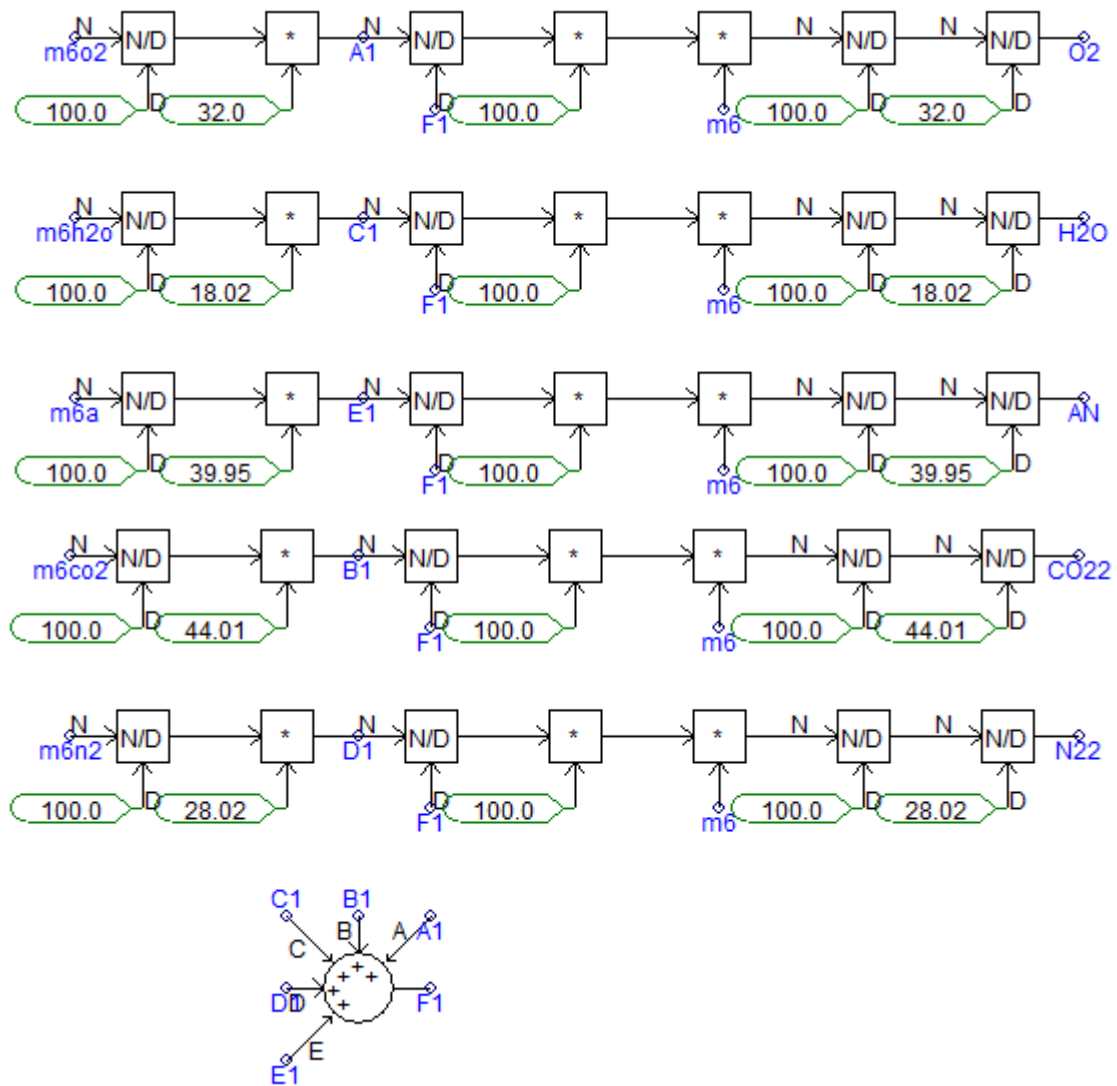


Fonte: Autora

B.1.2 Equacionamento do trocador de calor 2 no PSCAD

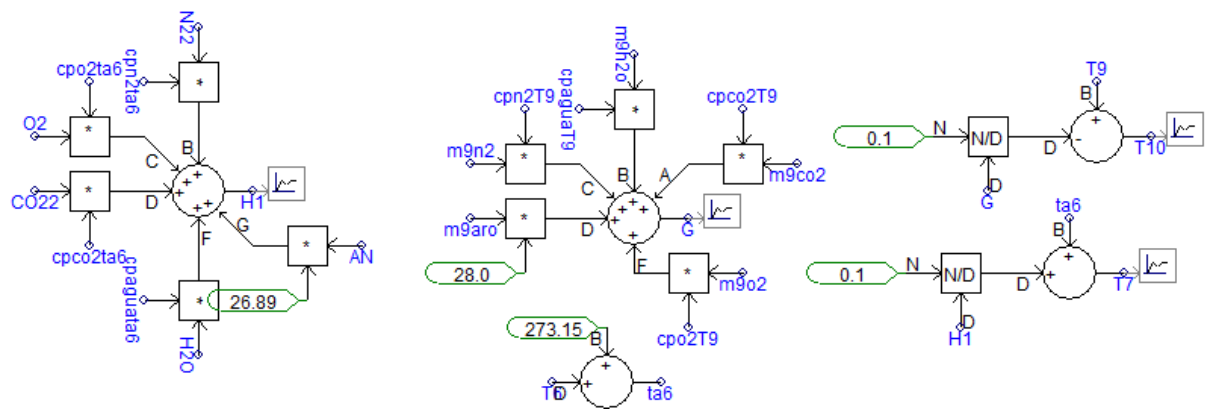
Abaixo serão apresentadas as partes do modelo que foram desenvolvidas para o TC2 e foram descritas no item 4.1.2

