



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO – UFOP

ESCOLA DE MINAS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA



BÁRBARA EMMANUELLE SANCHES SILVA

**ANÁLISE TÉCNICA DE UM SISTEMA HÍBRIDO
COMPOSTO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE
CARBONATO FUNDIDO E TURBINA A GÁS**

**OURO PRETO - MG
2019**

BÁRBARA EMMANUELLE SANCHES SILVA

bess.ufop@gmail.com

**ANÁLISE TÉCNICA DE UM SISTEMA HÍBRIDO
COMPOSTO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE
CARBONATO FUNDIDO E TURBINA A GÁS**

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito para a obtenção do título de Engenheiro Mecânico

Professor orientador: DSc. Elisangela Martins Leal

OURO PRETO – MG

2019

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

S586a Silva, Bárbara Emmanuelle Sanches .

Análise técnica de um sistema híbrido composto de célula a combustível de carbonato fundido e turbina a gás. [manuscrito] / Barbara Emmanuelle Sanches Silva. - 2020.

95 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientadora: Profa. Dra. Elisângela Martins Leal.

Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas.

2. Células à combustível. 3. Turbina a gás. 4. Energia elétrica e calor - Cogeração. I. Leal, Elisângela Martins. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 621

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB:1716



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ATA DA DEFESA

Ao oitavo dia do mês de novembro do ano de dois mil e dezenove às 8 horas, no Auditório da Fundação Gorceix, localizado na Escola de Minas, Campus Morro do Cruzeiro, UFOP, foi realizada a defesa de monografia da aluna **Bárbara Emmanuelle Sanches Silva**, sendo a comissão examinadora constituída por: Prof. DSc. Luís Antônio Bortolaia, Prof^a. DSc. Ana Maura Araújo Rocha e Prof^a. DSc. Elisângela Martins Leal. A candidata apresentou o trabalho intitulado: “**Análise técnica de um sistema híbrido composto de célula a combustível de carbonato fundido e turbina a gás**”, sob orientação da Prof^a. DSc. Elisângela Martins Leal. Após as observações dos avaliadores, em comum acordo os presentes consideram a aluna aprovada.

Ouro Preto, 08 de novembro de 2019.

Elisângela Martins Leal

Prof^a. DSc. Elisângela Martins Leal
Professora Orientadora

Luís Antônio Bortolaia

Prof. DSc. Luís Antônio Bortolaia
Professor Avaliador

Ana Maura Araújo Rocha

Prof^a. DSc. Ana Maura Araújo Rocha
Professora Avaliadora

Bárbara Emmanuelle Sanches Silva

Bárbara Emmanuelle Sanches Silva
Aluna

À toda a minha família de sangue e de coração
Pelo exemplo e apoio incondicional

AGRADECIMENTOS

À Deus e seus ajudantes pela saúde e proteção ininterrupta para que eu pudesse finalizar este trabalho e trazer tanta alegria para minha família e amigos.

À Universidade Federal de Ouro Preto e todo seu corpo docente e administrativo, que realizam seu trabalho com esforço incansável para que nós, alunos, possamos contar com um ensino de extrema qualidade.

Ao meu chefe, Ronaldo, e à equipe do Serviço de Saúde Ocupacional, por permitirem a conciliação de estudo e trabalho de forma que eu pudesse concluir o curso de forma muito satisfatória.

À professora Elisângela pela amizade e por toda sua orientação, atenção, dedicação e ensinamentos para que eu pudesse ter confiança e segurança na realização deste trabalho.

Agradeço de forma especial à minha mãe Maria Luiza, meu pai Adolfo e meu irmão Bernardo e às minhas Jujubinha e Lorinha, por todo o amor e paciência do mundo, por nunca ofuscarem meu horizonte, confiarem em mim e não medirem esforços para que eu pudesse levar meus estudos adiante. De novo.

Ao Paulo, pela compreensão e paciência em momentos de tensão e empenho, além do carinho, companheirismo e dos ótimos conselhos, sendo sempre mais que um namorado.

À família de Paulo, pela calorosa e paciente acolhida quando estive longe de casa, às vezes involuntária, mas sempre de coração aberto.

E enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, seja de forma direta ou indireta, fica registrado aqui, o meu muito obrigado!

“What kind of world do you want?

Think anything

Let's start at the start”

John Ondrasik

RESUMO

SILVA, Bárbara Emmanuelle Sanches. Análise técnica de um sistema híbrido composto de célula a combustível de carbonato fundido e turbina a gás. Monografia (Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Ouro Preto. 86 páginas. 2019.

Sistemas híbridos representam uma alternativa importante considerando sua proposta de aproveitamento de energia, em geral, não aproveitada nos processos de geração de energia elétrica, apresentando eficiências progressivamente altas, conforme estudos são desenvolvidos sobre o tema. Células a combustível de carbonato fundido (MCFC) têm sido propostas como componentes de sistemas híbridos de usinas térmicas devido ao seu alto potencial de produção energética, alta eficiência e a possibilidade do aproveitamento da energia térmica liberada no processo de geração de eletricidade. O presente estudo tem por objetivo a análise técnica de um sistema híbrido MCFC / turbina a gás (TG). A influência das variáveis de operação (temperatura, pressão, relação vapor-carbono, utilização de combustível na célula) no desempenho e eficiência do sistema é avaliada através da modelagem individual da MCFC para determinação de seu ponto de projeto. Após, o sistema híbrido é modelado por meio do *software CycleTempo*. Através dos resultados obtidos foi possível concluir que a MCFC responde pela maior parcela da potência de saída do sistema para valores de pressão de operação inferiores a 6 atm, podendo ser responsável por até 70% da energia total produzida, com eficiência líquida do sistema híbrido de cerca de 64%. Ainda, foi possível perceber que o desempenho foi favorecido em ordem decrescente de significância pela relação vapor-carbono, seguido da taxa de utilização no anodo, da temperatura e, por fim, da pressão de operação da célula, indicando que a maior eficiência do sistema está relacionada à utilização do combustível na célula em detrimento da sua utilização direta como combustível para a turbina.

Palavras-chave: geração de energia, célula a combustível, turbina a gás, sistema híbrido, análise técnica.

ABSTRACT

SILVA, Barbara Emmanuelle Sanches. Technical analysis of a hybrid system composed of molten carbonate fuel cell and gas turbine. Monograph (Mechanical Engineering). Federal University of Ouro Preto. 86 pages. 2019.

The increase in energy demand as a subsidy for the development of humanity and the limitation of available resources for its generation has stimulated the improvement of technologies in the sector. Hybrid systems represent an important alternative considering their proposal for energy utilization usually wasted in the processes of power generation, presenting progressively high efficiencies, as studies are continuously being developed on the subject. Molten carbonate fuel cells (MCFC) have been proposed as components of hybrid thermal power plant systems due to their high energy production potential, high efficiency and the possibility of harnessing the thermal energy released in the electricity generation process. The present study objective is the technical analysis of the MCFC / gas turbine (TG) system. The influence of operating variables (temperature, pressure, vapor-carbon ratio, cell fuel utilization) on system performance and efficiency is assessed through MCFC's individual modeling to determine its design point. Afterwards, the hybrid system is modeled using Cycle-Tempo software. From the results obtained it was possible to conclude that the MCFC accounts for the largest portion of the system output power for operating pressure values below 6 atm, and may be responsible for up to 70% of the total energy produced, with net efficiency of the hybrid system about 64%. Moreover, it was possible to notice that the performance was favored in decreasing order of significance by the vapor-carbon ratio, followed by the anode fuel utilization rate, temperature and, finally, the cell operating pressure, indicating that higher system efficiency is related to use of fuel in the cell over its direct use as fuel for the turbine.

Keywords: *fuel cell, gas turbine, technical analysis, power generation.*

LISTA DE SÍMBOLOS

- E - Tensão de operação da célula a combustível [V]
 F_n - Constante de Faraday [96487,309 C/mol]
 j - Densidade de corrente [A/m^2]
 K_0 - Constante da reação de equilíbrio [-]
 \dot{m} - Vazão mássica [kg/s]
 P - Pressão [kPa or MPa]
 p_i - Pressão parcial do componente i [kPa]
 \bar{R}_g - Constante universal dos gases [8,315 kJ/kmol.K]
 R_t - Resistência total dos componentes da célula a combustível [Ω]
 T - Temperatura [K]
 T_0 - Temperatura de referência da MCFC [K]
 U - Utilização [-]
 W_{FC} - Densidade de potência da MCFC [kW/m^2]
 \dot{W} - Potência [kW]
 ΔG_r - Energia livre de Gibbs da reação [kJ/kmol]
 δ - Espessura equivalente da camada de difusão do eletrólito [m]
 η - Eficiência
 ρ_m - Resistividade [$\Omega.m$]

Subscripts

- 0 - Estado padrão (1 atm e 298,15K)
 an - Anodo
 cat - Catodo
 ∞ - Ambiente

C - Compressor

Comb - Combustor

F - Combustível

FC - Célula a combustível

GT - Turbina a gás

ox - oxidante

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Eficiência na geração de energia elétrica para diferentes fontes.	21
Figura 2 – Variação do PIB e variação do consumo de energia (1998 – 2007)	24
Figura 3 - Capacidade instalada de plantas de células combustíveis para geração de energia nos EUA em 2016.....	27
Figura 4 - Diagrama esquemático de funcionamento e estrutura de uma unidade de célula a combustível para os tipos SOFC, MCFC, PAFC e PEMFC	29
Figura 5 - Representação esquemática da disposição dos componentes da célula de combustível nos <i>stacks</i>	31
Figura 6 - "Aeolípilo" de Hero.	41
Figura 7 - Diagrama esquemático dos processos da Turbina a Gás.	43
Figura 8 – Diagramas ideais (a) temperatura <i>versus</i> entropia (T-s) e (b) pressão <i>versus</i> volume (P-v) do Ciclo Brayton.	45
Figura 9 - Diagrama T-s real do Ciclo Brayton.....	45
Figura 10 - Sistema idealizado para geração de energia de forma inteligente.	49
Figura 11 - Esquema de um sistema híbrido direto usando célula a combustível e turbina a gás	52
Figura 12 - Fluxograma com as etapas do desenvolvimento deste trabalho.	55
Figura 13 - Escopo do sistema híbrido de uma MCFC e uma turbina a gás.	57
Figura 14 - Interface do programa CEA.....	58
Figura 15 - Esquema do ciclo proposto para dimensionamento da MCFC.....	59
Figura 16 - Influência da Temperatura e Pressão sobre a constante de equilíbrio (K_0) da reação de formação de água.	65
Figura 17 - Influência da pressão, utilização de H_2 no anodo (U_f) e razão vapor/carbono (O/F) na resistência do anodo (α_{an}).	66
Figura 18 - Influência da pressão, utilização de hidrogênio no anodo (U_f) e razão vapor/carbono (O/F) na resistência do catodo (α_{cat}).	67
Figura 19 - Influência da temperatura na resistência do anodo (α_{an}).....	68

Figura 20 - Influência da temperatura na resistência do catodo (α_{cat}).....	68
Figura 21 - Influência da temperatura de operação sobre a tensão de saída da célula a combustível para pressão de 1 atm e utilização de combustível (U_f) de 0,75 e razão oxidante combustível (O/F) de 2.....	69
Figura 22 - Influência da pressão, da razão oxidante combustível (O/F), da utilização de combustível no anodo (U_f) na tensão de saída da célula de combustível a temperatura de 450°C.....	69
Figura 23 - Influência da variação de temperatura e densidade de corrente na potência de saída da célula a combustível para pressão (P) de 1 bar; taxa de utilização de combustível (U_f) de 0,75 e relação vapor/carbono (O/F) de 2.....	71
Figura 24 - Influência da Pressão, da relação vapor/carbono (O/F) e da utilização de combustível no anodo (U_f) na potência de saída da célula a combustível para a temperatura de 650°C.....	71
Figura 25 – Resultado do reformador no programa CT.....	73
Figura 26 - Sistema montado no CT para verificação dos resultados dos gases de saída da câmara de combustão calculados no Excel.....	75
Figura 27 - Ciclo MCFC com reformador e câmara de combustão completo no Cycle-Tempo TM	77
Figura 28 – Ciclo híbrido MCFC e turbina a gás para temperatura de 650°C; pressão de 3 atm; utilização no anodo de 0,75; relação oxidante-combustível no reformador de 2.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Custo nivelado de eletricidade para diferentes tipos de plantas.	20
Tabela 2 - Principais diferenças existentes entre tipos de células.	32
Tabela 3 - Potencial de energia entregue por tipo de célula de combustível a nível mundial..	33
Tabela 4 - Características dos componentes da MCFC (Hirschenhofer <i>et al.</i> , 1994; Zhang <i>et al.</i> , 2014).....	39
Tabela 5 - Variáveis e Indicadores de Pesquisa.	61
Tabela 6 - Parâmetros de entrada do sistema híbrido.	63
Tabela 7 - Comparação dos resultados entre CEA e CT	74
Tabela 8 - Variáveis utilizadas para os cálculos da MCFC	75
Tabela 9 - Comparação entre os resultados teóricos calculados no Excel e os resultados do CT para o anodo.....	76
Tabela 10 - Resultados teóricos calculados para a câmara de combustão.....	76
Tabela 11 - Comparação entre resultados teóricos calculados no Excel e os resultados do CT para o catodo.....	76
Tabela 12 - Resultado da Eficiência calculada pelo CT para o sistema híbrido para pressão de operação de 3atm; temperatura de funcionamento da célula de 650 °C; relação vapor/carbono no reformador de 2.	79
Tabela 13 - Comparativo entre os resultados obtidos para a densidade de potência (P) e resistência total da célula no modelo teórico e no CT para diferentes parâmetros de entrada na MCFC.	80
Tabela 14 - Resultado do modelamento do ciclo para diferentes parâmetros de entrada da MCFC no CT.....	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Formulação do Problema	17
1.2	Justificativa	19
1.3	Objetivos	22
1.3.1	Geral	22
1.3.2	Específicos	22
1.4	Estrutura do Trabalho	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	Geração de energia	24
2.2	Células a Combustíveis	28
2.2.1	Princípio básico de funcionamento das CACs	28
2.2.2	Classificação das Células a combustível	31
2.3	Célula a combustível de Carbonato Fundido (<i>Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC</i>) 33	
2.3.1	Anodo	35
2.3.2	Catodo	35
2.3.3	Eletrólito	36
2.3.4	Reforma interna	37
2.3.5	Modelagem Matemática	38
2.4	Turbina a gás	40
2.4.1	Componentes principais da Turbina a gás	42
2.4.2	Princípio de funcionamento da Turbina a gás	44
2.5	Sistemas híbridos	47
2.5.1	Configurações de Sistemas híbridos com Célula a combustível	51
3	METODOLOGIA.....	53
3.1	Tipo de Pesquisa	53
3.2	Materiais e Métodos	55
3.3	Variáveis e Indicadores	60
3.4	Instrumento de Coleta de Dados	61
3.5	Tabulação de dados obtidos	62
3.6	Considerações Finais do Capítulo	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63

4.1	Parâmetros de entrada	63
4.2	Modelamento analítico da MCFC	64
4.2.1	Influência sobre a constante de equilíbrio	64
4.2.2	Influência das variáveis de interesse sobre as perdas irreversíveis no anodo e catodo	65
4.2.3	Análise das variáveis de interesse sobre o desempenho da célula	69
4.3	Validação do <i>software Cycle-Tempo</i> com base no modelo teórico da MCFC	72
4.4	Modelagem e avaliação do sistema híbrido de MCFC e turbina a gás no CT	78
5	CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES	84
5.1	Conclusão	84
5.2	Recomendações para trabalhos futuros	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1 INTRODUÇÃO

Neste primeiro capítulo é realizada uma introdução ao tema proposto a fim de promover uma familiarização com o problema que o impulsionou. A seguir tem-se uma descrição da formulação do problema, da justificativa, dos objetivos e da estrutura do trabalho que será desenvolvido.

1.1 Formulação do Problema

O desenvolvimento da civilização humana é intimamente atrelado à capacidade do ser humano de converter energia proveniente de fontes naturais em energia útil, seja mecânica, elétrica, térmica, dentre outras (FARIAS e SELLITTO, 2011). Na era atual, entretanto, o conhecimento acumulado nos permite concluir que a simples utilização desses recursos, em escala cada vez maior, sem uma análise criteriosa de seu impacto ambiental e de disponibilidade poderá ser um fator limitante para esse desenvolvimento. Tal limitação está relacionada tanto ao caráter não renovável de fontes energéticas utilizadas em grande escala, bem como o próprio impacto ambiental inerente ao processo de implementação e transformação energética.

As hidroelétricas são responsáveis por cerca de 60,9% da energia consumida no Brasil (EPE, 2017). Apesar de ser considerada uma tecnologia limpa, já que em seu processo de produção praticamente não são emitidos gases do efeito estufa, seu impacto está relacionado com a necessidade de represamento dos rios. Sua implementação demanda a remoção da população dos locais de alagamento e promove alterações no ecossistema local. Além disso, a tecnologia é altamente dependente de condições ambientais que influem no nível do rio represado e da existência de um curso d'água com volume que justifique o investimento.

A nível mundial, o carvão é a principal fonte primária de produção de energia elétrica, representando cerca de 38,3% seguido do gás natural com cerca de 23,1% (EIA, 2019). De modo geral, essas fontes são utilizadas nos processos de combustão nos sistemas de geração de energia elétrica, cuja eficiência é limitada pelo ciclo de Carnot. Ademais, apesar de não depender de condições climáticas, o principal impacto desse tipo de sistema está relacionado com a emissão de gases de efeito estufa e poluição do ar por outros agentes resultantes do processo de combustão.

Visando a redução na emissão de gás carbônico na geração de energia, a utilização de fontes renováveis para a produção de energia como energia eólica e solar são cada vez mais exploradas, tendo registrado crescimentos de 15,1% e 21,9%, respectivamente, em 2017 (EIA, 2019). A eficiência desses processos, contudo, depende fortemente das condições ambientais e as perdas na transmissão podem inviabilizar sua implementação.

Diferentes sistemas de geração de energia, assim, são foco de estudo constante visando uma produção de maneira mais limpa e eficiente para obtenção de máxima potência, baixo impacto ambiental e baixos custos. Além disso, o modelamento e a automatização de sistemas de geração de energia através de *softwares* permitem uma maior compreensão e otimização das plantas propostas, considerando a diversidade de parâmetros que influenciam o desempenho de cada processo.

