

2

Fundamentos teóricos

Este capítulo fornecerá um resumo da tecnologia das células de combustível. Primeiramente serão abordados os funcionamentos básicos das células e os seus componentes básicos. Em seguida, será apresentado um resumo dos principais tipos de célula, suas características e a importância do seu desenvolvimento. Por último, serão revisadas as aplicações.

2.1

Introdução

As células de combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica diretamente, produzindo-a com baixo impacto ambiental. Como os passos intermediários do fornecimento de calor e sua transformação em trabalho mecânico, típico dos métodos convencionais, são evitados, estas células não possuem as limitações termodinâmicas das máquinas térmicas. E devido à ausência da combustão, as células produzem eletricidade com o mínimo de poluição. Contudo, diferentemente das baterias, o redutor e o oxidante nas células devem ser constantemente alimentados para permitir uma operação contínua.

Embora as células pudessem, em princípio, processar uma grande quantidade de combustíveis e oxidantes, os mais utilizados são os combustíveis comuns (gás natural, hidrogênio e GLP) ou hidrogênio como um redutor e ar ambiente como oxidante.

2.2

Células

2.2.1

Estruturas básicas

Os conjuntos membrana eletrodo - CMEs formam o coração das células. Estes dispositivos convertem a energia química contida em um combustível em energia elétrica. A estrutura física básica de uma célula consiste de uma membrana eletrolítica em contato com um anodo e um catodo de cada lado. Uma representação esquemática de um CME com o reagente/gás e o direcionamento do íon é mostrada na Fig. 1.

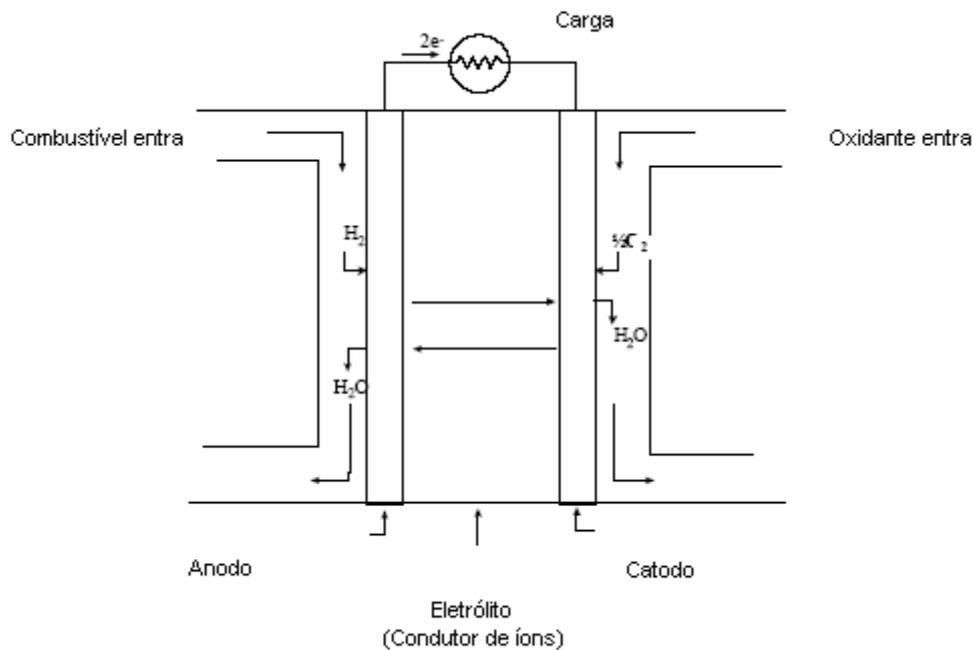


Figura 1: Esquema de uma célula individual.

Em uma célula típica, o combustível é alimentado continuamente para o anodo (eletrodo negativo) e um oxidante (geralmente oxigênio do ar) é alimentado continuamente para o catodo (eletrodo positivo). As reações eletroquímicas são realizadas nos eletrodos para produzir corrente elétrica passando pelo eletrólito. Existem muitas diferenças entre as células e as baterias. A bateria é um dispositivo que armazena energia, no qual toda a energia disponível é armazenada. A bateria terminará de armazenar energia elétrica quando os reagentes químicos forem consumidos (isto é, descarregando-se com o tempo). A célula, de outra forma, é um dispositivo de conversão de energia para a qual combustível e oxidante são fornecidos continuamente. Em princípio, a célula produz eletricidade de acordo com a quantidade de combustível que é fornecido.

As células são classificadas de acordo com a escolha do eletrólito e do combustível, os quais determinam as reações no eletrodo e os tipos de íons que carregam a corrente que atravessa o eletrólito. Appleby e Foulkes [1] notaram que, em teoria, qualquer substância capaz de ser oxidada quimicamente e de ser fornecida continuamente (como um fluido) pode ser queimada galvanicamente como combustível no anodo de uma célula. Similarmente, o oxidante pode ser qualquer fluido que possa ser reduzido a uma taxa suficiente. Embora, o uso direto de um combustível convencional nas células deve ser priorizado, a maioria das células em desenvolvimento atualmente usa hidrogênio ou um gás rico em

hidrogênio como combustível. O hidrogênio possui um papel importante nas reações que ocorrem no anodo podendo ser retirado de uma grande variedade de combustíveis fósseis e através de eletrólise. Por razões simples, a maioria dos oxidantes é oxigênio, o qual pode ser encontrado no ar.

2.2.2

Funções críticas dos componentes das células

A parte crítica da maioria das células está relacionada com as lâminas difusoras. Estas regiões, onde ocorrem às reações eletroquímicas, são as regiões de encontro dos eletrodos com os eletrólitos. Para uma região estar ativa, ela deve ser exposta ao reagente, estar em contato elétrico com o eletrodo, estar em contato iônico com o eletrólito e conter uma eletro-catálise suficiente para reagir e continuar a uma taxa desejada. A densidade dessas regiões e a natureza dessas lâminas exercem um papel crítico no desempenho eletroquímica dos eletrólitos das células.

Em células com eletrólito líquido, os gases reagentes passam através de eletrólito fino que umidifica as porções dos eletrodos e reage eletroquimicamente em suas superfícies. Se o eletrodo contém uma quantidade excessiva de eletrólito, o eletrodo pode “inundar” e restringir o transporte de substâncias gasosas do eletrólito para as reações. A consequência é uma redução do desempenho eletroquímico do eletrodo. Contudo, um balanço deve ser realizado entre os eletrodos, eletrólitos e as fases gasosas da estrutura porosa do eletrodo.

Com o passar dos anos, o desempenho das células tem melhorado. Estas melhoras resultam do desenvolvimento das lâminas difusoras, reduzindo a espessura do eletrólito e dos materiais do eletrodo e do eletrólito, aumentando a variação da temperatura em que as células podem ser operadas.

E para facilitar as reações eletroquímicas, cada componente da célula terá outras funções críticas. O eletrólito não transportará somente reagentes dissolvidos para o eletrodo, mas também conduzirá cargas iônicas entre os eletrodos e com isso completará o circuito elétrico da célula como mostrado na Fig.1. Isso também cria uma barreira física para prevenir uma mistura entre o combustível e o oxidante.

As funções dos eletrodos porosos em células de combustível, além de fornecerem um ambiente para as reações eletroquímicas, possuem as seguintes funções:

- Conduzir elétrons para fora ou para dentro das lâminas difusoras (um eletrodo deve ser feito de materiais que tenham boa condutividade elétrica), servir como armazenamento de corrente e conectar-se com outras células ou cargas.
- Garantir que os gases reagentes sejam distribuídos uniformemente pela célula.
- Garantir que os produtos da reação sejam eficientemente encaminhados para a fase gasosa.

Como consequência, os eletrodos são tipicamente porosos e feitos de um material eletricamente condutor. À baixa temperatura, somente alguns e caros materiais possuem uma atividade eletro-catalítica suficiente, e então esses catalisadores são depositados em pequenas quantidades nas lâminas onde são necessários. Em células de alta temperatura, a atividade eletro-catalítica dos eletrodos é suficiente.

Embora uma grande variedade de geometria tem sido considerada, a maior parte das células em desenvolvimento possui geometria plana (retangular ou circular) ou tubular (com terminação única ou dupla e cilíndrica ou plana).

2.3 Pilha de células de combustível

Para a maioria das células, os CMEs devem ser combinados de uma maneira modular com o a pilha para alcançar a tensão e a potência de saída requerida para as aplicações. Geralmente, a pilha envolve CMEs múltiplos conectados em série via condutores interconectados eletricamente. O arranjo bipolar será descrito a seguir.

2.3.1 Pilha bipolar

A pilha mais comum possui arranjo bipolar (Fig. 2). Os CMEs são conectados eletricamente com interconectores. Devido à configuração de um CME com placa plana, os interconectores se tornaram placas separadoras com duas funções:

- Fornecer uma conexão elétrica entre unidades adjacentes, especificamente para os CMEs de placa plana e

- Fornecer uma barreira que separa o combustível do oxidante dos respectivos CMEs.

