

# PRODUÇÃO CONJUNTA DE ELETRICIDADE E HIDROGÊNIO EM UMA CÉLULA DE ÓXIDO SÓLIDO: UMA MODELAGEM DINÂMICA

ELISÂNGELA MARTINS LEAL<sup>1</sup> Amauri Menezes Leal Júnior Demétrio Bastos Netto

Laboratório de Combustão e Propulsão, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais Rod. Presidente Dutra, km 40, Cachoeira Paulista, SP, 12.630-000

# RESUMO

Neste artigo é apresentado um modelo de uma célula a combustível de óxido sólido tubular com reforma interna. O modelo foi desenvolvido usando os princípios de dinâmica dos fluidos, eletroquímica e mecanismos de reação química, transferência de calor e massa em linguagem Matlab/Simulink®. Uma representação geométrica unidimensional axial e bidimensional longitudinal foi incluída e o modelo foi aplicado de modo a predizer as variações dinâmicas da tensão, corrente e potência da célula além da co-produção de hidrogênio quando a célula responde a variações na carga ou na corrente do dispositivo. Os resultados de desempenho dinâmico da célula SOFC mostraram o efeito do aumento da corrente sobre a tensão, potência, temperatura, polarizações e produção de hidrogênio excedente.

# ABSTRACT

In this paper, a model incorporating a tubular internal reforming solid oxide fuel cell (SOFC) is presented. The model was developed using the principles of fluid dynamics, electrochemical and chemical mechanisms, heat transfer and mass in Matlab/Simulink® language. Longitudinal twodimensional and axial one-dimensional geometric representation was enclosed and the model was applied in order to predict dynamic variations of voltage, current and power of the fuel cell and the hydrogen co-production when the fuel cell respond to the variations in load or current. The results of dynamic performance of the SOFC had shown the effect of the increase of the current on the voltage, power, temperature, polarizations and production of exceeding hydrogen.

#### **PALAVRAS CHAVE**

Célula a combustível de óxido sólido; eletricidade; hidrogênio, modelagem, Matlab/Simulink®.

## 1. INTRODUÇÃO

A substituição da economia baseada em combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) pela economia do hidrogênio desperta expectativas otimistas. Todavia, o hidrogênio, assim como a eletricidade, não é uma forma primária de energia, visto não existir em estado livre, em quantidade apreciável. Obter hidrogênio significa extraí-lo de alguma substância natural com a intervenção de alguma fonte primária de energia. Em qualquer conversão há perdas relacionadas com a fuga de energia do sistema, avaliada pela Lei da Conservação, e com a dissipação, forma de perda descrita pela Lei da Entropia. A conversão se justifica, em geral, pela maior comodidade ou segurança de uso, pela melhor qualidade da produção, pela diminuição de danos imediatos ao ambiente, entre outros. Quando comparado à gasolina ou gás natural, hidrogênio possui maior

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Correspondência deverá ser enviada a Elisangela M Leal: Tel.: (12) 3186-9248; fax: (12) 3101-1992; email: elisangela@lcp.inpe.br





densidade energética em base gravimétrica. Entretanto, quando volume, transporte, armazenamento e ciclo de carga e descarga são considerados é que os inconvenientes do hidrogênio se tornam aparentes. Hidrogênio é um elemento abundante que pode ser produzido a partir de diferentes fontes e de diversas maneiras. Este pode ser produzido a partir de hidrocarbonetos, álcoois, biomassa, materiais e processos biológicos e água. Apesar da energia cedida pelo hidrogênio ser menor do que a energia total utilizada na sua obtenção, ele apresenta vantagens importantes que o qualificam como um dos combustíveis que irão, certamente, substituir os derivados do petróleo.

Os principais processos de produção de hidrogênio são apresentados em algumas fontes na literatura [1 - 4]. A reforma a vapor de metano é um dos mais importantes e comuns processos industriais para a produção de hidrogênio. A reforma a vapor produz um gás rico em hidrogênio, da ordem de 70 a 75% de hidrogênio em base seca, juntamente com quantidades menores de metano (2 a 6%), monóxido de carbono (7 a 10%) e dióxido de carbono (6 – 14%).

Uma das formas de produzir energia e co-produzir hidrogênio com baixa emissão de poluentes pode ser através de uma célula a combustível de alta temperatura. Célula a combustível de alta temperatura com reforma interna, tal qual a célula a combustível de óxido sólido e carbonato fundido, são tecnologias desenvolvidas com poucos produtos comerciais disponíveis. Estes sistemas podem ser alimentados diretamente por gás natural ou um combustível renovável. O gás natural pode sofrer o processo de reforma direta e indiretamente no compartimento anódico para produzir hidrogênio. A reforma direta resulta em promover a produção de hidrogênio e fornecer necessário resfriamento para a pilha. A reforma indireta ocorre em reator separado mas termicamente integrado. Entretanto, as células não consumem eletroquimicamente todo o combustível que é fornecido (uma limitação fundamental) e elas produzem calor suficiente para reformar uma quantidade maior de combustível do que o hidrogênio que elas consumem.