Sistemas híbridos são uma forma de configuração possível para a matriz de geração de energia que tem se mostrado uma alternativa viável para o aumento da eficiência do sistema e redução do impacto ambiental (PINHO *et al.*, 2008). Eles caracterizam-se pela utilização de fontes e processos distintos de geração de energia para produção de uma mesma forma de energia (EPE, 2018).

Recentemente, a associação entre células a combustível e turbinas a gás vem sendo estudada com a finalidade de produção de energia elétrica de forma mais eficiente em relação a sistemas simples com seus componentes individualizados. A principal vantagem da utilização de células a combustível é que seu princípio é baseado na conversão da energia potencial química de um combustível em eletricidade através de uma reação eletroquímica (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1998; LARMINIE e DICKS, 2003). Desta forma, a eficiência do seu ciclo não tem as mesmas limitações que o processo irreversível de combustão (HASSANZADEH e MANSOURI, 2005).

Células a combustível, ainda, podem utilizar diferentes fontes de combustível, como no caso das células a combustível de carbonato fundido (MCFC). Tal característica favorece sua implementação tanto conforme a disponibilidade local do combustível, quanto para aproximar as plantas dos maiores centros consumidores, reduzindo as perdas com os processos de transporte (SANTOS e SANTOS, 2003). Contudo, por ser uma tecnologia cujo foco em seu desenvolvimento é relativamente recente (HASSANZADEH e MANSOURI, 2005), o comportamento em sistemas híbridos ainda não está completamente elucidado e o modelamento desse sistema de forma confiável é pouco explorado.

Assim, esse trabalho visa estudar o comportamento de uma célula de carbonato fundido em um sistema híbrido com uma turbina a gás utilizando o metano, principal componente do gás natural e do biogás, como combustível. Neste cenário tem-se o seguinte questionamento:

Como os parâmetros de operação de um sistema híbrido composto por célula a combustível de carbonato fundido e turbina a gás influenciam na sua viabilidade e no seu desempenho para a geração de energia elétrica?

1.2 Justificativa

Energia elétrica pode ser produzida a partir de diferentes fontes, incluindo óleo, carvão, gás, água ou luz solar e, conseqüentemente, diferentes sistemas de geração de energia elétrica (DEPARTMENT OF ENERGY, 2019). Cada um dos sistemas apresenta seus custos inerentes, sendo que, atualmente, não somente os custos econômicos devem ser ponderados na escolha de determinada tecnologia, mas, também, o custo de mitigação de impacto ambiental e social do projeto (SALGADO JR. *et al.*, 2017).

Em 2017, o Brasil registrou um aumento de 1,7% nas emissões de gás carbônico pelo setor de produção de energia, segundo SEEG (2019). Segundo o relatório do Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa (2019) aponta que, os setores de energia e transportes, conjuntamente, foram responsáveis por cerca de 22% das emissões no país em 2017. A redução dessa emissão e a possibilidade de monetização do crédito de carbono são alvos frequentes e inevitáveis em diversos acordos internacionais dos quais o Brasil é signatário, o que estimula a busca por tecnologias mais ambientalmente aceitas (VITAL, 2018).

No cenário nacional, a queima de combustíveis fósseis, considerada como uma das de maior impacto ambiental, é responsável por 14,9% da produção de energia elétrica (ANEEL, 2019). Somente o gás natural é responsável por 7,7% desse total. O sistema de geração de energia baseado em sua utilização, quando considerado em ciclo combinado, é classificado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (*US DOE*) como o de menor custo econômico nivelado, incluindo os custos de mitigação da emissão de gás carbônico do sistema (*carbon capture and sequestration - CCS*), conforme Tabela 1 (DOE, 2018). O custo de energia nivelado (*levelized cost of energy - LCOE*) representa o custo total para construir e

operar uma nova usina ao longo de sua vida útil, amortizado anualmente em parcelas iguais pela geração anual de eletricidade esperada. Além dos custos de mitigação de emissão de gás carbônico, implementação e operação, ele reflete todos os custos relevantes, incluindo capital inicial, retorno do investimento, operação contínua, combustível e manutenção, bem como o tempo necessário para construir uma planta, sua vida útil esperada, podendo incluir custos de transmissão da energia produzida (ROZENBLAT, 2019).

Tabela 1 - Custo nivelado de eletricidade para diferentes tipos de plantas.

Tipo de Planta de Energia Elétrica	Custo de eletricidade nivelado (US\$/kWh)
Carvão com captura e sequestro de CO ₂ (CCS)	0,12 – 0,13
Ciclo combinado com gás natural	0,05
Ciclo combinado convencional	0,075
Nuclear	0,093
Eólica em terra	0,059
Eólica no mar	0,139
Solar fotovoltaica	0,063
Solar térmica	0,165
Geotérmica	0,045
Biomassa	0,095
Hídrica	0,062

Fonte: Adaptado do US DOE, 2018.

A partir dos dados apresentados na Tabela 1, é possível perceber a importância econômica da utilização do gás natural em ciclos combinados em relação aos ciclos tradicionais e da redução na emissão de poluentes pelo processo produtivo, resultando em custo nivelado menor que fontes energéticas consideradas limpas, como usinas hidrelétricas, eólica e fotovoltaica. Isso se deve ao fato de que a emissão de poluentes, bem como os custos dos sistemas de geração de energia estão intensamente relacionados à sua eficiência, já que o consumo de combustível influencia diretamente nos custos de operação (MÖLLER, *et al.*, 2005).

Ciclos combinados com gás natural podem alcançar até 50 a 60% de eficiência (NREL, 2018). Entretanto, estudos recentes com células combustíveis registram uma eficiência de aproximadamente 52% somente quando na utilização de células combustíveis de carbonato fundido (MCFC), conforme apresentado na Figura 1.

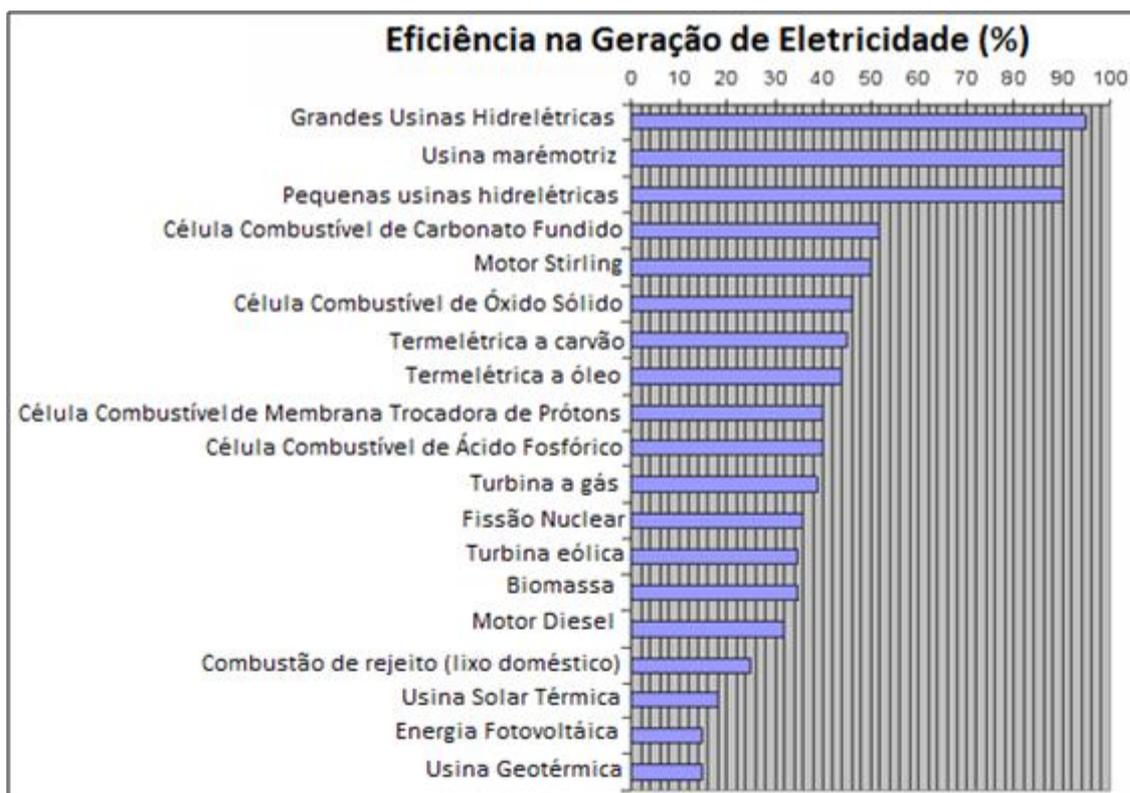


Figura 1 - Eficiência na geração de energia elétrica para diferentes fontes.
 Fonte: Adaptado da Eurelectric e VGB PowerTech, 2003.

É possível perceber com base na Figura 1 que as MCFCs apresentam potencial de eficiência superior aos demais sistemas que utilizam conversão química de combustíveis, incluindo combustão e outras células combustíveis, e demais processos de energia considerados limpos, perdendo apenas para os sistemas que utilizam a conversão da energia cinética da água, os quais dependem da presença desse recurso no local.

As células combustíveis de carbonato fundido caracterizam-se por operarem a grandes temperaturas, sendo aplicáveis em equipamentos estacionários, o que favorece sua utilização em ciclos híbridos com máquinas térmicas. Os sistemas híbridos podem ter potências que variam de watts a megawatts, podendo ser instalados para atender demandas isoladas da rede elétrica, demandas individuais como prédios, residências, e até mesmo demandas industriais (MARTINEZ, 2007). Sistemas híbridos entre célula a combustível de carbonato fundido associada a uma microturbina a gás foram registrados com 74,4% de eficiência (base PCI), produzindo 1,2 MW de energia (MCLARTY *et al.*, 2014).

Neste sentido, este estudo propõe auxiliar no desenvolvimento do conhecimento acerca do comportamento de sistemas híbridos entre célula a combustível de carbonato fundido e turbina a gás e fomentar o interesse pelo método de produção no país. A análise

técnica da influência dos parâmetros de operação do sistema permitirá um aprofundamento no conhecimento da tecnologia, auxiliando o direcionamento para seu desenvolvimento.

1.3 Objetivos

1.3.1 Geral

Analisar tecnicamente, com auxílio de *software*, um sistema híbrido composto de célula a combustível de carbonato fundido e turbina a gás e a influência dos parâmetros de operação no seu desempenho.

1.3.2 Específicos

- Realizar revisão bibliográfica sobre geração de energia elétrica, sistemas híbridos, células combustíveis, turbinas a gás, *software Cycle-Tempo*;
- Descrever a metodologia aplicada, apresentar as variáveis e os indicadores do estudo e a tabulação de dados obtidos nos modelos teóricos;
- Avaliar, por meio do *software Cycle-Tempo*, a operação de um ciclo híbrido de célula a combustível e turbina a gás utilizando metano como combustível e comparar os resultados obtidos pelo modelo teórico;
- Avaliar a influência dos parâmetros de operação no desempenho de um sistema híbrido;
- Elaborar sugestões para estudos futuros.

1.4 Estrutura do Trabalho

Este trabalho será estruturado em capítulos como forma de organizar a abordagem de todo o conteúdo a ser explorado. O primeiro consiste na apresentação do tema proposto e da perspectiva da análise a ser realizada, através da formulação do problema, da justificativa para a realização do trabalho e seus objetivos gerais e específicos.

O segundo capítulo é composto pelos fundamentos teóricos dos elementos a serem estudados na análise técnica, sendo eles o processo de geração de energia elétrica, sistemas híbridos, células combustíveis e turbinas a gás. O estudo detalhado de cada objeto permitirá uma avaliação mais acurada de cada componente, das relações entre os mesmos e do ciclo final proposto utilizando, para isto, referências à literatura e trabalhos concluídos.

No terceiro capítulo é descrita toda a metodologia empregada para a análise técnica e modelamento de um ciclo híbrido de célula a combustível e turbina a gás utilizando gás natural como combustível. As variáveis estudadas, os cálculos e os *softwares* utilizados para a obtenção dos resultados são apresentados nessa etapa.

Os resultados das análises realizadas através da parametrização e do modelamento descritos no capítulo anterior são demonstrados no capítulo quatro. É realizada, ainda, uma comparação entre os resultados analíticos obtidos pelo modelo teórico e por *software* específico de análise energética, bem como uma discussão sobre a influência dos parâmetros variados para o desempenho do sistema.

A termo, o quinto capítulo consiste nas conclusões referentes às análises realizadas e nas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste segundo capítulo é realizada a fundamentação teórica para o modelamento de um sistema híbrido composto por célula a combustível e turbina a gás. Assim sendo, neste capítulo será realizado o levantamento de conceitos científicos que irá orientar a análise técnica proposta do cálculo da energia do sistema híbrido proposto para diferentes pontos de operação.

2.1 Geração de energia

Energia é definida pela física como a capacidade de gerar trabalho. Economicamente é compreendida como um insumo importante para impulsionar o desenvolvimento econômico da sociedade (KAEHLER, 2000). Considerando uma das visões mais bem aceitas na atualidade de desenvolvimento econômico pautado no “aumento sustentado da produtividade ou da renda por habitante, acompanhado por sistemático processo de acumulação de capital e incorporação de progresso técnico” (BRESSER-PEREIRA, 2006), tanto o aumento da produção de energia quanto o aprimoramento do processo de geração de energia e utilização eficiente desta são estudos justificáveis.

Magalhães (2009) destaca a relação entre o PIB e o consumo energético no Brasil, em especial nos resultados da crise energética – Crise do Apagão – em 2001 para exemplificar a importância da geração de energia como indicador de desenvolvimento econômico, como demonstrado na Figura 2.

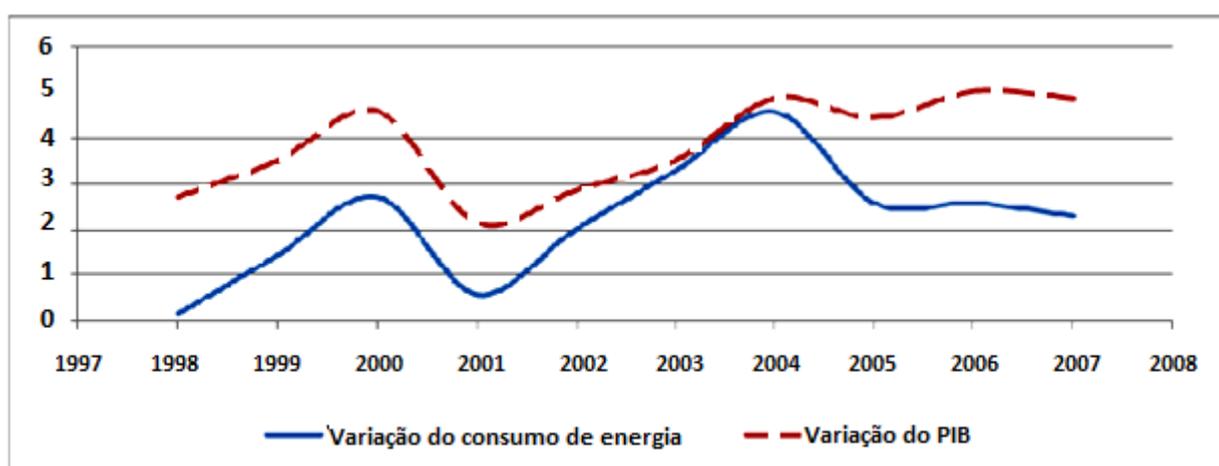


Figura 2 – Variação do PIB e variação do consumo de energia (1998 – 2007)
Fonte: Magalhães, 2009.

As necessidades energéticas evoluem concomitantemente com a humanidade. A busca pelo aumento do conforto, independência dos fenômenos naturais através da diversificação e otimização das atividades demanda e só foi possível pelas novas formas de utilização da energia que por sua vez dependem do desenvolvimento intelectual e científico. Iniciando-se na utilização de biomassa para produção de fogo e da força mecânica humana e animal para a produção de trabalho, a criação de dispositivos mecânicos complexos, empregados para o aproveitamento da energia contida nos ventos e no vapor representa um salto no desenvolvimento da aplicação da energia (PIERRE, 2011 apud FARIAS; SELLITO, 2011). Amaral (2010) destaca o início do emprego do carvão mineral na combustão direta na produção na era a vapor que, juntamente com o surgimento do automóvel e a exploração do petróleo, caracteriza a revolução industrial como uma nova era baseada na utilização de combustíveis fósseis em larga escala.

O domínio do fenômeno da eletricidade no século XIX representa outro marco na ampliação dos usos finais de energia. A energia elétrica é considerada uma forma de energia secundária obtida de fontes de energia primárias, podendo compor extensas redes de distribuição até atingir seu usuário final e ser facilmente convertida em diversas formas de energia (FARIAS e SELLITTO, 2011). Pela versatilidade e pelo domínio das técnicas de transmissão e distribuição, a matriz de produção de energia elétrica tem-se ampliado e diversificado de forma intensiva para suprir o aumento dos níveis de consumo sendo sua implementação pautada, principalmente, em fatores como a disponibilidade de recursos, relação custo-benefício, domínio tecnológico (WALTER, 2011). As crises energéticas, em especial, as do petróleo, e os impactos ambientais causados pelo sistema de produção de energia também pressionaram uma diversificação das matrizes de produção e discussão sobre fontes alternativas de energia visando maior sustentabilidade da cadeia produtiva (FARITAS e SELLITTO, 2011).

As principais fontes de energia na geração de energia elétrica são: movimento das águas e do ar, calor produzido por reações químicas ou nucleares e a luz solar. O segmento de geração é extremamente vasto no Brasil contabilizando mais de 3.600 empreendimentos geradores, atualmente (ANEEL, 2015). As usinas termelétricas, que utilizam a conversão de energia química dos combustíveis para a geração de energia elétrica, representam a maior parte destes empreendimentos, totalizando 1.570. Dentre os diversos impactos ambientais possíveis associados a esse sistema produtivo, a mudança climática global tem sido considerada a mais preocupante, sendo o agravamento do efeito estufa o principal fator

responsável pelas alterações percebidas (DINCER, 1998; DINCER; ROSEN, 1999; BALAT, 2005). A queima de combustíveis fósseis nas plantas termelétricas resulta na emissão do principal gás do efeito estufa, o CO₂.

