

**Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP**

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

---

## **AValiação DE BALANÇO DE PLANTA DE ENERGIA BASEADA EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Rafael H. Camparin<sup>1</sup>, Regina M. Jorge<sup>2</sup>, Patricio R. Impinnisi<sup>3</sup>, Mauricio P. Cantão<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná 81531-990, Brasil,  
rcamparin@pop.com.br

<sup>2</sup> Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná 81531-990, Brasil,  
rjorge@engquim.ufpr.br

<sup>3</sup> Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, Curitiba, Paraná 81531-990,  
Brasil, rodolfo@lactec.org.br

<sup>4</sup> Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, Curitiba, Paraná 81531-990,  
Brasil, cantao@lactec.org.br

**Resumo** – Com a crescente demanda de energia observada nas últimas décadas, fontes alternativas de geração passaram a entrar em evidência. A utilização de células a combustível, enfoque deste trabalho, é um exemplo deste acontecimento. A avaliação da unidade geradora de energia elétrica, o *stack*, da célula a combustível PC25C, fabricada pela UTC Fuel Cells, é um passo importante para a compreensão desta tecnologia que é capaz de gerar eletricidade a partir de um derivado de petróleo abundante no território nacional, neste caso, o gás natural. Através da análise do equilíbrio termodinâmico do processo eletroquímico e dos desvios provocados pelas polarizações foi possível calcular as conversões energéticas que ocorrem no *stack* e explicar o comportamento da curva de consumo de energia elétrica da planta PC25C para diferentes potências nominais e, com isso, determinar a região de máximo aproveitamento energético da unidade.

**Palavras-Chave:** Células a combustível, Termodinâmica, Polarização, Eficiência e Consumo.

**Abstract** – The consumption of electric energy increased in the last decades which motivated the use of new generation sources. The fuel cell, the subject of this work, is an example of this case. The valuation of the stack of the fuel cell PC25C, manufactured by UTC Fuel Cells, is an important pass to the comprehension of this plant. The technology used is able to convert chemical energy to electrical energy through the petroleum derivate abundant in national territory, in this case, the natural gas. By the equilibrium analyses and the polarizations deviations was possible to calculate the fuel cell's energetic conversion and to explain the behavior of electric energy consumption for different set points of power operation. Thus, it determines the region that can have the maximum energetic yield.

**Keywords:** Fuel Cell, Thermodynamic, Polarization, Efficiency and Consumption.

## 1. Introdução

O desenvolvimento de fontes alternativas para a geração de energia elétrica vem se tornando alvo dos pesquisadores em virtude da crescente demanda de energia elétrica evidenciada nos últimos anos. Na tentativa de contribuir com este quadro, iniciou-se um estudo que visa a nacionalização de uma célula a combustível estacionária de ácido fosfórico, modelo PC25C fabricada pela UTC Fuel Cells, que utiliza como combustível o gás natural. Este gás, além de ser encontrado em abundância no território nacional, é o que menos agride o meio ambiente devido a sua baixa emissão de dióxido de carbono pela potência gerada.

Segundo Cantão (2004) o grande desafio tecnológico para a fabricação desta planta no Brasil e no mundo é o seu alto custo, em torno de US\$ 4,000 a US\$ 5,000 por kW instalado. O preço não vem caindo com o volume produzido, criando a visão de que esta tecnologia não tem futuro comercial. No entanto, a operação e manutenção destas plantas mostram que nas condições brasileiras o custo pode ser reduzido, uma vez que os custos da mão de obra e dos componentes nacionais (válvulas, motores, atuadores, sensores, tubulação, entre outros) são menores que nos países mais desenvolvidos.

Neste trabalho serão apresentados os recentes avanços no entendimento do princípio de funcionamento desta tecnologia que é capaz de fornecer energia elétrica dentro de uma faixa de potência líquida compreendida entre 0 e 200kW. Esta célula está localizada em Curitiba no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC.