A literatura mostra uma análise termodinâmica e eletroquímica de sistemas com células a combustível de óxido sólido e carbonato fundido utilizadas para a geração conjunta de eletricidade e hidrogênio [5 - 8]. Neste trabalho é apresentada uma modelagem de um sistema com uma SOFC com reforma interna direta utilizando o software Matlab/Simulink. Este sistema utiliza o calor desperdiçado da célula para acionar um reformador de forma a produzir hidrogênio adicional.

# 2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

A célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC) é uma célula construída a partir de materiais cerâmicos (óxidos de metal) e metais. Estes dispositivos compartilham a característica de eletrólito no estado sólido somente com outro tipo de célula a combustível: a célula de polímero condutor iônico (SPFC). Os sistemas SOFC estão avançando em várias companhias e organizações com três tipos básicos de configuração: tubular, planar e monolítico. Os projetos de células tubulares estão mais próximos da comercialização e são produzidos pela Siemens Westinghouse Electric Corporation. Os projetos de células planares e monolíticas estão ainda em fase de demonstração. Modelos dinâmicos são desenvolvidos de modo a simular a resposta dinâmica de SOFCs. Apesar de possuir 3 modelos distintos, existem 2 geometrias dominantes das quais pode-se encontrar na literatura simulações dinâmicas: a célula tubular e a célula planar. Uma metodologia modular foi utilizada no desenvolvimento do modelo da SOFC. A eletroquímica da célula foi incorporada usando termos teóricos e semi-empíricos para as perdas.

# 2.1. Potencial da célula

As principais reações eletroquímicas que ocorrem na célula são:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^2 \rightleftharpoons O^2$$
 (1)

$$H_2 + O^{2-} \rightleftharpoons H_2O + 2e^{-}$$
(2)  
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O$$
(3)

Sendo a reação (3) a reação global do processo. O potencial padrão (E<sup>0</sup>) da reação global pode ser calculada usando a energia livre de Gibbs da formação de vapor d'água. O potencial de Nernst (E) para a célula SOFC ideal pode ser escrito por:





$$E = E^{0} + \frac{RT}{nF} ln \left( \frac{\chi_{H_{2}} \chi_{O_{2}}^{0,5}}{\chi_{H_{2}O}} P_{cat}^{0,5} \right)$$

Sendo: R a constante universal dos gases [8,314 kJ.kmol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>], T a temperatura de operação [K], F a constante de Faraday [96.485 kC.kmol<sup>-1</sup>], P a pressão do sistema [Pa] e  $\chi$  a fração molar da espécie. Enquanto a equação (4) fornece o potencial ideal da célula ou o potencial a circuito aberto (OCV), o potencial real da célula é afetado principalmente pelas perdas por polarização. Desta forma, o potencial real da célula (V) pode ser calculado pela diferença entre o potencial de Nernst e as perdas por polarização por ativação ( $\eta_A$ ), por concentração ( $\eta_C$ ) e ôhmica ( $\eta_R$ ):

$$\gamma = E - \eta_A - \eta_C - \eta_R$$

Em geral, a maior polarização inerente a células de alta temperatura é a resistência da célula. As perdas associadas à resistência da célula podem ser escritas como:

$$R = i R_t$$

Sendo: R<sub>t</sub> a resistência efetiva [ $\Omega$ .m<sup>-2</sup>]. As perdas por polarização por queda ôhmica de uma SOFC são, principalmente, devidas à resistência iônica/eletrônica do eletrólito, eletrodos e interconectores. A resistência de cada material usado na célula pode ser calculada a partir de sua resistividade ( $\rho_m$ ), que é função da temperatura. Ou seja [9 – 11]:

$$R_{t} = \frac{\rho_{m} \delta}{A}$$
(8)

$$\rho_{\rm m} = a \exp(b/T) \tag{9}$$

Sendo a e b constantes que são específicas de cada material. A polarização por queda ôhmica foi calculada usando os valores informados pela Tabela 1.

	Anodo	Eletrólito	Catodo	Interconector
Material usado →	Ni/YSZ	YSZ	LSM/YSZ	Mg/LaCrO <sub>3</sub>
а	2,98.10 <sup>-5</sup>	2,94.10 <sup>-5</sup>	8,11.10 <sup>-5</sup>	1,259.10-3
b	-1392	10350	600	4690
Espessuras				
Suportada no anodo	7,5.10 <sup>-4</sup> m	4,0.10 <sup>-5</sup> m	5,0.10 <sup>-5</sup> m	1,0.10 <sup>-4</sup> m
Suportada no catodo	1,5.10 <sup>-4</sup> m	4,0.10 <sup>-5</sup> m	2,0.10 <sup>-3</sup> m	1,0.10 <sup>-4</sup> m
Suportada no eletrólito	1,5.10 <sup>-4</sup> m	1,0.10 <sup>-4</sup> m	5,0.10 <sup>-5</sup> m	1,0.10 <sup>-4</sup> m

Tabela 1. Características dos componentes da SOFC [12 - 14].