Figura B6 – Cálculo da vazão das espécies TC2



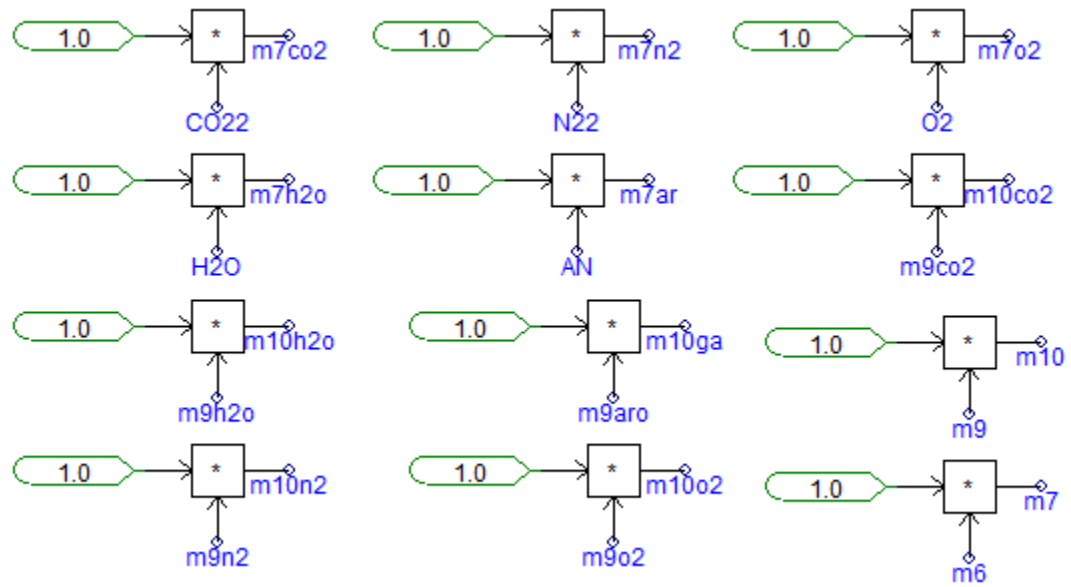
Fonte: Autora

Figura B7 – Cálculo do balanço de energia TC2



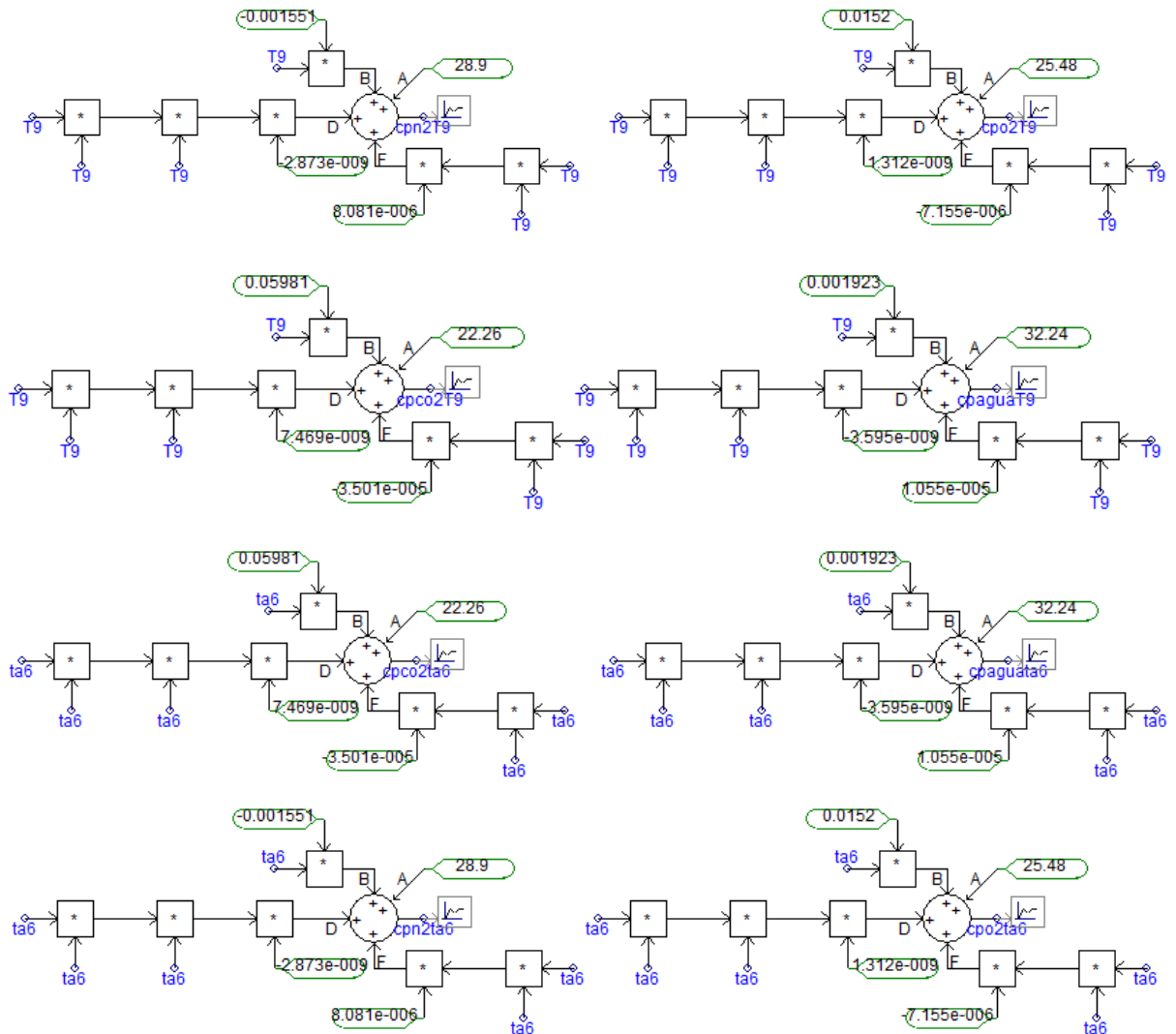
Fonte: Autora

Figura B8 – Cálculo do balanço de massa TC2



Fonte: Autora

Figura B9 – Cálculo do cp dos gases TC2