Os reagentes utilizados no processo eletroquímico desta unidade são o oxigênio atmosférico, no eletrodo catódico, e o hidrogênio, oriundo de um reformador embarcado na planta, no eletrodo anódico. Gomes Neto (2004) menciona que o processo de reforma é adotado para evitar a armazenagem do hidrogênio que requer condições críticas de temperatura e pressão além dos danos estruturais causados pelo mesmo, como o empolamento. No reformador o combustível, gás natural, juntamente com o vapor d'água em uma relação molar de 1/4, quando submetidos a elevada temperatura, baixa pressão e contato com um catalisador, sofrem um processo reativo que tem o hidrogênio como produto principal e o monóxido e dióxido de carbono como subprodutos. Em virtude da elevada concentração de monóxido de carbono o gás reformado é submetido a uma nova reação, no reator de *shift*, antes de ser alimentado na célula a combustível. Esta etapa intermediária ocorre em temperaturas amenas e praticamente todo monóxido é convertido em gás carbônico, o que, segundo Hirschenhofer e Stauffer (2000), diminui o risco de envenenamento do catalisador de platina contido nos eletrodos.

O *stack* desta planta é formado por células a combustível de ácido fosfórico (cuja sigla em inglês é PAFC). Hirschenhofer e Stauffer (2000) evidenciaram que esta tecnologia é a que apresenta a menor eficiência elétrica dentre todas as tecnologias existentes, em torno de 36 a 40%. O ácido fosfórico, concentrado a 100% em massa, é usado como solução eletrolítica neste tipo de célula que opera com temperaturas entre 150 e 220°C. Dentro desta faixa de temperatura, o catalisador de platina é capaz de suportar 1 a 2% de monóxido de carbono e alguns ppm de óxido sulfuroso. Esta tolerância permite uma flexibilidade na utilização de alguns combustíveis, como o hidrogênio oriundo do processo de reforma do gás natural ou qualquer outro hidrocarboneto. Para temperaturas inferiores a este limite a solução de ácido fosfórico torna-se um péssimo condutor iônico e o monóxido de carbono ataca mais agressivamente o catalisador de platina contido nos eletrodos. O ácido fosfórico apresenta baixa volatilidade e boa estabilidade térmica e consequentemente pode trabalhar em uma grande faixa de temperatura (100 – 220°C). A matriz usada para reter este ácido é uma rede de carvão de silício. A utilização da platina como catalisador, um metal nobre e caro, a baixa eficiência e também o fato de ser pesada e de grandes dimensões são algumas das desvantagens encontradas nesta tecnologia.

A célula a combustível PC25C é composta por 35 *substacks*, sendo que cada um comporta 8 células unitárias, somando um total de 280 células. Estas células estão associadas em série por intermédio de placas bipolares a fim de garantir uma tensão suficientemente grande, que varia entre 165 a 195V. A diferença de potencial de uma única célula unitária está em torno de 0,6 a 0,7V e a corrente elétrica fornecida pelo *stack* atinge mais de 1.000 A.

A nomenclatura abordada no equacionamento a ser apresentado está descrita abaixo:

### NOMENCLATURA:

|       |                                    |
|-------|------------------------------------|
| $a$   | = atividade(Pa/Pa);                |
| $C_p$ | = calor específico(J/mol * K);     |
| $E$   | = diferença de potencial(V);       |
| $F$   | = const. de Faraday(C/mol);        |
| $I$   | = corrente elétrica do Stack (A);  |
| $n$   | = $n^0$ de mols de elétrons(mols); |
| $N$   | = $n^0$ de células unit.do Stack;  |
| $R$   | = const.dos gases (J/mol * K);     |
| $P$   | = potência(W);                     |
| $T$   | = temperatura do Stack (K);        |

### *Símbolos Gregos :*

|                     |                                     |
|---------------------|-------------------------------------|
| $\Delta G$          | = energia livre de Gibbs (J/mol);   |
| $\Delta H$          | = variação de entalpia (J/mol);     |
| $\Delta S$          | = variação de entropia (J/mol * K); |
| $\varepsilon$       | = eficiência do Stack;              |
| $\eta_{Total}$      | = sobrepotencial total (V);         |
| <i>Subscritos :</i> |                                     |
| $R$                 | = reação;                           |
| $0$                 | = estado padrão;                    |
| $f$                 | = formação;                         |
| $EQ$                | = equilíbrio termodinâmico;         |
| $OP$                | = operação.                         |

