



ANÁLISE TERMODINÂMICA DE SISTEMAS DE COGERAÇÃO EMPREGANDO CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DO TIPO CARBONATO FUNDIDO

José Luz Silveira

Elisângela Martins

Lincoln Alex Gomes

Luiz Fernando Ragonha Junior

UNESP - Universidade Estadual de São Paulo, Departamento de Energia

Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Cx. Postal 205 - 12500-000 - Guaratinguetá, SP, Brasil

***Resumo.** A célula de combustível é uma tecnologia emergente sob o ponto de vista da cogeração, e tem sido implantada com sucesso no Japão, E.U.A. e alguns países da União Européia. Este sistema converte energia química diretamente em eletricidade através de um processo eletrolítico, por meio de substâncias químicas (as mais utilizadas para a cogeração são: ácido fosfórico, carbonato fundido e óxido sólido,) que intermediam reações químicas entre o H_2 proveniente de um combustível e O_2 proveniente do ar. Esta tecnologia permite também a recuperação do calor residual, disponível entre $200^\circ C$ e $1000^\circ C$ (dependendo da substância eletroquímica utilizada), que pode ser usada para produção de vapor, água quente ou fria, ar quente ou frio, dependendo do equipamento de recuperação associado. Neste artigo, um sistema de cogeração utilizando célula de combustível é analisado como alternativa racional de produção de energia descentralizada para um segmento do setor terciário.*

***Palavras-chave:** Cogeração, Célula de Combustível.*

1. INTRODUÇÃO

Em todo mundo, tornaram-se objetivos prioritários da ciência, engenharia e governos, a necessidade crescente de se economizar energia e buscar novas tecnologias de geração de energia para o futuro, levando-se sempre em consideração os efeitos relacionados com o meio ambiente. A escassez iminente de combustíveis fósseis tem exigido da humanidade o uso racional de energia primária e como conseqüência, novas plantas técnicas têm sido concebidas visando a conservação desta energia. Neste contexto, destacam-se as tecnologias de cogeração, que consiste em técnicas de produção simultânea de eletricidade e calor útil a partir de um único combustível.

Os sistemas de cogeração utilizando tecnologias emergentes tais como turbinas a gás em sistemas fechados e células de combustível têm altos níveis de eficiência. Células de Combustível, além disso, têm apresentado baixas emissões de poluentes quando comparadas com outras tecnologias.

Neste artigo, pretende-se mostrar de forma clara as equações necessárias para análise de um sistema de cogeração empregando células de combustível de modo a divulgar esta tecnologia em âmbito nacional. Inicialmente são apresentados os conceitos relativos às células de combustível. Posteriormente são feitas análises apresentando informações técnicas e químicas, tais como a mudança da energia livre de Gibbs na oxidação isotérmica do combustível sendo convertida diretamente em eletricidade.

A seguir apresenta-se uma metodologia para estudo da célula de combustível associada a uma caldeira de recuperação, visando a produção simultânea de eletricidade e vapor para um estabelecimento do setor terciário. Esta metodologia é aplicada para análise energética e exérgica, considerando o gás natural como combustível.

Como conclusão, o sistema de cogeração empregando célula de combustível, pode ser excelente oportunidade para intensificar a produção de energia descentralizada para o setor terciário no panorama energético do Brasil, permitindo alta eficiência operacional e confiabilidade no fornecimento de energia.

2. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Células de combustível podem ser definidas como dispositivos eletroquímicos em que a energia química de um combustível é convertida diretamente em eletricidade. Seu princípio de funcionamento consiste em converter a energia livre de Gibbs da oxidação isotérmica de um combustível diretamente em eletricidade. Em princípio, a energia livre de Gibbs pode ser convertida a 100% de eficiência, porém eficiências práticas poderão ser menores pois o sistema rejeitará energia de Gibbs não convertida na forma de calor (Appleby, 1994). São constituídas principalmente por uma matriz eletrólita íon-condutora entre 2 eletrodos (um combustível - catodo e outro oxidante - anodo).

