

ESTUDO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL UNITÁRIA COM PANORAMA DO HIDROGÊNIO

Aluno: Dandara Cardoso – dandaracrds@gmail.com; João Vitor Garcia – joaovitorgarciaferreira@gmail.com; Lucas Chen – mori_chen_@hotmail.com; Natália Moura – nrtmoura@gmail.com.

Orientador: Gerhard Ett – gerhard@fei.edu.br

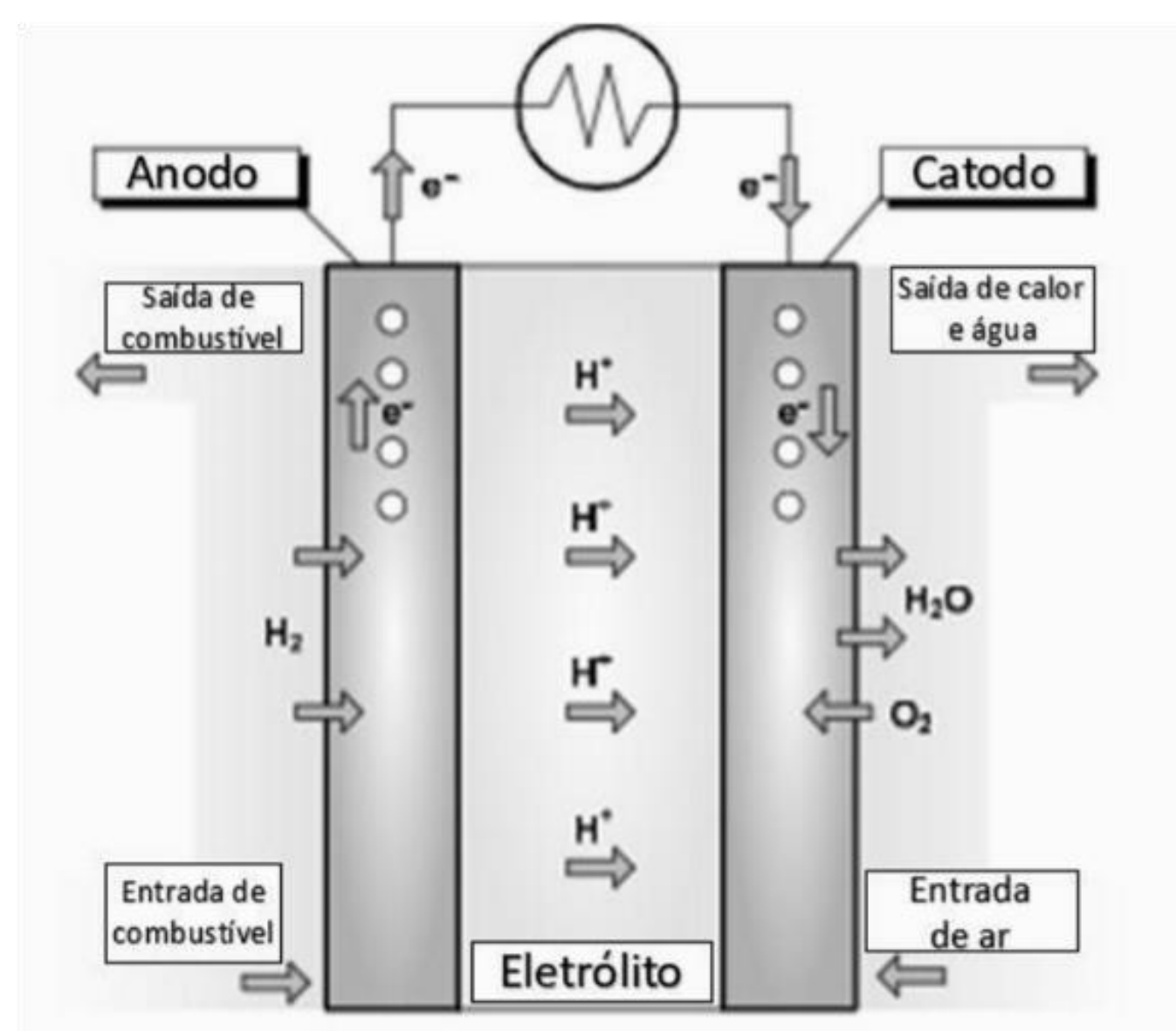
Motivação

Com a intensificação do aquecimento global e das emissões de carbono a busca por energia limpa, renovável e livre de carbono é foco de muitas pesquisas. Neste contexto, as células a combustível têm se tornado uma alternativa para esses impactos ambientais em virtude do exponencial avanço tecnológico, combustíveis renováveis e sustentabilidade, visto que não é poluente, gera água e possui alta eficiência na conversão de energia elétrica.

A célula a combustível é uma célula eletroquímica que converte energia potencial de um combustível em eletricidade através de uma reação eletroquímica, utilizando hidrogênio e oxigênio. A principal vantagem é que o processo de reação não envolve a combustão, portanto não está sujeito à restrição do ciclo de Carnot. A equação geral da reação de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons pode ser descrita pela equação $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$.

Neste trabalho, é analisado um modelo de célula unitária PEM (*Proton Exchange Membrane* – Membrana Trocadora de Próton) de catodo aberto, ou seja, a região por onde o gás é alimentado é aberto para atmosfera, utilizando o oxigênio proveniente do ar. Este modelo permite uma redução na quantidade dos componentes presentes no conjunto da célula como soprador de ar/compressor, cilindro de oxigênio, filtro, tubulação, válvulas e sistema eletrônico de controle. Outro fator interessante é a redução da perda de carga. Entretanto, com esses ganhos há uma diferença significativa no desempenho em comparação com um sistema pressurizado e com uma concentração maior de oxigênio no lado do catodo.