A polarização por ativação ocorre quando a velocidade da reação eletroquímica na superfície do eletrodo é controlada pela cinética do eletrodo. No caso da SOFC, a análise da polarização por ativação deve ser aplicada ao anodo (Ni + YSZ) e ao catodo (LSM + YSZ). A equação pode ser escrita como:

$$\eta_{A} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left( \frac{i}{i_{0}} \right)$$
(10)

Sendo  $\alpha$  o coeficiente de transferência de carga, n o número de elétrons transferidos [kmol] e  $i_0$  a densidade de corrente de intercâmbio [A.m<sup>-2</sup>]. Segundo os trabalhos de Costamagna et al. [11] e Virkar et al. [14], a densidade de corrente de intercâmbio pode ser calculada a partir de modelos matemáticos, que pode ser descrita como segue:

$$i_0 = A e^{B/T}$$
(11)

Sendo A e B constantes intrínsecas ao eletrocatalisador empregado e a reação química. Esta relação está de acordo com as leis da cinética química no eletrodo.

A polarização por concentração resulta, principalmente, da falta de reagentes nos sítios ativos quando a taxa de conversão de energia é elevada (alta densidade de corrente). Em outras palavras, há a

(4)

(6)

(7)



formação de um gradiente de concentração. A análise da polarização por concentração na SOFC deve começar pela análise do transporte de gases, através dos eletrodos porosos, pelo processo de difusão dos gases nos poros. Neste contexto, a polarização por concentração pode ser calculada por:

$$\eta_{\rm C} = \frac{\rm RT}{\rm nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{\rm L}} \right) \tag{12}$$

 $i_{L}$  é a densidade de corrente limite e o parâmetro mais importante da equação (12). A densidade de corrente limite é dependente das pressões parciais dos reagentes e produtos na célula, temperatura e difusividade dos materiais dos eletrodos. Existem poucos dados disponíveis na literatura e por isso a densidade de corrente limite é, algumas vezes, modelada como constante. Neste trabalho, optou-se por utilizar o modelo apresentado por Chan et. al [13, 15]:

$$\eta_{C,an} = -\frac{RT}{nF} \ln \left| \frac{1 - (RT/nF) (I_{an} / D_{an(eff)} p_{H_2}^0) i}{1 + (RT/nF) (I_{an} / D_{an(eff)} p_{H_2O}^0) i} \right|$$
(13)

$$\eta_{\text{C,cat}} = -\frac{\text{RT}}{\text{nF}} \ln \left[ \frac{\left( P_{\text{cat}} / \delta_{\text{O}_2} \right) - \left[ \left( P_{\text{cat}} / \delta_{\text{O}_2} \right) - p_{\text{O}_2}^0 \right] \exp\left[ \left( \text{RT/nF} \right) \left( \delta_{\text{O}_2} I_{\text{cat}} / D_{\text{cat}(\text{eff})} P_{\text{cat}} \right) i \right]}{p_{\text{O}_2}^0} \right]$$
(14)

Sendo  $I_{an}$  a espessura do anodo [m],  $I_{cat}$  a espessura do catodo [m],  $D_{an(eff)}$  a difusividade efetiva do anodo [m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>],  $D_{cat(eff)}$  a difusividade efetiva do catodo [m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>],  $p_k$  a pressão parcial da espécie k na condição bulk do fluido [Pa],  $P_{cat}$  a pressão no catodo,  $\delta_{O2}$  espessura equivalente da camada de difusão no lado do catodo [m]. O cálculo de cada termo de polarização juntamente com o cálculo da tensão da célula foi realizado utilizando os parâmetros dados na Tabela 1 e na Tabela 2.

#### Tabela 2. Parâmetros de cálculo para a célula de óxido sólido [13].

Parâmetros	Valor	
Temperatura de operação inicial da célula (T)	1273 K	
Pressão de operação inicial da célula (P)	101,325 kPa	
Elétrons transferidos na reação (n)	2	
Coeficiente de transferência (a)	0,5	
Porosidade (ɛ)	30 %	
Tortuosidade (ξ)	6	

## 2.2. Formulação do modelo

Uma célula SOFC tubular foi modelada usando volumes discretos assumindo um reator bem misturado. A célula foi discretizada axialmente em 10 nós (vide Figura 1), cada qual contendo sub-volumes menores representando o tubo de suprimento de ar (TSA), compartimento do gás anódico, eletrólito e compartimento do gás catódico. Uma orientação axial é usada nos cálculos e o modelo é uni-dimensional na direção axial. O fluxo dos gases são como segue na Figura 1, os gases anódico e catódico são concorrentes e contracorrentes em relação a entrada de ar.