### 1.1. Análise do Equilíbrio Termodinâmico

As reações que ocorrem nas células eletroquímicas contidas no *stack* são as seguintes:

- (I)  $H_2 \Leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$   
 (II)  $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2O$   
 (III)  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \Leftrightarrow H_2O$

As reações (I) e (II) se processam nos eletrodos anódico e catódico, respectivamente. A reação (III) é a equação global do sistema. Pela abordagem de Larminie (2003) a diferença de potencial de equilíbrio para este sistema eletroquímico é obtida através da relação:

$$E_{EQ} = - \frac{\Delta G_R}{n * F} \quad (1)$$

onde:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 - R * T * \ln \left( \frac{a_{H_2} * a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (2)$$

A equação 2 é constituída por duas parcelas. A primeira calcula a energia livre de Gibbs de reação na pressão padrão, considerando que as atividades dos reagentes e dos produtos são unitárias, através da relação:

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^{T_0} - T * \Delta S_R^{T_0} + \int_{T_0}^T C_{p_R} * dT - T * \int_{T_0}^T C_{p_R} * \frac{dT}{T} \quad (3)$$

A segunda parcela da equação 2 corrige o valor da energia livre de Gibbs para a pressão de operação do *stack* onde os valores das atividades diferem da unidade. A diferença de potencial para a reação global é obtida substituindo a equação 2 na equação 1. A equação formada é conhecida como equação de Nernst e assume a forma:

$$E_{EQ} = E^0 - \frac{R * T}{n * F} * \ln \left( \frac{a_{H_2} * a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (4)$$

A eficiência de uma célula eletroquímica é dada pela razão entre a energia livre de Gibbs de reação e a entalpia de reação. Uma padronização adotada é a utilização a entalpia de formação padrão da água líquida no lugar da entalpia de reação conforme a relação:

$$\mathcal{E}_{Total} = \frac{\Delta G_R}{\Delta H_{f, H_2O (líquido)}^{T_0}} \quad (5)$$

A equação 5 é bastante utilizada pois permite a comparação entre as diferentes tecnologias de célula a combustível.

### 1.2. Polarizações

Um eletrodo está polarizado quando se verifica uma diferença numérica entre o potencial de equilíbrio termodinâmico e o potencial de trabalho. Esta diferença é conhecida como sobrepotencial.

Gonzalez e Ticianelli (1998) dividem o processo reativo evidenciado na interface eletrodo-eletrólito em três etapas. A primeira é a aproximação dos íons do seio do eletrólito até a interface com o eletrodo. Uma vez na superfície, inicia-se a segunda etapa com o processo de transferência de carga, transformando o reagente em produto e finalmente, ocorre um processo migratório dos íons em direção ao eletrodo oposto para compensar a carga transferida. Cada uma destas etapas oferece uma barreira potencial ao processo eletroquímico e a magnitude desta depende das condições do sistema. As polarizações evidenciadas em cada uma destas etapas são, respectivamente, por transporte de massa, por ativação e por queda ôhmica.

A equação geral que determina o potencial de operação de uma célula eletroquímica é a seguinte:

$$E_{OP} = E_{EQ} - \eta_{Total} \quad (6)$$

As potências elétrica total e térmica, que corresponde à taxa total de calor gerado do *stack* podem ser determinadas através das fórmulas :

$$P_{Elétrica} = N * I * E_{OP} \quad (7)$$

e

$$P_{Térmica} = N * I * \eta_{Total} \quad (8)$$

As respectivas eficiências são obtidas através das relações:

$$\mathcal{E}_{Elétrica} = \mathcal{E}_{Total} * \frac{P_{Elétrica}}{P_{Elétrica} + P_{Térmica}} \quad (9)$$

e

$$\varepsilon_{T\acute{e}rmica} = \varepsilon_{Total} * \frac{P_{T\acute{e}rmica}}{P_{El\acute{e}trica} + P_{T\acute{e}rmica}} \quad (10)$$

