

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Células a Combustível a Gás de Biomassa:  
Modelagem de Sistemas e Comparação com  
Turbinas a Gás**

Autor: Alexandre Sordi  
Orientador: Ennio Peres da Silva

20/2007

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS**

# **Células a Combustível a Gás de Biomassa: Modelagem de Sistemas e Comparação com Turbinas a Gás**

Autor: Alexandre Sordi  
Orientador: Ennio Peres da Silva

Curso: Planejamento de Sistemas Energéticos.

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Planejamento de Sistemas Energéticos.

Campinas, 2007  
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

S68c Sordi, Alexandre  
Células a combustível a gás de biomassa: modelagem de sistemas e comparação com turbinas a gás / Alexandre Sordi.-- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Ennio Peres da Silva  
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Hidrogênio. 2. Biomassa. 3. Células a combustível. 4. Termodinâmica. 5. Termodinâmica – Métodos de simulação. I. Silva, Ennio Peres da. I. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Fuel Cell to Biomass Gas: Modelling of Systems and Comparison with Gas Turbines

Palavras-chave em Inglês: Hydrogen, Biomass gas, Fuel cell, Thermodynamics, Simulation.

Área de concentração:

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Newton Pimenta Neves Junior, Jorge Isaias Llagostera Beltrán, Arnaldo César da Silva e Samuel Nelson Melegari de Souza.

Data da defesa: 23/02/2007

Programa de Pós-Graduação: Planejamento de Sistemas Energéticos

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

TESE DE DOUTORADO

**Células a Combustível a Gás de Biomassa:  
Modelagem de Sistemas e Comparação com  
Turbinas a Gás**

Autor: Alexandre Sordi

Orientador: Ennio Peres da Silva

---

Prof. Dr. Ennio Peres da Silva, Presidente  
Universidade Estadual de Campinas

---

Dr. Newton Pimenta Neves Jr.  
Universidade Estadual de Campinas

---

Prof. Dr. Jorge Isaias Llagostera Beltrán  
Universidade Estadual de Campinas

---

Prof. Dr. Arnaldo César da Silva Walter  
Universidade Estadual de Campinas

---

Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Campinas, 23 de Fevereiro de 2007

## **Dedicatória:**

Dedico este trabalho à minha família a qual me apoiou desde o início dessa jornada.

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço a Deus por sua infinita bondade para comigo, Ele sempre me mostrou o melhor caminho amparando-me nos momentos difíceis.

Este mesmo Deus coloca em nossas vidas pessoas para nos auxiliarem numa missão. No caso desta tese de doutorado devo agradecer várias pessoas, em especial o prof. Dr. Ennio Peres da Silva. O Dr. Ennio deu-me uma oportunidade, acreditando na minha capacidade de concluir esse trabalho e incluiu-me na família do Laboratório de Hidrogênio. Agradeço pelos seus conselhos e orientações que sempre foram precisos.

O grupo do Laboratório de Hidrogênio LH2 não merece menos gratidão, a conclusão desta tese foi possível em virtude das pesquisas conduzidas por esse grupo. Por todo conhecimento adquirido ao longo dos quatro anos agradeço ao LH2 o qual forneceu a infra-estrutura e ótimas condições de trabalho.

À CAPES pela bolsa de doutorado concedida

Por fim, e não menos importante, maravilhoso foi o papel de minha família. Quero agradecer a todos os membros, mas especialmente à Gislene minha esposa que é especial.

*Suporta comigo os trabalhos, como bom soldado de Jesus Cristo. É preciso que o lavrador trabalhe antes com afinco, se quer boa colheita. Entende bem que o Senhor há de dar-te inteligência em tudo. “2Tm 3,6-7”.*

## Resumo

SORDI, Alexandre, *Células a Combustível a Gás de Biomassa: Modelagem de Sistemas e Comparação com Turbinas a Gás*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 162 p. Tese (Doutorado).

O objetivo desse trabalho foi a modelagem de sistemas de células a combustível (CaCs) operando com o gás de gaseificação de biomassa. Dois tipos de CaCs foram consideradas no estudo: a PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) e a SOFC (*Solide Oxide Fuel Cell*). A primeira opera com hidrogênio de alta pureza e a concentração permissível de monóxido de carbono no gás combustível é de  $10 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; então, o sistema deve conter módulos de reforma e purificação da mistura gasosa. A segunda, devido à alta temperatura de operação, pode usar a mistura gasosa diretamente sem restrição quanto ao monóxido de carbono. A metodologia consistiu na análise termodinâmica dos sistemas modelados, visando determinar as irreversibilidades nos processos e as eficiências de primeira e segunda lei; isto foi feito considerando misturas gasosas produzidas por diferentes processos de gaseificação. O estudo demonstrou a importância de um reator de reforma para o desempenho exergético do sistema PEMFC. Neste, respectivamente as eficiências de primeira e de segunda lei variaram de 39% a 41% e de 26% a 31%, a máxima eficiência de segunda lei ocorre quando o gás de gaseificação apresenta menor fração molar de nitrogênio. Para o sistema SOFC as respectivas eficiências variaram de 48% a 51% e de 34% a 39%. A comparação com o sistema de turbina a gás demonstrou que este é superior em eficiência quando opera em ciclo STIG e o reator de gaseificação é pressurizado. Por outro lado o sistema SOFC é o mais eficiente se as turbinas operarem em ciclo simples e com gaseificador pressurizado.

*Palavras chave:* Hidrogênio, Biomassa, Células a combustível, Termodinâmica, Termodinâmica – métodos de simulação.

## Abstract

SORDI, Alexandre, *Fuel Cell to Biomass Gas: Modelling of Systems and Comparison with Gas Turbines*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 162 p. Tese (Doutorado).

The objective of this work was to model fuel cell systems with biomass gasification gas. Two types of fuel cells were considered in the study: PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) and SOFC (Solide Oxide Fuel Cell). The first uses high-purity hydrogen and the maximum carbon monoxide concentration in the fuel gas it is  $10 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Therefore, it should have systems of reforming and purification of the gaseous mixture. The other, due to the operating temperature, uses directly the gaseous mixture without restriction to the carbon monoxide. The methodology has consisted in a thermodynamic analysis of modeled systems, seeking to determine irreversibility's in the processes and first and second law efficiencies, is this was made considering gaseous mixtures produced by different gasification processes. The study has demonstrated the reformer importance for exergetic performance of PEMFC system. In this, respectively the first and second law efficiencies ranging from 39% to 41% and from 26% to 31%, the maximum second law efficiency is accomplished when gasificaion gas is composed to smaller molar fraction of nitrogen. For SOFC system the respective efficiencies ranging from 48% to 51% and from 34% to 39%. The comparison with gas turbine system has demonstrated that these is superior in efficiency when operates at STIG cycle and the gasification reactor is pressurized. On the other hand SOFC system is more efficient if gas turbines operate in simple cycle and with pressurized gasification reactor.

*Key words:* Hydrogen, Biomass, Fuel cells, Thermodynamics, Thermodynamics – simulation methods.

# Índice

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Nomenclatura	xvii
1. Introdução	1
1.1 Objetivo	4
2. Sistemas de células a combustível	6
2.1 Definição e tipos de células a combustível	6
2.2 Combustíveis e contaminantes	9
2.3 Termodinâmica da CaC	12
2.4 Variáveis de desempenho de uma CaC	19
2.5 Célula a combustível tipo PEMFC	23
2.5.1 Sistemas PEMFC	25
2.6 Célula a combustível tipo SOFC	26
2.6.1 Efeito das variáveis de operação no desempenho	28
2.6.2 Reforma interna	31
2.6.3 Sistemas SOFC	33
2.7 O GGAS como fonte de hidrogênio	38
2.7.1 Reforma de combustível	39

2.7.2 Tecnologia para purificação de gases	45
3. Turbinas a gás	48
3.1 Introdução	48
3.2 Ciclo ideal	53
3.3 Ciclo real	58
3.4 Eficiência isentrópica do compressor e do expensor	60
3.5 Eficiência politrópica	61
3.6 Queda de pressão e perda mecânica	64
3.7 Combustão	65
3.8 Ciclo com injeção de água ou vapor	71
4. Exergia	74
5. Metodologia	86
5.1 Composição do GGAS	88
5.2 Modelagem da reforma e purificação do GGAS para o sistema PEMFC	91
5.3 Modelagem da reforma do GGAS para o sistema SOFC	104
5.4 Modelagem do sistema com turbina a gás	107
6. Resultados e discussões	113
6.1 Verificação da modelagem	113
6.2 Modelagem do sistema PEMFC	114
6.3 Modelagem do sistema SOFC	134
6.4 Comparação com os sistemas de turbinas a gás	145
7. Conclusões e recomendações para trabalhos futuros	152
Referências	156

## Lista de Figuras

2.1 - Trocas iônicas que ocorrem nas células a combustível	8
2.2 - Efeito da temperatura sobre a eficiência termodinâmica da CaC	14
2.3 - Potencial de equilíbrio e tensão de operação dos tipos de CaCs em função da temperatura	20
2.4 - Densidade potência em função da densidade de corrente	22
2.5 - Tensão em função da densidade de corrente	23
2.6 - Principais partes da célula a combustível PEMFC	24
2.7 - Unidade PEMFC de 250 kW desenvolvido pela Ballard Power Systems	26
2.8 - Efeito da composição do gás combustível sobre o potencial de circuito aberto teórico de uma SOFC a 1.000 °C	29
2.9 - Esquema da reforma interna IIR e DIR	32
2.10 - Esquema interno da unidade SOFC Siemens-Westinghouse 100kW	34
2.11 - Vista externa da unidade SOFC Siemens-Westinghouse 100kW	34
2.12 - Sistema híbrido SOFC/GT da Siemens-Westinghouse	36
2.13 - Representação esquemática de processadores de combustíveis ideais mostrando a alimentação e os produtos a partir (a) reforma a vapor, (b) oxidação parcial, e (c) reforma autotérmica	40
2.14 - Sistema de geração de hidrogênio a partir do gás natural	42
2.15 - Esquema da reação global de reforma de metano	43
2.16 - Composição de equilíbrio do gás de síntese da reforma autotérmica de metano em função da temperatura	43
2.17 - Esquema da reforma de metano em reator alotérmico	44
2.18 - Esquema da reforma de metano em reator autotérmico	44
2.19 - Esquema de um ciclo de sistema PSA com dois leitos	47

3.1 - Eficiência das turbinas aeroderivativas e <i>heavy-duty</i> em ciclo combinado	49
3.2 - Ciclo simples de turbina a gás de eixo único	50
3.3 – Turbina a gás com regenerador	50
3.4 – Turbina a gás com turbina de potência independente	51
3.5 - Turbina a gás com regeneração, inter-resfriamento e reaquecimento	52
3.6 Máquina com arranjo <i>twin- spool</i>	53
3.7 - Diagrama T-s	62
3.8 - Efeito da composição do combustível na porcentagem da potência produzida	69
3.9 - Variação de potência pela injeção de vapor	72
3.10 - Ciclo STIG	73
4.1 - Câmara hipotética de equilíbrio de Van't Hoff	81
5.1 - Fluxograma do aproveitamento do GGAS em sistema CaCs	87
5.2 - Volume de controle da reforma do GGAS	91
5.3 - Volume de controle do trocador de calor 1	95
5.4 - Volume de controle do reator de <i>shift</i>	96
5.5 - Volume de controle do trocador de calor 2	98
5.6 - Volume de controle da compressão do SHIFT <sub>GAS</sub>	99
5.7 - Volume de controle do sistema PSA	101
5.8 - Volume de controle da válvula Joule-Thomson	102
5.9 - Volume de controle da PEMFC	102
5.10 - Volume de controle da compressão do GGAS	104
5.11 - Volume de controle do trocador de calor	105
5.12 - Volume de controle da célula a combustível SOFC	106
5.13 - Volume de controle do HRSG	107
5.14 - Turbina Mercury 50	108
5.15 - Eficiência das turbinas a gás selecionadas	109
6.1 - Pressuposição termodinâmica da composição de equilíbrio da reforma a vapor de metano em função da temperatura	114
6.2 - Curva de polarização da célula PEMFC	115
6.3 - Densidade de potência da PEMFC em função da densidade de corrente	115
6.4 - Irreversibilidade percentual em cada equipamento	120

6.5 - Diagrama de Grassman do sistema PEMFC / GGAS1	121
6.6 - Composição de equilíbrio do gás de reforma em função da temperatura (GGAS1)	123
6.7 - Composição de equilíbrio do gás de reforma em função da temperatura (GGAS2)	124
6.8 - Eficiência exergética do sistema PEMFC / GGAS1 em função da efetividade do reformador	126
6.9 - <i>Heat Rate</i> do sistema PEMFC / GGAS1 em função da efetividade do reformador	126
6.10 - Variação da temperatura do gás na saída do reformador em função da efetividade do reformador (GGAS1)	127
6.11 - Eficiência exergética da PSA em função da fração molar de hidrogênio (GGAS1)	128
6.12 - Irreversibilidade da compressão do SHIFT <sub>GAS</sub> em função da efetividade de reforma (GGAS 1)	128
6.13 - Análise de sensibilidade do sistema PEMFC / GGAS1	129
6.14 - Análise de sensibilidade para os tipos de GGAS considerados	130
6.15 - Eficiências de 1ª e 2ª lei em função da fração molar de hidrogênio no SHIFT <sub>GAS</sub>	131
6.16 - Eficiência exergética do sistema PEMFC para diferentes tipos de GGAS	131
6.17 - Destruição total de exergia para diferentes tipos de GGAS	132
6.18 - Eficiência exergética do reator de reforma em função da fração molar de N <sub>2</sub> no GGAS	133
6.19 - Eficiência exergética do reator de reforma em função da fração molar de CH <sub>4</sub>	133
6.20 - Curva de polarização da célula SOFC a temperatura de 800 °C	134
6.21 - Densidade de potência da SOFC em função da densidade de corrente	134
6.22 - Irreversibilidade percentual em cada equipamento	138
6.23 - Diagrama de Grassman do sistema com SOFC / GGAS1	139
6.24 - Eficiências de 1ª e 2ª lei em função da fração molar de hidrogênio no GGAS	140
6.25 - Eficiências de 1ª e 2ª lei em função da fração molar de hidrogênio no	140

## REF<sub>GÁS</sub>

6.26 - Eficiência exergética do sistema SOFC para diferentes tipos de GGAS	141
6.27 - Eficiência exergética do sistema SOFC em função da fração molar de N <sub>2</sub>	142
6.28 - Consumo de energia na compressão do GGAS em função da fração molar de N <sub>2</sub>	142
6.29 - Variação da tensão da SOFC em função da pressão	143
6.30 - Eficiência exergética da SOFC em função da pressão	144
6.31 – Potência elétrica produzida pela SOFC vs potência de compressão do ar	144
6.32 – Eficiência do ciclo simples vs sistema PEMFC (GGAS1)	145
6.33 – Eficiência do ciclo simples vs sistema PEMFC (GGAS2)	146
6.34 – Eficiência do ciclo simples vs sistema SOFC (GGAS1)	146
6.35 – Eficiência do ciclo simples vs sistema SOFC (GGAS2)	147
6.36 – Eficiência do ciclo regenerativo vs sistema PEMFC (GGAS7)	147
6.37 – Eficiência do ciclo regenerativo vs sistema PEMFC (GGAS7)	148
6.38 – Eficiência do ciclo regenerativo vs sistema PEMFC (GGAS2)	148
6.39 – Eficiência do ciclo regenerativo vs sistema SOFC (GGAS7)	149
6.40 – Eficiência do ciclo regenerativo vs sistema SOFC (GGAS2)	149
6.41 – Eficiência do ciclo STIG (GGAS9) vs sistema PEMFC (GGAS2)	150
6.42 – Eficiência do ciclo STIG (GGAS9) vs sistema SOFC (GGAS2)	151
6.43 – Eficiência do ciclo simples (GGAS9) vs sistema SOFC (GGAS2)	151

## Lista de Tabelas

2.1 - Reações no anodo e catodo das FCs	8
2.2 - Classificação das principais células a combustível	9
2.3 - Combustíveis e contaminantes dos principais tipos de CaCs	10
2.4 - Comparação das diferentes tecnologias para co-geração	11
2.5 - Características operacionais de CaCs tipo SOFC e PEMFC	19
2.6 - Resultados experimentais da operação de uma SOFC a 1.000°C	30
2.7 - Características de desempenho do sistema de co-geração EDB/ELSAM 100 kW	33
2.8 - Instalações com células SOFC da empresa Siemens-Westinghouse	35
2.9 - Desempenho esperado dos sistemas híbridos nas classes 300 kW e 1 MW SOFC	37
3.1 - Desempenho da turbina ST5	58
3.2 - Desempenho de sistemas com turbinas aeroderivativas em ciclo STIG, com relação ao PCI da biomassa	72
3.3 - Desempenho de sistemas com turbinas aeroderivativas em ciclo STIG, com relação ao PCI do GGAS	73
4.1 - Atmosfera padrão proposta por Szargut et al. (1988)	83
4.2 - Atmosfera padrão proposta por Szargut et al. (1988) somente com as principais espécies químicas	84
4.3 - Exergias químicas padrão molar de substâncias puras	84
5.1 - Composição média do GGAS1	89
5.2 - Desempenho do sistema com a turbina aeroderivativa LM 2500 em ciclo simples, para GGAS1	89

5.3 - Composição do GGAS para vários processos de gaseificação	90
5.4 - Composição do GGAS para vários processos de gaseificação	90
5.5 - Características operacionais de turbinas a gás em ciclo simples	107
5.6 - Características de turbinas a gás em ciclo simples	108
5.7 - Características de turbinas a gás em ciclo regenerativo	108
5.8 - Características de micro-turbinas a gás (ISO) gás natural	109
5.9 - Composição do gás natural	110
5.10 - Desempenho das turbinas a gás	111
6.1 - Exergias químicas padrão molar de substâncias puras	113
6.2 - Desempenho energético do sistema PEMFC / GGAS1	116
6.3 - Propriedades termodinâmicas no sistema PEMFC / GGAS1	117
6.4 - Exergias no sistema PEMFC / GGAS1	118
6.5 - Desempenho exergético do sistema PEMFC / GGAS1	119
6.6 – Irreversibilidades internas e eficiência exergética	119
6.7 - Composições e exergias química do SHIFT <sub>GÁS</sub>	122
6.8 - Composições e exergias química do OFF <sub>GÁS</sub>	122
6.9 - Fração molar de água necessária para reforma do GGAS	125
6.10 - Desempenho energético do sistema SOFC / GGAS1	135
6.11 - Propriedades termodinâmicas no sistema SOFC / GGAS1	136
6.12 - Exergias no sistema SOFC / GGAS1	137
6.13 - Desempenho exergético do sistema SOFC / GGAS1	137
6.14 – Irreversibilidades internas e eficiência exergética	137

## Nomenclatura

### *Letras latinas*

$c_p$ - calor específico à pressão constante	[J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\bar{c}_p$ - calor específico molar	[J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
E - tensão de circuito aberto reversível	[V]
$\dot{E}_n$ - taxa de transferência de energia	[J.s <sup>-1</sup> ]
$\dot{E}_x$ - taxa de transferência de exergia	[J.s <sup>-1</sup> ]
$\bar{e}_x$ - exergia específica molar	[J.mol <sup>-1</sup> ]
F - constante de Faraday	[9,6487x10 <sup>7</sup> Coulomb. kmol <sup>-1</sup> ]
g - aceleração da gravidade	[m.s <sup>-2</sup> ]
$\bar{g}$ - função de Gibbs molar	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$\bar{h}$ - entalpia específica molar	[J.mol <sup>-1</sup> ]
h - entalpia específica	[J.kg <sup>-1</sup> ]
i - densidade de corrente	[mA.cm <sup>-2</sup> ]
$\dot{I}$ - Taxa de irreversibilidade	[J.s <sup>-1</sup> ]
K - constante de equilíbrio	-
k - relação dos calores específicos	-
$\dot{m}$ - vazão mássica	[kg.s <sup>-1</sup> ]
$\dot{n}$ - vazão molar	[mol.s <sup>-1</sup> ]
n - número de mols	[mol]
N - número de Avogadro	[6,023 x 10 <sup>23</sup> ]

P - pressão	[Pa]
$\dot{Q}$ - taxa de transferência de calor	[J.s <sup>-1</sup> ]
q - transferência de calor específica	[J.kg <sup>-1</sup> ]
r - resistência elétrica específica	[kΩ.cm <sup>-2</sup> ]
$\bar{R}$ - constante dos gases ideais	[8,314 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\dot{S}$ - Taxa de transferência de entropia	[J.s <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\bar{s}$ - entropia específica molar	[J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
s - entropia específica	[J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
T - temperatura absoluta	[K]
U <sub>F</sub> - fator de utilização do combustível	-
U <sub>FO</sub> - fator de utilização do oxidante	-
v - velocidade	[m.s <sup>-1</sup> ]
V - tensão real	[V]
$\dot{W}$ - trabalho por unidade de tempo	[J.s <sup>-1</sup> ]
w - trabalho específico	[J.mol <sup>-1</sup> ]
Y - concentração	[% mol.mol <sup>-1</sup> ]
y - fração molar	[mol.mol <sup>-1</sup> ]
z - número de elétrons	-

### ***Letras gregas***

$\alpha$ - sobre-tensão ou polarização	[V]
$\eta$ - Eficiência	-
$\nu$ - coeficiente estequiométrico	-

### ***Sobrescritos***

0 - estado padrão de referência
k - relação dos calores específicos

### ***Subscritos***

c - compressor

ch - química

CaC - célula a combustível

i - espécie química reagente

j - espécie química produto

P - Produtos

ph - física

R - Reagentes

t - turbina

VC - volume de controle

0 - estado padrão de referência

-

### ***Abreviações***

CaC- célula a combustível

CH<sub>4</sub> – gás metano

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – gás etileno

CO – gás monóxido de carbono

CO<sub>2</sub> – gás dióxido de carbono

H<sub>2</sub> – gás hidrogênio

N<sub>2</sub> – gás nitrogênio

GD - geração distribuída

GGAS - gás de gaseificação de biomassa

MCFC - célula a combustível de carbonato fundido

OFF<sub>GAS</sub> - gás de exaustão da PSA

PAFC - célula a combustível de ácido fosfórico

PEMFC - célula a combustível de membrana de troca de prótons

REF<sub>GAS</sub> - gás de reforma

SHIFT<sub>GAS</sub> - gás de *shift*

SOFC - célula a combustível de óxido sólido

# Capítulo 1

## Introdução

A energia é um insumo essencial para a humanidade e sua busca sempre mobilizou a sociedade. No início e por um longo período, a energia serviu somente para satisfazer suas necessidades básicas, como cocção de alimentos, aquecimento e defesa. A partir da era industrial, no entanto, há três séculos apenas, intensificou-se a exploração dos recursos naturais para obtenção de combustíveis de maior densidade energética. Primeiramente, sólidos como o carvão, depois com os líquidos derivados do petróleo e, atualmente presencia-se a ascensão do consumo de combustíveis gasosos como o gás natural.

Desde a ascensão da sociedade moderna até os dias atuais o desenvolvimento econômico, sobretudo das nações mais desenvolvidas, é fortemente dependente das fontes de energia de origem fóssil, as quais não são renováveis. A principal fonte de energia não renovável explorada mundialmente é o petróleo porque dele se extraem uma grande variedade de derivados de grande importância para os transportes, indústrias químicas e petroquímicas.

A forte dependência do mundo industrializado ao petróleo resulta numa intensa exploração desse recurso, a opinião de alguns pesquisadores é a de que no ritmo atual de consumo haverá colapso em 4 décadas. Atualmente já se observa um efeito da escassez do petróleo, a tendência de aumento do preço do barril; as maiores reservas estão concentradas em poucas regiões do planeta, sendo causa inclusive de conflitos armados.

A questão da escassez de petróleo é complexa porque esse recurso não é apenas fonte de energia, mas também de uma série de subprodutos químicos importantes em muitos processos

industriais. Portanto, para uma transição de fontes fósseis para renováveis é necessário pensar em um modelo de desenvolvimento no qual essas fontes possam fornecer combustíveis, insumos químicos, e eletricidade.

Um recurso renovável que possibilita o fornecimento combinado de combustíveis, insumos químicos e eletricidade é a biomassa. Os processos que vem sendo desenvolvidos para essa finalidade são a gaseificação e a pirólise, a partir dos quais podem-se produzir combustíveis gasosos, líquidos e insumos químicos. Essa forma de conversão de energia da biomassa é mais racional comparada com a queima direta, e torna possível a utilização de dispositivos para produção de eletricidade em pequena escala.

O processo de gaseificação produz uma mistura gasosa composta principalmente por monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H<sub>2</sub>), e metano (CH<sub>4</sub>). É possível retirar o H<sub>2</sub> puro dessa mistura gasosa através das tecnologias de reforma e purificação. As frações molares de CH<sub>4</sub> e CO são convertidas em H<sub>2</sub> por reforma; a purificação consiste em separar o H<sub>2</sub> das outras espécies gasosas. Dessa forma o hidrogênio torna-se disponível para produção de força motriz e eletricidade a partir de uma fonte renovável.

O hidrogênio pode ser retirado de outras fontes tais como: água, etanol, e gás natural, em razão dessa característica ele é um vetor energético, e também é considerado o “combustível do futuro” por muitos especialistas. A principal razão é que o seu uso como combustível provoca em geral poucos impactos ambientais, o que tem promovido os estudos que objetivam uma presença significativa desse elemento no consumo de energia de inúmeros países.

A combustão do H<sub>2</sub>, seja em motores de combustão interna, turbinas, caldeiras, etc., provoca a emissão de um único poluente, o NO<sub>x</sub>. Este composto está presente em toda a queima que utiliza o ar atmosférico como comburente onde o nitrogênio aparece com 78% em volume. Mesmo assim, pesquisas indicaram que as quantidades de NO<sub>x</sub> emitidas pelo uso do hidrogênio são inferiores aos níveis medidos no caso dos combustíveis tradicionais, como gasolina, óleo diesel, etc.

Por outro lado, quando o  $H_2$  é utilizado em células a combustível (CaCs) para a geração de eletricidade, a emissão de poluentes é nula, emite-se apenas água no processo; além disso, a conversão eletroquímica do  $H_2$  apresenta alta eficiência. O avanço tecnológico das células a combustível nos últimos anos vem reforçando o otimismo dos pesquisadores nas áreas de produção, armazenamento e aplicação do  $H_2$ . Há uma grande expectativa quanto a uma futura economia do hidrogênio.

Evidentemente a economia do hidrogênio ainda tem um longo caminho para se desenvolver até fazer frente à consolidada economia do petróleo. Na área de transporte deverá ser construída toda a estrutura necessária para o abastecimento de veículos com células a combustível, além disso, o armazenamento de  $H_2$  ainda é um problema tecnológico a ser resolvido. Somente para pressões acima de 700 bar é que se obtém uma relação entre a quantidade de energia armazenada e o volume do reservatório de  $H_2$  gasoso adequado. Essa forma de armazenamento exige o emprego de equipamentos não convencionais como cilindros, válvulas, compressores, etc. Entretanto, pode vir a ser bastante viável para o uso automotivo.

O armazenamento de hidrogênio líquido envolve primeiramente o processo de liquefação o qual consome cerca de 30% da energia contida no combustível. Além disso, existem as dificuldades na tecnologia de fabricação do tanque criogênico, o seu alto custo, além dos periféricos e dos cuidados requeridos na sua manipulação; o armazenamento e a transferência de fluidos criogênicos sempre envolve perdas por evaporação que podem alcançar de 0 a 100% dependendo do tempo de armazenamento que, no caso do hidrogênio, resultarão em problemas de perda de combustível e de segurança.

A forma mais segura de armazenamento do hidrogênio para uso em veículos, no entanto, é em hidretos metálicos ( $H_2/H_y$ ), tecnologia desenvolvida e testada em inúmeros veículos com motor a combustão interna. No entanto apresenta sérios problemas como: grande peso do tanque com hidreto; o armazenamento e liberação do hidrogênio no hidreto metálico consomem energia; e o processo é muito lento.

Por outro lado na geração distribuída de eletricidade, o  $H_2$  pode ser produzido e consumido no próprio local, não havendo o problema de transporte do mesmo. Nesse caso o aproveitamento do hidrogênio obtido a partir da biomassa é uma possibilidade, mas depende do desenvolvimento tecnológico das CaCs e dos processos de reforma e purificação. Tendo o Brasil um grande potencial para o aproveitamento da biomassa energética, é necessário haver pesquisa e desenvolvimento com a finalidade de viabilizar o uso desse recurso da forma mais eficiente.

## 1.1 Objetivo

O objetivo desse trabalho é realizar uma análise técnica, no contexto da geração distribuída de eletricidade, de sistemas alternativos constituídos por célula a combustível alimentada com o hidrogênio obtido através de reforma do gás de gaseificação de biomassa. Uma vez que essa mistura gasosa contém  $CH_4$ , então o estudo foi baseado no protótipo para reforma de gás natural projetado, construído e testado pelo Laboratório de Hidrogênio do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP. Portanto foram feitas modelagens de sistemas com células a combustível de duas formas: em uma a mistura gasosa passa pelo processo de reforma e purificação resultando em  $H_2$  puro para a PEMFC (*Proton Exchange membrane Fuel Cell*), em outra a mistura gasosa passa somente por reforma interna em SOFC (*Solide Oxide Fuel Cell*).

A análise técnica baseou-se em balanços de energia e de exergia em cada processo do sistema modelado, a fim de obter as eficiências de primeira lei e de segunda lei, e as irreversibilidades geradas. As análises foram feitas considerando misturas gasosas produzidas por diferentes processos de gaseificação, com o objetivo de determinar qual a mistura gasosa que conduz a um melhor desempenho do sistema. Os resultados da eficiência de segunda lei dos sistemas com CaCs foram comparados com sistemas de turbinas a gás.

Para a realização desse trabalho foram necessárias pesquisas sobre as seguintes tecnologias: células a combustível, processo de reforma de combustível, purificação de gases, e turbinas a gás. Para alcançar os objetivos propostos o trabalho foi organizado em 7 capítulos, sendo o primeiro esta introdução. A revisão de literatura foi dividida em três partes: a tecnologia das células a combustível e os processo de reforma e purificação, as turbinas a gás, e a fundamentação sobre análise de exergia.

No capítulo 2 são citados os principais tipos de CaCs, suas características construtivas e de operação, os gases que são combustíveis e os gases que são contaminantes para cada tipo. As equações da Termodinâmica da CaC foram apresentadas, bem como os parâmetros de desempenho tais como temperatura, pressão, fator de utilização e composição de combustível.

Também no capítulo 2 são apresentadas as tecnologias de reforma de combustíveis e de purificação de gases.

No capítulo 3 são apresentados os fundamentos da tecnologia das turbinas a gás. Os princípios de funcionamento e de eficiência do ciclo *Brayton* foram abordados; foi pesquisada, também, a influência do poder calorífico de um gás combustível no desempenho destas máquinas.

O conceito de exergia é introduzido no capítulo 4, no qual as definições de exergias física e química e do ambiente de referência são abordadas. No capítulo 5 é descrita a metodologia e a fundamentação teórica do trabalho. No capítulo 6 são apresentadas a análise dos resultados e as discussões. Finalmente no capítulo 7 estão as principais conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

### Sistemas de células a combustível

#### 2.1 Definição e tipos de células a combustível

A célula a combustível (CaC) é um dispositivo eletroquímico que converte o hidrogênio diretamente em eletricidade de corrente contínua com baixa tensão. O seu princípio de funcionamento consiste em converter a energia livre de Gibbs, da oxidação do combustível, em trabalho elétrico.

A exemplo de uma célula do tipo eletrólito polimérico o combustível, no caso hidrogênio, é introduzido no ânodo. Neste eletrodo o catalisador que o recobre quebra a molécula de hidrogênio, separando os átomos em prótons e elétrons, sendo estes últimos retidos no ânodo, tornando-o eletronegativo. O cátodo, por sua vez, devido à presença de oxigênio torna-se eletropositivo. Portanto em uma CaC as reações de oxidação e redução são separadas por um eletrólito. Dessa forma a energia química é a fonte de força eletromotriz, a qual realiza trabalho sobre os portadores de carga, e então é estabelecida uma diferença de potencial entre os eletrodos, permitindo a existência de uma corrente elétrica.

Nas máquinas térmicas, os átomos do combustível são oxidados, portanto doam elétrons aos átomos de oxigênio que são reduzidos. Desta reação resulta a liberação de energia térmica, transformada em energia cinética pelos componentes mecânicos de um motor de combustão interna, por exemplo. Se a termodinâmica do processo de combustão do hidrogênio for comparado à do processo de conversão eletroquímico do mesmo em células a combustível, será observado que as irreversibilidades no segundo processo são inferiores.

Os componentes de uma CaC tornam-na semelhante a uma bateria típica, mas existem diferenças relevantes. A bateria é um dispositivo de armazenamento de eletricidade, e a máxima energia elétrica disponível é determinada pela quantidade de reagentes químicos estocados no interior da própria bateria. Esta deixará de fornecer eletricidade quando os reagentes químicos forem completamente consumidos. A CaC conforme Ellis (2002), é um dispositivo de conversão eletroquímica que tem a capacidade de produzir eletricidade enquanto houver combustível e o oxidante sendo supridos para os eletrodos.

Existem vários tipos de CaCs em desenvolvimento. Algumas operam somente com hidrogênio puro enquanto outras podem operar com hidrocarbonetos e monóxido de carbono. O tipo de combustível que utilizam está relacionado aos materiais empregados nos eletrodos e no eletrólito, bem como à temperatura de operação. Portanto cada tipo de CaC possui uma característica própria que a torna mais adequada a uma determinada aplicação. A tecnologia foi destinada no início do seu desenvolvimento para aplicações espaciais, mas atualmente o seu uso em sistemas terrestres automotivos ou estacionárias está se tornando uma realidade. As características positivas que tornam as CaCs atrativas são: a baixa emissão de poluentes e ruídos, e alta eficiência de conversão. As células a combustível são classificadas conforme o material do eletrólito e à temperatura de operação, as principais tecnologias em desenvolvimento e aplicação compreendem:

**AFC** - Célula a combustível alcalina (*Alkaline Fuel Cell*)

**PEMFC** - Célula a combustível de membrana de troca de prótons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Também chamada de SPFC – Célula a combustível de polímero sólido (*Solide Polymer Fuel Cell*)

**PAFC** - Célula a combustível de ácido fosfórico (*Phosphoric Acide Fuel Cell*)

**MCFC** - Célula a combustível de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell*)

**SOFC** - Célula a combustível de óxido sólido (*Solide Oxide Fuel Cell*)

**DMFC** - Célula a combustível de metanol direto (*Direct Methanol Fuel Cell*)

A Figura 2.1 ilustra um esquema que mostra as trocas iônicas de quatro tipos de CaCs, e a Tabela 2.1 mostra as equações das reações eletroquímicas dos eletrodos.

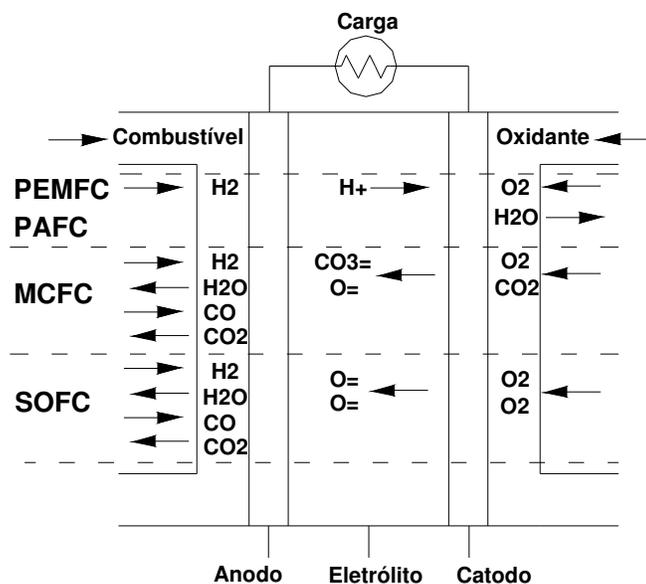


Figura 2.1 - Trocas iônicas que ocorrem nas células a combustível.

Tabela 2.1 - Reações no anodo e catodo das FCs

FC	Íon condutor	Reação ânodo	Reação cátodo
AFC	$\text{OH}^-$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
PEMFC	$\text{H}^+$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
PAFC	$\text{H}^+$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
MCFC	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
SOFC	$\text{O}^{2-}$	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

Fonte: PERRY'S (1997) e DOE (2002)

A Tabela 2.2 ilustra a classificação das principais CaCs conforme Hoogers (2002). A temperatura de operação mais baixa dentre todas as CaCs é a de 60°C da PEMFC que opera somente com hidrogênio. A temperatura de operação mais alta, de até 1200°C, é atingida pela SOFC que pode operar com hidrocarbonetos devido à possibilidade de reforma interna.

A eficiência elétrica ilustrada na segunda coluna é relativa ao poder calorífico inferior do combustível, no caso da PEMFC é hidrogênio puro e no caso das células de média e alta temperatura a eficiência é relativa ao poder calorífico inferior do gás natural. Neste caso o hidrogênio é produzido a partir da reforma do gás natural.

Tabela 2.2 – Classificação das principais células a combustível

<i>Tipo</i>	<i>Eficiência elétrica</i>	<i>Temp (°C)</i>	<i>Eletrodos</i>	<i>Eletrólitos</i>	<i>Agente de Oxidação</i>
<i>PEMFC</i>	40 – 50%	60 a 100	Eletrodos de metal em suporte de carbono com cobertura catalítica.	Membrana polimérica	O <sub>2</sub> puro Ar
<i>PAFC</i>	40%	160 a 220	Eletrodos de metal e carbono poroso com limite trifásico; eletrodos de metal catalítico e óxidos	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 95-97% em peso	O <sub>2</sub> puro Ar
<i>MCMF</i>	>50%	600 a 700	Anodo: liga de níquel e metais tais como cromo.  Catodo: eletrodos de NiO enriquecido com Li.	Mistura de carbonatos alcalinos fundidos (basicamente Na, K e Li)	O <sub>2</sub> puro Ar + CO <sub>2</sub>
<i>SOFC</i>	>50%	600 a 1200	Catodo: Manganato de lantânio dopado com estrôncio;  Anodo: cermet de Ni-ZrO <sub>2</sub> em suporte de YSZ	Liga estabilizada de ítrio-zircônio (ZrO <sub>2</sub> e 8-10% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;YSZ)	O <sub>2</sub> puro Ar

Fonte: (Hoogers, 2002).

## 2.2 Combustíveis e contaminantes

A AFC possui alta densidade de potência e eficiência energética, e foi utilizada no programa espacial da NASA desde a década de 60; a sua principal desvantagem é não tolerar o dióxido de carbono CO<sub>2</sub> e monóxido de carbono CO (DOE, 2002). Deve-se utilizar oxigênio e hidrogênio puros, o que torna o sistema economicamente desfavorável. A PEMFC e a PAFC toleram o CO<sub>2</sub>, mas ambas são sensíveis ao monóxido de carbono CO (a PEMFC muito mais do que a PAFC). O CO causa contaminação e desativação do catalisador. Portanto, esses três tipos de CaC devem operar com hidrogênio puro, sendo que se este for obtido através da reforma de um hidrocarboneto, deve haver um sistema de purificação. Essa consideração é a mesma para o gás de gaseificação (GGAS), uma vez que ele é composto por espécies como: CO, CH<sub>4</sub> e hidrocarbonetos. A Tabela 2.3 ilustra os combustíveis e contaminantes dos tipos de CaCs.

Tabela 2.3 Combustíveis e contaminantes dos principais tipos de CaCs

Espécie de gases	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
H <sub>2</sub>	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível
CO	Contaminante (10) <sup>1</sup>	Contaminante	Contaminante (0,5) <sup>2</sup>	Combustível	Combustível
CH <sub>4</sub>	Diluyente	Contaminante	Diluyente	Diluyente	Combustível
CO <sub>2</sub> & H <sub>2</sub> O	Diluyente	Contaminante	Diluyente	Diluyente	Diluyente
H <sub>2</sub> S & COS	Contaminante (0,1) <sup>1</sup>	Contaminante	Contaminante (20 H <sub>2</sub> S) <sup>1</sup> (50 H <sub>2</sub> S+COS) <sup>1</sup>	Contaminante (10) <sup>1</sup>	Contaminante (1) <sup>1</sup>
Halógenos (HCl)	-	Contaminante	Contaminante (4) <sup>1</sup>	Contaminante (0,1) <sup>1</sup>	Contaminante (1) <sup>1</sup>
NH <sub>3</sub>	-	Contaminante	Contaminante (0,2 fosfato amônia no eletrólito) <sup>2</sup>	Inerte (1) <sup>2</sup>	Combustível (5000) <sup>1</sup>

1-  $\mu\text{mol.mol}^{-1}$ ; 2 -  $\%\text{mol.mol}^{-1}$

Fonte: DOE (2002) e BARON (2004).

A MCFC e a SOFC são capazes de utilizar o CO e hidrocarbonetos como combustíveis, sem as restrições citadas anteriormente, mas elas trabalham com temperatura elevada, principalmente a SOFC. Esta característica da SOFC, segundo DOE (2002), traz algumas desvantagens como: problemas de materiais (compatibilidade, corrosão, expansão térmica), os processos de fabricação dos MEAs (*Membrane Electrolyte Assembly*) são complicados e caros. A alta temperatura também afeta a tensão de operação da CaC, acelerando a taxa de reação, mas diminuindo o potencial de equilíbrio  $E^0$  (V), ou seja, a tensão teórica diminui com a elevação da temperatura.

As duas grandes vantagens da célula a combustível são a alta eficiência e a baixa emissão de poluentes quando utiliza o hidrogênio. A tabela 2.4 ilustra uma comparação das características das diferentes tecnologias para; nota-se a superioridade da eficiência elétrica da CaC. A eficiência de 65% é obtida em sistemas híbridos de CaCs de alta temperatura com micro turbinas a gás. A eficiência da CaC está relacionada ao poder calorífico inferior do gás natural e pode

variar dependendo do tipo de combustível e do processamento necessário para a obtenção de hidrogênio.

Tabela 2.4 - Comparação das diferentes tecnologias para co-geração

	Motor Diesel	Motor G. natural	Turbina a vapor	Turbina a gás	Micro-turb. a gás	Célula a combustível
Eficiência elétrica (PCI)	30 – 50%	25 – 45%	30 – 42%	25 – 40% 40 – 55%	20 – 30%	40 – 65%
Escala MW	0,05 – 5	0,05 – 5	-	3 – 200	0,025 – 0,25	$5 \times 10^{-3}$ – 2
Custo US\$/kW	800 - 1500	800 - 1500	800 - 1000	700 - 900	500 - 1300	>5000
Uso do calor	Água quente Vapor	Água quente Vapor	Vapor alta e baixa pressão	Calor direto Água quente Vapor	Calor direto Água quente Vapor	Água quente Vapor
Temp. para CHP (°C)	82 – 480	150 – 260	-	260 – 600	200 – 340	60 – 500

Fonte: California Energy Commission (2003).

As escalas de potência das tecnologias da Tabela 2.4 podem ser inseridas em geração distribuída (GD) conforme a classificação de Ackermann et al. (2001):

GD micro:  $\sim 1 \text{ W} < 5 \text{ kW}$

GD pequena:  $5 \text{ kW} < 5 \text{ MW}$

GD média:  $5 \text{ MW} < 50 \text{ MW}$

GD grande:  $50 \text{ MW} < 300 \text{ MW}$

Conforme Dondi (2002) a GD consiste em uma fonte de geração de energia elétrica conectada diretamente na rede de distribuição ou no medidor do consumidor. Considerando o conceito e classificação da GD, atualmente existem sistemas de células a combustível utilizadas para essa finalidade. A escala de potência dos sistemas com CaCs existentes situam-se desde a micro até a pequena GD.

### 2.3 Termodinâmica da CaC

Para uma célula a combustível operando com hidrogênio dois elétrons são transferidos para cada molécula de hidrogênio que reage com oxigênio para formar uma molécula de água. Para cada mol de hidrogênio envolvido na reação transfere-se uma quantidade igual a  $2 N_a$  elétrons, onde  $N_a$  é o número de Avogadro (LARMINIE & DICKS, 2003). Se  $e$  é a carga elementar de um elétron então o fluxo de carga será igual a:

$$-2N_a \cdot e = -2F \quad (2.1)$$

Onde  $F$  é a constante de Faraday cujo valor é de  $96.487 \text{ Coulomb} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Caracterizando-se por  $E$  a tensão da célula, o trabalho elétrico específico realizado para movimentar esta carga ao longo de um circuito é calculado pela equação (LARMINIE & DICKS, 2003):

$$w_{el} = -2F \cdot E \quad (2.2)$$

Se não há irreversibilidades no sistema então o trabalho produzido será igual à energia livre de Gibbs da reação (LARMINIE & DICKS, 2003). Assim:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{g}_f &= -2F \cdot E \\ e \\ E &= \frac{-\Delta \bar{g}_f}{2F} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Onde:

$\Delta \bar{g}_f$  : Variação da energia livre de Gibbs da reação ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{h}_f - T \cdot \Delta \bar{s} \quad (2.4)$$

Onde:

$\Delta \bar{h}_f$  : variação de entalpia de formação entre produtos e reagentes na reação ( $\text{J.mol}^{-1}$ );

$\Delta \bar{s}$  : variação de entropia entre produtos e reagentes na reação ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

$T$  : temperatura absoluta (K).

Então, a variação da energia livre de Gibbs será:

$$\Delta \bar{g}_f = \left[ \sum_{i=1}^n (\bar{h}_{if})_P - \sum_{j=1}^n (\bar{h}_{jf})_R \right] - T \left[ \sum_{i=1}^n (\bar{s}_i)_P - \sum_{j=1}^n (\bar{s}_j)_R \right] \quad (2.5)$$

A equação 2.3 calcula a força eletromotriz ou tensão ideal de uma célula a combustível operando com hidrogênio. Para uma célula operando a  $200^\circ\text{C}$ , por exemplo, esse valor seria igual a 1,14 V com a água produzida no estado de vapor. Entretanto, na prática a tensão da célula é inferior devido às irreversibilidades internas.

A equação 2.3 pode ser generalizada para qualquer reação, de modo que se  $z$  for o número de elétrons transferidos, tem-se (LARMINIE & DICKS, 2003):

$$E = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{zF} \quad (2.6)$$

A eficiência de uma célula a combustível, para uma boa comparação com outras tecnologias, é usualmente definida como (LARMINIE & DICKS, 2003):

$$\eta = \frac{\text{energia elétrica produzida por mol de combustível}}{-\Delta \bar{h}_f} \quad (2.7)$$

A entalpia de formação é o calor liberado com a queima de um combustível e depende dos produtos da combustão, em uma CaC ocorre uma reação eletroquímica do hidrogênio. Uma vez que o máximo trabalho elétrico de uma CaC é definido pela variação da energia livre de Gibbs,

logo a máxima eficiência termodinâmica de uma célula a combustível, segundo Larminie e Dicks (2003), pode ser definida como:

$$\eta_{MAX} = \frac{\overline{\Delta g}_f}{-\overline{\Delta h}_f} \quad (2.8)$$

Quando se compara o resultado da equação 2.8 com o rendimento do ciclo de Carnot verifica-se que, ao contrário deste, e a máxima eficiência termodinâmica da CaC decresce com o aumento da temperatura, tal como foi reportado por Linardi (2006). A Figura 2.2 ilustra essa comparação, o subscrito g nas reações da Figura 2.2 significa que a água encontra-se na fase gasosa.

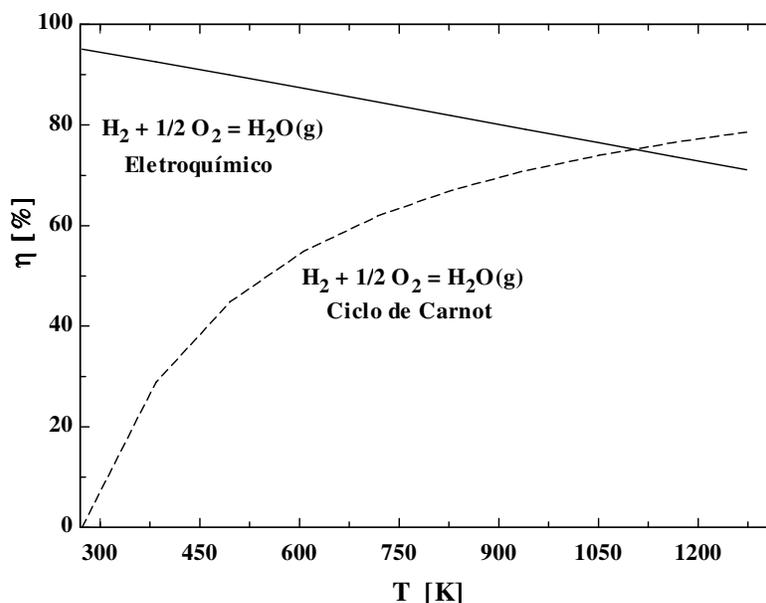


Figura 2.2 – Efeito da temperatura sobre a eficiência termodinâmica da CaC. (Linardi, 2006)

Pode-se também relacionar a entalpia de reação do hidrogênio com a tensão ideal, e com a eficiência de uma célula a combustível (LAMINIE & DICKS, 2003). Considerando-se que toda a entalpia de reação seja transformada em energia elétrica, a tensão ideal pode ser calculada dessa forma:

$$E = \frac{-\Delta \bar{h}_f}{2F} \quad (2.9)$$

A equação 2.9 fornece valores de  $E$  iguais a 1,25 V e 1,48 V, respectivamente utilizando o poder calorífico inferior e superior do hidrogênio. Na prática o combustível não é totalmente reagido na célula, há um fator de utilização definido pela relação entre o combustível efetivamente reagido e o combustível que entra na CaC, assim:

$$U_F = \frac{FUEL_R}{FUEL_{IN}} \quad (2.10)$$

Com essas considerações a eficiência termodinâmica da célula a combustível operando com hidrogênio pode ser definida pela equação 2.11, conforme Larminie & Dicks (2003):

$$\eta = U_F \frac{V}{1,25} \quad (2.11)$$

Onde  $V$  é a tensão real de operação da célula.