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2019), a emissão de CO₂ em 2016 foi de 32,31 GtCO₂ (bilhões de toneladas de CO₂ por ano), sendo que a geração de eletricidade e calor foi responsável por 42% desse total. Destaca-se, contudo, que entre 2010 e 2016, ainda que as emissões oriundas do processo de geração de eletricidade e calor tenham aumentado 7%, o consumo de energia elétrica no mundo registrou aumento de 16%. A diferença é atribuída ao aumento na utilização de fontes renováveis de geração de energia e no aumento da eficiência das plantas que utilizam combustíveis fósseis (IEA, 2019).

A Comunidade de Pesquisa da Comissão Europeia, em 2003 em seu relatório especial sobre Hidrogênio e Célula a combustível – Uma visão do nosso Futuro (*Hydrogen and Fuel Cell – A vision of our future*), ilustrou que seria possível reduzir em cerca de 140 MtCO₂/ano das emissões oriundas da matriz energética se cerca de 17% da demanda total de eletricidade, fornecidas a partir de centrais centralizadas existente no período, fossem substituídos por centrais elétricas descentralizadas mais eficientes, incorporando sistemas fixos de células de combustível de alta temperatura utilizando gás natural. O relatório estimava ainda que os sistemas de células combustíveis serão usados como células de carga base em futuros sistemas energéticos descentralizados (EUROPEAN COMMISSION, 2003).

Nos Estados Unidos, a pressão pela redução de emissão de CO₂ tem promovido iniciativas governamentais para incentivar sistemas de geração de energia mais eficientes e oriundos de fontes renováveis. O estado da Califórnia, que corresponde a 36% da capacidade total de produção por células combustíveis, apresenta incentivos para a geração descentralizada de energia, incluindo a produção de energia por células combustíveis. Connecticut e Delaware que respondem por 27% e 22% do total de plantas de geração de energia por células combustíveis permitem a utilização destas para que os empreendimentos atinjam os requerimentos estipulados de produção de energia por fontes renováveis. Ao final de 2016, o fornecimento de energia por células combustíveis alcançou aproximadamente 810.000 MWh no ano, representando 0,02% da geração total de eletricidade dos EUA com 137 MW de capacidade líquida instalada e 56 unidades geradoras de células a combustível de grande porte com mais de 1 MW (EIA, 2018). A distribuição da capacidade instalada de plantas de células combustíveis para geração de energia por setor é apresentada na Figura 3.

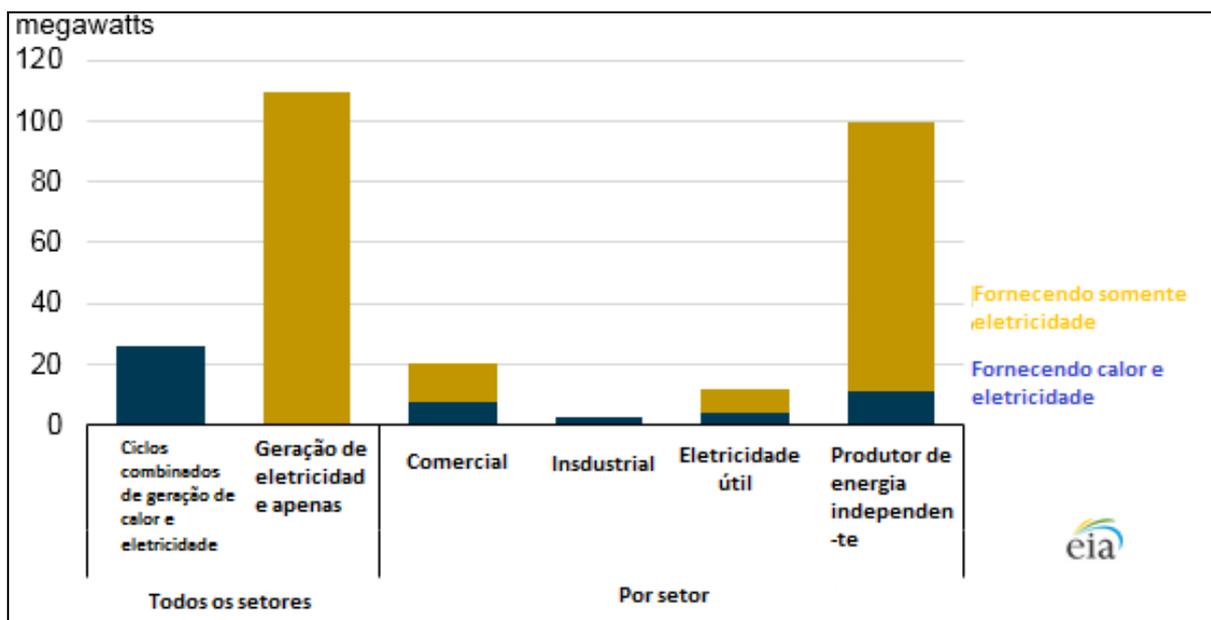


Figura 3 - Capacidade instalada de plantas de células combustíveis para geração de energia nos EUA em 2016. Fonte: EIA, 2018

Considerando que os custos desta tecnologia ainda são pouco atrativos, os incentivos governamentais são fundamentais para sua difusão. No Brasil, em 2002 foi lançado o Programa Brasileiro de Sistemas de Células a Combustível (PROCaC) pelo Ministério da Ciência e Tecnologia voltado para a pesquisa em células a combustível. Seu principal objetivo era organizar uma rede entre as diversas instituições de pesquisa, promovendo ações integradas e cooperadas, de modo a viabilizar o desenvolvimento desta tecnologia a nível nacional (ANDRADE; LORENZI, 2015). Além disso, em 2003, o Brasil associou-se a uma parceria internacional, o *International Partnership for Hydrogen Economy* (Iphe – Parceria Internacional para a Economia do Hidrogênio), juntamente com outros 17 países, para estimular a regulamentação, pesquisas e políticas públicas e privadas para o desenvolvimento de tecnologias relacionadas ao uso energético do hidrogênio e à economia do hidrogênio (ANDRADE; LORENZI, 2015).

Infelizmente, tanto após a criação do PROCaC e a adesão ao Iphe, quase nada foi feito no país até 2005, quando, então, foi liberado o primeiro montante de recursos significativos, cerca de dois milhões de reais, através da Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) (MATOS, 2009). Atualmente, as pesquisas e desenvolvimento em CaC concentram-se principalmente em pesquisas em células a combustível de membrana condutora de prótons (PEMFC), de células a combustível de óxido sólido (SOFC) e na reforma do etanol para a produção de hidrogênio e catalisadores (CGEE, 2010). As pesquisas relacionadas à reforma

do etanol incluem propostas para sua utilização em células combustíveis para atendimento da demanda energética em comunidades isoladas na Amazônia (CAMARGO, 2006). Foram criados, ainda, alguns poucos projetos demonstrativos, como ressaltam Andrade e Lorenzi (2015), incluindo ônibus movidos a hidrogênio trafegando na cidade de São Paulo e no Rio de Janeiro na copa do mundo, projeto promovido pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

2.2 Células a Combustível

Células a combustível (CACs) são dispositivos com potencial de conversão direta de energia química de reações específicas em energia elétrica, operando como uma bateria de funcionamento contínuo que gera uma corrente contínua de baixa tensão. O processo principal de produção de energia nesses dispositivos utiliza reações de oxirredução, sendo o hidrogênio e o ar os agentes redutor e oxidante mais comumente utilizados, respectivamente (APPLEBY; FOULKES, 1989).

As unidades das células a combustível são constituídas basicamente por três componentes independentemente do tipo de tecnologia empregada em sua fabricação e das funções a serem desempenhadas pelas mesmas, sendo: eletrodos porosos (anodo e catodo), matriz eletrolítica e um interconector. Isoladamente, as células unitárias não possuem aplicações práticas, devido ao seu potencial de geração de energia e dimensionamento. Entretanto, o potencial produtivo é atingido de modo simples e satisfatório associando-se várias unidades de células, cuja configuração é denominada *stack* ou pilha (VARGAS, *et al.* 2006).

2.2.1 Princípio básico de funcionamento das CACs

As CACs, de modo geral, apresentam o mesmo princípio de funcionamento considerando que os constituintes do núcleo da célula são funcionalmente semelhantes (VARGAS, *et al.* 2006). O combustível é fornecido continuamente no anodo, terminal negativo da célula constituído por um eletrodo poroso revestido por uma fina camada de catalisador, onde é oxidado conforme a equação 1.

Os elétrons oriundos da reação são conduzidos pelo anodo e pelo interconector, onde atuam na geração de energia, e, por fim, direcionados ao terminal positivo (catodo). O agente oxidante, de modo semelhante, é fornecido continuamente no catodo e, em contato com o catalisador presente em sua superfície, os elétrons conduzidos e o íon hidrogênio disperso na matriz eletrolítica, é reduzido conforme a equação 2. O processo é representado esquematicamente para uma célula unitária na Figura 4.

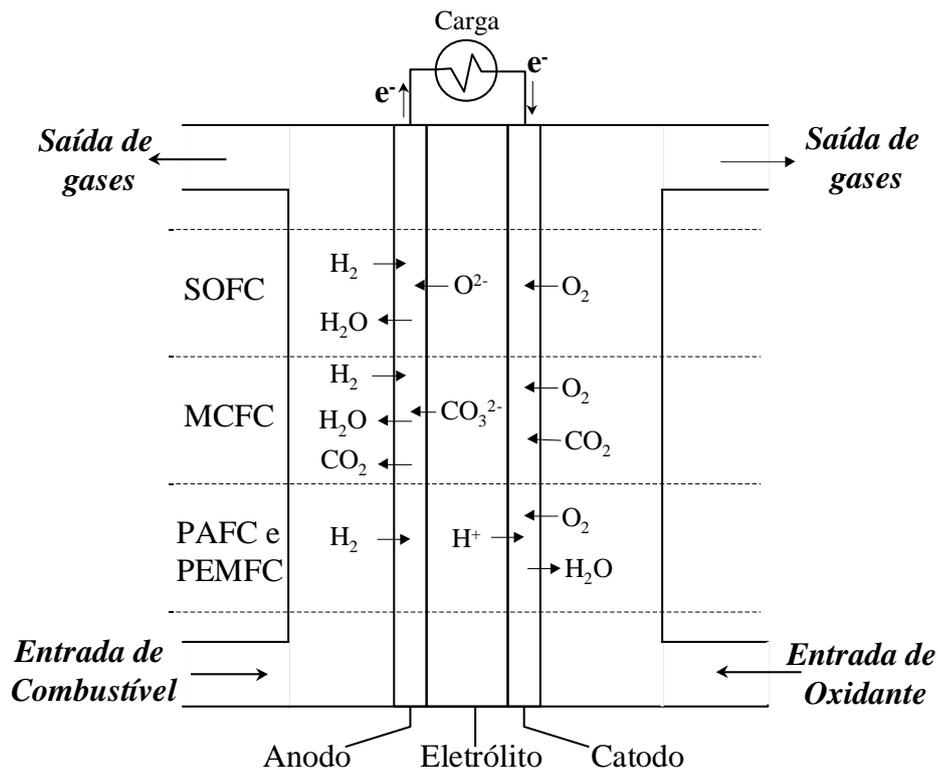
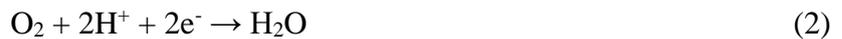


Figura 4 - Diagrama esquemático de funcionamento e estrutura de uma unidade de célula a combustível para os tipos SOFC, MCFC, PAFC e PEMFC
Fonte: Hirschenhofer *et al.*, 1998.

A construção dos eletrodos porosos de difusão gasosa tem como função a maximização da interface trifásica gás-líquido-sólido, com exceção para as SOFC que possuem eletrólito sólido, aumentando consideravelmente a velocidade dos processos. Para uma área estar ativa, ela precisa estar exposta ao reagente, estar em contato eletrônico com o eletrodo e os íons resultantes da reação estar em contato com o eletrólito (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1998). Desta forma, os eletrodos devem satisfazer duas exigências, essencialmente: (1) possuir alta atividade catalítica, através da qual é possível obter alta densidade de corrente, tornando o processo viável e; (2) não apresentar forças

capilares tão fortes a ponto de os poros, durante a operação do eletrodo, não sorver todo o eletrólito, prejudicando a difusividade dos gases. Por outro lado, é importante salientar que a pressão do gás não deve ser alta o suficiente para expulsar completamente o eletrólito dos poros (WENDT *et al.*, 2000).

O eletrólito é o responsável pelo transporte dos reagentes dissolvidos para os eletrodos, conduzindo a carga iônica entre os mesmos, sendo, ainda, uma barreira física entre combustível e oxidante (LEAL; SILVEIRA, 1999). Deste modo, destaca-se a necessidade de se estabelecer um balanço delicado entre o eletrodo, eletrólito e os reagentes gasosos para manutenção do desempenho da célula.

Atualmente, os esforços sobre o desenvolvimento desta tecnologia têm-se concentrado, em especial, no desenvolvimento de estruturas cada vez mais refinadas e com espessuras menores, enquanto busca-se o aprimoramento da superfície de contato dos eletrodos e da eficiência da matriz eletrolítica, a fim de se obter componentes mais estáveis e de melhor performance, com custos de produção mais baixos (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1998). Em células que operam em baixas temperaturas, as espessuras dos eletrodos giram em torno de 0,1 mm em células e 0,5 mm em células de alta temperatura de operação.

Appleby e Foulkes (1983), em relação aos reagentes utilizados, observaram que, teoricamente, qualquer substância capaz de ser quimicamente oxidada pode ser utilizada como combustível ou como oxidante ao ser abastecida continuamente no sistema, com base em suas características físico-químicas, na produção de energia através do princípio de funcionamento das células de combustível. Entretanto, o hidrogênio tornou-se o combustível de escolha devido seu alto poder reativo na presença de um catalisador adequado, a possibilidade de ser obtido de hidrocarbonetos além de outros processos, e sua alta densidade energética, especialmente, quando armazenado criogenicamente para aplicações como em sistemas aeroespaciais para as quais o volume é uma variável limitante. Ainda, sendo produzido a partir de fontes renováveis (etanol e água) ou tecnologias renováveis, como as energias solar, eólica e hidráulica, o hidrogênio torna-se um combustível renovável e ecologicamente correto. Semelhantemente, o oxigênio é o oxidante de escolha, dada sua pronta disponibilidade e viabilidade econômica, facilidade de armazenamento e dado o produto resultante da sua reação com o hidrogênio (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1998).

As células unitárias apresentam um potencial que do ponto de vista prático, é muito baixo, situando-se em torno de 0,5V a 1,2 V. Deste modo, a montagem do sistema em *stacks*, composto pelo empilhamento de várias unidades de células (200 a 300) torna-se justificável, a fim de se obter potenciais práticos da ordem de 150 a 200 V. A Figura 5 representa o esquema de uma maneira de se proceder com esta montagem (WENDT *et al.*, 2000).

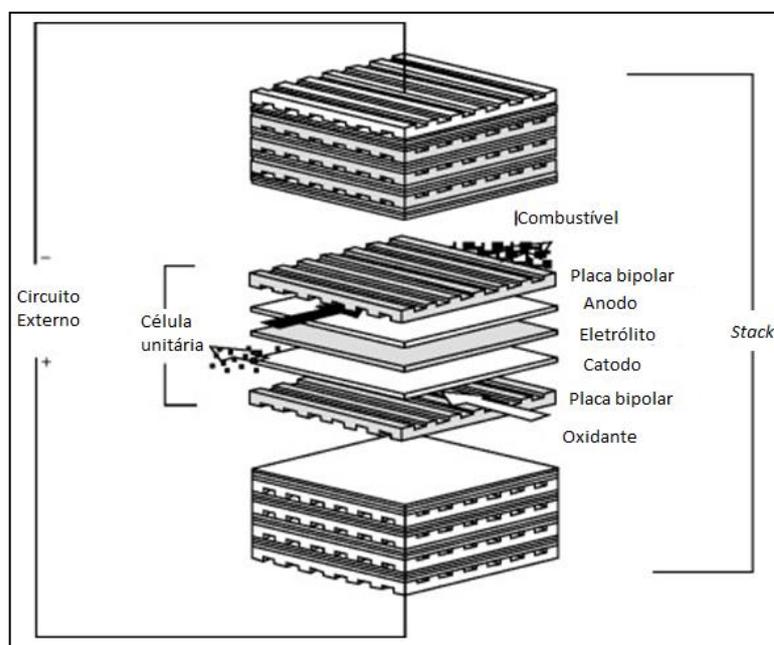


Figura 5 - Representação esquemática da disposição dos componentes da célula de combustível nos *stacks*.

Fonte: Wendt *et al.*, 2000

2.2.2 Classificação das Células a combustível

Desconsiderando os aspectos práticos como os métodos de manufatura e os custos de produção, Larminie e Dicks (2003) destacam dois problemas técnicos fundamentais das células a combustível: (i) baixa velocidade de reação, levando a correntes reduzidas, conforme já apresentado; e (ii) o hidrogênio, apesar das inúmeras vantagens como combustível, não está prontamente disponível.

Diferentes tipos de células foram, assim, criados e, atualmente, estão em diferentes fases de desenvolvimento, conforme o interesse por sua aplicabilidade. Esses tipos se distinguem tanto pela combinação de oxidante e combustível utilizada, pela forma de processamento do combustível (reforma externa ou interna), pela temperatura de operação, pela forma de alimentação do combustível, dentre outros. Entretanto, o método mais comum de classificação das CACs é pelo tipo de eletrólito utilizado. De modo geral, as diferenças

entre os tipos de CACs são oriundas das diferenças de eletrólito utilizado pela célula. Com base neste, será determinada a temperatura de operação da célula, o que resultará em diferentes aplicações, vantagens e desvantagens. As principais diferenças estão listadas de forma sucinta na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais diferenças existentes entre tipos de células.