A potência elétrica consumida (EC) pela planta pode ser obtida pela diferença entre a potência elétrica total (ET) e a potência elétrica nominal (EN) através da relação:

$$P_{EC} = P_{ET} - P_{EN} \quad (11)$$

### 3. Conversões Energéticas do *Stack*

Os parâmetros necessários para determinar as conversões energéticas que ocorrem no *stack* e as respectivas fontes de referência estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Dados.

|                                       |                                                            |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $a_{H_2} = 0,7 \text{ Pa/Pa (*)}$ ;   | $N = 280 \text{ células};$                                 |
| $a_{H_2O} = 1,0 \text{ Pa/Pa (*)}$ ;  | $R = 8,314 \text{ J/mol} * K;$                             |
| $a_{O_2} = 0,5 \text{ Pa/Pa (*)}$ ;   | $T = 450 \text{ K (*)}$ ;                                  |
| $Cp_R = f(T) \text{ J/mol} * K (*)$ ; | $T_0 = 298 K;$                                             |
| $E_{OP} = f(Pot.) \text{ V (*)}$ ;    | $\Delta S_R^{T_0} = -44,43 \text{ kJ/mol};$                |
| $F = 96500 \text{ C/mol};$            | $\Delta H_R^{T_0} = -241,8 \text{ kJ/mol};$                |
| $I = f(Pot.) \text{ A (*)}$ ;         | $\Delta H_{f,H_2O(líquido)}^{T_0} = -285,8 \text{ J/mol}.$ |
| $n = 2 \text{ mols};$                 |                                                            |

Obs. (\*) – Dados experimentais.

O valor encontrado para a energia livre de Gibbs de reação, através da equação 02, foi de  $-218,7 \text{ kJ/mol}$ . Substituindo este valor na equação 01 foi obtida uma diferença de potencial de equilíbrio de  $1,133 \text{ V}$ . A eficiência total, calculada pela equação 5, foi de  $76,5\%$ . Conhecendo a diferença de potencial de operação e o potencial de equilíbrio foi possível obter o sobrepotencial total através da equação 6. Os valores da corrente elétrica, das diferenças de potencial de equilíbrio e de operação e do sobrepotencial de uma célula unitária para cada potência nominal de operação da planta estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades de uma célula unitária.

| Potência Nominal<br>(kW) | Corrente (*)<br>(A) | E <sub>EQ</sub><br>(V) | E <sub>OP</sub> (*)<br>(V) | $\eta_{TOTAL}$<br>(V) |
|--------------------------|---------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------|
| <b>0 (IDLE)</b>          | 425                 | 1,133                  | 0,694                      | 0,439                 |
| <b>40</b>                | 661                 | 1,133                  | 0,657                      | 0,476                 |
| <b>80</b>                | 689                 | 1,133                  | 0,655                      | 0,478                 |
| <b>120</b>               | 760                 | 1,133                  | 0,646                      | 0,487                 |
| <b>150</b>               | 991                 | 1,133                  | 0,629                      | 0,504                 |
| <b>200</b>               | 1413                | 1,133                  | 0,589                      | 0,544                 |

Obs. (\*) – Dados experimentais.

A análise da Tabela 2 mostra que o sobrepotencial de uma célula eletroquímica aumenta com o aumento da corrente elétrica que circula no sistema gerando uma redução no potencial de operação. Os valores das potências elétrica total e térmica, obtidas pelas equações 8 e 9, e das respectivas eficiências, através das equações 10 e 11, estão na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades do *stack*.