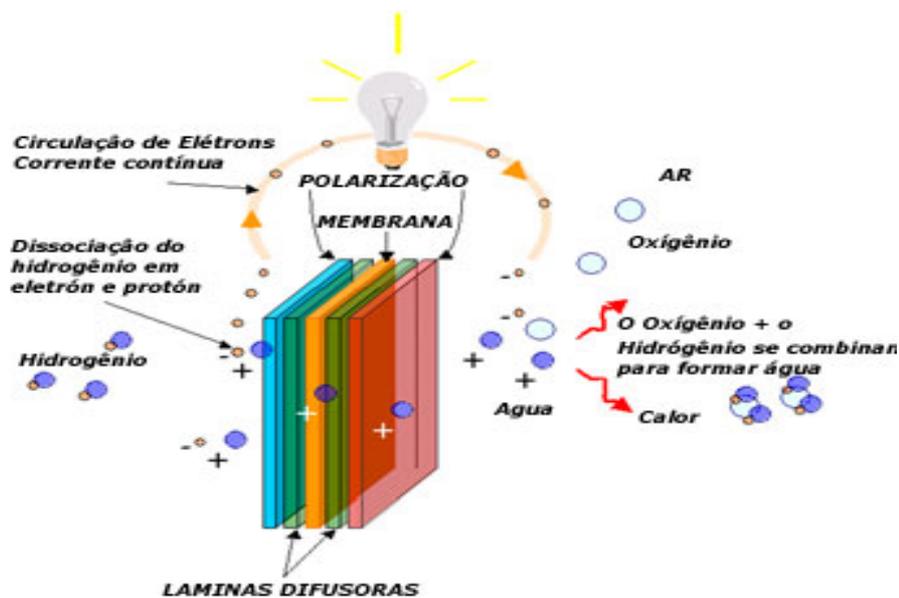


Figura 2: Esquema de um CME.

Em muitos arranjos desse tipo, os interconectores também incluem canais que distribuem a vazão de gás ao longo dos CMEs. Esse tipo de arranjo é eletricamente simples e ajuda a encurtar os caminhos das correntes elétricas (o que ajuda a minimizar a resistência da célula).

2.4 Sistema da célula

Com relação à pilha, o sistema requer vários outros subsistemas e componentes; chamado de sistema de controle. Junto com a pilha, esse sistema forma o sistema da célula. A precisão do arranjo depende principalmente do tipo de célula, o tipo de combustível e a aplicação. Com isso, as condições de operação do projeto dos CMEs e da pilha determinam as características do sistema de controle. A maioria dos sistemas das células contém:

- Preparação do combustível: somente quando combustível puro (como hidrogênio puro) não é usado, é necessária a preparação do mesmo, envolvendo a retirada de impurezas e condicionamento térmico. Com isso, como muitas células utilizam outros tipos de combustível, estas necessitarão de um processador, como um reformador, no qual o combustível reage com algum oxidante

(usualmente vapor ou ar) se transformando numa mistura rica em hidrogênio que alimenta o anodo.

- Fornecimento de ar: na maioria dos casos, são incluídos compressores de ar ou assopradores com filtros de ar.
- Controle térmico: todos os sistemas necessitam de um controle rigoroso da temperatura da pilha.
- Controle da água: a água é necessária em algumas partes da célula, mesmo sendo um produto de reação.
- Equipamento de potência elétrica: como a pilha produz corrente contínua que não é possível consumir diretamente, inversores de corrente são necessários.

Embora não seja o ponto mais importante no desenvolvimento da célula, o sistema de controle representa uma fração significativa do peso, volume, e do custo do sistema. A Fig. 3 mostra uma simples descrição da planta da célula. Começando com processador de combustível, onde o combustível convencional (gás natural, outros hidrocarbonetos gasosos, metanol, nafta ou carvão) é purificado, depois convertido em hidrogênio. A conversão de energia ocorre quando a corrente DC é gerada pela pilha. A variedade do número de CMEs depende do tipo da aplicação. Finalmente, o inversor converte a corrente elétrica DC em AC para o uso do consumidor.

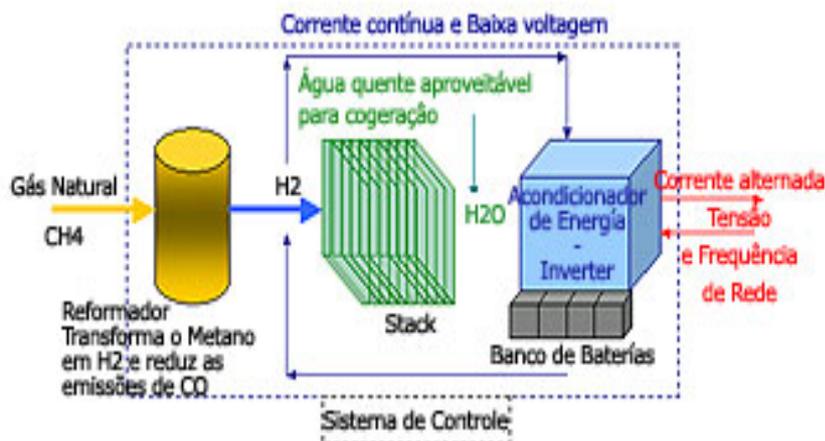


Figura 3: Processos de uma célula.

2.5 Tipos de células

Várias células estão em diferentes fases de desenvolvimento. Os tipos de células mais comuns são as com eletrólito e incluem:

- 1) células de combustível com eletrólito polimérico (PEFC);
- 2) célula de combustível alcalina (AFC);
- 3) células de combustível de ácido fosfórico (PAFC);
- 4) célula de combustível de carbonato fundido (MCFC); e
- 5) célula de combustível de óxido sólido (SOFC).

Em geral, a escolha do eletrólito determina o limite da temperatura de operação da célula. A temperatura de operação e a vida útil da célula determinam as propriedades físicoquímica e termomecânica dos materiais usados nos componentes das células (isto é, eletrodos, eletrólitos, interconectores, coletores de corrente, etc.). Os eletrólitos aquosos funcionam em torno de 200°C ou um pouco abaixo devido à alta pressão de vapor e degradação rápida à temperatura elevada. A temperatura de operação também possui um papel importante, determinando o grau necessário de reforma do gás. Em células de baixa temperatura, todos os combustíveis devem ser primeiramente transformados em hidrogênio antes de entrar na pilha. Além disso, a catálise do anodo a baixa temperatura (principalmente os de platina) é fortemente envenenada por CO. Em células de alta temperatura, CO e também CH₄ podem ser convertidos em hidrogênio ou até mesmo serem oxidados diretamente. A Tab. 1 fornece uma visão geral das características chaves dos principais tipos de célula.

Tabela 1: Resumo dos diferentes tipos de célula

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Membrana de troca de íon polimérico	Hidróxido de potássio	Ácido fosfórico líquido em SiC	Carbonato fundido líquido em LiAlO_2	Cerâmica
Eletrodos	Carbono	Metais de transição	Carbono	Níquel e Óxido Níquel	Metal
Catalisador	Platina	Platina	Platina	Material do eletrodo	Material do eletrodo
Interconectores	Carbono ou metal	Metal	Grafite	Aço inoxidável ou Níquel	Níquel, cerâmica ou aço
Temperatura de operação	40 – 80°C	65°C – 220°C	205°C	605°C	600-1000°C
Portadores de carga	H^+	OH^-	H^+	CO_3^-	O^-
Reformadores	Sim	Sim	Sim	Não, só para alguns combustíveis.	Não, só para alguns combustíveis
Conversores de CO para hidrogênio	Sim, mais purificação para remover rastros de CO	Sim, mais purificação para remover rastros de CO e CO_2	Sim	Não	Não
Componentes das células primárias	Baseada em carbono	Baseada em carbono	Baseada em grafite	Baseada em aço inoxidável	Cerâmica
Controle da água produzida	Evaporação	Evaporação	Evaporação	Produtos gasosos	Produtos gasosos
Controle do calor produzido	Processamento do gás + Trocadores	Processamento do gás + Circulação do eletrólito	Processamento do gás + Trocadores ou geração de vapor	Reforma interna + Processamento do gás	Reforma interna + Processamento do gás

2.5.1

Célula de combustível de eletrólito polimérico (PEFC)

As células de combustível de eletrólito polimérico (PEFC) possuem como eletrólito membranas para a troca de íons (polímeros) que são excelentes condutores elétricos. O único líquido presente nesse tipo de célula é a água; contudo, os problemas com corrosão são mínimos. Tipicamente, eletrodos de carbono com catalisador de platina são usados em anodos e catodos e com interconectores de metal.

O controle de água na membrana é importante para um bom desempenho. A célula deve operar abaixo das condições máximas para que a água não evapore mais rápido do que é produzida, pois a membrana deve ficar hidratada. Por causa da limitação da temperatura de operação imposta pelo polímero, geralmente menos de 100°C, deve-se operar entre 60 e 80°C e devido a problemas com controle de água, um gás rico em H_2 com mínimo ou nenhum CO (um veneno a baixa temperatura) é usado. O uso de um catalisador mais

forte (Pt na maioria das vezes) que é usado em PAFCs é necessário para os anodos e os catodos. Um processador de combustível mais abrangente é necessário para outros tipos de combustíveis, porque o anodo é facilmente envenenado pelo mesmo nível de CO, substâncias sulfurosas e halogênios.

As PEFCs estão sendo utilizadas para uma grande quantidade de aplicações, especialmente para veículos movidos a célula de combustível (FCVs). Como consequência de um grande interesse em FCVs e hidrogênio, os investimentos em células PEFCs no ano passado superaram todos os investimentos referentes aos outros tipos de célula. Embora significativo desenvolvimento de PEFCs para aplicações estacionárias tem sido realizadas, muitos pesquisadores estão agora focando aplicações automotivas e portáteis.

Vantagens: PEFC possui um eletrólito sólido que fornece uma excelente resistência para a passagem do gás. Funciona com uma temperatura de operação baixa, permitindo uma rápida partida e com a ausência de elementos corrosivos, não sendo necessária a utilização de materiais mais inoxidáveis na construção da pilha nem do sistema de controle. Resultados de testes têm demonstrado que as PEFCs são capazes de produzir densidades de correntes altas acima de 2 kW/l e 2 W/cm². Isto só ocorre quando hidrogênio é usado como combustível.