Tipo de célula	AFC (Alcalina)	PEMFC (Membrana trocadora de prótons)	PAFC (Ácido fosfórico)	MCFC (Carbonato fundido)	SOFC (Óxido sólido)
Eletrólito	Hidróxido de Potássio	Polímeros Orgânicos	Ácido Fosfórico	Li, K, Carbonatos fundidos	Óxidos de Ítrio e Zircônio
Temperatura de Operação	50°C a 200°C	30°C a 100°C	150°C a 220°C	600°C a 700°C	500°C a 1000°C
Eficiência	60% a 70%	35% a 50%	37% a 42%	50% a 60%	50% a 60%
Combustível	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂ , CH ₄ , CO	H ₂ , CH ₄ , CO
Catalisador	Platina	Platina	Platina	Ni-Cr	Ni-Zircônia
Íon Migrante	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₂ ⁻³	O ²⁻
Oxidante	Ar + Água	Ar	Ar	Ar+CO ₂	Ar
Aplicações	Espacial, veicular	Veicular, espacial, estacionária	Cogeração, local, veicular	Cogeração, estacionária	Cogeração, estacionária
Vantagens	Alta eficiência	Alta densidade de corrente e operação flexível	Maior desenvolvimento tecnológico	Tolerância a CO/CO ₂ e eletrodos a base de Ni e reforma interna	Alta eficiência reforma interna
Desvantagem	Sensibilidade a CO ₂ , gases ultrapuros sem reforma interna	Custo da membrana, sensibilidade ao CO	Controle da porosidade do eletrodo, sensibilidade a CO, eficiência limitada pela corrosão	Necessidade de reciclagem de CO ₂ , interface trifásica de difícil controle, tecnologia de materiais	Expansão térmica, necessidade de pré-reforma, tecnologia de materiais

Fonte: HIRSCHENHOFER et al., 1998

Por meio da Tabela 2, é possível observar que células que trabalham sob temperaturas mais altas, MCFC e SOFC, possibilitam dois processos importantes para o aumento de eficiência global do sistema, embora exista maior lentidão para acionar ou desligar as mesmas, desfavorecendo aplicações em que esses estados se alternem frequentemente: possibilidade de processamento interno de combustível, evitando gasto de energia para tal;

capacidade de aproveitamento do calor gerado em sistemas de cogeração de energia, sendo possível atingir rendimentos globais em torno de 85% (SILVEIRA *et al.*, 1999).

Objetivando menor emissão de poluentes, melhor aproveitamento de combustível e menor desperdício de energia, sistemas híbridos incluindo CACs e máquinas Diesel ou Otto, foram propostas em 1999 (RIZZONI; GUZZELLA; BAUMANN, 1999). A correta implementação desse tipo de sistema, contudo, requer a modelagem adequada de cada componente a ser utilizado, observando as variáveis de influência nos processos desenvolvidos separadamente, para, então, verificar as que representam melhor custo-benefício para potencializar a eficiência do sistema como um todo e não somente dos componentes individualmente.

2.3 Célula a combustível de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC*)

As células de combustível do tipo carbonato fundido (MCFC), em comparação com os outros tipos de células, em especial PEMFC, SOFC e DMFC, atraíram menor atenção entre os estudos publicados. Este fato contrasta substancialmente em relação ao nível de desenvolvimento desta tecnologia. Enquanto as aplicações em larga escala para os outros tipos de células desaceleraram ao longo dos últimos anos, o número de plantas, com potencial entre 205 e 300 kW, instaladas e operando tem crescido, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Potencial de energia entregue por tipo de célula de combustível a nível mundial

MW/ANO	2009	2010	2011	2012	2013
PEMFC	60,0	67,7	49,2	68,3	68,0
DMFC	1,1	1,1	0,4	0,3	0,2
PAFC	6,3	7,9	4,6	9,2	7,9
SOFC	1,1	6,7	10,6	26,9	47,0
MCFC	18	7,7	44,5	62	91,9
AFC	0,0	0,1	0,1	0,0	0,3
Total	86,5	91,2	109,4	166,7	215,3

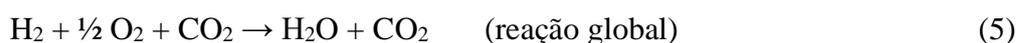
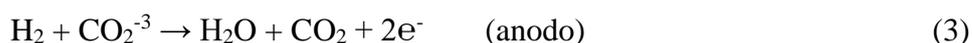
Fonte: FUELCELLTODAY, 2013]

A partir dos dados expressos na Tabela 3 é possível observar um aumento expressivo ao longo do período, cerca de 410%, na produção de energia pelas centrais que utilizam a MCFC, sendo que em 2013 ela foi responsável pela produção entregue considerando os demais tipos de células. A projeção realizada pela Grand View Research, Inc. estima um

crescimento do mercado para 2020 das MCFCs em torno de 56,6%, sendo esta a maior taxa de crescimento dentre todos os tipos de células (GRAND VIEW RESEARCH, INC, 2014).

Dentre os tipos de células disponíveis atualmente, a MCFC é especialmente aplicável em processos estacionários de geração de energia e calor em sistemas de cogeração. O fato se deve à temperatura de funcionamento da célula para a qual 650°C já é uma temperatura suficiente para os processos de conversão eletroquímica sem a necessidade de catalisadores feitos com metais nobres. Assim como na célula de óxido sólido, a alta temperatura favorece, ainda, a reforma de combustíveis convencionais que pode ser realizada internamente na própria célula, simplificando significativamente o sistema. A eficiência do sistema é também incrementada, já que parte da energia utilizada para os processos de reforma são oriundos do próprio calor gerado na célula. Adicionalmente, o CO e o CO₂ são constituintes bem-vindos nas reações eletroquímicas que se processam na MCFC e que, juntamente com a possibilidade de reforma de combustível, possibilitam a utilização de uma vasta gama de combustíveis (SUNDMACHER *et al.*, 2007)

As reações eletroquímicas da célula resumem-se á:



O eletrólito nesta célula é, usualmente, uma combinação de carbonatos alcalinos, em suspensão numa matriz cerâmica porosa de LiAlO₂, que na faixa de temperatura de operação da célula, formam sais fundidos altamente condutores, com íons de carbonatos. Entretanto, se por um lado a alta temperatura de operação, tanto da MCFC quanto da SOFC, oferece as vantagens descritas anteriormente, tecnologicamente, a concepção destas células encontra limitações para a seleção e processamento de materiais utilizados, haja vista que o calor excessivo favorece os processos de corrosão, tensões térmicas, fadiga dos componentes, dentre outros, o que motiva a busca pelo aprimoramento dos componentes envolvidos nos processos e na estrutura das células (WENDT *et al.*, 2000). Ainda, esses dispositivos possuem acionamento térmico lento, sendo mais viáveis de serem utilizados em processos de geração de energia estacionária.

A estrutura da célula a combustível de carbonato fundido, basicamente, consiste de três camadas: dois eletrodos porosos e uma matriz eletrolítica entre os mesmos. Tais componentes são limitados severamente por condições técnicas de operação. Estudos recentes

buscam o aprimoramento desses elementos para tolerar melhor os contaminantes dos combustíveis utilizados, reduzir os custos de produção e aumentar a vida útil da célula que ainda correspondem a um entrave à sua difusão no mercado.

2.3.1 Anodo

Ligas níqueladas são frequentemente usadas para produção do eletrodo anodo, sendo a liga Ni-Cr/Ni-Al a principal escolha. O cromo é adicionado para reduzir o efeito de sinterização do anodo que resulta em aumento da granulação do material, redução da superfície de contato e, conseqüentemente, da atividade da célula. O alumínio é utilizado para reduzir a perda do eletrólito por reação do cromo com o lítio do mesmo, sendo essa redução atribuída à formação de LiAlO_2 disperso entre o níquel. O LiAlO_2 juntamente com o níquel ainda é responsável pela formação de uma barreira localizada entre o anodo e o eletrólito para impedir a inundação do anodo (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1998).

Entretanto, ainda que essa seleção de materiais tenha conferido alta estabilidade ao anodo, seu custo de produção é pouco atrativo, motivando a busca por materiais de desempenho equivalente e menos onerosos. Ainda, existe uma necessidade de melhorar a tolerância ao enxofre na MCFC, especialmente quando se utiliza combustíveis fósseis na reforma interna, pois o elemento pode reduzir a atividade da mesma.

O anodo, em geral, é produzido com espessura de 0,4 a 0,8 mm e porosidade de 55 a 75%, não sendo necessária alta superfície de contato comparada ao catodo, pois a reação neste eletrodo é mais rápida (LARMINIE; DICKS, 2000).

2.3.2 Catodo

O material de escolha na produção do catodo, atualmente, é o NiO litiado, por possuir aceitável condutividade, estabilidade estrutural e baixa taxa de dissolubilidade em álcalis de carbonato fundido, haja vista que o óxido de níquel apresenta solubilidade significativa neste meio, favorecendo a formação de íons de níquel no eletrólito. Os íons se deslocam até o anodo, onde precipitam, favorecendo mais o fluxo dos íons de níquel nesse sentido e a

deterioração do catodo. Larminie e Dicks (2000) destacam que o fenômeno é agravado com o aumento da pressão parcial de CO₂ no catodo com base na reação que se segue:



O problema foi reduzido com a utilização de carbonatos ácido ao invés de álcalis, sendo a menor dissolução de níquel encontrada quando na utilização de misturas eutéicas contendo Li₂CO₃ e K₂CO₃ ou Li₂CO₃ e Na₂CO₃. O aumento na espessura do eletrólito, a operação da célula à pressão atmosférica e a manutenção da pressão parcial de CO₂ no catodo também reduzem a ocorrência da degradação do mesmo, possibilitando, atualmente, uma via útil de até 40000 horas de operação para a célula.

Os mecanismos da reação no catodo ainda não estão completamente elucidados, sendo o mecanismo de superóxido, o de peroxi-carbonato e dois mecanismos de oxigênio, os mais difundidos (LEAL *et al.*, 1999).

2.3.3 Eletrólito

O eletrólito entre os dois componentes anteriores, consiste em uma mistura eutéica de sais de carbonato contendo Li₂CO₃ e K₂CO₃ ou Li₂CO₃ e Na₂CO₃, sendo a primeira mais eficiente sob pressão de operação da célula a 1atm e a segunda para padrões de operação com pressurização no catodo. A temperatura de fusão gira em torno de 600°C. Ele é sustentado na matriz porosa por forças de capilaridade, possuindo a espessura aproximada dos eletrodos quando utilizada uma mistura de carbonatos de lítio e potássio ou mais espessa para mistura de sais carbonatos de lítio e sódio. Esse aumento na espessura favorece a vida útil da célula, haja vista a evaporação do eletrólito ao longo do tempo e a decomposição do catodo devido ao fluxo e precipitação de níquel no anodo. Entretanto, essa mistura é mais sensível a altas temperaturas de operação e esforços tem sido feito para minimizar essa barreira.

O eletrólito é um bom condutor de íons carbonato ao mesmo tempo em que funciona como um isolante para moléculas não carregadas, como o hidrogênio e o oxigênio gasosos, a transferência dos mesmos entre os eletrodos. Pesquisas têm evidenciado que o método de produção da matriz eletrolítica exerce influência sobre o isolamento dos gases (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1998).

A matriz eletrolítica precisa ser resistente o suficiente para suportar a operação e os fluxos decorrentes do processo, ao mesmo tempo em que deve suportar o estresse térmico, mantendo o isolamento entre os gases. O desenvolvimento do ciclo abaixo da temperatura de congelamento do íon carbonato pode induzir à fratura da matriz por estresse mecânico, sendo que o reforço da matriz com fibras cerâmicas auxilia na redução deste problema. A tecnologia de produção de uma matriz reforçada com fibras cerâmicas estáveis, entretanto, é ainda pouco viável comercialmente, de modo que estudos para o desenvolvimento de alternativas viáveis têm sido elaborados (LARMINIE e DICKS, 2000).

2.3.4 Reforma interna

O processo de reforma interna consiste na reforma a vapor de um combustível orgânico para produção de H₂, H₂O, CO e CO₂, que ocorre dentro da própria célula, próximo aos locais quimicamente ativos, sendo este gás utilizado na alimentação da mesma. O processo consiste na passagem do combustível juntamente com vapor de água através de um leito catalítico a alta temperatura para favorecer a produção de H₂ (LEAL *et al.*, 1999). A reação a seguir exemplifica a reação de produção de hidrogênio gasoso a partir do metano.



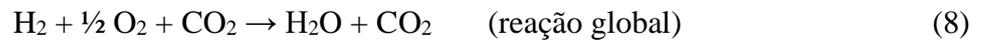
O processo é influenciado pela quantidade de vapor adicionada e a temperatura necessária para a reação dependerá do combustível utilizado na reforma. A razão molar de vapor em relação à quantidade de átomos de carbono presente no combustível pode assim, aumentar a taxa de conversão do mesmo.

Reformadores convencionais, que operam entre 800°C a 900°C, atingem conversões de até 99%. A MCFC, assim como a SOFC, por operarem a altas temperaturas, possibilitam o desenvolvimento da reforma interna devido ao calor gerado na operação das mesmas ser capaz de alimentar as reações endotérmicas da reforma a vapor. A vantagem desse sistema é a eliminação do reformador externo sincronizado adequadamente ao funcionamento da célula e aproveitar a energia produzida pela mesma em forma de calor para a conversão do combustível, reduzindo ainda mais o custo da obtenção de uma mistura rica em hidrogênio capaz de alimentar o sistema (LEAL *et al.*, 1999).

2.3.5 Modelagem Matemática

O princípio de funcionamento da célula a combustível prevê que as condições de operação da mesma são influenciadas pelo tamanho da pilha, a taxa de transferência de calor, a tensão e a potência requerida e o custo. O desempenho, por outro lado, é definido pela pressão, a temperatura de operação, a composição dos gases utilizados e a utilização dos mesmos, com base nas leis termodinâmicas e eletroquímicas, objetos deste estudo preliminar, como demonstrado a seguir.

A célula de carbonato fundido produz eletricidade através da reação eletroquímica do combustível e oxidante em um eletrólito de carbonato fundido a 650°C (923,15 K). Esta temperatura é, desta forma, a temperatura de referência (T_0) da célula. (LEAL; SILVEIRA, 2002). A reação global da célula, como já abordado, é descrita como:



Baseado na mesma e na equação de Nernst, o potencial de equilíbrio é calculado por:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^0 + \frac{\bar{R}_g T}{2F_n} \ln \left(\frac{p\text{H}_2 \cdot p\text{O}_2^{0,5} \cdot p\text{CO}_2, \text{catodo}}{p\text{H}_2\text{O} \cdot p\text{CO}_2, \text{anodo}} \right) \quad (9)$$

$$E^0 = \frac{\bar{R}_g T}{2F_n} \ln(K_0) \quad (10)$$

$$K_0 = \exp \left(\frac{-\Delta G_{\text{reação}}}{\bar{R}_g T} \right) \quad (11)$$

Sendo: $E_{\text{equilíbrio}}$ o potencial de equilíbrio da célula (V), E^0 a tensão de equilíbrio no estado padrão (V), \bar{R}_g a constante universal dos gases (8,315 kJ/kmol.K), F_n a constante de Faraday (96487,309 C/mol), p a pressão parcial dos gases (Pa), K_0 a constante de equilíbrio da reação de hidrogênio formando água (-), $\Delta G_{\text{reação}}$ a energia livre de Gibbs da reação de hidrogênio formando água (kJ/kmol).

É possível observar a influência das variáveis já destacadas no cálculo potencial de equilíbrio da célula. Aumentando a pressão de operação da célula resulta em aumento das

pressões parciais dos reagentes, aumentando a solubilidade dos mesmos e aumentando as taxas de transportes de massa. Entretanto, um aumento excessivo na pressão de operação da célula favorecerá a deposição de carbono (reação de Boudouard) e suprimirá a reforma do metano para formação de H₂ pelo princípio de Le Chatelier, como destaca Hirschenhofer (1998), reduzindo o fluxo de gases na célula e a disponibilidade de combustível para a reação, respectivamente.

A temperatura, além da influência direta sobre o potencial reversível, influencia de modo inverso na constante de equilíbrio da célula, de modo que se faz necessário avaliar o intervalo ótimo de operação, considerando ainda a temperatura de solubilização dos sais de carbonato para o transporte iônico adequado.

O desempenho da célula, entretanto, é afetado ainda pelas perdas irreversíveis do processo.

$$E = E_{\text{equilíbrio}} + j(Rt + \alpha_{\text{anodo}} + \alpha_{\text{catodo}}) \quad (12)$$

$$Rt = \delta \left(a \cdot \exp \left[b \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \right) \quad (13)$$

Sendo: α a resistência por polarização do eletrodo ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), Rt a resistência ôhmica ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), δ a constante relacionada à espessura do eletrólito, a a constante relacionada ao material ($\Omega \cdot \text{cm}$), e b a constante relacionada ao material (K).

As propriedades físicas necessárias para o cálculo da resistência da MCFC obtidas da literatura (Hirschenhofer *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 2014) estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Características dos componentes da MCFC (Hirschenhofer *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 2014).

Constantes relacionadas às características construtivas da MCFC	(m)	0,0017
	α (m)	0,0294
	$\alpha \times \delta$ ($\Omega \cdot \text{m}^2$)	0,00005
	b (K)	3016
Utilização do oxidante	U_{ox} (-)	0,5
Temperatura de referência	T_0 (K)	923,15

Fonte: Pesquisa Direta, 2019

Selman e Lin (1993) demonstram que a polarização nos eletrodos pode ser obtida por:

$$\alpha_{\text{anodo}} = 2,27 \cdot 10^{-9} (p_{\text{H}_2})^{-0,42} (p_{\text{CO}_2})^{-0,17} (p_{\text{H}_2\text{O}})^{-1,0} \exp \left[\frac{53500}{R_g} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (14)$$

$$\alpha_{\text{catodo}} = 7,505 \cdot 10^{-10} (p_{\text{O}_2})^{-0,43} (p_{\text{CO}_2})^{-0,09} \exp \left[\frac{53500}{R_g} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (15)$$

A polarização ôhmica ocorre devido à resistência ao fluxo dos íons carbonato no eletrólito e à resistência do elétron nos eletrodos e interconectores. A polarização de ativação ocorre devido a uma barreira energética que os reagentes devem superar para que a reação ocorra. A polarização por concentração, por outro lado, resulta da diferença entre a taxa de difusão dos gases reagentes pelos eletrodos e da velocidade da reação (ZHANG, 2014). Desta forma, é possível observar que a resistência à polarização apresenta uma dependência explícita das pressões parciais dos reagentes (p) em cada eletrodo, temperatura de referência (T_0) e temperatura de operação da célula (T). As pressões parciais são definidas pelas composições gasosas e pressão de operação. Portanto, é necessário avaliar a influência desses parâmetros no sistema híbrido para analisar a melhor relação entre eles.