Desde a invenção da célula, muitos tipos tem sido desenvolvidos devido ao grande número de variáveis deste sistema. Após 1973, as células foram classificadas pelo tipo de eletrólito e temperatura de operação. A tabela 1 mostra os principais tipos de células de combustível sob o ponto de vista da cogeração.

Tabela 1. Principais tipos de células de combustível sob ponto de vista da cogeração

Tipo de Célula	Eletrólito	Temperatura de Operação	Reagentes
Ácido Fosfórico (PAFC)	H_3PO_4	180-210°C	H_2 de reforma/ O_2 (ar)
Carbonato Fundido (MCFC)	K_2CO_3/Li_2CO_3	650-700°C	Gás natural/ carvão
Óxido Sólido (SOFC)	ZrO_2/Y_2O_3	900-1100°C	Gás natural/carvão

Para este estudo, optou-se em analisar uma célula de combustível tipo carbonato fundido (MCFC) com reforma interna indireta (RII) associada a uma caldeira de recuperação de calor para produção de eletricidade e vapor para um estabelecimento do setor terciário. Este sistema opera com capacidades requeridas para o setor terciário (ou seja, de 10 kW a 2.000 kW), apresenta confiabilidade no funcionamento e é um sistema comercialmente disponível em nível internacional.

Um esquema da MCFC é mostrado na figura 1. Em uma matriz porosa de aluminato de lítio, uma mistura de carbonato alcalino é retida. No catodo, oxigênio reage com dióxido de carbono e elétrons para formar íons carbonatos:



Os íons carbonatos atravessam a matriz eletrolítica, do catodo para o anodo. No anodo, os íons carbonato são consumidos pela oxidação do hidrogênio para formar vapor e dióxido de carbono liberando elétrons, que passam pelo circuito externo (Appleby, 1993).

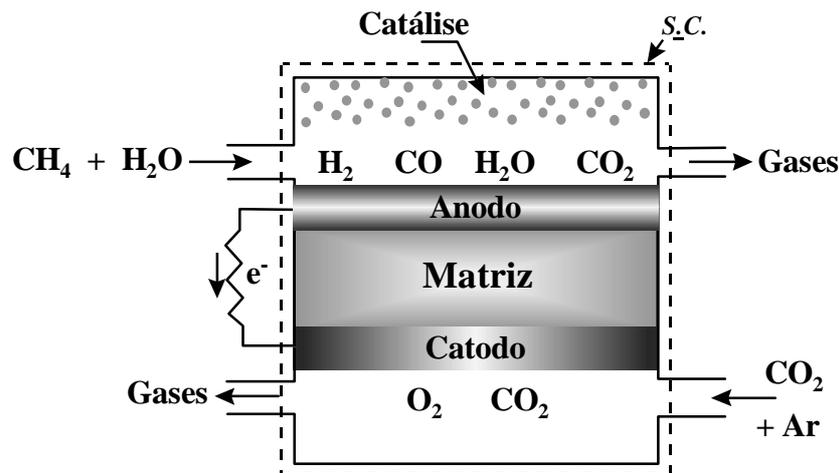
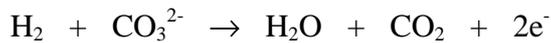


Figura 1 - Esquema da Célula de Combustível do tipo Carbonato Fundido com reforma interna a vapor.

3. ANÁLISE TERMODINÂMICA

A célula de combustível é um dispositivo que opera em sistema aberto. Estas produzem trabalho elétrico através de uma reação química *controlada*. O balanço energético sobre o volume de controle mostrado na figura 1 é dado por:

$$Q + W_{elet} = \Delta H + \Delta Ec + \Delta Ep \quad (1)$$

sendo Q o calor transferido no dispositivo, W_{elet} o trabalho elétrico transferido [kW], ΔH a variação de entalpia [kW], ΔEc a variação na energia cinética [kW] e ΔEp a variação na energia potencial [kW]. Se desprezarmos as mudanças nas energias cinética e potencial, o máximo trabalho ocorrerá quando o processo for internamente reversível. Neste caso, $Q = T \Delta S$ para um processo isotérmico (ΔS : variação da entropia [kW/K]). Então o máximo trabalho elétrico realizado pela célula será (Wark Jr, K., 1995):