Desvantagens: A temperatura de operação baixa dificulta o controle térmico, especialmente em densidades de correntes altas e dificulta o uso do calor rejeitado para cogeração. Como o controle de água é outro desafio significativo no projeto de PEFC, os engenheiros devem balancear a célula garantindo hidratação suficiente do eletrólito contra sua inundação. Com isso, PEFCs são muito sensíveis a envenenamento por níveis contaminantes de CO, elementos sulfurosos e amônia. Parcialmente, algumas dessas desvantagens podem ser reduzidas diminuindo a densidade de corrente e aumentando a carga dos catalisadores do eletrodo, porém ambos aumentam o custo do sistema. Se combustíveis com hidrocarbonetos são usados, grandes processadores de combustível serão necessários impactando negativamente no tamanho do sistema, na complexidade, na eficiência e no custo do sistema. Finalmente, em PEFC de hidrogênio, a necessidade de desenvolver uma infra-estrutura de hidrogênio impõe barreiras para a comercialização.

2.5.2 Célula de combustível alcalina (AFC)

O eletrólito neste tipo de célula possui uma concentração de (85%) KOH para operação com alta temperatura (250°C) ou possui uma menor concentração de (35 a 50%) KOH para temperatura de operação mais baixa (120°C). O eletrólito é mantido em uma matriz e uma grande variedade de catalisadores pode ser usada (Ni, Ag, óxidos de metais e metais nobres). O fornecimento de combustível é limitado a componentes não-reativos com exceção do hidrogênio. CO é um veneno, e CO₂ reagirá com o KOH para formar o K₂CO₃. Mesmo uma pequena quantidade de CO₂ no ar, deve ser considerada um veneno potencial para a célula alcalina. Geralmente, o hidrogênio é considerado o melhor combustível para AFC, embora algumas células usem eletrólitos alcalinos diferentes.

A AFC foi uma das primeiras células a serem desenvolvidas, a partir de 1960. A aplicação para aquela época foi fornecer eletricidade para o veículo espacial Apollo. A AFC tem sido utilizada em aplicações espaciais com um sucesso considerável, porém em aplicações terrestres tem tido desafios devido à sensibilidade ao CO₂. Embora alguns pesquisadores dos EUA e da Europa tentem utilizá-la em aplicações móveis e em sistemas fechados (células reversíveis).

Vantagens: Excelente desempenho com hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) comparada com outros tipos de célula característica do movimento do O₂ no eletrodo e sua facilidade em utilizar uma grande variedade de catalisadores.

Desvantagens: A sensibilidade do eletrólito ao CO₂ requer uma pureza maior do H₂ como combustível. Como consequência, o uso de um reformador necessitará de uma alta eficiência no sistema de remoção do CO e do CO₂. Com isso, se o ar for utilizado como oxidante, o CO₂ do ar deve ser removido. Mesmo que isso não seja um grande desafio técnico, possui um impacto significativo no tamanho e no custo do sistema.

2.5.3. Célula de combustível de ácido fosfórico (PAFC)

O ácido fosfórico, em uma concentração de 100%, é usado como eletrólito nesse tipo de célula, a qual opera entre 150 e 220°C. À baixas temperaturas, ácido fosfórico é um pobre condutor de íons e o envenamento do catalisador Pt pelo CO no anodo se torna severo. A relativa estabilidade da concentração de

ácido fosfórico é alta se comparada com outros ácidos comuns; conseqüentemente a PAFC é capaz de operar a uma alta temperatura (100 a 220°C). Com isso, o uso do ácido concentrado (100%) minimiza a pressão de vapor da água sem dificultar o controle da água dentro da célula. A matriz mais comum usada para reter o ácido é à base de silicone [1] e o catalisador em ambos os anodos e catodos é a Pt.

As PAFCs são desenvolvidas mais para aplicações estacionárias. Tanto nos EUA quanto no Japão, centenas de sistemas PAFC são produzidos, vendidos e usados em testes de campo e apresentações. Esta é um dos poucos tipos de células que estão disponíveis no mercado. O desenvolvimento da PAFC tem diminuído nos últimos dez anos, devido ao fato de a PEFC ter um melhor custo. Contudo, o desenvolvimento continua.

Vantagens: PAFCs são muito menos sensíveis a CO do que PEFCs e AFCs: a PAFC tolera aproximadamente 1% de CO como um diluente. A temperatura de operação é baixa o suficiente para permitir o uso de materiais de construção comuns, pelo menos nos componentes do sistema de controle. A temperatura de operação também fornece uma considerável flexibilidade de projeto do controle térmico. A PAFC tem demonstrado uma eficiência de 37 a 42% (baseada no PCI do gás), a qual é muito mais alta que a eficiência da PEFC pode alcançar (porém menor que a eficiência da SOFC e MCFC). Com isso, o calor trocado da PAFC pode ser prontamente utilizado nas aplicações comerciais e de cogeração.

Desvantagens: A redução do oxigênio no catodo é menor que na AFC e requer o uso de catalisadores de platina. Embora menos complexa que PEFC, PAFCs ainda requerem grandes processadores de combustível, incluindo um trocador de calor para alcançar bom desempenho. Finalmente, a natureza corrosiva do ácido fosfórico requer o uso de materiais caros na pilha (inclusive placas separadoras de grafite).

2.5.4

Célula de combustível de carbonato fundido (MCFC)

O eletrólito nesta célula é usualmente uma combinação de carbonatos alcalinos, o qual é localizado numa matriz cerâmica de LiAlO_2 . A célula opera entre 600 e 700°C onde os carbonatos alcalinos formam sais fundidos altamente condutores, com íons de carbonatos fornecendo conduções iônicas. Em alta temperatura de operação nas MCFCs, Ni (anodo) e óxido de níquel (catodo) são

adequados a promover reações. Metais nobres não são necessários para a operação e a maioria dos combustíveis pode ser reformada internamente.

O foco do desenvolvimento da MCFC tem sido mais em aplicações estacionárias e marítimas, onde o grande tamanho e o peso da MCFC e o tempo da partida lenta não são importantes. As MCFC estão em desenvolvimento para o uso com uma grande variedade de combustíveis convencionais e renováveis. As tecnologias da MCFC também são usadas para a DCFC. Além das PAFCs, as MCFCs têm sido usadas em aplicações estacionárias, com dezenas de projetos em andamento ou terminados. Embora o número de pesquisadores e de investimentos foi reduzido comparado com a década passada, desenvolvimentos e pesquisas estão em andamento.

Vantagens: A alta temperatura de operação da MCFC (650°C) resulta em vários benefícios: não são necessários catalisadores caros, pois os eletrodos de níquel fornecem reações suficientes e como CO e determinados hidrocarbonetos são combustíveis para a MCFC, eles são convertidos para hidrogênio na pilha (em placas especiais do reformador) simplificando o sistema de controle.

Desvantagens: O principal desafio dos pesquisadores da MCFC tem origem na corrosão e na mobilidade dos eletrólitos, os quais necessitam do uso de níquel e de aço inoxidável na estrutura da célula (mais barato que a grafite, porém mais caro que aços ferríticos). Temperaturas altas promovem problemas com o material, impactando na estabilidade mecânica e na vida da célula. Uma fonte de CO₂ é necessária no catodo (comumente reciclada da exaustão do anodo) para formar íons de carbonato, representando componentes do sistema de controle adicionais. Altas resistências de contato e resistência do catodo limitam a densidade de corrente em torno de 100 – 200 mW/cm² nas voltagens de operação práticas.

2.5.5 Célula de combustível de óxido sólido (SOFC)

O eletrólito na célula é um óxido de metal sólido não-poroso, geralmente Y₂O₃ – estabilizado ZrO₂. A célula opera entre 600 e 1000°C onde conduções iônicas de íons de oxigênio acontecem. Geralmente, o anodo é formado de CO-ZrO₂ ou Ni-ZrO₂ e o catodo é formado de LaMnO₃ e misturado com Sr.

A condutividade em eletrólitos sólidos necessita de uma temperatura em torno de 1000°C; porém recentemente células com eletrólito fino com um catodo mais eficiente têm permitido uma diminuição na temperatura de operação para

650 – 850°C. Alguns pesquisadores estão conseguindo reduzir a temperatura de operação ainda mais. Com o tempo, isto tem permitido a construção de SOFC mais compactas, com melhores desempenhos devido a eletrólitos mais finos e o uso de materiais mais baratos.

Vantagens: SOFC é a célula com o período de desenvolvimento mais longo a partir de 1950, muitos anos antes da célula AFC. Por causa de um eletrólito sólido, a célula pode ter vários formatos, como tubular, plano ou monolítico. A construção da cerâmica nessas células evita qualquer problema com corrosão. Eletrólitos sólidos também permitem precisão no projeto de lâminas difusoras e evita o movimento do eletrólito ou a inundação dos eletrodos. A cinética da célula é relativamente rápida e o CO é diretamente usado como combustível da mesma forma que na MCFC. Não existe necessidade de CO₂ no catodo como na MCFC. Os materiais usados na SOFC não são caros. O eletrólito fino plano na SOFC tem demonstrado ser um sistema de densidade de corrente parecida com as alcançadas pela PEFC. Como na MCFC, a alta temperatura de operação permite o uso do calor em cogeração. O limite das eficiências que vão de 40% (sistemas pequenos com ciclos simples) até 50% (sistemas híbridos) tem sido demonstrado.

Desvantagens: A alta temperatura da SOFC tem suas desvantagens. Existem muitas expansões térmicas que não são acompanhadas entre os materiais e a aplicação de selos entre as células é difícil em configurações com placas planas. As altas temperaturas de operação colocam restrições severas na seleção de materiais e resultam em difíceis processos de fabricação. Corrosão de metal nos componentes da pilha (como os interconectores em alguns projetos) é um desafio. Estes fatores limitam a densidade de corrente (mais do que na PAFC e MCFC), ciclo térmico e vida na pilha (melhor no que na MCFC e PEFC).

A Tab. 2 apresenta as vantagens e desvantagens das pilhas de combustível em cogeração.