A energia livre de Gibbs de uma reação não varia somente com a temperatura, mas também com a pressão e concentração dos produtos e reagentes. A tensão da célula é influenciada pela atividade dos reagentes e produtos da reação.

A equação de Nerst é utilizada para calcular a tensão considerando o efeito da atividade, para uma célula a hidrogênio (APLEBY, 1996):

$$E = E^0 + \left( \frac{RT}{2F} \right) \ln \left( \frac{[PH_2][PO_2]^{1/2}}{[PH_2O]} \right) \quad (2.12)$$

Onde:

$$E^0 = \frac{-\Delta \bar{g}_f^0}{2F}$$

Onde  $\bar{R}$  é a constante dos gases ideais,  $T$  é a temperatura absoluta, e  $P$  é a pressão parcial dos reagentes e produtos.

As irreversibilidades geradas em uma CaC afetam a tensão ideal e conseqüentemente a sua eficiência. Essas irreversibilidades são conhecidas como: polarização por ativação ( $\alpha_{act}$ ), polarização ôhmica ( $\alpha_{ohm}$ ), e polarização por concentração ( $\alpha_{conc}$ ). Portanto a tensão real de operação de uma CaC pode ser calculada dessa forma:

$$V = E - (\alpha_{act} + \alpha_{ohm} + \alpha_{conc}) \quad (2.13)$$

### **Polarização por ativação**

A polarização por ativação deve-se à lentidão das reações eletroquímicas que ocorrem nas superfícies dos eletrodos. Parte da tensão gerada é utilizada na ativação da reação química que transfere elétrons para o eletrodo e/ou do eletrodo (DOE, 2002). Para expressar a queda de tensão devido à polarização por ativação utiliza-se a equação de Tafel:

$$\alpha_{act} = \frac{\bar{R}T}{z\beta F} \ln\left(\frac{i}{i_o}\right) \quad (2.14)$$

$$\alpha_{act} = A \ln\left(\frac{i}{i_o}\right)$$

Onde:

$\beta$  : coeficiente de transferência de carga

$i$  : densidade de corrente ( $A \cdot cm^{-2}$ )

$i_o$  : densidade de corrente de troca ( $A \cdot cm^{-2}$ )

Sendo que  $\beta$  é o coeficiente da transferência de elétron da reação no eletrodo. O valor da constante  $\beta$  depende da reação e do tipo de material que é composto o eletrodo, geralmente esse valor está entre 0 a 1,0. No caso de anodo (com hidrogênio) esse valor é de 0,5 e para o catodo (com oxigênio) situa-se entre 0,1 e 0,5 (LARMINIE & DICKS, 2003). A constante  $A$  da equação

é chamada de queda de Tafel e o seu valor é inversamente proporcional à velocidade da reação. A densidade de corrente de troca  $i_o$  será proporcional à velocidade da reação eletroquímica. A polarização por ativação é mais expressiva em células a combustível de baixa e média temperatura.

### **Polarização ôhmica**

A polarização ôhmica deve-se à resistência ao fluxo de íons através do eletrólito e ao fluxo de elétrons através dos eletrodos de uma célula a combustível. A polarização ôhmica através do eletrólito pode ser diminuída reduzindo-se a distância entre os eletrodos e melhorando a condutividade iônica do eletrólito (DOE, 2002). A polarização ôhmica no eletrólito e nos eletrodos é calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$\alpha_{ohm} = i \cdot r \quad (2.15)$$

Onde:

$I$  : densidade de corrente ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

$r$  : resistência elétrica por unidade de área ativa da célula ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

### **Polarização por concentração**

Segundo DOE (2002) ocorre uma queda de potencial na CaC quando a velocidade do consumo de reagentes nos eletrodos devido à reação eletroquímica é superior ao transporte desses, ou seja, a concentração inicial do gás não é mantida originando-se um gradiente de concentração. A intensidade dessa mudança de concentração dependerá da densidade de corrente, do consumo de oxigênio e hidrogênio, e das características físicas do sistema de alimentação de reagentes. A perda devido à polarização por concentração é definida pela equação 2.16:

$$\alpha_{conc} = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.16)$$

Onde:

$i_L$ : densidade de corrente limite ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

É possível calcular as irreversibilidades de uma CaC conhecendo-se as características operacionais do seu *stack*. Babir (1996) propôs uma equação que combina os três tipos de polarização e calcula a tensão real da CaC em função da densidade de corrente (equação 2.17).

$$V = E_{oc} - (i.r) - A \ln(i) - m \exp(n.i) \quad (2.17)$$

Onde:

$m$  : Constante de sobre-tensão na transferência de massa (V);

$n$  : Constante de sobre-tensão na transferência de massa ( $\text{cm}^2 \text{mA}^{-1}$ )

$V$  : tensão real de operação de uma célula da CaC (V)

A tensão em circuito aberto  $E_{oc}$  que aparece na equação 2.17 é calculada a partir do coeficiente da queda de Tafel e da densidade de corrente de troca:

$$E_{oc} = E + A \ln(i_o) \quad (2.18)$$

Quando não há carga conectada à uma célula a combustível unitária, e portanto nenhuma potência é produzida a tensão é de aproximadamente 1 V. Quando uma carga é conectada na CaC, conforme a densidade de corrente aumenta até o seu valor limite, o valor da tensão decresce. A equação 2.17 tem sido satisfatoriamente utilizada e ajusta-se bem aos resultados reais de CaCs quando se conhece as características do *stack*.

A Tabela 2.5 mostra valores de constantes que caracterizam dois *stacks*, um de PEMFC e outro de SOFC. Essas constantes podem ser utilizadas na equação 2.17 para obter a curva de polarização desses *stacks*.

Tabela 2.5 – Características operacionais de CaCs tipo SOFC e PEMFC

Constante	Célula a combustível tipo	
	PEMFC MARK V	BALLARD
$E_{oc}$	1,031	1,01
$r$	$2,45 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$
$m$	$2,11 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$A$	0,03	0,002
$n$	$8 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-3}$

Fonte: Laurencelle et al. (2001).

## 2.4 Variáveis de desempenho de uma CaC

As características operacionais de uma CaC que influenciam a sua eficiência e custo são as seguintes: temperatura, pressão, composição do gás combustível, fator de utilização dos reagentes, e a densidade de corrente.

### 2.4.1 Temperatura e pressão

O efeito da temperatura e da pressão sobre a tensão ideal  $E$  de uma CaC pode ser analisado, segundo DOE (2002), a partir da variação da energia livre de Gibbs com a temperatura e pressão. As equações 2.19 e 2.20 representam respectivamente a variação de  $E$  com a temperatura e com a pressão.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{zF} \quad (2.19)$$

Ou:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta V}{zF} \quad (2.20)$$

Devido a variação de entropia  $\Delta S$  ser negativa na reação do hidrogênio e oxigênio, o potencial de equilíbrio  $E$  nessa reação decresce com o aumento da temperatura por um fator de  $0,84 \text{ mV}/^\circ\text{C}$  (admitindo-se que o produto da reação seja água no estado líquido). Nessa mesma

reação a variação de volume  $\Delta V$  é negativa, então o potencial de equilíbrio cresce para um aumento da pressão (DOE, 2002).

Enquanto o potencial de equilíbrio decresce para um aumento da temperatura ocorre o contrário com a tensão de operação das CaCs, conforme se verifica na Figura 2.3.

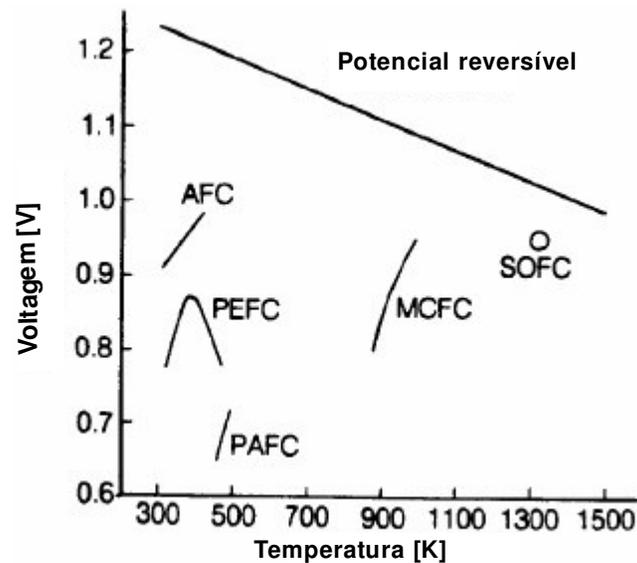


Figura 2.3 – Potencial de equilíbrio e tensão de operação dos tipos de CaCs em função da temperatura

O aumento da temperatura de operação, segundo DOE (2002), melhora o desempenho de uma CaC devido ao incremento da velocidade de reação, da taxa de transferência de massa, e normalmente a uma menor resistência da célula devido à maior condutividade iônica do eletrólito. Além disso, a tolerância ao monóxido de carbono em CaCs de baixa temperatura melhora com o aumento da temperatura de operação. Esses fatores combinados contribuem para reduzir a polarização a altas temperaturas. Por outro lado o aumento da temperatura tem desvantagens tais como: a corrosão de materiais, degradação de eletrodos, perda de eletrólito por evaporação.

O aumento na pressão de operação, conforme DOE (2002) resulta na melhora no desempenho de uma CaC devido à pressão parcial dos reagentes e à taxa de transferência de massa ser maior. Além disso, a perda de eletrólito por evaporação é reduzida a pressões de

operação mais altas. O aumento da pressão tende a elevar a eficiência da CaC, mas também exige tubulações mais reforçadas e consumo adicional de energia para pressurização. Os benefícios do aumento da pressão devem ser comparados aos problemas de construção e de materiais, bem como ao maior custo de potência dos dispositivos auxiliares, principalmente do compressor de ar.

#### 2.4.2 Fator de utilização e composição do combustível

O fator de utilização  $U_F$ , conforme a equação 2.17, representa a fração do combustível e oxidante que efetivamente reagem eletroquimicamente no *stack*. Em CaCs de baixa temperatura essa determinação é simples, uma vez que apenas o hidrogênio está presente como combustível. No entanto podem ocorrer perdas de hidrogênio devido a vazamento, por exemplo, que aumentam o fator de utilização sem contribuir para a geração de eletricidade.

Quando o combustível é uma mistura gasosa, por exemplo,  $H_2$  e CO provenientes da reforma de gás natural; no cálculo de  $U_F$  deve-se levar em consideração o hidrogênio produzido na reação do monóxido de carbono com vapor de água, conhecida como reação de *shift*. É o caso das CaCs de alta temperatura (MCFC e SOFC) que utilizam o CO como combustível. Nesse sentido o DOE (2002) descreve um exemplo para um gás anódico cuja composição é igual a: 34%mol.mol<sup>-1</sup>  $H_2$ , 22%mol.mol<sup>-1</sup>  $H_2O$ , 13%mol.mol<sup>-1</sup> CO, 18%mol.mol<sup>-1</sup>  $CO_2$  e 12%mol.mol<sup>-1</sup>  $N_2$ . A fração molar de CO reage com a fração molar de  $H_2O$  resultando no aumento da fração molar de  $H_2$  no gás. Nesse caso o fator de utilização deve ser calculado dessa forma:

$$U_F = \frac{H_{2,consumido}}{H_{2,in} + CO_{in}} \quad (2.21)$$

Onde  $H_{2,consumido}$  é a quantidade de hidrogênio que reage eletroquimicamente na célula a combustível. A quantidade de  $H_2$  disponível para produção de trabalho elétrico pela CaC é a somatória das seguintes parcelas de combustível: a do hidrogênio que entra na CaC ( $H_{2,in}$ ) e a do hidrogênio produzido pela reação de *shift* ( $CO_{in}$ ). Esta parcela é representada pelo monóxido de carbono devido a que 1 mol de CO reage com 1 mol de  $H_2O$  para produzir 1 mol de  $H_2$ .

### 2.4.3 Densidade de corrente

Essa variável de projeto, segundo DOE (2002), representa a quantidade de corrente elétrica por unidade de área ativa da célula a combustível e está diretamente ligada a eficiência e custo. Uma CaC que opera com alta densidade de corrente tem um tamanho relativamente menor e, conseqüentemente, um menor custo de capital.

A operação com alta densidade de corrente é interessante para aplicação veicular, uma vez que neste caso é mais apropriado que o sistema tenha menor peso e volume. Já a operação com baixa densidade de corrente, porém alta tensão (alta eficiência e menor custo operacional) é mais aplicável para sistemas estacionários de geração de energia (DOE, 2002). As Figuras 2.4 e 2.5 ilustram respectivamente o efeito da variação da densidade de corrente sobre a densidade de potência e na tensão de uma célula a combustível. A Figura 2.5 ilustra as curvas de polarização específicas da célula tipo PEMFC, onde percebe-se a dependência da curva de polarização aos outros parâmetros como: pressão, composição dos gases, temperatura e a característica do MEA (*Membrane Electrolyte Assembly*).

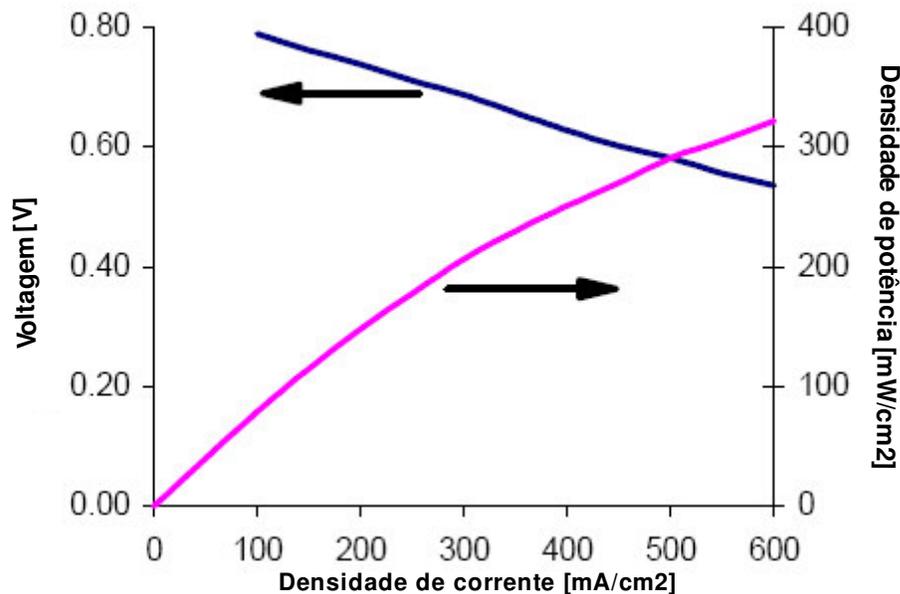


Figura 2.4 – Densidade potência em função da densidade de corrente (Adaptado de DOE, 2002)

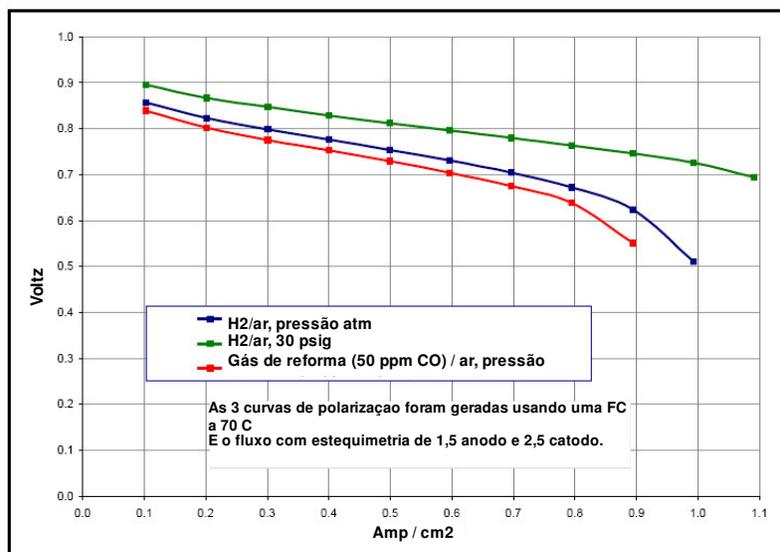


Figura 2.5 – Tensão em função da densidade de corrente (Adaptado de DOE, 2002)

## 2.5 Célula a combustível tipo PEMFC

A PEMFC também conhecida como SPFC (*Solide Polymer Fuel Cell*) foi primeiramente desenvolvida pela empresa General Electric nos Estados Unidos na década de 1960 para aplicação em veículos espaciais. Também foi desenvolvida pela Siemens na década de 1970 para aplicação em submarinos. A maior desvantagem da PEMFC era a alta carga necessária de platina usada como catalisador que resultava em um custo muito elevado. Conforme Linardi (2006) o desenvolvimento mais importante nessa CaC foi a impregnação das partículas de negro de fumo com solução de Nafion®, o que reduziu a carga de platina necessária para um mesmo desempenho.

A PEMFC é constituída de um *stack* formado por certo número de células interligadas. Cada célula é formada pelos seguintes componentes: a membrana polimérica de troca de íons; uma camada de catalisador (eletrodos) situada entre a camada difusora e a membrana; e a placa bipolar (difusora) com canais de fluxo para a distribuição do combustível (ânodo) e do oxidante (cátodo) para as partes reativas da célula (DOE, 2002). A Figura 2.6 mostra as principais partes de uma célula PEMFC. O conjunto que constitui uma célula é chamado de MEA (*Membrane Electrolyte Assembly*).

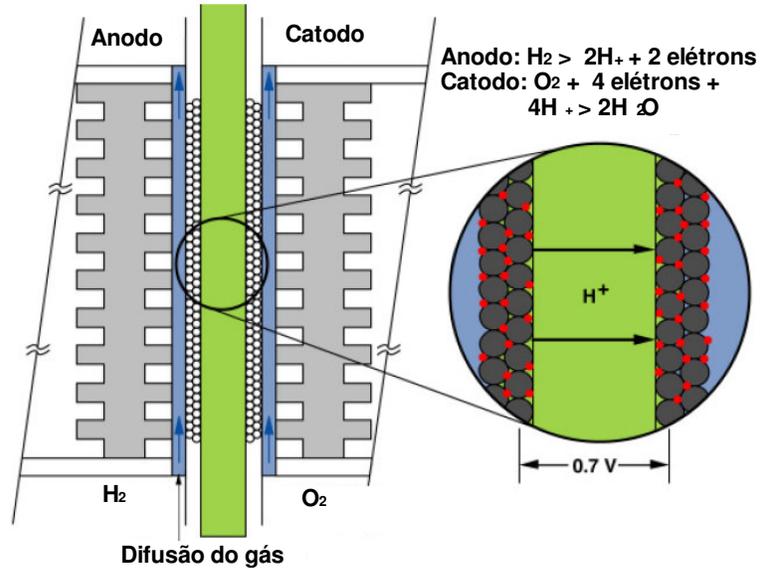


Figura 2.6 – Principais partes da célula a combustível PEMFC (Adaptado de DOE, 2002)

O hidrogênio gasoso flui através de canais difusores no ânodo, é transportado pela camada porosa e reage na camada de catalisador. O hidrogênio é oxidado transferindo elétrons de acordo com a seguinte reação de oxidação (FERNG, et al., 2004):



Simultaneamente o oxigênio do ar é forçado através do cátodo, onde sofre a redução e recebe os elétrons do circuito elétrico externo (FERNG, et al., 2004):



A reação global da reação do hidrogênio com oxigênio é:



Conforme Linardi (2006) a membrana fica entre duas camadas difusoras e duas camadas catalíticas. A função da membrana é transportar os íons e ao mesmo tempo separar os gases reagentes. A função da camada difusora é distribuir o gás reagente e remover os produtos, ela

também atua como suporte mecânico e conecta eletricamente a camada catalítica ao circuito externo. A camada catalítica promove eficientemente a reação eletroquímica, é constituída por um catalisador a base de platina nanodisperso em suporte de carbono.

Geralmente esse tipo de CaC opera com temperaturas entre 50 a 80°C. Essa característica é necessária uma vez que para temperaturas superiores ocorre a degradação do Nafion; e também porque a condutividade iônica da membrana é dependente de sua umidade (HAILE, 2003). Entretanto a quantidade de água não pode ser excessiva a ponto de fazer com que os poros dos eletrodos sejam totalmente inundados por água. A PEMFC exige um controle da umidade na membrana o que pode ser feito utilizando a água produzida pela célula para umidificar os gases reagentes (LARMINIE & DICKS, 2003).

A baixa temperatura de operação é uma desvantagem com relação à geração potência estacionária, uma vez que o calor produzido é de baixa qualidade não possibilitando a co-geração. A vantagem da PEMFC é que o tempo de partida é curto e ela responde rapidamente às demandas de carga, características que tornam essa CaC adequada para aplicação veicular (LARMINIE & DICKS, 2003).

### **2.5.1 Sistemas PEMFC**

Segundo Larminie & Dicks (2003) existem células PEMFC de poucos Watts até kW de potência elétrica. Um exemplo é o sistema de 2 kW projetado e construído pela Paul Scherrer Institute na Suíça. A pressão absoluta de operação é de 111,3 kPa. O consumo energético de hidrogênio é de 3,84 kW; o consumo de energia para suprimento de ar reagente e ar para refrigeração é respectivamente de 200 W e 70 W; e o consumo da bomba de água é de 50 W. A potência útil produzida é de 1,64 kW e a perda de calor para o ambiente é de 1,84 kW. A maior parte do calor é rejeitada pelo ar de refrigeração e a outra parte pela transferência de calor por radiação e convecção. A eficiência desse sistema considerando a produção máxima de eletricidade de 2 kW é de 52%, e a eficiência considerando-se todos os consumos de eletricidade é de 42,5%.

A empresa Canadense Ballard Power Systems é a que detém a melhor tecnologia de células PEMFC no mundo, desenvolvendo modelos para aplicação veicular e geração distribuída. Para aplicação veicular a empresa possui as células de 80 kW e 260 kW. A célula de 260 kW foi construída para utilização em ônibus cuja propulsão é fornecida por um motor elétrico de 205 kW. A PEMFC é constituída por dois *stacks* de 130 kW com 750 células em série (LAMINIE & DICKS, 2003).

Para geração distribuída a Ballard Power Systems desenvolveu uma unidade de 250 kW (Figura 2.7) que foi instalada no ano de 2000 na planta de aquecimento de Treptow da concessionária Bewag AG em Berlim, Alemanha.



Figura 2.7 – Unidade PEMFC de 250 kW desenvolvido pela Ballard Power Systems

## 2.6 Célula a combustível tipo SOFC

A SOFC é considerada a CaC mais promissora para geração distribuída de eletricidade e co-geração. A alta temperatura de operação (800 a 1000°C) torna possível o aproveitamento de hidrocarbonetos leves (gás natural, gás de carvão, gás de biomassa) diretamente, sem a restrição quanto à presença de monóxido de carbono no combustível.

A SOFC apresenta somente componentes sólidos. Conforme Linardi (2006) os interconectores são de Cromito de Lantânio ( $\text{LaCrO}_3$ ) dopado com estrôncio (Sr). O anodo é Cermet finamente disperso composto de YSZ (Zirconia estabilizada com Ítria - 0,1 a 1,0  $\mu\text{m}$ ) e Ni (5 a 10  $\mu\text{m}$ ) que é o catalisador da reforma e da reação anódica. O cátodo geralmente é composto

de Perowskitas ( $\text{La}(\text{Sr})_x\text{MnO}_{3+x}$ ), poroso com espessura aproximada de 200  $\mu\text{m}$ . A membrana da SOFC com sítio para o transporte de íons oxigênio, é um eletrólito sólido denominado zircônia estabilizada com Ítria. Dentre os tipos de eletrólitos utilizados esse tem sido o mais eficiente para a alta temperatura da SOFC.

Conforme DOE (2002) o eletrólito sólido apresenta algumas vantagens, uma delas é a flexibilidade quanto à configuração da SOFC: planar, tubular, ou monolítica. Também se diminui o problema de corrosão característico de células com eletrólito líquido como a MCFC; além disso, eliminam-se o problema de inundação dos poros dos eletrodos e a necessidade de bombas para reciclar o eletrólito quente.

A alta temperatura de operação da SOFC proporciona outras vantagens, segundo Linardi (2006), tais como: a cinética das reações é favorecida em alta temperatura; a polarização por ativação tende a zero; dispensa o uso de metais nobres como catalisadores; e torna a SOFC promissora para co-geração.

O aproveitamento do calor produzido por uma SOFC tem sido objeto de estudo de várias pesquisas teóricas e experimentais. As análises teóricas são modelagens termodinâmicas realizadas por Bettmann et al. (1993), Tanaka et al. (2000), Silveira et al. (2001), Burer et al. (2003) e Veyo (2003). O calor rejeitado por uma SOFC poderá ser utilizado para produção de vapor, água quente ou fria, ar quente ou frio; dependendo do equipamento utilizado para a recuperação do calor residual. Se o calor de exaustão for direcionado a um HRSG (Caldeira de recuperação) pode-se produzir vapor saturado para processo ou vapor superaquecido para acionamento de uma turbina, o que pode fazer com que o sistema alcance uma eficiência elétrica de até 65% e um aproveitamento térmico da ordem de 83%. A geração de frio é possível através do aproveitamento do calor em uma máquina de refrigeração por absorção atingindo uma eficiência elétrica e global de 51% e 91%, respectivamente. As pesquisas experimentais mais significativas com SOFC são conduzidas pela Siemens-Westinghouse.

Entretanto a alta temperatura também traz desvantagens (LINARDI, 2006). Estas estão relacionadas principalmente a problemas de materiais como: a compatibilidade, corrosão,

envelhecimento, microestrutura, expansão térmica, etc. Os eletrodos devem possuir condutividade mista permitindo tanto o transporte do elétron para o circuito externo como o transporte do íon  $O^{2-}$  para o eletrólito, uma vez que todos os componentes são sólidos. A volatilidade do Cr do interconector contamina a YSZ (eletrólito), e os processos de fabricação dos MEAs são complicados e caros.

Devido à alta temperatura o tempo de partida da SOFC é mais longo do que para as células de baixa temperatura. Para atingir a condição nominal de funcionamento é necessária a queima de combustível, essa característica é considerada uma desvantagem da SOFC para aplicação automotiva. Mas para plantas de produção de eletricidade de funcionamento contínuo não há problema.

Conforme Linardi (2006) as pesquisas atuais, com a temperatura de 1.000 °C têm sido focadas no objetivo de resolver os problemas de materiais. E no futuro existe a possibilidade de uma redução da temperatura de operação para 750°C a fim de que se possam usar aços ferríticos como interconectores; melhorar a integração com um reformador externo; usar novo eletrólito com alta condução à temperatura de operação; usar novos materiais de eletrodo à temperatura de operação (céria e óxido de bismuto).

### **2.6.1 Efeito das variáveis de operação no desempenho**

#### **Efeito da temperatura**

O aumento da temperatura faz com que a perda por polarização ôhmica decresça para um determinado valor de densidade de corrente. Aumentando-se a densidade de corrente para uma determinada temperatura a polarização ôhmica cresce, e a condutividade iônica do eletrólito sólido decresce. A equação abaixo calcula o ganho de tensão para um aumento de temperatura (DOE, 2002):

$$\Delta V = 1,3(T_2 - T_1) \tag{2.25}$$

## Efeito da pressão

O desempenho da SOFC, assim como os outros tipos de CaC, é afetado pela variação de pressão. Uma equação abaixo é uma aproximação do efeito da pressão para uma SOFC operando a 1.000°C (DOE, 2002).

$$\Delta V = 59 \log \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.26)$$

## Efeito da composição do gás combustível e utilização

Devido à possibilidade de operação com hidrocarbonetos e misturas gasosas, os efeitos da composição do gás combustível e do fator de utilização são mais importantes para a SOFC do que para a PEMFC e PAFC.

As razões atômicas de O/C e H/C que definem a composição do combustível têm um efeito sobre o potencial de circuito aberto teórico que pode ser visualizado na Figura 2.8 (DOE, 2002). Se não há hidrogênio na mistura gasosa então a relação H/C é igual à zero; se há apenas monóxido de carbono então a relação O/C é igual a 1 (um); para dióxido de carbono puro a relação O/C é igual a 2.

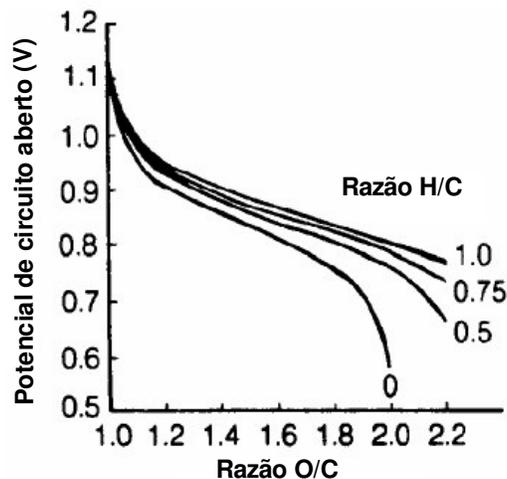


Figura 2.8 – Efeito da composição do gás combustível sobre o potencial de circuito aberto teórico de uma SOFC a 1.000 °C

A presença de hidrogênio no combustível resulta em um potencial teórico mais alto. A reação de *shift* do monóxido de carbono resulta na produção de hidrogênio, mas essa reação não é favorecida a alta temperatura (1.000°C). Além disso, o potencial teórico para a reação de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> é mais alto do que aquele alcançado na reação CO/O<sub>2</sub> à temperatura de 800°C, assim, uma maior quantidade de hidrogênio no gás combustível resultará em um maior potencial teórico na SOFC.

Quanto ao efeito da composição do gás combustível na tensão real da SOFC, resultados experimentais foram reportados por DOE (2002). Foi testado um *stack* de configuração tubular com 15 células, sendo que em cada uma a área ativa dos eletrodos era igual a 1,7 cm<sup>2</sup>, operando a uma temperatura de 1.000°C. Foi utilizado ar como oxidante e combustíveis cujas composições estão ilustradas na Tabela 2.6, também as densidades de corrente produzidas pela célula estão ilustradas nessa Tabela.

Tabela 2.6 – Resultados experimentais da operação de uma SOFC a 1.000°C

Gás	H <sub>2</sub> [%mol.mol <sup>-1</sup> ]	CO [[%mol.mol <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> O [[%mol.mol <sup>-1</sup> ]	CO <sub>2</sub> [[%mol.mol <sup>-1</sup> ]	i mA.cm <sup>-2</sup>
1	97,0	-	3,0	-	220
2	-	97,0	3,0	-	170

O razoável ajuste final das densidades de corrente obtidas para as duas primeiras misturas gasosas indica que o CO é um combustível útil para a SOFC. Entretanto para um gás combustível com uma concentração de 75,5 %mol.mol<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> e concentrações de 1,5 %mol.mol<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> e 3,0 %mol.mol<sup>-1</sup>CO a polarização por concentração torna-se significativa e a eficiência é baixa (DOE, 2002). De acordo com a definição de eficiência termodinâmica de uma célula a combustível, uma maior quantidade de hidrogênio na mistura gasosa resultará em uma maior eficiência de uma SOFC.

É possível que o GGAS produzido a partir do processo de gaseificação com aquecimento indireto, seja um combustível melhor para uma SOFC do que o GGAS produzido com o processo a ar. O primeiro processo produz uma mistura gasosa com maior fração molar de H<sub>2</sub> e menor fração molar de N<sub>2</sub>, enquanto que com o segundo ocorre uma condição inversa. Além disso, o

primeiro produz também uma maior fração molar de  $\text{CH}_4$ , possibilitando maior produção de hidrogênio com a reforma.

## 2.6.2 Reforma interna

A reforma<sup>1</sup> interna de um hidrocarboneto ( $\text{CH}_4$ , por exemplo) nas CaCs tipo SOFC ou MCFC é possível devido à alta temperatura de operação. A energia térmica necessária para a reação endotérmica da reforma é provida pelo calor produzido pela reação eletroquímica exotérmica que ocorre no *stack*. Segundo Larminie e Dicks (2003) a quantidade de calor produzido no *stack* é duas vezes maior do que o calor necessário para a reação de reforma a vapor.

Existem algumas vantagens da reforma interna sobre a reforma externa (LAMINIE & DICKS, 2003). Em princípio ela proporciona um controle de temperatura do *stack* e, portanto, a quantidade de gás insuflado em excesso para prover a refrigeração da CaC torna-se significativamente menor quando comparado aos sistemas com reforma externa. O resultado é uma melhora na eficiência elétrica da CaC. O sistema torna-se mais compacto e menos oneroso uma vez que não há necessidade de um reformador externo. A conversão do metano é alta especialmente no caso da reforma DIR onde a célula consome o hidrogênio assim que ele é produzido.

Há duas modalidades de reforma interna, são elas a reforma interna direta (DIR) e a reforma interna indireta (IIR). No primeiro caso o processo de reforma é ativado diretamente no anodo e no segundo caso o processo de reforma é ativado numa câmara em contato com o *stack*. A Figura 2.9 ilustra um esquema mostrando os dois processos de reforma interna. É importante observar que o oxidante pode ser oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) para o caso da célula tipo MCFC, e somente oxigênio ( $\text{O}_2$ ) no caso da célula tipo SOFC.

---

<sup>1</sup> Reforma é um processo de conversão, termoquímico e catalítico, de um combustível líquido ou gasoso para um gás de síntese rico em hidrogênio.

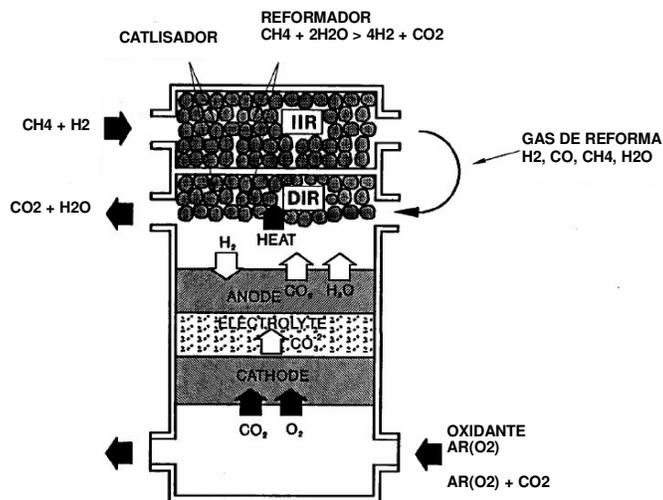


Figura 2.9 - Esquema da reforma interna IIR e DIR. (DOE, 2002)

Conforme Larminie & Dicks (2003) a reforma tipo IIR é também conhecida como integrada, pois a conversão do metano é feita em reformadores posicionados em contato térmico íntimo com o *stack* e o gás de síntese resultante da reforma ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) é direcionado para o ânodo. Nesse tipo de arranjo alternam-se câmaras de reforma com pequenos conjuntos de células e o gás de reforma é direcionado a esses conjuntos. Dessa forma as reações de reforma ocorrem separadamente das reações eletroquímicas. A vantagem desse tipo de arranjo é o contato térmico íntimo entre o reformador e o *stack*; mas a transferência de calor para a câmara de reforma ocorre satisfatoriamente bem somente da célula adjacente a este, e o vapor para a reforma deve ser suprido separadamente. A conversão de metano na IIR não é tão alta como na DIR.

Na reforma tipo DIR as reações da reforma ocorrem juntamente com as reações eletroquímicas no compartimento do anodo. Segundo Larminie & Dicks (2003) e DOE (2002) esse tipo arranjo oferece uma ótima transferência de calor e garante uma alta conversão de metano por duas razões: o vapor de água proveniente da reação eletroquímica pode ser utilizado na reforma a vapor; e o consumo de hidrogênio reduz a sua pressão parcial fazendo com que a reação de reforma do metano seja favorecida.

Essa característica da SOFC possibilita a utilização de vários combustíveis como o gás natural, líquidos vaporizados como a nafta e querosene. Os gases de gaseificação do carvão e da

biomassa também são atrativos para aplicação nesse tipo de CaC, uma vez que não somente o hidrogênio e monóxido de carbono podem ser utilizados diretamente, mas também o metano (DOE, 2002).

### 2.6.3 Sistemas SOFC

O consórcio holandês-dinamarquês EDB/Elsam de empresas de energia, opera o sistema que supre 109 kW elétricos e 63 kW térmicos para calefação de residências do distrito da cidade holandesa de Westervoort. A eficiência do sistema é em torno de 46% com valores de emissões de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO e compostos voláteis abaixo de 1 μmol.mol<sup>-1</sup> para cada poluente (Tabela 2.7). Uma unidade de 250 kW também foi instalada no Centro Nacional de Células a Combustível nos EUA.

Tabela 2.7 - Características de desempenho do sistema de co-geração EDB/ELSAM 100 kW

Energia elétrica (saída CA)	109 kW
Tensão (400 V CA <sup>1</sup> )	254 V (CC <sup>2</sup> )
Corrente	501 A (CC)
Eficiência elétrica (CA/PCI <sup>3</sup> )	46%
Potência térmica de saída	63 kW
Emissões CO <sub>2</sub>	440 kg/MWh
NO <sub>x</sub>	0,2 μmol.mol <sup>-1</sup>
CO, SO <sub>x</sub> , VHC <sup>4</sup>	0
Tempo total operação	> 16.000 h
Nível ruído (a 7 m da unidade)	65 dB
Degradação da tensão	insignificante

1 Corrente alternada

2 Corrente contínua

3 Poder calorífico inferior do gás natural

4 Compostos de hidrocarboneto voláteis.

Fonte: Siemens Power Journal (2002).

A Figura 2.10 ilustra o esquema da unidade para geração distribuída, com célula SOFC do tipo tubular, desenvolvida pela empresa americana Siemens-Westinghouse, a Figura 2.11 ilustra uma foto da mesma unidade de 100 kW construída.

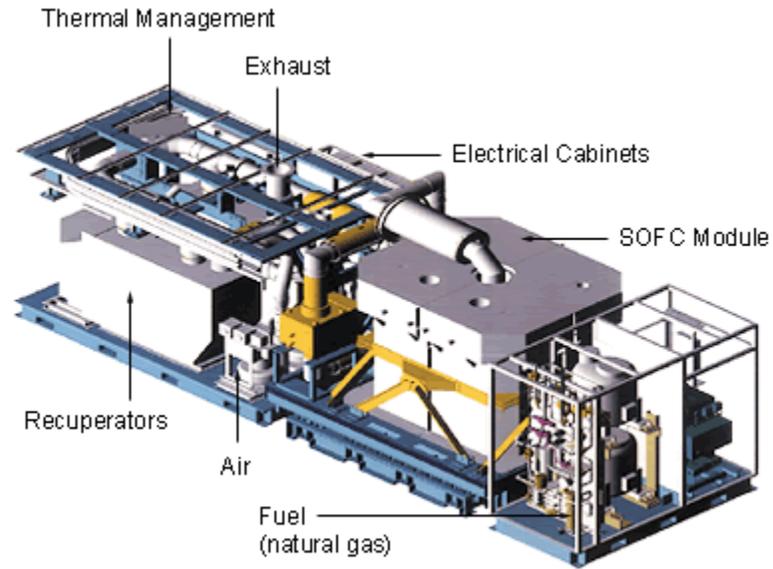


Figura 2.10 - Esquema interno da unidade SOFC Siemens-Westinghouse 100kW. Siemens Power Journal (2002)



Figura 2.11 - Vista externa da unidade SOFC Siemens-Westinghouse 100kW Siemens Power Journal (2002)

A Tabela 2.8 mostra todas as instalações já realizadas ou em andamento da empresa Siemens-Westinghouse com células SOFC.

Tabela 2.8 - Instalações com células SOFC da empresa Siemens-Westinghouse

Ano	Cliente	Estimativa produção (kW)	Tamanho célula (mm)	No. de células /stack	Oper.(h)	Combustível
1986	TVA	0.4	300	24	1760	H <sub>2</sub> +CO
1987	Osaka Gas	3	360	144	3012	H <sub>2</sub> +CO
1987	Osaka Gas	3	360	144	3683	H <sub>2</sub> +CO
1987	Tokyo Gas	3	360	144	4882	H <sub>2</sub> +CO
1992	JGU-1	20	500	576	817	GNP <sup>1</sup>
1992	Utilities-A	20	500	576	2601	GNP
1992	Utilities-B1	20	500	576	1579	GNP
1993	Utilities-B2	20	500	576	7064	GNP
1994	SCE-1	20	500	576	6015	GNP
1995	SCE-2	27	500	576	5582	GNP
1995	JGU-2	25	500	576	13194	GNP
1998	SCE-2/NFCRC	27	500	576	3394+	GNP
1997	EDB/ELSAM-1	125	1500	1152	4035	GNP
1999	EDB/ELSAM-2	125	1500	1152	12577	GNP
2000	SCE PSOFC/MTG	180	1500	1152	770+	GNP
2001	RWE	125	1500	1152	3700+	GNP

<sup>1</sup> Gás natural pressurizado

Fonte: Siemens Power Journal (2002).

Existem protótipos de sistemas híbridos (célula a combustível / turbina a gás) em fase de desenvolvimento. Em um sistema híbrido a SOFC opera em uma pressão superior à atmosférica, o gás de exaustão da CaC é direcionado para uma turbina a gás; essa configuração também é denominada por *directly fired turbines* onde a CaC opera no ciclo como se fosse uma “câmara de combustão”. Calcula-se que um sistema híbrido alcance eficiências de até 75% em relação ao poder calorífico inferior do gás natural.

Em 1999 a Siemens-Westinghouse colocou em funcionamento um módulo de 250 kW consumindo gás natural como combustível. A potência elétrica da SOFC era de 200 kW a uma pressão de 3,55 bar, e a potência elétrica da turbina era de 50 kW. O seu rendimento situava-se entre 55% e 60% baseado no poder calorífico inferior do gás natural. A configuração desse sistema, ilustrada na Figura 2.12, apresentava uma turbina a gás de dois eixos e uma SOFC pressurizada. Nesse sistema o ar é comprimido antes de ser introduzido no *stack*; os produtos não reagidos na célula (hidrogênio e metano) são misturados com um combustível suplementar e



Tabela 2.9 - Desempenho esperado dos sistemas híbridos nas classes 300 kW e 1 MW SOFC

	300 kW	1 MW
Eficiência elétrica CA <sup>1</sup>	> 55%	> 55%, aproximando-se 60%
Potência CA SOFC	244 kW	805 kW
Potência CA turbina gás	65 kW	220 kW
Potência CA total	300 kW	1014 kW
Relação de pressão turbina compressor	3 - 4	3 - 4
Emissões CO <sub>2</sub>	< 350 kg/MWh	< 350 kg/MWh
NO <sub>x</sub>	< 0,5 μmol.mol <sup>-1</sup>	< 0,5 μmol.mol <sup>-1</sup>
CO	0 μmol.mol <sup>-1</sup>	0 μmol.mol <sup>-1</sup>
SO <sub>x</sub>	0 μmol.mol <sup>-1</sup>	< 0,1 μmol.mol <sup>-1</sup>
Particulados	0 μmol.mol <sup>-1</sup>	0 μmol.mol <sup>-1</sup>
Nível ruído (a 5 m da unidade)	< 75 dB	< 75 dB

<sup>1</sup> Corrente alternada

Fonte: Siemens Power Journal (2002).

A despeito dos problemas técnicos do sistema híbrido a Siemens Power Systems considera essa tecnologia promissora (SIEMENS, 2006). As pesquisas estão sendo realizadas em híbridos basicamente com as seguintes configurações: com uma CaC pressurizada ou à pressão atmosférica; com turbinas utilizando somente os gases de exaustão da SOFC, ou também com queima suplementar. Tem sido demonstrado nos testes que a maior eficiência é a do híbrido com célula a combustível pressurizada e sem queima suplementar. Para aplicações de maior escala (20 MW) os estudos demonstram que o ciclo com queima suplementar pode alcançar eficiências de mais de 70%. Esses estudos motivaram a empresa a conduzir projetos de demonstração de híbridos com SOFC pressurizada visando obter as altas eficiências teóricas.

Testes conduzidos com protótipos de 220 kW e 300 kW demonstraram a viabilidade do híbrido com CaC pressurizada (SIEMENS, 2006). Contudo concluiu-se que essa configuração é mais complexa e cara mesmo assim, devido à sua versatilidade, a pesquisa e desenvolvimento futuros estão garantidos. Por outro lado o sistema com SOFC à pressão atmosférica é menos complexo, porque requer menos integração com uma turbina a gás; também é mais barato e aceita uma maior variedade de turbinas, entretanto a sua eficiência é um tanto inferior.

Para a Siemens (2006) a adoção do sistema híbrido no futuro exigirá esforços por parte dos órgãos governamentais e da indústria para assegurar a disponibilidade de turbinas a gás

apropriadas para essa aplicação; especialmente com um fluxo de massa satisfatório, relação de pressão e outras características necessárias.

## 2.7 O GGAS como fonte de hidrogênio

O gás de gaseificação de biomassa, GGAS, é produzido a partir da conversão termoquímica da biomassa realizada a altas temperaturas, entre 850 a 1.000°C. O GGAS é uma mistura gasosa composta por frações molares de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e hidrocarbonetos. Os reatores nos quais se processa a conversão da biomassa são conhecidos geralmente como gaseificadores. Estes existem em várias configurações as quais, por sua vez, determinam o tipo do processo de gaseificação.

A composição do GGAS está diretamente relacionada ao tipo de processo adotado. Quando se utiliza ar como reagente a mistura gasosa produzida apresenta alta fração molar de nitrogênio e um baixo poder calorífico inferior (até 5.000 kJ/m<sup>3</sup> CNTP). Utilizando-se oxigênio puro obtém-se uma mistura gasosa de maior qualidade energética uma vez que praticamente elimina-se a diluição com nitrogênio.

Existem processos que dispensam a injeção de oxigênio puro, nesses é feita uma separação das zonas de gaseificação e de combustão da biomassa; essa técnica caracteriza-se por ter aquecimento indireto. Neste processo também se pode utilizar a injeção de vapor de água o que resulta no aumento das frações molares de hidrogênio e metano na mistura gasosa (BABU, 2003).

Conforme Bain (2004) os principais processos de gaseificação podem ser enumerados dessa forma:

*Updraft* : gaseificador de leito fixo e correntes opostas.

*Downdraft* : gaseificador de leito fixo e correntes paralelas

ICFB: *Indirect Circulating Fluidized Bed*. Leito fluidizado circulante e aquecimento indireto.

FB: *Fluidized Bed*. Leito fluidizado.

IFB: *Indirect Fluidized Bed*. Leito fluidizado com aquecimento indireto.

PFB: *Pressurized Fluidized Bed*. Leito fluidizado pressurizado.

O hidrogênio pode ser produzido através da reforma das frações molares de CH<sub>4</sub>, CO e hidrocarbonetos da composição do GGAS. O resultado do processo de reforma do GGAS deve ser uma mistura gasosa com uma maior fração molar de H<sub>2</sub>.

### 2.7.1 Reforma de combustível

O processo de reforma de combustíveis é definido como a conversão catalítica e endotérmica de um combustível líquido, sólido ou gasoso em hidrogênio. A maioria dos processos utiliza hidrocarbonetos leves para a extração do hidrogênio. Os hidrocarbonetos leves são aqueles com cadeias carbônicas situadas entre o metano e a nafta com pontos de ebulição inferiores a 250°C. Esses compostos podem reagir com a água à temperatura de 800 a 900°C em presença de catalisadores, resultando numa mistura de gases contendo principalmente H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, também conhecida como gás de síntese (SILVA, 1991).

Os três métodos mais desenvolvidos comercialmente de reforma são:

1) *Reforma a vapor*: o combustível aquecido e vaporizado é injetado com vapor superaquecido numa câmara de reação (reator). É uma reação endotérmica, lenta e requer um grande reformador. É normalmente realizada usando catalisadores a base de níquel. O processo pode ser conduzido utilizando-se hidrocarbonetos leves ou pesados (Figura 2.13 (a)).

2) *Oxidação parcial*: é uma oxidação sub-estequiométrica do combustível. Esta reação é altamente exotérmica e conduz os componentes para altas temperaturas (Figura 2.13 (b)). Processos não-catalíticos para reforma da gasolina, por exemplo, necessitam temperaturas acima de 1.000 °C. Esse tipo de reação possui a vantagem do reformador ser mais compacto e leve mas apresenta a desvantagem da alta concentração de nitrogênio no processo.