$$W_{elet,m\acute{a}x} = \Delta H - Q = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

$$W_{elet,m\acute{a}x} = \Delta G_T \quad (3)$$

O conceito de exergia permite calcular perdas termodinâmicas e classificar a verdadeira transformação das diferentes formas de energia (Bedringås et al, 1997). Exergia pode ser

definida como o máximo trabalho que pode ser obtido a partir de uma dada forma de energia utilizando os parâmetros do meio ambiente como estado de referência. Um dos principais usos deste conceito está no balanço exerético, que pode ser consultado como uma “contagem da degradação da energia”. Esta “degradação” é equivalente a destruição irreversível de exergia em processos reais. Um processo real produz menor potência que a calculada no processo ideal. Esta medida da “ineficiência” de um processo real é chamada irreversibilidade.

Na ausência de efeitos magnéticos, elétricos e nucleares, a exergia de um fluxo consistindo de n espécies, em geral, é dada por (Utgikar et al, 1995):

$$Ex = Ex_C + Ex_p + Ex_f + Ex_{ch} \quad (6)$$

sendo:

$$Ex_C = \text{exergia cinética} = \frac{1}{2} \dot{m} \cdot c_0^2$$

$$Ex_p = \text{exergia potencial} = g \dot{m} \cdot z_0$$

Ex_f = exergia física, que é dada pela fórmula:

$$Ex_f = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (7)$$

$$Ex_{ch} = \text{exergia química} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot Ex_{ch,i}^0 + \dot{m} \cdot R \cdot T_0 \cdot \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i)$$

\dot{m} é o fluxo mássico [kg/s]; c_0 a velocidade de referência; g a aceleração da gravidade; z_0 a cota de referência.

Desprezando mudanças nas exergias cinética e potencial, teremos:

$$Ex = (h - h_0) - T_0(s - s_0) + \sum_{i=1}^n x_i \cdot Ex_{ch,i}^0 + \dot{m} \cdot R \cdot T_0 \cdot \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad (8)$$

A irreversibilidade pode ser dada como:

$$I = \sum Ex_{entra} - \sum Ex_{sai} \quad (9)$$

Um parâmetro da análise exerética muito importante é a eficiência exerética ou racional (Ψ). Pelo critério de Kotas (1980), a eficiência racional é dada por:

$$\Psi = \frac{\sum Ex_{sai}}{\sum Ex_{entra}} \quad (10)$$

Para o estado de referência, foram utilizados os valores de temperatura de 25°C (298 K) e pressão de 1 atm (101 KPa). Foi admitido a atmosfera como sendo uma mistura de gases ideais com a composição mostrada na tabela 2.

Tabela 2. Fração Molar e exergia química específica (kJ/kmol) dos componentes de referência no ar atmosférico (Bedringås et al, 1997).

Componente	Fração Molar $x_{0,i}$	Exergia Química, $Ex_{ch,i}^0$ (kJ/kmol)
N ₂	0,7567	691,100
O ₂	0,2035	3.946,700
H ₂ O	0,0303	8.667,900
CO ₂	0,0003	20.108,500
Ar	0,0092	11.622,600

4. REFORMA A VAPOR DO GÁS NATURAL

A oxidação eletroquímica de um hidrocarboneto combustível não é uma opção prática. Muitas reações químicas, competindo com a oxidação eletroquímica ocorrem mais facilmente. Algumas destas reações conduzem a formação de carbono não desejada e resulta em danos tais como o envenenamento do eletrodo, obstrução a passagem do gás, entre outros. Vapor é adicionado ao hidrocarboneto combustível para prevenir a formação de carbono. Dependendo da natureza catalítica do eletrodo, vapor reagirá com o combustível formando hidrogênio, CO e CO₂ em células de combustível de alta temperatura, sem a necessidade de haver um reformador externo a célula (Gardner, 1996).