Tabela 2: Vantagens e desvantagens das pilhas de combustível em cogeração [25]

	Pilhas de combustível de baixa temperatura	Pilhas de combustível de alta temperatura
Tecnologias aplicáveis	<ul style="list-style-type: none"> • AFC • PAFC • PEFC/PEM 	<ul style="list-style-type: none"> • MCFC • SOFC
Dimensão típica	<ul style="list-style-type: none"> • Os produtos disponíveis no mercado e em desenvolvimento têm potências até 250 kW 	<ul style="list-style-type: none"> • A maioria dos equipamentos em desenvolvimento tem potências na ordem de 2 MW, mas existem planos para desenvolver unidades com menos de 1MW
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Emissões reduzidas • Arranque rápido (especialmente as PEMFC) • Potencial para a redução do custo resultante da produção em larga escala se for alcançado sucesso na área dos transportes 	<ul style="list-style-type: none"> • Emissões reduzidas • Processamento de combustível mais simples • Não existe a necessidade de utilizar catalisadores de metais nobres • Não são danificadas pelo CO • Potências mais elevadas
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Potencial de cogeração limitado • Processamento de combustível relativamente complexo • Mais sensível ao CO • Requer catalisadores de metais nobres • Custo elevado (PAFC) 	<ul style="list-style-type: none"> • Mercado limitado inicialmente à produção de eletricidade (o que reduz o potencial para redução do custo) • Complexidade dos sistemas híbridos

2.6 Características

Outras características vantajosas de que células de combustível e plantas das células oferecem são:

- Conversão de energia direta (sem combustão)
- As partes dos conversores de energia não apresentam movimento
- Não apresentam barulho
- Flexibilidade de combustível
- Flexibilidade de lugar

Das características desvantajosas das células de combustível, destacam-se:

- Alto custo para entrar no mercado
- Tecnologias não muito familiares
- Sem infra-estrutura

Na Tab. 3 estão os impactos provocados pelos constituintes do combustível em cada tipo de célula.

Tabela 3: Resumo dos impactos causados pelos constituintes do combustível [11].

Tipo de gás	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
H ₂	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível
CO	Veneno (reversível) (50 ppm por pilha)	Veneno	Veneno (<0,5%)	Combustível ^a	Combustível
CH ₄	Diluído	Veneno	Diluído	Diluído ^b	Combustível ^a
CO ₂ & H ₂ O	Diluído	Veneno	Diluído	Diluído	Diluído
S (H ₂ S & COS)	-	Veneno	Veneno (<50 ppm)	Veneno (<0,5 ppm)	Veneno (<1 ppm)

a) Na realidade, CO com H₂O muda para H₂ e CO₂, e CH₄ com H₂O são reformados em H₂ e CO mais rápido do que reagindo como um combustível no eletrodo.

b) Um combustível na reforma interna da MCFC.

2.7

Sistemas de potência auxiliar

2.7.1

Configuração de sistema

Baseado nas necessidades do sistema discutido acima, as células PEFC consistirão de um processador de combustível, um sistema de pilha e um sistema de controle. A Fig. 4 lista os componentes necessários na PEFC. O principal motivo desses componentes é minimizar ou eliminar o uso da água que é fornecida externamente. Para este tipo de célula, baterias da partida serão necessárias, desde que potência elétrica externa não esteja disponível.

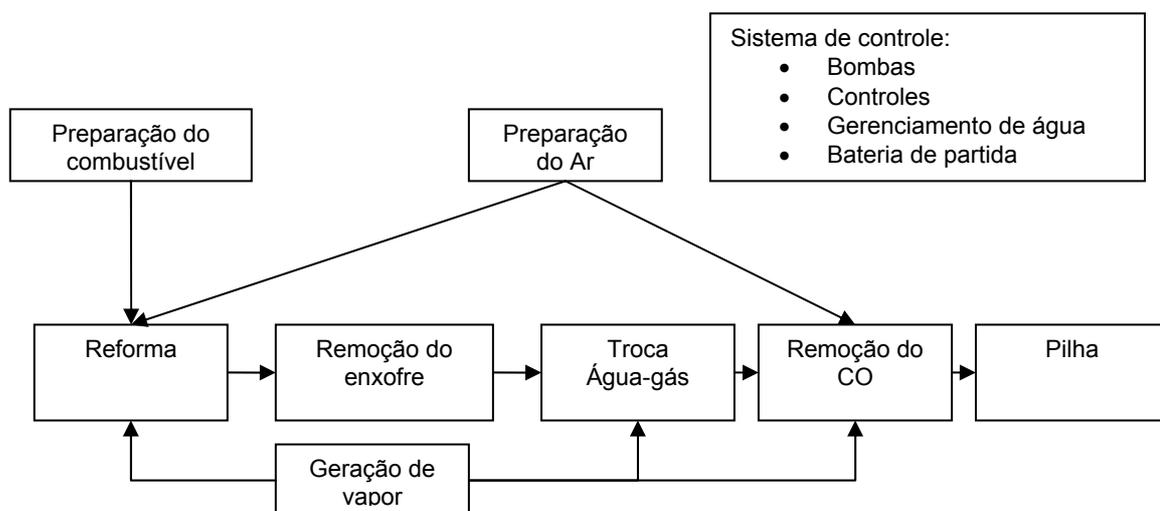


Figura 4: Resumo dos subsistemas e componentes da PEFC.

Com relação às necessidades de funcionamento da pilha, a remoção do monóxido de carbono também é importante para produzir o reformado de qualidade suficiente. Similarmente, a temperatura de operação da pilha e sua umidade requerem um sistema de gerenciamento de água assim como radiadores para a rejeição do calor. Algumas células possuem sistemas pressurizados para se beneficiar das altas pressões parciais do anodo e do catodo. Outra questão importante é a minimização do vapor necessário para processar o combustível. Por ser uma unidade móvel, a necessidade de recursos externos de água deve ser minimizada. O gás reformado é logo em seguida diluído com vapor, se a água não for removida antes da pilha.

Outra questão importante na célula é o gerenciamento de água para hidratar o eletrólito e fornecer o vapor necessário para as operações de reforma e troca de água-gás. O vapor é necessário para a remoção de CO. Algumas células funcionam sobre pressão para aumentar a pressão parcial dos reagentes que vão para o anodo e o catodo, aumentando a eficiência. A pressão de operação também ajuda na integração do calor para a geração interna de vapor à pressões maiores que a atmosférica (vapor é gerado à temperaturas maiores que 100°C). A integração da célula ocorre combinando um reformador (exotérmico ou endotérmico de 850-1000°C), câmaras de troca (exotérmico, 150-500°C), limpeza de CO (praticamente exotérmico 50-200°C) e a pilha da célula (exotérmico 80°C). Cada zona de operação possui uma temperatura diferente, contudo fornece um desafio para a integração do sistema e para a rejeição de calor. Para aliviar algumas dessas desvantagens e também reduzir o custo do sistema, pesquisadores estão investigando a possibilidade de usar membranas que funcionem a uma alta temperatura (operando levemente acima de 100°C). Isto aumentaria a tolerância a monóxido de carbono, simplificando o projeto do reformador e a rejeição do calor.

2.8

Geração distribuída

As células de combustível já hoje são usadas em centrais de produção de energia com potências reduzidas (menos de uma dezena de MW). Estão sendo colocadas perto dos equipamentos consumidores, podendo assim ser consideradas uma tecnologia de geração distribuída.

Tabela 4: Eficiências dos sistemas de geração distribuída

Tipo	Tamanho	Eficiência, %
Micro turbinas	10 kW – 300kW	20 – 30
PAFC	50 kW – 1MW	40
SOFC	5 kW – 3MW	45 – 65
PEM	1 kW – 1MW	34 – 36

Apostando na produção local (descentralizada) poupa-se no investimento da construção de linhas de transmissão de energia, na proteção destas e outros equipamentos auxiliares, bem como, na manutenção dessas infra-estruturas. Um outro aspecto de economia são os custos de exploração, uma vez que as perdas energéticas, com a produção descentralizada, são consideravelmente reduzidas em linhas, nos transformadores (elevadores e abaixadores), bem como, na quantidade de aparelhagem de proteção com diminuição do número.

2.9 Cogeração

Aplicações com cogeração em edifícios podem ser projetadas para satisfazer tanto parte da demanda elétrica quanto parte da demanda térmica.

Com isso, cogeração em edifícios pode ser projetada para aplicações com picos suaves, isto é, a planta de cogeração é usada para reduzir o pico de demanda elétrica ou de demanda térmica.

2.10 Conclusões

Não importando o quanto ambientalmente corretas as células de combustível possam ser, como qualquer outro produto ou fonte de energia, seu sucesso no mercado depende primariamente de seu preço. Muitos desafios tecnológicos deverão ser vencidos antes que os vários sistemas que compõem uma célula de combustível sejam fabricados industrialmente, com custos adequados.

2.11 Desempenho da célula

O objetivo deste capítulo é descrever as relações químicas e termodinâmicas que governam as células e como as condições de operação afetam o seu desempenho. Entendendo o impacto das variáveis como temperatura, pressão e os componentes do gás no desempenho permitem aos pesquisadores otimizar seus projetos das unidades e permite aos engenheiros de processos maximizarem o desempenho da aplicação dos sistemas.

O primeiro passo para entender a operação de uma célula é definir o desempenho ideal. Uma vez determinadas, as perdas que ocorrem em função de princípios não comuns podem ser calculadas e depois deduzidas do desempenho ideal para descrever a operação real.

2.11.1 O papel da energia livre de Gibbs

O máximo trabalho elétrico obtido (\dot{W}_{el}) numa célula operando à uma temperatura e pressão constante é dada pela variação da energia livre de Gibbs (ΔG) da reação eletroquímica:

$$\dot{W}_{el} = \Delta G = -nF \dot{E} \quad (1)$$

onde n é o número de elétrons participando da reação e F é a constante de Faraday (96,487 coulomb/g-mol de elétron) e \dot{E} é o potência ideal da célula.