Figura 1. Modelo geométrico da tubular SOFC

O modelo também envolve a transferência de calor por convecção na interface gás/sólido, por condução entre sólidos e por radiação (sólido/sólido), devido à temperatura de operação da célula. A Figura 2 mostra o circuito equivalente de transferência de calor utilizado. Parâmetros de entrada como comprimento, largura, propriedade material e dados eletroquímicos podem ser alterados de acordo com a aplicação.



Figura 2. Circuito equivalente de transferência de calor

X



A eletroquímica da célula é modelada como um processo quase-estático no qual assume-se que a cinética no eletrodo ocorre em uma taxa muito maior que a dinâmica de transporte e transferência de calor. Desta forma, assume-se que as reações ocorrem instantânea e completamente na interface do eletrólito. Todas as polarizações são incorporadas em uma aproximação nodal das polarizações por ativação, concentração e ôhmica. Com estas aproximações, o consumo e produção de espécies químicas dependem totalmente da corrente produzida pela célula. A equação de conservação de espécies pode ser escrita como [16]:

$$\forall \left( dC_{k} / dt \right) = N_{k, \text{in}} - N_{k, \text{out}} + R_{p}$$
(15)

Sendo  $\forall$  o volume de controle do nó [m<sup>3</sup>], C<sub>k</sub> a concentração da espécie k [kmol.m<sup>-3</sup>], N<sub>k</sub> o fluxo molar da espécie k [kmol.s<sup>-1</sup>], R<sub>p</sub> a taxa de produção das espécies [kmol.s<sup>-1</sup>]. O balanço de energia no compartimento do catodo pode ser escrito da maneira:

$$\neq \frac{d(\rho E)}{dt} = \sum m_{in} E_{in} - \sum m_{out} E_{out} - Q_{conv,e} - Q_{conv,TSA} + Q_{rad} + Q_{ger}$$
(16)

Sendo E a energia do volume de controle na entrada (subscrito in) e na saída (subscrito out) [kJ.kg<sup>-1</sup>], ρ a densidade do fluxo [kg.m<sup>-3</sup>], m o fluxo mássico [kg.s<sup>-1</sup>], Q<sub>conv</sub> a transferência de calor por convecção no eletrólito (subscrito e) e no tubo de suprimento de ar (subscrito TSA) [kW], Q<sub>rad</sub> a transferência de calor por radiação [kW] e Q<sub>ger</sub> o termo de calor gerado devido a reação química, que pode ser dado por [17]:

$$Q_{\text{ger}} = i \left( \frac{\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{f}}}{n \,\text{F}} - \text{V}_{\text{cell}} \right)$$
(17)

As equações usadas para a transferência de calor por condução, convecção e radiação são na seguinte forma [18]:

$$Q_{\text{cond}} = \frac{k A_{\text{cond}}}{L} \Delta T$$
(18)

$$Q_{\rm conv} = h \, A_{\rm conv} \Delta T \tag{19}$$

$$Q_{\text{rad}} = \varepsilon \sigma \left( \mathsf{T}_{\text{se}}^4 - \mathsf{T}_{\text{g(cat)}}^4 \right)$$
(20)

Sendo A a área de fluxo de calor na condução (subscrito cond) e na convecção (subscrito conv), k a condutividade térmica do material, L a distância entre as diferenças de temperatura, *h* o coeficiente de transferência de calor por convecção,  $\varepsilon$  a emissividade,  $\sigma$  a constante de Stefan-Boltzmann, T<sub>se</sub> a temperatura na superfície do eletrólito e T<sub>g(cat)</sub> a temperatura do gás no catodo.

#### **3. REFORMADOR E REFORMA A VAPOR**

4

A reforma a vapor e reação de troca vapor/gás ocorrem simultaneamente as reações eletroquímicas no compartimento do anodo da SOFC. As equações de conservação de espécies, massa, quantidade de movimento e energia são aplicadas no módulo do reformador. O modelo da reforma considera a cinética química de três reações químicas concorrentes [12]:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$
 (21)

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$
 (22)

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \tag{23}$$

As taxas de reação para a reação de reforma a vapor (21) e reação de troca água/gás (22) foram determinadas pela equação de Arrhenius. O modelo da reforma usa taxas que são consistentes com o uso de catalisadores a base de níquel [19]. A equação da taxa da reação (21) pode ser escrita como [19]:

$$r_{21} = \frac{k_{21}}{\text{DEN}^2} \left( \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^{2,5}} - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{0,5}}{\kappa \rho_{21}} \right)$$
(24)

Pontificia Universidade Católica do Paraná www.pucpr.br

BRABIL Ha

6



A taxa das reações (22) e (23) podem ser escritas como, respectivamente [19]:

$$r_{22} = \frac{k_{22}}{\mathsf{DEN}^2} \left( \frac{\mathsf{P}_{\mathsf{CO}}\mathsf{P}_{\mathsf{H}_2\mathsf{O}}}{\mathsf{P}_{\mathsf{H}_2}} - \frac{\mathsf{P}_{\mathsf{CO}_2}}{\mathsf{K}\rho_{22}} \right)$$
(25)  
$$r_{23} = \frac{k_{23}}{\mathsf{DEN}^2} \left( \frac{\mathsf{P}_{\mathsf{CH}_4}\mathsf{P}_{\mathsf{H}_2\mathsf{O}}^2}{\mathsf{P}_{\mathsf{H}_2}^{3,5}} - \frac{\mathsf{P}_{\mathsf{CO}_2}\mathsf{P}_{\mathsf{H}_2}^{0,5}}{\mathsf{K}\rho_{23}} \right)$$
(26)