As reações químicas envolvidas na reforma do vapor são:



Na reforma do vapor são necessárias temperaturas entre 500°C e 750°C. A temperaturas menores, a reação reversa (metanação) é mais favorável termodinamicamente.

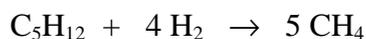
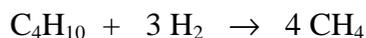
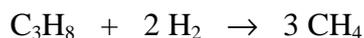
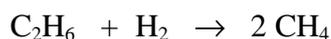
Para este artigo foi utilizado gás natural de acordo com as condições brasileiras, como mostrado na tabela 3.

Tabela 3. Composição do Gás Natural (Bacia de Campos; Fonte - COMGAS)

Componente	%vol.	%mas.	PCI [kJ/kg]
CH ₄	89,35	80,92	51.862,5
C ₂ H ₆	8,03	13,64	49.773,3
C ₃ H ₈	0,78	1,94	48.818,2
C ₄ H ₁₀	0,07	0,23	48.296,6
C ₅ H ₁₂	0,01	0,04	47.973,6
CO ₂	0,48	1,20	----
N ₂	1,28	2,03	----
Total	100,00	100,00	50.755,3

Pela diversidade de componentes apresentados, outras reações químicas também ocorrem; as mais relevantes são:

Reações de quebra com hidrogênio



5. AS NECESSIDADES ENERGÉTICAS DO ESTABELECIMENTO

O estabelecimento hipotético estudado possui as necessidades mostradas nas figuras 2 e 3.