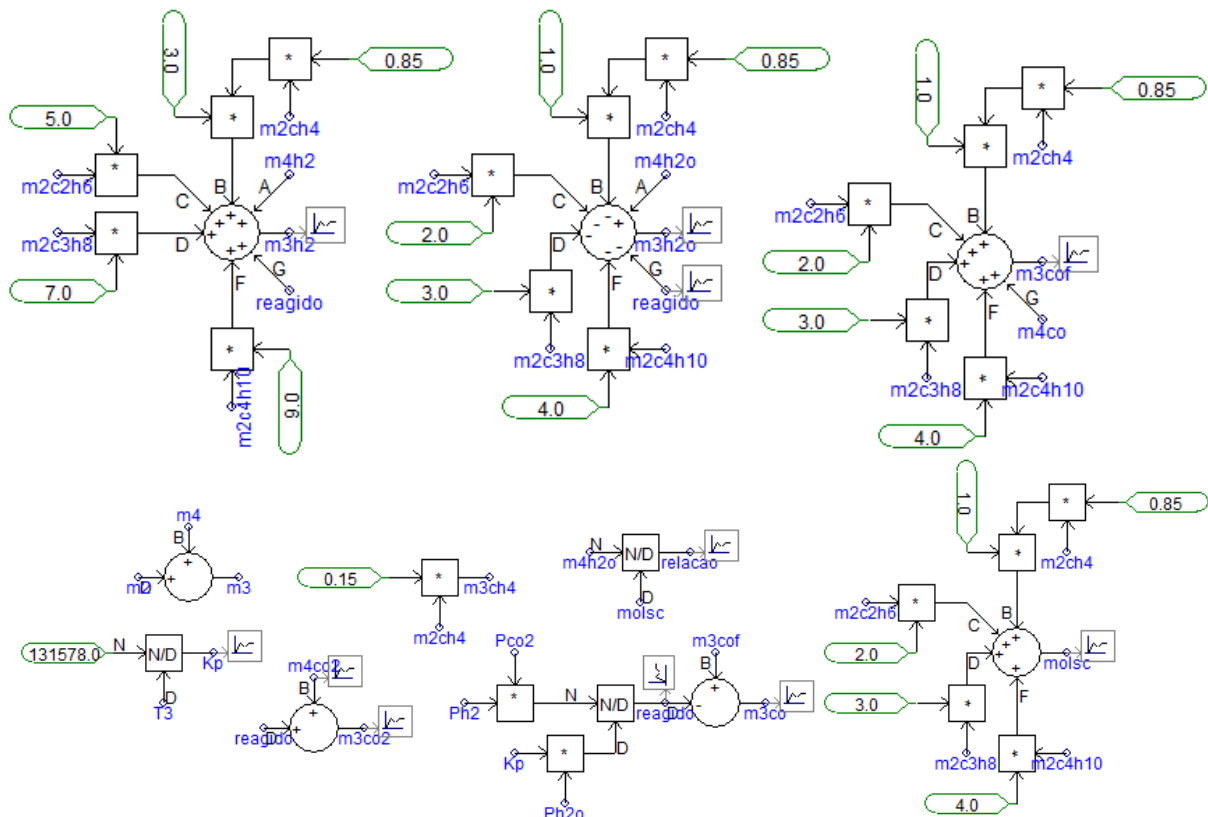


Fonte: Autora

B.1.3 Equacionamento no reformador no PSCAD

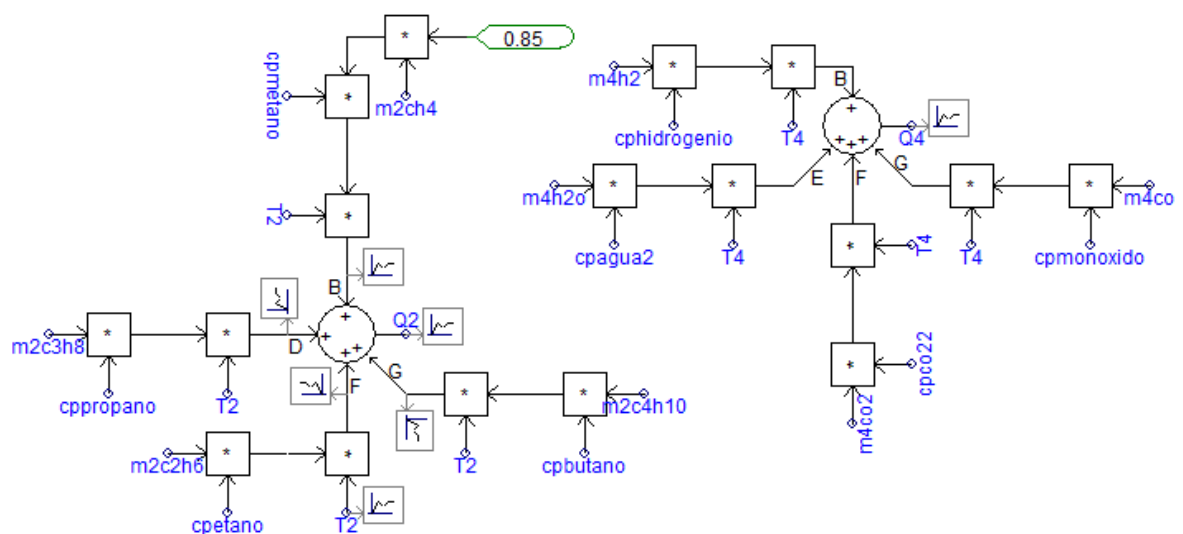
Abaixo serão apresentadas as partes do modelo que foram desenvolvidas para o reformador e foram descritas no item 4.1.3

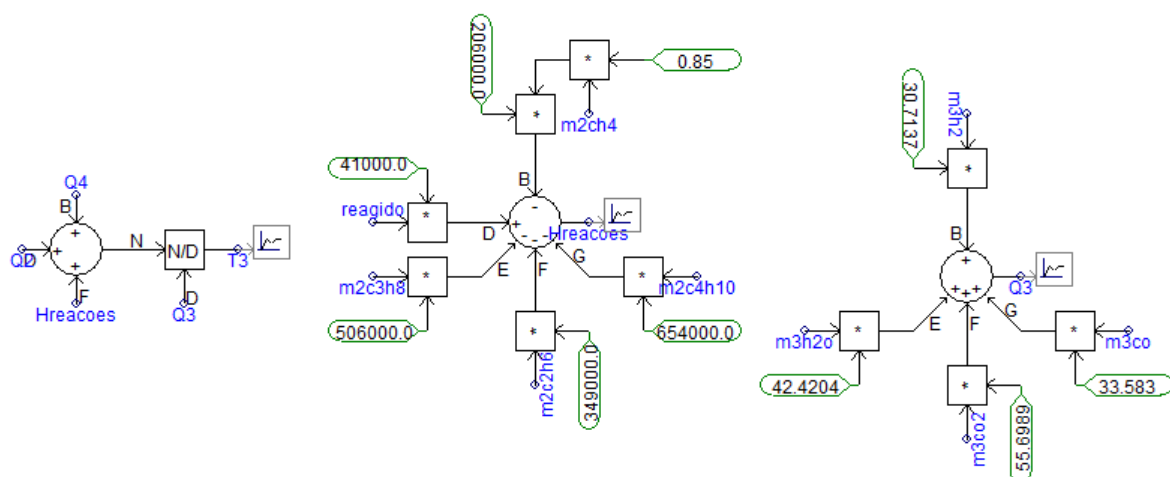
Figura B10 – Balanço de massa no Reformador