O denominador (DEN) usado nas equações (24), (25) e (26) é dado por [19]:

$$DEN = 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{CH_4}P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O}P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$
(27)

De acordo com a equação de Arrhenius e equação de Van't Hoff, as constantes da reação  $k_m$  (m = 21, 22, 23) e  $K_n$  ( $n = CO, CH_4, H_2O, H_2$ ) nas equações acima podem ser calculados a partir de fatores exponenciais ( $A_m e A_n$ ), parâmetros de absorção ( $E_m e \Delta H_n$ ) das seguintes equações [19]:

$$k_m = A_m \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)$$
  $K_n = A_n \exp\left(-\frac{\Delta H_n}{RT}\right)$  (28)

As constantes usadas no modelo são apresentadas na Tabela 3. Assume-se que CO é consumido apenas na equação de troca vapor/gás (22) e produzido pela equação de reforma (21).

Quando o reformador foi modelado, cada módulo foi construído de modo a ser integrado com o sistema como um todo ou ser utilizado em separado, de modo a ser avaliado tanto integrado ao sistema quanto separadamente. Para a simulação, o módulo reformador foi dividido em 5 nós iguais ao longo do comprimento do reformador de forma a capturar variações longitudinais. Uma análise sensitiva realizada mostrou que 5 nós, neste caso, são suficientes para capturar as mudanças com precisão. O uso de mais de 5 nós fornece apenas um pequeno aumento na precisão, porém com dispêndio de mais tempo na conclusão da análise.

O sistema reformador é constituído de 5 subsistemas, a saber: cama catalítica, gás combustível, gás de exaustão, gás reformado e mistura de gases.

Constante	Energia de ativação [kJ/mol]	Fator pré-exponencial	
k <sub>21</sub>	240,1	1,366 x 10 <sup>15</sup> [kmol . MPa <sup>0,5</sup> . kgcat <sup>-1</sup> . h <sup>-1</sup> ]	
k <sub>22</sub>	67,13	1,955 x 10 <sup>7</sup> [kmol . MPa <sup>-1</sup> . kgcat <sup>-1</sup> . h <sup>-1</sup> ]	
k <sub>23</sub>	243,9	3,220 x 10 <sup>14</sup> [kmol . MPa <sup>0,5</sup> . kgcat <sup>-1</sup> . h <sup>-1</sup> ]	
Constante	Calor de adsorção [kJ/mol]	Fator pré-exponencial	
K <sub>co</sub>	-70,65	8,23 x 10 <sup>-4</sup> [MPa <sup>-1</sup> ]	
K <sub>CH4</sub>	-38,28	6,65 x 10 <sup>-3</sup> [MPa <sup>-1</sup> ]	
K <sub>H20</sub>	88,68	1,77 x 10 <sup>5</sup> [-]	
K <sub>H2</sub>	-82,90	6,12 x 10 <sup>-8</sup> [MPa <sup>-1</sup> ]	
Constante de equilíbrio		Dimensão	
<i>Kp</i> <sub>21</sub> = 1,198 x 10 <sup>11</sup> exp(-26830/T)		[MPa] <sup>2</sup>	
$Kp_{22} = 1,77 \times 10^{-2} \exp(4400/T)$		[MPa] <sup>0</sup>	
$Kp_{23} = Kp_{21} Kp_{22}$		[MPa] <sup>2</sup>	

Tabela 3. Constantes para o modelo do reformador [20]





# 4. DISCRETIZAÇÃO

A célula SOFC tubular é modelada usando volumes discretos assumindo um reator bem misturado. A célula é discretizada na direção axial em dez distintos volumes de controle de modo a capturar variações ao longo da célula (vide Figura 1). Cada volume de controle, ou nó, contém a representação de cinco componentes da célula (compartimento do anodo, conjunto anodo/eletrólito/catodo, compartimento do catodo, tubo de suprimento de ar, compartimento de ar) sendo que as condições de contorno são dadas pelos nós adjacentes ou condições de entrada e saída dos gases. Uma orientação simétrica axial é usada nos cálculos e o modelo é unidimensional na direção axial e bidimensional na direção longitudinal (a célula é composta por um conjunto de nós unidimensional os quais são compostos por componentes bidimensionais). Os fluxos dos gases estão em arranjo concorrente com relação ao anodo e catodo e contra-corrente com relação ao ar. O desempenho global da célula depende das condições e propriedades locais (temperatura, pressão, concentração de espécies). Na direção longitudinal, uma condição equipotencial foi imposta, a tensão nos nós é constante e é a tensão da célula. Como resultado, em cada nó, a seguinte relação se aplica [21]:

$$l_{\text{cell}} = \sum_{n \neq s} i_{n \neq s} R_{c \text{ arg } a}$$
(21)

O calor gerado na célula é utilizado para acionar um reformador externo de modo a produzir hidrogênio adicional.