Figura 1 - Operação de uma célula a combustível PEM.



Metodologia

A célula combustível foi simulada através do software Matlab® para obtenção da curva de polarização e foi comparada com o modelo do AICHE FEI. Realizou-se um estudo em diferentes condições operacionais de temperatura e pressão para analisar a influência dessas grandezas no desempenho.

Na simulação recorreu-se ao modelo de catalisadores porosos para a modelagem das camadas de catalisador do anodo e do catodo.

Primeiro calculou-se a pressão de saturação da água e as pressões parciais do hidrogênio e oxigênio.

$$\log P_{H_2O} = -2,1794 + 0,02953 \times T_c - 9,1837 \times 10^{-5} \times T_c^2 + 1,4454 \times 10^{-7} \times T_c^3$$

$$p_{H_2} = 0,5 \times \left(\frac{P_{H_2}}{\exp\left(\frac{1,653 \times i}{T_k^{1,334}}\right)} \right) - P_{H_2O} \quad p_{O_2} = \left(\frac{P_{ar}}{\exp\left(\frac{4,192 \times i}{T_k^{1,334}}\right)} \right) - P_{H_2O}$$

Onde T_c está em graus Celsius, T_k em Kelvin, as pressões são dadas em atm e i é a densidade de corrente, uma variável independente que varia de 0 a 0,6 A/cm² com passo de 0,001.

Em seguida, calculou-se a densidade de corrente para os dois gases e utilizou-se a equação de Butler-Volmer para a obtenção das perdas de tensão no catodo e no anodo para calcular a perda de ativação total.

$$i_{H_2O} = 1 \times 10^{-7} \times \exp\left(\left(\frac{73269}{R}\right) \times \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

$$i_{H_2} = 1 \times 10^{-3} \times \exp\left(\left(\frac{9500}{R}\right) \times \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

$$V_{act_{anodo}} = \left(\frac{R \times T}{(\alpha_a + \alpha_c) \times F} \right) \times \log\left(\frac{i}{(i_{H_2} \times a_{120} \times (1-S) \times x_{H_2} \times P_{gas})}\right)$$

$$V_{act_{catodo}} = \log\left(\frac{i}{(-a_{120} \times (1-S) \times i_{H_2O} \times x_{O_2} \times P_{gas})}\right) \times \left(\frac{R \times T}{-\alpha_c \times F} \right)$$