Fonte: Autora

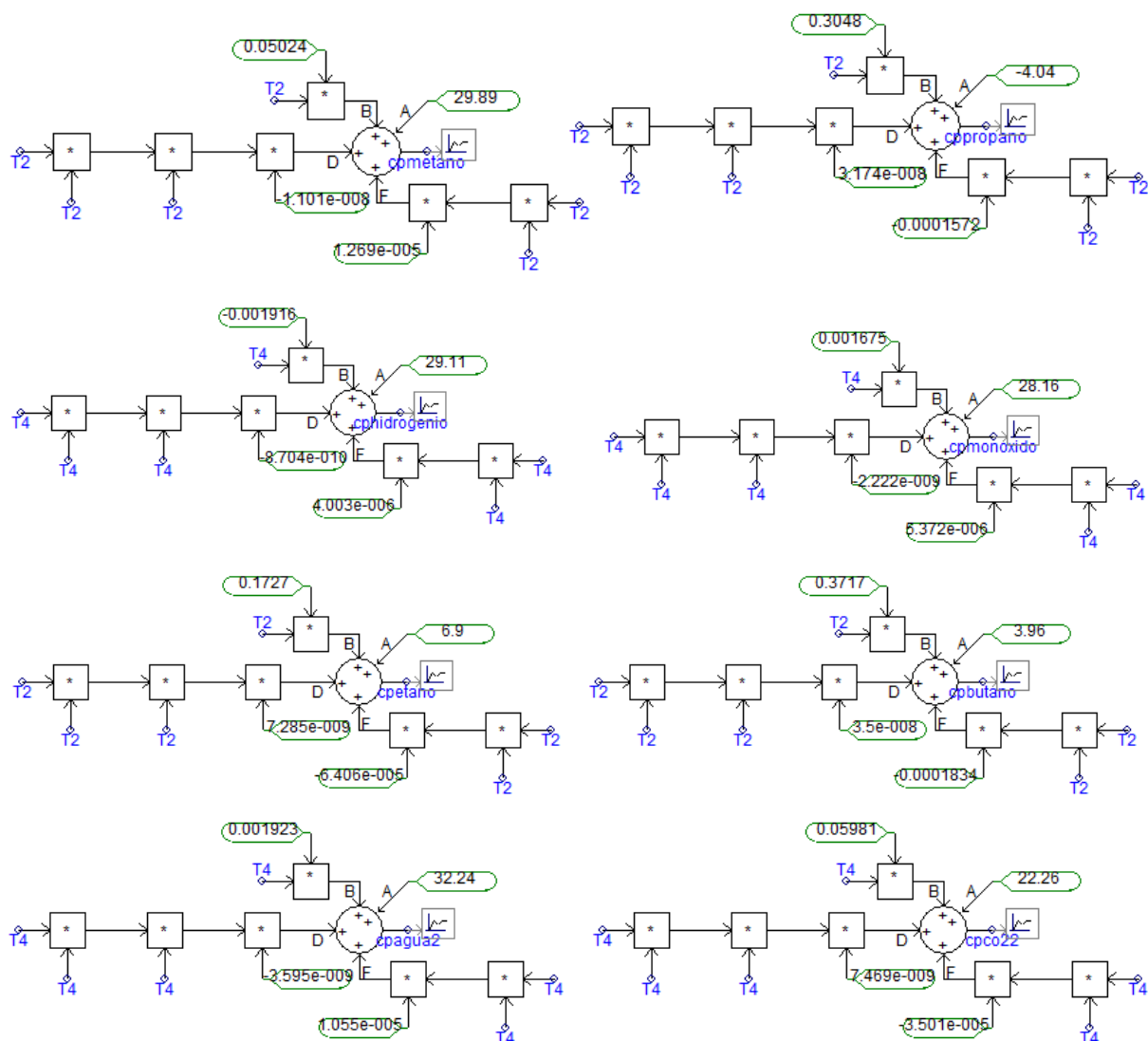
Figura B11 – Balanço de energia no Reformador