O modelo foi desenvolvido em linguagem Matlab/Simulink®, selecionado por causa de sua capacidade de solução dinâmica, flexibilidade e versatilidade para o usuário e especialmente compatibilidade com o desenvolvimento de um sistema de controle dinâmico. O modelo foi construído em uma representação física, isto é, componentes gráficos separados representando o compartimento do anodo, compartimento do catodo, conjunto anodo/eletrólito/catodo e tubo de suprimento de ar. Isto permite uma fácil visualização dos processos e *debugging*.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva de polarização representa as características de tensão e corrente da reação eletroquímica que ocorre dentro da célula. A Figura 3 mostra o resultado do modelo IR-SOFC para tensão, corrente e potência gerada pela célula, para uma variação na corrente do stack de 160 A a 225 A (aumento de aproximadamente 40%). Os resultados mostrados foram os esperados mostrando que o modelo converge para uma solução razoável. A curva mostra a região na qual as perdas por queda ôhmica são predominantes, ou seja, uma região onde as características dos materiais que compõem a SOFC se sobrepõem.

Finalmente, a Figura 5 mostra a productio de tvoregênio excedente pelo reformador externo esta lanção do tempo. Pode so verticar que a produção de hidropênio diminui com a variação positiva da corrente, uma vaz que a temperatura no dispositivo aumenta. De acordo com a Figura 6 anólica: em estado permanente) a produção de hidrogênio cai conforme o aumento da comperatura a partir de 600°C. Como a odiula SOFC está operando a temperatura de 1000°C condição inicial do modelo, com o aumento da temperatura há a tendência na queda da produção de biologênio excedente pelo reformador interno, contimiando o predito pelos resultados admode







Figura 3. Tensão e potência em função da corrente do dispositivo.

Geralmente, quando uma célula a combustível experimenta uma mudança na corrente, esta responde com um rápido transiente eletroquímico e lento transiente térmico. Uma vez que a maioria dos processos físicos e químicos que governam a operação da célula combustível é fortemente dependente da temperatura, o transiente térmico afetará a tensão da célula. Em um sistema típico, estes transientes térmicos podem ter longas constantes temporais (por exemplo, de 100 a 1000 segundos) devido à massa térmica relativamente grande da célula a combustível. A Figura 4 mostra o comportamento eletroquímico da célula para uma variação de 40% na corrente da célula. Nesta figura pode-se notar o comportamento antes e após a perturbação na corrente da temperatura final no catodo, do potencial de Nernst, da polarização por ativação e da polarização por concentração. Observa-se que o transiente de temperatura é muito mais longo se comparado com as variações ocorridas no potencial de Nernst e nas polarizações. Comparando o potencial de Nernst com as polarizações, nota-se que o potencial de Nernst exibe um transiente maior além de um pico no potencial do que o observado nas polarizações. Este comportamento é devido ao reajuste no tempo de resposta eletroquímico e de materiais. Este comportamento é qualitativamente o mesmo verificado nos experimentos reportados por Mench [22, 23].

Finalmente, a Figura 5 mostra a produção de hidrogênio excedente pelo reformador externo em função do tempo. Pode-se verificar que a produção de hidrogênio diminui com a variação positiva da corrente, uma vez que a temperatura no dispositivo aumenta. De acordo com a Figura 6 (análise em estado permanente) a produção de hidrogênio cai conforme o aumento da temperatura a partir de 800°C. Como a célula SOFC está operando a temperatura de 1000°C (condição inicial do modelo), com o aumento da temperatura há a tendência na queda da produção de hidrogênio excedente pelo reformador interno, confirmando o predito pelos resultados teóricos.





NY N

DIICOD

Pontificia Universidade Católica do Paraná www.pucpr.br

BRASIL H2

10



Figura 6. Produção de hidrogênio a partir de metano como função da relação vapor/carbono (S = 2 e S = 3) e da temperatura.