A variação da energia livre de Gibbs é também dada pela seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta h - T\Delta s \quad (2)$$

onde o Δh é a variação de entalpia e Δs é a variação de entropia. A energia térmica total disponível é Δh . A energia livre disponível é igual a variação de Δh menos a variação $T\Delta s$ a qual representa a energia não-disponível resultando da variação de entropia com o sistema.

A quantidade de calor que é produzido pela célula operando reversivelmente é $T\Delta s$. As reações na célula que têm variação de entropia negativa geram calor (como oxidação do hidrogênio), enquanto que aquelas com

variação de entropia positiva (como a oxidação direta do carbono sólido) podem extrair calor do meio se a geração irreversível de calor for menor que a absorção reversível de calor.

Para a reação geral da célula:



o estado padrão da variação da energia livre de Gibbs é dado por:

$$\Delta G^\circ = \gamma G_c^\circ + \delta G_d^\circ - \alpha G_a^\circ - \beta G_b^\circ \quad (4)$$

onde G_i é a quantidade molar parcial da energia livre de Gibbs para o componente i à temperatura T . Esse potencial pode ser computado pelo calor específico (c_p) dos componentes em função de T e dos valores Δs e Δh à temperatura de referência, geralmente 298K. Experimentalmente, o calor específico dos elementos, em função de T , pode ser expressa em:

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (5)$$

onde a , b e c são constante empíricas. A entalpia de cada elemento presente durante a reação é dada por

$$h_i = h_i^\circ + \int_{298}^T c_{pi} dT \quad (6)$$

e à uma pressão constante a entropia à temperatura T é dada por:

$$s_i = s_i^\circ + \int_{298}^T \frac{c_{pi}}{T} dT \quad (7)$$

Com isso: h_i

$$\Delta h = \sum_i n_i h_{iout} - \sum_i n_i h_{iin} \quad (8)$$

e

$$\Delta s = \sum_i n_i S_{iout} - \sum_i n_i S_{iin} \quad (9)$$

Os coeficientes a, b e c, assim como h° e s° , estão disponíveis nas tabelas de referências e podem ser usados para calcular Δh e Δs . Com esses valores é possível calcular ΔG e \bar{E} à uma temperatura T.

2.11.2 O desempenho ideal

O impacto da temperatura na tensão ideal, E, para a oxidação do hidrogênio, é também mostrado na Tab. 5. Foram assumidos produtos gasosos.

Tabela 5: Tensão ideal em função da temperatura da célula.

Temperatura	80°C (353K)
Tensão ideal	1,17

A tensão do circuito aberto da célula é fortemente influenciada pela concentração dos reagentes. O potencial ideal máximo ocorre quando os reagentes no anodo e no catodo são puros. Em um sistema alimentado com ar ou se o que chega ao anodo não é hidrogênio puro, o potencial da célula será reduzido. Similarmente, a concentração de reagentes na saída da célula será mais baixa que na entrada. Pelo fato de os eletrodos terem que ser mais condutivos e conseqüentemente possuir uma tensão constante, uma pequena queda de tensão no circuito afeta a operação da célula inteira. Isso impacta significativamente na tensão de operação da célula e conseqüentemente na eficiência do sistema principalmente em células de temperatura mais alta.

Células de baixa temperatura necessitam de catalisadores feitos com metais nobres para alcançarem reações práticas no anodo e no catodo e H_2 é o único combustível aceitável. Enquanto monóxido de carbono envenena severamente os catalisadores feitos de metais nobres como a Platina (Pt) em células de baixa temperatura, em células de alta temperatura atuam como reagentes (operando em temperatura de 300°C ou mais) onde catalisadores de metais não-nobres podem ser usados.

2.11.3 Balanço energético da célula

A discussão acima pode ser usada para formular um balanço de massa e energia em torno de uma célula para descrever seu desempenho elétrico. O balanço energético em torno da célula é baseado na absorção de energia/processo de liberação (eletricidade produzida, reações, perda de calor) que ocorre na célula.

Em geral, o balanço energético da célula mostra que a variação da entalpia dos reagentes que entram na célula será igual a variação de entalpia dos produtos que saem da célula mais a soma dos termos livres: i) o calor gerado pelos processos físicos e químicos da célula, ii) a corrente DC que sai da célula e iii) a perda de calor da célula para o meio.

2.11.4 Eficiência da célula

A eficiência térmica de um aparelho de conversão de combustível é definida pela relação entre a quantidade de energia produzida relativa e a variação de entalpia, ΔH , entre os produtos e os reagentes.

$$\eta = \frac{\text{Energia}}{\Delta h} \quad (10)$$

Em máquinas térmicas convencionais, a energia química (do combustível) é primeiramente convertida em calor, depois convertida em energia mecânica e depois pode ser convertida para energia elétrica. Para a conversão térmica em mecânica, calor é convencionalmente usado. Carnot mostrou que a eficiência máxima de cada máquina é limitada pela razão entre a temperatura absoluta de calor que é rejeitado e absorvido, respectivamente, para reservatórios a temperatura constante.

As células de combustível convertem diretamente energia química em energia elétrica. No caso ideal de um conversor eletroquímico, como o das células de combustível, a variação da energia livre de Gibbs, ΔG , da reação é disponível na energia elétrica na temperatura de conversão. A eficiência ideal da célula, operando reversivelmente, é

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G}{\Delta h} \quad (11)$$

A eficiência da célula é baseada na variação da energia livre para a reação



dado por

$$\Delta G_r^\circ = G^\circ_{\text{H}_2\text{O}(l)} - G^\circ_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} G^\circ_{\text{O}_2} \quad (13)$$

onde a água sai na forma líquida. Nas condições padrões de 25°C (298°K) e 1 atmosfera, a energia térmica liberada (Δh) na reação hidrogênio/oxigênio é 285,8 kJ/mole e a energia livre disponível para o trabalho é 237,1 kJ/mole. Com isso, a eficiência térmica de uma célula ideal operando reversivelmente com hidrogênio e oxigênio puro nas condições padrões é:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{237,1}{285,8} = 0,83 \quad (14)$$

Para outras reações eletroquímicas, se aplicam diferentes eficiências. Curiosamente, para a oxidação química direta de carbono, ΔG é maior do que ΔH e conseqüentemente a eficiência ideal é levemente maior do que 100% quando é usada essa definição de eficiência ideal.

Por conveniência, a eficiência de uma célula verdadeira é frequentemente expressa em termos da razão entre a tensão da célula e sua tensão ideal. Como será descrita com grandes detalhes nas seções seguintes, a tensão da célula real é menor do que a tensão da célula ideal devido às perdas associadas com a polarização da célula e as perdas ôhmicas. A eficiência térmica da célula pode ser escrita em função da tensão real:

$$\eta = \frac{\text{Energia}}{\Delta h} = \frac{\text{Potência}}{\Delta G / 0,83} = \frac{\text{Tensão}_{\text{real}} \times \text{Corrente}}{\text{Tensão}_{\text{ideal}} \times \frac{\text{Corrente}}{0,83}} = \frac{0,83 \times V_{\text{real}}}{E_{\text{ideal}}} \quad (15)$$

Como mencionado anteriormente, a tensão ideal da célula operando reversivelmente com hidrogênio e oxigênio puro a 1atm e 25°C é 1,229V [11]. Com isso, a eficiência térmica de uma célula real operando a uma tensão $V_{\text{célula}}$, baseada no PCS do hidrogênio, é dada por:

$$\eta = 0,83 \times V_{\text{célula}}/E_{\text{ideal}} = 0,83 \times V_{\text{célula}}/1,229 = 0,65 \times V_{\text{célula}} \quad (16)$$

Isso mostra que o combustível é completamente convertido na célula, como na maioria das máquinas térmicas. Essa eficiência também é mencionada na eficiência elétrica. Para calcular a eficiência da célula, a eficiência elétrica deve ser multiplicada pela utilização do combustível. Uma ótima revisão do impacto deste fenômeno pode ser estudada em Winkler [6].

2.12 Célula de combustível de eletrólito polimérico

A tecnologia PEFC se diferencia das outras tecnologias pelo fato de utilizar um eletrólito polimérico. Pelo fato desse eletrólito ser um filme polimérico e a célula operar à baixas temperaturas, questões como vedação, construção e operação são menos complexas que na maioria das outras células. Não é necessário operar com ácidos ou bases corrosivos neste tipo de célula. PEFCs tipicamente operam à baixa temperatura (60 a 80°C), permitindo uma partida mais rápida do que nas células que operam à alta temperatura. Como PEFCs são projetadas para operações com hidrogênio puro, processadores têm sido desenvolvidos para permitir o uso de combustíveis convencionais como gás natural e gasolina.

2.12.1 Componentes da célula

Os típicos componentes da pilha de uma PEFC, ilustrados na Fig. 5, são:

- uma membrana para troca iônica
- uma camada porosa eletricamente condutora
- um catalisador (eletrodo) na interface entre a camada e a membrana
- interconectores e placas que enviam combustível e oxidante para lugares reativo através de canais conectam eletricamente a célula.

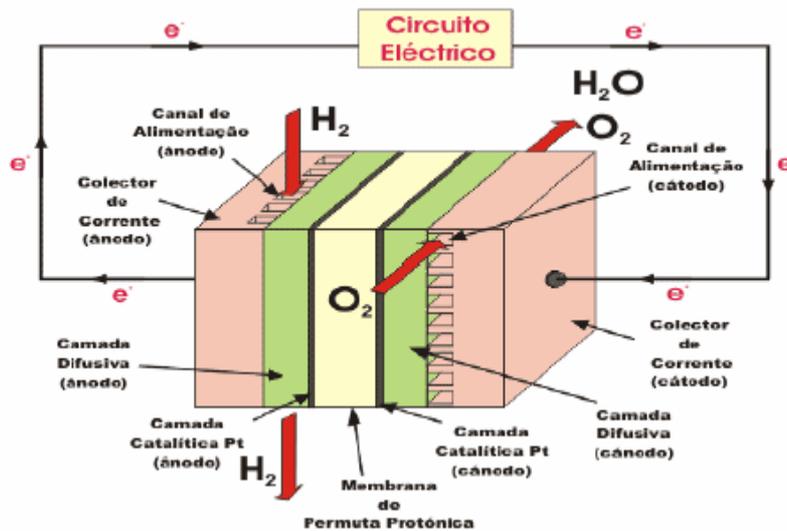


Figura 5: Esquema típico de representação de uma pilha.