Fonte: Autora

Figura B12 – Cálculo do cp dos gases no Reformador

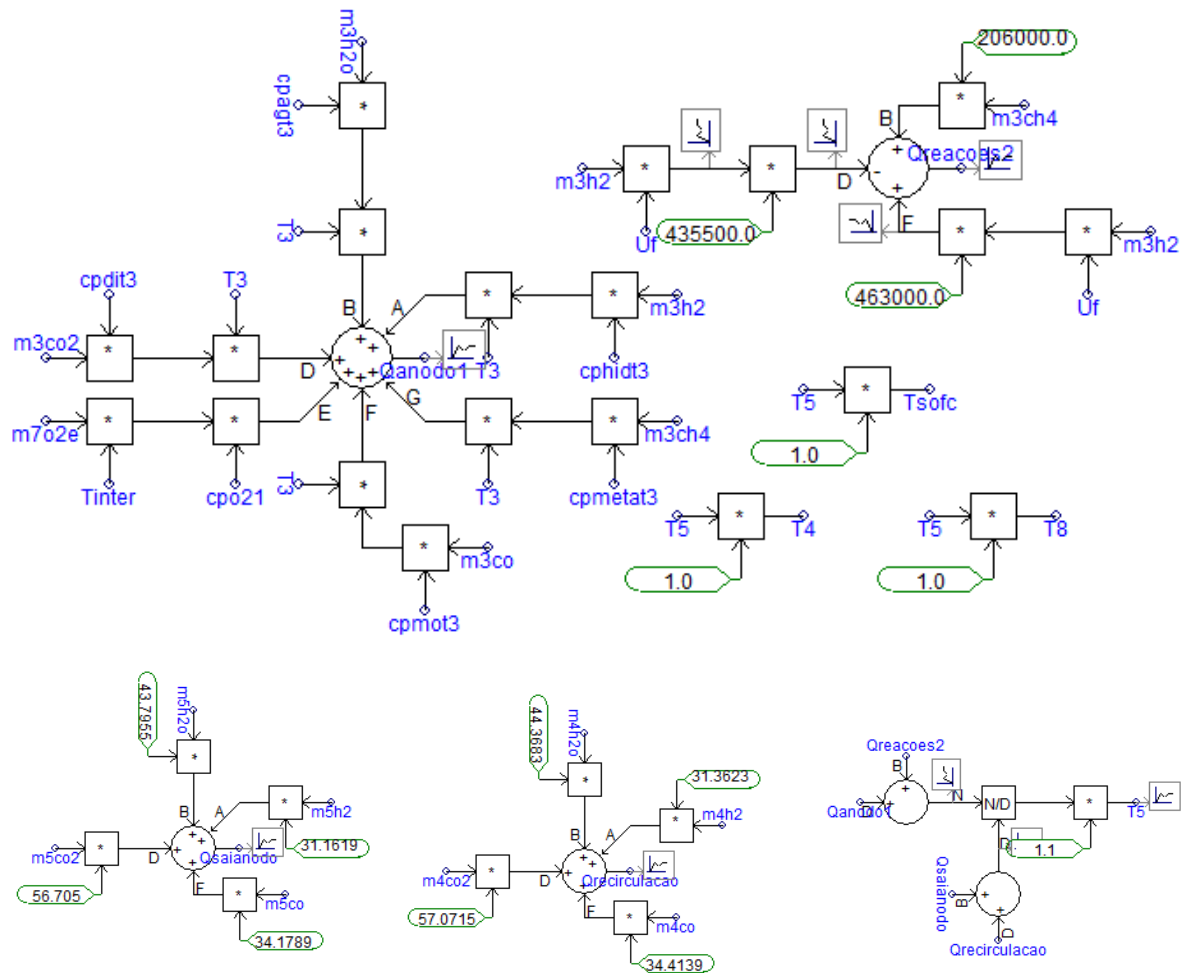


Fonte: Autora

B.1.4 Equacionamento do ânodo no PSCAD

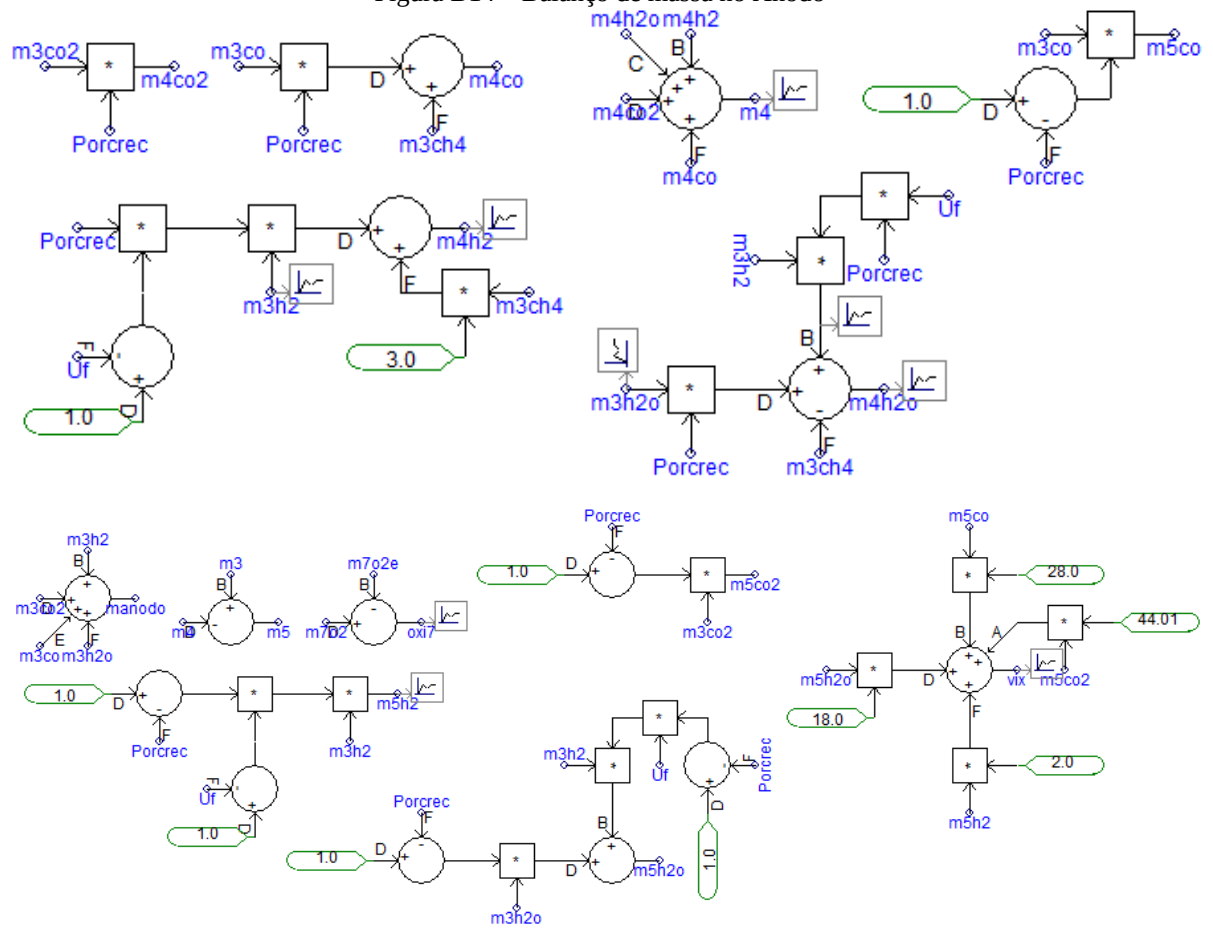
Abaixo serão apresentadas as partes do modelo que foram desenvolvidas para o ânodo e foram descritas no item 4.1.4