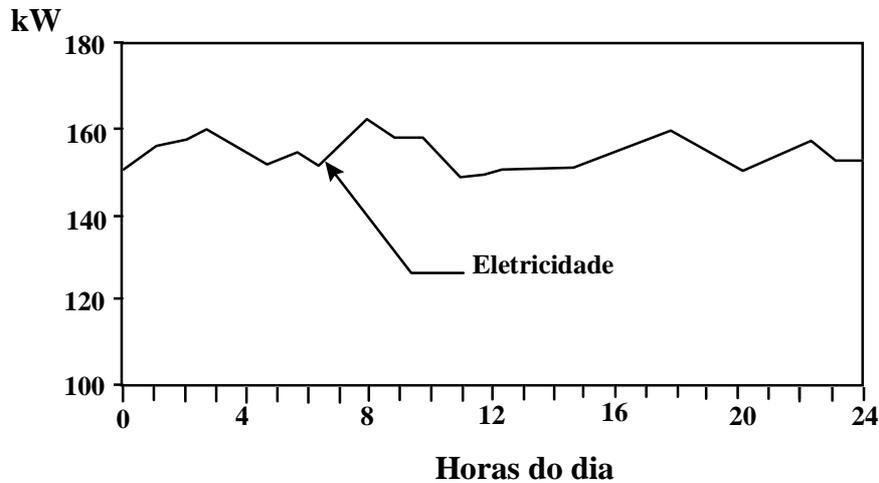


Figura 2 - Energia diária requerida

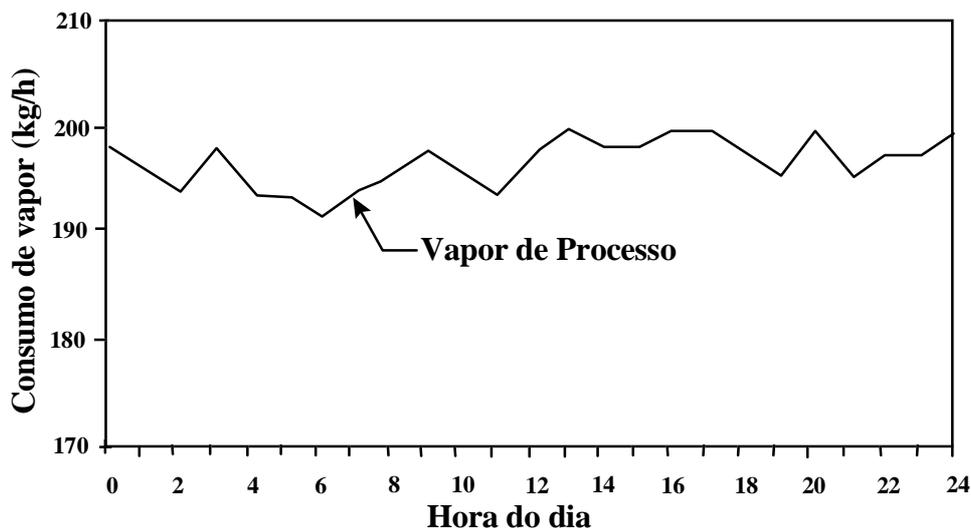


Figura 3 - Consumo diário de vapor

Observe-se que a demanda elétrica média do estabelecimento se situa em torno de 152 kW e que o consumo de vapor (pico) é de 200 kg/h. Este último valor se refere a produção de vapor saturado a 100°C necessário a utilidades do estabelecimento.

6. O SISTEMA DE COGERAÇÃO PROPOSTO

A escolha do ciclo de cogeração é função das demandas elétrica e térmica do recinto, sendo ainda um fator importante o nível de temperatura desejado para utilização de calor. Um sistema de cogeração pode ser dimensionado para operar em paridade térmica ou elétrica.

Para análise em questão, foi escolhido um sistema utilizando célula de combustível tipo carbonato fundido associado a uma caldeira de recuperação de calor, de modo a atender a produção requerida de eletricidade ao mesmo tempo produzindo vapor para utilidade do estabelecimento.

A figura 4 mostra o sistema de cogeração proposto. Gás natural e vapor d'água (de reforma) entram no lado anodo da célula onde ocorre a reação de reforma a vapor do gás, gerando hidrogênio. Os gases resultantes das reações, são introduzidos em uma câmara de combustão, queimados com ar comprimido, passam por um trocador de calor (onde vapor de reforma é produzido) e entram no lado catodo da célula. Neste ocorre a reação catódica gerando eletricidade. Os gases de exaustão da célula (temperatura entre 600-650°C) passam pela caldeira de recuperação onde há a recuperação de calor para produção de vapor.

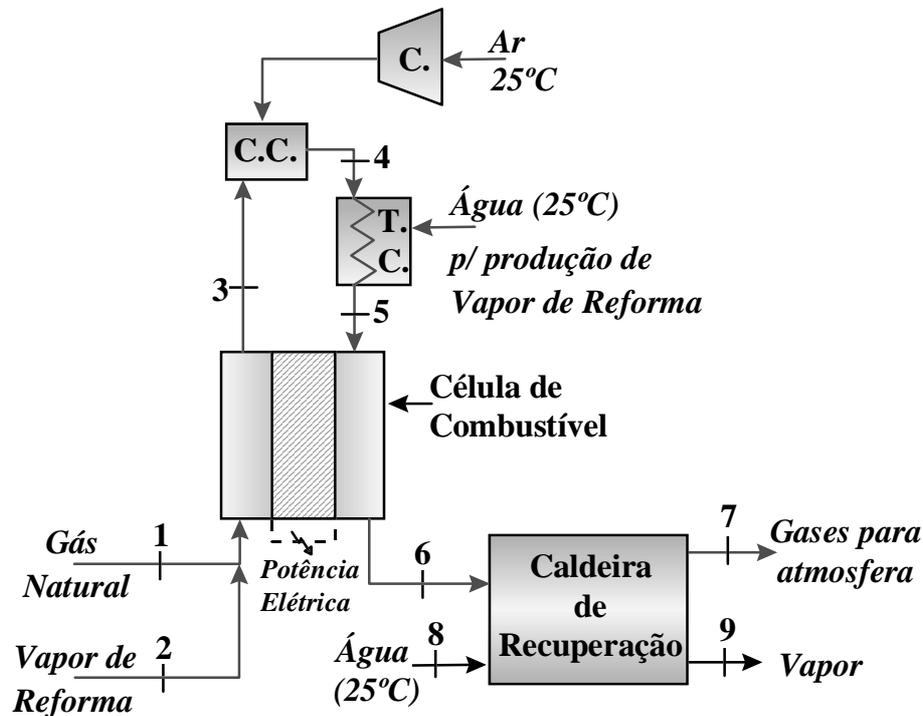


Figura 4 - Sistema de Cogeração Proposto

Nota: C.C.: Câmara de Combustão; C.: Compressor; T.C.: Trocador de Calor.