3) *Reforma autotérmica*: é a combinação dos dois processos anteriores em um único reformador. A reforma a vapor absorve parte do calor gerado pela reação de oxidação parcial resultando em um processo levemente exotérmico. O reformador é pequeno, de partida mais rápida e possui alta eficiência (Figura 2.18(c)). A desvantagem é que o gás de síntese produzido contém uma alta concentração de nitrogênio significando maior consumo de energia para a purificação.

O processo de reforma é utilizado industrialmente para geração de hidrogênio principalmente como insumo químico. A maior parte do hidrogênio produzido é utilizada no próprio local de produção principalmente pelas refinarias de petróleo, pelas indústrias químicas e petroquímicas, sendo que o principal combustível fóssil para esse fim é o gás natural. Segundo os dados do DOE (2002) aproximadamente 48% do hidrogênio produzido mundialmente é através da reforma a vapor do gás natural.

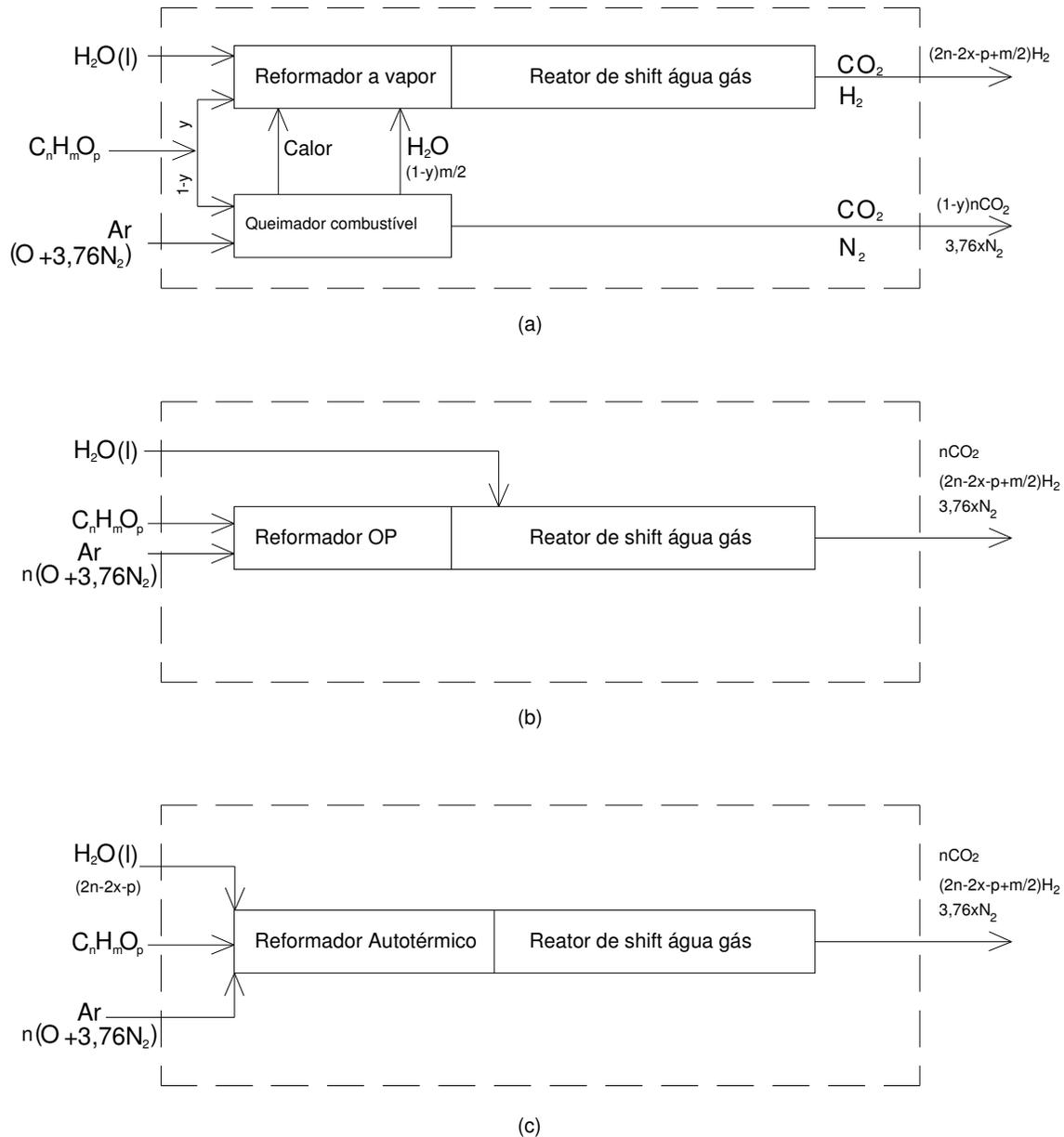
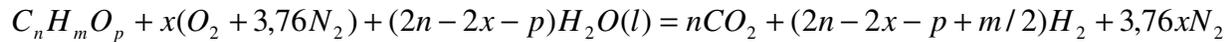


Figura 2.13 - Representação esquemática de processadores de combustíveis ideais mostrando a alimentação e os produtos a partir (a) reforma a vapor, (b) oxidação parcial, e (c) reforma autotérmica. (Ahmed & Krumpelt (2001))

A relação estequiométrica ideal para a conversão de um hidrocarboneto ou combustível oxigenado  $C_nH_mO_p$  pode ser escrita, de acordo com Ahmed & Krumpelt (2001):



Onde  $x$  é a relação molar de oxigênio no combustível. Esta importante variável de controle determina:

(a) a água necessária para converter o carbono no combustível em  $CO_2$ :  $2n - 2x - p$  ;

(b) a máxima produção de hidrogênio possível:  $2n - 2x - p + m/2$

(c) a concentração máxima de hidrogênio no produto:  $\frac{2n - 2x - p + m/2}{n + (2n - 2x - p + m/2) + 3,76x}$

(d) o calor da reação:  $\Delta h_r = n\Delta h_{fCO_2} - (2n - 2x - p)\Delta h_{fH_2O} - \Delta h_{fcombustível}$

onde  $\Delta h_f$  é a entalpia de formação.

O laboratório de hidrogênio do Instituto de Física da UNICAMP trabalha com pesquisa e desenvolvimento em reator para reforma de gás natural. O objetivo de um dos projetos é a geração de eletricidade em uma comunidade isolada no Estado do Amazonas através de uma célula tipo PEMFC. Os componentes principais desse sistema são: o reator de reforma, o reator de *shift*, os purificadores e a célula a combustível. O sistema ilustrado na Figura 2.14 é constituído por um reator autotérmico, um reator de para conversão do CO. Após o reator de *shift* o gás passa por um sistema de purificação (contendo sílica gel, carvão ativado, zeólitas), de modo a retirar as frações de CO remanescente, umidade,  $CO_2$  e  $N_2$ ,  $CH_4$  e outros componentes minoritários. Dessa forma produz-se hidrogênio puro para alimentar uma célula a combustível tipo PEMFC.

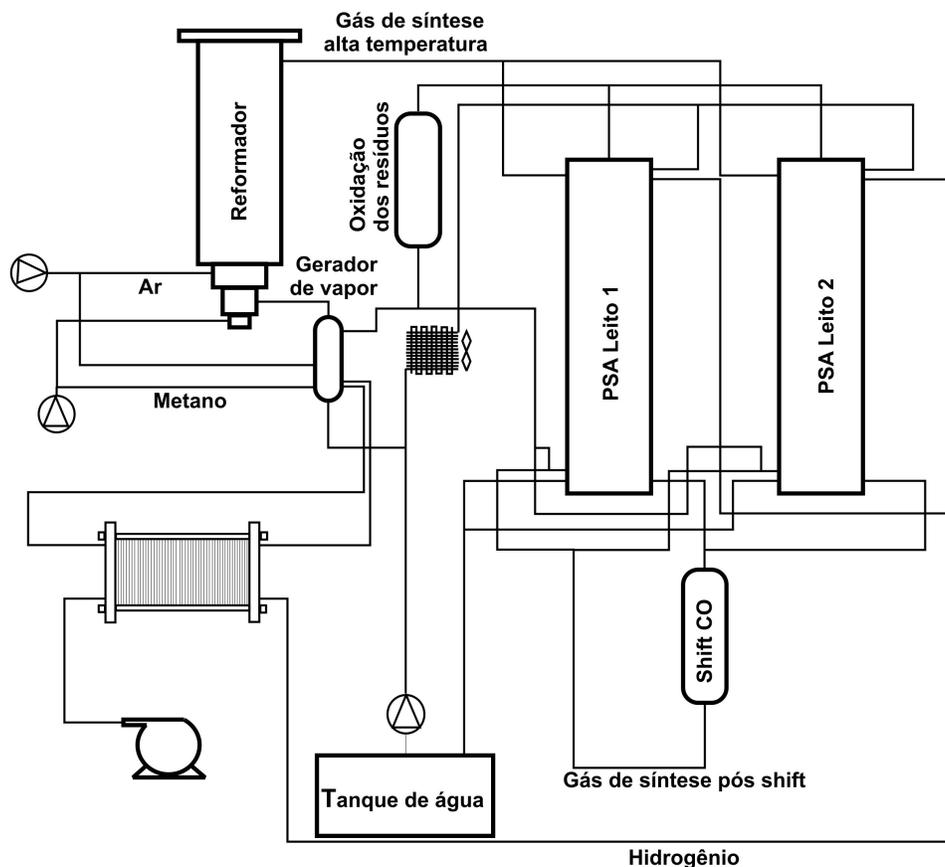
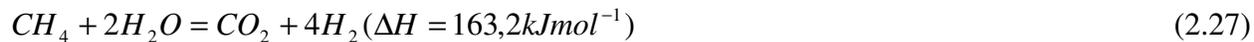


Figura 2.14 - Sistema de geração de hidrogênio a partir do gás natural (Laboratório de Hidrogênio UNICAMP)

No processo de reforma de metano ocorrem as principais reações termoquímicas (LEE, et al., 2005):



O processo é realizado conforme o esquema de reação global mostrado na Figura 2.15. Na reação I ocorre co-produção de monóxido de carbono a partir do metano e metanação na reação do CO com hidrogênio. Na reação II ocorre a reação de *shift* entre CO e H<sub>2</sub>O e a inversa também

é possível. Na reação III há produção de CO<sub>2</sub> e hidrogênio a partir de CH<sub>4</sub> (XU & FROMENT, 1989).

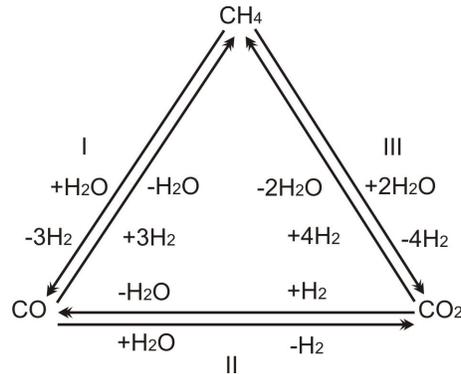


Figura 2.15 - Esquema da reação global de reforma de metano (XU & FROMENT, 1989)

Alguns testes foram realizados com reforma autotérmica de metano por Lee et al., (2005). Os resultados da composição de equilíbrio do gás de síntese (na fase gasosa seca) foram obtidos nas seguintes condições de operação do sistema: relações molares O<sub>2</sub>/C = 0,57 e H<sub>2</sub>O/C = 1,22 e temperaturas entre 300 a 800°C (Figura 2.16). Inicialmente, com o aumento da temperatura, ocorre um aumento das concentrações de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> e decréscimo da concentração de CH<sub>4</sub>. A concentração de H<sub>2</sub> alcança um máximo de 41,5% a 721°C e decresce levemente a temperaturas mais altas.

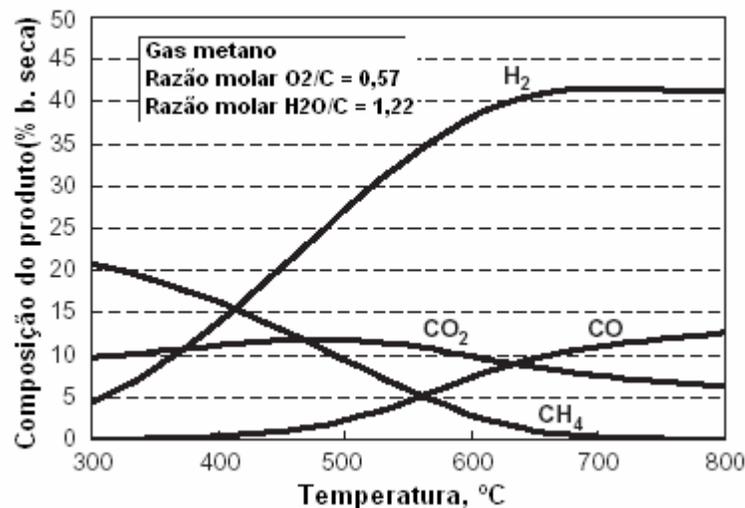


Figura 2.16 - Composição de equilíbrio do gás de síntese da reforma autotérmica de metano em função da temperatura. (LEE, et al, 2005)

O processo de reforma de gás metano pode ser conduzido em reator alotérmico ou em reator autotérmico. No primeiro caso a reação de reforma é ativada utilizando-se o calor produzido a partir da combustão de metano em uma câmara separada; é necessário que as duas câmaras estejam em contato térmico. A relação vapor / carbono ( $H_2O/C$ ) geralmente é de 2 a 3 e a relação oxigênio /combustível ( $O_2/CH_4$ ) é de 2. A Figura 2.17 ilustra o esquema da reforma em reator alotérmico (LEE, et al, 2005).

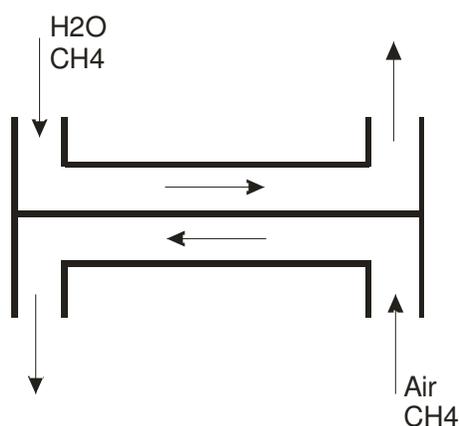


Figura 2.17 - Esquema da reforma de metano em reator alotérmico

Por outro lado em um reformador autotérmico as reações de oxidação e reforma-vapor ocorrem em uma mesma câmara (Figura 2.18). A oxidação sub-estequiométrica do combustível (metano) proporciona calor para a reação de reforma da parte não oxidada do combustível.

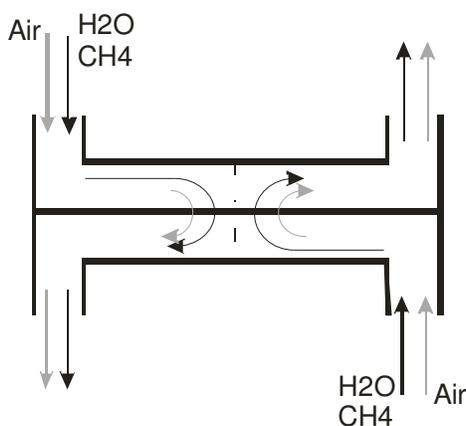


Figura 2.18 - Esquema da reforma de metano em reator autotérmico

A relação vapor / carbono geralmente é de 1,2 (0,97 – 1,2) e a relação oxigênio-combustível ( $O_2/CH_4$ ) é de 0,5 (LEE, et al, 2005).

A reforma de metano produz um gás de síntese com uma quantidade de monóxido de carbono. A partir da reação termoquímica deste gás com vapor de água, também conhecida como “*water gas shift*”, produz-se mais hidrogênio. Essa reação é promovida em um reator de *shift* a uma temperatura inferior a do reator de reforma, uma vez que essa reação é favorecida a temperatura inferior à de reforma do metano.

A reação de *shift* do CO geralmente é realizada em dois reatores adiabáticos de leito fixo, conectados em série com um resfriamento intermediário. O primeiro reator opera a temperaturas entre 300 a 500°C e utiliza um catalisador a base de Fe/Cr. O segundo reator opera a temperatura mais baixa (180-300°) e utiliza um catalisador a base de Cu/ZnO/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (GIUNTA et al., 2005). A operação em duas etapas de *shift* possibilita uma maior conversão do CO. A alta temperatura, 94% do CO é convertido em hidrogênio, resultando num gás de saída à temperatura de 220°C. Em baixa temperatura, a conversão do CO é de 83% e a temperatura do gás de saída é de aproximadamente 150°C.

Pode-se utilizar um único reator de *shift* operando a uma temperatura de 450°C na entrada e a uma temperatura de 250°C na saída. O reator é do tipo carcaça e tubo, o catalisador localiza-se no interior dos tubos e o ar de refrigeração passa através da carcaça. (MYERS et al., 2002).

### **2.7.2 Tecnologia para purificação de gases**

Uma célula a combustível de baixa temperatura como a PEMFC deve operar com hidrogênio de alta pureza (99,99%). A máxima concentração permissível do gás CO é de 10  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e a presença de gases inertes como o N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> poderão ocasionar uma maior polarização por concentração. Dessa forma é necessário que haja um sistema para a purificação de hidrogênio. Dentre os sistemas conhecidos será brevemente abordado o sistema PSA.

O sistema PSA (*Pressure Swing Adsorption*) é comumente utilizado em indústrias para a purificação de gases. Geralmente emprega-se o PSA para a separação de oxigênio ou nitrogênio

do ar; e na purificação de hidrogênio gerado de processos como a reforma catalítica de hidrocarbonetos, por exemplo. Essa tecnologia vem sendo usada comercialmente para purificação de hidrogênio desde 1966 e atualmente é adotada em larga escala (MYERS et al., 2002).

Os sistemas PSA, basicamente, funcionam pela ação de um leito adsorvente seletivo a determinadas espécies gasosas. Uma mistura gasosa é introduzida no leito a uma pressão elevada e o sólido adsorvente adsorve seletivamente determinados componentes, permitindo que o componente não adsorvido passe através do leito como gás purificado. De acordo com Myers et al., (2002) existem dois princípios básicos para separar componentes de uma mistura gasosa utilizando um material sólido: em um ocorre a adsorção de superfície na qual as moléculas de um gás aderem devido à interação química preferencial. No outro é por seletividade de tamanho, nesse caso o adsorvedor é um sólido poroso com poros de tamanho suficiente para permitir determinadas moléculas no interior do pelete, enquanto moléculas maiores ou menores passam pelo pelete. A energia de ativação requerida para produzir essa separação de espécies gasosas é obtida por trabalho mecânico pela compressão da mistura gasosa. O custo desse trabalho mecânico é um componente significativo do custo operacional de um sistema PSA.

A quantidade de gás adsorvido em uma superfície sólida é proporcional a pressão do gás. As moléculas em alta pressão são fortemente adsorvidas, até que o material adsorvente chega numa condição de saturação. Para regenerar o leito de adsorvente deve-se provocar o decréscimo da pressão e assim o gás é removido da superfície. Esse ciclo de aumento e queda de pressão é conhecido como *pressure swing*. Também é possível regenerar o adsorvente pelo aumento de temperatura (ciclo TSA), mas é um processo mais longo e com maior consumo de energia.

A escolha do tipo de adsorvente depende da composição da mistura gasosa. Para o gás de síntese de reforma de metano o leito da PSA deve conter uma pequena camada de sílica gel para remover a água residual. A camada seguinte deve ser de carvão ativado. Para reter o monóxido de carbono e metano utiliza-se a zeólita 5A, e para reter o nitrogênio utiliza-se a zeólita 13X ou a 10A (MYERS et al., 2002). Um ciclo simples de um sistema PSA com dois leitos consiste em quatro passos: pressurização e alimentação da mistura gasosa, adsorção das espécies químicas,

despressurização (*blowdown*) e purga (MYERS et al., 2002). A Figura 2.19 ilustra o diagrama esquemático de um ciclo PSA com dois leitos.

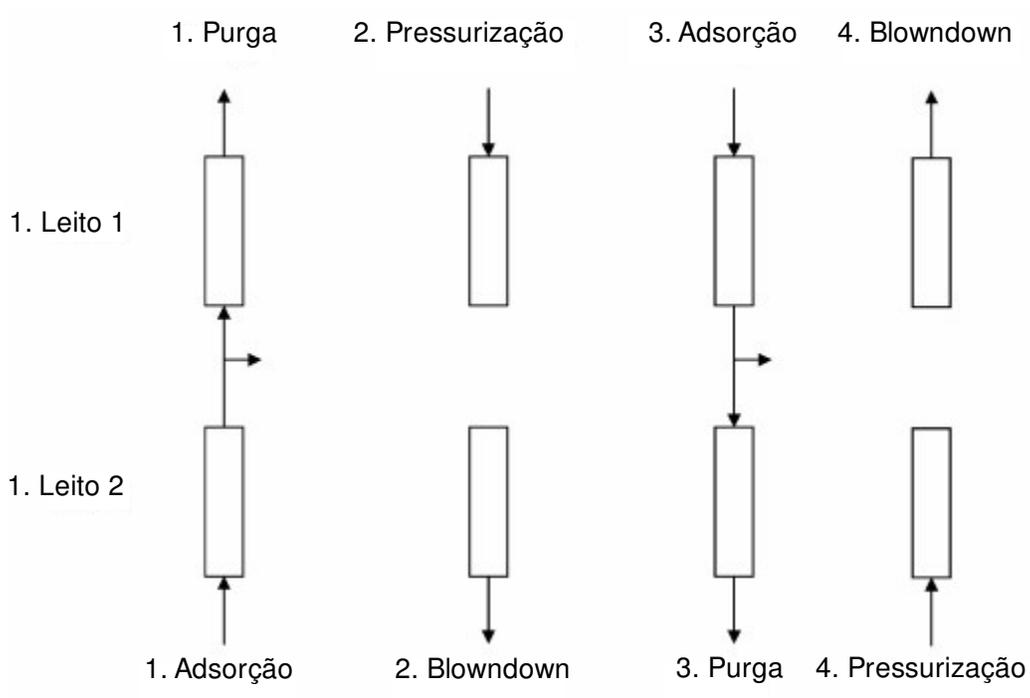


Figura 2.19 - Esquema de um ciclo de sistema PSA com dois leitos

Durante o passo 1 a mistura gasosa a alta pressão é introduzida continuamente para o leito 2 no qual ocorre a adsorção preferencial das espécies químicas. E a espécie não adsorvida (hidrogênio, por exemplo) é removida como produto final para fora do leito. Como a concentração das espécies adsorvidas aumenta logo o sólido adsorvente fica saturado e então o leito deve ser regenerado antes que mais gás possa ser processado. No leito 1 é feita a purga das espécies residuais utilizando uma pequena quantidade do produto final (hidrogênio como gás de arraste), dessa forma o leito 1 é completamente regenerado (GOMES et al., 2002).

No passo 2 o leito 1 é pressurizado enquanto o leito 2 é despressurizado, ocorrendo a exaustão das espécies químicas para fora do leito 2. Esses dois passos completam um ciclo, o outro ciclo é realizado similarmente nos passos 3 e 4 com adsorção no leito 1 e purga no leito 2, seguido por despressurização do leito 1 e pressurização do leito 2.

## Capítulo 3

### Turbinas a gás

#### 3.1 Introdução

As turbinas a gás são máquinas térmicas cujo princípio de funcionamento é o ciclo termodinâmico idealizado por George Brayton em 1870. Desde o fim da segunda guerra mundial a eficiência do ciclo das turbinas a gás tem aumentado constantemente. Houve um contínuo avanço na tecnologia dos materiais e refrigeração das palhetas resultando num incremento na máxima temperatura do ciclo Brayton. Conforme Willians & Larson (1996) o melhoramento das máquinas é o resultado de pesquisa e desenvolvimento focado, sobretudo, em turbinas aeronáuticas para aplicação militar.

Segundo Willians & Larson (1996) existem duas classes de turbinas a gás utilizadas para geração de potência estacionária: as turbinas industriais ou *heavy-duty* projetadas especificamente para geração de eletricidade; e as leves e compactas turbinas aeroderivativas que são uma versão estacionária das avançadas turbinas aeronáuticas. As turbinas aeroderivativas acompanharam o desenvolvimento tecnológico das turbinas aeronáuticas, aquelas foram adaptadas para a aplicação estacionária; a adaptação consistiu em atender os requisitos de margens de segurança e maiores ciclos de vida exigidos nas aplicações industriais.

As turbinas industriais *heavy-duty*, por outro lado tiveram um desenvolvimento tecnológico inferior às aeroderivativas, entretanto são mais robustas e resistentes e permitem a utilização de combustíveis menos nobres.

Para ilustração da superioridade de eficiência das turbinas aeroderivativas em relação às *heavy-duty* foi inserido o gráfico da Figura 3.1 adaptado de Willians & Larson (1996).

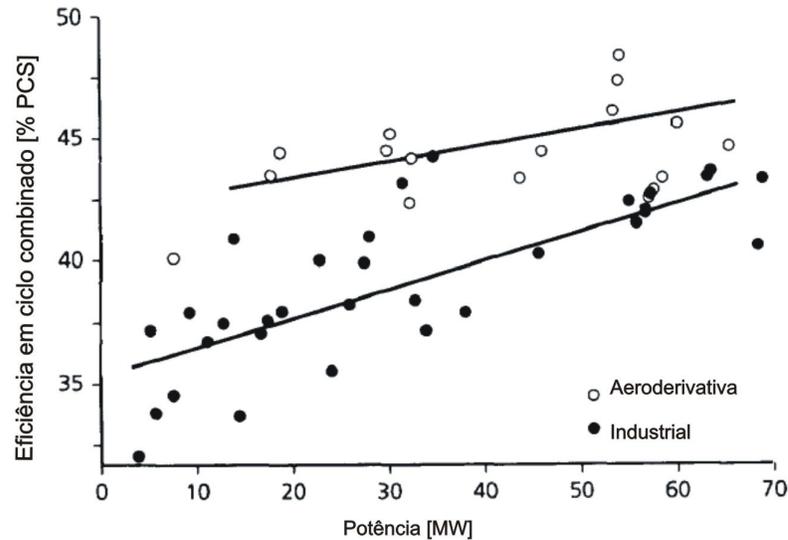


Figura 3.1 - Eficiência das turbinas aeroderivativas e *heavy-duty* em ciclo combinado

O ciclo aberto simples de uma turbina a gás, está ilustrado na Figura 3.2. Nesta a máquina possui um único eixo, de modo que todos os estágios giram em mesma rotação; esse arranjo é geralmente utilizado para situações em que não há requerimento significativo de variações de rotação e de carga como a geração de eletricidade de base.

O ar entra no compressor no ponto 1 à pressão e temperatura ambiente, saindo do compressor à pressão e temperatura elevada. O ar entra na câmara de combustão (ponto 2) onde é misturado com um determinado combustível: gás natural, gás liquefeito, querosene, gases de baixo poder calorífico, etc. Os gases produtos da combustão à alta temperatura e pressão acionam a turbina de potência; parte da potência produzida por ela é consumida para acionar o compressor e o restante fica disponível para produção de força motriz. Segundo Cohen et al. (1996) os principais parâmetros do projeto que afetam a eficiência e produção de potência são: a relação de pressão no compressor, relação ar / combustível, e a temperatura de entrada dos produtos da combustão na turbina de potência.

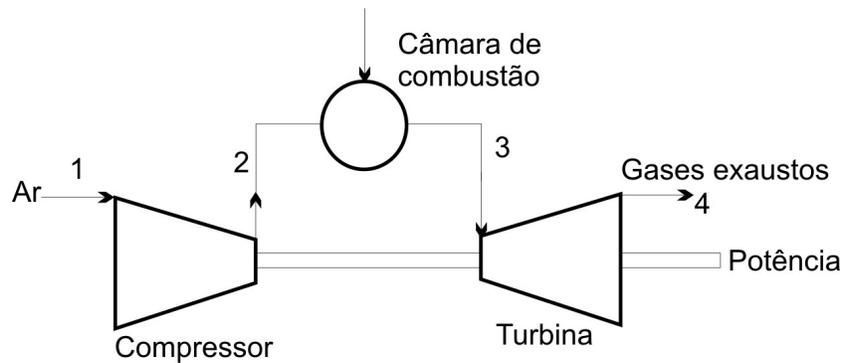


Figura 3.2 - Ciclo simples de turbina a gás de eixo único

Um aumento de eficiência do ciclo pode ser obtido com introdução de um trocador de calor utilizando a energia dos gases quentes para pré-aquecer o ar antes de entrar na câmara de combustão, tal como está ilustrado na Figura 3.3. Embora esse ciclo aparentemente seja ótimo, na prática somente é vantajoso para baixas relações de compressão.

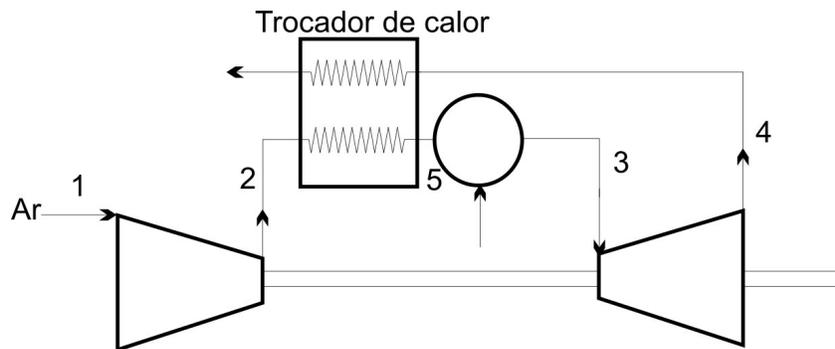


Figura 3.3 – Turbina a gás com regenerador

Quando a flexibilidade na operação é importante como nos casos em que a carga de acionamento é variável tal como um compressor, um propulsor de navio, um gerador, etc., a utilização de uma turbina de potência mecanicamente independente é aconselhável (COHEN, et al., 1996). Nesse arranjo, ilustrado na Figura 3.4, a turbina de alta pressão aciona o compressor e os gases exaustos dela são direcionados para a turbina de baixa pressão.

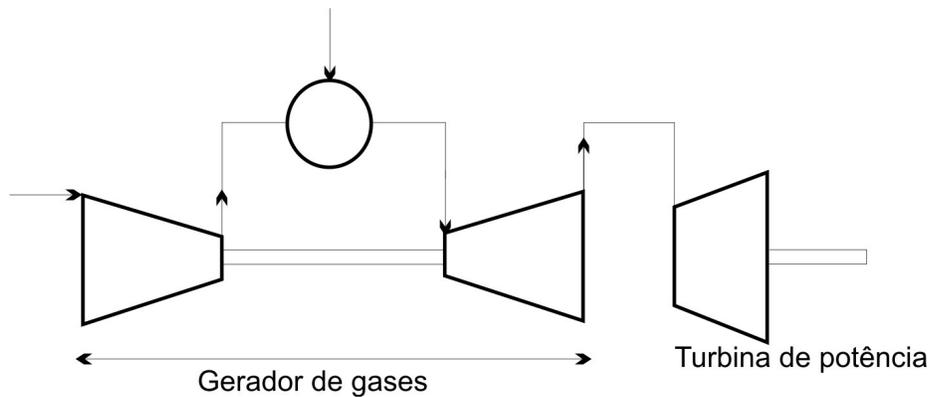


Figura 3.4 – Turbina a gás com turbina de potência independente

Uma vantagem significativa do arranjo da Figura 3.4 é que o dispositivo de partida pode ser de tamanho menor suficientemente para acionar apenas o conjunto turbina de alta pressão e compressor (gerador de gases). A desvantagem é que uma queda na demanda de potência pode levar a um aumento excessivo da rotação da turbina de potência, então um sistema de controle deve ser projetado para prevenir essa condição (COHEN et al., 1996).

A variação da produção de potência em ambos os arranjos é feita pelo controle do suprimento de combustível para a câmara de combustão. Quando se diminui a vazão de combustível a relação de compressão e a máxima temperatura do ciclo também diminuem, dessa forma o rendimento térmico da máquina decresce consideravelmente em carga parcial.

O rendimento térmico da turbina a gás pode ser melhorado também através de duas formas: diminuindo o trabalho de compressão no compressor e aumentando o trabalho de expansão na turbina (COHEN et al., 1996). A divisão da compressão em estágios fazendo-se o inter-resfriamento entre os estágios proporciona um menor consumo de potência; da mesma forma a divisão da expansão em estágios com o reaquecimento entre eles resulta em um aumento da produção de potência. A Figura 3.5 ilustra um ciclo complexo de turbina a gás composto por reaquecimento, inter-resfriamento e regeneração. Um ciclo com reaquecimento permite uma variação da produção de potência através do controle de vazão de combustível para a câmara de combustão de reaquecimento; assim o gerador de gases pode operar sempre em sua condição ótima diminuindo a ineficiência da máquina em condições de carga parcial.

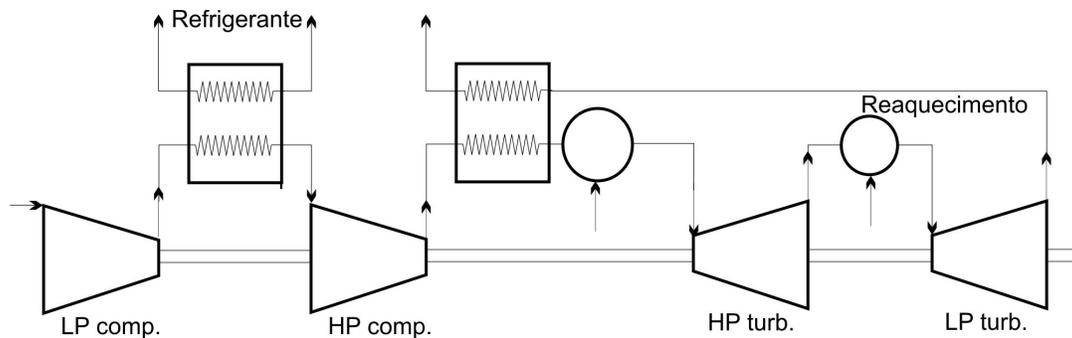


Figura 3.5 - Turbina a gás com regeneração, inter-resfriamento e reaquecimento

No princípio do desenvolvimento das turbinas a gás esses ciclos mais complexos foram propostos para se obter um melhor rendimento térmico quando a máxima temperatura e a relação de pressão ainda estavam aquém dos valores alcançados atualmente. Mas com o desenvolvimento da tecnologia para o resfriamento de palhetas e da metalurgia a máxima temperatura do ciclo pode ultrapassar 1650 K nos dias atuais. Dessa forma o ciclo simples passou a ser economicamente atrativo, atualmente existem máquinas operando em ciclo simples com eficiências de 39%.

Para se obter elevado rendimento térmico sem o uso de trocador de calor é essencial operar com elevada relação de compressão. Os compressores de turbinas a gás geralmente são de fluxo axial em razão de sua maior eficiência que os de fluxo radial principalmente para grandes unidades (COHEN et al., 1996). Mas os compressores axiais são mais propensos à instabilidade quando a máquina opera em condições muito distantes das de projeto, como, por exemplo, baixa rotação devido a operação em carga parcial; problema que é mais severo quando se tenta obter relações de compressão superiores a 8:1.

Para contornar o problema divide-se o compressor em duas ou mais seções separadas mecanicamente, permitindo que cada seção tenha uma rotação diferente ao contrário da compressão com inter-resfriamento da Figura 3.5. Quando os compressores são mecanicamente separados cada um é acionado por uma turbina tal como está ilustrado na Figura 3.6, conforme Cohen et al. (1996) esse arranjo é denominado de *twin spool*.

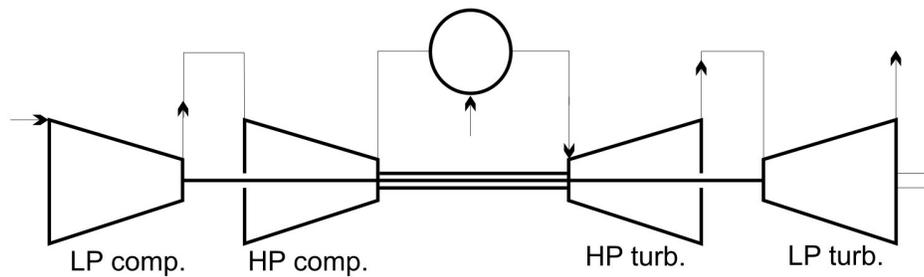


Figura 3.6 Máquina com arranjo *twin-spool*

O *twin-spool* foi primeiramente desenvolvido em turbinas aeronáuticas, mas também há exemplos de aplicação em turbinas estacionárias como as aeroderivativas. Neste caso pode-se utilizar uma turbina de potência mecanicamente independente, ou mesmo uma turbina de baixa pressão para acionar o compressor de baixa pressão e um gerador, um compressor, etc. (COHEN, et al., 1996).

### 3.2 Ciclo ideal

O estudo dos ciclos ideais é importante porque eles indicam tendências de comportamento dos ciclos de máquinas reais. Os ciclos ideais são analisados como sendo fechados, o fluido de trabalho é uma massa de gás que é comprimida, aquecida, expandida e resfriada. Na análise de um ciclo ideal as seguintes condições são consideradas.

- a) Os processos de compressão e expansão são adiabáticos e reversíveis, portanto isentrópicos.
- b) A variação da energia cinética do fluido de trabalho na entrada e saída dos componentes é desprezada.
- c) Não há queda de pressão no duto de entrada, na câmara de combustão, trocador de calor, duto de saída, etc.
- d) A composição do fluido de trabalho não varia ao longo do ciclo.
- e) A vazão mássica do fluido de trabalho é constante.
- f) Transferência de calor no trocador de calor é completa.

As equações do ciclo Brayton simples são escritas conforme Cohen et al. (1996). O trabalho específico consumido no compressor é calculado por:

$$w_{12} = -(\bar{h}_2 - \bar{h}_1) \quad (3.1)$$

Onde:

$\bar{h}_1, \bar{h}_2$  : respectivamente as entalpias específicas na entrada e na saída do compressor ( $\text{J.mol}^{-1}$ )

No processo 2 a 3 ocorre a transferência de energia pelo calor da combustão e, portanto:

$$q_{23} = (\bar{h}_3 - \bar{h}_2) \quad (3.2)$$

Onde:

$\bar{h}_3$  : entalpia específica do fluido de trabalho na entrada da turbina ( $\text{J.mol}^{-1}$ )

O trabalho específico produzido pela turbina de potência é calculado por:

$$w_{34} = (\bar{h}_3 - \bar{h}_4) \quad (3.3)$$

Onde:

$\bar{h}_4$  : entalpia específica do fluido de trabalho na saída da turbina ( $\text{J.mol}^{-1}$ ).

A eficiência do ciclo é a relação entre o trabalho líquido entregue pela turbina e o calor que entra:

$$\eta = \frac{(\bar{h}_3 - \bar{h}_4) - (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)}{(\bar{h}_3 - \bar{h}_2)} \quad (3.4)$$

Fazendo o uso da relação isentrópica  $P - T$ , tem-se:

$$\frac{T_2}{T_1} = r_p^{(k-1)/k} = \frac{T_3}{T_4} \quad (3.5)$$

Onde:

$T_1$  : Temperatura na entrada do compressor (K)

$T_2$  : Temperatura na saída do compressor (K)

$T_3$  : Temperatura na entrada da turbina (K)

$T_4$  : Temperatura na saída da turbina (K)

E  $r_p$  é a relação de pressão do compressor  $P_2/P_1$  e da turbina  $P_3/P_4$ .

$$\frac{P_2}{P_1} = r_p = \frac{P_3}{P_4} \quad (3.6)$$

Então a eficiência do ciclo pode ser definida em função da relação de pressão e do coeficiente  $k$ :

$$\eta = 1 - \left( \frac{1}{r_p} \right)^{(k-1)/k} \quad (3.7)$$

Onde  $k$  é a relação dos calores específicos à pressão e a volume constante. A relação de pressão  $r_p$  é um parâmetro muito importante, quanto maior o seu valor para uma determinada temperatura maior será a eficiência da máquina (COHEN et al., 1996).

O trabalho específico útil entregue pela turbina é:

$$w_t = \frac{(\bar{h}_3 - \bar{h}_4)}{\bar{M}} - \frac{(\bar{h}_2 - \bar{h}_1)}{\bar{M}} \quad (3.8)$$

Onde:

$\bar{M}$  : massa molar do fluido de trabalho ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

O qual também pode ser representado em sua forma adimensional por:

$$\frac{w_t}{h_1} = t \left( 1 - \frac{1}{r_p^{(k-1)/k}} \right) - \left( r_p^{(k-1)/k} - 1 \right) \quad (3.9)$$

$$t = \frac{T_3}{T_1} \quad (3.10)$$

Logo para uma determinada relação de pressão quanto maior a temperatura na entrada da turbina maior será a eficiência. O valor de  $T_3$  na prática depende da máxima temperatura em que as partes da turbina podem ser expostas de acordo com o ciclo de vida requerido, é frequentemente chamado de limite metalúrgico. Atualmente com o avanço da tecnologia de materiais e com a refrigeração das palhetas essa temperatura chega a 1650 K (COHEN et al., 1996), ou a até 1850 K para turbinas aeronáuticas (LEFEBVRE, 1998).

E também para um determinado do valor de  $t$  existe um valor ótimo da relação de pressão que é obtido derivando-se a equação 3.9. O resultado, segundo Cohen et al., (1996) é:

$$r_p^{(k-1)/k} = \sqrt{t} \quad (3.11)$$

No ciclo Brayton ideal a relação de temperaturas (na escala Kelvin) entre a saída e entrada no compressor é igual à relação de temperaturas na turbina de potência, assim:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = t \quad (3.12)$$

Dessa forma o trabalho específico útil será máximo quando a relação de pressão e as temperaturas de saída no compressor e na turbina forem iguais. Entretanto para todos os valores

de  $r_p$  entre 1 e  $t^{(k-1)/k}$ ,  $T_4$  será maior que  $T_2$  possibilitando a incorporação de um trocador de calor para aumentar a eficiência (COHEN et al., 1996).

O ciclo Brayton com regeneração ou ciclo regenerativo utiliza os gases quentes de exaustão da turbina para pré-aquecer o ar que sai do compressor (Figura 3.3). As equações para a regeneração, segundo Cohen et al. (1996) são descritas abaixo:

$$q_{REG} = \bar{h}_5 - \bar{h}_2 \quad (3.13)$$

$$q_{MAX.REG} = \bar{h}_4 - \bar{h}_2 \quad (3.14)$$

A eficiência da regeneração pode ser relacionada com a temperatura dos fluxos ilustrados da Figura 3.3:

$$\eta = \frac{q_{REG}}{q_{MAX.REG}} = \frac{T_5 - T_2}{T_4 - T_2} \quad (3.15)$$

Onde:

$q_{REG}$  : calor de regeneração ( $J.mol^{-1}$ )

$q_{MAX.REG}$  : calor máximo de regeneração ( $J.mol^{-1}$ )

No ciclo regenerativo ocorre um incremento na eficiência em relação ao ciclo simples, uma vez que o aumento da temperatura do ar antes da câmara de combustão faz com que o consumo de combustível decresça. Entretanto há uma queda de pressão devido à presença do trocador de calor fazendo com que a potência produzida seja reduzida em relação ao ciclo simples. A regeneração é mais vantajosa para valores de relação de pressão baixos, e sua vantagem termodinâmica diminui para valores de relação de pressão maiores. Nestas condições a temperatura do ar na saída do compressor é muito próxima da temperatura dos gases de exaustão da turbina diminuindo a possibilidade de regeneração (COHEN et al., 1996).

Uma turbina comercial que opera com regeneração é a ST5 da Pratt & Whitney Power Systems. Na Tabela 3.1 estão ilustradas as características de desempenho ISO<sup>2</sup> dessa turbina, disponibilizados pelo fabricante.

Tabela 3.1 - Desempenho da turbina ST5 (Pratt & Whitney Power Systems, 2006)

Operação	Ciclo Regenerativo		Ciclo simples	
	Potência [kW]	Eficiência [%]	Potência [kW]	Eficiência [%]
Pico	492	34,4	563	24,6
Nominal	395	32,7	457	23,5

A temperatura ambiente afeta mais o ciclo regenerativo do que o ciclo simples, conforme os dados do fabricante. Um aumento de temperatura de 15°C para 30°C provoca uma diminuição na potência respectivamente no ciclo regenerativo e no simples, de 395 kW para 330 kW e de 457 para 390 kW.

O ciclo regenerativo é adotado nas micro-turbinas a gás. São máquinas de baixa potência (máximo de 300 kW), geralmente utilizam um compressor e turbina de fluxo radial de um único estágio. A eficiência dessas máquinas seria bastante baixa, aproximadamente 14%, se operassem em ciclo simples. A empresa Capstone produz modelos de micro-turbinas de 30 kW e 60 kW com uma eficiência térmica de 28% (KOLANOWSKI, 2004).

### 3.3 Ciclo real

Conforme Cohen et al., (1996) o desempenho dos ciclos reais diferem daquele calculado para os ciclos ideais devido aos efeitos listados a seguir.

<sup>2</sup> As condições do ambiente podem variar de local para local e de região para região; então se convencionou utilizar condições padrões como referência. Para as turbinas a gás estas compreendem uma temperatura de 15°C, pressão absoluta de 1,013 bar e umidade relativa do ar igual a 60%. Essas condições do ambiente são estabelecidas pela International Standards Organization (ISO).

- a) Devido às altas velocidades do fluido de trabalho através da turbomáquina a variação de energia cinética entre a entrada e saída do compressor e expensor não pode ser ignorada. Além do que os processos de compressão e de expansão são irreversíveis e, portanto há uma geração de entropia.
- b) O atrito devido ao escoamento do fluido de trabalho provoca queda de pressão nos componentes.
- c) A transferência de calor não é completa nos trocadores de calor, logo o gás comprimido não pode ser aquecido até a temperatura dos gases na saída do expensor.
- d) Parte da energia mecânica produzida pela turbina é consumida para o acionamento de componentes auxiliares como a bomba de óleo e de combustível. Também ocorre uma perda na transmissão de potência mecânica entre o expensor e o compressor.
- e) Na prática os calores específicos não são constantes com a temperatura, além disso, os valores do  $c_p$  e de  $k$  também dependem da composição química do fluido de trabalho.
- f) Conhecendo-se a composição do combustível, a temperatura na saída do compressor, temperatura de entrada na turbina, o cálculo da combustão resulta na relação ar / combustível necessária. A eficiência do processo de combustão é inserida para representar a combustão incompleta. Dessa forma a eficiência do ciclo pode ser definida em termos do consumo específico de combustível.
- g) Devido à combustão a vazão mássica do fluido de trabalho através do compressor e do expensor não é a mesma. Na prática aproximadamente 1 a 2% do ar comprimido é desviado para o resfriamento do expensor. Quando a temperatura de entrada na turbina é superior a 1350 K então os discos e palhetas devem ser internamente resfriados, nesse caso até 15% do ar comprimido do compressor deve ser utilizado para essa finalidade.

O efeito da energia cinética pode ser considerado através do conceito de entalpia de estagnação. Para um fluxo gasoso com velocidade  $v$  e cuja entalpia é  $h$  que é freado adiabaticamente e sem transferência de trabalho, a equação da energia toma a forma,

$$(h_o - h) + \frac{1}{2}(0 - v^2) = 0$$

Logo  $h_o$  é definida como:

$$h_o = h + \frac{v^2}{2} \quad (3.16)$$

A temperatura de estagnação  $T_o$ , considerando o fluido de trabalho como um gás ideal, é definida por:

$$T_o = T + \frac{v^2}{2c_p} \quad (3.17)$$

Onde  $T$  nesta equação recebe a denominação de temperatura estática. Para o escoamento através de um duto sem transferência de calor ou de trabalho, se a área do mesmo varia ou se a energia cinética do fluido de trabalho é dissipada devido ao atrito, então a temperatura estática varia, mas a temperatura de estagnação permanece constante (COHEN, et al., 1996).

Da mesma forma defini-se a pressão de estagnação  $P_o$  para um processo adiabático e reversível pela seguinte equação:

$$\frac{P_o}{P} = \left( \frac{T_o}{T} \right)^{k/(k-1)} \quad (3.18)$$

Ao contrário da temperatura de estagnação a pressão de estagnação é constante somente na ausência de atrito do escoamento, portanto a queda da pressão de estagnação pode ser usada para mensurar o atrito do escoamento (COHEN, et al., 1996).

### 3.4 Eficiência isentrópica do compressor e do expensor

A eficiência isentrópica do compressor pode ser definida em termos das temperaturas de estagnação na entrada e na saída, assumindo calor específico constante:

$$\eta_c = \frac{W'}{W} = \frac{T'_{o2} - T_{o1}}{T_{o2} - T_{o1}} \quad (3.19)$$

Similarmente para o expansor,

$$\eta_t = \frac{W}{W'} = \frac{T_{o3} - T_{o4}}{T_{o3} - T'_{o4}} \quad (3.20)$$

Considerando a definição de  $\eta_t$  o trabalho ideal produzido pela turbina,  $(T_{o3} - T'_{o4})$ , é calculado admitindo-se que a energia cinética dos gases de exaustão pode ser aproveitada, por exemplo, em um próximo expansor. Mas se os gases são rejeitados diretamente para a atmosfera então o trabalho ideal deve ser representado pela expansão desde a pressão  $P_{o3}$  até a pressão  $P_4$ , sendo que esta é igual à pressão atmosférica  $P_a$ . Com essas considerações a eficiência do expansor pode ser representada por (COHEN, et al., 1996),

$$\eta_t = \frac{T_{o3} - T_{o4}}{T_{o3} \left[ 1 - \left( \frac{1}{P_{o3} / P_a} \right)^{(k-1)/k} \right]} \quad (3.21)$$

Na prática a maior parte da energia cinética do fluxo gasoso na exaustão do expansor é recuperada em um difusor, o efeito verificado neste é o aumento da relação de pressão da turbina. No caso o difusor reduz a velocidade final do escoamento para um valor desprezível fazendo com que a pressão de estagnação do escoamento seja reduzida para a pressão atmosférica.