| Potência Nominal<br>(kW) | P <sub>ET</sub><br>(kW) | $\varepsilon_{ET}$<br>(%) | P <sub>T</sub><br>(kW) | $\varepsilon_T$<br>(%) |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>0 (IDLE)</b>          | 82,6                    | 46,9                      | 52,2                   | 29,6                   |
| <b>40</b>                | 121,6                   | 44,3                      | 88,1                   | 32,2                   |
| <b>80</b>                | 126,4                   | 44,2                      | 92,2                   | 32,3                   |
| <b>120</b>               | 137,6                   | 43,6                      | 103,5                  | 32,9                   |
| <b>150</b>               | 174,4                   | 42,4                      | 140,0                  | 34,1                   |
| <b>200</b>               | 233,0                   | 39,8                      | 215,3                  | 36,7                   |

A maior eficiência elétrica do *stack* foi evidenciada no modo *IDLE* de operação, que corresponde a uma potência elétrica nominal de 0kW, porque os desvios provocados pelas polarizações são pequenos para baixas correntes elétricas, conforme a Tabela 3. Nesta condição toda energia elétrica gerada está sendo utilizada para manter o funcionamento da unidade. Um a maneira de aumentar a eficiência elétrica do *stack* seria através da redução do sobrepotencial. Hirschenhofer e Stauffer (1998) mostraram que o maior sobrepotencial de uma célula de ácido fosfórico é decorrente da polarização catódica. Uma maneira de se diminuir esta barreira de potencial seria através da substituição do oxigênio oriundo do ar para o oxigênio puro, porém, isto implicaria em custos adicionais que não seriam compensados pelo ganho em potência.

### 3. Consumo de Energia Elétrica da Planta PC25C

Como mencionado anteriormente, a planta PC25C pode operar em um intervalo de potência elétrica nominal compreendida entre 0 e 200 kW. Para cada valor de potência estipulado existe um conjunto de parâmetros de controle que se ajustam automaticamente para garantir o *set point* de operação. O posicionamento dos atuadores das válvulas de controle e do ejetor, a rotação dos motores e o acionamento dos aquecedores e ventiladores elétricos são exemplos das variações sofridas durante uma alteração de potência. Além da potência nominal, disponível, a planta deve gerar uma quantidade adicional de energia elétrica necessária para o seu próprio consumo. Esta demanda de energia elétrica pode ser obtida pela equação 11. O comportamento da potência elétrica consumida pode ser observado no Gráfico 1.

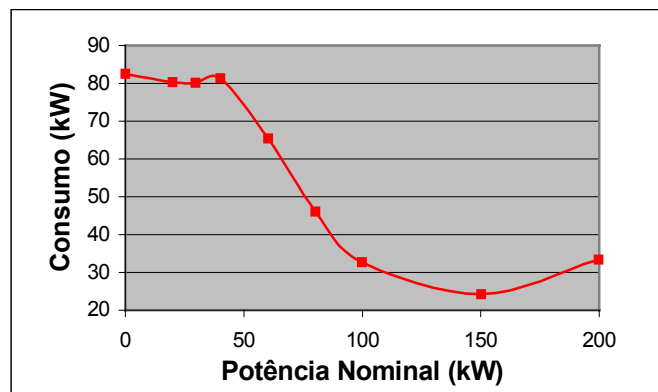


Gráfico 1. Consumo energético da planta PC25C.

Quando a planta está operando em um intervalo de potência elétrica nominal compreendido entre 0 e 100 kW é evidenciado um grande consumo de energia elétrica, conforme mostrado no Gráfico 1. Isto ocorre porque a demanda térmica da unidade está sendo suprida por aquecedores elétricos. À medida que a potência de geração é elevada, a taxa de calor liberado pelo *stack* torna-se maior dispensando a utilização freqüente dos aquecedores. Para a faixa de potência nominal compreendida entre 150 e 200kW o consumo sofre novo aumento, que é ocasionado pelo aumento da rotação do motor do ciclo de refrigeração e pelo acionamento mais freqüente dos ventiladores de resfriamento que rejeitam para o exterior a energia térmica remanescente do processo.

Para avaliar a tendência do consumo de energia elétrica com o aumento a potência elétrica nominal foi calculada a razão entre a potência elétrica consumida e a potência elétrica total ( $P_{EC} / P_{ET}$ ) do processo. Os valores encontrados estão no Gráfico 2.