$$V_{act} = V_{act_{anodo}} + V_{act_{catodo}}$$

As densidades de corrente são dadas por A/cm², a constante R dos gases é dada por J/mol.K. A constante de Faraday, coeficiente de transferência do anodo e catodo, área interfacial específica do eletrodo (cm⁻¹), saturação, fração molar de hidrogênio e oxigênio e pressão total do gás (atm) é representado por $F, \alpha_a, \alpha_c, a_{120}, S, x_{H_2}, x_{O_2}$ e P_{gas} , sendo apenas a saturação e a pressão total do gás, que é a somatória das pressões parciais, não constantes.

Por fim, calculou-se a perda ôhmica, a perda de concentração para que não houvesse valores negativos, a tensão de Nerst e a tensão real.

$$V_{ohmica} = -(i \times r)$$

$$V_{conc} = \alpha_1 \times i^k \times \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$

$$\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) > 0, \text{ senão } V_{conc} = 0$$

$$E_{Nernst} = -\frac{G_{f,liq}}{2 \times F} - \frac{R \times T_k}{2 \times F} \times \ln\left(\frac{P_{H_2O}}{p_{H_2} \times p_{O_2}^{1/2}}\right)$$

$$V = E_{Nernst} + V_{act} + V_{ohmica} + V_{conc}$$

Onde a resistência ôhmica está em ohm-cm², a constante de amplificação α_1 em A/cm², k é a constante do transporte de massa e as tensões são em Volts.

As hipóteses comumente usadas em modelagem de células a combustível são:

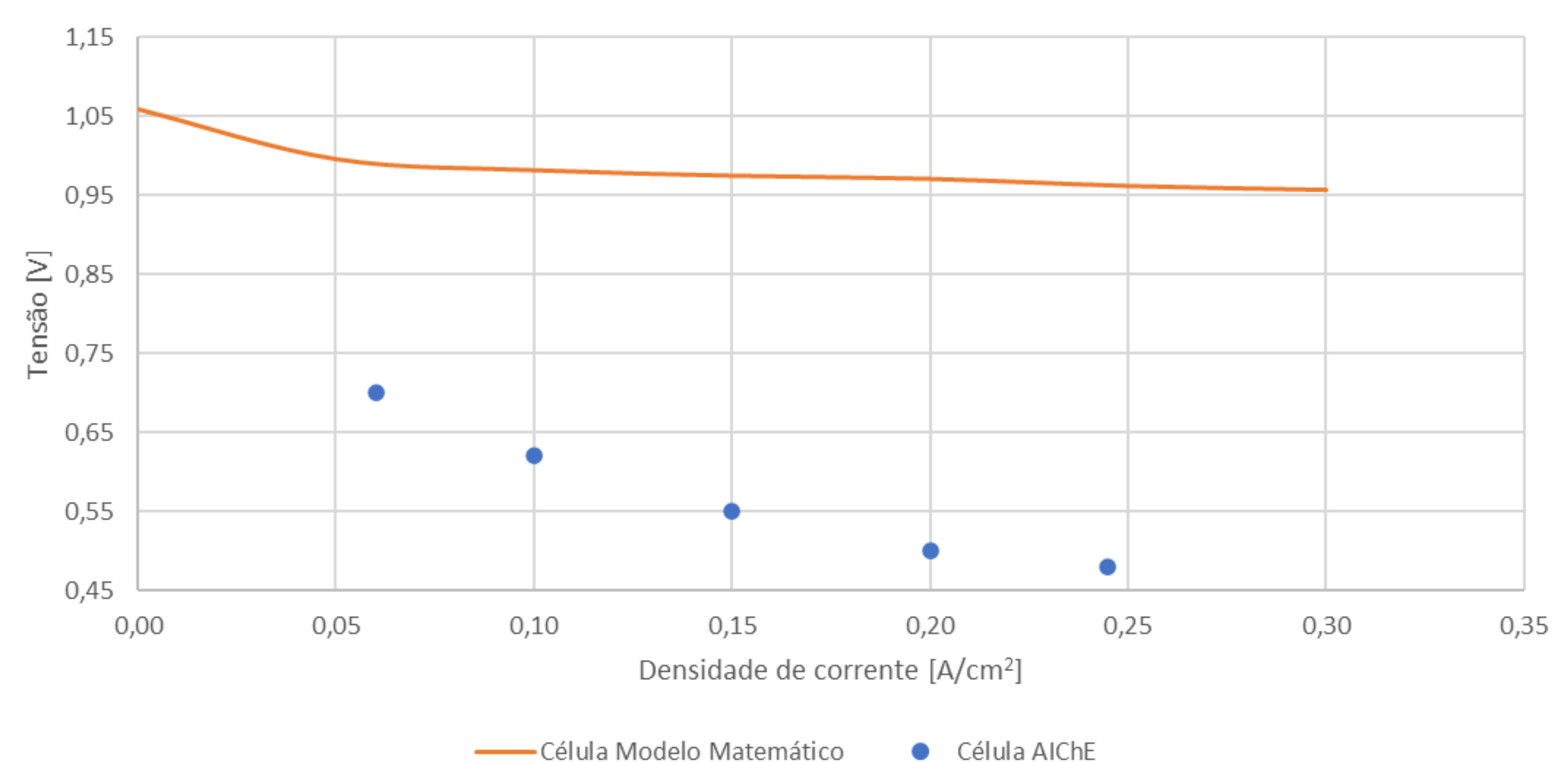
- Propriedade de gás ideal.
- Escoamento incompressível.
- Escoamento laminar.
- Eletrólito isotrópico e homogêneo.
- Eletrodo e estruturas de material bipolar.
- Queda desprezível de potencial ôhmico em componentes.