### 3.5 Eficiência politrópica

Quando se realiza cálculos de ciclo para uma gama de relações de pressão, a questão que surge é se é razoável adotar valores típicos fixos de  $\eta_c$  e  $\eta_t$ . Na realidade a primeira tende a um decréscimo e a segunda a um acréscimo, respectivamente, quando a relação de pressão do compressor e do expansor aumenta (COHEN, et al., 1996). Este comportamento pode ser explicado tomando-se como exemplo a Figura 3.7, considerando um compressor axial com um número sucessivo de estágios. Se o projeto de palheta do mesmo é similar nos sucessivos

conjuntos de palhetas então é razoável assumir que a eficiência isentrópica de um único estágio,  $\eta_s$ , permanece a mesma através do compressor.

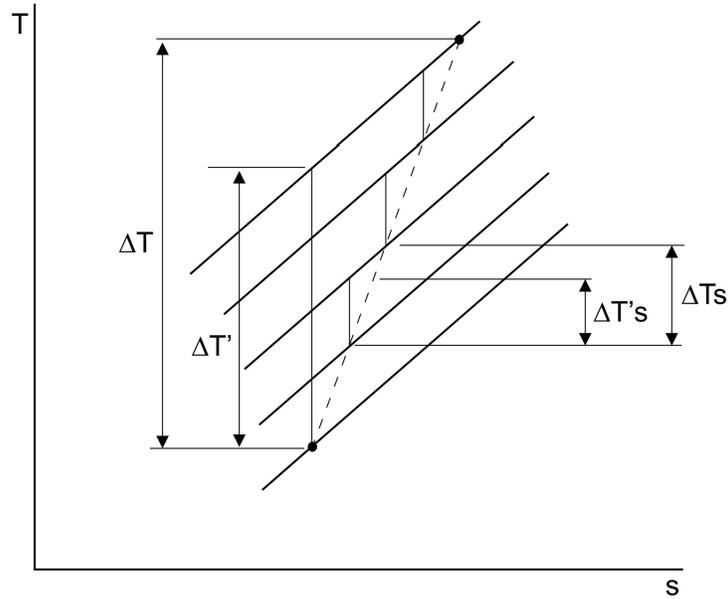


Figura 3.7 - Diagrama T-s

A variação de temperatura ao longo da turbomáquina pode ser representada pela equação,

$$\Delta T = \sum \frac{\Delta T' s}{\eta_s} = \frac{1}{\eta_s} \sum \Delta T' s \quad (3.22)$$

Como  $\Delta T = \Delta T' / \eta_c$ , então a relação entre a eficiência isentrópica de um estágio e a de todo o compressor é:

$$\frac{\eta_s}{\eta_c} = \sum \frac{\Delta T' s}{\Delta T'} \quad (3.23)$$

Observando o diagrama  $T$ - $s$  da Figura 3.7 vê-se que a distância vertical entre um par de linhas de pressão constante aumenta com o aumento da entropia, portanto  $\Delta T' s > \Delta T'$ . Dessa

forma,  $\eta_c < \eta_s$ , e esta diferença deve aumentar com o número de estágios e conseqüentemente com a razão de compressão.

Conforme Cohen et al., (1996) o aumento de temperatura, devido ao atrito do escoamento em um estágio, resulta em um maior requerimento de trabalho no próximo estágio, este efeito pode ser denominado de pré-aquecimento. De forma similar no expansor tem-se  $\eta_t > \eta_s$ , neste caso o efeito denominado de reaquecimento em um estágio é parcialmente recuperado como trabalho disponível no próximo estágio.

Essas considerações conduzem ao conceito de eficiência politrópica  $\eta_\infty$ , a qual é definida como a eficiência isentrópica de um estágio elementar em um processo tal que seja constante através de todo o processo.

Para um compressor com uma entrada 1 e uma saída 2, a relação entre a sua eficiência politrópica e a eficiência isentrópica é representada pela equação (COHEN, et al., 1996),

$$\eta_c = \frac{T_{o2}' / T_{o1} - 1}{T_{o2} / T_{o1} - 1} = \frac{(P_{o2} / P_{o1})^{(k-1)/k} - 1}{(P_{o2} / P_{o1})^{(k-1)/k \cdot \eta_{\infty c}} - 1} \quad (3.24)$$

E para a entrada 3 e saída 4 do expansor,

$$\eta_t = \frac{1 - \left( \frac{1}{P_{o3} / P_{o4}} \right)^{\eta_{\infty t} (k-1)/k}}{1 - \left( \frac{1}{P_{o3} / P_{o4}} \right)^{(k-1)/k}} \quad (3.25)$$

As eficiências politrópica e isentrópica apresentam a mesma informação de formas diferentes (COHEN, et al., 1996). De uma forma geral a primeira pode ser interpretada como a representação do estado da arte de um determinado projeto. Para a determinação do desempenho de um dado ciclo de interesse, ou a análise dos dados de teste de uma máquina é mais apropriado

o uso da eficiência isentrópica. Para a análise de ciclos em uma gama de razão de compressão é razoável assumir constante a eficiência politrópica, e então se obtêm a variação da eficiência isentrópica para o intervalo de razão de compressão.

### 3.6 Queda de pressão e perda mecânica

A queda de pressão corre na câmara de combustão devido à resistência aerodinâmica da estabilização de chama e do empuxo produzido pela reação exotérmica (COHEN et al., 1996). Quando um trocador de calor é incluído haverá perda de pressão pelo atrito nas passagens do ar e dos gases de exaustão da turbina. As perdas de pressão fazem com que haja diminuição da relação de pressão da turbina em relação ao compressor reduzindo o trabalho útil produzido. Uma boa aproximação pode ser obtida considerando-se essas perdas como uma fração fixa da pressão de saída do compressor. O valor aproximado para a câmara de combustão é de 2 a 3% e para o trocador de calor cerca de 3%. A pressão de entrada na turbina pode ser calculada pela seguinte equação:

$$P_3 = P_2 \left( 1 - \frac{\Delta P_b}{P_2} - \frac{\Delta P_{ha}}{P_2} \right) \quad (3.26)$$

Onde:

$\Delta P_b$  : perda de pressão na câmara de combustão;

$\Delta P_{ha}$  : perda de pressão no trocador de calor.

Uma perda mecânica ocorre na transmissão de potência da turbina para acionar o compressor. Essa perda é pequena e pode-se assumir o valor de 1% da potência necessária para acionamento do compressor. Uma vez que a eficiência de transmissão de potência seja representada por  $\eta_m$ , então o trabalho necessário para acionar o compressor é (COHEN, et al., 1996):

$$w_c = \frac{w_{12}}{\eta_m} \quad (3.27)$$

### 3.7 Combustão

A eficiência de ciclos reais deve ser definida em termos da vazão mássica de combustível por unidade de potência produzida, ou seja, do consumo específico de combustível. Para tanto é necessário encontrar a razão combustível / ar. Para um ciclo a temperatura na entrada da câmara de combustão pode ser calculada, e a temperatura na entrada da turbina deve ser especificada. O problema é então o de calcular a razão, combustível / ar, requerida para transformar uma unidade molar de ar à temperatura  $T_{o2}$  e  $f$  (mol de combustível) à temperatura  $T_f$  em  $(1 + f)$  mol de produtos da combustão à temperatura  $T_{o3}$ .

Desde que o processo é adiabático sem transferência de trabalho a equação da energia, para o processo de combustão pode ser escrita dessa forma (COHEN, et al., 1996):

$$(1 + f)\bar{c}_{pg}(T_{o3} - 298,15) + f\bar{\Delta h}_{25} + \bar{c}_{par}(298,15 - T_{o2}) + f\bar{c}_{pf}(298,15 - T_f) \quad (3.28)$$

Onde:

$\bar{\Delta h}_{25}$  : entalpia de reação à temperatura de referência, 25°C (J.mol<sup>-1</sup>)

$\bar{c}_{pg}$  : calor específico médio dos produtos da combustão (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$\bar{c}_{par}$  : calor específico médio do ar (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$\bar{c}_{pf}$  : calor específico médio do combustível (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

A entalpia de reação por unidade molar do combustível,  $\bar{\Delta h}_{25}$ , é calculada considerando a água, dos produtos da combustão, na fase de vapor. É a variação de entalpia resultante da reação dos elementos à pressão absoluta de 101,325 kPa, iniciando e terminando à temperatura absoluta de 298,15 K. Para uma mistura ideal de gases a entalpia de reação pode ser escrita como:

$$\Delta \bar{h}_{25} = \sum_{i=1}^n y_{iP} \left[ \bar{h}_{iP}(T_0) + \bar{h}_{fP}^0 \right] - \sum_{j=1}^n y_{jR} \left[ \bar{h}_{jR}(T_0) + \bar{h}_{fR}^0 \right] \quad (3.29)$$

Onde:

$y_{iP}$  : fração molar do elemento i na mistura dos produtos (mol.mol<sup>-1</sup>)

$y_{iR}$  : fração molar do elemento i na mistura dos reagentes (mol.mol<sup>-1</sup>)

$\bar{h}_{fP}^0$  : entalpia de formação do elemento (J.mol<sup>-1</sup>)

Neste caso, assumindo que a temperatura do combustível é igual à temperatura de referência, o quarto termo da equação 3.28 é zero. O termo certamente é pequeno porque  $f$  é baixo ( $\approx 0,02$ ) e o  $\bar{c}_{pf}$  para hidrocarbonetos líquidos é de aproximadamente 2 kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Evidentemente no processo de combustão real sempre há formação de outros compostos devido à dissociação dos produtos, fazendo com que a eficiência da combustão não seja igual a 100%. O método mais conveniente de se determinar às perdas na combustão é pela introdução da seguinte definição de eficiência do processo, conforme Cohen et al. (1996),

$$\eta_b = \frac{f(\text{teórico}) \rightarrow \Delta T}{f(\text{real}) \rightarrow \Delta T} \quad (3.30)$$

Ou também dessa forma:

$$\eta_b = \frac{\Delta T(\text{real})}{\Delta T(\text{teórica})} \quad (3.31)$$

Uma vez que  $f$  seja conhecido o consumo de combustível  $\dot{n}_f$  é calculado por  $f \cdot \dot{n}$ , onde  $\dot{n}$  é o fluxo molar de ar. O consumo específico de combustível  $SFC$  pode ser encontrado diretamente pela equação,

$$SFC = \frac{f}{w_t} \quad (3.32)$$

Onde:

$w_t$  : trabalho produzido pela turbina por unidade de vazão mássica de ar ( $\text{kW} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

A eficiência térmica do ciclo é definida pela equação:

$$\eta = \frac{\dot{W}_t}{f \dot{Q}_{in}} \quad (3.33)$$

Onde  $\dot{Q}_{in}$  é a taxa de fornecimento de calor devido ao poder calorífico inferior do combustível. Para máquinas reais os fabricantes preferem utilizar o conceito de *heat rate* no lugar da eficiência. O *heat rate* é definido por:

$$HR = SFC \cdot \dot{Q}_{in} \quad (3.34)$$

Ele expressa o calor necessário para produzir uma unidade de potência. Normalmente o *heat rate* é dado em  $\text{kJ} \cdot \text{kWh}^{-1}$ .

Contudo, existe a definição fundamental baseada na razão entre a energia real liberada e a quantidade teórica disponível. As duas definições representadas pelas equações 3.30 e 3.31 diferem da fundamental porque uma pequena capacidade térmica adicional dos produtos surge devido ao aumento da necessidade de combustível para produzir uma determinada temperatura. Mas na prática a combustão é quase completa (98 – 99%), tornando difícil mensurar com acuracidade a eficiência, portanto, as três definições de eficiência produzem virtualmente o mesmo resultado conforme Cohen et al. (1996).

### 3.7.1 Efeito do poder calorífico do gás sobre o desempenho da turbina a gás

Várias características do combustível afetam o desempenho de uma turbina a gás, dentre elas foi abordada a do poder calorífico. Pela definição de Lefebvre (1998) os gases de baixo poder calorífico situam-se entre  $3.728 \text{ kJ.m}^{-3}$  a  $13.048 \text{ kJ.m}^{-3}$  (CNTPT). Para a maioria dos gases de médio e alto poder calorífico os combustores tradicionais das turbinas a gás podem funcionar satisfatoriamente sem um significativo comprometimento do desempenho. Entretanto, conforme Boyce (2001) a variação de PCI aceitável para uma turbina é de mais ou menos 10%. Essa informação é baseada no índice Wobbe do gás. Este é uma relação entre o poder calorífico do gás e a sua densidade relativa ao ar nas mesmas condições de temperatura e pressão. A sua importância está na quantidade de energia por volume que pode passar através de um orifício com a queda de pressão correspondente. O índice Wobe é definido pela equação:

$$Wobbe = \frac{PCI}{\sqrt{\rho}} \quad (3.35)$$

A flamabilidade dos gases de baixo poder calorífico é bastante dependente da mistura de metano e outros gases inertes. Por exemplo, uma mistura de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  com PCI de aproximadamente  $8.947 \text{ kJ.m}^{-3}$  é mais inflamável que uma mistura de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  com PCI de  $5.592 \text{ kJ.m}^{-3}$ . Um gás combustível com valor de PCI próximo ao último tem um limite de flamabilidade muito restrito quando comparado com o metano (BOYCE, 2001).

Nesse sentido houve experiências com a operação de GGAS em modelos de turbinas aeroderivativas tais como a GE LM5000 e LM2500. Segundo Larson e Consonni (1994) o desempenho das máquinas é satisfatório desde que a fração molar de hidrogênio no GGAS tenha um valor mínimo de  $0,1 \text{ mol.mol}^{-1}$ . Isso é devido a que a velocidade de propagação de chama do hidrogênio é consideravelmente superior a dos outros gases, o que garante a estabilidade da combustão.

Além da estabilidade da combustão outro fator importante que está relacionado ao poder calorífico do gás é o limite de escoamento mássico pela turbina. Para fornecer a mesma energia do gás natural, um gás de baixo poder calorífico deve ser suprido a uma taxa de até sete vezes à

do gás natural em base volumétrica; e em base mássica essa taxa pode chegar a dez vezes. Um maior volume de combustível exige maior diâmetro de tubulações e válvulas e conseqüentemente maiores custos; tanto mais se o gás for direcionado para a turbina a alta temperatura (BROOKS, 2000).

Com relação ao trabalho produzido pelo expensor da turbina devido à composição do gás combustível Brooks (2000) faz as seguintes observações. Se o combustível gasoso consiste somente de hidrocarbonetos sem gases inertes e sem oxigênio, então o trabalho produzido pela turbina aumenta à medida que o poder calorífico aumenta. Neste caso os efeitos da entalpia são maiores do que os efeitos do fluxo de massa. Por outro lado, quando a quantidade de gases inertes aumenta no combustível o poder calorífico decresce, mas o trabalho produzido aumenta. Isto é devido ao maior fluxo de massa que irá passar pela turbina, uma vez que para se obter a mesma temperatura de chama é necessária uma maior injeção de combustível.

A Figura 3.8, adaptada de Brooks (2000), ilustra o efeito de vários combustíveis gasosos na potência produzida pela turbina, utilizando o gás metano como referência.

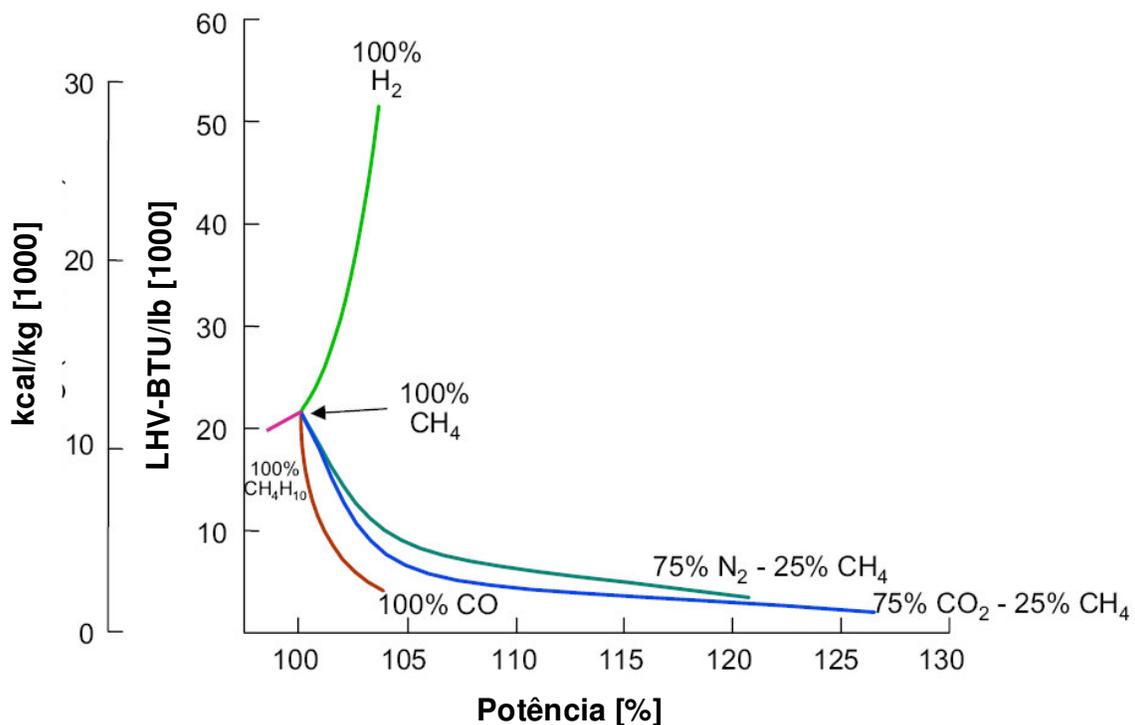


Figura 3.8 - Efeito da composição do combustível na porcentagem da potência produzida

Uma vez que as turbinas são projetadas para operar em condições de escoamento inferiores ao limite de choque na entrada do expensor, existem três modificações possíveis para que a grande massa de gases resultante de um combustível de baixo poder calorífico possa ser acomodada no mesmo expensor (LARSON & CONSONNI, 1994). A primeira é uma redução na temperatura de entrada na turbina; a segunda é uma elevação da pressão do gás; e a terceira é extração de ar na descarga do compressor. A primeira resulta em um decréscimo da eficiência; na segunda, a elevação da pressão de entrada na turbina força a elevação da relação de pressão do compressor e aproxima-o de seu limite de *stall*<sup>3</sup>.

A segunda alternativa também tem a desvantagem do consumo de energia para a compressão do gás combustível. Uma vez que qualquer turbina a gás requer que o combustível seja suprido a pressão de operação da câmara de combustão (relação de pressão do compressor), logo o consumo de energia na compressão será maior no caso de gases de baixo poder calorífico (KOLANOWSKI, 2004). Essa é uma desvantagem em sistemas de gaseificação que operam a pressão atmosférica.

Na terceira alternativa, a extração de ar do compressor para alimentar um gaseificador pressurizado de leito fluidizado elimina as desvantagens citadas e aumenta a eficiência do sistema. Segundo Larson & Consonni (1994) as vazões de ar para o gaseificador e para o escoamento do gás são muito próximas; dessa forma a diferença entre o escoamento mássico através da turbina e do compressor é desprezível, em consequência disso tem-se um aumento marginal da relação de pressão e uma redução do risco de *stall*.

Gases de gaseificação frequentemente estão saturados com vapor de água (pré-limpeza do gás a quente). De acordo com Hoeft et al. (2003) a presença do vapor de água eleva a condutividade térmica e a entalpia dos produtos da combustão; o que melhora o coeficiente de transferência de calor bem como a temperatura na secção da turbina. Esta situação eventualmente poderá exigir um controle da temperatura de chama para preservar as palhetas e outras partes vitais.

---

<sup>3</sup> *Stall* é uma situação decorrente do fluxo de ar anormal através de um estágio do compressor axial, causando instabilidade e queda de potência da máquina.

Devido aos efeitos mencionados, de acordo com Brooks (2000), cada modelo de turbina deverá ter diretrizes de aplicações em fluxos, temperaturas e potência. Entretanto para a maioria dos casos de operação com gases de baixo poder calorífico a potência e eficiência do ciclo serão iguais ou superiores às aquelas obtidas com gás natural.

### 3.8 Ciclo com injeção de água ou vapor

A injeção de água ou vapor de água é uma técnica empregada para diminuir as emissões de NO<sub>x</sub> e aumentar a potência produzida. O aumento de potência está relacionado ao aumento da vazão mássica que passa pela turbina. A diminuição das emissões de NO<sub>x</sub> está relacionada à diminuição da temperatura de chama pela injeção de água ou vapor na câmara de combustão.

De uma forma geral a água é injetada na câmara de combustão e o vapor é injetado após a descarga do compressor ou na turbina de potência. A quantidade de água injetada no combustor é limitada a 3% da vazão de ar, e a quantidade de vapor injetado na descarga do compressor é limitada em 12% da vazão de ar. A potência produzida pode aumentar em até 25% (BOYCE, 2001). Segundo Brooks (2000) as turbinas fabricadas pela empresa General Electric aceitam uma injeção de vapor na câmara de combustão igual a 5% do fluxo de ar do compressor. O vapor deve ser superaquecido e estar à mesma pressão do combustível.

A Figura 3.9 ilustra o efeito da injeção de vapor na câmara de combustão da turbina a gás modelo MS 7001EA da empresa General Electric (BROOKS, 2000). O *heat rate* melhora com a injeção de vapor, o mesmo não ocorrendo com a injeção de água devido ao maior consumo de combustível para elevar a energia da água para as condições da câmara de combustão. O eixo das abscissas refere-se à temperatura ambiente, e o eixo das ordenadas refere-se ao aumento de potência.

O vapor pode ser produzido a partir do aproveitamento dos gases quentes de exaustão da turbina em um HRSG conforme mostra a Figura 3.10. Essa técnica é conhecida como STIG (*Steam Injected Gas Turbine*), e se torna viável se a eletricidade extra produzida é utilizada quando o requerimento de vapor de uma planta decresce. Um exemplo ilustrativo é o reportado por Willians e Larson (1996) da turbina General Electric aeroderivativa LM 5000; em ciclo

simples produzia uma potência de 33 MW com 33% de eficiência operando com gás natural. Essa mesma turbina com injeção de vapor chegava a produzir 51 MW com 40% de eficiência. Atualmente a turbina aeroderivativa GE LM 2500 chega a 39% de eficiência em ciclo simples operando com gás natural, conforme o catálogo do fabricante.

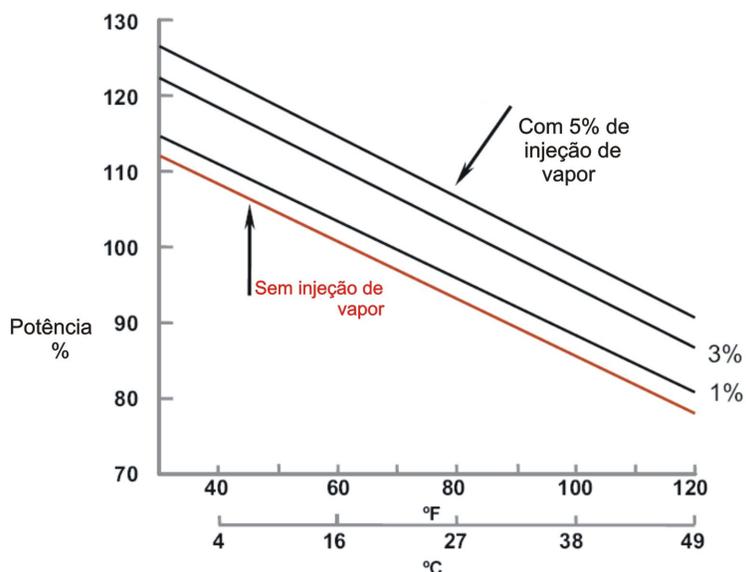


Figura 3.9 - Variação de potência pela injeção de vapor (Adaptado de Brooks, 2000)

Alguns resultados de desempenho do ciclo STIG para o GGAS foram reportados por Larson et al. (1991) e Williams & Larson (1996) e estão ilustrados na Tabela 3.2. As duas primeiras colunas referem-se ao desempenho do ciclo simples com co-geração, e as outras duas colunas referem-se ao desempenho do ciclo STIG para maximização da produção de eletricidade. As eficiências dessa Tabela estão embasadas no poder calorífico da biomassa.

Tabela 3.2 - Desempenho de sistemas com turbinas aeroderivativas em ciclo STIG, com relação ao PCI da biomassa.

	Ciclo simples		Ciclo STIG	
	Potência [MW]	Eficiência [%]	Potência [MW]	Eficiência [%]
LM 5000	39	28,6	51,5	32,5
LM 1600	15	27,1	20	30,8
LM 38	4	26,5	5,4	30,1

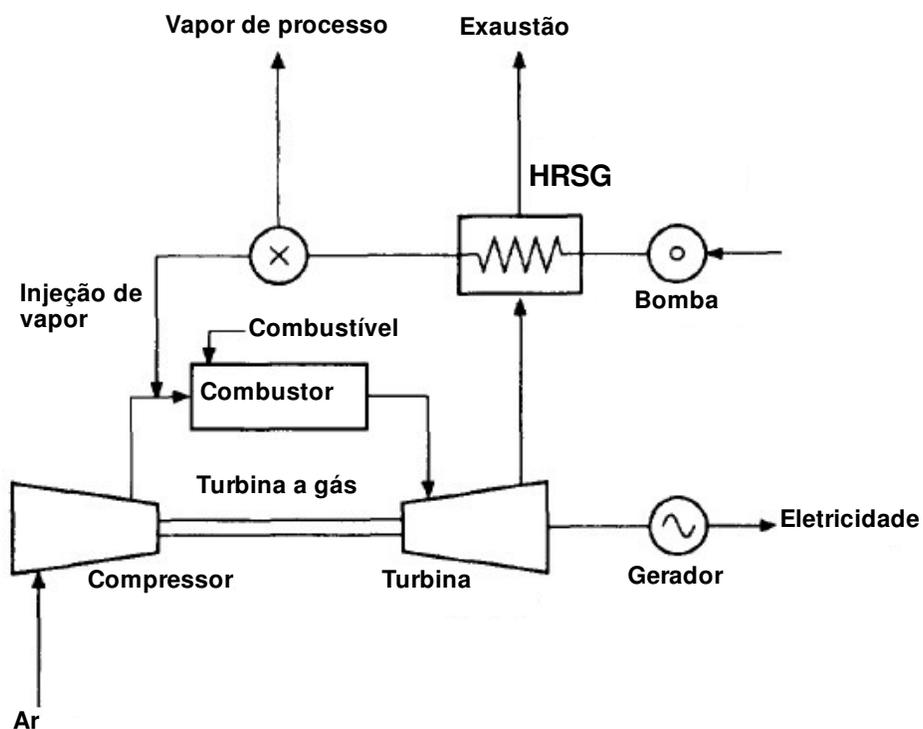


Figura 3.10 - Ciclo STIG (Adaptado de Willians & Larson, 1996)

Os dados da Tabela 3.2 indicam uma a maior produção de potência e eficiência quando as turbinas aeroderivativas operam em ciclo STIG. Entre as máquinas consideradas observa-se que há um aumento médio de 33% da potência produzida.

Para se ter uma referência para a eficiência do ciclo STIG em relação ao poder calorífico do GGAS elaborou-se a Tabela 3.3. Esta foi embasada no balanço de massa e energia de uma planta de produção de eletricidade a partir do processo de gaseificação pressurizado IGT, reportado por Larson et al. (1991).

Tabela 3.3 - Desempenho de sistemas com turbinas aeroderivativas em ciclo STIG, com relação ao PCI do GGAS.

	Ciclo simples		Ciclo STIG – máxima eletricidade	
	Potência [MW]	Eficiência [%]	Potência [MW]	Eficiência [%]
LM 5000	39	36,6	51,5	41,6
LM 1600	15	34,7	20	39,4
LM 38	4	33,9	5,4	39,6

## Capítulo 4

### Exergia

A análise termodinâmica foi feita a partir de uma modelagem computacional utilizando o programa EES® (*Engineering Equation Solver V7. 450*).

A primeira Lei da Termodinâmica estabelece o balanço de energia para um volume de controle (BEJAN, 1996):

$$\dot{Q}_0 + \sum_i \dot{Q}_i - \dot{W}_{VC} + \sum_{IN} \dot{m}_i \left[ h_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right] - \sum_{OUT} \dot{m}_j \left[ h_j + \frac{v_j^2}{2} + gz_j \right] = \frac{dEn_{VC}}{dt} \quad (4.1)$$

Onde:

$\dot{m}$  : vazão mássica ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$h$  : entalpia específica ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

$\dot{W}_{VC}$  : trabalho por unidade de tempo ( $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$\dot{Q}$  : calor transferido por unidade de tempo ( $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$gz$  : energia potencial ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

$v^2/2$  : energia cinética ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$ )

A derivada temporal que aparece na equação 4.1 representa o acúmulo ou perda de energia do fluído contido no volume de controle, no regime permanente essa derivada é nula.

Considerando a Segunda Lei da Termodinâmica o balanço de entropia para um volume de controle pode ser obtido através do teorema de Gouy-Stodola (BEJAN, 1996):

$$\frac{dS_{VC}}{dt} + \sum_{OUT} \dot{m}_j s_j - \sum_{IN} \dot{m}_i s_i - \frac{\dot{Q}_0}{T_0} - \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} = \dot{S}_{gen} \quad (4.2)$$

Onde:

$\dot{Q}_0$  : transferência de calor com o entorno ( $J.s^{-1}$ )

$\dot{Q}_i$  : transferência de calor com outro volume de controle ( $J.s^{-1}$ )

$s_i$  : entropia específica do fluido que entra no volume de controle ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )

$s_j$  : entropia específica do fluido que sai do volume de controle ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )

$\dot{S}_{gen}$  : taxa de geração de entropia dentro do volume de controle ( $J.s^{-1}.K^{-1}$ )

A derivada temporal na equação 4.2 representa a taxa de variação de entropia no interior do volume de controle e é igual a zero no regime permanente. O segundo e o terceiro termo da esquerda dessa equação referem-se à taxa de transferência de entropia pelo fluxo de massa que entra e que sai do volume de controle, e é avaliado a partir do cálculo da propriedade entropia. O quarto e quinto termo da esquerda referem-se à taxa de variação de entropia devido à transferência de calor com o entorno e/ou com outros volumes de controle. O termo da direita é a taxa de geração de entropia no volume de controle.

A análise termodinâmica de um processo exige o conhecimento de propriedades dos fluídos de trabalho. A entalpia de um gás ideal pode ser calculada a partir da integral do calor específico:

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_i(T_0) + \int_{T_0}^T \bar{c}_{p(T)} . dT \quad (4.3)$$

Onde:

$\bar{h}_i$  : entalpia específica do elemento i ( $J.mol^{-1}$ )

$\bar{c}_p$  : calor específico à pressão constante ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )

No programa computacional EES<sup>®</sup> os valores calculados de entalpia para o gas ideal são baseados nas tabelas JANAF (STULL & PROPHET, 1971). Nestas, os valores da entalpia de substâncias elementares (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, etc.) são nulos à temperatura absoluta de 298,15 K e pressão absoluta de 101,325 kPa. Os valores da entalpia de substâncias não elementares à temperatura de 298,15 K são iguais a sua entalpia padrão de formação (EES, 2004).

Para uma mistura ideal de gases a entalpia pode ser calculada dessa forma:

$$\bar{h} = \sum_{i=1}^n y_i (\bar{h}_i) \quad (4.4)$$

Onde:

$y_i$  : fração molar do elemento  $i$  na mistura (mol.mol<sup>-1</sup>).

Uma combinação das duas leis da Termodinâmica citadas anteriormente resulta no conceito de disponibilidade ou exergia. Vários trabalhos foram realizados no sentido de desenvolver modelos para análise exergética de processos. Dentre eles destaca-se o de Szargut & Petela (1965).

Segundo Szargut (1980) a exergia é o trabalho máximo que pode ser extraído do conjunto sistema – meio ambiente, quando são permitidas interações entre eles até que se atinja o equilíbrio termodinâmico. Quando o equilíbrio é alcançado, se diz que o sistema se encontra no estado inativo irrestrito. Ao contrário da energia, a exergia de um sistema pode ser destruída se este sistema sofre processos irreversíveis. Além disso, os valores da exergia de dois sistemas com a mesma quantidade de energia podem ser muito diferentes, o que indica que a energia de um desses sistemas pode ser mais bem aproveitada na produção de trabalho. Assim, pode-se dizer que a exergia é uma medida da qualidade de energia.

O equilíbrio de pressão e temperatura, entre um sistema que sofre um processo e o ambiente, está inserido no conceito de exergia física ou termomecânica, conforme Kotas (1995). Uma vez que nem toda a energia contida em um sistema poderá ser transformada em trabalho, a

sua exergia será sempre menor que a sua energia interna; ou se tratando do fluxo de matéria saindo de um volume de controle a sua exergia será sempre menor que a sua entalpia. A energia será igual a exergia quando a primeira for: energia cinética, potencial, trabalho mecânico de eixo e energia elétrica.

O balanço de exergia física para um volume de controle é representado pela seguinte equação (KOTAS, 1995):

$$\dot{W}_{eixo} = -\frac{dEx_{ph}}{dt} + \sum_{IN} \dot{m} \left[ h + \frac{v^2}{2} + gz - T_0 s \right] - \sum_{OUT} \dot{m} \left[ h + \frac{v^2}{2} + gz - T_0 s \right] + \sum_i \dot{Q}_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right) - T_0 \dot{S}_{gen} \quad (4.5)$$

Onde:

$$-\frac{dEx_{ph}}{dt} = -\frac{d(U + P_0 V - T_0 S)_{VC}}{dt}$$

No termo da derivada temporal estão inseridos: energia interna, trabalho contra a atmosfera, e calor dissipado para a atmosfera; a soma algébrica representa a variação da exergia do fluido dentro do volume de controle. O segundo e terceiro termos da direita da equação 4.5 representam o balanço de exergia carregada pelos fluxos de entrada e saída de massa no volume de controle. O quarto termo da direita representa a exergia carregada pelos fluxos de calor que entram ou que saem do volume de controle para outro volume de controle. O último termo da direita representa a destruição de exergia. Em relação à equação 4.1 a transferência de calor para o ambiente desapareceu, a exergia carregada por essa interação está implícita no termo de destruição de exergia.

O termo da exergia destruída também é conhecido como “trabalho perdido” e está associado com o grau de irreversibilidade de um processo. De acordo com o teorema de Gouy-Stodola a irreversibilidade é diretamente proporcional à geração de entropia (BEJAN, 1996):

$$\dot{I} = T_0 \cdot \dot{S}_{gen} \quad (4.6)$$

Para um volume de controle através do qual escoo uma mistura ideal de gases a exergia física específica do componente  $i$  da mistura é calculada pela equação,

$$\bar{ex}_{ph(i)} = (\bar{h}_{i(T)} - \bar{h}_{i(T_0)}) - T_0 (\bar{s}_{i(T,P)} - \bar{s}_{i(T_0,P_0)}) \quad (4.7)$$

A exergia específica da mistura é,

$$\bar{ex}_{ph} = \sum_{i=1}^n y_i (\bar{ex}_{ph(i)}) \quad (4.8)$$

Então a exergia de fluxo da mistura ideal de gases pode ser representada pela equação:

$$\dot{E}x_{ph} = \dot{n} (\bar{ex}_{ph}) \quad (4.9)$$

Onde:

$\bar{ex}_{PH}$  : exergia física da mistura ideal de gases ( $\text{J.mol}^{-1}$ )

$\dot{E}x_{PH}$  : taxa de transferência de exergia ( $\text{J.s}^{-1}$ )

$T_0$  : temperatura absoluta do ambiente de referência (K)

$P$  : pressão no interior do volume de controle (Pa)

$P_0$  : pressão absoluta do ambiente de referência (Pa)

$\dot{n}$  : fluxo molar da mistura ideal de gases ( $\text{mol.s}^{-1}$ )

A propriedade entropia de um gás ideal pode ser calculada pela equação abaixo:

$$\bar{s}_{i(T,P)} = \bar{s}_{i(T_0,P_0)} + \int_{T_0}^T \left( \frac{\bar{c}_{p_i}}{T} \right) dT - \bar{R} \cdot \ln \left( \frac{P_i}{P_0} \right) \quad (4.10)$$

Onde:

$\bar{R}$  : constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$\bar{s}_i$  : entropia específica do elemento i (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$P_i$  : pressão parcial do elemento i (Pa)

No programa computacional EES<sup>®</sup> os valores de entropia dos gases ideais são baseados nas tabelas JANAF (STULL & PROPHET, 1971). Nestas, os valores de entropia de referência “s<sub>0</sub>” caracterizam-se à pressão absoluta de 101,325 kPa. A entropia de qualquer substância é nula no zero absoluto, de acordo com a terceira lei da termodinâmica (EES, 2004).

O valor da entropia para uma mistura ideal de gases pode ser calculado dessa forma:

$$\bar{s} = \sum_{i=1}^n y_i (\bar{s}_i) \quad (4.11)$$

Contudo, o conceito de exergia é mais amplo do que o da exergia física. Ele também deve inserir o equilíbrio químico de um sistema com o entorno ao final de um processo, admitindo-se uma troca de massa entre eles até que seja alcançado o equilíbrio das espécies químicas.

O cálculo da exergia química baseia-se na suposição de que a mistura já esteja em equilíbrio de temperatura e pressão com o entorno de referência, mas com uma composição química diferente da do entorno. Conforme Kotas (1995) a exergia química é o resultado de um processo idealizado em que se retira cada substância da mistura através de uma membrana semipermeável; durante esse processo ocorrem interações reversíveis de trabalho (variação de energia livre) com o entorno até que o potencial químico da substância se iguale ao seu padrão no entorno.

Mas é necessário separar duas situações possíveis: uma é tal que as substâncias que compõem o sistema também compõem o ambiente padrão (ex: CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O); e na outra as substâncias do sistema não são componentes do ambiente padrão (ex: CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). A primeira, de acordo com Li (1996), denomina-se equilíbrio difusivo e para cada componente de uma mistura de gases ideais a exergia química pode ser calculada a partir da variação do potencial químico:

$$\overline{ex}_{ch(i)} = \mu_{i,0} - \mu_{i,00} = \overline{RT}_0 \ln \left( \frac{P_{i,0}}{P_{i,00}} \right) \quad (4.12)$$

Onde:

$\overline{ex}_{ch(i)}$  : exergia química específica da substância pura i (J.mol<sup>-1</sup>)

$\mu_{i,0}$  : potencial químico da substância i (J.mol<sup>-1</sup>)

$\mu_{i,00}$  : potencial químico da substância i entorno de referência (J.mol<sup>-1</sup>)

$P_{i,0}$  : pressão parcial da substância i na mistura (Pa)

$P_{i,00}$  : pressão parcial da substância i no entorno de referência (Pa)

Ou, também, a exergia química da substância pode ser calculada a partir da variação de entropia num processo:

$$\overline{ex}_{chi} = -T_0 \left( \overline{s}_{i,0(T_0, P_{i,0})} - \overline{s}_{i,00(T_0, P_{i,00})} \right) \quad (4.13)$$

Onde:

$s_{i,0}$  : entropia da substância i (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>);

$s_{i,00}$  : entropia da substância i no entorno de referência (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

A exergia química de uma mistura ideal de gases, cujas substâncias também compõem o entorno de referência, pode ser calculada utilizando a equação:

$$\overline{ex}_{ch} = \overline{RT}_0 \sum_{i=1}^n y_i \ln \frac{P_{i,0}}{P_{i,00}} = \overline{RT}_0 \sum_{i=1}^n y_i \ln \frac{y_{i,0}}{y_{i,00}} \quad (4.14)$$

Onde:

$\overline{ex}_{ch}$  : exergia química da mistura ideal de gases (J.mol<sup>-1</sup>)

$y_{i,0}$  : fração molar do componente i na mistura (mol.mol<sup>-1</sup>)

$y_{i,00}$  : fração molar do componente i no entorno de referência (mol.mol<sup>-1</sup>)

A segunda situação, na qual as substâncias da mistura não compõem o entorno de referência, exige uma outra forma de equacionamento. Primeiramente é necessário definir um entorno de referência composto por uma série de substâncias padrão. Em seguida identifica-se no ambiente padrão as substâncias que podem interagir quimicamente com o componente químico que se deseja calcular a exergia química (KOTAS, 1995).

Nesse sentido é oportuno citar a câmara de equilíbrio de Van't Hoff. A Figura 4.1 ilustra um processo idealizado demonstrado por Kotas (1995) para o cálculo da exergia química, utilizando o monóxido de carbono como exemplo.

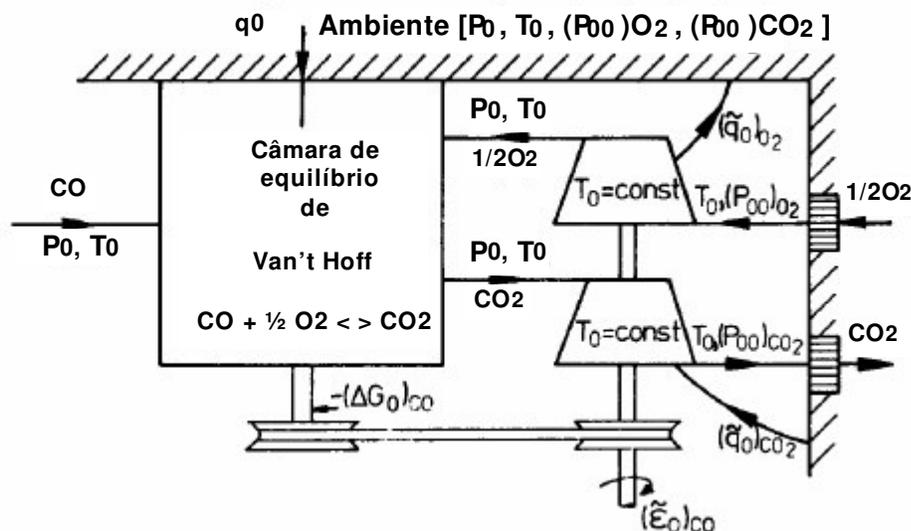


Figura 4.1 - Câmara hipotética de equilíbrio de Van't Hoff (Adaptado de Kotas, 1995)

Segundo Kotas (1995), nesta câmara de equilíbrio hipotética o monóxido de carbono entra à pressão e temperatura de referência. O oxigênio à pressão parcial e à temperatura de referência é pressurizado isotermicamente até a pressão do ambiente, portanto um trabalho é realizado sobre o sistema. No interior da câmara ocorre a formação de dióxido de carbono à pressão e temperatura constante ( $P_0$  e  $T_0$ ), resultando em uma variação da energia livre de Gibbs. Esta variação é igual ao trabalho gerado (ou consumido) no sistema. Finalmente o dióxido de carbono formado, à pressão  $P_0$ , é despressurizado até que esteja a pressão de equilíbrio dele no ambiente. A exergia do monóxido de carbono puro, a  $P_0$  e  $T_0$ , será a soma de todos os trabalhos de compressão, descompressão e o gerado na câmara.

Portanto, a exergia química de uma substância pura que não compõe o entorno de referência é calculada a partir da seguinte contabilização: a soma da variação da energia livre de Gibbs de uma suposta reação e as exergias químicas padrão dos produtos formados em equilíbrio com o ambiente. Assim:

$$\overline{ex}_{ch(i)}^0 = -\Delta\overline{g}_f + \overline{RT}_0 \ln\left(\frac{P_0}{P_{i,00}}\right)_P - \overline{RT}_0 \ln\left(\frac{P_0}{P_{i,00}}\right)_R \quad (4.15)$$

Onde:

$-\Delta\overline{g}_f$  : Variação da energia livre de Gibbs molar da reação ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

A exergia química de uma mistura ideal de gases, que não compõem o entorno de referência, pode ser calculada utilizando a seguinte equação (KOTAS, 1995):

$$\overline{ex}_{ch} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot \overline{ex}_{ch(i)}^0 + \overline{R}\cdot T_0 \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot \ln \cdot y_i \quad (4.16)$$

Onde:

$\overline{ex}_{ch(i)}^0$  : exergia química específica padrão molar do componente i da mistura ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$\overline{ex}_{ch}$  : exergia química específica da mistura ideal de gases ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Considerando as definições de exergia deve-se observar que a escolha do ambiente de referência é decisiva para que o cálculo tenha significado. Deve-se caracterizar o ambiente cuidadosamente em termos de pressão, temperatura e composição química.

Muitas propostas foram feitas com o objetivo de estabelecer um ambiente de referência. Dentre elas destaca-se a proposta feita por Szargut (1980), Morris & Szargut (1986) e Szargut et al. (1988). Na Tabela 3.1 está ilustrada a proposta de Szargut et al. (1988). Para um conjunto de

elementos químicos presentes na atmosfera foram adotados como referência o estado em que eles se encontram na atmosfera padrão. A composição dos gases é dada com base na fase gasosa úmida, assim como as pressões parciais dos componentes. A temperatura de referência é de 298,15 K e a pressão atmosférica padrão é igual a 99,31 kPa.

Tabela 4.1 - Atmosfera padrão proposta por Szargut et al. (1988)

Elemento químico padrão	Fórmula química	Fração molar [mol.mol <sup>-1</sup> ]	Pressão parcial padrão $P_{i,00}$ [kPa]	Exergia química padrão [kJ.kmol <sup>-1</sup> ]
Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	0,00912	0,906	11.690
C (grafito)	CO <sub>2</sub>	0,000337	0,0335	19.870
D <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O	0,00000344	0,000342	31.230
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0,0221	2,2	9.490
He	He	0,0000048	0,000485	30.370
Kr	Kr	0,000000976	0,000097	34.360
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	0,763	75,78	720
Ne	Ne	0,0000178	0,00177	27.190
O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	0,2053	20,39	3.970
Xe	Xe	0,000000087	0,0000087	40.330

1 - Argônio

Szargut et al. (1988) também propuseram uma atmosfera padrão de composição química mais simples e que é útil para o cálculo da exergia química do GGAS e do gás de reforma, por exemplo. Os autores sugeriram reunir a fração molar dos gases raros e deutério com a fração molar de nitrogênio, dessa forma a atmosfera padrão seria composta de apenas quatro compostos químicos padrões. A Tabela 4.2 ilustra esta proposta, a qual foi utilizada para o cálculo das exergias química e física neste trabalho.

A razão da utilização da composição da atmosfera padrão ilustrada na Tabela 4.2 é que as reações termoquímicas dos processos de reforma envolvem basicamente os elementos listados

nesta Tabela. A Tabela 4.3 mostra o valor de exergia química padrão de três substâncias de interesse para este trabalho.

Tabela 4.2 - Atmosfera padrão proposta por Szargut et al. (1988) somente com as principais espécies químicas.

Espécie química padrão	Fração molar [mol.mol <sup>-1</sup> ]	Pressão parcial padrão $P_{i,00}$ [kPa]	Exergia química padrão [kJ.kmol <sup>-1</sup> ]
CO <sub>2</sub>	0,000337	0,0335	19.870
H <sub>2</sub> O	0,0221	2,2	9.490
N <sub>2</sub>	0,7897	78,43	720
O <sub>2</sub>	0,2053	20,39	3.970

Tabela 4.3 - Exergias químicas padrão molar de substâncias puras

Componente	Fórmula	Exergia química padrão [kJ.kmol <sup>-1</sup> ]
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	236.100,0
Metano	CH <sub>4</sub>	831.650,0
Monóxido de carbono	CO	275.100,0

Fonte: Szargut et al. (1988)

Finalmente, considerando um sistema em regime permanente e desconsiderando as variações de energia cinética e potencial, e na ausência dos efeitos elétrico, magnético e nuclear, a transferência total de exergia em um determinado sistema é dada pela combinação das exergias física e química (Kazim, 2004), assim:

$$\overline{ex} = \overline{ex}_{ph} + \overline{ex}_{ch} \quad (4.17)$$

Onde:

$\overline{ex}_{ph}$  : exergia física

$\overline{ex}_{ch}$  : exergia química

Uma vez calculadas as exergias dos fluxos de entrada e saída dos volumes de controle de uma determinada planta de produção de energia, o próximo passo é a avaliação exergética dos processos. Para tanto existe o conceito de eficiência de segunda lei ou eficiência exergética.