Finalmente, a densidade de energia elétrica produzida pela célula de combustível pode ser calculada como (Chan *et al.*, 2002):

$$W_{FC} = E \cdot j \quad (16)$$

Sendo: W_{FC} a densidade de potência da célula de combustível produzida [$\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$], E a tensão da célula operacional [V] e j a densidade de corrente [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$].

2.4 Turbina a gás

Turbinas são equipamentos rotativos dedicados a extrair energia de um fluido convertendo-a em trabalho (ou potência) na ponta de seu eixo. A roda d'água é conhecida como a forma mais antiga e mais simples de turbina, para a qual a energia potencial da água desloca as pás suspensas fazendo girar seu eixo. Atribui-se a Hero de Alexandria o invento da primeira turbina a vapor descrita em seu livro *Pneumatica* no século I D.C, demonstrada na Figura 6. (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2019). A máquina, contudo, não possuía aplicações práticas, sendo considerada um objeto de curiosidade ou entretenimento.



Figura 6 - "Aeolipilo" de Hero.
Fonte: BENTLEY, 2007; SCIENCE SOURCE, 2019.

O inventor inglês John Barber (1734- 1801) foi pioneiro na utilização do ar como fluido de trabalho, comprimindo-o e aquecendo-o para transformar sua energia em trabalho, tendo publicado sua patente em 1791 (DALTRO, 2013). O equipamento previa a separação do ar e combustível em compartimentos distintos para serem comprimidos e direcionados a uma câmara de combustão e os gases resultantes do processo enfim serem expelidos em um mecanismo rotacional. Sua ideia foi, contudo, incubada por mais de um século devido à inexistência de materiais adequados e às dificuldades técnicas relacionadas, sobretudo, à compressão.

No início do século XX, a praticidade pela possibilidade da utilização de ar como fluido de trabalho em detrimento da água e de construção de equipamentos menores motivou o desenvolvimento de estudos sobre turbinas a gás. Mas somente em 1939 foi construída a primeira turbina a gás dedicada à geração de energia elétrica, com 4MW de potência, na cidade de Neuchatel, na Suíça (GIAMPAOLO, 2006).

A despeito das desprezíveis motivações, a Segunda Guerra Mundial foi um momento de disponibilização de somas expressivas de recursos financeiros e humanos para promoção do avanço científico e tecnológico, em especial para comunicações, materiais e transporte. Neste período, foram desenvolvidas as primeiras turbinas aeronáuticas que, somadas ao posterior aperfeiçoamento da aviação militar e comercial e, após a segunda metade do século XX, o

campo de engenharia de materiais, técnicas de resfriamento e aerodinâmica, estimularam o progresso desses dispositivos nas mais diversas aplicações (THE DRAPER PRIZE). Atualmente destacam-se entre os fabricantes atuais de turbinas a gás *General Electric*, Siemens, Hitachi, Ansaldo Energia, Alstom e *Rolls-Royce* (DALTRO, 2013).

Turbinas, de modo geral, podem ser divididas em dois grupos principais: turbomáquinas “frias”, que transformam a energia mecânica (cinética ou potencial) de um fluido em potência de eixo (i.e. turbinas hidráulicas, turbinas eólicas); e máquinas térmicas, que transformam a energia interna de um fluido ou combustível em energia mecânica (i.e. turbinas a vapor, motores de combustão).

Turbinas a gás são máquinas térmicas pertencentes ao grupo de motores de combustão, ou seja, transformam a energia proveniente de uma reação química em energia mecânica através de ciclos termodinâmicos que incluem expansão, compressão e combustão dos gases. Sua faixa de operação estende-se de pequenas potências (100 kW) até aproximadamente 600MW (GE, 2019), concorrendo em aplicabilidade com os motores alternativos de combustão interna e com instalações a vapor de pequena potência. A ausência de movimentos alternativos e de atrito entre superfícies sólidas, como ocorrem em motores alternativos, o peso, o volume e o tempo de partida reduzidos bem como a alta confiabilidade e versatilidade de operação que apresentam promovem uma constante ascendência no desenvolvimento e aplicação das turbinas a gás (MARTINELLI JUNIOR, 2002). Atualmente, seu campo de aplicação inclui transporte (propulsão de navios, aviões e no setor ferroviário), acionamento de sistemas de rotação, como estações de bombeamento de petróleo, e geração de eletricidade, sendo suas principais desvantagens seu custo de implementação, o rendimento relativamente baixo e a necessidade de operações a altas rotações.

2.4.1 Componentes principais da Turbina a gás

O termo Turbina a Gás (TG), de modo geral, denomina um conjunto de equipamentos associados em série que promovem a transformação do estado termodinâmico do fluido para converter sua energia química em energia de potência. Os componentes principais deste conjunto incluem um compressor, responsável pelo aumento da pressão do fluido; uma câmara de combustão, ou aquecedor do fluido de trabalho, responsável pelo aumento da temperatura do fluido comumente através da queima do combustível; e uma turbina, elemento expensor responsável pela conversão da energia interna do fluido em energia de eixo. Neste

circuito, cujo diagrama é representado na Figura 7, a turbina é preferencialmente utilizada no fornecimento de energia para o compressor.

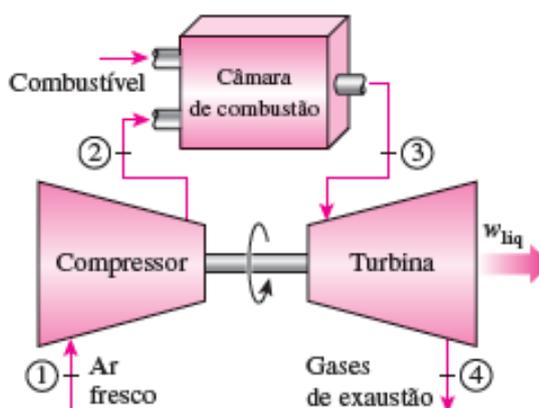


Figura 7 - Diagrama esquemático dos processos da Turbina a Gás.
Fonte: ÇENGEL e BOLES, 2013.

O compressor, etapa 1-2 do diagrama da Figura 7, é o elemento principal na primeira etapa da conversão de energia na turbina a gás. Este transfere energia em forma de potência hidráulica ao ar atmosférico, ponto 1 da Figura 7, que entra no sistema à pressão e temperatura ambiente através da compressão promovida pelo rotor composto por pás móveis em movimento relativo às pás fixas da carcaça. A relação da potência hidráulica (P_h) fornecida ao fluido em função de sua pressão (p) e volume (v) pode ser simplificada como:

$$P_h = \Delta p \cdot v \quad (17)$$

A vazão de ar comprimido deve ser suficiente para que a combustão ocorra de forma adequada na câmara de combustão. Desta forma, o compressor também deve regular a quantidade de ar comprimido direcionado para a etapa de combustão através da regulação da vazão de ar que entra no sistema. Ainda, a razão de compressão está diretamente relacionada com a eficiência da turbina a gás conforme descrição a seguir do ciclo de funcionamento do sistema. Tal característica é limitada, em especial, devido aos materiais empregados na construção dos compressores, demandando desenvolvimento constante para favorecer o aumento das taxas de compressão, que atualmente podem ser realizadas na ordem de 30:1 (COHEN, ROGERS e SARAVANAMUTTOO, 1996).

O ar comprimido é direcionado para a câmara de combustão, etapa 2-3 na Figura 7, onde é misturado ao combustível e sofre um processo de combustão que promove aumento da energia interna do fluido de trabalho resultante. Inicialmente, a velocidade do ar comprimido é reduzida em um difusor para minimizar os efeitos da perda de carga no equipamento. A

partir do difusor, o ar segue para a zona primária onde, após a injeção do combustível, ocorre a mistura ar-combustível e a ignição da mesma. A mistura e a injeção de combustível são etapas críticas para o processo, pois influenciam diretamente na eficiência da combustão e distribuição da temperatura no sistema. Os gases resultantes do processo de combustão, então, na zona secundária, são resfriados para entrarem na turbina, etapa 3-4 na Figura 7, a uma temperatura adequada aos seus requisitos construtivos e homogêneos, uniformizando a saída da câmara de combustão.

Bathie (1996) aponta dentre os principais requerimentos para uma câmara de combustão eficiente a liberação a energia química contida no combustível no menor espaço possível, a menor perda de pressão, operação estável e eficiente para uma gama de razões ar-combustível e potência gerada, apresentar uma boa distribuição de temperatura, confiabilidade e possuir baixa emissão de poluentes. Tais requisitos são um desafio no projeto da câmara de combustão de uma turbina a gás considerando o fato de a mesma estar sujeita a pontos de operação muito distintos.

Na turbina ocorre o processo inverso do compressor, no qual a expansão do fluido de trabalho faz o eixo da turbina girar. As turbinas podem ser radiais ou axiais, assim como os compressores, sendo que as radiais são empregadas em casos mais específicos como quando na geração de baixas potências quando a compactidade é requisito superior ao desempenho. De modo geral, as turbinas axiais são as mais utilizadas nas turbinas a gás, sendo compostas por um ou mais estágios de expansão. A velocidade de escoamento do fluido de trabalho neste tipo de turbina é significativamente superior a um compressor axial, com uma maior variação de entalpia por estágio, resultando em balanço de energia positivo, conforme destaca Daltro (2013).

2.4.2 Princípio de funcionamento da Turbina a gás

O princípio de funcionamento da turbina a gás é idealmente descrito pelo Ciclo Brayton que corresponde a uma aproximação dos processos térmicos que ocorrem neste sistema demonstrando as variações de estado termodinâmico dos gases. A partir de seu estudo é possível formular uma base para a definição dos parâmetros de operação e construção reais de projeto.

O Ciclo Brayton é composto por quatro transformações em série, correspondendo à sequência de etapas de processo descritas anteriormente nos equipamentos da turbina a gás. O balanço energético e a eficiência deste ciclo podem ser calculados através da aplicação da Primeira Lei da Termodinâmica e os diagramas de pressão *versus* volume (P-v) e temperatura *versus* entropia (T-s) ideais, bem como o diagrama T-s real estão apresentados na Figura 8 e na Figura 9, respectivamente.

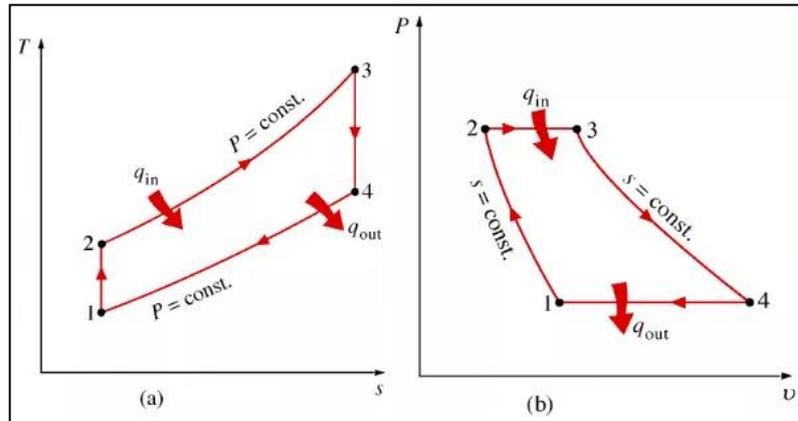


Figura 8 – Diagramas ideais (a) temperatura *versus* entropia (T-s) e (b) pressão *versus* volume (P-v) do Ciclo Brayton.

Fonte: ÇENGEL e BOLES, 2013.

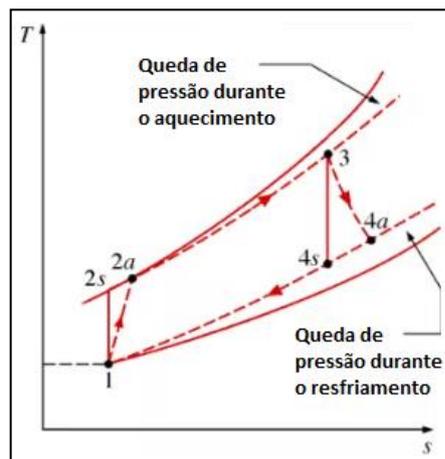


Figura 9 - Diagrama T-s real do Ciclo Brayton.

Fonte: ÇENGEL e BOLES, 2013.

A primeira etapa consiste na admissão do ar que é comprimido reversível e adiabaticamente (compressão isentrópica) no compressor (segmento 1-2s) na Figura 8. Definindo-se o volume de controle no compressor, o processo isentrópico em função da temperatura (T) e da pressão do fluido (p) e o trabalho no compressor (W_c) em função da entalpia do fluido (h) são descritos como (DALTRO, 2013):

$$\frac{T_{2s}}{T_1} = \left(\frac{p_{2s}}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (18)$$

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = h_2 - h_1 \quad (19)$$

Sendo: \dot{m} a vazão mássica do fluido de trabalho.

Na sequência, o processo de combustão fornece calor ao fluido de trabalho à pressão constante na câmara de combustão, segmento 2s-3. O calor fornecido (\dot{Q}_{in}) ao sistema, também em função da entalpia do fluido é (DALTRO, 2013):

$$\frac{\dot{Q}_{in}}{\dot{m}} = h_3 - h_2 \quad (20)$$

Os gases do sistema à alta pressão e alta temperatura sofrem, posteriormente, uma expansão na turbina (expansão isentrópica) segmento 3-4s, exercendo trabalho sobre as palhetas e ocorre a queda de pressão. Analogamente, o processo isentrópico e o trabalho na turbina (\dot{W}_t) são (DALTRO, 2013):

$$\frac{T_{4s}}{T_3} = \left(\frac{p_{4s}}{p_3}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (21)$$

$$\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}} = h_3 - h_4 \quad (22)$$

Sendo: γ o coeficiente do processo isentrópico que também é a razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes.

Por fim, os gases perdem calor (\dot{Q}_{out}) à pressão constante (DALTRO, 2013):

$$\frac{\dot{Q}_{out}}{\dot{m}} = h_4 - h_1 \quad (23)$$

A etapa final de resfriamento do fluido não ocorre dentro do sistema de uma turbina a gás em ciclo aberto, pois neste tipo de ciclo os gases são eliminados para o meio na etapa 4-1. Em ciclos fechados, entretanto, o fluido de trabalho permanece circulando dentro da turbina a gás sem contato com o ar atmosférico e nem com o combustível utilizado. Neste processo, o fluido de trabalho é aquecido pelos gases que saem da câmara de combustão em um trocador de calor dentro da turbina a gás, e resfriado após a passagem pela mesma ao mesmo tempo em que aquece o ar utilizado na combustão completando todas as etapas de transformações especificadas para o ciclo e aproveitando parte da energia rejeitada na forma de calor no ciclo aberto.

As etapas de compressão e expansão, embora inicialmente consideradas isentrópicas, são de fato irreversíveis. As perdas oriundas do aumento de entropia do sistema nessas etapas, devido, por exemplo, ao atrito entre o fluido de trabalho e as palhetas, deslocam o diagrama para os estados apresentados na Figura 9. Tais considerações influenciam no balanço energético eficiência deste ciclo.

Para os processos à pressão constante tem-se a relação entre as temperaturas do fluido em cada etapa (DALTRO, 2013):

$$\frac{T_{4s}}{T_1} = \frac{T_3}{T_{2s}} \quad (24)$$

Finalmente, a eficiência térmica do ciclo (η) e da turbina a gás (η_{TG}) são definidas como (DALTRO, 2013):

$$\eta = \frac{\dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out}}{\dot{Q}_{in}} = \frac{\dot{W}}{\dot{Q}_{in}} \quad (25)$$

$$\eta_{TG} = \frac{\dot{W}_t - \dot{W}_c}{\dot{Q}_{in}} = \frac{\dot{W}_{TG}}{\dot{Q}_{in}} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{(h_3 - h_2)} \quad (26)$$

Sendo: (\dot{W}) o trabalho total realizado e (\dot{W}_{TG}) o trabalho líquido.

Ainda, considerando o fluido de trabalho um gás ideal com calor específico (c_p) constante em cada etapa, pode-se obter uma relação direta entre a eficiência da turbina e a razão de compressão do compressor:

$$\eta_{TG} = \frac{c_p(h_3 - h_4) - c_p(h_2 - h_1)}{c_p(h_3 - h_2)} = 1 - \frac{T_1}{T_{2s}} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{p_{2s}}{p_1}\right)^\gamma} \quad (27)$$

Ciclos convencionais de geração de energia por turbinas a gás, de modo geral, apresentam eficiências em torno de 40% (EURELECTRIC, 2003).

2.5 Sistemas híbridos

O sistema híbrido produz uma forma de energia a partir de duas fontes distintas. Para a produção de energia elétrica, diversos sistemas têm sido propostos e implementados visando obtenção de máxima eficiência e redução de impactos ambientais.

Dentre as diversas associações propostas podem ser citadas a usina termossolar com queima de biomassa, a qual aproveita na mesma turbina o vapor produzido por ambas as fontes; usina fotovoltaica associada à eólica que dispense o uso dos inversores fotovoltaicos ao utilizar os conversores dos aerogeradores; e a associação entre células combustíveis de alta temperatura e máquinas térmicas na qual a combustão necessária para geração do calor utilizado na máquina térmica é substituída pela reação das células combustíveis, gerando eletricidade e aumento da temperatura do fluido para ser utilizado pela máquina (EPE, 2018). O objetivo principal desses sistemas é o máximo aproveitamento da energia das fontes de energia. Sordi *et al.* (2006) obtiveram 61% a 66% em relação ao poder calorífico do metano para um ciclo híbrido composto por uma turbina a vapor e uma SOFC. Um sistema híbrido contendo célula combustível de óxido sólido e turbina a gás simplificado é apresentado na Figura 10.

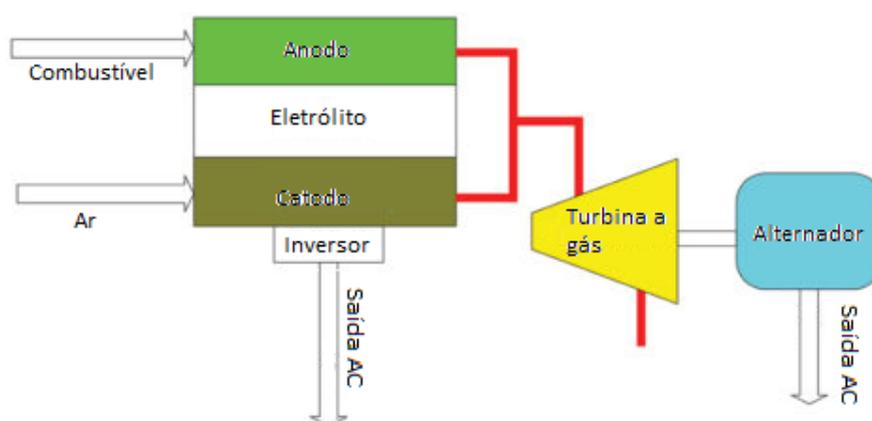


Figura 10 - Sistema híbrido contendo célula combustível de óxido sólido e turbina a gás simplificado. Fonte: Rycroft, 2017.