E as mesmas foram adotadas para o estudo.

Resultados e Discussões

A partir da programação escolhida juntamente com as hipóteses adotadas obteve-se a curva de polarização e comparou-se a com os pontos experimentais obtidos pelo Projeto Institucional AICHE FEI. Para ambas as curvas os parâmetros de referência foram a pressão de hidrogênio no sistema de 1 atm e a temperatura da célula de 311,15 K.

Figura 2 – Curva de polarização.



Inicialmente encontrou-se inconvenientes, como a quantidade de pontos na curva de referência, porém resultados importantes foram obtidos. O modelo de célula projetado pelos autores possui um *manifold*, enquanto na célula experimental do Capítulo AICHE FEI não possui, esta diferença resulta em um contato maior com a área ativa, atingindo valores maiores de corrente.

ESTUDO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL UNITÁRIA COM PANORAMA DO HIDROGÊNIO

Aluno: Dandara Cardoso – dandaracrds@gmail.com; João Vitor Garcia – joaovitorgarciaferreira@gmail.com; Lucas Chen – mori_chen_@hotmail.com; Natália Moura – nrtmoura@gmail.com.

Orientador: Gerhard Ett – gerhard@fei.edu.br

Outra influência é o fator humano, seja na leitura de equipamentos como na montagem da célula. A contaminação, concentração de oxigênio no ar e a pressão atmosférica interferem nos resultados, pois o teste de referência foi realizado na cidade de São Bernardo do Campo enquanto a simulação desconsiderou os efeitos dos contaminantes e altitude.

A partir da programação no Matlab também foram construídas as curvas de polarização para uma célula com uma densidade de corrente máxima de 0,6 A/cm², para melhor visualizar a comparação, variando a pressão de hidrogênio em 0,5, 1,0 e 1,5 atm e mantendo a temperatura constante em 311,15 K e outros ensaios variando a temperatura em 311,15K, 321,15 K e 331,15 K, porém mantendo constante a pressão de hidrogênio em 1,0 atm.

Figura 3 – Temperatura constante e variação de pressão.