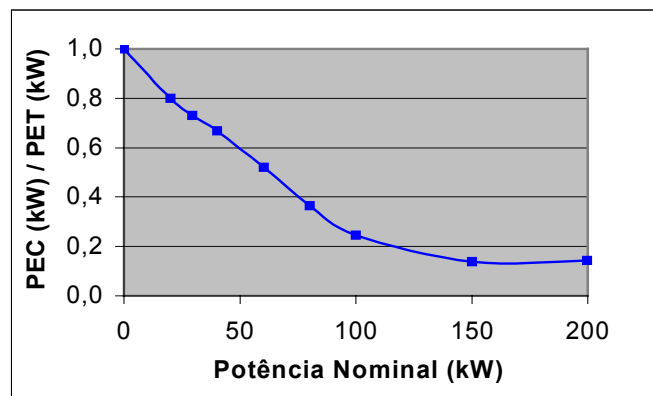


Gráfico 2. Relação entre Potências

Com este gráfico fica evidente que a razão do consumo de energia elétrica pela energia elétrica total decresce com o aumento da potência líquida de 0 até 150kW. Entre 150kW e 200kW esta razão se mantém praticamente constante indicando uma região onde o consumo de energia elétrica é minimizado. Nesta faixa de potência o aproveitamento da energia elétrica é de 86% indicando, assim, a região de máximo rendimento.

#### 4. Conclusão

O *stack*, operação enfatizada neste trabalho, é uma das tecnologias faltantes para a nacionalização da planta PC25C, logo, os estudos aqui descritos vieram a somar a este objetivo principal.

Com este trabalho foi possível verificar como as conversões energéticas ocorridas no *stack* influenciam no comportamento desta planta. Foi constatado que o aumento da potência elétrica gerada promove a redução no consumo de energia elétrica da unidade. Na faixa de potência compreendida entre 150 a 200kW a parcela de energia disponível atinge cerca 86% da energia total gerada indicando o máximo rendimento elétrico da planta. A máxima eficiência elétrica encontrada no *stack* foi de 46,9% para uma potência nominal de 0kW, ponto onde o sobrepotencial total atinge o seu valor mínimo. Além disto, ficou evidente que as maiores perdas do *stack* são ocasionadas pela polarização de ativação catódica. Uma maneira de diminuir esta barreira de potencial seria através da substituição do oxigênio atmosférico pelo oxigênio puro porém o ganho energético não compensaria o gasto com o reagente.

Portanto, o *set point* de potência nominal mínima para garantir a máxima eficiência da planta é de 150kW.

#### 5. Referências

- CANTÃO, M. P. Células a Combustível de Ácido Fosfórico: Experiência e Perspectivas. 2º Workshop de Células a Combustível. AGRENER, Campinas, 2004. <http://www.ifi.unicamp.br/ceneh/2workshop/>
- GOMES NETO, E. H. Células a Combustível a Hidrogênio e Metanol – Curso Prático Brasil H2, 2004.
- GONZALEZ, E. R., TICIANELLI, E. A. Eletroquímica; Editora USP, 1ª Edição, 1998.
- HIRSCHENHOFER, J. H., STAUFFER, D.B. Fuel Cell Handbook, USDOE, 4ª Edição, 1998.
- HIRSCHENHOFER, J. H., STAUFFER, D.B. Fuel Cell Handbook, USDOE, 5ª Edição, 2000.
- LARMINIE, J., DICKS, A. Fuel Cell Systems Explained, Editora Wiley, 2ª Edição, 2003.
- PRAUSNITZ, J. M., REID, R. C. The Properties of Gases & Liquids, Editora McGraw-Hill, 4ª Edição, 1987.
- SMITH, J. M., VAN NESS, A. C. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, Editora LTC, 5ª Edição, 2000.
- VARGAS, J. V. C., BEJAN, A. "Thermodynamic optimization of internal structure in a fuel cell"; International Journal of Energy Research, Editora John Wiley & Sons, 2003;