As pilhas de PEFC são na maioria de tipo bipolar plano. Tipicamente, os eletrodos são revestidos com filmes finos que são também transferidos para a membrana ou aplicados diretamente na membrana. Alternadamente, a camada de eletrodo pode ser depositada na camada que a antecede e depois conectada com a membrana.

Uma célula de combustível PEM (Proton Exchange Membrane) consiste em dois eletrodos: o anodo – “eletrodo combustível” – e o catodo – “eletrodo oxidante” - separados por um eletrólito. Quando o hidrogênio ingressa no sistema, as propriedades catalíticas da superfície da membrana liberam elétrons e prótons das moléculas de hidrogênio. A membrana tem a propriedade de ser permeável aos prótons, que a atravessam e formam água ao reagir com o oxigênio do ar (lado catodo); os elétrons que não podem atravessar a membrana circulam por um elemento condutor externo à membrana, dando lugar a corrente contínua “DC”. Este processo além de produzir corrente elétrica gera energia térmica aproveitável.

O coração de uma célula de combustível é constituído por um “conjunto membrana eletrodo” – CME. Este está constituído por duas capas difusoras de gás com duas lâminas bipolares em cada lado. As propriedades catalisadoras deste conjunto que produzem a divisão da molécula de hidrogênio e oxigênio se baseiam nas propriedades dos metais preciosos, como a platina, nela depositados.

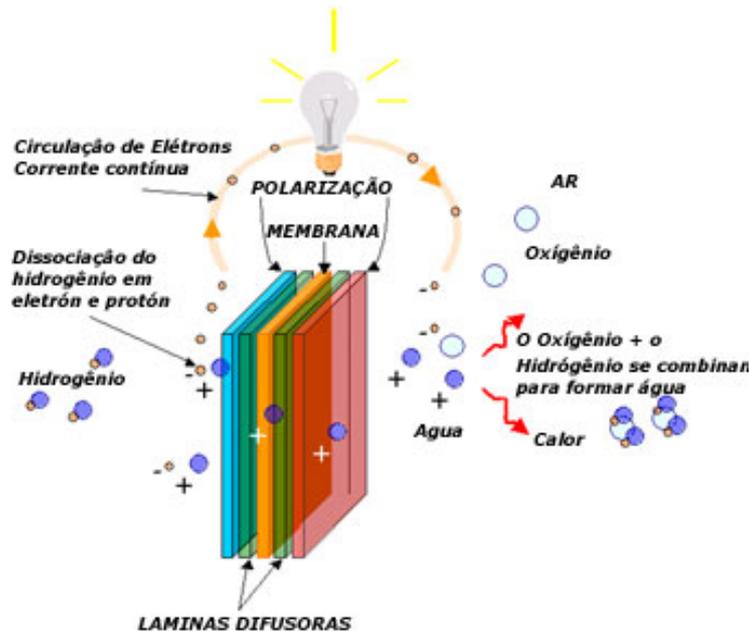


Figura 6: Esquema de uma pilha.

Para gerar quantidades utilizáveis de corrente, se colocam sucessivos CMEs, formando a denominada pilha. Mediante esta configuração, se alcança a potência (tensão e corrente elétrica) requerida.

Conceitualmente uma célula de combustível tipo PEM está formada por:

- reformador
- pilha
- condicionador de energia
- sistema de controle

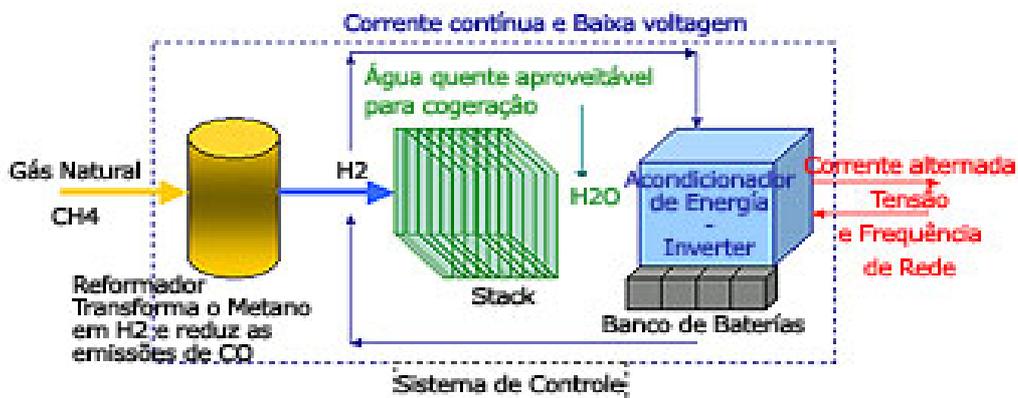


Figura 7: Esquema de uma célula de combustível.

No reformador entra o combustível (gás natural) e se produz um gás altamente rico em hidrogênio denominado "reformado", mediante uma transformação química.

O conteúdo de monóxido de carbono que possui o reformado se reduz a níveis aceitáveis (menores que 50 ppm), mediante uma unidade condicionadora.

Posteriormente o hidrogênio ingresa no sistema (pilha) dando início ao processo de geração de corrente contínua.

Esta corrente contínua circula pelo condicionador de energia, denominado inversor, o qual transforma a corrente contínua em corrente alternada, em valores de tensão e frequência requeridos por nossas aplicações.

Este condicionador inclui também um conjunto de baterias, que permitem estabilizar o fornecimento de energia antes das variações instantâneas da carga.

Assim, devido a considerações de construção da célula, calor será sempre liberado. Pesquisas foram realizadas para reduzir a quantidade de calor liberado e assim aumentar a quantidade de energia elétrica produzida. Em motores de combustão interna, a segunda lei da termodinâmica limita a quantidade de calor que pode ser convertida em trabalho. Assim, potencialmente, células de combustível podem ser mais eficientes do que máquinas de calor [21].

2.12.1.1

Estado da arte dos componentes

Membrana

A membrana polimérica é uma membrana ácida que tem como função transportar prótons. Os prótons então são transportados através da membrana e assim chegam ao outro lado da célula, no catodo.

2.12.1.2

Desempenho

Os pesquisadores estão focados em manter a densidade de potência enquanto reduzem a quantidade de platina (catalisador), aumentando a temperatura e a umidade e outras melhorias que irão reduzir o custo.

2.12.2 Sistema da célula de combustível

Embora uma célula de combustível produza eletricidade, o seu sistema requer uma integração de muitos componentes além da pilha. Vários componentes do sistema estão incorporados a um sistema elétrico para permitir uma operação com combustíveis convencionais, para produzir corrente AC para rede e frequentemente para utilizar calor rejeitado alcançando uma alta eficiência. Em uma forma simples, o sistema da célula consiste de um processador de combustível, de um sistema elétrico e potencialmente de uma cogeração para utilizar o calor rejeitado.

A célula e a pilha que compõe o sistema elétrico foram discutidas extensivamente nas seções anteriores. A seção 2.12.2.1 aborda os processos dos sistemas como os processadores de combustível, a utilização do calor rejeitado, os inversores e o desempenho do equipamento. As questões referentes à otimização do sistema serão discutidas na seção 2.12.2.2.

2.12.2.1 Processos do sistema

O projeto de um sistema de uma célula de combustível envolve mais do que a otimização das partes da célula com respeito à eficiência e economia. Envolve redução do custo de eletricidade (ou calor e eletricidade como no sistema de cogeração) com os parâmetros da aplicação desejada. Para a maioria das aplicações, é necessário que os processos fundamentais sejam integrados com uma eficiência dentro da planta com um baixo custo. Frequentemente esses objetivos são tão conflitantes que acordos ou ajustes de projeto devem ser feitos. Com isso, objetivos específicos de projeto, como combustível desejado, níveis de emissões, uso do calor rejeitado (eletricidade, vapor ou calor), níveis de demanda desejada, volume ou critério de peso (volume/kW ou peso/kW) e a tolerância de risco influenciam no projeto do sistema elétrico da célula.

2.12.2.2 Reforma do combustível

A reforma é definida como a conversão de um gás disponível comercialmente para um gás reformado pronto para a reação no anodo da célula. A reforma inclui a limpeza e a remoção de substâncias danosas do combustível, a conversão do combustível em um gás reformado e os processos seguintes para alterar o gás reformado de acordo com as necessidades da célula. Exemplos desses processos são:

- Limpeza do combustível – Remoção de enxofre e amônia para prevenir uma degradação do reformador e do catalisador.
- Conversão de combustível – Converte um combustível (principalmente hidrocarbonetos) em gás reformado rico em hidrogênio.
- Alteração do gás reformado – Converte monóxido de carbono (CO) e água (H₂O) do gás reformado em hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂) via a reação de troca água-gás; oxidação seletiva para reduzir CO em poucos ppm ou remoção de água por condensação para aumentar a concentração de H₂.

Um processador de combustível é uma unidade integrada que consiste em um ou mais dos processos acima devido às necessidades e ao combustível, que funcionam juntos para um eficiente custo da aplicação. Considerações de projeto devem incluir alta eficiência térmica, alta produção de hidrogênio, compatibilidade, baixo peso e rápida capacidade inicialização, dependendo da aplicação.

A Fig. 8 representa os passos da reforma necessários para uma célula que funciona à baixa temperatura. A maioria dos processadores usa a energia química e térmica dos líquidos para fornecer calor para a reforma do combustível aumentando a eficiência do sistema.