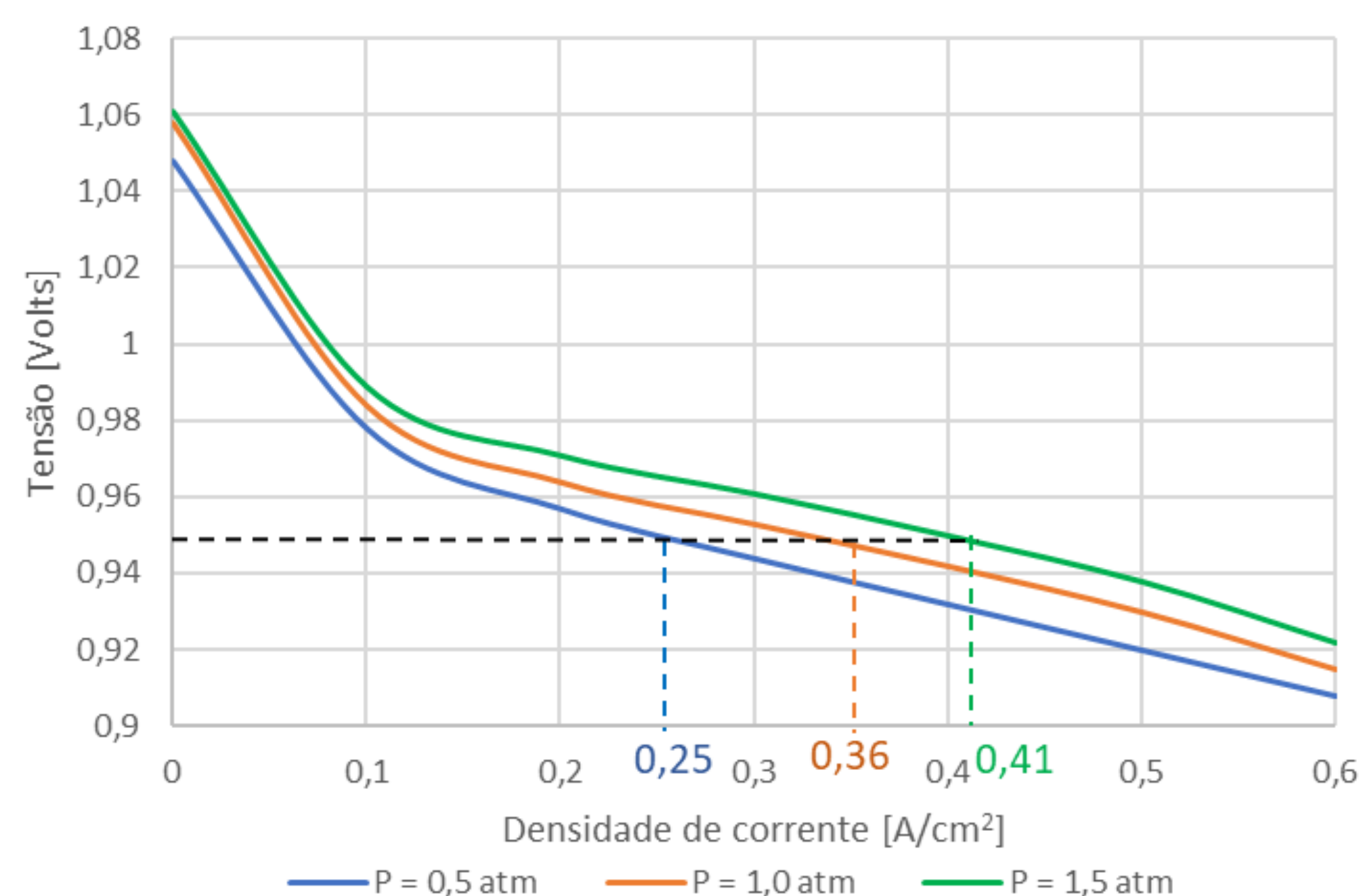


Figura 4 – Densidade de corrente a partir da tensão de 0,95 V.

Pressão [atm]	Tensão [V]	Densidade de corrente [A/cm ²]
0,5	0,95	0,25
1	0,95	0,36
1,5	0,95	0,41

Ao analisarmos a Figura 3 e 4, no intervalo de pressão de 0,5 a 1,5 atm, conforme há o aumento deste parâmetro, à temperatura constante, a célula tem uma melhora na performance.

Figura 5 – Pressão constante e variação de temperatura.