Figura B13 – Balanço de energia no Ânodo



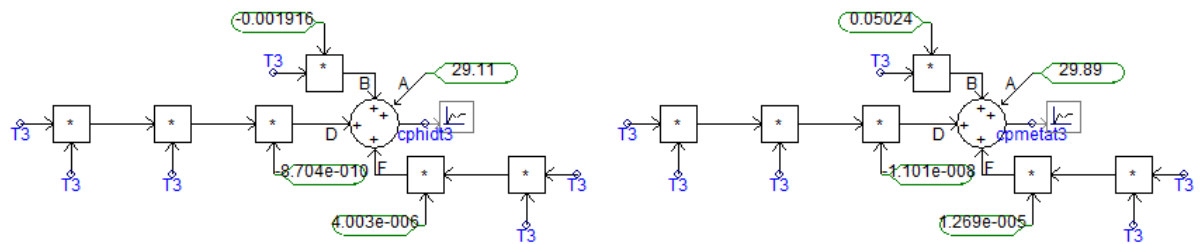
Fonte: Autora

Figura B14 – Balanço de massa no Ânodo



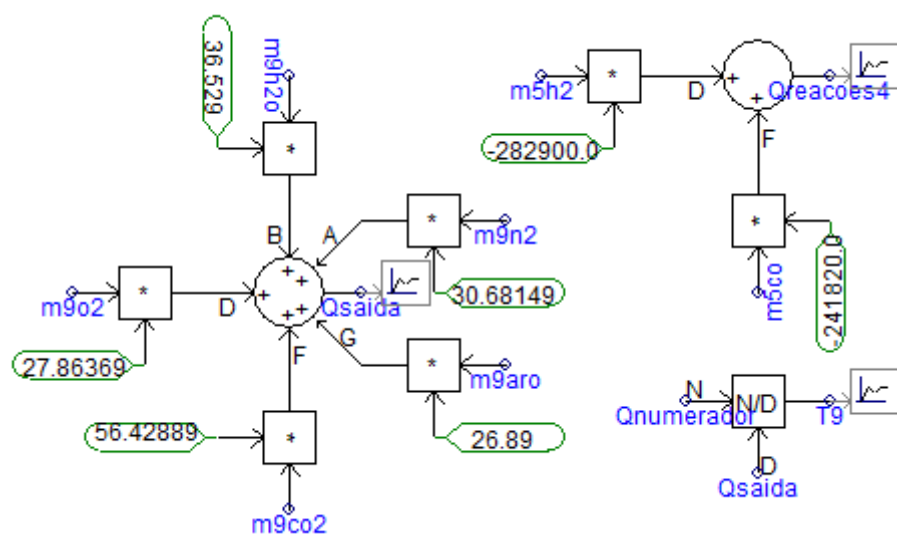
Fonte: Autora

Figura B15 – Cálculo do cp dos gases no Ânodo



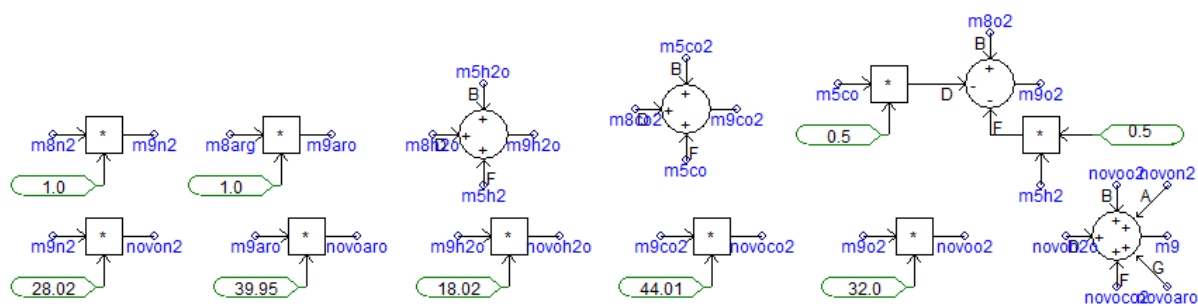
B.1.6 Equacionamento do combustor no PSCAD

Figura B19 – Balanço de energia no Combustor



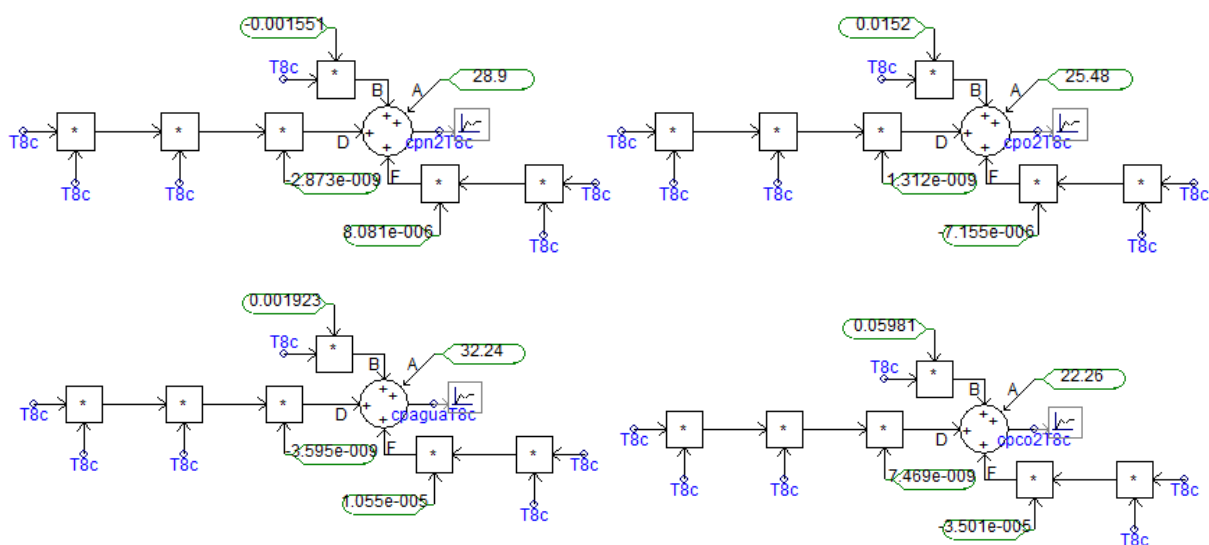
Fonte: Autora

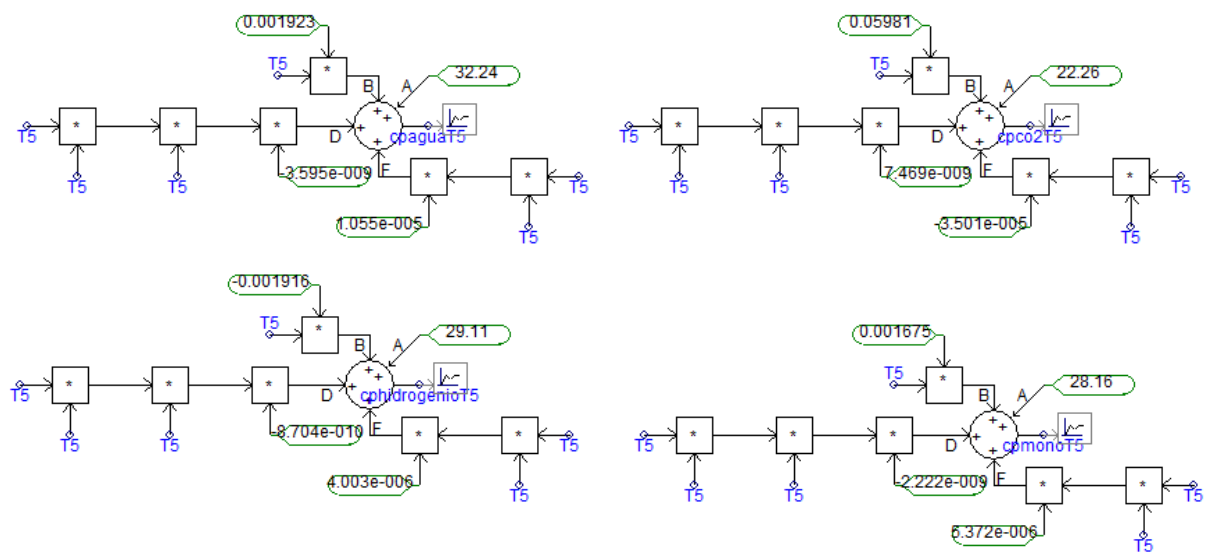
Figura B20 – Balanço de massa no Combustor