Kotas (1995) denomina esse parâmetro de eficiência racional e Wark (1995) denomina de efetividade. Segundo esses autores a eficiência de segunda lei pode ser definida como a razão entre a exergia produto e a exergia insumo de um processo. Para utilizar este conceito é necessário identificar a exergia que é o produto e a exergia que é o insumo do processo. A eficiência racional é definida pela equação abaixo:

$$\Psi = \frac{\dot{Ex}^{\text{"produto"}}}{\dot{Ex}^{\text{"insumo"}}} \quad (4.18)$$

Uma outra definição de eficiência exergética leva em conta os fluxos de entrada e de saída:

$$\Psi = \frac{\sum_i \dot{m} ex_{out,i} + \dot{W}_{out} + \dot{Q}_{out}}{\sum_j \dot{m} ex_{in,j} + \dot{W}_{in} + \dot{Q}_{in}} \quad (4.19)$$

Tendo em vista a definição de exergia, o balanço para um processo em que a exergia produto seja o trabalho produzido, tem-se:

$$\dot{W}_{VC} = \dot{n}_e (\bar{ex}_e) - \dot{m}_s (\bar{ex}_s) + \dot{I} \quad (4.20)$$

Sendo que  $\dot{I}$  representa taxa de irreversibilidade do processo ou destruição de exergia. A contabilidade da irreversibilidade total de um sistema é feita somando-se as irreversibilidades para cada volume de controle. Para se obter o percentual de irreversibilidade de cada equipamento, calcula-se a razão entre a irreversibilidade de cada volume de controle e a irreversibilidade total da planta.

$$1 = \frac{\dot{I}_1}{\dot{I}_t} + \frac{\dot{I}_2}{\dot{I}_t} + \frac{\dot{I}_3}{\dot{I}_t} + \dots + \frac{\dot{I}_n}{\dot{I}_t} \quad (4.21)$$

## Capítulo 5

### Metodologia

A Figura 5.1 ilustra o fluxograma de aproveitamento do GGAS para produção de hidrogênio e eletricidade em sistemas de CaCs. Pode-se observar que o fluxograma apresenta dois caminhos para a conversão termoquímica do GGAS, um compreende a reforma externa, purificação do GGAS e produção de eletricidade em célula tipo PEMFC; o outro compreende a reforma interna e produção de eletricidade em célula tipo SOFC.

Da Figura 5.1 o caminho referente ao sistema com PEMFC é o mais extenso, a reforma a vapor das frações molares de  $\text{CH}_4$ , hidrocarbonetos e  $\text{CO}$  é realizada em um reator, sendo que o REF\_GAS é a mistura gasosa que sai deste reator. Após um resfriamento do REF\_GAS a conversão termoquímica da fração molar de monóxido de carbono remanescente é feita em um reator de *shift*, a mistura gasosa que sai deste reator é o SHIFT\_GAS. Este é resfriado e comprimido para que haja a energia de ativação necessária à separação das espécies gasosas e obtenção de hidrogênio puro.

O caminho referente ao sistema com SOFC é menos extenso que o primeiro porque a SOFC opera a alta temperatura,  $800^\circ\text{C}$ , permitindo que a reforma do GGAS seja feita internamente. A alta temperatura também permite a SOFC operar com a mistura gasosa, dispensando o sistema de purificação. A seguir são especificados os volumes de controle e as equações de modelagem termodinâmica dos mesmos.

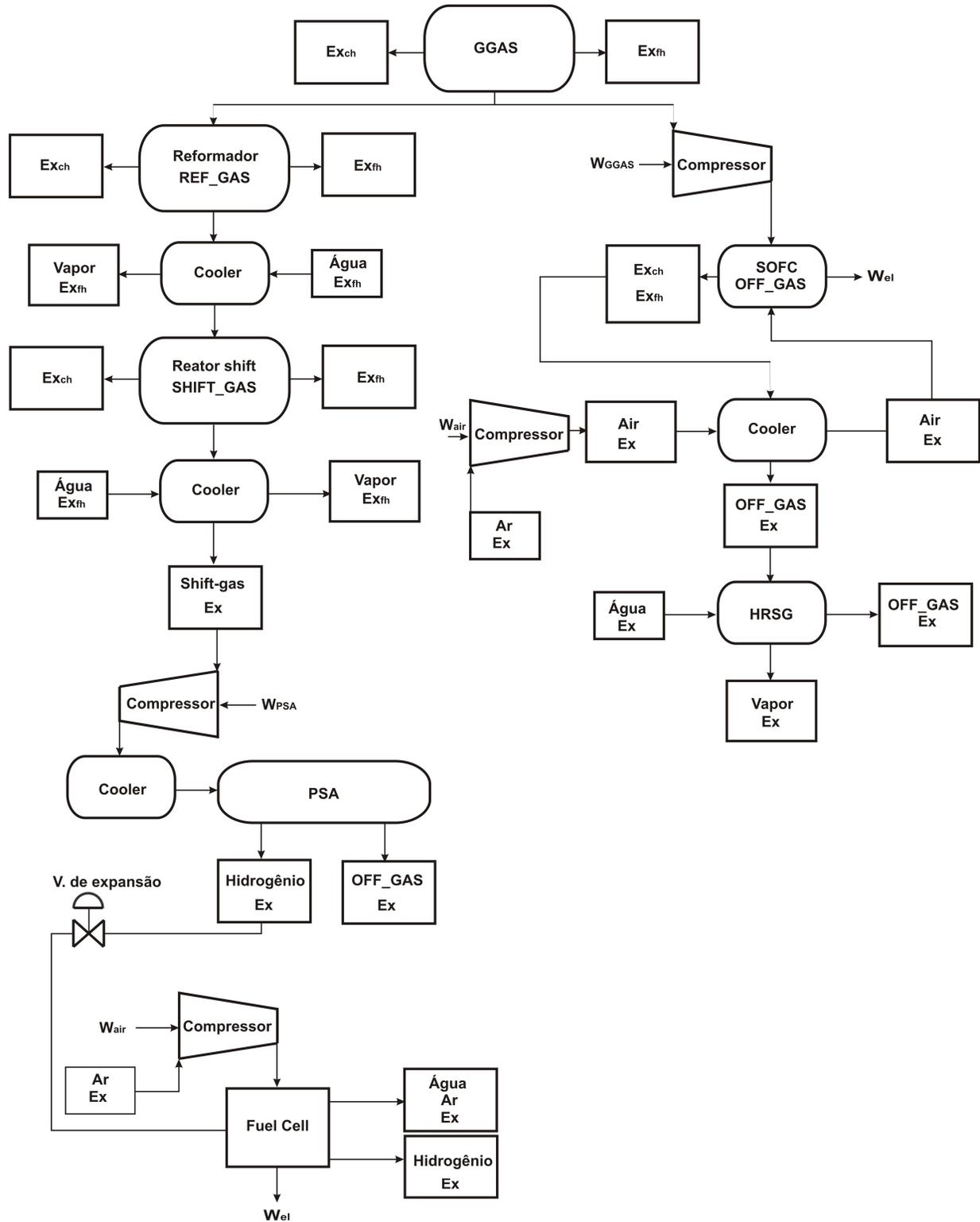


Figura 5.1 - Fluxograma do aproveitamento do GGAS em sistema CaCs

## 5.1 Composição do GGAS

A composição do GGAS é uma variável muito importante para a modelagem do sistema. Devido à considerável variedade de processos de gaseificação existentes foi necessária a realização de uma pesquisa para se obter a composição e a temperatura dos tipos de GGAS produzidos pelas principais plantas de gaseificação testadas no mundo. Portanto foram escolhidas nove misturas gasosas de composições distintas.

A primeira mistura gasosa considerada, a qual foi denominada de GGAS1, é produzida por uma planta piloto da empresa TPS, utilizando bagaço de cana de açúcar (TPS, 2004). A planta piloto possui uma capacidade de processamento igual a 500 kg/h de bagaço de cana peletizado.

O gaseificador é do tipo leito fluidizado circulante (CFB). Os particulados de nível médio e o material do leito são capturados em ciclones e reinjetados no gaseificador. Após a passagem pelo segundo ciclone o GGAS passa através de outro reator, para craqueamento do alcatrão, que opera de maneira similar ao gaseificador. Nesse reator de craqueamento utiliza-se dolomita, como catalisador como o material do leito fluidizado.

A temperatura de operação dos dois reatores é de 820°C e 850°C respectivamente do gaseificador e do craqueador de alcatrão. Na linha à jusante deste há um trocador de calor para abaixar a temperatura do gás até 240°C. Assim o GGAS passa através do quinto ciclone (240°C) e de um filtro de pano (*bag filter*) (220°C). O equipamento de pré-limpeza final é um lavador de gases (*wet scrubber*) onde o gás é resfriado até a temperatura ambiente (30°C) para remoção das frações condensáveis de alcatrão e de outras impurezas como a amônia NH<sub>3</sub>, o ácido sulfídrico H<sub>2</sub>S, e álcalis.

A produção de GGAS pela planta piloto é de 2,5 a 2,7 m<sup>3</sup> para cada 1 kg de bagaço de cana peletizado. A composição média desse gás à jusante do craqueador de alcatrão é mostrada na Tabela 5.1, ela pode variar devido à temperatura de operação dos dois reatores. Uma vez que a gaseificação é realizada com ar, o GGAS possui alta fração molar de nitrogênio.

Tabela 5.1 - Composição média do GGAS1

Espécie gasosa	[% mol.mol <sup>-1</sup> ]	PCI (kJ/kg)
H <sub>2</sub>	10,0	120.050,0
N <sub>2</sub>	56,4	0,0
CO	12,7	10.110,0
CH <sub>4</sub>	3,7	50.052,0
CO <sub>2</sub>	16,7	0,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,5	47.195,0
Total	100	3.491,0

A TPS fez uma simulação da queima do GGAS em uma turbina aeroderivativa GE LM 2500 em ciclo simples, os resultados de eficiência estão ilustrados na Tabela 5.2. Segundo a TPS o cálculo da eficiência elétrica leva em consideração o consumo de energia elétrica da planta, a compressão do GGAS é responsável por 90% do consumo de eletricidade. A eficiência elétrica está relacionada ao poder calorífico da biomassa.

Tabela 5.2 - Desempenho do sistema com a turbina aeroderivativa LM 2500 em ciclo simples, para GGAS1

	Ciclo simples e co-geração	
	Potência [MW]	Eficiência [%]
LM 2500	16,8	19,2

As Tabelas 5.3 e 5.4 ilustram as composições das demais misturas gasosas consideradas no estudo. As siglas dessas Tabelas e seus significados, conforme Bain (2004) e Reed & Gaur (2000), são os seguintes:

ICFB: *Indirect Circulating Fluidized Bed.*

FB: *Fluidized Bed.*

IFB: *Indirect Fluidized Bed.*

PFB: *Pressurized Fluidized Bed.*

*Downdraft:* Concorrente.

*Updraft:* Contracorrente.

Tabela 5.3 - Composição do GGAS para vários processos de gaseificação

Processo	ICFB	FB	IFB	IFB
Agente	vapor	ar	vapor	vapor
Biomassa	Madeira	Madeira	Licor negro	Madeira
Concentração	GGAS2	GGAS3	GGAS4	GGAS5
[% mol.mol <sup>-1</sup> ]				
Y_H <sub>2</sub>	26,2	21,7	29,4	31,5
Y_CO	38,2	23,8	39,2	22,7
Y_CO <sub>2</sub>	15,1	9,4	13,1	27,4
Y_N <sub>2</sub>	1,6	41,6	0,9	3,2
Y_CH <sub>4</sub>	14,9	2,9	13,0	11,2
Y_C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,0	0,6	4,4	4,0
PCI (kJ/m <sup>3</sup> )	14.308,0	6.283,4	14.334,0	11.782,0

Fonte: Bain (2004) e Reed & Gaur (2000)

Tabela 5.4 - Composição do GGAS para vários processos de gaseificação

Processo	FB	<i>Downdraft</i>	<i>Updraft</i>	PFB
Agente	ar	ar	ar	ar/vapor
Biomassa	Madeira	Madeira	Madeira	Madeira
Concentração	GGAS6	GGAS7	GGAS8	GGAS9
[% mol.mol <sup>-1</sup> ]				
Y_H <sub>2</sub>	11,0	16,0	10,0	19,12
Y_CO	17,0	21,5	14,8	11,07
Y_CO <sub>2</sub>	18,0	14,4	12,8	28,8
Y_N <sub>2</sub>	44,0	44,8	57,5	27,7
Y_CH <sub>4</sub>	7,0	3,3	4,9	11,21
Y_C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3,0	0,0	0,0	2,1
PCI (kJ/m <sup>3</sup> )	7.096,1	5.242,6	4.384,0	8.124,9

Fonte: Bain (2004) e Reed & Gaur (2000)

## 5.2 Modelagem da reforma e purificação do GGAS para o sistema PEMFC

A Figura 5.2 ilustra o volume de controle do reator de reforma do GGAS com a entrada 1 e saída 2, a simulação da reforma do GGAS foi feita considerando-se o modelo da reforma a vapor. Nesse caso a alta temperatura do GGAS na saída do gaseificador pode ser aproveitada para as reações termoquímicas. Para isso o GGAS deve estar na fase gasosa úmida e a quantidade de vapor de água necessária depende das frações molares de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e hidrocarbonetos, e da relação vapor / carbono. Esta foi considerada igual a 2, 1 e 3, respectivamente para as reformas de metano, monóxido de carbono e etileno. A temperatura de entrada no reator de reforma foi considerada igual a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , pois todos os processos de gaseificação operam a uma temperatura próxima a essa. A temperatura de saída depende da composição do GGAS e foi calculada considerando-se um processo adiabático.

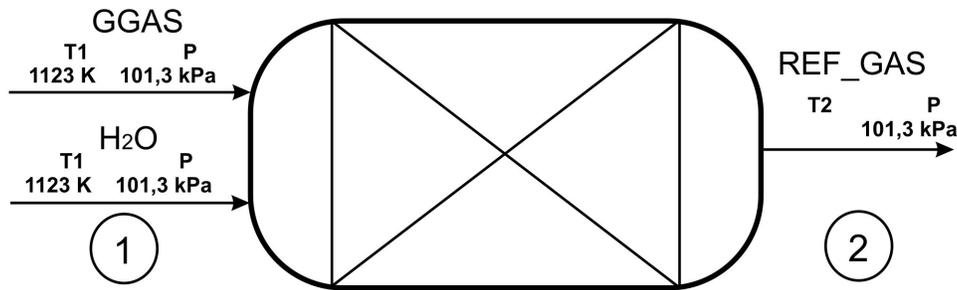
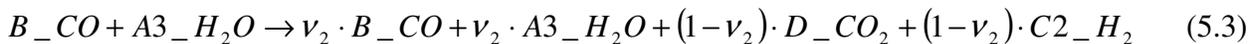
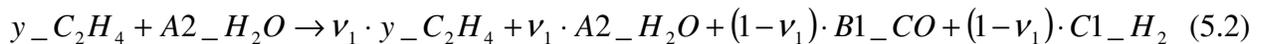
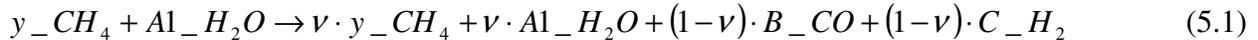
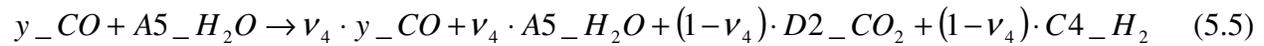
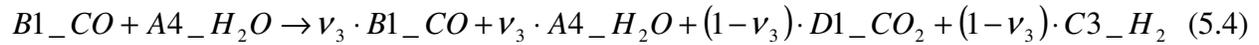


Figura 5.2 - Volume de controle da reforma do GGAS

As reações termoquímicas da modelagem da reforma do GGAS, baseadas nas pesquisas do Laboratório de Hidrogênio LH2 do Instituto de Física da UNICAMP e no trabalho de Silva (1991), foram as seguintes:





Onde a quantidade estequiométrica de água para o processo de reforma foi calculada assim:

$$A1\_H_2O = y\_CH_4 \quad (5.6)$$

$$A2\_H_2O = 2 \cdot y\_C_2H_4 \quad (5.7)$$

$$A3\_H_2O = B\_CO \quad (5.8)$$

$$A4\_H_2O = B1\_CO \quad (5.9)$$

$$A5\_H_2O = y\_CO \quad (5.10)$$

As constantes de equilíbrio das reações de reforma, à temperatura absoluta T, foram calculadas pela equação:

$$\ln(K) = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{R \cdot T} \quad (5.11)$$

O número de mols de cada espécie na saída do reator de reforma é:

$$n\_fCH_4 = (v \cdot y\_CH_4) \quad (5.12)$$

$$n\_fC_2H_4 = (v_1 \cdot y\_C_2H_4) \quad (5.13)$$

$$n\_fCO = B\_CO \cdot (1-v) \cdot v_2 + B1\_CO \cdot (1-v_1) \cdot v_3 + y\_CO \cdot v_4 \quad (5.14)$$

$$n\_fH_2 = C\_H_2 \cdot (1-v) + C1\_H_2 \cdot (1-v_1) + (1-v) \cdot C2\_H_2 \cdot (1-v_2) + (1-v_1) \cdot C3\_H_2 \cdot (1-v_3) + C4\_H_2 \cdot (1-v_4) + y\_H_2 \quad (5.15)$$

$$n\_fCO_2 = (1-v) \cdot D\_CO_2 \cdot (1-v_2) + (1-v_1) \cdot D1\_CO_2 \cdot (1-v_3) + D2\_CO_2 \cdot (1-v_4) + y\_CO_2 \quad (5.16)$$

$$n_{fN_2} = y_{N_2} \quad (5.17)$$

$$n_{fH_2O} = v \cdot A1_{H_2O} + v_1 \cdot A2_{H_2O} + v_2 \cdot A3_{H_2O} + v_3 \cdot A4_{H_2O} + v_4 \cdot A5_{H_2O} \quad (5.18)$$

O número de mols total do gás de reforma é:

$$n_{tot} = n_{fCH_4} + n_{fC_2H_4} + n_{fCO} + n_{fH_2} + n_{fCO_2} + n_{fN_2} + n_{fH_2O} \quad (5.19)$$

Os coeficientes estequiométricos das reações foram calculados a partir da constante de equilíbrio:

$$k = \frac{((y_{CH_4} \cdot v)^{y_{CH_4}}) \cdot (A1_{H_2O} \cdot v)^{A1_{H_2O}}}{(((C_{H_2} \cdot (1 - v))^{C_{H_2}}) \cdot ((B_{CO} \cdot (1 - v))^{B_{CO}})) \cdot (((P/P_0)/n_{tot})^{A1_{H_2O} + y_{CH_4} - C_{H_2} - B_{CO}})} \quad (5.20)$$

$$k = \frac{((y_{C_2H_4} \cdot v_1)^{y_{C_2H_4}}) \cdot (A2_{H_2O} \cdot v_1)^{A2_{H_2O}}}{(((C1_{H_2} \cdot (1 - v_1))^{C1_{H_2}}) \cdot ((B1_{CO} \cdot (1 - v_1))^{B1_{CO}})) \cdot (((P/P_0)/n_{tot})^{A2_{H_2O} + y_{C_2H_4} - C1_{H_2} - B1_{CO}})} \quad (5.21)$$

$$k = \frac{((B_{CO} \cdot v_2)^{B_{CO}}) \cdot (A3_{H_2O} \cdot v_2)^{A3_{H_2O}}}{(((C2_{H_2} \cdot (1 - v_2))^{C2_{H_2}}) \cdot ((D_{CO_2} \cdot (1 - v_2))^{D_{CO_2}})) \cdot (((P/P_0)/n_{tot})^{A3_{H_2O} + B_{CO} - C2_{H_2} - D_{CO_2}})} \quad (5.22)$$

$$k = \frac{((B1_{CO} \cdot v_3)^{B1_{CO}}) \cdot (A4_{H_2O} \cdot v_3)^{A4_{H_2O}}}{(((C3_{H_2} \cdot (1 - v_3))^{C3_{H_2}}) \cdot ((D1_{CO_2} \cdot (1 - v_3))^{D1_{CO_2}})) \cdot (((P/P_0)/n_{tot})^{A4_{H_2O} + B1_{CO} - C3_{H_2} - D1_{CO_2}})} \quad (5.23)$$

$$k = \frac{((y_{CO} \cdot v_4)^{y_{CO}}) \cdot (A5_{H_2O} \cdot v_4)^{A5_{H_2O}}}{(((C4_{H_2} \cdot (1 - v_4))^{C4_{H_2}}) \cdot ((D2_{CO_2} \cdot (1 - v_4))^{D2_{CO_2}})) \cdot (((P/P_0)/n_{tot})^{A5_{H_2O} + y_{CO} - C4_{H_2} - D2_{CO_2}})} \quad (5.24)$$

As frações molares de equilíbrio das espécies no gás de reforma foram calculadas pelas equações:

$$y_{fCH_4} = \frac{(n_{fCH_4})}{n_{tot}} \quad (5.25)$$

$$y_{-fC_2H_4} = \frac{(n_{-fC_2H_4})}{n_{-tot}} \quad (5.26)$$

$$y_{-fCO} = \frac{(n_{-fCO})}{n_{-tot}} \quad (5.27)$$

$$y_{-fH_2} = \frac{(n_{-fH_2})}{n_{-tot}} \quad (5.28)$$

$$y_{-fCO_2} = \frac{n_{-fCO_2}}{n_{-tot}} \quad (5.29)$$

$$y_{-fN_2} = \frac{n_{-fN_2}}{n_{-tot}} \quad (5.30)$$

A temperatura absoluta  $T_2$  do  $REF_{GAS}$  foi calculada considerando-se um processo adiabático, conforme as equações:

$$\bar{h}_{-GGAS} = \sum_{i=1}^n \bar{h}_i(T) \cdot y_i \quad (5.31)$$

$$\bar{h}_{-REF\_GAS} = \sum_{i=1}^n \bar{h}_i(T_2) \cdot y_i \quad (5.32)$$

$$\bar{h}_{-GGAS} = \bar{h}_{-REF\_GAS} \quad (5.33)$$

Após a determinação das frações molares das espécies do  $REF_{GAS}$  e a sua temperatura determinou-se a eficiência exergética do reator de reforma utilizando o critério produto / insumo. No reformador atribuiu-se como insumo o somatório da exergia total da água e da exergia total do GGAS, e como produto a exergia química do gás de reforma. Baseando-se na pesquisa e desenvolvimento do laboratório de Hidrogênio da UNICAMP, o fator de conversão da reforma

de metano e etileno foi considerado igual a 0,9. A equação 5.34 é a representação da eficiência exergética do reator de reforma.

$$\Psi_{REF} = \frac{\dot{n}(\bar{ex}_{ch}(REF_{GAS}))}{\dot{n}(\bar{ex}_{ch}(H_2O) + \bar{ex}_{ph}(H_2O)) + \dot{n}(\bar{ex}_{ch}(GGAS) + \bar{ex}_{ph}(GGAS))} \quad (5.34)$$

A modelagem do resfriamento do REF<sub>GAS</sub> foi feita conforme o volume de controle da Figura 5.3. A temperatura na saída do trocador foi considerada igual a 350°C, esta é a temperatura na entrada do reator de *shift*. A efetividade do trocador de calor foi considerada igual a 0,9.

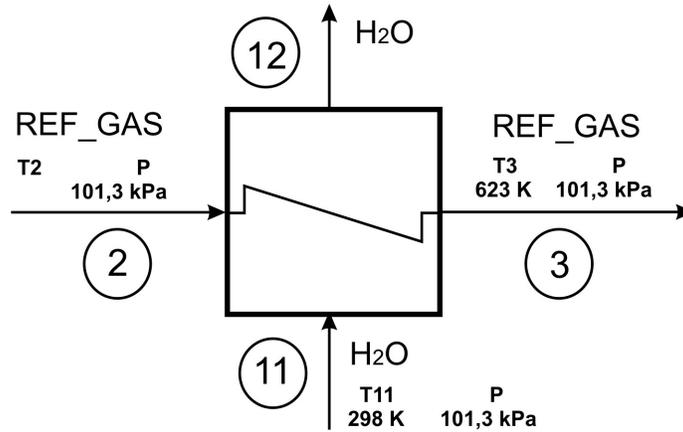


Figura 5.3 - Volume de controle do trocador de calor 1

As equações abaixo mostram a modelagem do trocador de calor 1, a equação 5.34 utiliza o conceito da efetividade energética  $\varepsilon$  para determinar o estado da água e da mistura gasosa na saída do trocador de calor, e a equação 5.35 é a eficiência exergética.

$$\varepsilon(\bar{h}2_{REF\_GAS} - \bar{h}1_{H_2O}) = (\bar{h}12_{H_2O} - \bar{h}1_{H_2O}) \quad (5.35)$$

$$\Psi_{TC1} = \frac{\dot{n}(\bar{ex}_{H_2O(out)} - \bar{ex}_{H_2O(in)})}{\dot{n}(\bar{ex}_{REF\_GAS(in)} - \bar{ex}_{REF\_GAS(out)})} \quad (5.36)$$

A modelagem do reator de *shift* foi feita considerando-se uma temperatura de entrada igual a 350°C e de saída igual a 150°C. A relação vapor / carbono foi considerada igual a 1 e o fator de conversão do monóxido de carbono igual a 0,9. A Figura 5.4 ilustra o modelo do volume de controle do reator de *shift*. A reação termoquímica de *shift* da fração molar do monóxido de carbono no REF<sub>GAS</sub> é representada pela seguinte equação,

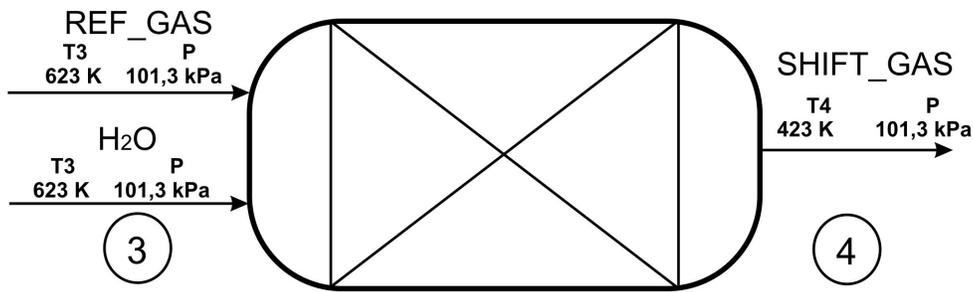
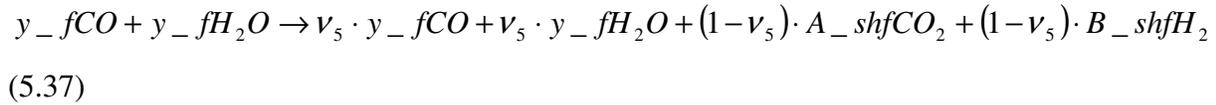


Figura 5.4 - Volume de controle do reator de *shift*

O número de mols de cada espécie na saída do reator de *shift* é:

$$n_{shfCH_4} = y_{fCH_4} \quad (5.38)$$

$$n_{shfC_2H_4} = y_{fC_2H_4} \quad (5.39)$$

$$n_{shfCO} = y_{fCO} \cdot v_5 \quad (5.40)$$

$$n_{shfH_2} = B_{shfH_2} \cdot (1 - v_5) + y_{fH_2} \quad (5.41)$$

$$n_{shfCO_2} = A_{shfCO_2} \cdot (1 - v_5) + y_{fCO_2} \quad (5.42)$$

$$n_{shfN_2} = y_{fN_2} \quad (5.43)$$

$$n_{\_shfH_2O} = y_{\_fH_2O} \cdot v_5 \quad (5.44)$$

O número de mols total do SHIFT<sub>GAS</sub> é:

$$n_{\_tot} = n_{\_shfCH_4} + n_{\_shfC_2H_4} + n_{\_shfCO} + n_{\_shfH_2} + n_{\_shfCO_2} + n_{\_shfN_2} + n_{\_shfH_2O} \quad (5.45)$$

O coeficiente estequiométrico da reação de *shift* foi calculado a partir da constante de equilíbrio:

$$k = \frac{((y_{\_fCO} \cdot v_5)^{y_{\_fCO}}) \cdot (y_{\_fH_2O} \cdot v_5)^{y_{\_fH_2O}}}{(((B_{\_shfH_2} \cdot (1 - v_5))^{B_{\_shfH_2}}) \cdot ((A_{\_shfCO_2} \cdot (1 - v_5))^{A_{\_shfCO_2}})) \cdot (((P/P_0) / n_{\_tot})^{y_{\_fH_2O} + y_{\_fCO} - B_{\_shfH_2} - A_{\_shfCO_2}})} \quad (5.46)$$

As frações molares das espécies no SHIFT<sub>GAS</sub> foram calculadas:

$$y_{\_shfCH_4} = \frac{(n_{\_shfCH_4})}{n_{\_tot}} \quad (5.47)$$

$$y_{\_shfC_2H_4} = \frac{(n_{\_shfC_2H_4})}{n_{\_tot}} \quad (5.48)$$

$$y_{\_shfCO} = \frac{(n_{\_shfCO})}{n_{\_tot}} \quad (5.49)$$

$$y_{\_shfH_2} = \frac{(n_{\_shfH_2})}{n_{\_tot}} \quad (5.50)$$

$$y_{\_shfCO_2} = \frac{n_{\_shfCO_2}}{n_{\_tot}} \quad (5.51)$$

$$y_{\_shfN_2} = \frac{n_{\_shfN_2}}{n_{\_tot}} \quad (5.52)$$

Uma vez calculadas as frações molares das espécies do SHIFT<sub>GAS</sub>, determinou-se a eficiência exérgica do reator de *shift* utilizando o critério produto / insumo. No reator de *shift* atribuiu-se como insumo a exergia total do REF<sub>GAS</sub> na fase úmida, e como produto a exergia química do SHIFT<sub>GAS</sub> na fase úmida. A equação 5.53 representa a eficiência exérgica do reator de *shift*,

$$\Psi_{SHIFT} = \frac{\dot{n}(\overline{ex}_{ch}(SHIFT_{GAS}))}{\dot{n}(\overline{ex}_{ch}(REF_{GAS}) + \overline{ex}_{ph}(REF_{GAS}))} \quad (5.53)$$

Após o reator de *shift* o SHIFT<sub>GAS</sub> deve ser resfriado e a umidade condensada, pois a mistura gasosa deve estar em fase seca para passar pelo sistema de purificação. A Figura 5.5 ilustra o volume de controle do trocador de calor 2.

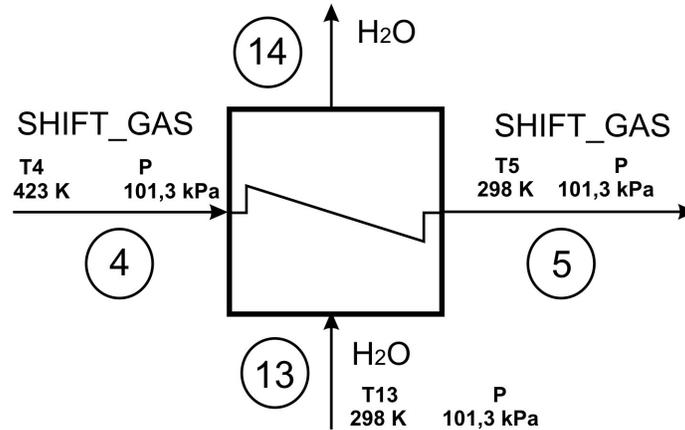


Figura 5.5 - Volume de controle do trocador de calor 2

A modelagem do trocador de calor 2 está representada pelas equações 5.54 e 5.55, abaixo:

$$\varepsilon(\overline{h}2_{SHIFT\_GAS} - \overline{h}13_{H_2O}) = (\overline{h}14_{H_2O} - \overline{h}13_{H_2O}) \quad (5.54)$$

$$\psi_{TC1} = \frac{\dot{n}(\overline{ex}_{H_2O(out)} - \overline{ex}_{H_2O(in)})}{\dot{n}(\overline{ex}_{SHIFT\_GAS(in)} - \overline{ex}_{SHIFT\_GAS(out)})} \quad (5.55)$$

A energia de ativação para a ocorrência da separação das espécies gasosas no sistema PSA deve ser provida pela compressão da mistura gasosa em cujo modelo considerou-se uma eficiência isentrópica de 0,8. A Figura 5.6 ilustra o volume de controle da compressão do SHIFT<sub>GAS</sub> onde a pressão na saída é a pressão de trabalho do ciclo da PSA.

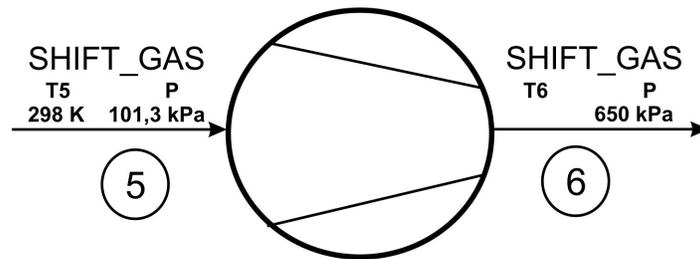


Figura 5.6 - Volume de controle da compressão do SHIFT<sub>GAS</sub>

A entalpia e entropia do SHIFT<sub>GAS</sub> na entrada do compressor foram calculadas pelas equações:

$$\overline{h1\_SHIFT\_GAS}_{COMP} = \sum_{i=1}^n \overline{h}_i(T_0) \cdot y_i \quad (5.56)$$

$$\overline{s1\_SHIFT\_GAS}_{COMP} = \sum_{i=1}^n \overline{s}_i(T_0, P_{0i}) \cdot y_i \quad (5.57)$$

Num processo isentrópico:

$$\overline{s2s\_SHIFT\_GAS}_{COMP} = \overline{s1\_SHIFT\_GAS}_{COMP} \quad (5.58)$$

O cálculo da entalpia do SHIFT<sub>GAS</sub> no processo isentrópico foi feito pela equação:

$$\bar{h}_{2s\_SHIFT\_GAS\_COMP} = \sum_{i=1}^n \bar{h}_i(\bar{s}_{2s_i}, P_i) \cdot y_i \quad (5.59)$$

Considerando a definição de eficiência isentrópica da compressão, a entalpia real do SHIFT<sub>GAS</sub> na saída do compressor pode ser calculada pela equação,

$$\eta_c = \frac{\bar{h}_{2s\_SHIFT\_GAS\_COMP} - \bar{h}_{1\_SHIFT\_GAS\_COMP}}{\bar{h}_{2\_SHIFT\_GAS\_COMP} - \bar{h}_{1\_SHIFT\_GAS\_COMP}} \quad (5.60)$$

E o trabalho de compressão por unidade de tempo pode ser calculado dessa forma:

$$\dot{W}_{COMPSSA} = (\bar{h}_{2\_SHIFT\_GAS\_COMP} - \bar{h}_{1\_SHIFT\_GAS\_COMP}) \cdot \dot{n}_{\_SHIFT\_GAS} \quad (5.61)$$

A temperatura T absoluta do SHIFT<sub>GAS</sub>, e a sua entropia após a compressão foram calculadas dessa forma:

$$\bar{h}_{2\_SHIFT\_GAS\_COMP} = \sum_{i=1}^n \bar{h}_i(T) \cdot y_i \quad (5.62)$$

$$\bar{s}_{2\_SHIFT\_GAS\_COMP} = \sum_{i=1}^n \bar{s}_i(T, P_i) \cdot y_i \quad (5.63)$$

Onde:

$y_i$ : fração molar da espécie i (mol.mol<sup>-1</sup>)

$\bar{h}_i$ : entalpia específica da espécie i (J.mol<sup>-1</sup>);

$\eta_c$ : eficiência isentrópica do compressor

O sistema para purificação de hidrogênio considerado neste trabalho foi o ciclo PSA, o modelo adotado foi baseado na pesquisa e desenvolvimento do Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP. Funciona com dois leitos de adsorção, sendo o ciclo composto de compressão do GGAS e alimentação, adsorção, despressurização e purga. Uma parte do hidrogênio (gás

purificado) é utilizada como gás de arraste para purga dos gases residuais e regeneração do leito de adsorção. A perda de hidrogênio na PSA, considerada neste trabalho, foi igual a 15% da vazão volumétrica desse gás na entrada da PSA. A pressão de operação da PSA foi considerada igual a 650 kPa. A Figura 5.7 ilustra o volume de controle do sistema PSA. O cálculo da eficiência exergética da PSA também foi realizado considerando-se o critério produto / insumo. Foi atribuído como produto a exergia física do hidrogênio e como insumo o trabalho por unidade de tempo do compressor. A equação 5.64 representa a eficiência exergética do sistema PSA.

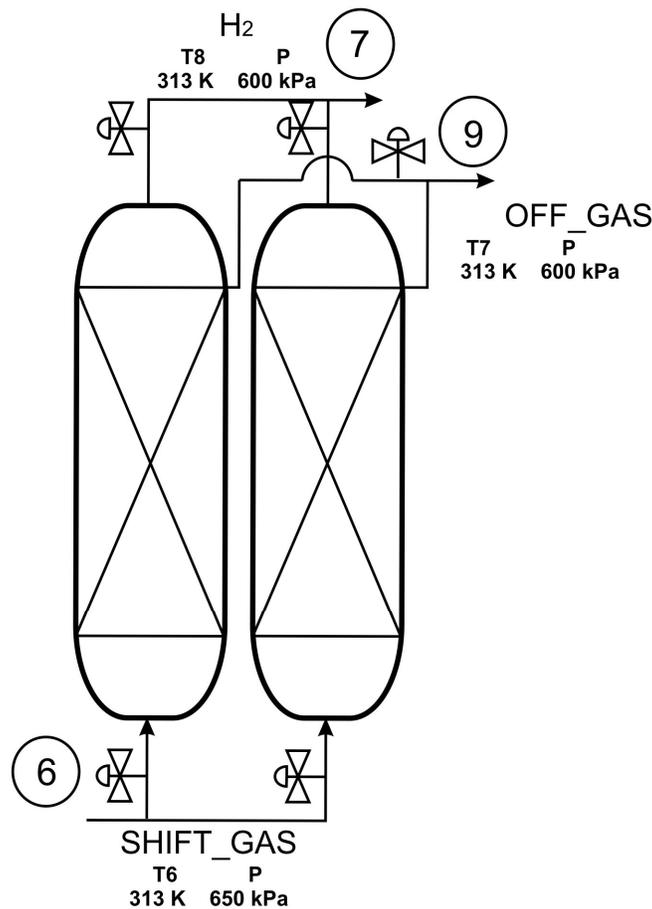


Figura 5.7 - Volume de controle do sistema PSA

$$\Psi_{PSA} = \frac{\dot{n}(\overline{ex}_{ph}(H_2))}{\dot{W}_{compPSA}} \quad (5.64)$$

A redução de pressão do hidrogênio na saída do sistema PSA até a pressão de operação da PEMFC se faz por meio de uma válvula Joule-Thomson. A Figura 5.8 ilustra esse volume de controle, o processo é adiabático à entalpia constante.

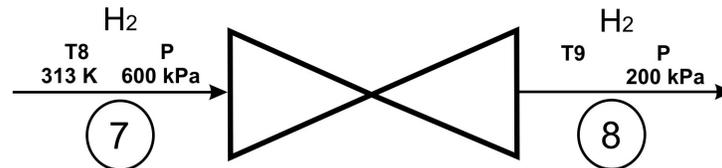


Figura 5.8 - Volume de controle da válvula Joule-Thomson

As características operacionais da PEMFC foram obtidas de Laurencelle et al. (2001) cujo *stack* foi desenvolvido pela Ballard Power System. Foi considerada uma relação de compressão igual a 2:1 para alimentação de hidrogênio e de ar atmosférico. O fator de utilização do fluxo de hidrogênio foi considerado igual a 0,86, este pode variar dependendo do tipo de *stack*, de suas condições operacionais, etc. (DOE, 2002). A Figura 5.9 ilustra o volume de controle da PEMFC.

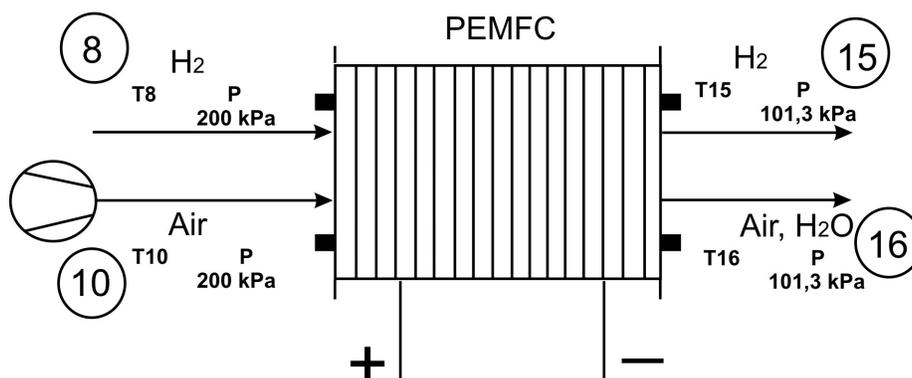


Figura 5.9 - Volume de controle da PEMFC

O cálculo do fluxo de hidrogênio necessário foi feito utilizando-se a equação proposta por DOE (2002). Para cada molécula de hidrogênio que reage na CaC dois elétrons são transferidos no anodo. Uma equivalência de  $6,022 \times 10^{23}$  elétrons tem uma carga elétrica igual a 96.487 Coulombs (constante de Faraday). Uma corrente elétrica de 1 A é definida como sendo o fluxo de

carga de 1 Coulomb (C) no tempo de 1 segundo ( $C \cdot s^{-1}$ ). O fluxo molar de hidrogênio, para gerar 1 A de corrente é:

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{(1,0A) \left( \frac{1 \cdot C \cdot s^{-1}}{1A} \right) \left( \frac{1 \cdot eq \cdot elétrons}{96.487 \cdot C} \right) \left( \frac{1 \cdot mol \cdot H_2}{2 \cdot eq \cdot elétrons} \right)}{U_F} \quad (5.65)$$

Onde:

$U_F$ : fator de utilização do combustível (0,86).

O trabalho elétrico por unidade de tempo  $\dot{W}_{FC}$  foi calculado pela equação:

$$\dot{W}_{FC} = (i \cdot A) \cdot V \quad (5.66)$$

Onde:

$i$  : densidade de corrente ( $A \cdot cm^{-2}$ )

$A$  : área ativa da CaC ( $cm^2$ )

$V$  : tensão real de uma célula (V)

O fluxo molar de oxigênio que deve ser suprido para a célula a combustível é a quantidade estequiométrica de oxigênio para a reação com hidrogênio, mais o excesso de oxigênio necessário. O fluxo total de oxigênio foi calculado considerando um fator de utilização  $U_{FO}$  de 0,25 conforme DOE (2002).

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{\left( \dot{n}_{H_2} \right) \left( \frac{1 \cdot mol \cdot O_2}{2 \cdot mol \cdot H_2} \right)}{U_{FO}} \quad (5.67)$$

A quantidade de ar suprida para a célula a combustível foi calculada considerando a fração molar de oxigênio na atmosfera padrão. O consumo de energia do compressor de ar foi calculado da mesma forma que nas equações 5.56 a 5.63.

No cálculo da eficiência exergética da PEMFC considerou-se o critério produto / insumo, onde o produto é o trabalho elétrico e os insumos são: a exergia química do hidrogênio e o trabalho de compressão do ar.

$$\Psi_{FC} = \frac{\dot{W}_{FC} - \dot{W}_{compAR}}{\dot{n}(ex_{ch}(H_2))} \quad (5.68)$$

A eficiência exergética do sistema PEMFC foi calculada conforme a equação abaixo:

$$\eta_{II} PEMFC = \frac{\dot{W}_{FC} - \dot{W}_{compAR} - \dot{W}_{compPSA}}{\dot{n}(ex_{ch}(H_2))} \quad (5.69)$$

### 5.3 Modelagem da reforma do GGAS para o sistema SOFC

A análise termodinâmica do sistema SOFC é similar ao sistema PEMFC, a diferença entre eles é que a SOFC opera a 800°C e a reforma do GGAS pode ser processada internamente; e não há necessidade de um sistema PSA. Devido à alta temperatura de operação é possível o aproveitamento da exergia dos gases de exaustão para produção de vapor em um HRSG.

A pressão de operação da SOFC foi considerada igual a 200 kPa portanto há necessidade de compressão do GGAS, a modelagem desta foi feita da mesma forma que nas equações 5.56 a 5.63. A Figura 5.10 ilustra o volume de controle da compressão do GGAS.

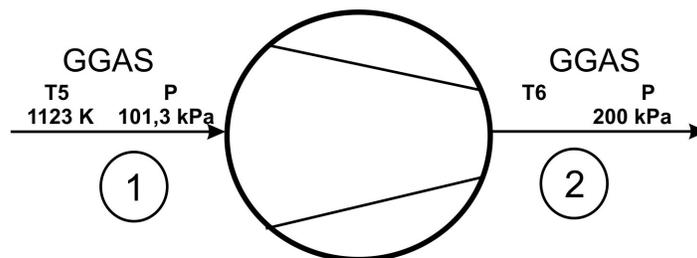


Figura 5.10 - Volume de controle da compressão do GGAS

O ar deve ser pré-aquecido antes de ser suprido para a SOFC, a temperatura de pré-aquecimento foi considerada igual a 500°C, conforme DOE (2002). A Figura 5.12 ilustra o volume de controle do trocador de calor, a alta temperatura do OFF<sub>GAS</sub> na saída da SOFC é aproveitada para aquecer o ar. A modelagem desse trocador de calor foi feita da mesma forma que nas equações 5.35 e 5.36.

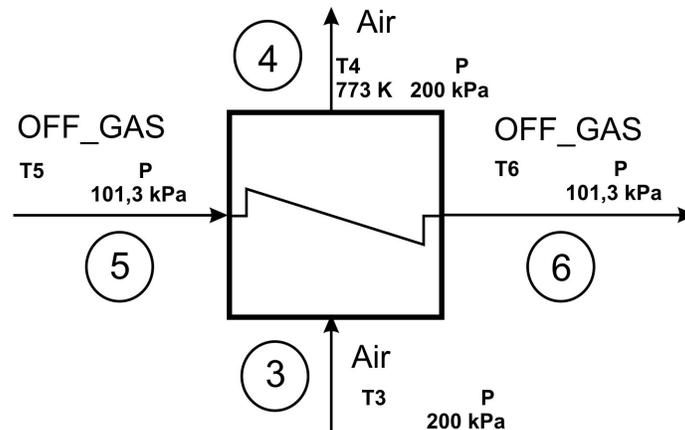


Figura 5.11 - Volume de controle do trocador de calor

As características operacionais da SOFC foram obtidas de Laurencelle et al. (2001). Foi considerada uma relação de compressão igual a 2:1 para alimentação de GGAS e de ar atmosférico. O fator de utilização do fluxo de hidrogênio e monóxido de carbono foi considerado igual a 0,86.

A Figura 5.12 ilustra o volume de controle da SOFC, a modelagem da reforma do GGAS foi feita da mesma forma que no sistema PEMFC utilizando as equações 5.1 a 5.33. O GGAS na fase gasosa úmida entra na câmara de reforma interna; a mistura gasosa resultante, o REF<sub>GAS</sub>, na fase úmida entra em contato com o ânodo onde ocorrem às reações eletroquímicas das frações molares de hidrogênio e monóxido de carbono.

A variação da energia livre de Gibbs foi calculada para a reação da mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, após a reação de reforma interna. A eficiência exergética da SOFC foi calculada considerando o critério produto / insumo. O produto é o trabalho elétrico por unidade de tempo e o insumo é a exergia química do GGAS.

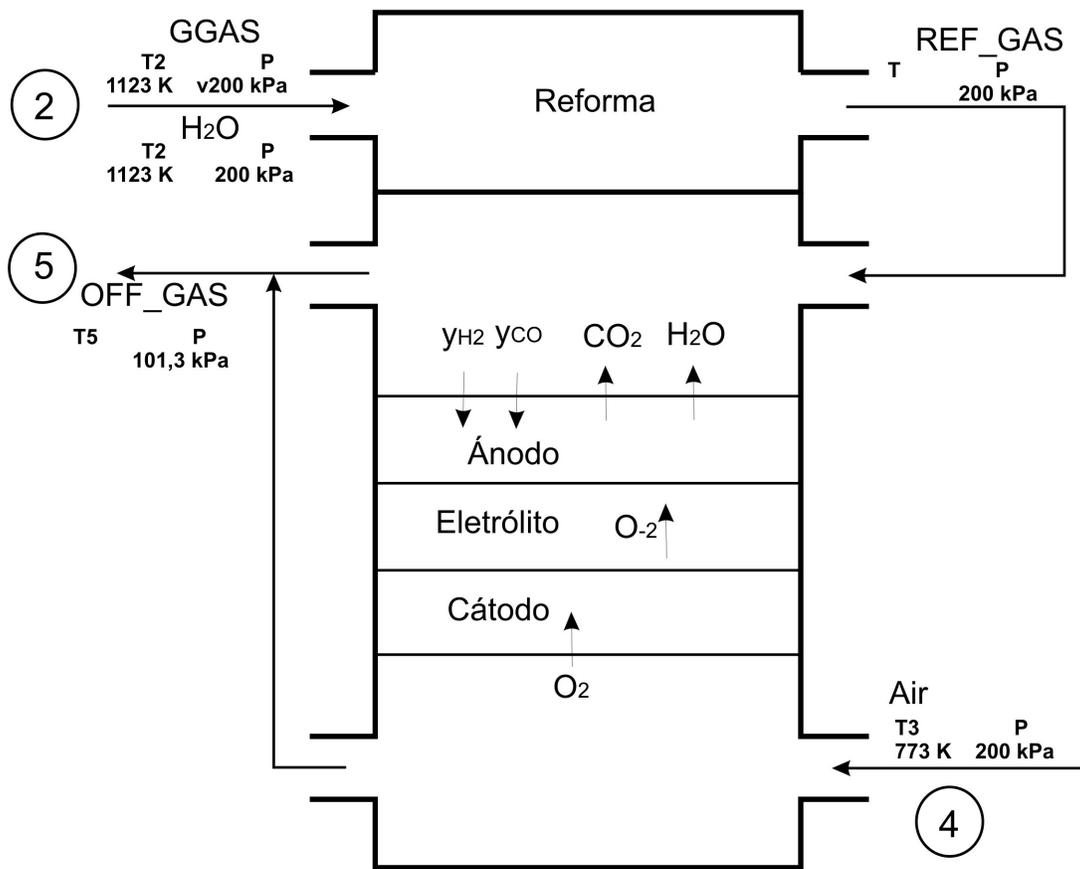


Figura 5.12 Volume de controle da célula a combustível SOFC

$$\Psi_{FC} = \frac{\dot{W}_{FC} - \dot{W}_{compGGAS}}{\dot{n}(\overline{ex}_{ch}(GGAS))} \quad (5.70)$$

A eficiência do sistema SOFC foi calculada conforme a equação abaixo:

$$\eta_{II} SOFC = \frac{\dot{W}_{FC} - \dot{W}_{compAR} - \dot{W}_{compGGAS}}{\dot{n}(\overline{ex}_{ch}(GGAS))} \quad (5.71)$$

O gás de exaustão da SOFC, após sair do trocador de calor ainda pode ser aproveitado para produção de vapor em um HRSG (*Heat Recovery Steam Generation*). A Figura 5.13 ilustra este volume de controle.