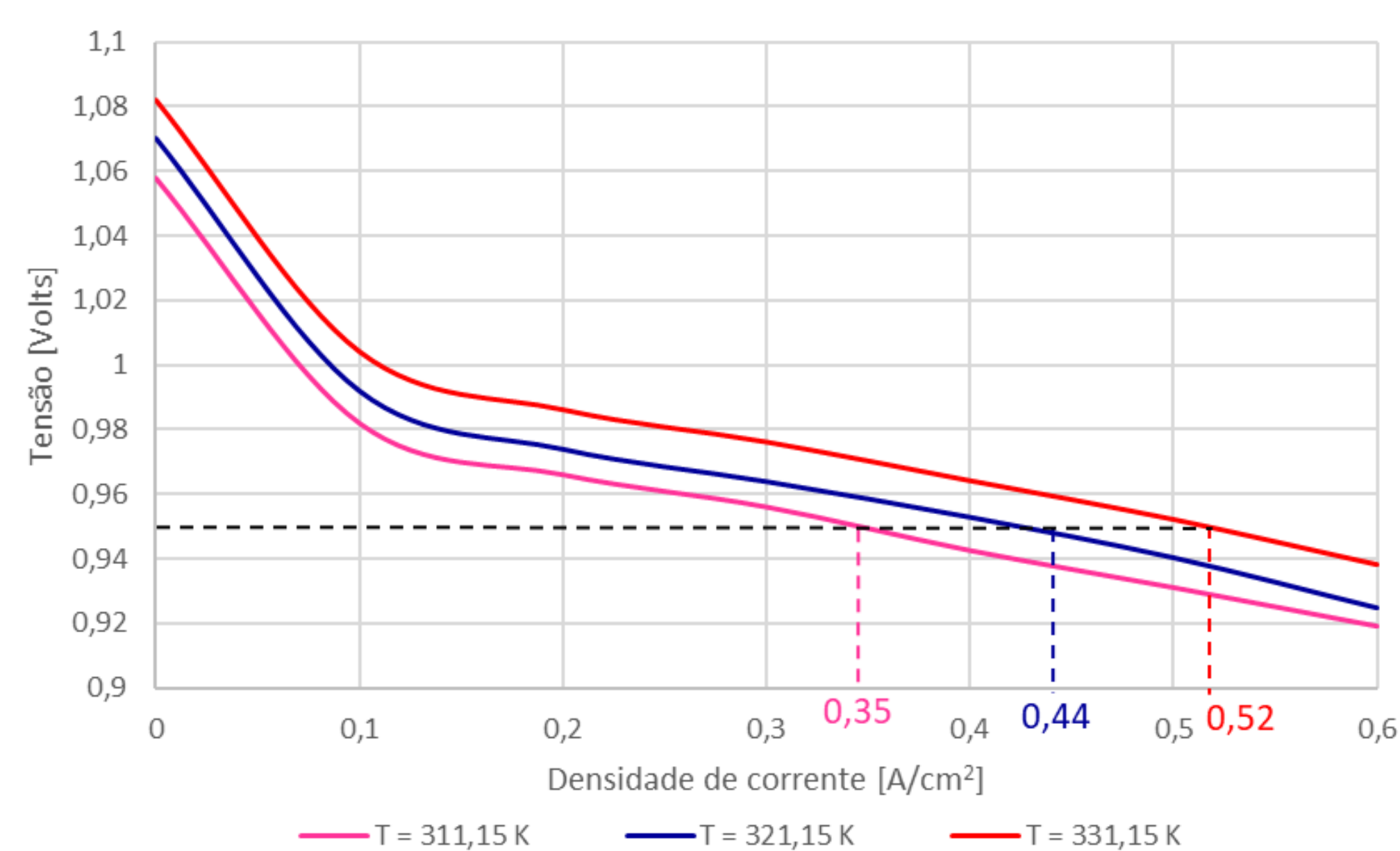


Figura 6 – Densidade de corrente a partir da tensão de 0,95 V.