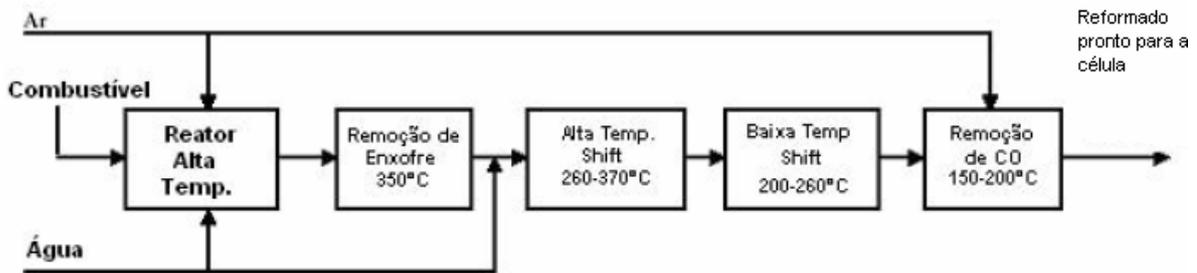


Figura 8: Esquema da reforma do combustível.

A conversão de combustível e a alteração dos catalisadores são suscetíveis à desativação devido às impurezas, contudo o processo de limpeza é realizado junto com o processo de conversão. Os processos de conversão do combustível e reforma do gás podem ser realizados na parte externa ou no compartimento do anodo da célula. O primeiro se refere ao reformador externo e o segundo ao reformador interno da célula. As células estão se desenvolvendo para reagir diretamente com gás disponível comercialmente e com combustível líquido, porém a reação química ideal para as células atuais é com gás rico em hidrogênio.

A unidade utiliza um reformador de combustível, o qual gera todo o hidrogênio (H_2) necessário para a pilha (composto de 88 células) e com isso gera energia elétrica. Isto consiste em três zonas de separação em série, conforme a vazão de ar/combustível: (a) oxidação parcial catalítica (CPO), (b) conversão à alta temperatura (HTS) e (c) conversão à baixa temperatura (LTS), (Plug Power, 2001).

Durante a operação de reforma, uma mistura de ar/gás entra no reformador e passa através da zona CPO, onde o gás natural reage com o oxigênio, criando H_2 e monóxido de carbono (CO) em uma reação chamada oxidação parcial. A temperatura de operação normal do CPO fica entre 600 e 900 °C.

Depois a mistura entra na zona HTS. O CO da reação de catálise do CPO pode prejudicar a pilha e deve ser removido. O HTS desempenha esta função reagindo CO com vapor, criando o dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio adicional como sub-produto. A catálise do HTS é eficiente em temperaturas entre 300 e 500 °C. O calor gerado na sua reação é também usado para aquecer o gás que chega na zona CPO.

A zona LTS executa a mesma reação que o HTS faz, porém a uma temperatura mais baixa. O LTS é mais eficiente na troca de CO em CO₂ em temperaturas entre 190 a 250 °C.

O gás reformado que chega do reformador principal contém ainda CO na ordem de 2000 a 3000 ppm. Por causa disso, outros reformadores chamados de PROX (Oxidação Preferencial) têm a função de reduzir a concentração de CO para aproximadamente 50 ppm ou menos. O CO pode danificar a pilha com níveis superiores a 50 ppm. A reação no PROX é executada com adição de ar nos gases entrando no PROX. O oxigênio do ar reage com o CO formando o CO₂. Esta reação é desejável, porém da mesma forma que o CO reage com o O₂, hidrogênio também reage com o O₂ para formar água (H₂O). Para controlar a quantidade de hidrogênio consumida no PROX, a temperatura é controlada entre 130 e 150 °C.

O gás reformado rico em hidrogênio alimenta o anodo da pilha para gerar energia elétrica em corrente DC liberando calor. A corrente DC é convertida em corrente AC em um inversor.

As temperaturas em todos os processos são controladas por trocadores de calor instalados dentro da unidade e adicionalmente, a unidade foi preparada para um aproveitamento do calor adicional, proporcionando uma cogeração utilizada para aquecimento de água para uso residencial ou comercial.

A corrente residual de gases do anodo é oxidada numa câmara – ATO – onde o calor da reação utilizado para vaporizar a água de alimentação da pilha, também reduzir os componentes dos gases da exaustão a dióxido de carbono, nitrogênio e água.

A recuperação de calor é executada basicamente em três sistemas: (a) circuito de água do umidificador, (b) circuito de resfriamento do sistema e (c) circuito de resfriamento da pilha.

O circuito de resfriamento da pilha controla sua temperatura. A temperatura de entrada da pilha é mantida a aproximadamente 63 °C em todo o nível de desempenho. O circuito utiliza uma bomba de velocidade variável, um trocador de calor de corrente cruzada (HX2) e um fluido trocador de calor chamado de terminol para manter a temperatura relativamente constante na pilha. Com o aumento da demanda, o calor gerado na pilha também aumenta. Esta carga é dominada pela bomba que aumenta a vazão de terminol através do HX2 e rejeita mais calor para o circuito de resfriamento do sistema.

O circuito controla a temperatura da água, da pilha e do combustível no sistema, dissipando calor em excesso. O circuito que também inclui o fluido

glicol, consiste, devido à cogeração, de três trocadores de calor (HX1, HX2 e HX3). O propileno glicol é o fluido refrigerante do sistema. Este é pré-misturado com água deionizada. O HX3 é um trocador de corrente cruzada. HX1 é um trocador de corrente cruzada com água DI de um lado e propileno glicol de outro. A função do HX1 é controlar a temperatura da água no umidificador e do reformador.

Pontos importantes dos processadores de combustível

Os principais pontos que influenciam o desenvolvimento de um processador de combustível são 1) escolha de combustíveis disponíveis comercialmente apropriados para aplicações específicas; 2) flexibilidade de combustível; 3) tolerância dos catalisadores; 4) tamanho da célula e 5) vaporização dos hidrocarbonetos pesados. Hidrocarbonetos pesados, como o diesel, necessitam de temperaturas de vaporização que variam entre 350 e 400°C.

Tolerância dos catalisadores

Esse cuidado resulta dos efeitos da deposição do enxofre, monóxido de carbono e carbono nos catalisadores da célula. A atividade dos catalisadores para a reforma do vapor e a reforma autotérmica pode ser afetada pelo envenenamento com enxofre; isso acontece com a maioria dos combustíveis usados nas células atualmente.

Efeitos do enxofre

O efeito é agravado quando existem componentes contendo o níquel ou ferro, incluindo catalisadores que são sensíveis ao enxofre e metais nobres como os encontrados nos eletrodos de células de baixa temperatura. Em resumo, a tolerância ao enxofre é:

- PEFC - <50 ppm de enxofre como H₂S, o envenenamento é cumulativo e não reversível.

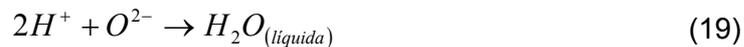
Efeitos do monóxido de carbono

- PEFC – Tolerância <50 ppm no anodo.

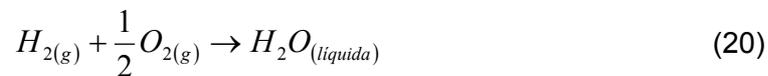
2.12.2.3

Considerações Teóricas da Célula de Combustível Tipo PEM

As Eq. 17, 18 e 19 a seguir descrevem, respectivamente [21], a reação do anodo, a reação do catodo e a formação de água. Considerando 1 kmol de hidrogênio, as seguintes equações podem ser escritas juntas com todos os parâmetros.



A reação química global pode ser escrita como [21]:



Na Eq. 20 foi considerado um estado de referência (0,1 MPa e 25°C) para o hidrogênio [21], o oxigênio e a água.

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, o trabalho reversível entre os dois estados na Eq. 20, desprezando a variação de energia cinética e potencial, pode ser escrita como:

$$\dot{W}^{rev} = \Delta G = \Delta h - T\Delta s \quad (21)$$

A eficiência teórica da célula PEM (η_{TH}) pode ser definida como a razão entre o trabalho reversível e a variação de entalpia[21]:

$$\eta_{TH} = \frac{\Delta G}{\Delta h} \quad (22)$$

Considerando água líquida na Eq. 20 [21] foi calculada uma eficiência térmica nas condições de referência de 83%.

A eficiência térmica da pilha (η_T) está relacionada com a entrada de hidrogênio [21], ou seja, pode ser calculada pela razão entre a energia elétrica que sai e a energia do hidrogênio que entra, conforme a Eq. 23 a seguir:

$$\eta_T = \frac{(2FV_{exit})}{PCS_{H_2}} \quad (23)$$

onde:

F é a constante de Faraday,

$PCS_{H_2} = 28530$ kJ/kmol de H₂ é o poder calorífico superior do hidrogênio,

V_{exit} é a tensão de saída da célula (tensão média).

Substituindo os valores:

$$\eta_T = \frac{V_{exit}}{1,481} \quad (24)$$

A Eq. 24 leva em conta todas as perdas em função da sobrecarga e das condições de operação, quando opera com hidrogênio puro. Outra maneira de definir eficiência térmica é multiplicando a razão entre a tensão que sai da célula (V_{exit}) e a tensão reversível teórica (E_{Trev}) pela eficiência térmica da pilha teórica (η_{TH}).

$$\eta_T = \left(\frac{V_{exit}}{E_{Trev}} \right) \eta_{TH} \quad (25)$$

De posse da eficiência térmica da pilha (η_T), a energia química do hidrogênio (E_{H_2}) é dada por [21]

$$E_{H_2} = m_{H_2,u} . PCS_{H_2} \quad (26)$$

onde:

$\dot{m}_{H_2,u}$ é o hidrogênio que entra na pilha,

PCS_{H_2} é o poder calorífico superior do hidrogênio.