É possível perceber através da configuração apresentada na Figura 10 o objetivo do aproveitamento da energia térmica do fluido oriundo das reações eletroquímicas da célula pela máquina térmica, no caso, uma turbina a gás.

Sistemas híbridos podem ser configurados de distintas formas conforme a disponibilidade da fonte de energia primária local, custo benefício e objetivo de sua implementação. A Figura 11 ilustra um sistema idealizado pela Comunidade de Pesquisa da Comissão Europeia para geração de energia de forma inteligente visando maior eficiência e menores impactos ambientais. A ideia prevê a utilização de diversos sistemas híbridos e ciclos combinados descentralizados para a geração de hidrogênio a ser convertido em calor e eletricidade próximo aos grandes centros (EUROPEAN COMMISSION, 2003).

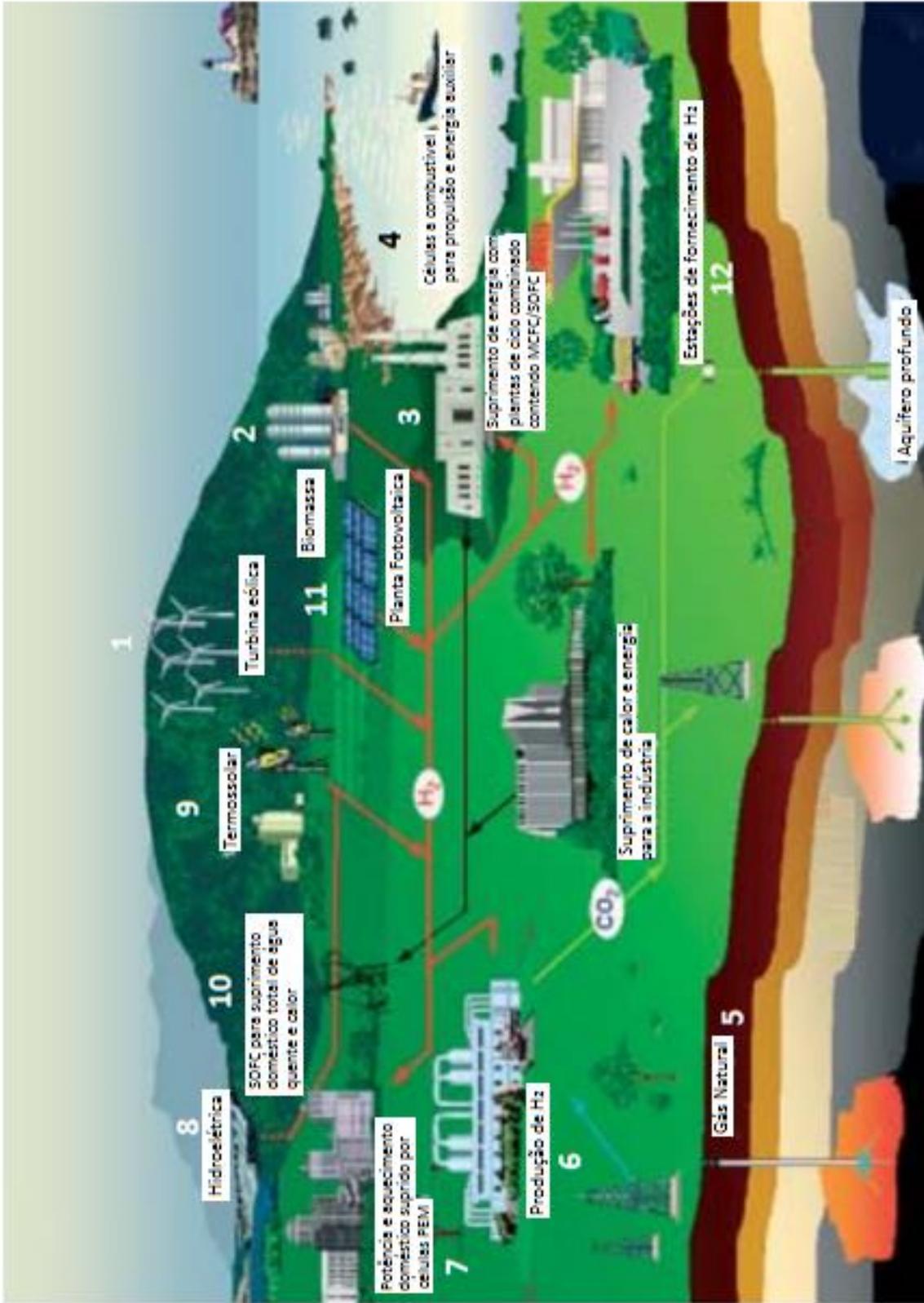


Figura 11 - Sistema idealizado para geração de energia de forma inteligente.
 Fonte: European Commission, 2003.

A energia oriunda do processamento de fontes naturais, no sistema ilustrado, é utilizada para produção de hidrogênio (H₂), incluindo as usinas hidrelétricas, item 8 da Figura 11, as usinas termossolares (9), fotovoltaicas (11), ou térmicas (6) abastecidas por reservatórios de gás natural (5). Essas plantas estão comumente distantes dos grandes centros consumidores, o que justifica sua utilização para a produção de hidrogênio, reduzindo as perdas por transporte e distribuição da energia elétrica. Estações de fornecimento de H₂ (12) também são responsáveis pela produção do gás através de hidrólise de água salina, além da distribuição do H₂ para usinas elétricas e portos, onde o combustível pode ser utilizado de forma mais eficiente na propulsão e na geração de energia auxiliar de navios (4).

O combustível hidrogênio, então, é conduzido das usinas onde é produzido, em gasodutos, para as usinas de energia de ciclos combinados de células combustíveis SOFC ou MCFC (3) ou para plantas localizadas de abastecimento de eletricidade e calor utilizando células PEM, mais próximas dos centros consumidores. O combustível pode ser, ainda, utilizado na produção de vapor de água e calor para aplicações domésticas e comerciais.

No Brasil, sistemas híbridos têm sido propostos, especialmente, para o abastecimento energético de comunidades isoladas e no setor de transportes. Os entraves relacionados a implementação desse sistema ainda estão no custo de implementação inicial e na regulação do setor de energia que dificulta a descentralização da produção de energia. Silva (2010), ao propor um estudo de otimização do dimensionamento de sistemas híbridos de geração fotovoltaica e célula a combustível para atendimento a comunidades isoladas na Amazônia obteve redução do custo inicial de implementação de cerca de 60% do custo de projeto de dimensionamento convencional, denotando a importância da caracterização e desenvolvimento técnico e científico no setor.

O setor de transportes, por sua vez, encontra na indústria do petróleo resistência para o estímulo ao aprimoramento e aplicação de sistemas híbridos. Por outro lado, a possibilidade de monetização do Crédito Carbono e as pressões, sobretudo de outros países, para a redução da emissão de poluentes, têm favorecido projetos como o desenvolvimento do primeiro projeto de ônibus nacional movido a hidrogênio. O projeto foi iniciado em 2004 e reuniu um consórcio internacional de empresas construtoras e fornecedoras e foi desenvolvido em uma iniciativa do Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD) em parceria com a EMTU (Empresa Metropolitana de Transportes Urbanos, de São Paulo), a GEF (*Global Environment Facility*) e da FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) (OLIVEIRA, 2009).

Os ônibus projetados possuem tração elétrica alimentada utilizando tanto a energia de baterias recarregáveis quanto a eletricidade provinda das células a combustível.

2.5.1 Configurações de sistemas híbridos com célula a combustível

Ao ser utilizado sendo composto conjuntamente com uma máquina térmica, como uma turbina a gás, esse sistema visa o aproveitamento da energia térmica do fluido proveniente da reação de combustão eletroquímica das células para a geração de energia na turbina.

Um sistema híbrido com célula a combustível pode ser configurado de várias maneiras. Quatro parâmetros básicos podem ser definidos de modo a caracterizar o sistema híbrido: (a) célula a combustível em ciclo topping (Figura 12a); (b) célula a combustível em ciclo bottoming (Figura 12b); (c) ciclo híbrido direto (Figura 12a) e (d) ciclo híbrido indireto (Figura 12b).

Um ciclo topping com célula a combustível ocorre quando o ciclo de potência a gás (turbina ou motor) é considerado como balanço de planta (BOP), sendo colocado após a célula a combustível no ciclo. A célula a combustível é o sistema principal de geração de energia. O projeto básico do ciclo topping conforme apresentado na Figura 12a. Já o ciclo bottoming ocorre quando o ciclo de potência a gás é colocado antes da célula a combustível e a célula a combustível usa dos gases de exaustão como oxidante. Este tipo de configuração é interessante para a célula de carbonato fundido, uma vez que esta célula usa CO_2 como oxidante, conforme Figura 12b.

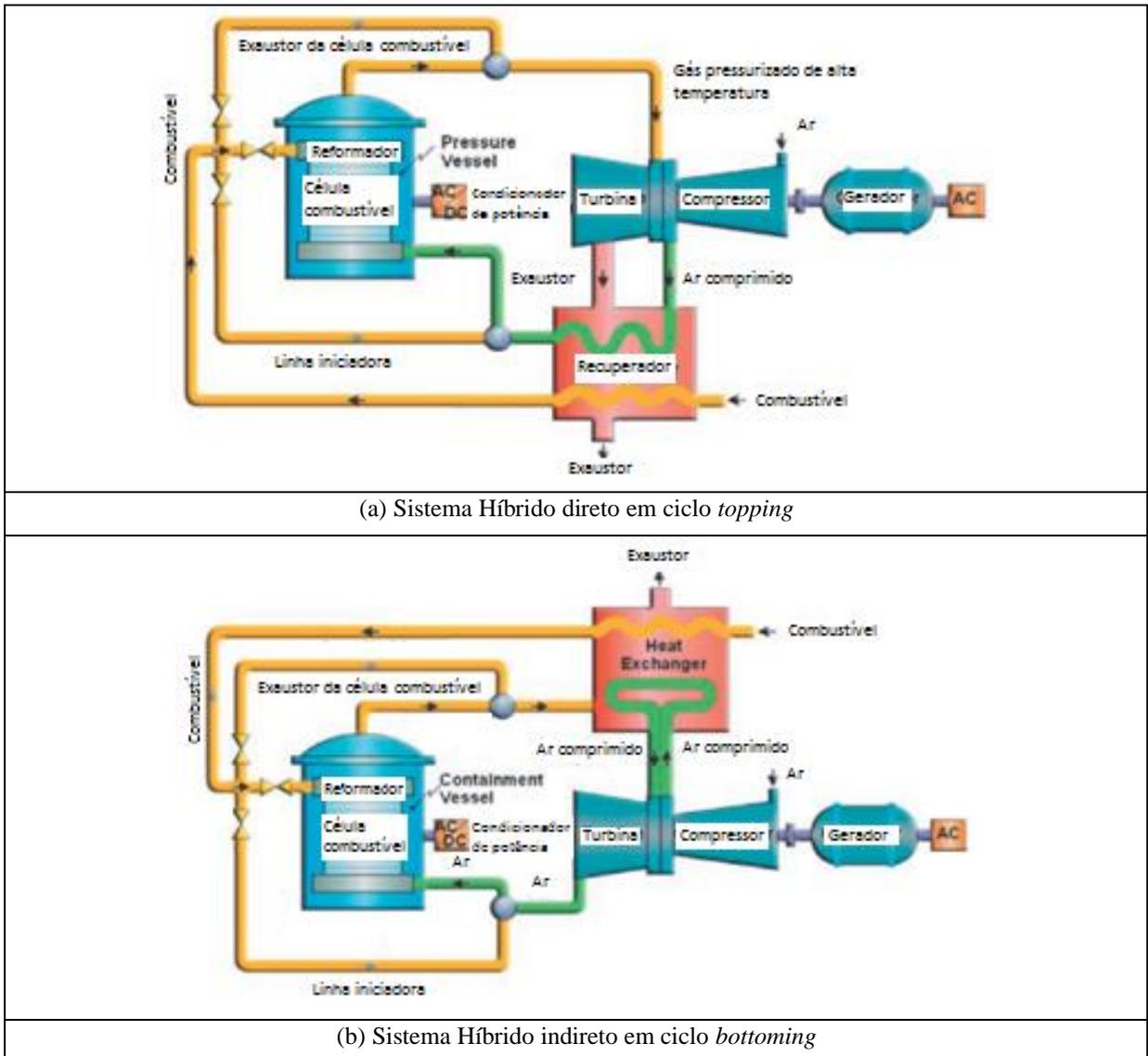


Figura 12 - Esquema de um sistema híbrido direto usando célula a combustível e turbina a gás
 Fonte: Brouwer, 2004.

O ciclo híbrido direto é caracterizado pelo uso direto dos elementos dos fluxos, sem a necessidade de trocadores de calor para desacoplar os dois ciclos, porém, os trocadores de calor podem ser usados para outros propósitos, enquanto no ciclo híbrido indireto há a necessidade do uso de trocadores de calor. O sistema composto por célula combustível de carbonato fundido e turbina a gás pode ser configurado tanto como direto, quando a pressão de operação da célula é superior à atmosférica e a energia térmica e pressão do fluido na saída da célula são aproveitadas pela turbina, quanto de modo indireto, no qual o sistema comprimido não passa pela célula, mas tem sua energia aumentada pela energia térmica do fluido de saída da célula.

3 METODOLOGIA

A organização estrutural sistematizada para o desenvolvimento do estudo de análise técnica do desempenho e viabilidade de um sistema híbrido composto por célula a combustível e turbina a gás é apresentada neste capítulo. Para elucidá-la, são descritos a natureza, o tipo da pesquisa bem como os materiais e métodos utilizados.

3.1 Tipo de Pesquisa

Segundo Gil (2007), define-se por pesquisa um “procedimento racional e sistemático que tem como objetivo proporcionar respostas aos problemas que são propostos”. Seu processo de desenvolvimento é constituído de várias fases iniciando com a formulação do problema e concluindo com a apresentação e discussão dos resultados. O objetivo fundamental da pesquisa, desta forma, é encontrar soluções para um problema. O autor ainda caracteriza a metodologia como tendo um caráter pragmático, constituindo uma maneira formal e sistemática para o desenvolvimento da metodologia científica (GIL, 1999).

Dentre as possíveis classificações para os tipos de pesquisa destacam-se as classificações quanto à sua abordagem e quanto aos seus objetivos. A definição dessas classificações indicará os métodos mais adequados e comumente utilizados na condução da pesquisa para atingir seu objetivo.

A classificação quanto à abordagem pode ser dividida entre pesquisas de caráter quantitativo ou qualitativo. O modelo qualitativo, segundo Gressler (2004) é utilizado quando procura-se descrever a complexidade de um problema sem que, para isso, sejam manipuladas variáveis ou realize-se estudo experimental. A representatividade numérica não é relevante para este método cuja principais etapas incluem uma objetivação do fenômeno, a hierarquização das ações de descrever, compreender, explicar, o respeito e a compreensão do caráter interativo entre os objetivos buscados pelos investigadores. A coleta de informações para o desenvolvimento desse tipo de pesquisa é realizada através de observação do fenômeno e estudo de casos, entrevistas abertas e não direcionadas, depoimentos, histórico de ocorrência dos fatos.

A pesquisa quantitativa, por sua vez, caracteriza-se por apresentar resultados que podem ser quantificados (FONSECA, 2002). Procura-se, assim, apresentar resultados exatos que são evidenciados através do estudo e manipulação de variáveis preestabelecidas,

verificando a influência das variáveis sobre o fenômeno através da análise da frequência de incidências e correlações estatísticas. (MICHEL, 2005).

A classificação baseada nos objetivos da pesquisa é definida por Castro (1976) e Gil (2007) em três grupos principais: pesquisa exploratória, descritiva ou explicativa.

Gil (2007) relaciona a finalidade da pesquisa exploratória com a busca por uma maior familiarização com o problema, visando torná-lo mais claro e explícito, ou favorecer a formulação de hipóteses para solução dos problemas em estudos seguintes. Ela pode ser realizada através de levantamento bibliográfico, realizado pela coleta de informação em livros e obras acadêmicas impressos ou digitais, através de entrevistas com pessoas que experienciaram o fenômeno na prática ou análise de estudos de caso (GIL, 2007).

A pesquisa descritiva, por outro lado, visa descrever, da forma mais precisa possível, as características da população ou fenômeno de interesse ou para estabelecer relações entre as variáveis estudadas detalhadamente (GIL, 1999). Vergara (2005) destaca que esse tipo de pesquisa não tem compromisso com a explicação dos fenômenos que descreve, ainda que fundamente a elaboração posterior de tal explicação.

A pesquisa explicativa, segundo Lakatos e Marconi (2001), objetiva estabelecer relações de causa-efeito através da manipulação direta das variáveis relativas ao objeto de estudo, para identificar as causas do fenômeno. Comumente, esse tipo de pesquisa é realizado em laboratórios, nos quais é possível ter maior controle sobre as variáveis a serem manipuladas, que, em geral, é realizada através de experimentos envolvendo hipóteses iniciais (AAKER, KUMAR e DAY, 2004).

A análise técnica proposta neste trabalho foi de caráter predominantemente quantitativo, considerando-se que ela se fundamenta no modelamento via simulação computacional de um sistema híbrido composto por turbina a gás e célula a combustível. A partir desta simulação, são avaliados os resultados e dados numéricos obtidos e comparados com a literatura existente sobre sistemas de geração de energia. O caráter qualitativo dos resultados, contudo, foi também considerado, durante as etapas intermediárias do modelamento para evitar a obtenção de resultados não condizentes com a realidade. O objetivo da análise técnica desenvolvida é validar o modelo computacional do sistema híbrido proposto com base nos fundamentos teóricos disponíveis, além de avaliar o padrão de desempenho com base na variação de parâmetros de operação do sistema.