Temperatura [K]	Tensão [V]	Densidade de corrente [A/cm ²]
311,15	0,95	0,35
321,15	0,95	0,44
331,15	0,95	0,52

Onde foi analisado diferentes temperaturas, à pressão constante, nas Figuras 5 e 6, temos a mesma situação, porém com o aumento de temperatura o desempenho da célula alcançou melhores resultados.

Um outro tema relevante são os materiais presentes em uma célula a combustível, como já citados anteriormente, é constituída por placas anódicas e catódicas e um conjunto de membrana e eletrodo, conhecido como MEA. Dependendo da aplicação, pode variar totalmente sua

geometria, área, matérias e custo.

Destacando suas placas condutoras de elétrons, devem ter boa condutividade elétrica, manuseio e usinagem acessíveis, estado sólido com ampla faixa de temperatura, dependendo da aplicação com o menor peso e volume possível, analisando o setor automotivo e principalmente o custo.

Figura 7 – Densidade de corrente a partir da tensão de 0,95 V.

Material	Condutividade elétrica.	Custo da grama (R\$)
	Siemens metro por milímetro quadrado [S_m/mm^2]	Bolsa de valores
<u>Prata</u>	62,5	4,85
<u>Cobre puro</u>	61,7	0,054
<u>Ouro</u>	43,5	324,66
<u>Alumínio</u>	34,2	0,013
<u>Bronze</u>	14,9	0,05
<u>Grafite</u>	0,07	*
<u>Níquel</u>	10,41	0,09

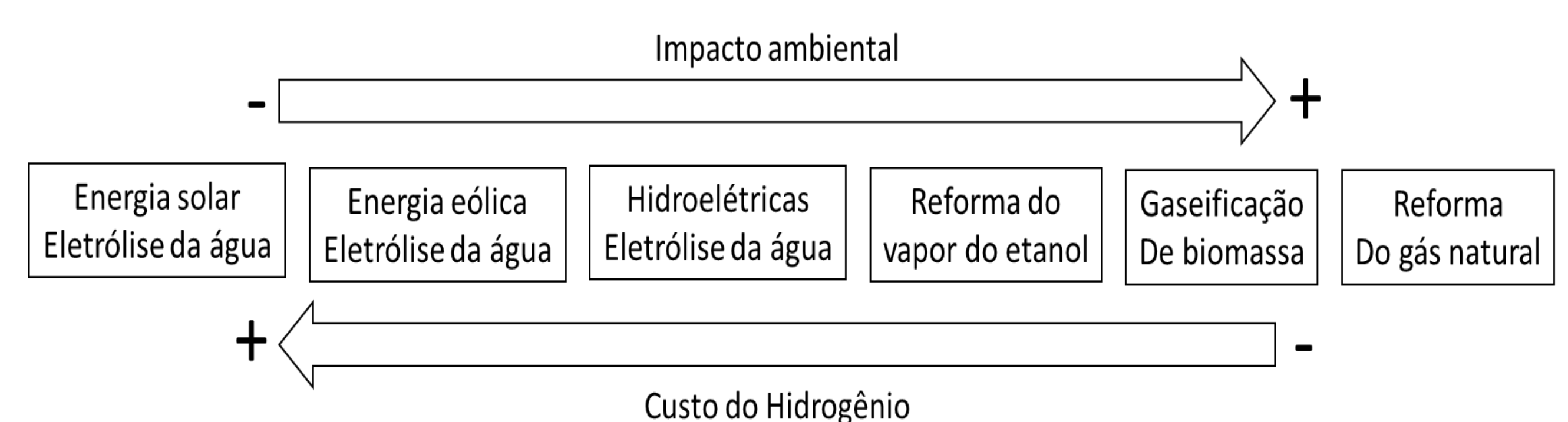
* Grafite é vendido por tamanho, então uma peça de 4 mm² espessura e área 1 m² custa R\$180,00.

Panorama do Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo. É encontrado como parte das moléculas da água, metano e material orgânico, fresco ou fossilizado. Grande parte do hidrogênio é proveniente da reforma do gás natural com vapor em alta temperatura, para separar o hidrogênio do carbono. Entretanto, a produção de hidrogênio a partir de recursos de combustíveis fósseis não contribui no problema de escassez desses combustíveis.