Os principais parâmetros dos componentes do sistema são apresentados baseados em algumas situações existentes (Kuehn, 1994; Lloyd et al, 1994; Penner and Icerman, 1975). As condições dos componentes na entrada da IIR MCFC segue de acordo com Braun et al (1996). Quando necessário, informações suplementares serão introduzidas para procedimento de cálculo.

7. RESULTADOS

A metodologia apresentada neste artigo engloba conceitos relativos a 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica, aplicadas para análise do sistema de cogeração proposto. São realizadas as análises em cada ponto do sistema, levando-se em consideração o fluxo mássico (\dot{m}), temperatura (T), entalpia (h), entropia (s) e exergia (Ex). A tabela 4 mostra os resultados obtidos para os pontos indicados na figura 4.

Tabela 4. Dados para os pontos na figura 4.

Pontos	\dot{m} (kg/s)	T (°C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)	\dot{E}_x (kW)
1	0,0102	526,85	3.084,146	25,917	502,706
2	0,0279	526,85	3.546,000	8,901	25,057
3	0,1142	650	2.506,845	9,030	350,584
4	0,3438	1100	2.232,996	8,879	383,671
5	0,3438	700	1.634,108	8,362	244,553
6	0,2670	650	1.695,734	8,514	173,380
7	0,2670	110	972,643	7,294	77,539
8	0,0563	25	104,870	0,367	0
9	0,0563	100	2.676,000	7,355	27,465

As seguintes considerações foram feitas para a análise termodinâmica pretendida:

- ♦ Um valor de eficiência isoentrópica do compressor de 78% com uma relação de compressão de 8 (Silveira, 1994);
- ♦ Um valor de 85% de conversão do metano.

A tabela 5 indica os parâmetros de performance energética para o sistema de cogeração proposto e a tabela 6 mostra os parâmetros de performance exergética do sistema.

Tabela 5. Performance Energética do Sistema

Energia Elétrica Produzida[kW]	224,07*
Energia Térmica [kW]	144,79**
Fornecimento de Energia do combustível [kW]	502,71
Eficiência de Produção de Eletricidade [%]	44,6
Eficiência de Produção de Calor Útil [%]	39,3
Eficiência Global [%]	83,9

*incluindo o trabalho do compressor

**produção de vapor.

Tabela 6. Performance Exergética do Sistema

Componentes	$\Sigma \dot{E}_{x_{entra}}$ (kW)	$\Sigma \dot{E}_{x_{sai}}$ (kW)	I (kW)	Ψ
Compressor	86,12	47,68	38,43	0,55
Câmara de Combustão	398,27	383,67	14,60	0,96
Caldeira de Recuperação	173,38	105,00	68,38	0,61
Célula de Combustível	772,32	748,04	24,28	0,96

8. CONCLUSÃO

Sistemas de cogeração empregando célula de combustível têm sido desenvolvidos e aplicados em todo mundo. Unidades de demonstração nos E.U.A., Japão e alguns países da União Européia estão em operação.

Em princípio, pode-se obter alta eficiência de conversão (não limitada pela eficiência de Carnot) da oxidação isotérmica do combustível. Em um combustível tal como o gás natural (como o apresentado neste trabalho, onde se observa que seu maior constituinte é o metano), o

trabalho elétrico obtido a partir deste pode representar 99% do poder calorífico inferior do combustível.

Em unidades geradoras de energia convencionais, o processo de combustão converte a energia química disponível no combustível em energia térmica (para depois transformar em energia elétrica). Este processo é limitado pela eficiência de Carnot. Em primeiro instante, células de combustível convertem a energia química (ou energia livre de Gibbs) diretamente em trabalho elétrico, portanto, pode-se esperar altas eficiências de conversão destas.