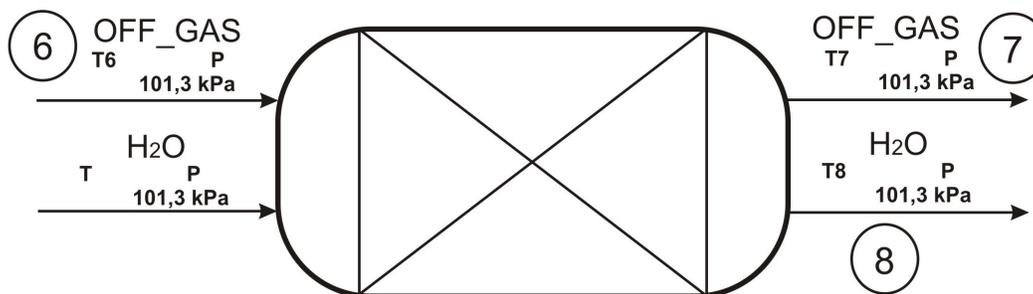


Figura 5.13 - Volume de controle do HRSG

#### 5.4 Modelagem do sistema com turbina a gás

A análise do sistema com turbina a gás foi feita considerando as máquinas disponíveis no mercado. Foram pesquisados alguns fabricantes de turbinas aeroderivativas, *heavy-duty* e micro-turbinas. As Tabelas 5.5 e 5.6 ilustram as características operacionais de turbinas *heavy-duty* e aeroderivativas; o desempenho refere-se à operação em ciclo simples com gás natural e nas condições ISO. A Tabela 5.7 ilustra o desempenho de turbinas a gás em ciclo regenerativo. A Figura 5.14 mostra a turbina Mercury 50, cujos dados são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.5 - Características operacionais de turbinas a gás em ciclo simples

Turbina	Potência [kW]	$r_p$	$T_3$ [°C]	$T_4$ [°C]	$HR$ kJ/kWh	$\eta$ [%]
ASE 8	506	-	-	491	17.000	21,2
VERICOR <sup>1</sup>						
ASE 40	3.000	-	-	603,3	13.700	26,3
VERICOR <sup>1</sup>						
ST6 <sup>2</sup>	646	7,3		595	14.926	23,5
Kawasaki	1.490,0	-	-	521	14.870	24,2
M1A-13A <sup>3</sup>						
Kawasaki	5.530,0	-	-	545	12.140	29,6
M7A-01 <sup>3</sup>						

<sup>1</sup> VERICOR POWER SYSTEMS (2006).

<sup>2</sup> PRATT-WHITNEY POWER SYSTEMS (2006).

<sup>3</sup> KAWASAKI GREEN TURBINES (2006).

Tabela 5.6 - Características de turbinas a gás em ciclo simples

Turbina	Potência [kW]	$r_p$	$T_3$ [°C]	$T_4$ [°C]	$HR$ kJ/kWh	$\eta$ [%]
Alstom GT10 <sup>4</sup>	24.630,0	14:1	-	534	10.518	34,2
Hitachi H- 25 <sup>5</sup>	27.500,0	14,7:1	-	555	10.826	33,8
GE GT LM 2500+ <sup>6</sup>	30.200,0	-	-	518	9.227,9	39,0
GE GT LM 2500 <sup>6</sup>	25.000,0	-	-	566	9.727,8	37,0
GE GT LM 500 <sup>6</sup>	4.500,0	-	-	565	11.451	31,0
GE GT LM 1600 <sup>6</sup>	15.000,0	-	-	510	9.745	37,0

4 ALSTOM POWER (2006).

5 HITACHI POWER GENERATION (2006).

6 GE AIRCRAFT ENGINES (2006).

Tabela 5.7 - Características de turbinas a gás em ciclo regenerativo

Turbina	Potência [kW]	$r_p$	$T_3$ [°C]	$T_4$ [°C]	$HR$ kJ/kWh	$\eta$ [%]
Mercury 50 <sup>7</sup>	4.600	-	-	377	9.351	38,5
ST5 <sup>8</sup>	395	-	-	350	11.009	32,7

7 SOLAR TURBINES (2006).

8 PRATT-WHITNEY POWER SYSTEMS (2006).

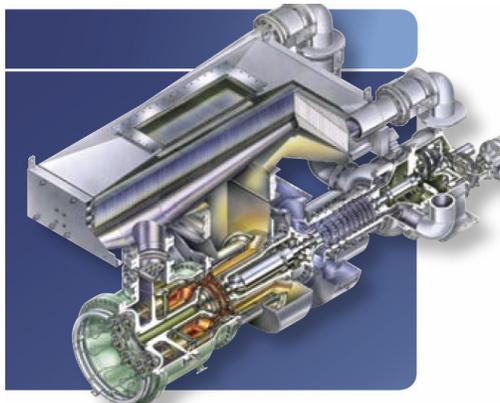


Figura 5.14 - Turbina Mercury 50. Fonte: Solar Turbines (2006)

A Figura 5.15 mostra o gráfico das eficiências das turbinas selecionadas nas Tabelas 5.5 e 5.6. Observa-se uma variação de eficiência das máquinas entre os vários fabricantes, mas há uma tendência do aumento de eficiência com a escala das máquinas.

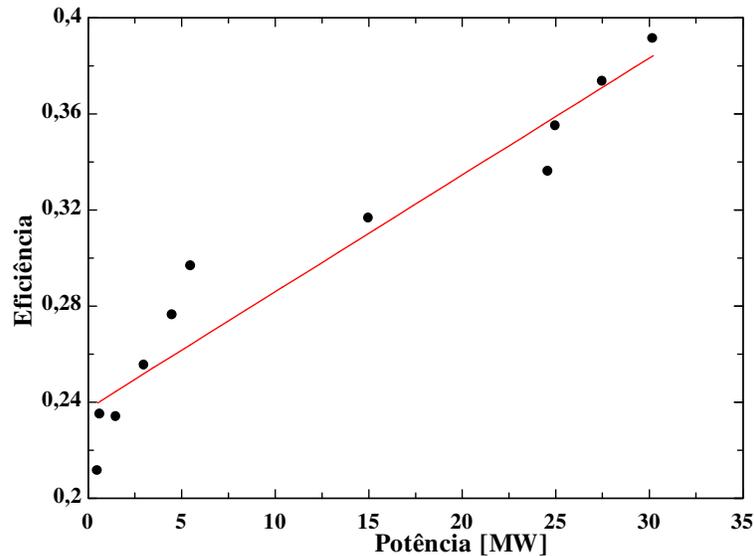


Figura 5.15 - Eficiência das turbinas a gás selecionadas

A Tabela 5.8 ilustra as características operacionais de micro-turbinas fabricadas pela empresa Capstone, essas máquinas operam em ciclo regenerativo.

Tabela 5.8 - Características de micro-turbinas a gás (ISO) gás natural

Turbina	Potência [kW]	$r_p$	$T_3$ [°C]	$T_4$ [°C]	$HR$ kJ/kWh	$\eta$ [%]
C60 <sup>1</sup>	60	4,5	-	305	12.900	28,0
C30 <sup>1</sup>	30	4,5	-	275	14.400	25,0
T100 <sup>2</sup>	100	5	-		12.000	30

1 CAPSTONE TURBINE CORPORATION (2006).

2 (KOLANOWSKI, 2004).

Fez-se a modelagem do sistema turbina / GGAS utilizando o programa computacional EES<sup>®</sup>. Fez-se isso a fim de obter o balanço de massa e energia para cada máquina, gerar as curvas

de eficiência em função da variação da escala e comparar com as curvas dos sistemas de célula a combustível.

Uma vez que a eficiência das máquinas é relacionada ao poder calorífico do gás natural e nas condições ISO, fez-se uma análise para cada máquina nessas condições com o objetivo de testar a precisão do EES<sup>®</sup> na determinação das características operacionais das turbinas. A partir das eficiências, *heat rate*, e temperatura dos gases de exaustão o modelo no EES<sup>®</sup> calculou as seguintes variáveis: eficiências isentrópicas do compressor e turbina, temperatura de entrada na turbina, e relação de pressão do compressor. Esses resultados foram comparados aos exemplos reportados por Cohen et al. (1996).

Esta modelagem serviu como referência para obter o balanço de massa e energia, bem como a eficiência do sistema turbina / GGAS. A composição do gás natural utilizada na modelagem está ilustrada na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Composição do gás natural

Espécie	% mol.mol <sup>-1</sup>
CH <sub>4</sub>	91,80
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,58
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,97
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,03
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,10
CO <sub>2</sub>	0,08
N <sub>2</sub>	1,42
Total	100,00

Fonte: COMGAS (2006)

A Tabela 5.10 ilustra as características operacionais das máquinas calculadas pelas equações reportadas por Cohen et al. (1996) e ajustam-se bem aos exemplos propostos por essa literatura. Os valores do *heat hate* ilustrados na Tabela 5.10 estão em conformidade com os valores das máquinas reais ilustrados nas Tabelas 5.5 e 5.6.

Tabela 5.10 - Desempenho das turbinas a gás

Turbina	$T_3$ [°C]	$P_2$ [kPa]	$\eta_c$	$\eta_t$	$HR$ [kJ/kWh]	$\eta$ [%]
ASE 8	827	740	0,73	0,79	16.981	21,2
ASE 40	1000	800	0,77	0,80	13.688	26,3
ST6	960	740	0,72	0,78	15.319	23,5
M1A-13A	950	800	0,72	0,81	14.876	24,2
M7A-01	1.000	1.200	0,74	0,80	12.162	29,6
GT-10	1.055	1.430	0,79	0,84	10.526	34,2
H-25	1.055	1.470	0,74	0,80	10.651	33,8
LM 2500+	1.211	1.874	0,83	0,90	9.231	39,0
LM 2500	1.211	1.874	0,83	0,87	9.730	37,0
LM 500	1.050	1.200	0,79	0,82	11.613	31,0
LM 1600	1.150	1.500	0,79	0,89	9.730	37,0

A eficiência do sistema com turbina a gás foi calculada em à exergia química do GGAS. Para o caso da turbina operando com o GGAS produzido a partir de sistema de gaseificação atmosférica, o principal consumo de energia da planta é a compressão do GGAS até a pressão de operação da câmara de combustão. Uma vez que o GGAS é uma mistura de gases então o trabalho consumido foi calculado da mesma forma que nas equações 5.35 e 5.36.

O trabalho útil produzido pelo sistema com turbina a gás foi calculado pelas equações:

$$\dot{W}_{GT} = \dot{W}_{TURB} - \left( \dot{W}_{COMP} + \dot{W}_{COMP1} \right) \quad (5.72)$$

$$\dot{W}_{TURB} = w_{34} \left( \dot{m}_{comb} + \dot{m}_{ar} \right) \quad (5.73)$$

$$\dot{W}_{COMP} = w_{comp} \left( \dot{m}_{ar} \right) \quad (5.74)$$

$$\dot{W}_{COMP1} = w_{comp1} \left( \dot{m}_{comb} \right) \quad (5.75)$$

Onde:

$W_{GT}$  : potência útil produzida pelo sistema com turbina a gás (kW);

$W_{COMP}$  ,  $W_{COMP1}$  : respectivamente potência consumida pelo compressor da turbina e pelo compressor do GGAS (kW);

$m_{comb}$  e  $m_{ar}$  : respectivamente os fluxos mássicos de combustível e de ar ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

A eficiência exergetica do sistema em relação à exergia química do GGAS é representada pela equação:

$$\eta_{IGT} = \frac{W_{GT}}{ex_{ch} \cdot m_{comb}} \quad (5.76)$$

Onde:

$ex_{ch}$ : exergia química específica do GGAS ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

Dois possibilidades foram consideradas para o sistema de turbina a gás. A primeira refere-se ao processo de gaseificação à pressão atmosférica e a segunda refere-se ao processo de gaseificação a alta pressão. Na análise da primeira configuração foram inseridas as micro-turbinas C30, C60 e T100, bem como a pequena turbina ST5; todas essas máquinas operam em ciclo regenerativo. A análise foi feita para o GGAS7 que é produzido por gaseificador tipo *Downdraft* (concorrente). Também foi inserida nesta análise a turbina MERCURY50 que opera em ciclo regenerativo de potência igual a 4.600 kW, que foi a única máquina com regeneração encontrada com potência superior à ST5. Foi obtida uma curva de eficiência para o ciclo regenerativo entre 30 kW a 5.000 kW. Essa curva também foi obtida para o GGAS2. Considerando ainda a primeira configuração foi feita a análise e levantamento da curva de eficiência para as turbinas que operam em ciclo simples desde a potência de 500 kW até 30.000 kW; considerando o GGAS1 e GGAS2. Para a segunda configuração, gaseificação a alta pressão, foi obtida a curva de eficiência do ciclo STIG. As turbinas incluídas nessa análise foram a LM500, LM1600, LM2500 e LM2500+. A curva de eficiência foi obtida para o GGAS9 que é produzido a partir do processo de gaseificação à pressão de 3 MPa.

## Capítulo 6

### Resultados e discussões

#### 6.1 Verificação da modelagem

A Tabela 6.1 ilustra os valores calculados de exergia química padrão a partir da modelagem computacional considerando-se a atmosfera padrão proposta por Szargut et al. (1988), bem como mostra os valores de exergia química padrão segundo essa mesma referência.

Tabela 6.1 - Exergias químicas padrão molar de substâncias puras

Exergia química padrão [kJ.kmol <sup>-1</sup> ]	Espécie	Exergia química padrão Szargut et al (1988) [kJ.kmol <sup>-1</sup> ]	Variação percentual [%]
236.081,0	H <sub>2</sub>	236.100,0	-8.10 <sup>-3</sup>
833.657,0	CH <sub>4</sub>	831.650,0	+2,4.10 <sup>-1</sup>
275.134,0	CO	275.100,0	+1,23.10 <sup>-2</sup>
19.867,0	CO <sub>2</sub>	19.870,0	-1,5.10 <sup>-2</sup>
9.494,0	H <sub>2</sub> O	9.490,0	+4,2.10 <sup>-2</sup>
720,10	N <sub>2</sub>	720,0	+1,38.10 <sup>-2</sup>
3.974,0	O <sub>2</sub>	3.970,0	+1.10 <sup>-1</sup>

Observa-se na Tabela 6.1 que os valores de exergia química padrão calculados através da modelagem estão em conformidade com os valores reportados por Szargut et al (1988). A reforma a vapor de gás metano puro, para uma relação vapor / carbono igual a 2, também foi simulada a fim de verificar a validade do modelo. A Figura 6.1 ilustra o número de mols das

espécies no equilíbrio químico da reforma do metano, em função da temperatura. Este resultado foi comparado às simulações feitas por Leal (2003) e Matelli & Bazzo (2005). A comparação indicou que os fluxos molares de equilíbrio da modelagem detse trabalho se ajustam peffeitamente aos daquelas simulações.

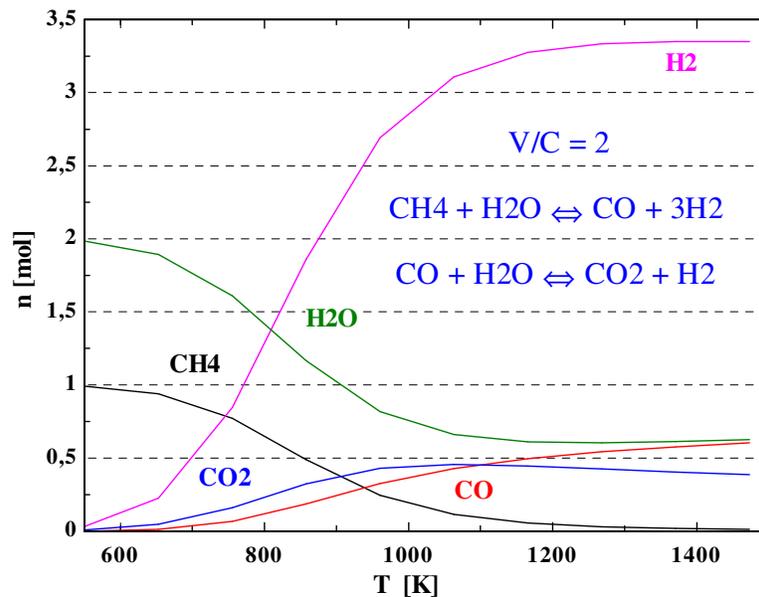


Figura 6.1 - Pressuposição termodinâmica da composição de equilíbrio da reforma a vapor de metano em função da temperatura

## 6.2 Modelagem do sistema PEMFC

As Figuras 6.2 e 6.3 ilustram respectivamente as curvas de polarização e de densidade de potência da célula PEMFC, essas curvas foram obtidas a partir da modelagem utilizando as equações da termodinâmica da CaC e dos parâmetros operacionais ilustrados na Tabela 2.5 do capítulo 2.

A tensão em cada célula do *stack* em condições de operação real varia de 0,6 V a 0,8 V. Considerando a curva de polarização acima uma tensão de 0,74 V corresponde a uma densidade de corrente de  $450 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , essas características operacionais resultaram em uma eficiência de primeira lei do *stack* igual a 51%. Essa é a condição nominal da PEMFC que foi considerada para o cálculo da produção de eletricidade do sistema.

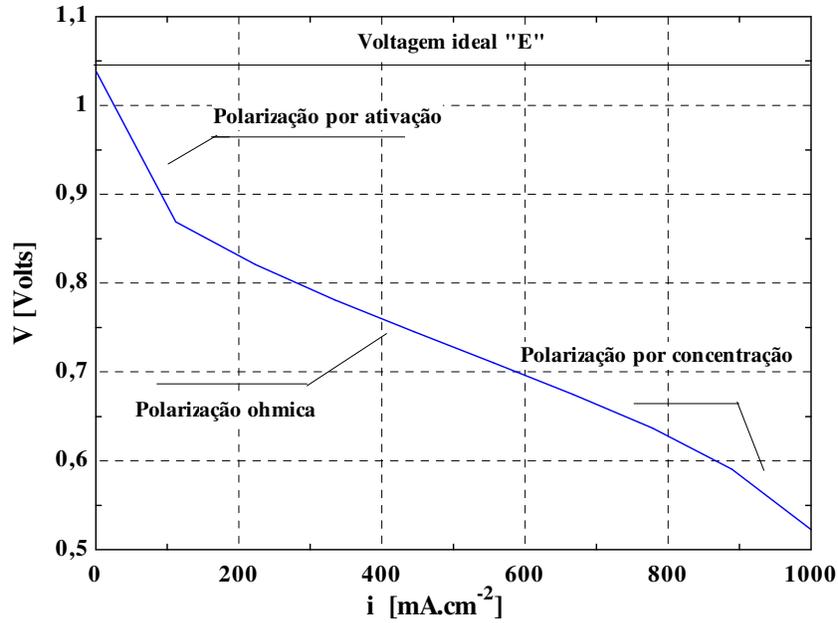


Figura 6.2 - Curva de polarização da célula PEMFC

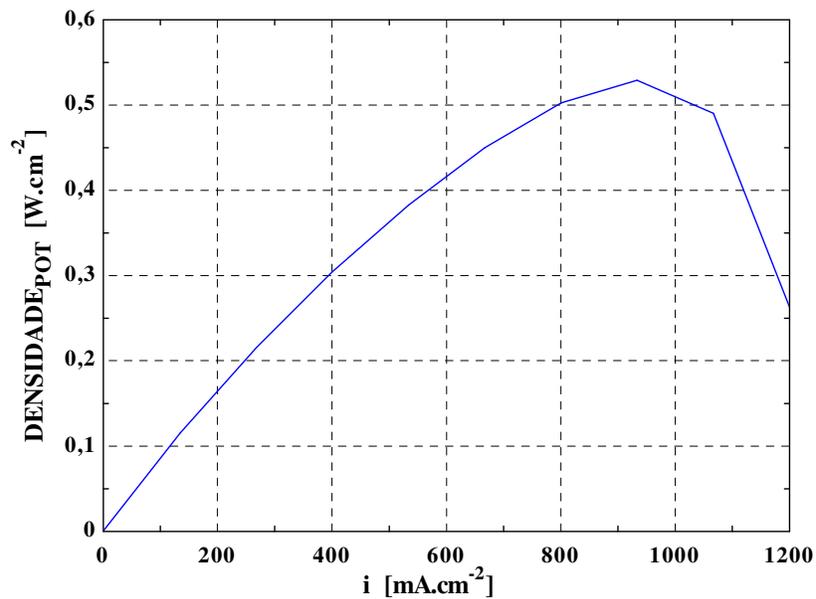


Figura 6.3 - Densidade de potência da PEMFC em função da densidade de corrente

A tensão do *stack* é o somatório das tensões em células individuais sendo estas interligadas em série, e quanto maior a área ativa do *stack* maior será a capacidade de produção de potência da célula a combustível. A CaC é uma tecnologia modular, logo se pode construir *stacks* com

dezenas de watts a centenas de kW, em que a eficiência elétrica não varia significativamente; ao contrário das máquinas térmicas em que a eficiência aumenta com a escala da máquina.

No caso da PEMFC o maior *stack* já desenvolvido pela Ballard Power Systems tem uma Potência de 250 kW. Para se obter sistemas com PEMFC produzindo potência maior do que essa seria necessária à interligação de *stacks*.

A reforma do GGAS1, cuja vazão volumétrica no sistema de gaseificação é de  $0,347 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , teria capacidade para produção de hidrogênio suficiente para abastecer duas células de 250 kW. Para esta capacidade a Tabela 6.2 ilustra o desempenho energético do sistema PEMFC / GGAS1.

Tabela 6.2 - Desempenho energético do sistema PEMFC / GGAS1

<b>Equipamento</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>
Energia do combustível (GGAS1)	Potência <sup>1</sup> [kW]	1.368,0
Células de combustível	Potência elétrica [kW]	549,8
Sistema	Eficiência de primeira lei [%]	40,2

<sup>1</sup> Potência baseada no poder calorífico inferior

A Tabela 6.3 mostra as propriedades termodinâmicas: temperatura, entalpia e entropia, os resultados dessa Tabela são referentes aos volumes de controle ilustrados na sessão 5.2 do capítulo 5. A numeração da primeira coluna é a mesma daquela que representa os fluxos através dos volumes de controle.

A entalpia e a entropia foram calculadas conforme as equações apresentadas no capítulo 4 em que a temperatura de referência foi estabelecida em 25°C. Para este valor de temperatura a entalpia é zero conforme consta na Tabela 6.3. Nesta constam os valores de entalpia e entropia para as temperaturas de operação dos respectivos volumes de controle. Utilizando-se desses e dos valores de referência das propriedades e considerando a definição de exergia descrita no capítulo 4 foram calculados os valores de exergia específica física que estão ilustrados na Tabela 6.4.

Da mesma forma foram calculados os valores de exergia específica química que estão ilustrados na Tabela 6.4. O cálculo foi feito conforme a composição dos fluxos de gases ideais através dos volumes de controle, e considerando a composição da atmosfera padrão da Tabela 4.2 do capítulo 4. Na última coluna da Tabela 6.4 consta o valor da taxa de transferência de exergia total.

Tabela 6.3 - Propriedades termodinâmicas no sistema PEMFC / GGAS1

Ponto	Vazão mássica [kg.s <sup>-1</sup> ]	Temperatura [°C]	Entalpia [kJ.kg <sup>-1</sup> ]	Entropia [kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
1 (gás)	0,392	850	1.046,0	8,881
1 (água)	0,0526	850	1.732,0	13,18
2	0,445	622	820,4	9,413
3	0,445	250	293,4	8,52
4	0,445	200	229,5	8,333
5	0,432	25	0,0	7,677
6	0,432	230,2	269,3	7,735
6'	0,432	40	19,0	7,112
7	0,00888	40	213,7	58,13
8	0,00888	-	213,7	62,92
9	0,423	25	0	6,361
10	1,215	82,6	356,4	5,695
11	0,074	25	104,8	0,364
12	0,074	250	2.973,0	8,025
13	0,0222	25	104,8	0,364
14	0,0222	200	2.769,0	7,826
15	0,00133	25	0	57,43
16	1,222	25	0	-

Tabela 6.4 - Exergias no sistema PEMFC / GGAS1

Ponto	Temperatura [°C]	$ex_{fh}$ [kJ.kg <sup>-1</sup> ]	$ex_{ch}$ [kJ.kg <sup>-1</sup> ]	$\dot{E}_x$ [kW]
1(gás)	850	557,3	3.497,0	1.589,28
1(água)	850	924,1	50,26	52,2
2	622	376,5	3.112,0	1.563,0
3	250	137,4	3.112,0	1.446,0
4	200	49,32	3.068,0	1.397,0
5	25	0,0	3.101,0	1.375,0
6	230,2	252,2	3.101,0	1.487,0
6'	40	187,6	3.101,0	1.459,0
7	40	2.192,0	117.113,0	1.072,0
8	-	765,2	117.113,0	1.059,17
9	25	0,0	764,0	323,2
10	82,6	57,8	54,17	137,7
11	25	0,0	50,26	3,72
12	250	585,2	50,26	47,0
13	25	0,0	50,26	1,1
14	200	545,5	50,26	13,12
15	25	0,0	117.113,0	147,4
16	25	0,0	42,47	51,9

O desempenho exergético do sistema PEMFC / GGAS 1 pode ser visualizado através das Tabelas 6.5 e 6.6. Na primeira deve-se observar que as exergias insumo são: a exergia química do GGAS, as potências mecânicas do compressor do sistema PSA e do compressor de ar da célula a combustível. A exergia produto do sistema é a potência elétrica produzida pela célula a combustível. Na segunda observam-se as irreversibilidades internas (exergia destruída) e a eficiência exergética pelo critério produto / insumo de cada equipamento do sistema PEMFC / GGAS1.

Tabela 6.5 - Desempenho exerético do sistema PEMFC / GGAS1

Equipamento	Parâmetros	Valor
Gaseificador	Exergia de fluxo [kW]	1.371,0
Compressor da PSA	Exergia de fluxo [kW]	119,8
Compressor de ar	Exergia de fluxo [kW]	71,1
Célula a combustível	Exergia de fluxo [kW]	549,8
Sistema	Eficiência de segunda lei [%]	26,17

Tabela 6.6 – Irreversibilidades internas e eficiência exerética

Componente	$\dot{I}$	$\Psi$
	[kW]	[%]
Reator de reforma	78,0	84,9
Trocador de calor 1	73,8	37,0
Reator de <i>shift</i>	49,24	95,0
Trocador de calor 2	9,75	54,2
Compressor GGAS	36,36	69,6
PSA	63,78	23,6
Válvula Joule-Thomson	12,8	-
Célula a combustível	448,1	45,2
Sistema	771,83	26,17

A Figura 6.4 mostra a contribuição da irreversibilidade interna de cada equipamento em relação à irreversibilidade total do sistema. Nota-se que a maior contribuição na destruição da exergia ocorre na PEMFC. O processo de transferência de trabalho elétrico na CaC está associado ao gradiente de potencial químico e a geração de irreversibilidade é proporcional a esse gradiente. A temperatura dos gases de exaustão da PEMFC é muito próxima da temperatura ambiente, de forma que o calor produzido pela PEMFC é de baixa disponibilidade.

As irreversibilidades do sistema também podem ser visualizadas através do diagrama de Grassman da Figura 6.5, no qual são mostradas as exergias de fluxo totais através dos volumes de controle.

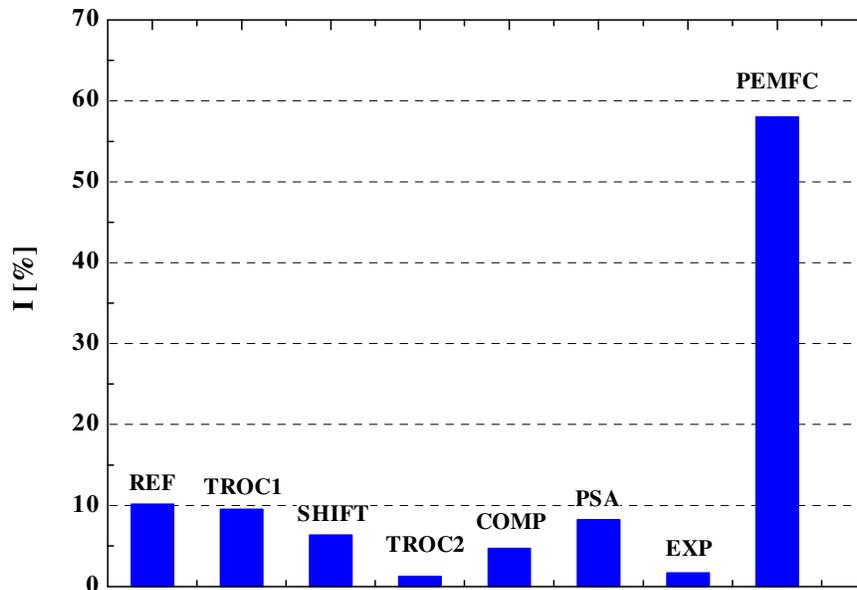


Figura 6.4 - Irreversibilidade percentual em cada equipamento

No diagrama de Grassman os volumes de controle estão representados por um retângulo sombreado, sendo possível observar as conversões termoquímicas, das misturas gasosas, representadas pelos balanços de exergia. A exergia de fluxo do hidrogênio na saída do sistema PSA representa o valor de 65,3% em relação a exergia de fluxo do GGAS na fase úmida na entrada do reator de reforma; sendo que uma fração da exergia química do hidrogênio é convertida em trabalho elétrico pela PEMFC cuja eficiência em relação à exergia química do hidrogênio foi calculada em 52%. Também se observa exergias de fluxo lançadas no entorno, se estas não forem aproveitadas pelo próprio sistema então se tornam fontes de irreversibilidades externas. As duas principais fontes de irreversibilidades externas correspondem: o sistema PSA e a PEMFC, a primeira descarta a mistura gasosa de exaustão,  $OFF_{GAS}$ . A maior parte da exergia química deste gás é referente à fração molar do hidrogênio utilizado para purga no leito da PSA. O rejeito dos gases combustíveis para o ambiente é um desperdício de exergia, e ambientalmente não é correto, pois o CO que é tóxico também está presente na composição do  $OFF_{GAS}$ . As Tabelas 6.7 e 6.8 ilustram respectivamente as composições das misturas gasosas à montante e à jusante da PSA ( $OFF_{GAS}$ ), resultantes da simulação da reforma e purificação do GGAS1 ao GGAS8. A exergia química do  $OFF_{GAS}$  poderia ser utilizada para combustão e produção de vapor, este poderia ser aproveitado nos processos da própria planta piloto.

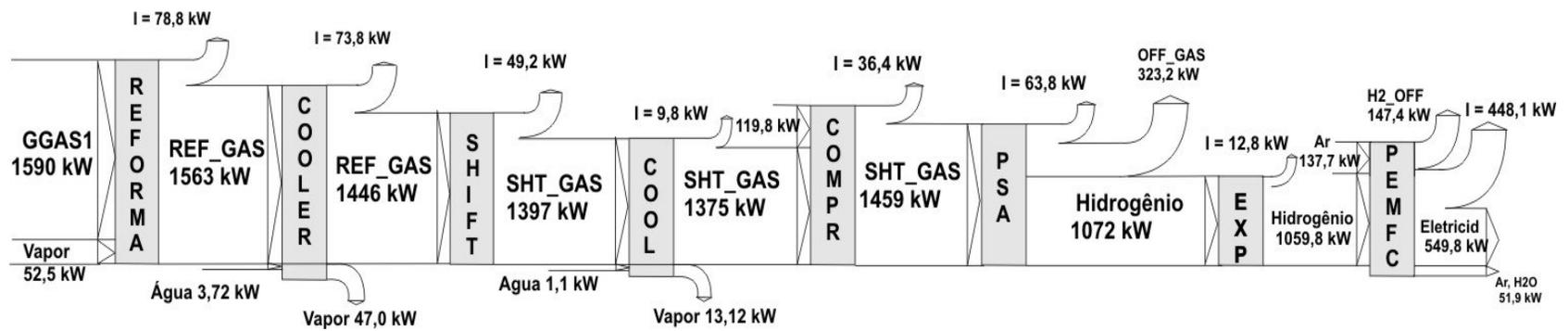


Figura 6.5 - Diagrama de Grassman do sistema PEMFC / GGAS1

Tabela 6.7 - Composições e exergias química do SHIFT<sub>GAS</sub>

SHIFT <sub>GAS</sub>	y <sub>H<sub>2</sub></sub> mol.mol <sup>-1</sup>	y <sub>CO</sub> mol.mol <sup>-1</sup>	y <sub>CO<sub>2</sub></sub> mol.mol <sup>-1</sup>	y <sub>N<sub>2</sub></sub> mol.mol <sup>-1</sup>	y <sub>CH<sub>4</sub></sub> mol.mol <sup>-1</sup>	y <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> mol.mol <sup>-1</sup>	ex <sub>ch</sub> kJ.kg <sup>-1</sup>
1	0,290	0,0074	0,256	0,4650	0,0029	0,0004	3.101
2	0,627	0,0136	0,342	0,0077	0,0072	0,0019	9.675
3	0,417	0,0130	0,259	0,3075	0,0021	0,0004	5.025
4	0,634	0,0142	0,338	0,0044	0,0064	0,0022	9.879
5	0,599	0,0093	0,365	0,0177	0,0062	0,0022	8.665
6	0,408	0,0081	0,293	0,2838	0,0045	0,0019	4.913
7	0,363	0,0120	0,283	0,340	0,0025	-	4.072
8	0,315	0,0083	0,235	0,4378	0,0037	-	3.477

Tabela 6.8 - Composições e exergias química do OFF<sub>GAS</sub>

OFF <sub>GAS</sub>	y <sub>H<sub>2</sub></sub> mol.mol <sup>-1</sup>	y <sub>CO</sub> mol.mol <sup>-1</sup>	y <sub>CO<sub>2</sub></sub> mol.mol <sup>-1</sup>	y <sub>N<sub>2</sub></sub> mol.mol <sup>-1</sup>	y <sub>CH<sub>4</sub></sub> mol.mol <sup>-1</sup>	y <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> mol.mol <sup>-1</sup>	ex <sub>ch</sub> kJ.kg <sup>-1</sup>
1	0,0578	0,0098	0,340	0,587	0,0038	0,0005	787,2
2	0,2017	0,0291	0,733	0,016	0,0153	0,0041	2.524,0
3	0,0970	0,0202	0,402	0,476	0,0033	0,0007	1.187,0
4	0,2063	0,0309	0,735	0,009	0,0138	0,0047	2.563,0
5	0,1835	0,0190	0,744	0,0362	0,0127	0,0045	2.231,0
6	0,0939	0,0124	0,449	0,4348	0,0069	0,0029	1.284,0
7	0,0786	0,0174	0,409	0,4914	0,0036	-	995,4
8	0,0645	0,0114	0,321	0,5977	0,0051	-	861,1

A segunda fonte de irreversibilidade externa é o descarte do hidrogênio não reagido na PEMFC, o qual como se pode deduzir, a partir do diagrama de Grassman, é um combustível de alto custo exergético. Então em uma planta piloto esse insumo químico deve ser destinado para enriquecer a mistura do OFF<sub>GAS</sub>, por exemplo.

As fontes de irreversibilidades externas aumentariam se o reator de reforma fosse retirado do sistema, assim as exergias químicas do CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> seriam simplesmente lançadas no entorno

pelo sistema de purificação. Portanto a existência do reator de reforma do GGAS é essencial para o máximo aproveitamento da exergia desse combustível.

Entretanto, para a construção de um protótipo deve ser estudada a viabilidade do dimensionamento de um reator de reforma para um GGAS cuja composição apresente baixa fração molar de metano, como é o caso do GGAS1. O estudo da cinética de reação deve ser aprofundado, bem como a vantagem econômica da obtenção de exergia química de hidrogênio a partir da reforma da fração de metano no GGAS.

Havendo um reator de reforma para a conversão dos hidrocarbonetos em hidrogênio é necessário que o GGAS esteja à alta temperatura. Nas Figuras 6.6 e 6.7 estão ilustrados os gráficos que representam as frações molares da composição de equilíbrio referente à simulação da reforma do GGAS1 e GGAS2, respectivamente, a partir das equações escritas no capítulo 5. Percebe-se o maior potencial para produção de hidrogênio a partir da reforma do GGAS2, uma vez que este apresenta maiores frações molares de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$  do que o GGAS1. A temperatura em que ocorre a máxima produção de hidrogênio depende das quantidades de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e gases inertes como o  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ . A ocorrência da reação de reforma do  $\text{CH}_4$  é favorável em alta temperatura (entre 1073 a 1173K), enquanto que a ocorrência da reação de reforma do  $\text{CO}$  é favorável em baixa temperatura (entre 523 a 673K).

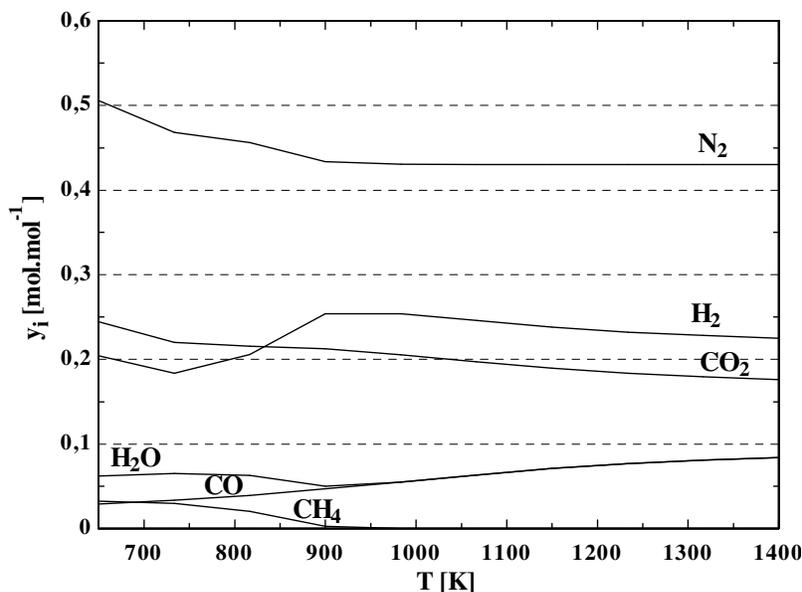


Figura 6.6 - Composição de equilíbrio do gás de reforma em função da temperatura (GGAS1)

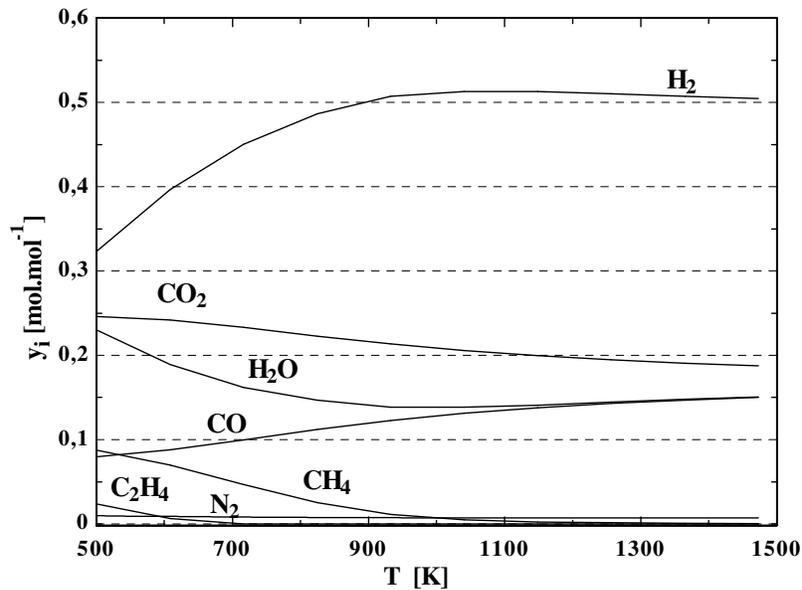


Figura 6.7 - Composição de equilíbrio do gás de reforma em função da temperatura (GGAS2)

A temperatura de 1123 K do GGAS na saída do reator de gaseificação é suficiente para garantir a ocorrência das reações termoquímicas de reforma. Como também se observa é necessário um reator de *shift* para conversão da fração molar do monóxido de carbono no gás de reforma.

As Figuras 6.6 e 6.7 indicam que o GGAS2 seria um melhor combustível para o sistema com célula a combustível devido à maior fração molar de hidrogênio. Mas o reator de gaseificação que produz o GGAS2 é do tipo leito fluidizado com vapor, então para o funcionamento de uma planta piloto deverá haver a produção de vapor para esse reator.

Além disso, o GGAS deve estar na fase gasosa úmida para a conversão de metano, etileno e monóxido de carbono. A fração molar de água varia conforme a composição da mistura gasosa, na simulação da reforma do GGAS essas frações foram calculadas, portanto a produção de vapor não foi considerada nos cálculos. A Tabela 6.9 mostra as frações molares de água necessárias conforme a composição do GGAS.

A fim de que a exergia física e a umidade do GGAS a alta temperatura (850 °C) possa ser utilizada nas reações de reforma, a pré-limpeza deve ser a quente. A desvantagem é que na

prática poderá haver uma desativação do catalisador do reator de reforma dependendo da concentração de alcatrão no GGAS.

Tabela 6.9 - Fração molar de água necessária para reforma do GGAS

GGAS1	GGAS2	GGAS3	GGAS4	GGAS5	GGAS6	GGAS7	GGAS8
$y_{H_2O}$							
mol.mol <sup>-1</sup>							
0,17	0,43	0,20	0,42	0,35	0,27	0,22	0,20

O desenvolvimento da tecnologia da pré-limpeza a quente é fundamental para que a operação do sistema tenha a máxima eficiência. Atualmente a pré-limpeza a quente está em desenvolvimento com os filtros cerâmicos e reatores para conversão catalítica de alcatrão.

A pré-limpeza a frio é desfavorável no balanço de exergia, embora atualmente com ela se obtenha um melhor controle de alcatrão. Se esta tecnologia for utilizada em uma planta piloto PEMFC / GGAS então a mistura gasosa deve ser resfriada até a temperatura ambiente em lavadores de gases. Dessa forma a exergia física, da mistura gasosa na fase úmida, é totalmente descartada, portanto a mistura gasosa deve ser reaquecida até a temperatura do reator de reforma; além disso, todo o vapor de água para a reforma deve ser produzido com energia térmica suplementar.

A importância do reator de reforma pode ser entendida observando as Figuras 6.8 e 6.9, as quais ilustram, respectivamente, a eficiência e o *heat rate* do sistema PEMFC / GGAS1 em função da variação da efetividade do reator de reforma.

Quando a efetividade do reator é igual a zero significa que as frações molares de CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> passam diretamente pelo sistema sem que haja reação. Dessa forma ocorre apenas a conversão da fração molar do monóxido de carbono no GGAS, no reator de *shift*. Nesta situação a eficiência exergética do sistema fica comprometida, pois haveria descarte das exergias do metano e etileno para o ambiente. Embora para o caso em que o GGAS apresente uma fração

molar de metano muito baixa a existência do reator de reforma não se justifica, e o uso de apenas um reator de *shift* no sistema não significa queda de eficiência exérgica.

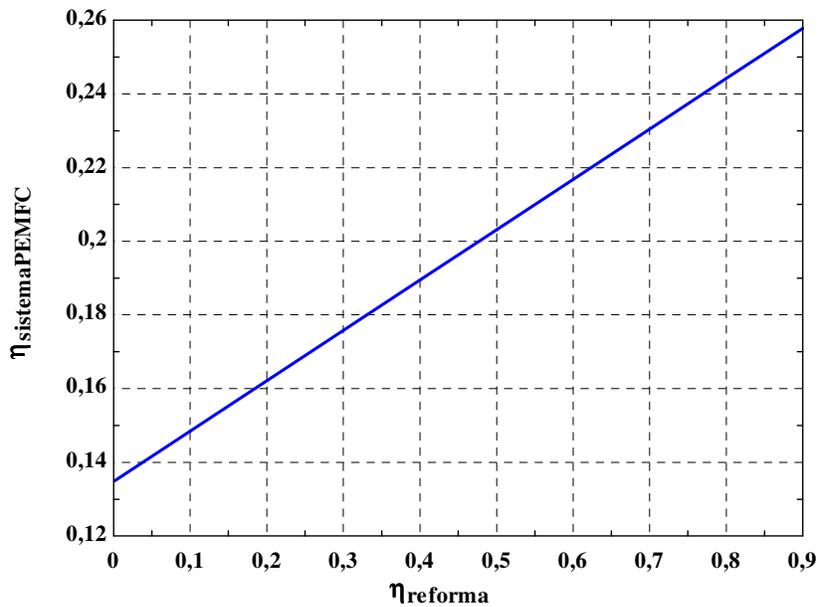


Figura 6.8 - Eficiência exérgica do sistema PEMFC / GGAS1 em função da efetividade do reformador

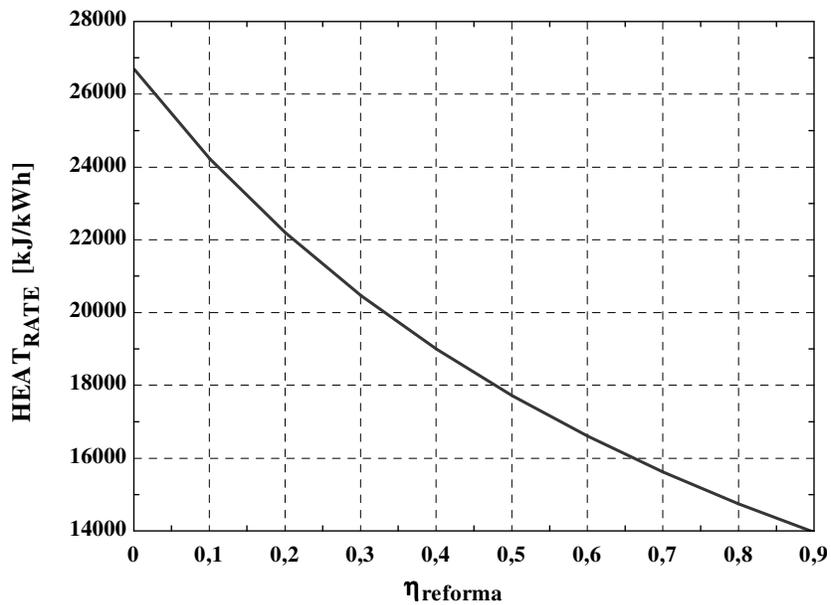


Figura 6.9 - Heat Rate do sistema PEMFC / GGAS1 em função da efetividade do reformador

A Figura 6.10 ilustra a variação de temperatura do gás na saída do reator de reforma ( $T_2 - \text{REF}_{\text{GAS}}$ ) em função da efetividade do reator. Se a efetividade for igual a zero a temperatura é igual na entrada e na saída, ou seja, sem a ocorrência de reação de reforma; por outro lado quanto maior a efetividade tanto menor a temperatura na saída devido à reação endotérmica do metano com vapor de água. Essa temperatura na saída depende da composição do GGAS, principalmente das frações molares de metano, monóxido de carbono e hidrocarbonetos.