Para reduzir ainda mais os impactos ambientais, outras fontes de hidrogênio poderiam ser utilizadas, como hidrogênio verde que é proveniente de fontes renováveis, como por exemplo a desidrogenação do etanol, eletrólise utilizando energia sobressalente de hidrelétricas, usinas solares ou eólicas e o hidrogênio branco, obtido através da reutilização de plásticos. Uma comparação com outros meios de obtenção de hidrogênio relacionando o custo é descrito na Figura 8.

Figura 8 – Comparação entre fontes de hidrogênio.



O mercado de hidrogênio vem crescendo com o passar dos anos, isso mostra a demanda de hidrogênio puro, porém afetando a infraestrutura. Esta deve ser acompanhada pela comercialização de tecnologias de energia de hidrogênio, ou seja, tecnologias para produção, distribuição e armazenamento de hidrogênio. Em outras palavras, o hidrogênio deve se tornar uma mercadoria prontamente disponível (não como um gás industrial, mas como um transportador de energia) antes que as células a combustível possam ser totalmente comercializadas.

Conclusão

A partir da fundamentação teórica constatou-se que esta tecnologia apresenta um futuro promissor. Existem poucos estudos na área de célula a combustível unitária de catodo aberto sem a utilização de sopradores.

O Brasil apresenta um potencial enorme no desenvolvimento de tecnologias de aplicações utilizando o hidrogênio, ao aproveitar as vantagens competitivas brasileiras, como o etanol, hidrelétrica, eólica, solar, gás natural, biogás nuclear e outras biomassas.

Após a análise de cada material, o escolhido seria o alumínio para a suposta célula projetada, pois apresenta uma excelente condutividade e um valor acessível. Porém, a maioria dos fabricantes de células a combustível utilizam o grafite, devido ao baixo peso, elevada pureza, acessibilidade, fácil manuseio e

ESTUDO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL UNITÁRIA COM PANORAMA DO HIDROGÊNIO

Aluno: Dandara Cardoso – dandaracrds@gmail.com; João Vitor Garcia – joavitorgarciaferreira@gmail.com; Lucas Chen – mori_chen_@hotmail.com; Natália Moura – nrtmoura@gmail.com.

Orientador: Gerhard Ett – gerhard@fei.edu.br

usinagem. No estudo do desempenho das células, a diferença entre as curvas de polarização do Capítulo Estudantil AIChE e da célula simulada ocorre devido a existência do *manifold* na segunda, assim melhorando a distribuição do fluxo, que ocasiona uma uniformidade. Ao analisar as variações nas condições de operação desenvolvidas no Matlab, conforme há o aumento da temperatura à pressão constante, eleva o desempenho, pois este aumento de temperatura diminui a sobrevoltagem nos eletrodos, melhorando a cinética da reação, reduzindo a limitação no transporte de massa e a resistência interna na célula. Ao analisar diferentes pressões à temperatura constante, conforme há o aumento da pressão ocorre a mesma situação citada anteriormente, mas acontece devido a pressurização dos gases reagentes, assim aprimorando a performance da célula. Ou seja, a variável com maior impacto é a temperatura, pois com o valor de 331,15K a 1 atm obteve o maior valor de densidade de corrente para a tensão analisada de 0,95 V.

Agradecimentos

Agradecemos ao professor doutor, orientador e amigo Gerhard Ett pelos ensinamentos e orientações necessárias para elaboração do projeto, ao professor doutor, avaliador e amigo Luís Fernando Novazzi pelo auxílio e conselhos ao longo da nossa trajetória. E também a todo corpo docente da instituição pela participação do nosso crescimento pessoal e profissional.

Ao Capítulo Estudantil AIChE FEI por ter disponibilizado os dados experimentais.

À empresa NovoCell Sistemas de Energia S/A por ter disponibilizado as imagens dos componentes práticos relacionados ao projeto.

Aos nossos familiares e amigos por todo suporte e motivação nesta jornada que foi a graduação de Engenharia Química no Centro Universitário FEI.