Para células atualmente disponíveis, não é possível converter toda energia contida em um combustível. A utilização eletroquímica de combustíveis pode atingir valores máximos de 85%. Além disso, para evitar a formação de carbono, vapor é adicionado ao fluxo de entrada do combustível. Este processo juntamente com o acúmulo de produtos de reação, dilui o potencial químico do combustível, diminuindo a produção de trabalho elétrico.

Finalmente, pela análise termodinâmica proposta neste trabalho, os resultados mostraram que o sistema célula de combustível é viável e que, sendo uma tecnologia de cogeração que apresenta alta eficiência e baixos níveis de emissão de poluentes, pode ser uma excelente oportunidade para intensificar a produção de energia descentralizada para o setor terciário no panorama energético brasileiro, permitindo alta eficiência operacional e confiabilidade no fornecimento de energia.

REFERÊNCIAS

- Appleby, A. J., 1993, Characteristics of Fuel Cell Systems, Fuel Cell Systems, Plenum Press, New York.
- Appleby, A. J., 1994, Fuel Cell electrolytes: evolution, properties and future prospects. Journal of Power Sources, Vol. 49, pp.15-34.
- Bedringås, K. W.; Ertesvåg, I. S.; Byggstøyl, S. and Magnussen, B. F., 1997, Exergy Analysis of Solid-Oxide Fuel-Cell (SOFC) Systems, Energy, Vol. 22, pp.403-412.
- Braun, R.J., Gaggioli, R.A. and Dunbar, W.R., 1996, Improvements of a Molten Carbonate Fuel Cell Power Plant via Exergy Analysis, Proceedings of the ASME Advanced Energy Systems Division, pp.321-331.
- Gardner, F.J., 1996, Thermodynamics Process in Solid Oxide and other Fuel Cells. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers - Journal of Power and Energy, Vol. 211, pp.367-380.
- Kotas, T.J., 1980, Exergy Concepts for Thermal Plant. International Journal of Heat and Fluid Flow., vol. 2 pp.105-114.
- Kuehn, S. E., 1994, Fuel Cells near commercial reality. Power Engineering International, Vol. 2, pp. 37-41.
- Lloyd, A. C., Leonard, J. H. and George, R., 1994, Fuel Cells and Air quality: A California Perspective. Journal of Power Sources, Vol. 49, pp. 209-226.
- Penner, S.S. and Icerman, L., 1975, Non-Nuclear Energy Technologies. Energy, Vol.II, one of three-volume set of Lecture Notes, pp. 121-290.
- Silveira, J. L. and Gomes, L.A., 1997, A case study of a Fuel Cell cogeneration System: Technoeconomic Analysis. Proceedings of POWERGEN IN EUROPE'97.
- Silveira, J. L., 1994, Cogeração disseminada para pequenos usuários: Estudo de casos para o Setor Terciário, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Utgikar, P.S. and Prasada Rao, P.J., 1995, Thermoeconomic analysis of gas turbine cogeneration plant - a case study, Journal of Power and Energy. Part A.
- Wark Jr, K., 1995, Advanced Thermodynamics for Engineers. McGraw-Hill, New York.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF COGENERATION SYSTEMS USING MOLTEN CARBONATE FUEL CELL

***Abstract.** The fuel cell is an emerging technology in the point of view of cogeneration, which has been applied successfully in Japan, U.S.A. and some European Union Countries. This system produces by the chemical energy, electricity in an electrolytic process, by chemical substances (the most utilized in the point of view of cogeneration, are solid oxide, phosphoric acid and molten carbonate) which mediate the chemical reaction between H_2 of the fuel and O_2 of the air or the exhaust gases. This technology also permits the recovery of residual heat, available from $200^\circ C$ up to $1000^\circ C$ (depending on the electrochemical substance utilized), which can be used to the production of steam, hot or cold water, hot or cold air, depending on the recuperation equipment associated. In this paper a fuel cell cogeneration system are analyzed, applied in a segment of the tertiary sector, that show as feasible alternative for rational decentralized energy production.*

***Key words:** Cogeneration, FuelCell.*