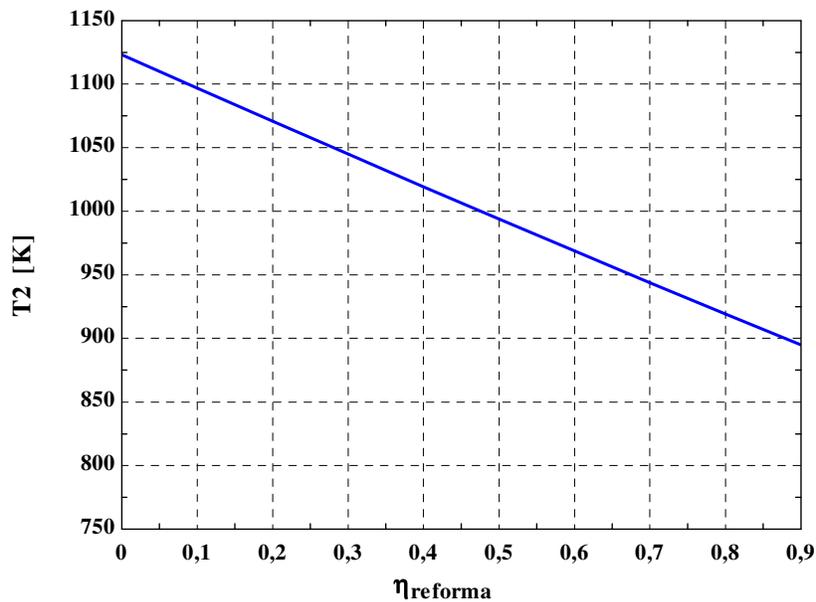


Figura 6.10 - Variação da temperatura do gás na saída do reformador em função da efetividade do reformador (GGAS1)

Se a efetividade do reformador decresce então a fração molar de hidrogênio na mistura gasosa à montante da PSA também decresce, pois não ocorre o processo de reforma das frações molares de metano e etileno. A eficiência exergética produto / insumo da PSA é diretamente proporcional à quantidade de hidrogênio na mistura gasosa ( $\text{SHIFT}_{\text{GAS}}$ ) conforme está ilustrado no gráfico da Figura 6.11.

Uma vez que a energia de ativação requerida para a separação das espécies gasosas no sistema PSA é provida pela compressão da mistura gasosa, logo a composição desta influencia no trabalho consumido no compressor e, portanto na irreversibilidade gerada no processo. A Figura 6.12 mostra que a irreversibilidade gerada pela compressão do  $\text{SHIFT}_{\text{GAS}}$  é inversamente

proporcional à efetividade do reformador e, portanto também à fração molar de hidrogênio na mistura gasosa.

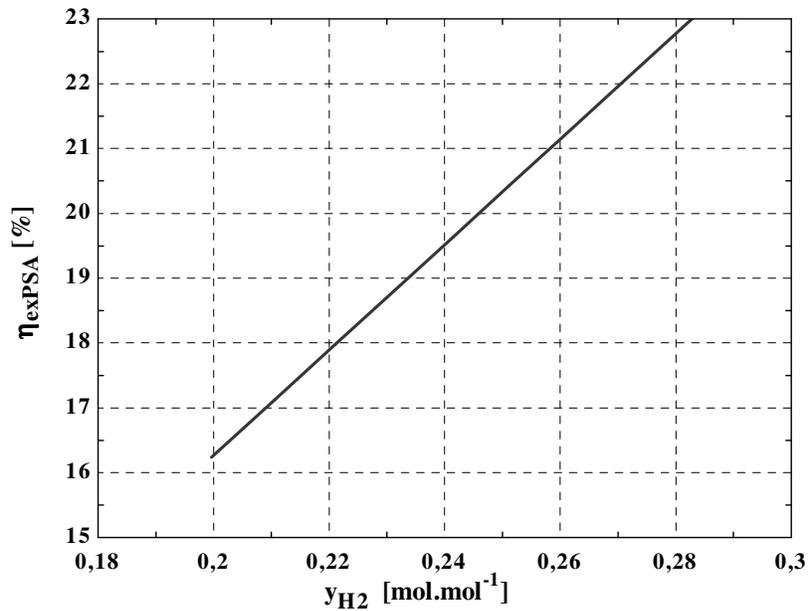


Figura 6.11 - Eficiência exérgica da PSA em função da fração molar de hidrogênio (GGAS1)

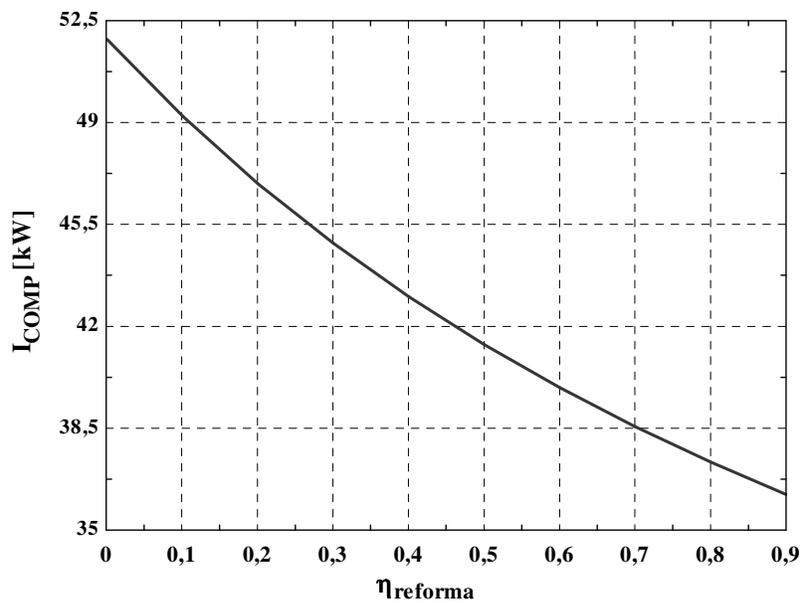


Figura 6.12 - Irreversibilidade da compressão do SHIFT<sub>GAS</sub> em função da efetividade de reforma (GGAS 1)

A influência da efetividade dos outros equipamentos do sistema também deve ser analisada. Para visualizar a variação da eficiência exérgica do sistema devido a cada equipamento foi feita

uma análise de sensibilidade, variando-se os parâmetros em 10% para mais e para menos. Os parâmetros estudados foram: fator de recuperação de hidrogênio na PSA ( $\eta_{PSA}$ ), efetividade do reformador ( $\eta_{reforma}$ ), efetividade do reator de *shift* ( $\eta_{shift}$ ) e a pressão do ciclo da PSA ( $P_{PSA}$ ). A Figura 6.13 ilustra a análise de sensibilidade, onde a ordenada representa a eficiência exergética do sistema e a abscissa representa a variação dos parâmetros citados.

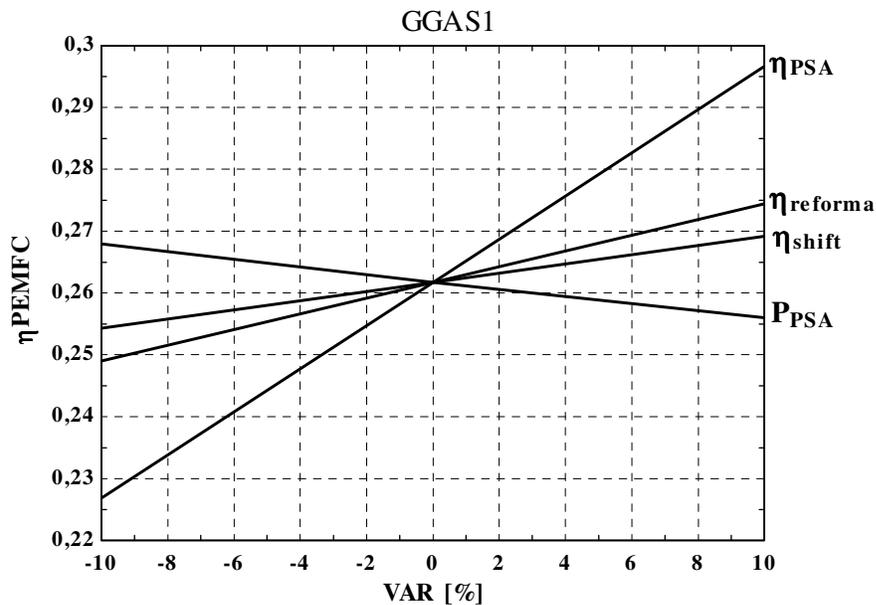


Figura 6.13 - Análise de sensibilidade do sistema PEMFC / GGAS1

Observa-se que o fator de recuperação de hidrogênio na PSA é o parâmetro que mais influencia na eficiência. Esse fator de recuperação está relacionado à maior ou menor quantidade de hidrogênio utilizado como gás de arraste para a purga do leito da PSA. A Figura 6.14 ilustra a análise de sensibilidade para os outros tipos de GGAS.

A composição do GGAS influencia em todo o balanço de exergia. No gráfico da Figura 6.15 se pode observar a variação das eficiências de primeira lei e de segunda lei, do sistema de produção de eletricidade, em função da fração molar de hidrogênio no  $SHIFT_{GAS}$ . A eficiência de primeira lei não é um parâmetro adequado para mensurar o desempenho do sistema uma vez que o poder calorífico inferior do GGAS não representa a qualidade da mistura gasosa para a produção de hidrogênio. A eficiência de segunda lei, por outro lado, indica a qualidade do GGAS

no sentido de que o desempenho do sistema é melhor quanto menor for o fluxo gasoso para produzir uma determinada quantidade de hidrogênio.

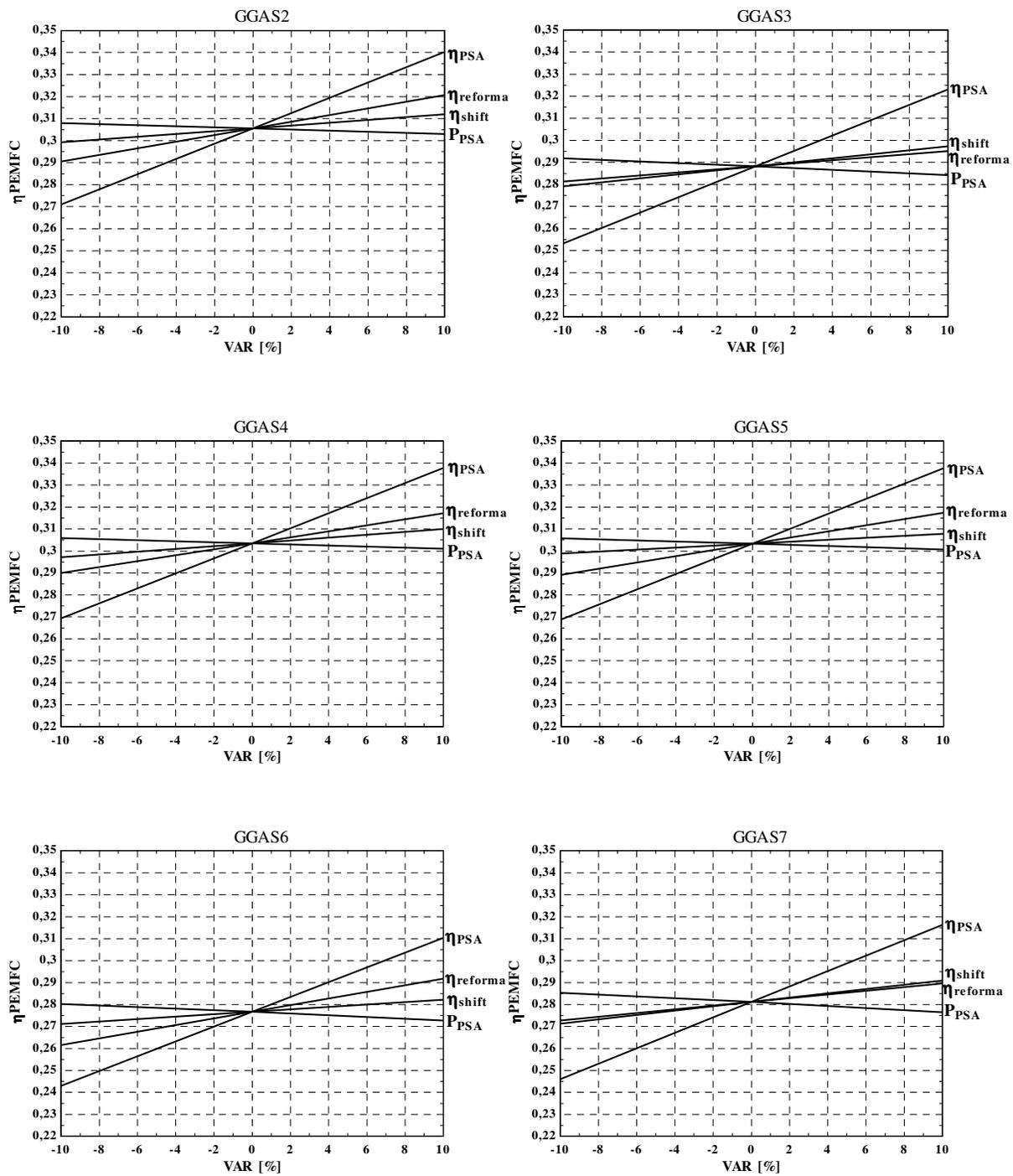


Figura 6.14 - Análise de sensibilidade para os tipos de GGAS considerados

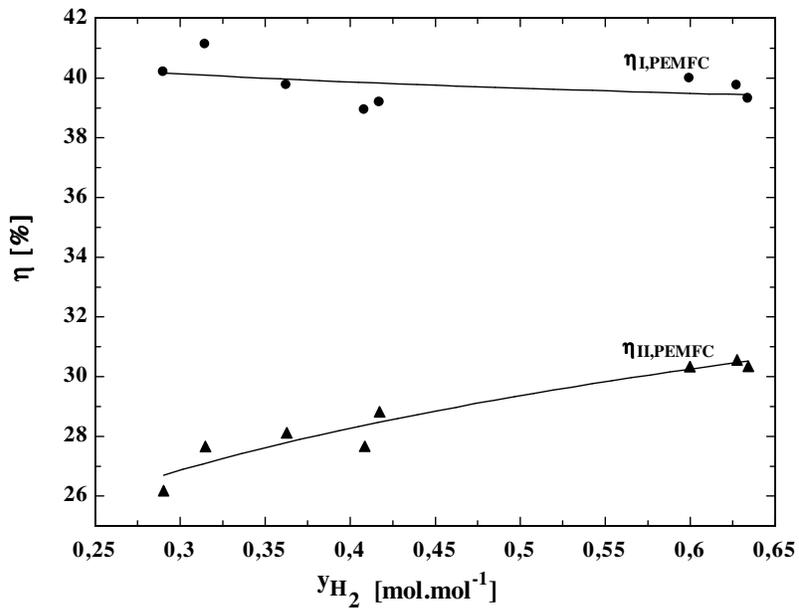


Figura 6.15 - Eficiências de 1ª e 2ª lei em função da fração molar de hidrogênio no SHIFT<sub>GAS</sub>

A maior eficiência exergética calculada foi de aproximadamente 30%, Conforme se observa na Figura 6.15. Na Figura 6.16 pode-se observar que a maior eficiência corresponde a um sistema utilizando o GGAS2, o GGAS4, ou o GGAS5.

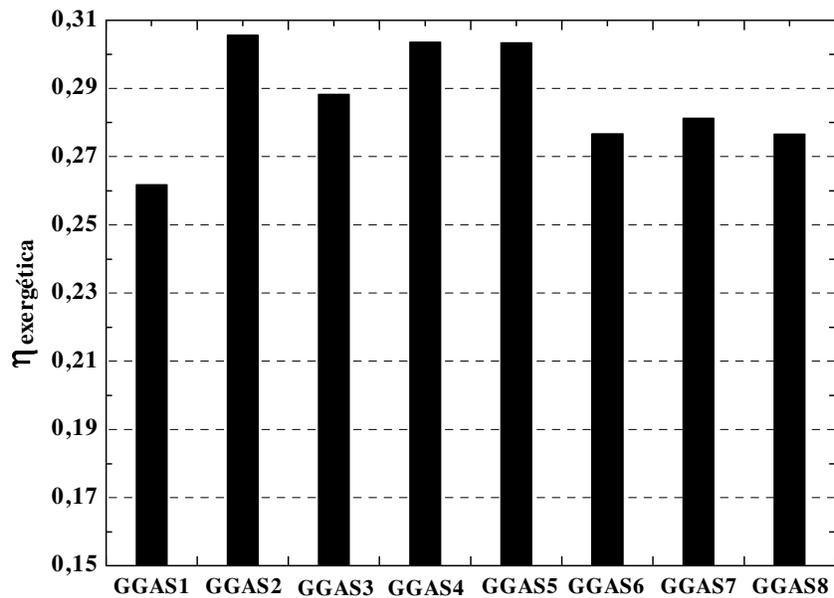


Figura 6.16 - Eficiência exergética do sistema PEMFC para diferentes tipos de GGAS

A composição destas misturas gasosas GGAS2, GGAS4 e GGAS5 pode ser encontrada nas Tabelas 5.3 e 5.4 do capítulo 5, observa-se que dentre todas as misturas gasosas estas são as que apresentam a menor quantidade de gases inertes, principalmente nitrogênio.

Assim sendo disponibilizam uma maior quantidade de hidrogênio proporcionalmente num menor volume de GGAS. A maior eficiência exergética ilustrada na Figura 6.16 indica que numa planta piloto os componentes teriam um volume menor, devido a menor irreversibilidade gerada pelo sistema. Uma planta piloto cujos componentes apresentam menor volume terá um custo de capital proporcionalmente menor. A Figura 6.17 mostra a irreversibilidade total gerada pelo sistema PEMFC / GGAS para todas as misturas gasosas consideradas.

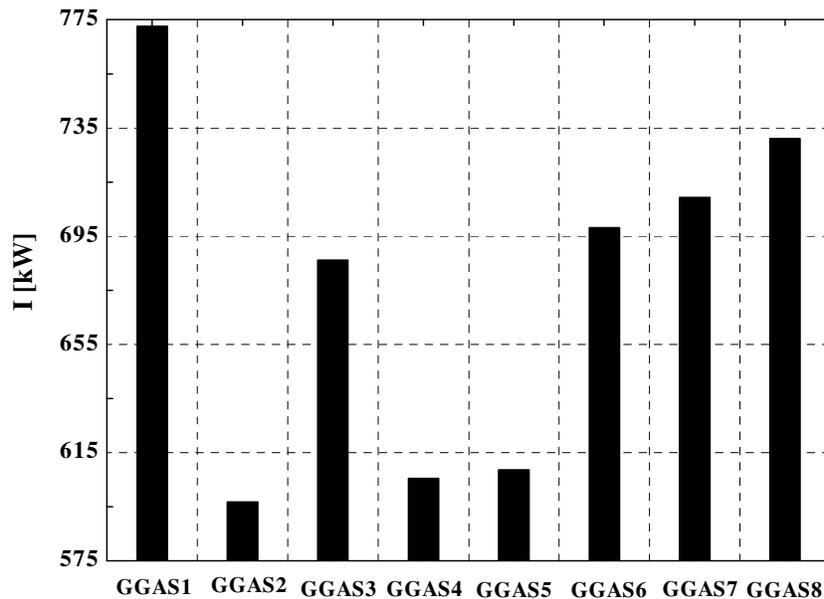


Figura 6.17 - Destruição total de exergia para diferentes tipos de GGAS

O balanço de exergia no processo de reforma do GGAS indica que a sua eficiência exergética decresce para uma maior a quantidade de nitrogênio na mistura gasosa. A Figura 6.18 ilustra a variação dessa eficiência numa interação entre os tipos de GGAS estudados, o desvio dos pontos em relação à reta ocorre devido a que a eficiência também depende das outras espécies gasosas. O balanço de exergia indica que quanto maior a fração molar de metano e monóxido de carbono, maior é a eficiência exergética do reator de reforma, ou seja, a exergia física do GGAS é mais bem utilizada obtendo-se maior quantidade de exergia química de

hidrogênio. A variação da eficiência exergética da reforma em função da fração molar de  $\text{CH}_4$  é visualizada através do gráfico da Figura 6.19.

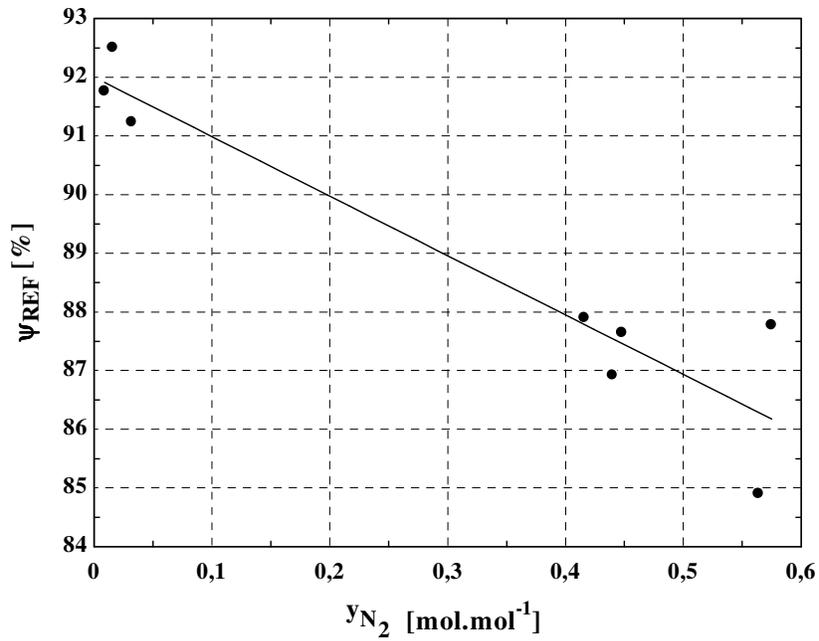


Figura 6.18 - Eficiência exergética do reator de reforma em função da fração molar de  $\text{N}_2$  no GGAS

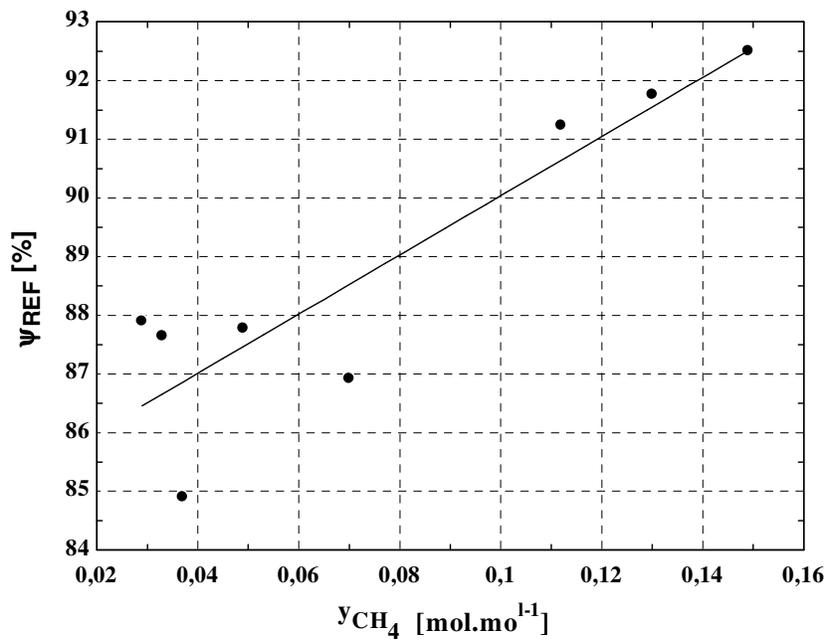


Figura 6.19 - Eficiência exergética do reator de reforma em função da fração molar de  $\text{CH}_4$

### 6.3 Modelagem do sistema SOFC

As Figuras 6.20 e 6.21 ilustram respectivamente as curvas de polarização e de densidade de potência da célula SOFC a temperatura de 800 °C para GGAS1, essas curvas foram obtidas a partir dos parâmetros operacionais listados na Tabela 2.5 do capítulo 2.

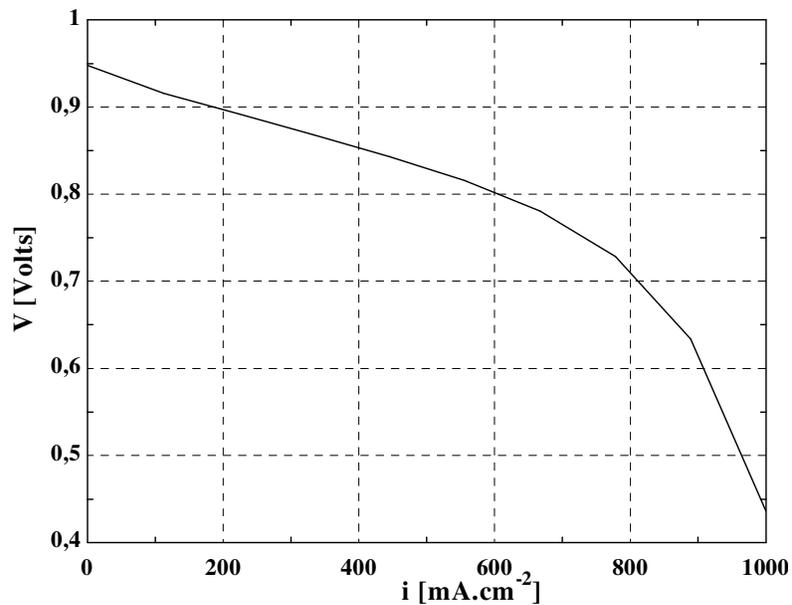


Figura 6.20 - Curva de polarização da célula SOFC a temperatura de 800 °C

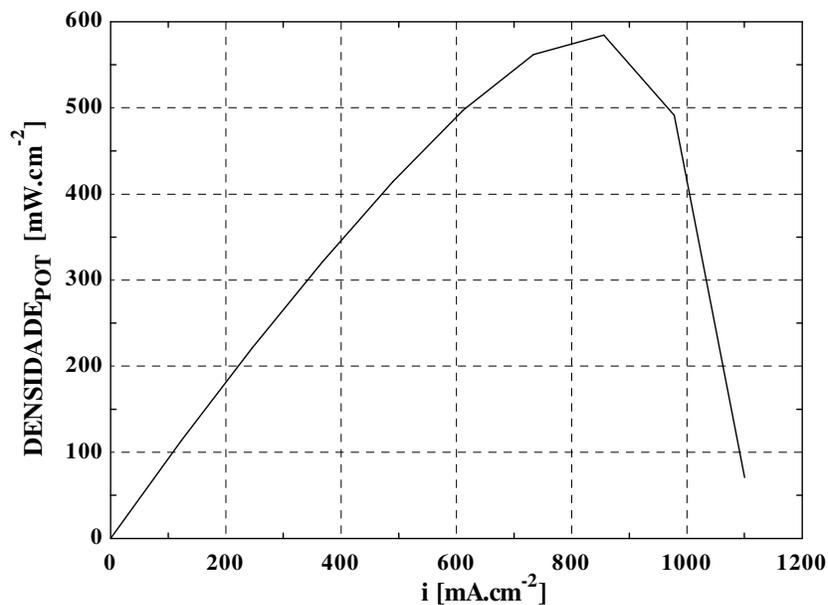


Figura 6.21 - Densidade de potência da SOFC em função da densidade de corrente

A tensão em cada célula do *stack* em condições reais de operação varia de 0,6 Volts a 0,8 Volts. Considerando a curva de polarização, uma tensão de 0,76 V corresponde a uma densidade de corrente de  $700 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; essas características operacionais resultaram em uma eficiência de primeira lei do *stack* igual a 50,0%. Essa é a condição nominal da SOFC considerada para o cálculo da produção de eletricidade do sistema.

A reforma interna do GGAS1, cuja vazão volumétrica é de  $0,347 \text{ m}^3/\text{s}$ , teria capacidade para produção de hidrogênio suficiente para um sistema de SOFC com 680 kW. Para esta capacidade a Tabela 6.10 ilustra o desempenho energético do sistema SOFC / GGAS1.

Tabela 6.10 - Desempenho energético do sistema SOFC / GGAS1

<b>Equipamento</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>
Energia do combustível (GGAS1)	Potência <sup>1</sup> [kW]	1.368,0
Células de combustível	Potência elétrica [kW]	684,2
Sistema	Eficiência de primeira lei [%]	50,0

<sup>1</sup> Potência baseada no poder calorífico inferior

A eficiência de primeira lei do sistema SOFC é superior a do sistema PEMFC, o que indica que o primeiro possui maior potencial para produção de eletricidade a partir do GGAS.

A Tabela 6.11 mostra as propriedades termodinâmicas: temperatura, entalpia e entropia, os resultados dessa Tabela são referentes aos volumes de controle ilustrados na sessão 5.2 do capítulo 5. A numeração da primeira coluna é a mesma daquela que representa os fluxos através dos volumes de controle.

A entalpia e a entropia foram calculadas conforme as equações apresentadas no capítulo 4 em que a temperatura de referência foi estabelecida em 25°C. Para este valor de temperatura a entalpia é zero conforme consta na Tabela 6.11. Nesta Tabela constam os valores de entalpia e entropia para as temperaturas de operação dos respectivos volumes de controle. Utilizando-se desses e dos valores de referência das propriedades e considerando a definição de exergia

descrita no capítulo 4 foram calculados os valores de exergia específica física que estão ilustrados na Tabela 6.4.

Tabela 6.11 - Propriedades termodinâmicas no sistema SOFC / GGAS1

Ponto	Vazão mássica [Kg.s <sup>-1</sup> ]	Temperatura [°C]	Entalpia [kJ.kg <sup>-1</sup> ]	Entropia [kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
1(gás)	0,392	850	1.046,0	8,881
1(água)	0,0526	850	1.732,0	13,18
2	0,444	771	1.321,0	8,901
3	1,484	96	369,9	5,715
4	1,484	500	792,7	6,484
5	1,928	770	930,9	7,283
6	1,928	493,9	564,9	6,96
7	1,928	155,6	151,1	6,394
8	0,2185	417	3.285,0	7,182

Da mesma forma foram calculados os valores de exergia específica química que estão ilustrados na Tabela 6.12. O cálculo foi feito conforme a composição dos fluxos de gases ideais através dos volumes de controle, e considerando a composição da atmosfera padrão da Tabela 4.2 do capítulo 4. Na última coluna da Tabela 6.12 consta o valor da exergia de fluxo total.

O desempenho exerético do sistema SOFC / GGAS 1 pode ser visualizado através das Tabelas 6.13 e 6.14. Na primeira deve-se observar que as exergias insumo são: a exergia química do GGAS, as potências mecânicas do compressor de gás combustível e do compressor de ar da célula a combustível. A exergia produto do sistema é a potência elétrica produzida pela célula a combustível. Na segunda observam-se as irreversibilidades internas (exergia destruída) e a eficiência exerética pelo critério produto / insumo de cada equipamento do sistema SOFC / GGAS1.

Tabela 6.12 - Exergias no sistema SOFC / GGAS1

Ponto	Temperatura [°C]	$ex_{ph}$ [kJ.kg <sup>-1</sup> ]	$ex_{ch}$ [kJ.kg <sup>-1</sup> ]	$\dot{E}_x$ [kW]
1(gás)	850	557,3	3.497,0	1.595
1(água)	850	924,1	50,26	52,5
2	770	734,2	3.497,0	1.691,0
3	96	65,5	54,17	167,8
4	500	258,82	54,17	456,7
5	770	558,6	165,2	1.381,6
6	493,9	292,16	165,2	861,4
7	155,6	50,14	165,2	418,6
8	417	1.237,0	50,26	256,8

Tabela 6.13 - Desempenho exergético do sistema SOFC / GGAS1

Equipamento	Parâmetros	Valor
Gaseificador	Exergia de fluxo [kW]	1.371,0
Compressor GGAS1	Exergia de fluxo [kW]	118,9
Compressor de ar	Exergia de fluxo [kW]	95,32
Célula a combustível	Exergia de fluxo [kW]	684,2
Sistema	Eficiência de segunda lei [%]	34,2

Tabela 6.14 – Irreversibilidades internas e eficiência exergética

Componente	$I$ [kW]	$\psi$ [%]
Célula a combustível	93,0	43,0
Pré-aquecedor de ar	226,3	55,9
HRSG	195,6	57,8
Compressor GGAS	23,0	80,0
Total	534,1	34,2

Comparando o resultado das Tabelas 6.14 e 6.6, com relação à eficiência exergética da célula a combustível, observa-se que a eficiência da SOFC é inferior à da PEMFC. Essa condição deve-se à definição da eficiência de segunda lei: esta, respectivamente para a SOFC e PEMFC, foi definida com relação a exergia química do GGAS e a exergia química do hidrogênio. Portanto, na eficiência da SOFC está inclusa a efetividade da reforma interna.

O sistema SOFC, teoricamente, apresenta menor complexidade comparado ao sistema PEMFC porque dispensa os reatores de reforma e *shift* e o sistema PSA. Uma menor complexidade resulta em menores irreversibilidades conforme se verifica no balanço de exergia da Figura 6.23. A SOFC apresenta maior potencial para integração com o processo de gaseificação de biomassa porque as temperaturas de operação são bem próximas.

A contribuição de irreversibilidade da célula a combustível no sistema SOFC é inferior a do sistema PEMFC. Os gases de exaustão da SOFC são rejeitados a alta temperatura (770 °C), logo a energia térmica produzida pela SOFC apresenta boa disponibilidade. Entretanto, uma parte da exergia física dos gases deve ser utilizada para pré-aquecimento do ar, o restante pode ser utilizado para produção de vapor. Esta característica torna a SOFC uma tecnologia promissora para co-geração. A Figura 6.22 mostra as irreversibilidades do sistema SOFC.

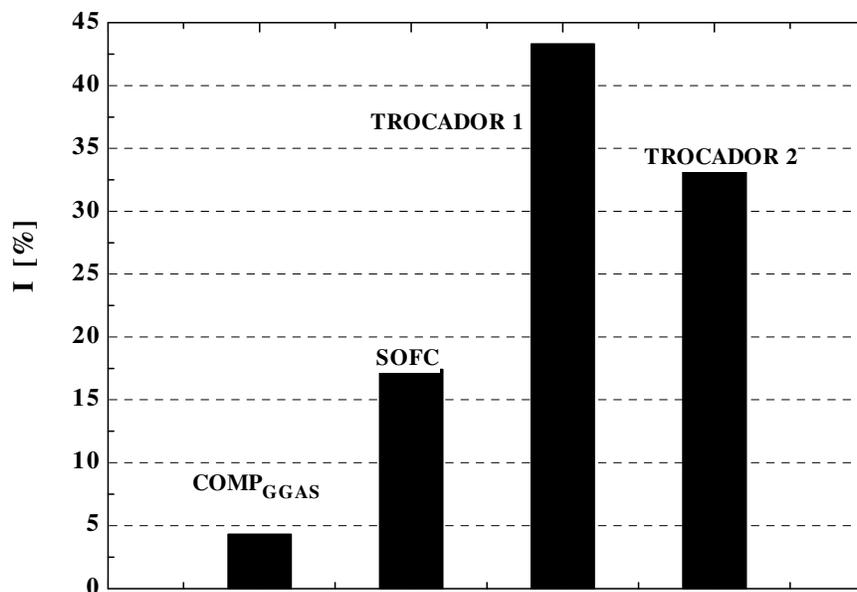


Figura 6.22 - Irreversibilidade percentual em cada equipamento

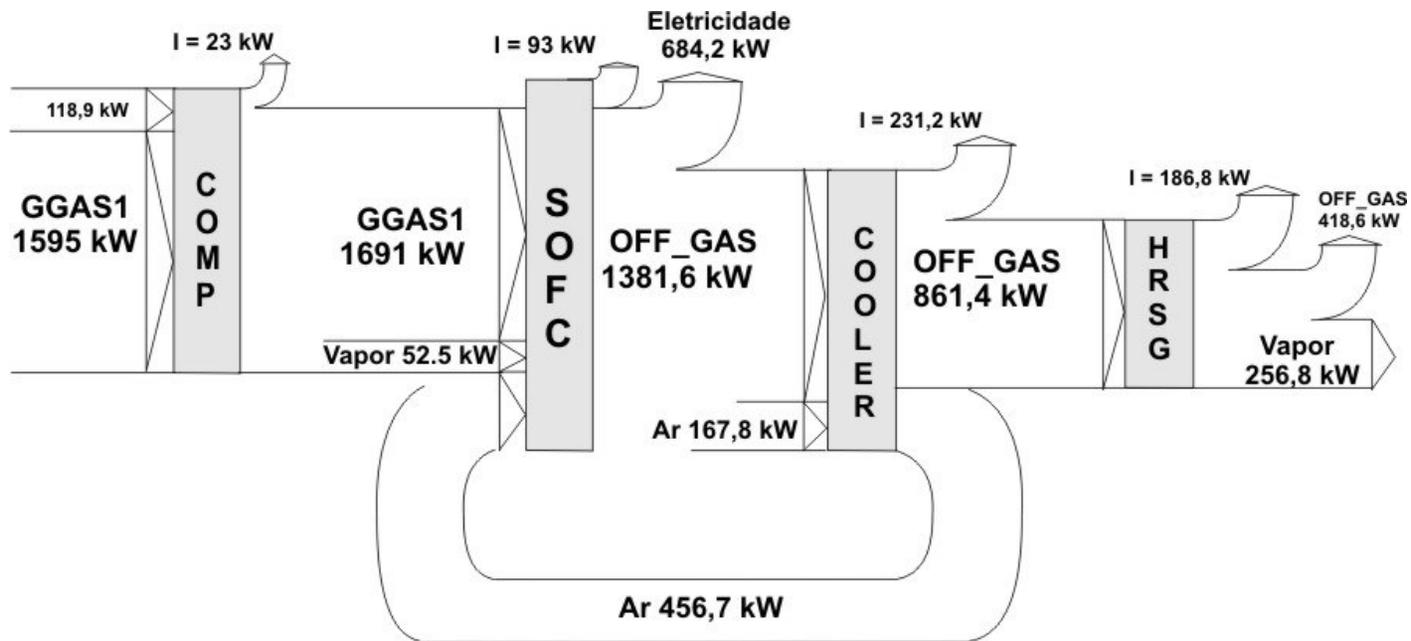


Figura 6.23 - Diagrama de Grassman do sistema com SOFC / GGAS1

A eficiência do sistema SOFC também varia com a composição do GGAS. As Figuras 6.24 e 6.25 mostram a variação das eficiências de primeira e segunda lei em função da fração molar de hidrogênio. Na primeira figura a fração molar de  $H_2$  é referente ao GGAS e na segunda figura é referente ao gás de reforma.

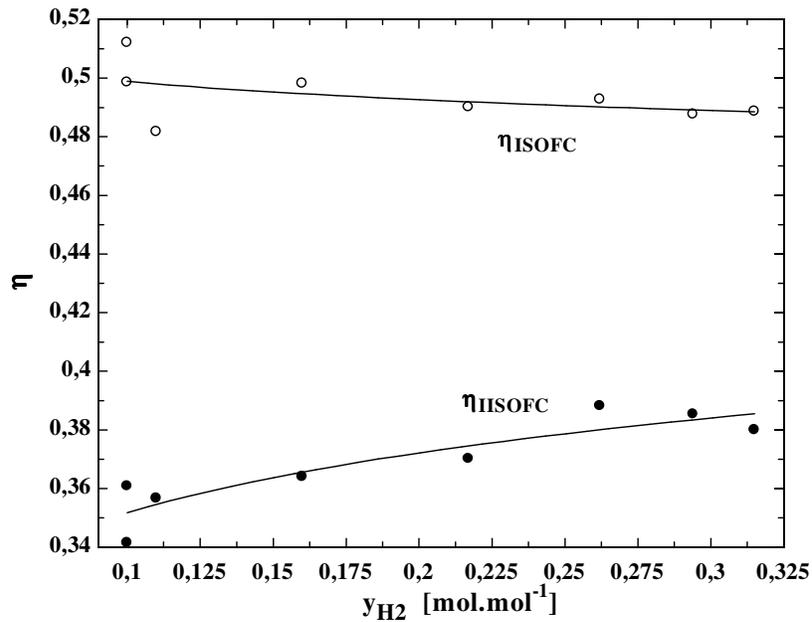


Figura 6.24 - Eficiências de 1ª e 2ª lei em função da fração molar de hidrogênio no GGAS

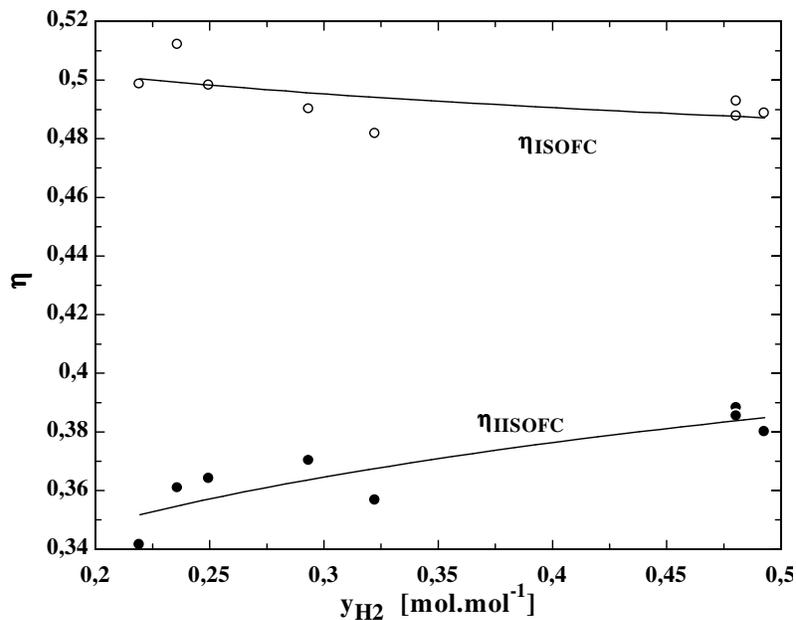


Figura 6.25 - Eficiências de 1ª e 2ª lei em função da fração molar de hidrogênio no REF<sub>GAS</sub>

Nas Figuras 6.24 e 6.25 a eficiência de primeira lei decresce porque a variação da energia do GGAS, referente ao poder calorífico inferior, supera a variação do trabalho elétrico produzido pela CaC. Entretanto a eficiência de primeira lei não demonstra que quanto menor a exergia da mistura gasosa o sistema consome mais energia devido a maior quantidade de gases inertes. Da mesma forma que no sistema PEMFC a eficiência de primeira lei não é um parâmetro adequado para mensurar o desempenho do sistema SOFC. Por outro lado, a eficiência de segunda lei é crescente proporcionalmente à fração molar de H<sub>2</sub>. Os desvios em relação à curva dos gráficos ocorrem porque a eficiência também depende da fração molar das outras espécies gasosas; a maior eficiência ocorre quando a fração molar de hidrogênio no gás de reforma é próxima de 0,5 mol.mol<sup>-1</sup>. As três misturas gasosas com maior potencial para produção de hidrogênio e que resultam na maior eficiência exergética do sistema SOFC, conforme é mostrado na Figura 6.26, são: o GGAS 2, GGAS 4 e GGAS5.

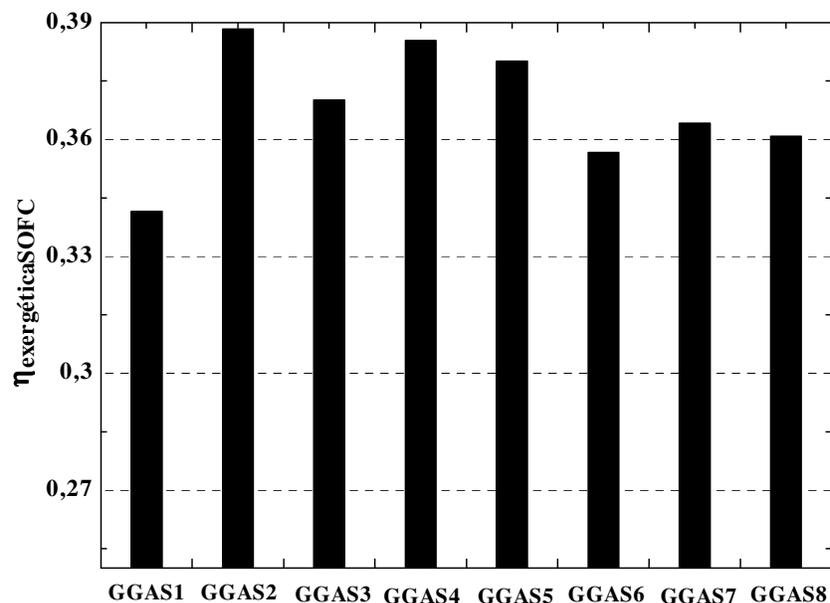


Figura 6.26 - Eficiência exergética do sistema SOFC para diferentes tipos de GGAS

Conforme a abordagem do DOE (2002) sobre a operação de uma SOFC com uma mistura gasosa cuja composição continha CO, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, considerando o balanço de exergia no sistema SOFC / GGAS verificou-se que os processos de gaseificação que utilizam vapor produzem um gás combustível de maior qualidade para produção de hidrogênio para a SOFC.

A Figura 6.27 é o resultado da interação entre os tipos de GGAS considerados, e mostra a variação da eficiência exergética em função da fração molar de nitrogênio no gás de reforma. A Figura 6.28 ilustra a variação do consumo de energia na compressão do gás em função da fração molar de  $N_2$  no GGAS.

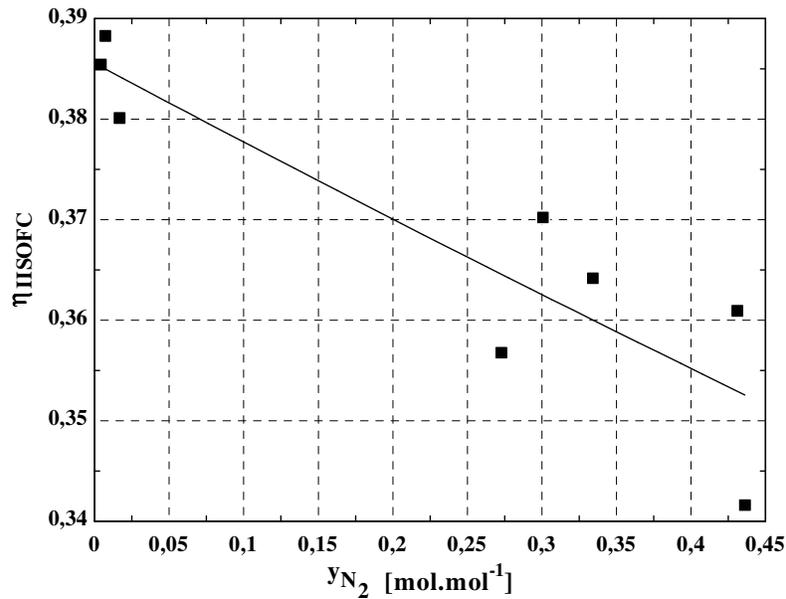


Figura 6.27 - Eficiência exergética do sistema SOFC em função da fração molar de  $N_2$

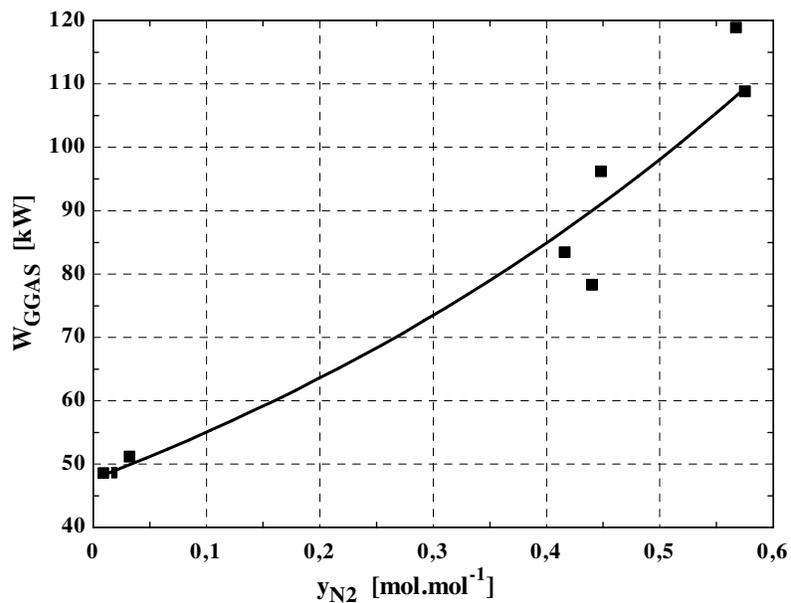


Figura 6.28 - Consumo de energia na compressão do GGAS em função da fração molar de  $N_2$

Nas análises subseqüentes não foi inserido o GGAS9, isso porque ele é produzido por um reator de leito fluidizado à pressão de 3 MPa segundo Bain (2004). Dessa forma a célula a combustível teria que operar a alta pressão para o máximo aproveitamento da exergia física do combustível. Segundo foi reportado por DOE (2002) e por Larminie e Dicks (2003) há um aumento na tensão e na eficiência da CaC para um aumento da pressão de operação. Mas o aumento da pressão pode não se justificar devido ao maior consumo de energia para pressurização da CaC. A Figura 6.29 ilustra a variação da tensão em células unitárias da SOFC a 800°C e 700 mA.cm<sup>-2</sup> para um aumento de pressão. A curva superior da Figura 6.29 foi obtida a partir da equação 2.26 do capítulo 2 reportada por DOE (2002), a curva inferior foi obtida a partir da modelagem termodinâmica. Comparando o resultado das duas curvas verificou-se um erro sistemático, em relação ao modelo do DOE (2002), de 1,25%.