A pesquisa é também classificada como exploratória e bibliográfica. O caráter exploratório se deve ao princípio de “proporcionar maior familiaridade com o problema, com vistas a torná-lo mais explícito ou construir hipóteses” (GIL, 2002); e a utilização de literatura referenciada, seja através de obras ou estudo de casos e experimentos determina seu viés bibliográfico.

3.2 Materiais e Métodos

A análise de sistemas energéticos, de modo geral, emprega metodologias que contemplam trabalhos de simulação a partir de equações pautadas em leis físicas relativas ao campo de abrangência do fenômeno em estudo, bem como modelos de otimização baseados em fundamentos da 2ª Lei da Termodinâmica, conforme o fenômeno. Independentemente da metodologia aplicada, as equações governantes apresentam idêntica estrutura, variando apenas os meios pelos quais uma solução pode ser encontrada. Na Figura 13 estão apresentadas as etapas da metodologia desenvolvida neste estudo.

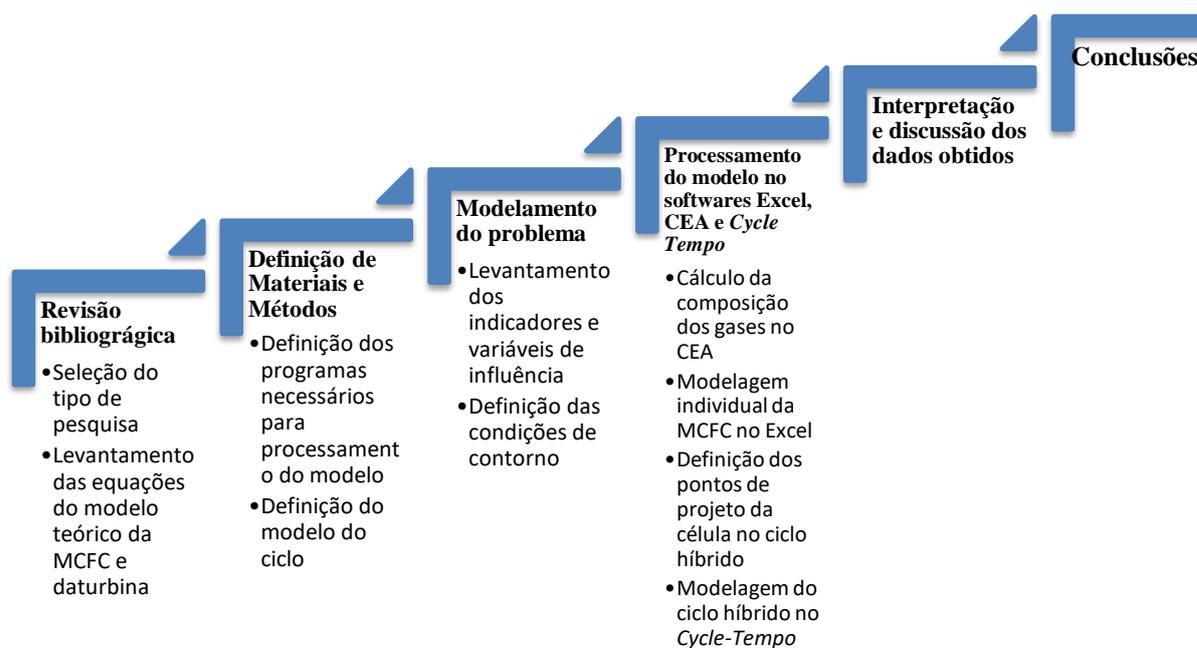


Figura 13 - Fluxograma com as etapas do desenvolvimento deste trabalho.
Fonte: Pesquisa direta, 2019.

Conforme apresentado na Figura 13, após a definição dos objetivos da pesquisa e seleção do tipo de pesquisa necessário para alcançar esses objetivos, foi necessário definir os

materiais sobre os quais os métodos seriam desenvolvidos no processamento dos resultados desejados. Para a análise em questão, foram então definidos os programas necessários para se efetuar os cálculos e a definição do modelo do sistema a ser estudado.

Em relação aos recursos computacionais para análise de sistemas térmicos, observa-se um desenvolvimento contínuo e acelerado; planilhas de cálculo associadas a recursos gráficos conduzem à simplificação dos procedimentos de cálculo, otimizando o tempo investido pelos profissionais da área, permitindo maior disponibilidade para dedicação ao problema em si e suas soluções (BALESTIERI *et al.*, 1999).

O programa Cycle-Tempo™, desenvolvido pela *TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation*, da *Delft University of Technology*, Holanda, como uma ferramenta moderna para a análise termodinâmica e otimização dos sistemas energéticos, foi elaborado há mais de 30 anos, e ainda está em desenvolvimento na Seção de Tecnologia da Energia da TU Delft. Neste, o usuário tem autonomia para determinar a configuração do sistema, possuindo uma interface para esquematização do processo, conforme exemplificado na Figura 14, facilitando sua elaboração. A partir do Cycle-Tempo é possível calcular as vazões mássicas, as variáveis termodinâmicas, o equilíbrio químico e as composições dos fluidos mistos, fazendo balanço de massa, energia e exergia para determinados processos ou combinações de processos. O programa realiza análises de sistemas em regime permanente, apresentando os resultados na forma de esquemas, tabelas ou gráficos, possuindo como vantagem uma extensa biblioteca de equipamentos, incluindo células combustíveis, e modelos para composição do sistema permitindo, ainda, a criação de modelos novos ou personalizados, vantagem fundamental sobre uma série de programas existentes. Contudo, essas vantagens resultam também, em uma vasta gama de parâmetros a serem configurados, tornando complexa a operação do programa, denotando a necessidade do conhecimento sobre a base teórica de cada componente (MAZIERO, 2012).

O modelo de sistema híbrido projetado para análise neste estudo foi projetado para utilização no Cycle-Tempo e está descrito na Figura 14, tendo como base, os princípios teóricos atrelados a função de cada componente.

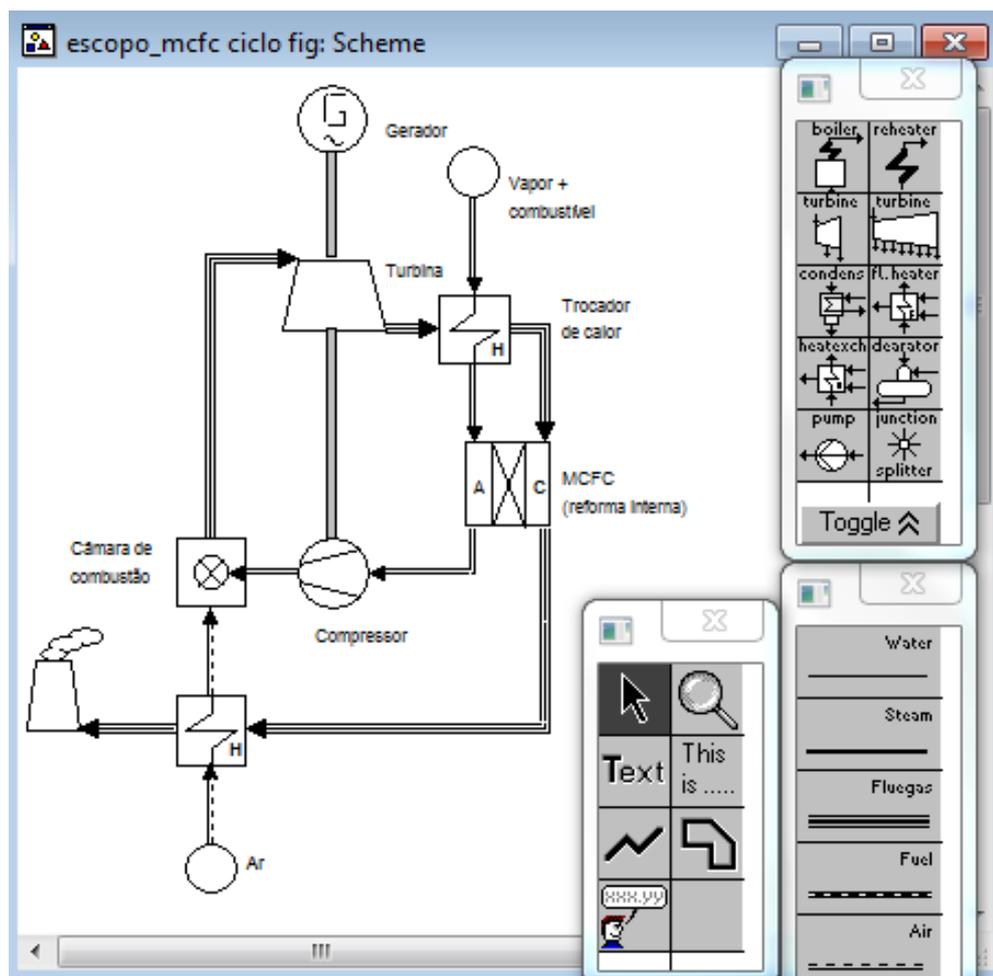


Figura 14 - Escopo do sistema híbrido de uma MCFC e uma turbina a gás.
Fonte: Pesquisa direta, 2019

O sistema prevê a utilização de uma célula MCFC com reforma interna alimentada, na entrada do anodo, com gás metano aquecido à temperatura de funcionamento da célula. O gás de saída do anodo é então comprimido e direcionado a uma câmara de combustão, para que o combustível excedente seja queimado e a temperatura do fluido aumente tornando viável a utilização de uma máquina térmica para geração de energia como a turbina a gás. O fluxo é então direcionado para o trocador de calor para aquecer o gás de entrada do anodo e, ao mesmo tempo em que é resfriado até a temperatura de funcionamento da célula para posteriormente ser encaminhado para a entrada do catodo. É importante ressaltar que, no processo de combustão, o fluido deve sair da câmara com oxigênio excedente, sem o qual a reação no catodo não é possível. Após ser utilizado na reação no catodo, o fluido segue para um trocador de calor para que o calor resultante da reação na célula possa ser aproveitado para aquecer o ar antes que o mesmo entre na câmara de combustão e depois ser descartado com menor impacto ambiental.

A validação do programa de modelagem, bem como a avaliação do comportamento da célula a combustível com base na análise das variáveis de influência da mesma sobre os cálculos de tensão e potência de saída da célula, foi realizada utilizando o modelo teórico. A tabulação dos dados e realização dos cálculos serão efetuadas utilizando-se os softwares Microsoft Word™ e Microsoft Excel™. O programa Excel foi utilizado por permitir maior autonomia na alternância dos valores de entrada dos parâmetros de operação e permitir a construção de gráficos para melhor visualização dos dados estudados e seu comportamento. Os resultados obtidos serão, então, sintetizados, relatados e discutidos no Microsoft Word.

Ainda, foi utilizado o programa CEA (*Chemical Equilibrium with Applications*), desenvolvido pela NASA, para o cálculo do equilíbrio químico para análise da variação da composição do fluido de entrada de cada eletrodo, conforme as reações precedentes, sendo elas: reação de reforma do combustível antes da entrada do anodo e reação de combustão dos gases da saída do anodo antes da entrada do catodo (MAZIERO, 2012). A interface do programa CEA é apresentada na Figura 15. O ciclo proposto foi esboçado no *Cycle-Tempo* e está representado na Figura 16.

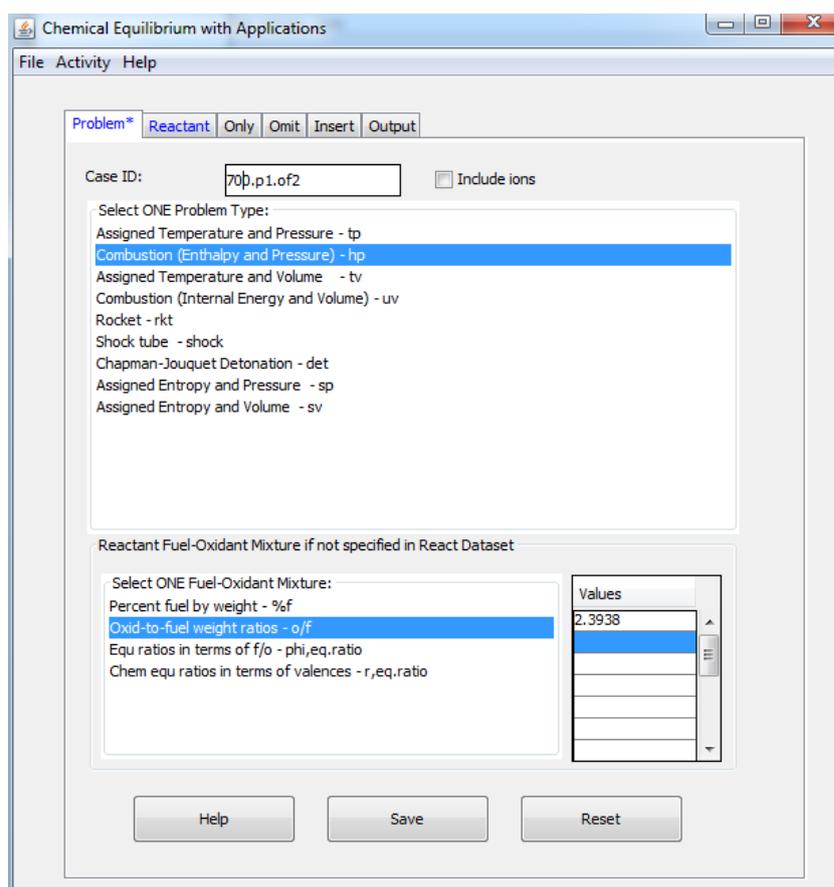


Figura 15 - Interface do programa CEA.
Fonte: CEA, 2018.

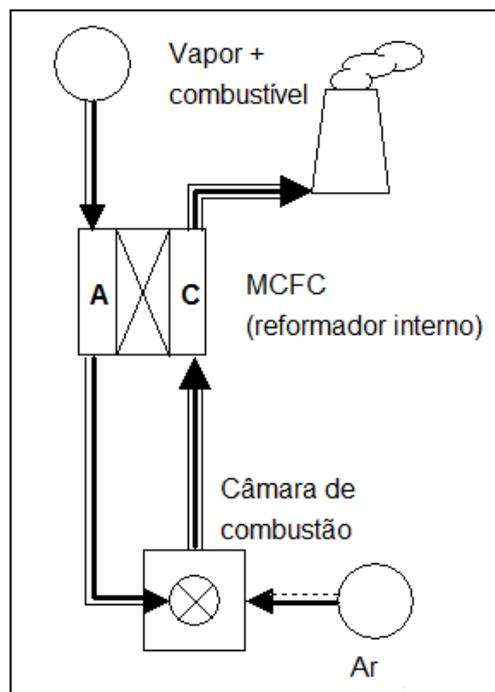


Figura 16 - Esquema do ciclo proposto para dimensionamento da MCFC.
Fonte: Pesquisa direta, 2019

Os modelos disponíveis das células a combustível no Cycle-Tempo, atualmente, são: SOFC, MCFC, PAFC, PEMFC e AFC, que podem ser modeladas para *stacks* tubulares ou planares com fluxos de entrada e saída contrários ou concorrentes e são considerados em regime isotérmico. O usuário ainda pode optar por modelar a célula considerando se a reforma ocorre internamente ou externamente, no caso da MCFC e SOFC, sendo que, nestas, é assumido que o CO é convertido em H₂ nas reações de troca desde que o usuário especifique a taxa das mesmas e quando utilizada a reforma interna, o CH₄ está em equilíbrio químico. Em todos os modelos, é assumido que apenas o H₂ é utilizado na reação eletroquímica para geração de energia.

Os parâmetros pressão, temperatura e composição dos gases de entrada da célula devem ser especificados para o anodo e para o catodo. Ainda, a tensão de saída da célula, densidade de corrente e taxa de utilização podem ser especificados para cálculo no ponto de projeto (*design point*). Para este caso, o programa calcula a resistência e a área da célula. O estudo da célula é, desta forma, essencial para determinação dos parâmetros de entrada do sistema, haja vista que a MCFC permite o aproveitamento do CO₂ na reação do catodo.

A avaliação do desempenho da célula a combustível foi realizada utilizando-se duas razões vapor/carbono (O/F) de 2,0 e 3,0 na reforma interna e uma faixa de temperatura de

operação de 773,15 K a 973,15 K (500 a 700 °C) e de pressão de 101325 (1 atm) a 607950 Pa (6 atm) para observar a influência de cada variável. Além disso, a pressão parcial foi obtida com base nas concentrações molares médias dos componentes do fluido na entrada e saída de cada eletrodo, de modo que a taxa de utilização de combustível (U_f) no anodo também foi um parâmetro a ser considerado e foi analisado neste estudo com uma variação de 25% a 100%. Os resultados de potência em função da densidade de corrente obtidos para cada variação estudada foram dispostos em gráficos e analisados para determinar parâmetros ótimos de operação da célula e os parâmetros de operação do sistema híbrido.

Após a definição dos pontos de projeto e comparação do comportamento da célula no *Cycle-Tempo* em relação ao modelo teórico desenvolvido no Excel®, a avaliação de desempenho do sistema híbrido foi, enfim, realizada com base nos resultados obtidos para o sistema modelado no *Cycle-Tempo*. Para isso, foram analisados os resultados de energia e eficiência global em base PCI do sistema e de cada componente. O estudo do desempenho da turbina foi realizado apenas com base em seus resultados no programa, considerando que as análises termodinâmicas para turbinas a gás têm sido bem desenvolvidas nas simulações computacionais. No programa utilizado, os resultados podem ser calculados a partir de um modelo genérico que descreve uma turbina de expansão geral. Embora não seja possível determinar eficiências internas para a turbina com essa configuração, os parâmetros utilizados para a mesma, necessários para o cálculo, foram estimados por resultados obtidos à literatura, considerando a temperatura de entrada e a pressão de operação. O processo foi considerado adiabático, sem perdas, nos equipamentos, uma vez que se destina ao desempenho teórico máximo do sistema.

3.3 Variáveis e Indicadores

Variável é qualquer atributo que pode ser classificado em duas ou mais categorias distintas (GIL, 1999). Sua determinação é de vital importância nos estudos quantitativos que utilizam, dentre outros, de sua manipulação para compreensão do fenômeno.

Baseando-se nos métodos de desenvolvimento definidos e no levantamento bibliográfico realizado para compreensão do fenômeno, as variáveis de interesse para este estudo podem ser sintetizadas como:

Segundo Gil (1999) pode-se dizer que variável é qualquer coisa que pode ser classificada em duas ou mais categorias. É uma medida ou classificação, uma quantidade que varia, um conceito operacional que apresenta ou contém valores, propriedade, aspecto ou fator, identificado em um objeto de estudo e passível verificação.