Fonte: Autora

Figura B21 – Cálculo do cp dos gases no Combustor



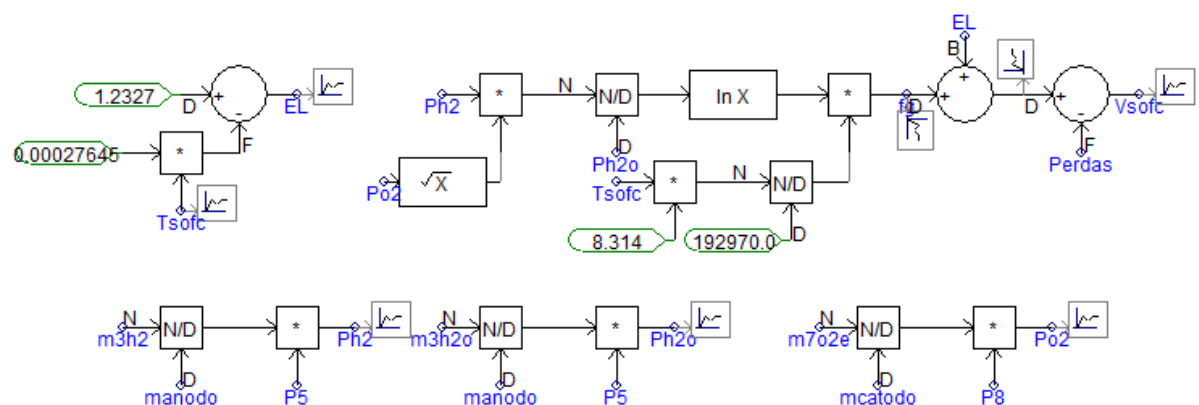


Fonte: Autora

B.1.7 Equacionamento elétrico da SOFC no PSCAD

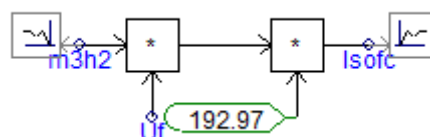
Abaixo serão apresentadas as partes do modelo que foram desenvolvidas para o equacionamento elétrico da SOFC e foram descritas no item 4.1.7