# 6. CONCLUSÕES

Pontificia Universidade Católica do Paraná

www.pucpr.b

A predição do desempenho de uma célula a combustível pode ser obtida experimentalmente ou a partir de modelos teóricos. Uma investigação experimental consome tempo e é um processo caro visto que há a necessidade de adquirir ou fabricar o dispositivo operando adequadamente, ao contrário da modelagem teórica que pode ser rápida e barata, embora a modelagem teórica dependa da validação experimental de forma a obter um modelo considerado útil. A operação dinâmica de sistemas baseados em células a combustível é um processo complexo e inclui, por exemplo, interações entre os processos eletroquímicos, físicos e de transferência de calor e massa. Como resultado, modelos precisos e de alta fidelidade que capturam o comportamento dinâmico da célula além de identificar os gradientes térmicos são altamente desejáveis. Neste trabalho, modelos desenvolvidos em ambiente Matlab/Simulink® foram apresentados, utilizando os princípios de dinâmica dos fluidos, eletroquímica e mecanismos de reação química, transferência de calor e massa que governa a célula SOFC. Uma representação geométrica unidimensional axialmente e bidimensional longitudinalmente foram incluídos e o modelo foi aplicado de modo a predizer as variações dinâmicas da tensão, corrente e potência da célula além da co-produção de hidrogênio quando a célula responde a variações na carga ou na corrente do dispositivo. Uma série de simulações e análises foi conduzida de modo a verificar o desempenho do modelo. Os resultados de desempenho dinâmico da célula SOFC mostraram o efeito do aumento da corrente sobre a tensão, potência, temperatura, polarizações e produção de hidrogênio excedente. O modelo revelou uma resposta dinâmica longa da temperatura (o que era

BRASIL Ha

11



esperado) se comparado às variações no potencial de Nernst e polarizações. Já com relação à produção de hidrogênio pelo reformador, os resultados confirmaram os obtidos na análise em regime permanente, além de mostrarem que a variação na corrente provoca uma diminuição na produção de hidrogênio, o que confirma os resultados apresentados na análise de equilíbrio químico para a produção de hidrogênio a partir de metano. As análises apresentadas demonstraram que a simulação dos primeiros princípios utilizando geometria simplificada pode ser útil para obter conhecimento das características de resposta dinâmica e comportamento de células a combustível. O uso futuro de tais modelos pode ser especialmente válido para simulações mais detalhadas.

#### 7. AGRADECIMENTOS

Os autores desejam expressar seu reconhecimento ao apoio financeiro da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) através do processo nº 05/55375-2.

# 8. REFERÊNCIAS

[1] AHMED, S., KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26, pp. 291-301, 2001.

[2] OGDEN, J.M. Review of small stationary reformers for hydrogen production. Technical Report IEA/H2/TR-02/002, International Energy Agency, 2002.

[3] HAMMERLI, M. When will electrolytic hydrogen become competitive?. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 9(1/2), pp. 25-51. 1984.

[4] MORSE, S. Hydrogen - The Fuel of Today. Technical report. Available at www.eng.usf.edu/rnr/ret\_2004/ HYDROGEN\_FUEL\_OF\_THE\_FUTURE.doc, 2004, [5] LEAL, E. M.; BROUWER, J. A thermodynamic analysis of electricity and hydrogen co-production using a solid

oxide fuel cell. Journal of Fuel Cell Science and Technology, Vol. 3(2), pp. 137-143, 2006.

[6] LEAL, E.M.; BROUWER, J. Production of hydrogen using high-temperature fuel cell: energy and exergy analysis. Proceedings of the18th International Congress of Mechanical Engineering, November 6-11, Ouro Preto, MG, CD-ROM, 8 pages, 2005.

[7] LEAL, E. M.; BROUWER, J.. A thermodynamic analysis of electricity and hydrogen co-production using a solid oxide fuel cell. In: Proceedings of the 3rd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, 2005, Ypsilanti, MI. American Society of Mechanical Engineers, v. CD-ROM, 2005.

[8] VOLLMAR, H.-E.; MAIER, C.-U.; NÖLSCHER, C.; MERKLEIN, T.; POPPINGER, M. Innovative concepts for the coproduction of electricity and syngas with solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources, Vol. 86, p. 90 - 97, 2000.

[9] NAGATA, S.; MOMMA, A.; KATO, T.; KASUGA, Y. Numerical analysis of output characteristics of tubular SOFC with internal reformer. Journal of Power Sources, V. 101, pp. 60 – 71, 2001. [10] COSTAMAGNA, P.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; BARBUCCI, A.; Effect of composition on the performance of

cermet electrodes. Experimental and theoretical approach. Electrochimica Acta, V. 47, pp. 1079–1089, 2002.

[11] COSTAMAGNA, P., COSTA, P., ANTONUCCI, V. Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes. Electrochimica Acta, V. 43 (3-4), pp. 375-394, 1998.

[12] Energy and Environmental Solutions, National Energy Technology Laboratory. Fuel Cell Handbook Sixth Edition. U.S. Department of Energy, November 2002.

[13] CHAN, S. H., KHOR, K.A. and XIA, Z.T. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. Journal of Power Sources. V.93, pp. 130 - 140, 2001.

[14] VIRKAR, A. V., CHEN, J., TANNER, C.W., KIM, J.W. The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. Solid State Ionics. Vol. 131, pp. 189 - 198, 2000.

[15] CHAN, S.H.; HO, H.K.; TIAN, Y. Modeling of simple hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine power plant. Journal of Power Sources, V. 109, pp. 111 – 120, 2002.