O calor rejeitado da pilha (Q_{rej}) é obtido pela Eq. 27 a seguir.

$$Q_{rej} = E_{H_2}(1 - \eta_T) \quad (27)$$

onde E_{H_2} é a energia química do hidrogênio.

Em aplicações de geração de energia elétrica, uma das maneiras mais praticáveis de alimentar uma célula é por meio do gás natural [21]. Isto requer o uso de um processador de combustível ou de um reformador, que converte cataliticamente gás natural ou outro combustível fóssil em hidrogênio [9]. Considerando, como uma referência, a água no estado vapor, a eficiência do reformador típica fica entre 75% e 90% [9]. A eficiência do reformador (η_R) é definida pela razão entre a energia química do hidrogênio produzido e a energia química do gás natural, consumido no reformador.

$$\eta_R = \frac{\dot{m}_{H_2,R} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{gas} \cdot PCI_{gas}} \quad (28)$$

onde:

$\dot{m}_{H_2,R}$ é a quantidade de hidrogênio gerada no processo de reforma,

\dot{m}_{gas} é a quantidade de gás natural que entra no reformador.

Existem três tipos de reformadores:

- Reformador de vapor (SR) – utiliza vapor. Requer uma grande quantidade de entrada de calor para o processador, por causa da reação de reforma endotérmica.
- Reformador de oxidação parcial (PO) – utiliza oxigênio gasoso ou ar. Queima parte do combustível, liberando calor para o processo de reforma.

- Reformador autotérmico – utiliza vapor e oxigênio (ou ar). Opera através do ponto neutro térmico, sem exigir ou liberar calor para o processo de reforma.

Finalmente, a eficiência térmica global da célula (η_G), baseado no PCI do gás natural que entra, incluindo a eficiência do reformador (η_R), pode ser expressa como:

$$\eta_G = \left[\eta_R \times \left(\frac{m_{H_2,u}}{m_{H_2,R}} \right) \times \left(\frac{V_{exit}}{E_{Trev}} \right) \times \eta_{CE} \right] \quad (29)$$

A eficiência de conversão (η_{CE}) é a razão entre a potência de saída para a rede AC, E_{out} (potência de saída AC menos a carga auxiliar) e a potência DC gerada pela célula. Também,

$$\eta_G = \frac{E_{out}}{m_{gas} . PCI_{gas}} \quad (30)$$

A eficiência global da célula (η_G), utilizando o PCI do gás, pode ser calculada pela razão entre a energia elétrica gerada (E_{out}) (potência AC média) e a energia de combustível fornecida (E_{gas}), conforme a Eq. 31 a seguir. A eficiência térmica global ($\eta_{G,SARC}$) é também calculada pelo SARC. A vazão de gás é expressa em litros normais por minuto (SLM) nas condições normais 20°C e 1 atm.

$$\eta_G = \frac{E_{out}}{E_{gas}} \quad (31)$$

2.13

Resultado dos estudos citados no item 1.2

2.13.1

Resultado do estudo feito pelo NIST

Para cada teste, a temperatura ambiente, a umidade relativa, os níveis de carga elétrica e carga térmica foram variados. Após a aquisição dos dados, as eficiências elétrica e térmica foram calculadas. A eficiência total é calculada pela soma das eficiências elétrica e térmica de cada teste.

Com isso, assim como em nosso estudo, muitas semanas de teste mostraram uma degradação perceptível na eficiência elétrica do sistema. O plano de teste original incluía testes periódicos nas mesmas condições para quantificar a esperada degradação, porém a queda da eficiência elétrica entre estes testes periódicos foi maior do que as mudanças no desempenho em função da mudança dos parâmetros de teste. Para uma potência de 2,5 kW, uma temperatura ambiente de 11,5°C, uma temperatura de entrada de 55°C e uma vazão de 5 LPM (litros por minuto) de óleo propileno glicol do trocador de calor, a célula não pôde fornecer uma corrente elétrica constante, a qual foi influenciada por um controle de algoritmos internos.

O teste foi feito para determinar o efeito de cinco diferentes parâmetros no desempenho da célula e as eficiências elétrica e térmica foram escolhidas como as medidas principais do desempenho.

Essa grande variação do desempenho térmico ocorreu em função das baixas condições térmicas de saída do óleo do trocador de calor à 5 LPM e 55°C. É suposto que enquanto os valores da eficiência podem variar, as mudanças relativas ao desempenho podem ser constantes.

Na teoria, a célula oferece uma eficiência elétrica de 40% a 50%. Na prática, contudo, a adição de um reformador para converter gás natural ou propano em hidrogênio e um inversor para converter a corrente DC em AC reduz significativamente a eficiência elétrica do sistema. Muitas demonstrações desse tipo de célula, por exemplo, têm relatado eficiências elétricas entre 20% e 30%.

A diferença entre o poder calorífico superior e inferior do gás é de 11%.

Os testes mostraram que enquanto a eficiência térmica respondia à temperatura ambiente, carga elétrica, temperatura de entrada do fluido e vazão do fluido, a eficiência elétrica foi afetada somente pela carga elétrica (potência de saída) e a vida útil do sistema.

Um plano de teste foi feito para determinar os efeitos da carga térmica em cima da eficiência elétrica e térmica do sistema.

Todos os testes foram realizados durante a retirada da energia térmica do sistema com uma vazão e uma temperatura de entrada do óleo do trocador de calor de 35 L/min e 55°C, respectivamente.

A eficiência global foi de aproximadamente 32%. Em um teste de campo com a célula fornecendo energia elétrica e água quente, foi medida uma eficiência global de 29,7% (PCI – poder calorífico inferior do gás natural).

A eficiência elétrica e térmica da célula mudou com as horas cumulativas de operação.

Especificamente, a carga térmica e as horas cumulativas afetaram a eficiência elétrica. A eficiência térmica depende da temperatura ambiente, da carga elétrica, da temperatura de entrada e da vazão do óleo do trocador de calor. Para aquecer a água de uma residência comum, a eficiência global foi menos de 32%. Contudo, a eficiência global poderia ser tão alta quanto 68% se toda a energia térmica produzida pelo sistema fosse utilizada.

2.13.2

Resultado do estudo feito pelo FEMP

Pilha da célula PEM

A membrana de troca de prótons (PEM) da célula usa um eletrólito polimérico em forma de uma folha fina. A PEM bloqueia elétrons mas permite íons positivos (mais prótons do que elétrons) passarem.

Hidrogênio é fornecido para o anodo e oxigênio para o catodo. Um catalisador de platina promove reações eletrolíticas no catodo.

A reação no anodo é: $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

A reação no catodo é: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Cada célula gera 0,7 V e uma pilha de 88 células é usada para gerar uma tensão 50 V. Como o polímero sofre com a temperatura, a pilha é limitada a 80°C. Isso faz com que as eficiências das células PEM sejam menores que as tecnologias que funcionam à alta temperatura, como as células de óxido sólido (SOFC) e células de carbonato fundido.

Reformador

Duas reações convertem vapor (H_2O) e gás natural (CH_4) em hidrogênio e dióxido de carbono (CO_2). Primeiramente, são produzidos hidrogênio e monóxido de carbono (CO) como um produto intermediário: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$.

A segunda reação converte CO e vapor em CO_2 e mais hidrogênio: $H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2$.

CH_4 residual e CO residual são as duas substâncias que remanescem, envenenando (envenenamento se refere ao acúmulo de componentes que reduzem a eficiência do catodo, anodo ou do eletrólito) a pilha. Contudo, eles são seletivamente queimados em presença de um catalisador antes de entrarem na pilha. Isso prolonga a vida da pilha.

O calor vem da queima dos resíduos e na reação da pilha. Algumas das conversões de calor (inversão de calor) não são facilmente recuperáveis.

Inversor

O inversor é responsável pela conversão da corrente contínua produzida no conjunto de células de combustível a corrente alternada, geralmente trifásica, nas especificações de tensão e frequência desejadas. Este pode funcionar de modo autônomo ou monitorado. Para instalações de célula de pequena potência, a corrente de saída será bifásica.

Bateria

A bateria armazena energia suficiente para carregar a máquina durante flutuações de carga encontradas durante serviços de carga de emergência (falta de energia) ou sem a operação da rede e para dar início à máquina sem eletricidade. A bateria não é usada quando a unidade está operando à uma potência de saída fixa (kW). A vida útil da bateria de 5 anos ou mais pode contudo ser esperada em instalações que funcionam principalmente em módulos constantes.

Controles e interface de utilidade

A interface de utilidade tem dois módulos, com rede e sem rede. No módulo com rede, o inversor encaminha a frequência e corrente em fase com a tensão para manter uma pré-determinada ou ajustável potência de saída.

Em módulos sem rede, o inversor mantém tensão e corrente de acordo com suas referências internas e satisfaz a potência real e reativa da carga de emergência por ajustá-la continuamente. O controle de tempo da capacidade pode ser apropriado em instalações sem rede.

Fornecimento de água e descarga

Metano e água entram no reformador como foi mencionado acima. Embora o reformador e a pilha produzam mais água do que é consumido, o projeto normal da célula necessita de um reservatório de água purificada. A unidade de purificação da Plug Power usa um processo de 3 fases: filtro de escala, osmose reversa e troca de íons. A necessidade de água varia diretamente com a potência de saída. Em 2,5 kW, a unidade PEM necessita de 0,19 m³ por dia de água pura e produz cerca de 0,38 m³ por dia de água não-pura.

Recuperação de calor

O reformador e a célula produzem eletricidade do gás natural com 24 a 26% de eficiência baseado no PCI do gás. Na maioria das instalações de cogeração, o calor produzido é transferido para um aquecedor de água doméstico. Quando a carga é satisfeita, a temperatura do tanque da base do tubo aproximará à temperatura de operação da célula (80°C). O calor produzido terá que ser descarregado pela água e pelo ar ambiente e a eficiência global será revertida para a eficiência da máquina como uma fonte de eletricidade.