Figura B22 – Cálculo da tensão gerada



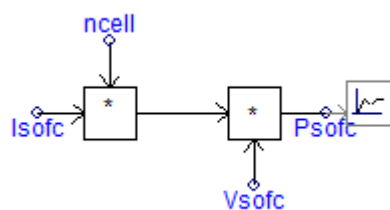
Fonte: Autora

Figura B23 – Cálculo da corrente gerada



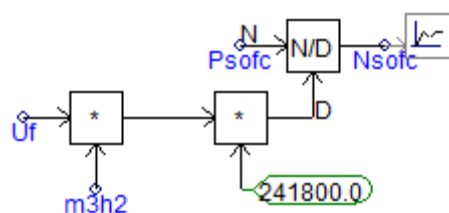
Fonte: Autora

Figura B24 – Cálculo da potência gerada



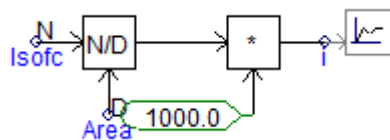
Fonte: Autora

Figura B25 – Cálculo da eficiência



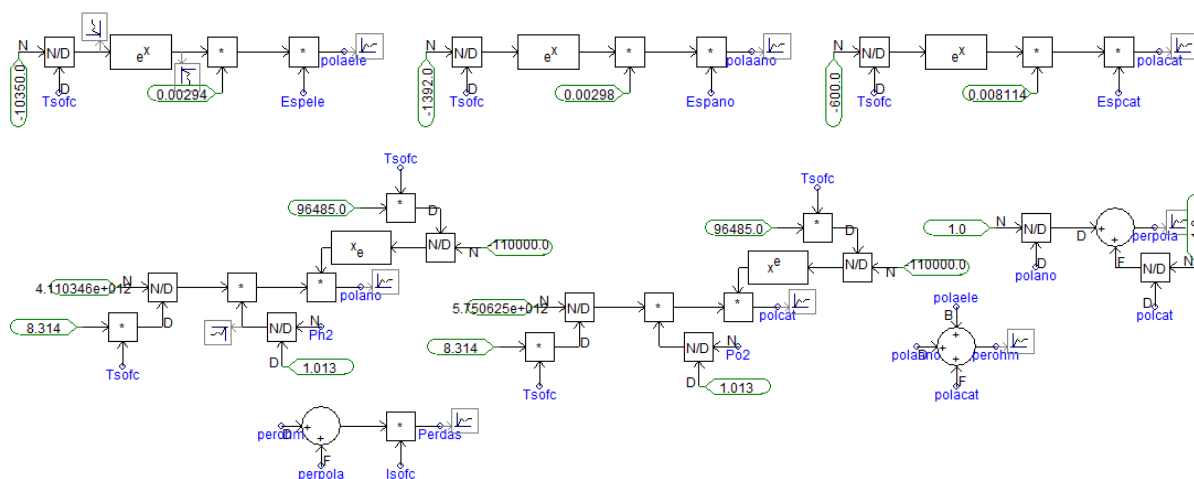
Fonte: Autora

Figura B26 – Cálculo da densidade de corrente



Fonte: Autora

Figura B27 – Cálculo das perdas internas

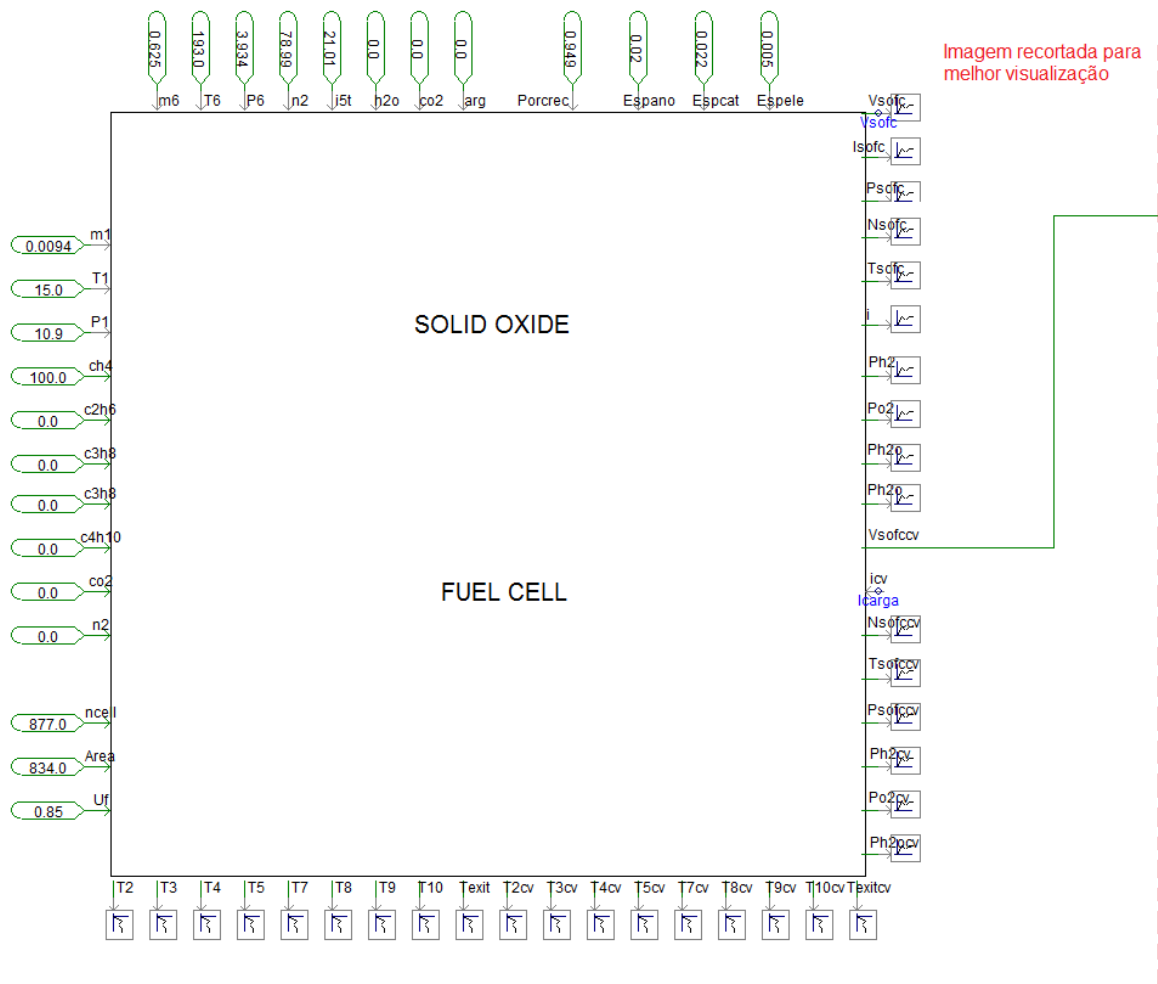


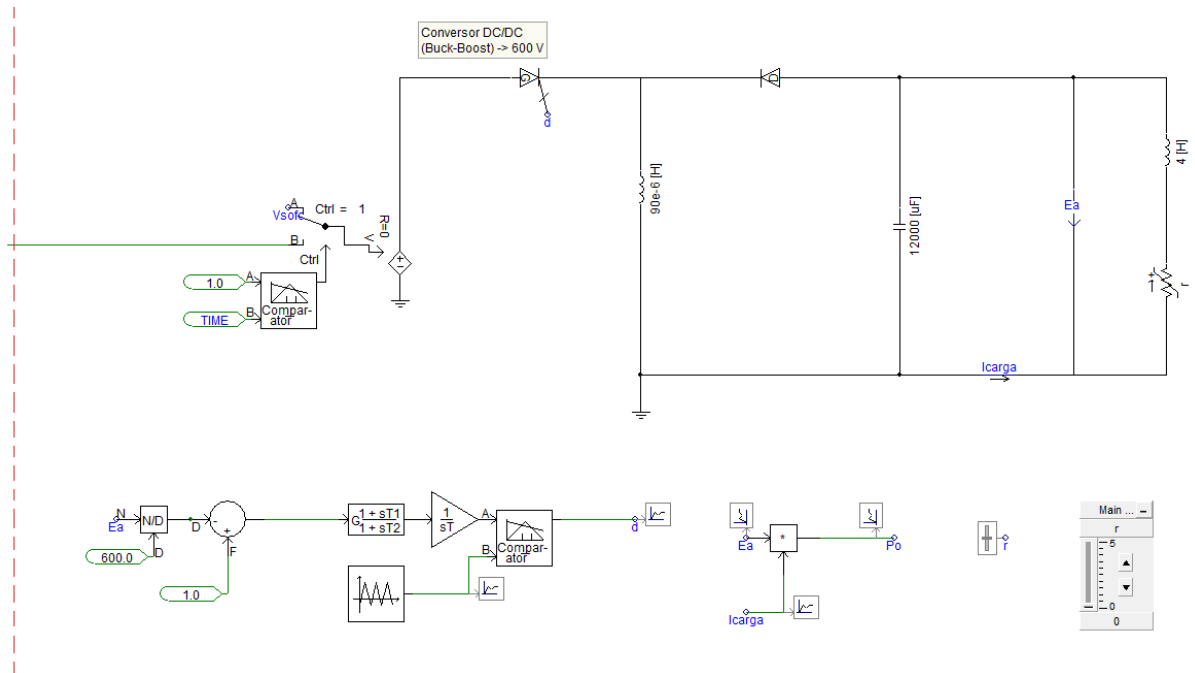
Fonte: Autora

B.2 MODELAGEM PARA OPERAÇÃO COM VARIAÇÃO DE CARGA

Na Figura B28 está demonstrando o bloco criado em PSCAD sendo o significado dos parâmetros os mesmos apresentados na Tabela B1.

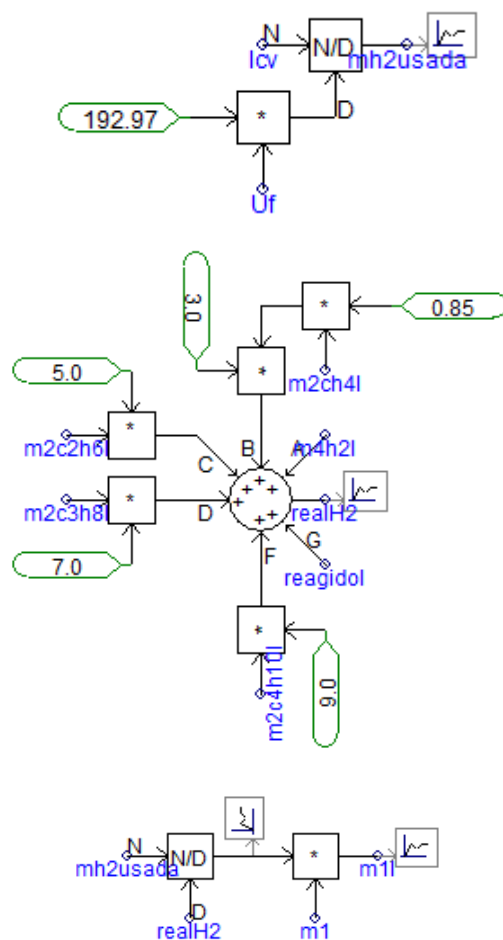
Figura B28 – Célula conectada com conversor e carga





Fonte: Autora

Figura B29 – Alterações para responder uma carga variável



Fonte: Autora