[16] GEMMEN, R. S., LIESE, E. A., RIVERA, J. G., JABBARI, F., BROUWER, J. Development of dynamic modeling tools for solid oxide and molten carbonate hybrid fuel cell gas turbine systems. In: 2000 ASME Turbo Expo, Munich, Germany, 2000.

[17] ACHENBACH, E. Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack. Journal of Power Sources, V. 49, pp. 333 - 348, 1994.

[18] INCROPERA, F. P., DEWITT, D. P. Fundamentos de transferência de calor e de massa. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora. 494 p., 1998. [19] XU, J., FROMENT, G. F. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics.

AIChE Journal, V. 35(1), pp. 88-96, 1989.

[20] WEBER, A., BASTAIN, S., MULLER, A. C., HERBSTRIITT, D., IVERS-TIFFEE, E. Oxidation of H2, CO and Methane in SOFCs with Ni/YSZ-Cermet Anodes. Solid State Ionics, V. 152-153, pp. 543-550, 2002.



KERASIL Ha



[21] ROBERTS, R. A., JABBARI, F., BROUWER, J., SAMUELSEN, G. S. LIESE, E. A., GEMMEN, R. S. Inter-laboratory dynamic modeling of a carbonate fuel cell for hybrid application. In: International Gas Turbine Institute Meeting of the ASME. Atlanta, Georgia, 2003.

[22] MENCH, M. M., WANG, C. Y., ISHIKAWA, M. In Situ current distribution measurements in polymer electrolyte fuel cells.
 Journal of the Electrochemical Society, V. 150 (8): A1052-A1059, 2003.
 [23] MENCH, M.M., WANG, C. Y. An in situ method for determination of surrent distribution in DEM 6 of the second second

[23] MENCH, M.M., WANG, C. Y. An in situ method for determination of current distribution in PEM fuel cells applied to a direct methanol fuel cell. Journal of the Electrochemical Society, 150 (1): A79-A85, 2003.

Rod. Presidente Dutre, km 46, Cathoeka Paulista, SP, 1

#### REQUINC

Neste sitipo o apresentado um modelo de uma cálida a combustivel de terito solido subur sem refurme miema. O modelo foi decommento usando de priocípios de dimensos sen inguaetim modelo simulates e madelo ser servada de modelo e provincia de dejar e mases sen inguaetim modelo servada de modelo ser servada de modelo e presidentes unacestado de defanecas las indicipionals lo industra e o modelo servada de modelo e presidentes servadores de accesorada anesto, comente e polécida de devido servada de modelo e presidentes variacións de manecas las interestos de actividades de cases de las receivas de modelo de actividades de actividades de interestos de actividades de cases de las receivados de modelos de actividades de decembendo interestos de actividades de cases de servado de conserva de managementos dinámico de actividades de consultadas de actividades de receivados de conserva sobre e terestos de preseitos dinámicos de actividades de consultadas de actividades de actividades de receivados terestados actividades de conservadores de conservadores actividades de decembendos dinámicos de actividades de conservadores de actividades de decemberados de terestados actividades de conservadores de conservadores actividades de decemberados dinámicos de actividades de conservador de hospotences.

#### Assenant.

In the paper, a model incorporating a tubinar internet revealed solid code Antipet SOFC) is provided. The model was developed using the providers of and constants, incorporations and plantasis mathematics, that transfer and mass to ideated terminal language. Detailed the was enclosed and axis ben dimensional geometric revealed where the enclosed and her societ was realised to order to production when the first cell respond as the compares in field or optimes. The results the shares in production when the first cell respond as the compares in field or optimes. The results the shares of the societ of the SOFC had shown the values of the increase of the same time the enclosed or optimes, or the SOFC had shown the values of the increase of the accesses.

MALAVAAS GHAVE

Ceres a computivel de occo solido, elebrodade, livinopholo, moderagen, Matteo/Simuliden

#### C. INTRODUCIÓ

Alsobelituição de economia báseada em combustivale foncela (carvão, pobaleo e pás natural) pela sectorital do nitraçente desparas expectativas consistes. Todavia, o hidrogênio, essan como a sistemateria naziona de energia, visto não exeste em estada tera, am quartidade aprincipyel. Obter hidrogênio segnifica extrai-se de siguina subatância natorial com a intervenção da alguna fonte primara de energia. Em qualquer conversão de perdas relacionadas com a fuga de energia en mentas availabit pela tur de Conservação, a com a desipação, forma de perda desertia pela Loi de Entrope. A conversão se publica, em gural, pela mator comocidade ou siguinaria de uno, pela métro qualidade de produção, pela diminução de danos intervenciona as améterias entre outros. Outrino comparado s produção, pela diminução de danos intervenciana a améterias entre outros. Outrino comparado s paselinas ou gás natural, hidrogênio pesas mator

Contespondences deversions and accessed as Estangelia M Leel: Tot. (12) 3165-9249; Mic. [12] 3101-3092; emolt: editor contaction more tra-