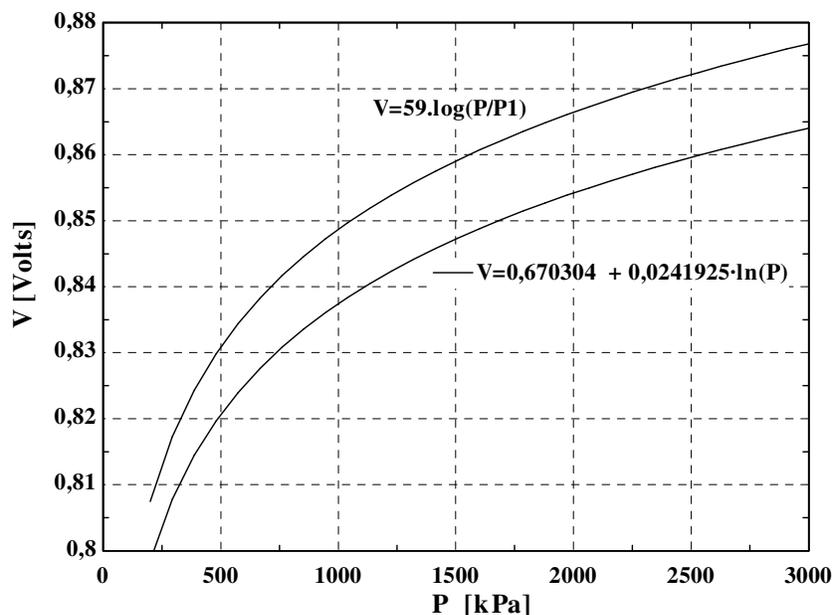


Figura 6.29 - Variação da tensão da SOFC em função da pressão

Um incremento da tensão para uma determinada densidade de corrente, conforme a termodinâmica de uma CaC resultará em um aumento da eficiência. A Figura 6.30 mostra a variação da eficiência exergética da SOFC a uma temperatura de 800°C em função do aumento da pressão de operação. Essa eficiência foi relacionada com a exergia química da mistura de hidrogênio e monóxido de carbono após o processo de reforma interna.

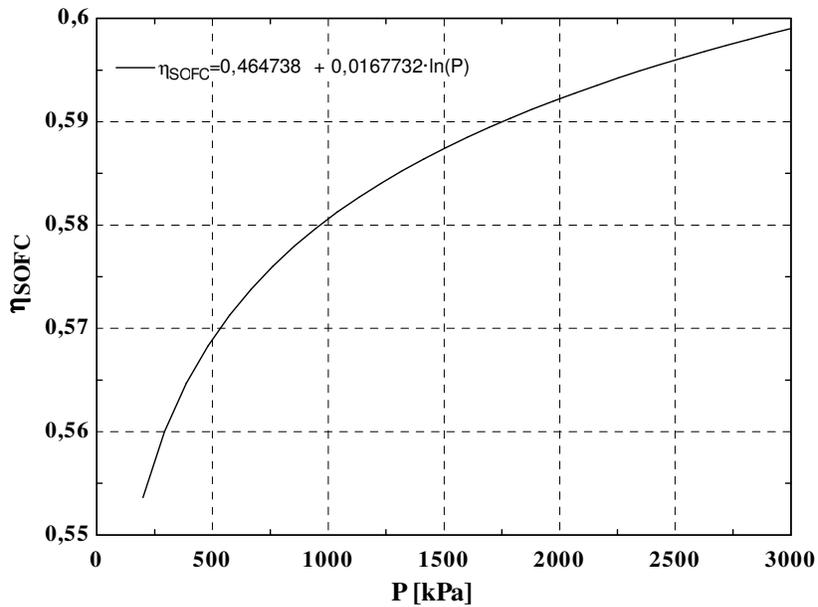


Figura 6.30 - Eficiência exérgica da SOFC em função da pressão

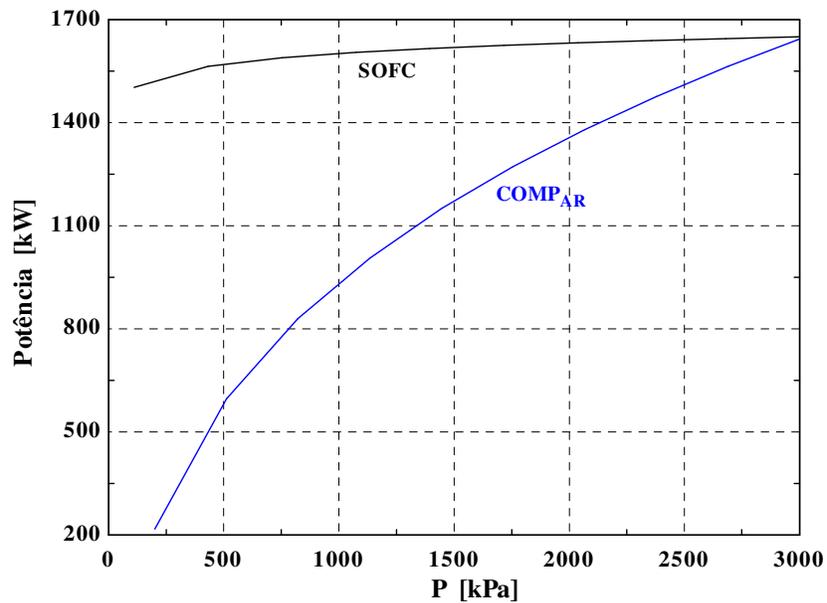


Figura 6.31 – Potência elétrica produzida pela SOFC vs potência de compressão do ar

O aproveitamento do GGAS9 numa SOFC, do ponto de vista termodinâmico, poderia ser viabilizado se o gás de exaustão da SOFC fosse direcionado para uma turbina a gás. Esta produziria a potência para o acionamento do compressor de ar. Esse tipo de sistema foi mencionado no capítulo 2 e estão sendo desenvolvidos pela Siemens Westinghouse operando com gás natural como combustível.

## 6.4 Comparação com os sistemas de turbinas a gás

A Figura 6.32 apresenta a comparação de eficiência exergética entre os sistemas PEMFC / GGAS1 e turbinas em ciclo simples / GGAS1. Uma vez que o GGAS1 é produzido a partir de um reator à pressão atmosférica, o consumo de energia para a sua compressão é a principal desvantagem do sistema com turbina a gás. Essa característica resulta numa superioridade significativa da PEMFC até aproximadamente 5 MW. Com o aumento de escala de potência a superioridade da PEMFC diminui, até que para 30 MW a turbina LM 2500 + é mais eficiente.

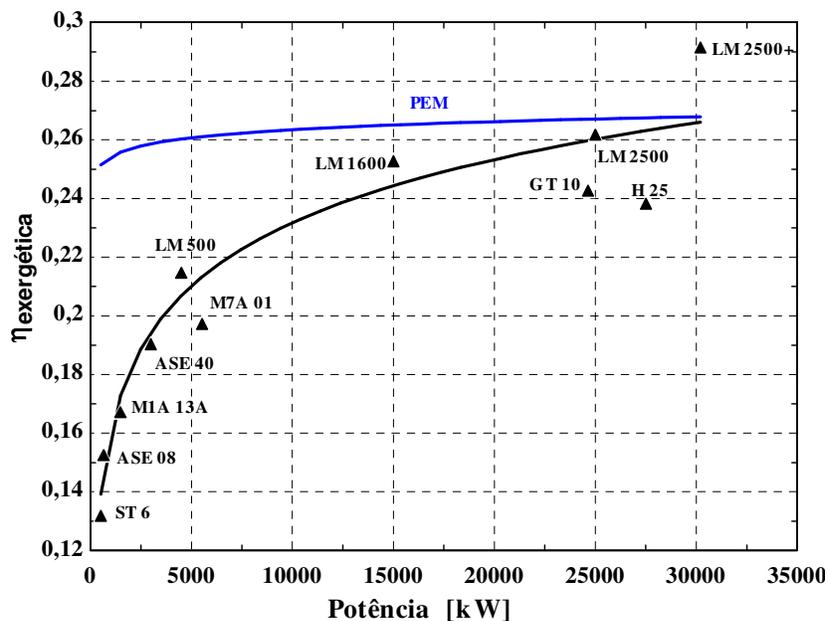


Figura 6.32 – Eficiência do ciclo simples vs sistema PEMFC (GGAS1)

Na Figura 6.33 pode-se observar a influência da composição do GGAS sobre a eficiência. Ambos os sistemas (turbina e célula a combustível) apresentaram uma eficiência exergética superior com o GGAS2 que possui exergia química superior ao GGAS1. Comparando essas duas misturas gasosas a taxa de transferência de exergia obtida com o GGAS2 é superior à obtida com o GGAS1 para um mesmo volume de gás. Para o sistema PEMFC o menor volume da mistura gasosa significa menor consumo de energia na compressão para a PSA. Para a turbina a gás o efeito é o mesmo, entretanto estas máquinas operam com relações de pressão superiores ao sistema PSA; conseqüentemente a exergia química do GGAS tem maior influência na eficiência exergética deste sistema.

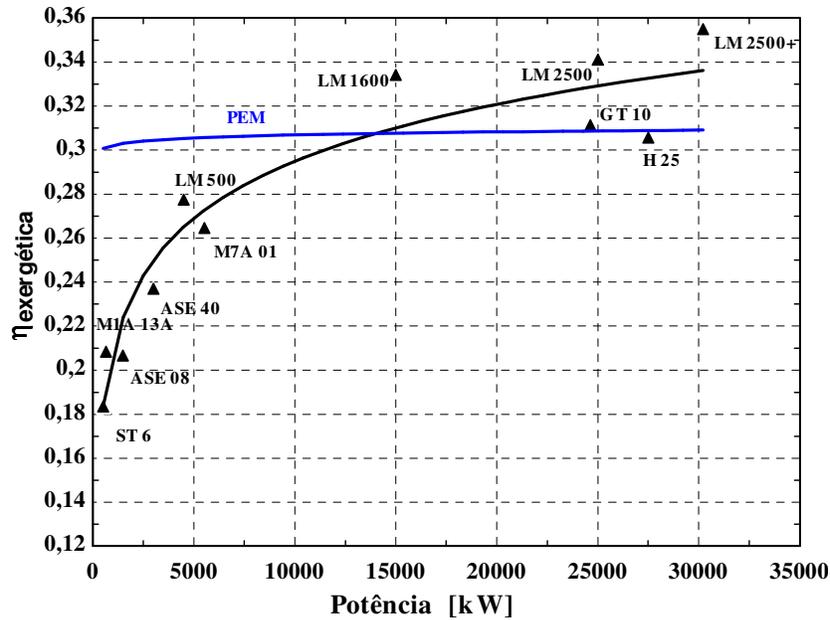


Figura 6.33 – Eficiência do ciclo simples vs sistema PEMFC (GGAS2)

O sistema com célula tipo SOFC não apresenta as irreversibilidades inerentes ao processo de purificação de hidrogênio e, portanto é mais eficiente do que as turbinas em ciclo simples; embora a sua superioridade diminua no caso do GGAS2. As Figuras 6.34 e 6.35 ilustram as comparações entre os sistemas SOFC / GGAS e turbina em ciclo simples / GGAS.

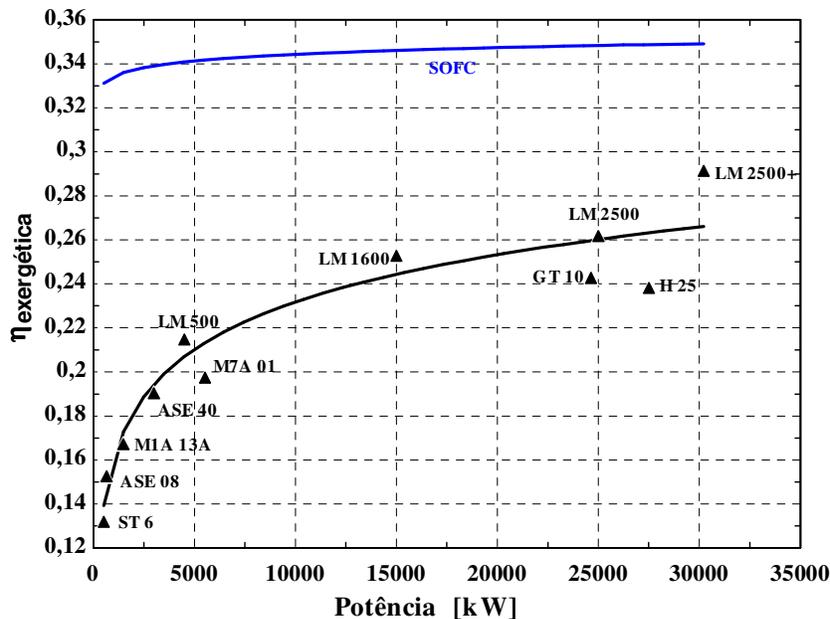


Figura 6.34 – Eficiência do ciclo simples vs sistema SOFC (GGAS1)

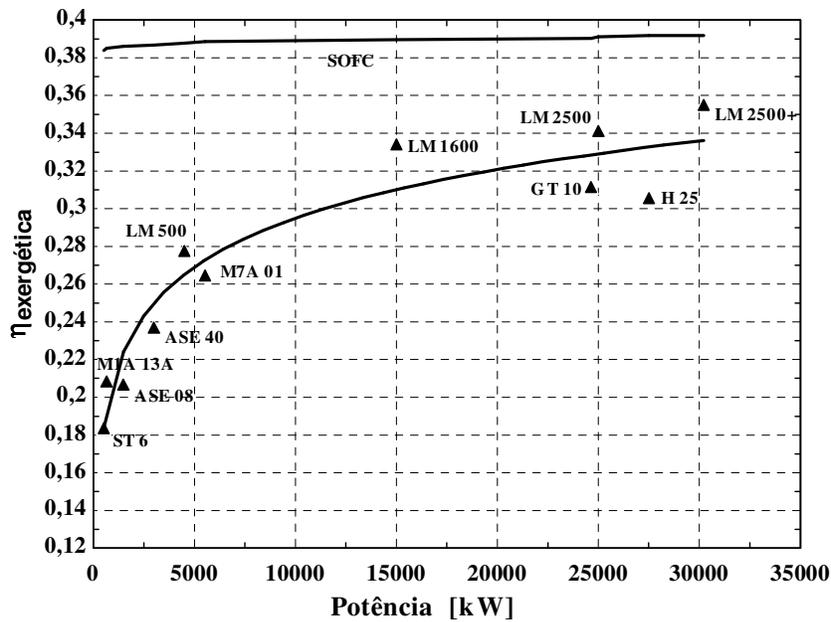


Figura 6.35 – Eficiência do ciclo simples vs sistema SOFC (GGAS2)

As turbinas a gás de ciclo regenerativo são máquinas de pequena escala, com exceção da MERCURY 50. A Figura 6.36 mostra a comparação da eficiência exérgica entre os sistemas de pequenas turbinas e o sistema PEMFC considerando o GGAS7. Observa-se que a superioridade da PEMFC é considerável em relação às micro-turbinas C30 e C60.

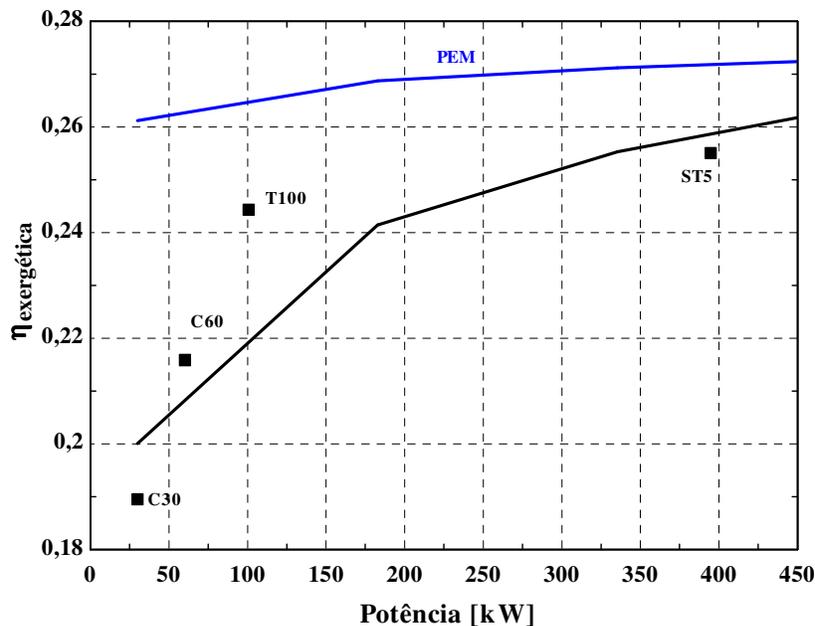


Figura 6.36 – Eficiência do ciclo regenerativo vs sistema PEMFC (GGAS7)

Um gráfico com escala de potência mais ampla para o ciclo regenerativo foi obtido inserindo-se a turbina MERCURY 50. Nas Figuras 6.37 e 6.38 verifica-se que a partir de 800 kW e 600 kW respectivamente a eficiência exergética do ciclo regenerativo passa a ser superior a da PEMFC.

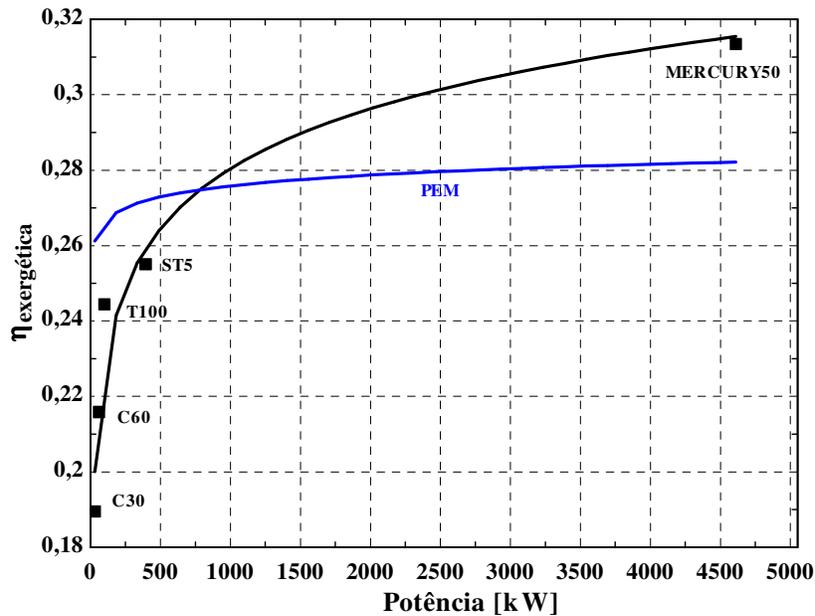


Figura 6.37 – Eficiência do ciclo regenerativo vs sistema PEMFC (GGAS7)

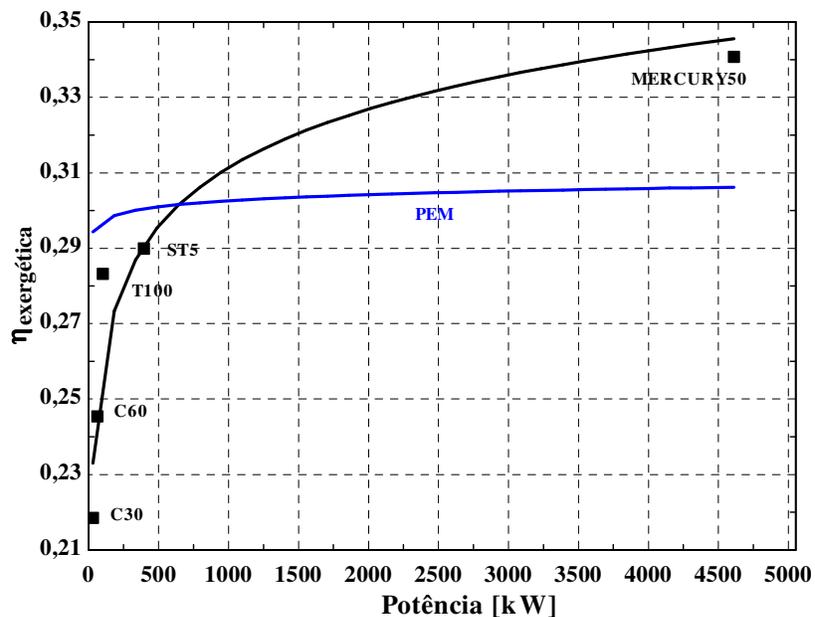


Figura 6.38 – Eficiência do ciclo regenerativo vs sistema PEMFC (GGAS2)

A eficiência exergética do sistema SOFC é superior à das máquinas de ciclo regenerativo selecionadas, tanto para o GGAS7 como para o GGAS2. As Figuras 6.39 e 6.40 mostram essas comparações.

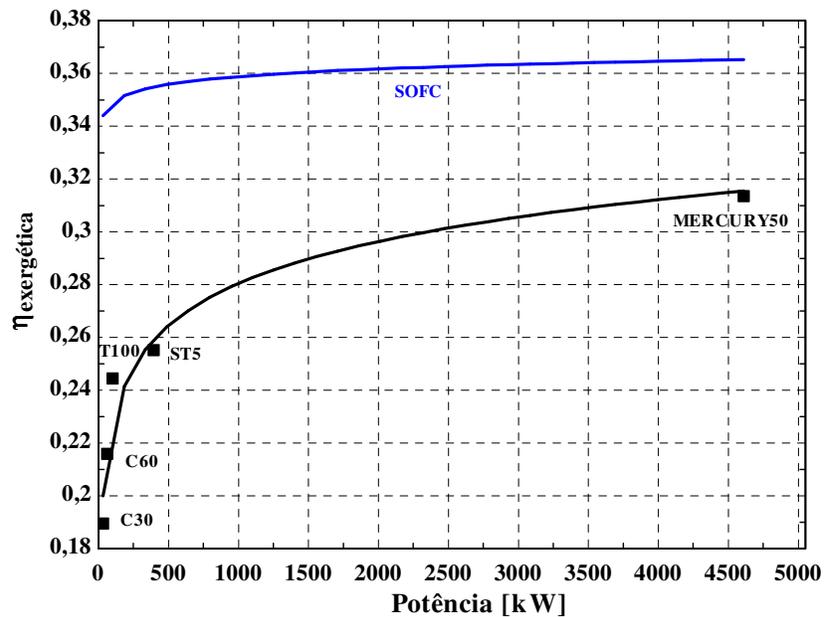


Figura 6.39 – Eficiência do ciclo regenerativo vs sistema SOFC (GGAS7)

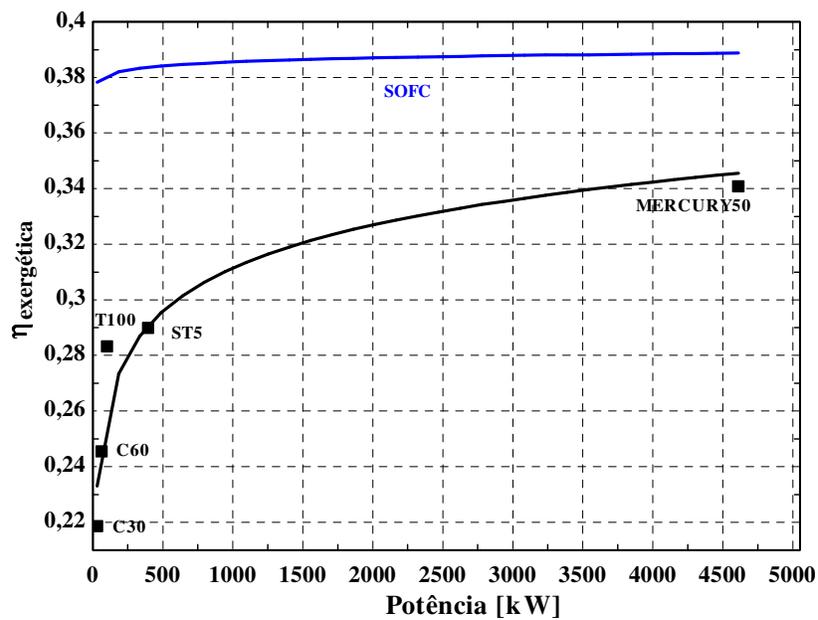


Figura 6.40 – Eficiência do ciclo regenerativo vs sistema SOFC (GGAS2)

A configuração mais adequada a turbinas a gás é a integração com um gaseificador a alta pressão. Nesta análise em que se considerou o GGAS9 como combustível as turbinas a gás são mais vantajosas; há uma melhor integração do gaseificador e turbina pela retirada de uma fração do ar do compressor para alimentar o reator. Isso elimina a desvantagem termodinâmica da compressão do GGAS. Entretanto a operação com reatores de leito fluidizado pressurizados requer sistemas de médio a grande porte. A Figura 6.41 ilustra a comparação de eficiência exergética entre o ciclo STIG / GGAS9 e a PEMFC / GGAS2.

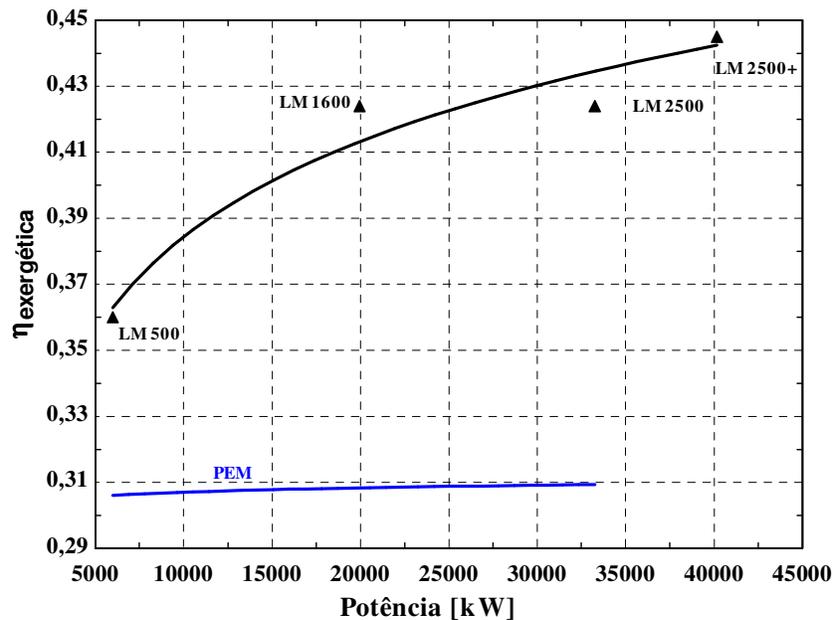


Figura 6.41 – Eficiência do ciclo STIG (GGAS9) vs sistema PEMFC (GGAS2)

A Figura 6.42 mostra a comparação do ciclo STIG com a SOFC / GGAS2. Neste caso a eficiência do sistema SOFC é superior à do ciclo STIG para potência entre 5 MW a 10 MW. É necessário considerar também que se o GGAS for direcionado para a turbina a alta temperatura há um incremento de eficiência. No sistema de Varnamo, por exemplo, o GGAS era injetado na câmara de combustão a uma temperatura de 400°C. Considerando esta temperatura do combustível o gráfico da Figura 6.42 também demonstra que a SOFC não mais compete com o ciclo STIG com relação à eficiência. Mas também é importante salientar que a aplicabilidade da injeção de vapor, para o aumento da produção de potência da turbina, depara-se com o problema da manutenção da estabilidade de combustão.

Portanto também foi considerada a condição em que as turbinas a gás aeroderivativas em ciclo simples operam com o GGAS produzido pelo gaseificador pressurizado, então a eficiência desta condição foi comparada com a eficiência do sistema SOFC. Esta comparação, ilustrada na Figura 6.44, demonstra que a SOFC é mais eficiente do que as turbinas a gás até uma potência de 30 MW.

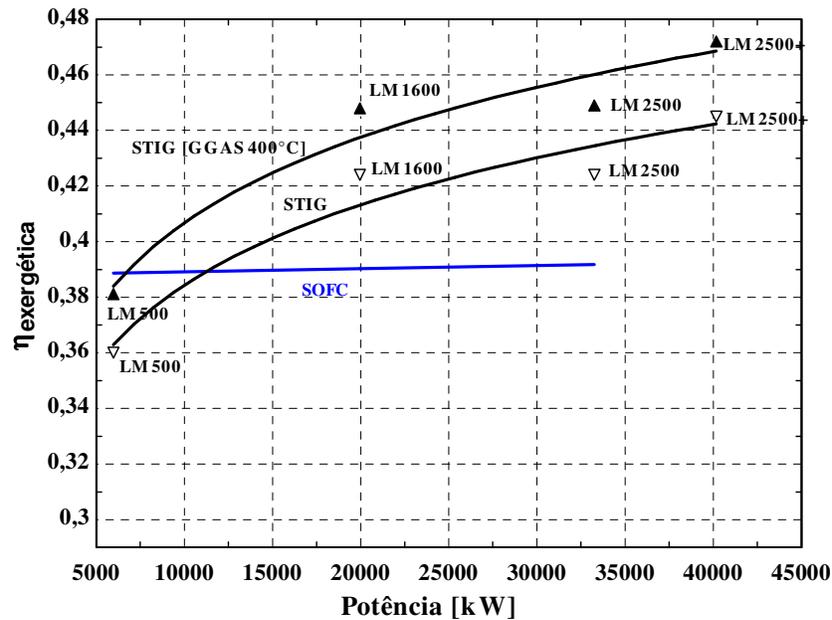


Figura 6.42 – Eficiência do ciclo STIG (GGAS9) vs sistema SOFC (GGAS2)

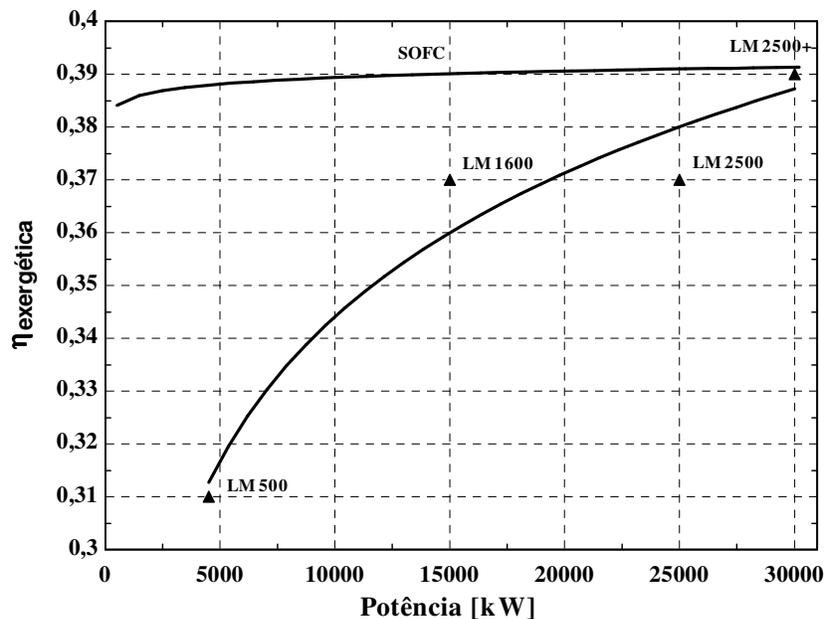


Figura 6.43 – Eficiência do ciclo simples (GGAS9) vs sistema SOFC (GGAS2)

## Capítulo 7

### Conclusões e recomendações para trabalhos futuros

A produção de hidrogênio a partir da biomassa é uma possibilidade interessante para o Brasil uma vez que o país possui extensão territorial e clima favorável a esta fonte renovável de energia. Existem várias formas de obtenção do  $H_2$  utilizando a biomassa, neste trabalho foi considerada a reforma do gás de gaseificação GGAS. A modelagem termodinâmica deste processo demonstrou que é possível obter um gás de síntese ( $SHIFT_{GAS}$ ) com uma fração molar de hidrogênio de até  $63 \%mol.mol^{-1}$ .

A fração molar de  $H_2$  ao final do processo depende, além da efetividade do sistema de reforma, também da composição do GGAS e esta, por sua vez, depende do tipo de processo de gaseificação utilizado para a conversão da biomassa. Quando o processo de gaseificação é realizado com ar atmosférico o GGAS apresenta uma alta fração molar de nitrogênio, dessa forma a reforma da mistura gasosa resulta em uma fração molar de hidrogênio no gás de síntese de  $30 \%mol.mol^{-1}$ . Por outro lado quando o processo de gaseificação utiliza vapor como reagente e o aquecimento do reator é realizado de forma indireta (aquecimento indireto) pode-se obter uma fração molar de  $H_2$  próxima de  $63 \%mol.mol^{-1}$ .

O hidrogênio produzido desta forma pode ser aproveitado para geração distribuída de eletricidade com células a combustível. Neste trabalho foi considerado dois tipos de CaCs: a PEMFC e a SOFC, esta é a CaC mais promissora para geração distribuída devido a possibilidade de reforma interna de hidrocarbonetos e a alta eficiência. Por outro lado a PEMFC opera somente com hidrogênio puro, a sua eficiência é inferior à da SOFC, mas está num estágio de desenvolvimento tecnológico mais avançado. Enquanto que para o sistema com SOFC a

eficiência exergética foi de 34 % e 39% respectivamente para o GGAS produzido pelo processo a ar e pelo processo a vapor, para o sistema PEMFC a eficiência exergética foi de 26% e 31%. A eficiência do sistema SOFC é superior à do sistema PEMFC porque as reações de reforma e eletroquímicas ocorrerem somente em um dispositivo, o que elimina o sistema de reforma externa. Outra razão importante da superioridade do sistema com SOFC é a possibilidade de operação com gás monóxido de carbono, dessa forma não há necessidade de um sistema PSA para purificação de hidrogênio.

A principal fonte de irreversibilidade externa no sistema PEMFC é o gás de exaustão da PSA, o  $OFF_{GAS}$ , principalmente devido à perda de hidrogênio durante o ciclo de purificação da mistura gasosa. Esta perda de hidrogênio somada à energia necessária para a ativação da separação das espécies gasosas no leito de adsorção é a principal influência negativa sobre a eficiência do sistema PEMFC. Além de ser uma fonte de irreversibilidade externa o  $OFF_{GAS}$ , se não for aproveitado pela planta piloto, também é fonte de emissão de gás tóxico devido à fração molar de monóxido de carbono. Visando minimizar a emissão deste gás o  $OFF_{GAS}$  pode ser enriquecido com o hidrogênio não reagido na PEMFC e então queimado para produção de vapor, por exemplo.

A análise exergética demonstrou que o GGAS produzido a partir do processo de gaseificação com aquecimento indireto (ICFB), que utiliza um reator para a gaseificação e outro para a combustão e injeta vapor no reator de gaseificação, é um combustível melhor para os sistemas com células a combustível. Para o sistema PEMFC, utilizando o GGAS2, a geração de irreversibilidade é 23% inferior em relação à utilização do GGAS1. O GGAS2 apresenta maior fração molar de hidrogênio e metano, conseqüentemente o processo de reforma resulta em maior quantidade de hidrogênio para a CaC. Entretanto, para a construção de um protótipo de geração distribuída com o processo ICFB, seria necessária à produção de vapor para o reator de gaseificação; no caso da SOFC a exergia física dos gases de exaustão, conforme a modelagem termodinâmica é suficiente para a produção de vapor que poderia ser direcionado para o gaseificador.

Também foi demonstrado que a não existência de um reator de reforma faria com que o sistema PEMFC / GGAS tivesse uma eficiência muito baixa; o rejeito da fração de gás metano e de outros hidrocarbonetos para o ambiente aumentaria a irreversibilidade externa do sistema. Neste caso o sistema PEMFC / GGAS1 teria uma eficiência exergética de apenas 14%, conseqüentemente esta seria inferior à eficiência do sistema com turbina a gás que é de 19% para a micro-turbina C-30.

Apesar da importância do processo de reforma para a máxima eficiência do sistema PEMFC seria necessário realizar um estudo para analisar a viabilidade técnica do dimensionamento de um reator para misturas gasosas cujas composições apresentam baixa fração molar de gás metano. Neste caso o estudo da cinética das reações deveria ser aprofundado para analisar a viabilidade da produção de hidrogênio a partir da reforma de GGAS. Um modelo computacional poderia ser desenvolvido para realizar o dimensionamento do sistema de reforma. Para tanto poderia ser utilizado o método da minimização de geração de entropia para melhorar o desempenho termodinâmico de processos. Tal método deveria levar em consideração a geração de entropia pelo atrito viscoso do fluido de trabalho, pela transferência de calor e pelas reações termoquímicas.

Com relação à comparação entre os sistemas de células a combustível e de turbinas a gás pode-se chegar as seguintes conclusões: a composição da mistura gasosa influencia o desempenho de ambos os sistemas, no caso da turbina as características mais relevantes compreendem o projeto da câmara de combustão e o limite de escoamento mássico através da turbina. No caso da célula a combustível as características mais importantes são: a fração molar de hidrogênio, monóxido de carbono e metano no GGAS, o sistema de reforma e purificação; e a cinética de reação no ânodo da SOFC.

A análise exergética demonstrou uma superioridade de eficiência dos sistemas CaC / GGAS sobre os sistemas de turbinas a gás de ciclo simples / GGAS até 25 MW, embora o grau dessa superioridade dependa da composição do GGAS.

Quando as turbinas são de ciclo regenerativo o sistema PEMFC / GGAS apresenta uma eficiência superior apenas para potências abaixo de 800 kW, enquanto o sistema SOFC / GGAS apresenta eficiência superior até 5 MW. Os sistemas de turbinas a gás são consideravelmente superiores em eficiência quando o processo de gaseificação é pressurizado e as máquinas operam em ciclo STIG. A eficiência deste varia entre 36% a 43% entre 5 MW a 30 MW enquanto que a eficiência do sistema PEMFC permanece próxima de 30%. O sistema SOFC é mais eficiente do que o ciclo STIG para potências entre 5 MW e 10MW, mas se o combustível for injetado na câmara de combustão da turbina à temperatura de 400°C a eficiência do ciclo STIG varia entre 38% a 46% enquanto que a eficiência do sistema SOFC permanece próxima de 39%.

Entretanto a injeção de vapor, para maximizar a produção de potência e eficiência da turbina esbarra no problema da manutenção da estabilidade de combustão; então o ciclo STIG pode não ser tecnicamente viável. Neste caso as turbinas a gás em ciclo simples operando com o GGAS produzido por gaseificador pressurizado desenvolvem uma eficiência que varia entre 31% a 39% para potências entre 5 MW a 30 MW. Nesta condição o sistema SOFC torna-se mais eficiente do que as turbinas até a potência de 30 MW.

De qualquer forma as turbinas a gás são mais adequadas para aproveitamento do GGAS produzido por sistema de gaseificação pressurizado, enquanto que as células a combustível são mais adequadas para operar com GGAS produzido por sistema de gaseificação à pressão atmosférica.

Visando comparar as eficiências calculadas neste trabalho seria interessante a construção de um protótipo para geração distribuída CaC / GGAS. A avaliação prática do aproveitamento do GGAS em célula a combustível deveria incluir a observação do efeito nocivo dos contaminantes produzidos no processo de gaseificação sobre os catalisadores da célula a combustível.

No caso da SOFC deverá haver um esforço no sentido da construção e testes de sistemas híbridos com turbinas a gás, uma vez que a integração da SOFC com turbinas a gás já é testada com relativo sucesso utilizando gás natural como combustível.

## Referências

ACKERMANN, T.; GÖRAN, A.; SÖDER, L. *Distributed generation: a definition*. Electric Power Systems Research 57, 2001, pp. 195-204.

ALSTOM POWER. Informação disponível na internet às 15h00min, 20/09/2006 no endereço [http://www.power.alstom.com/home/equipment\\_systems/turbines/gas\\_turbines](http://www.power.alstom.com/home/equipment_systems/turbines/gas_turbines).

APPLEBY, A.J. Fuel Cell Technology: Status and Future prospects. Energy, v. 21, pp. 521 - 653, 1996.

AHMED, S., KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, v. 26, pp. 291-301, 2001.

BABIR, F.; GÔMES, T. Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, v. 21 (10) pp. 891-901, 1996.

BABU, S. P. Biomass gasification for hydrogen production: Process description and reseach needs. IEA Thermal Gasification Task Leader – Gas Technology Institute, 1700 South Mount Prospect Road, 10 pp, 2003.

BAIN, RICHARD L. *Biomass Gasification Overview*. NREL National Renewable Energy Laboratory. US DOE United State Departament of Energy, 2004, 48 p.

BARON, S. Biofuels and their use in fuel cells. Fuel Cell Today, Opening doors to fuel cell commercialisation. Imperial College, 12 p., 2004.

BEJAN, A. *Entropy generation minimization*. FL, USA: CRC Press, Boca Raton, 1996, 362 p.

BETTMANN D.; DRENCKHAHN W.; REITER, K. Small cogeneration plants – from reciprocating engines to fuel cells. *Journal of Power Sources*, pp. 1-12, 1993.

BOYCE, M. P. *Gas turbine engineering handbook*. USA: Gulf professional publishing, 2001, 640 p.

BROOKS, F. J. GE POWER SYSTEMS. GE gas turbine performance characteristics. GER-3620J, 16 p., 2000.

BURER, M.; TANAKA, K.; FAVRAT, D.; YAMADA, K. Multi-criteria optimization of a district cogeneration plant integrating a solid oxide fuel cell-gas turbine combined cycle, heat pumps and chillers. *Energy*, v. 28, pp. 497 - 518, 2003.

CALIFORNIA ENERGY COMMISSION and U.S. Department of Energy. Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. Review of Combined Heat and Power T Technologies. Informação disponível na internet às 10:00, 12/11/2003 no endereço <http://www.distributed-generation.com/>.

CAPSTONE TURBINE CORPORATION. Informação disponível na internet às 15h00min, 20/09/2006 no endereço <http://www.microturbine.com>.

COHEN, H., ROGERS, G. F. C., SARAVANAMUTTOO, H. I. H. *Gas turbine teory*. England: Pearson Education, 1996, 442 p.

COMGAS. Informação disponível na internet às 20h00min, 23/11/2006 no endereço <http://www.comgas.com.br/templates/gnatural>.

DOE – U.S. Department of Energy. *Fuel Cell Handbook*. EG & G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation. West Virginia, EUA: 2002, 352 p.

DONDI, P. et al. Network integration of distributed power generation. *Journal of Power Sources*, v. 106, pp 1 - 9, 2002.

EES – *Engineering Equation Solver*. F-chart. Educational version distributed by McGraw-Hill, 2004.

ELLIS, M. W. *Fuel cells for building applications*. Atlanta, USA: American Society of heating, refrigerating and air-conditioning engineers, 2002, 130 p.

FERNG, Y.M.; TZANG, Y.C.; PEI, B.S.; SUN, C.; SU, A. Analytical and experimental investigations of a proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, pp 381 - 391, 2004.

GE AIRCRAFT ENGINES. Informação disponível na internet às 15:00, 20/09/2006 no endereço <http://www.geae.com/engines/>.

GOMES, V.G, Yee K.W.K. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. *Separation Purification Technology*, v. 28 pp. 161 - 171, 2002.

GIUNTA, P.; AMADEO, N., LABORDE, M. Simulation of a low temperature water gas shift reactor using the heterogeneous model/application to a pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2005.

HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia* v. 51, pp 5981 – 6000, 2003.

HITACHI POWER GENERATION. Informação disponível na internet às 15:00, 20/09/2006 no endereço <http://www.hitachi.us/Apps/hitachicom//PowerGeneration/GasTurbines>.

HOEFT, R.; JANAWITZ, J.; KECK, R. GE POWER SYSTEMS. Heavy-Duty gas turbine operation and maintenance considerations. GER-3620, 52 p., 2003.

HOOGERS, G. *Fuel Cell Technology Handbook*. Boca Raton, Florida, EUA: CRC Press, 2002.

KAWAZAKI GREEN GAS TURBINES. Informação disponível na internet às 15h00min, 20/09/2006 no endereço <http://www.khi.co.jp/gasturbine/>.

KAZIM, A. Exergy analysis of a PEM fuel cell at variable operating conditions. *Energy Conversion and Management*, v. 45, pp 1949 - 1961, 2004.

KOLANOWSKI, B F. *Guide to microturbines*. New York, USA: The Faimont Press, 2004, 236 p.

KOTAS, T. J. *The exergy method of thermal plant analysis*. Flórida, USA: Krieger Publishing Company, 1995, 1161 p.

LARMINIE, J.; DICKS, A. *Fuel Cell Systems Explained*. England: John Wiley Sons, 2003, 401 p.

LARSON, E. D., CONSONNI, S. Biomass Gasifier / Aero-derivative Gas Turbine Cycles. In: *Cogen Turbo Power 94*, draft, Portland, Oregon, 1994.

LARSON, E. E., WILLIAMS, R. H., OGDEN, J. M., HYLTON, M. G., Biomass-Gasifier steam-injected gas turbine cogeneration for the cane sugar industry. In: *Energy from biomass and wastes XIV. Proceedings*. IGT Institute of Gas Technology, 1991, pp. 781-795.

LAURENCELLE, F.; CHAHINE, R.; FOURNIER, M.; BOSE, T.K.; LAPERRIERE, A. Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane stack. *Fuel Cells* v. 1 (1), pp 66 - 71, 2001.

LEAL, E. M. *Caracterização de sistemas de co-geração empregando células de combustível*. Guaratinguetá: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, 2003, 243p. Tese (doutorado).

LEE, S.H.D.; APPLGATE, D.V.; AHMED, S., CALDERONE, S.G. Hydrogen from natural gas: part I—autothermal reforming in an integrated fuel processor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, pp. 829 - 842, 2005.

LEFEBVRE, A. H. *Gas turbine combustion*. Taylor francis (UK), 1998, 400 p.

LI, K. W. *Applied thermodynamics – Availability method and energy conversion*; New York, USA: Taylor & Francis, 1996, 365 p.

LINARDI, M. Introdução à tecnologia de células a combustível. In: WICaC - 3° Workshop Internacional sobre células a combustível. *Proceedings*. UNICAMP, 2006.

MATELLI, J. A., BAZZO, E. A methodology for thermodynamic simulation of high temperature, internal reforming fuel cell systems. *Journal of Power Souces*, v.142, pp 160 - 168, 2005.

MYERS, B. D.; ARIFF, G. D.; JAMES, B. D.; LETTOW, J. S.; THOMAS, C. E.; KUHN, R. C. Cost and performance comparison of stationary hydrogen fueling appliances. The Hydrogen program Office; Office of Power Technologies; U.S Department of Energy. 123 p., 2002.

PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK. USA: McGraw-Hill, 1997.

PRATT-WHITNEY POWER SYSTEMS. Informação disponível na internet às 15h00min, 20/09/2006 no endereço <http://www.pratt-whitney.com>.

REED, T. B., GAUR, S. A survey of biomass gasification. Gasifiers projects and manufactures around the world. The National Renewable Energy Laboratory and The Biomass energy Foundation, Inc. Golden CO, 2000.

SIEMENS-WESTINGHOUSE. Siemens Power Journal. Informação disponível na Internet em 16/12/2002 no endereço <http://www.powergeneration.siemens.com/en/fuelcells/demonstrations/>.

SIEMENS. Siemens Power Generation. Informação disponível na Internet às 13h30min, 29/11/2006 no endereço <http://www.powergeneration.siemens.com/en/fuelcells/hybrid/index.cfm>.

SILVA, E. P. *Introdução a Tecnologia e Economia do Hidrogênio*. Campinas: Editora da UNICAMP, 1991, 204 p.

SILVEIRA, J. L.; LEAL, E. M. L.; RAGONHA JR, L. F.; Analysis of molten carbonate fuel cell: cogeneration to produce electricity and cold water. *Energy*, v. 26, pp 891 - 904, 2001.

SINGHAL, S. C.; Progress in tubular solid oxid fuel cell technology. Science & Technology Center. Siemens Westinghouse Power Corporation, pp 39 - 59, 1999.

SOLAR TURBINES. Informação disponível na internet às 15h00min, 20/09/2006 no endereço – <http://www.solarturbines.com>.

STULL, D. R.; PROPHET, H. *JANAF Thermodynamic tables*. NSRDS-NBS 37, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1971.

SZARGUT, J., PETELA R. *Energia*, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warsaw, 1965.

SZARGUT, J. International progress in second law analysis. *Energy*, v.5, pp. 709 - 718, 1980.

SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. *Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes*. John Benjamins Publishing Co, 1988, 400 p.

TANAKA, K.; WEN, C.; YAMADA, K. Design and evaluation of combined cycle system with solid oxide fuel cell and gas turbine. *Fuel*, v. 79, pp 1493 - 1507, 2000.

TPS TERMISKA PROCESSER AB. Relatório técnico dos testes da gaseificação do bagaço de cana de açúcar, 2004.

VERICOR POWER SYSTEMS. Informação disponível na internet às 15h00min, 20/09/2006 no endereço <http://www.directindustry.com/prod/vericor-power-systems/gas-turbine>.

VEYO, S. E. Tubular SOFC hybrid Power Systems. In: Third DOE/UN International Conference and Workshop on Hybrid Power Systems, 2003.

XU, J.; FROMENT, G. F., A. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics. *International Chemical Engineering Journal*, v. 35 (88), pp. 88 - 96, 1989.

WARK Jr., K. *Advanced Thermodynamics for Engineers*. McGraw Hill, 1995, 576 p.

WILLIAMS, R. H., LARSON, E. D. Biomass gasifier gas turbine power generating technology. *Biomass and Bioenergy*, v. 10 (3), p