Para o estudo e medição de cada variável, existem alguns indicadores que são selecionados de acordo com os objetivos da pesquisa, sendo classificados de forma qualitativa ou quantitativa. Referente às definições apresentadas e os objetivos do trabalho, são separadas as variáveis e indicadores, segundo mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Variáveis e Indicadores de Pesquisa.

Variáveis	Indicadores
Célula a combustível de carbonato fundido	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura de funcionamento; • Relação vapor/carbono na reforma interna do combustível; • Pressão de operação; • Utilização do combustível; • Densidade de corrente; • Potência de saída.
Turbina	<ul style="list-style-type: none"> • Pressão de operação; • Temperatura de entrada; • Potência de saída; • Eficiência Isentrópica.
Ciclo híbrido	<ul style="list-style-type: none"> • Eficiência térmica; • Potência líquida.

Fonte: Pesquisa Direta, 2019.

A partir do levantamento das variáveis dispostas na Tabela 5, será possível analisar o comportamento do sistema e seu desempenho, objetivo do estudo proposto.

3.4 Instrumento de Coleta de Dados

A coleta de dados foi necessária ao desenvolvimento do estudo sobre o tema abordado a fim de obter o embasamento para a pesquisa, sendo realizada através de revisões

bibliográficas, observações e modelamento do sistema. A pesquisa bibliográfica realizada sobre teses, livros, dissertações e artigos científicos permitiu o levantamento de todo o referencial teórico necessário para o modelamento do problema proposto. Através do modelamento, por sua vez, os dados coletados permitiram a realização de análises sobre o comportamento do desempenho do ciclo híbrido para, posteriormente, fundamentar uma análise comparativa com os resultados obtidos na literatura, também levantados com a pesquisa bibliográfica.

3.5 Tabulação de dados obtidos

Os dados, tanto teóricos quanto resultantes do processamento do modelo desenvolvido neste trabalho, levantados foram apresentados em formato de tabelas e gráficos para melhor compreensão e discussão dos resultados obtidos. Para tanto, utilizou-se o programa Microsoft Excel®, como já discutido anteriormente.

3.6 Considerações Finais do Capítulo

Neste capítulo apresentaram-se as classificações referentes ao tipo de pesquisa, o tipo de pesquisa utilizado para o desenvolvimento do referido estudo com base em seus objetivos e as ferramentas, materiais, técnicas e métodos necessários à conclusão do trabalho. Além de definir o escopo e a forma de desenvolvimento da pesquisa e também foram apresentados os métodos de coleta e tabulação dos dados obtidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados da pesquisa em sistemas híbridos envolvendo a célula de carbonato fundido e turbina a gás. Concomitantemente, os resultados serão discutidos considerando os objetivos propostos para este estudo, a fim de embasar a conclusão acerca do referido objeto.

4.1 Parâmetros de entrada

Conforme proposto na metodologia do estudo em questão, a avaliação de desempenho do sistema híbrido foi realizada com base nos resultados do modelamento do sistema no Cycle-Tempo. Para isto, utilizou-se a variação dos indicadores definidos previamente na Tabela 5. As faixas de variação foram definidas com base na literatura existente referente a estudos com células a combustível (LEAL *et al.*, 1999), sendo apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de entrada do sistema híbrido.

Aparato	Parâmetro
Fonte de combustível	100% Metano (CH ₄). Pressão de entrada de 101325 Pa. Vazão mássica (\dot{m}) de 0,05 kg/s
Fonte de oxidante (ar)	Composição volumétrica do ar: nitrogênio (N ₂) de 77,29%; oxigênio (O ₂) de 20,75%; água (H ₂ O) de 1,01%; dióxido de carbono (CO ₂) de 0,03%; e de Argônio (Ar) de 0,92%. Pressão de entrada de 101325 Pa (1 atm). Temperatura de entrada de 298,15 K (25°C)
Reformador	Razão vapor / carbono variando entre 2,0 e 3,0
Célula a combustível	Temperatura de operação variando de 773,15 K a 973,15 K (500 a 700°C) Pressão de operação variando de 101325 (1 atm) a 607950 Pa (6 atm) Utilização do combustível no anodo (U _f) variando de 25% a 100%.
Turbina	Eficiência isoentrópica (η_{GT}) de 0,80. Eficiência mecânica (η_{GTM}) de 1,00
Câmara de combustão	Perda de carga igual a 0 Pa
Exaustão	Pressão de saída de 101325 Pa
Compressor	Eficiência isoentrópica (η_C) de 1,0 Eficiência mecânica (η_{CM1}) de 1,0

Fonte: Pesquisa Direta, 2019.

As variáveis descritas na Tabela 6 relacionadas ao processo de geração de energia na célula a combustível foram, inicialmente, utilizadas para modelagem individual da célula no Excel®. Tal análise permitiu a validação posterior do software em relação aos resultados analíticos dos modelos teóricos para esta célula, bem como a seleção de pontos ótimos de operação do sistema, ou seja, dentro da faixa de maior geração de energia pela célula, para serem modelados no *Cycle-Tempo*, conforme resultados que se seguem.

4.2 Modelamento analítico da MCFC

A avaliação sobre os resultados do modelamento do ciclo híbrido no *Cycle-Tempo*, conforme já descrito, foi embasada na comparação entre os resultados da modelagem individual da MCFC no programa e do modelo analítico. Desta forma, a célula foi inicialmente modelada no Excel® utilizando-se as equações descritas no Capítulo 2.

4.2.1 Influência sobre a constante de equilíbrio

Conforme descrito no modelo analítico obtido na revisão bibliográfica para a MCFC, o desempenho da célula foi calculado inicialmente a partir do seu potencial elétrico, obtido pelo cálculo do potencial de equilíbrio da equação de Nernst e das perdas irreversíveis do processo – equações (28) e (29). Para o cálculo do potencial de equilíbrio, inicialmente, foi necessário avaliar as variáveis de influência sobre a constante de equilíbrio. De acordo com a equação apresentada para a constante de equilíbrio, é possível perceber que esta também depende da temperatura de operação da célula.

A constante de equilíbrio foi obtida, primeiramente, utilizando-se as equações para o cálculo da energia livre de Gibbs descritas no Livro de Química na Web do *National Institute of Standards Technology* (NIST), já que o mesmo pode ser otimizado através do Excel™. Entretanto, as constantes utilizadas nos cálculos referem-se ao estado padrão de pressão de 1 atm, de modo que, para avaliar a influência da pressão nesta variável, optou-se pelo cálculo da constante de equilíbrio através do programa CEA. Os resultados da influência da temperatura e pressão sobre a constante de equilíbrio (K_0) estão demonstrados na Figura 17.

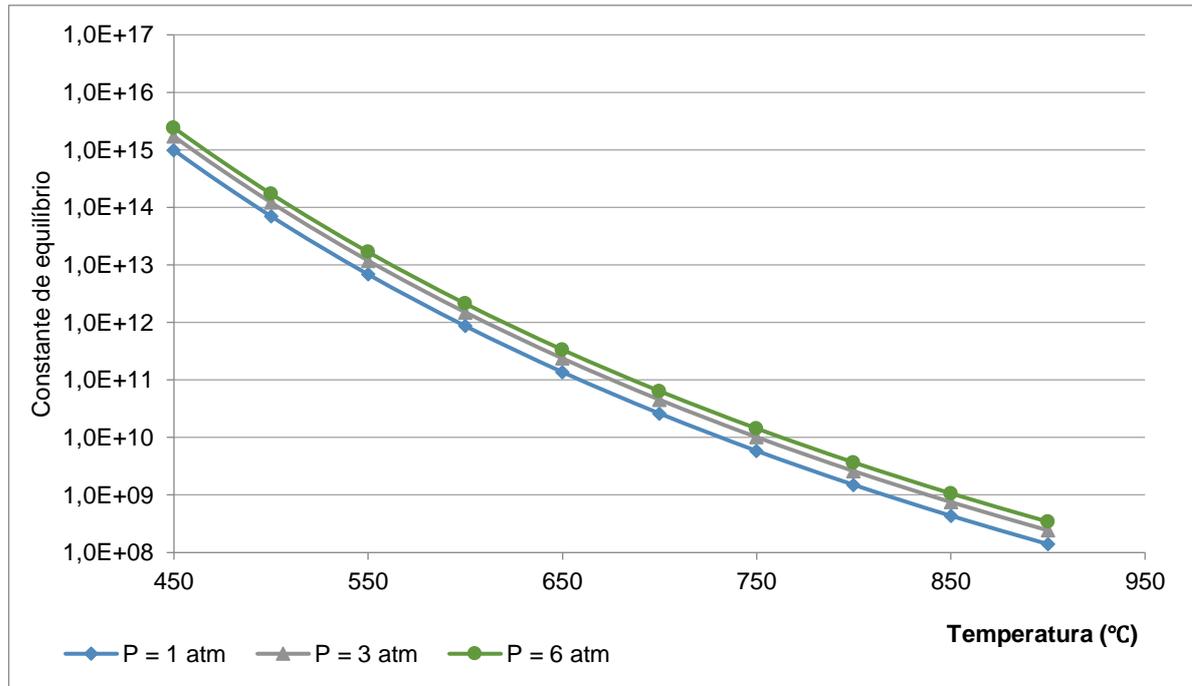


Figura 17 - Influência da Temperatura e Pressão sobre a constante de equilíbrio (K_0) da reação de formação de água.

Fonte: Pesquisa direta, 2019

É possível observar, através dos resultados apresentados na Figura 17, que a temperatura influencia inversamente no valor de K_0 . A pressão, por outro lado, não demonstrou influência significativa sobre esta variável. Considerando apenas o valor da constante de equilíbrio, é de se esperar que o valor do potencial da célula diminua com o aumento da temperatura, já que ela é diretamente proporcional à tensão de equilíbrio da célula. É necessário, contudo, avaliar a influência destes parâmetros sobre o potencial total de saída da célula.

4.2.2 Influência das variáveis de interesse sobre as perdas irreversíveis no anodo e catodo

As perdas por irreversibilidade são responsáveis pela redução do potencial elétrico gerado na célula e, conseqüentemente, da potência produzida. Elas são calculadas com base nas equações descritas na resistência por polarização do anodo e catodo e na resistência ôhmica. Para o cálculo da polarização dos eletrodos, conforme descrito nas equações (30) e (31), foram, inicialmente, obtidos os resultados do equilíbrio químico da reforma interna do combustível através do programa CEA (função tp), considerando sua dependência em relação

à pressão parcial dos gases. Na Figura 18 são apresentados os resultados obtidos sobre a variação da pressão, da utilização no anodo e da relação vapor/carbono para a temperatura de 450°C.

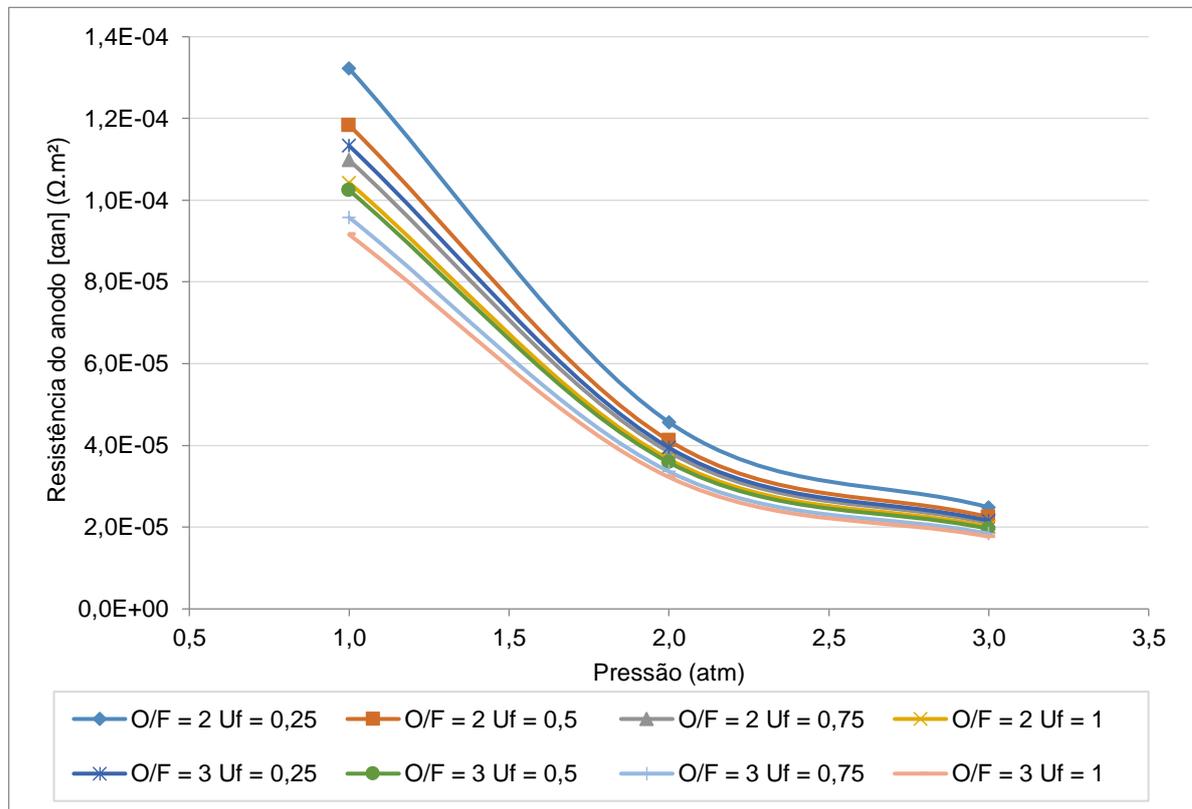


Figura 18 - Influência da pressão, utilização de H₂ no anodo (Uf) e razão vapor/carbono (O/F) na resistência do anodo (α_{an}).

Fonte: Pesquisa direta, 2019

A variação de pressão de 1 a 2 atm, conforme apresentado na Figura 18, resultou em maior impacto sobre a resistência do anodo, seguida da relação vapor/carbono e da utilização, sendo possível influir sobre uma relação direta dessas variáveis no potencial da célula. O resultado era esperado com base nos seguintes fatos: (i) quanto maior a relação vapor/carbono, maior a conversão do combustível em H₂, favorecendo um aumento na disponibilidade do mesmo no anodo, reduzindo a resistência de concentração; (ii) uma maior taxa de utilização do combustível também implica em maior atividade neste eletrodo; (iii) o aumento da pressão favorece a disponibilização do H₂ nos sítios do catalisador, além de favorecer a difusibilidade dos íons pelo eletrólito após a reação no eletrodo, liberando os sítios para que a reação ocorra a maiores taxas.

Comportamento semelhante foi observado no catodo, conforme demonstrado na Figura 19, diferindo quanto à variação na resistência promovida pela utilização de combustível no anodo que foi maior que para a relação vapor/carbono.

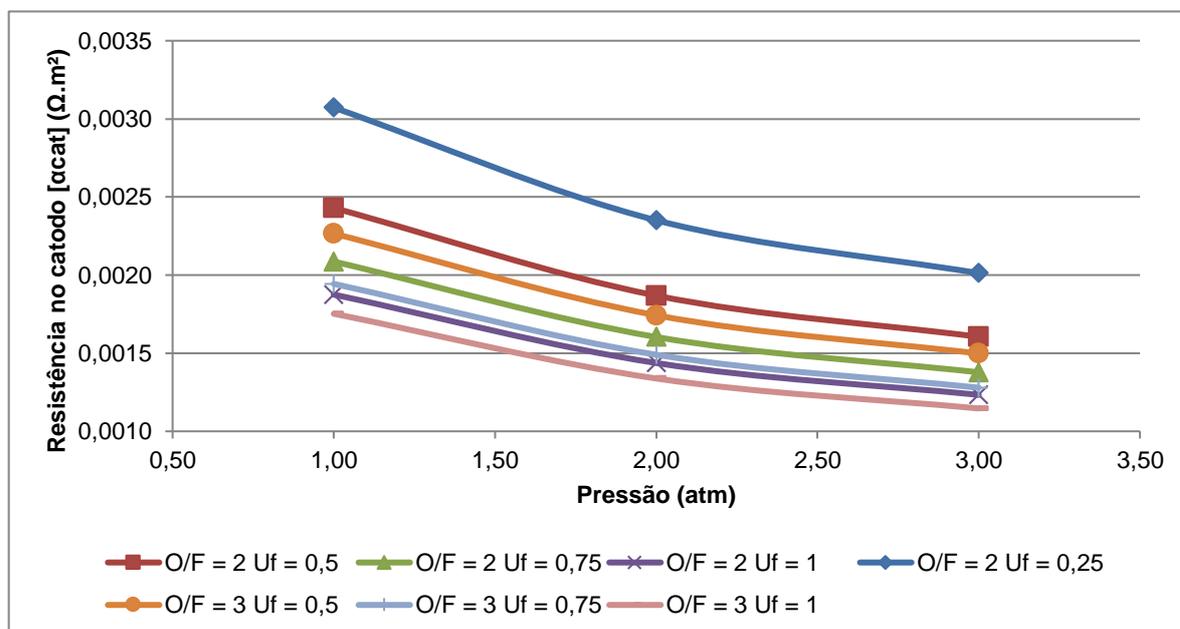


Figura 19 - Influência da pressão, utilização de hidrogênio no anodo (U_f) e razão vapor/carbono (O/F) na resistência do catodo (α_{cat}).

Fonte: Pesquisa direta, 2019

O resultado corrobora com o descrito pelo departamento de energia dos EUA (DOE, 2004) que destaca que o aumento da pressão de operação resulta em aumento da tensão da célula devido ao aumento da solubilidade dos gases e aumento do transporte de massa dado o aumento das pressões parciais dos gases. Entretanto, não foi possível observar, apenas com esse estudo, o resultado previsto sobre a precipitação de carbono no eletrodo, para o qual espera-se uma redução no valor da tensão, de modo que o estudo experimental facilitaria a observação da correlação deste evento com a redução do potencial da célula.

Avaliou-se, ainda, a influência da temperatura sobre as resistências do anodo e catodo, para uma faixa de operação de 450°C a 700°C, a partir da qual Hirschenhofer (1998) destaca que a tensão de saída da célula é prejudicada com o aumento da temperatura. Os resultados estão demonstrados na Figura 20 e na Figura 21.

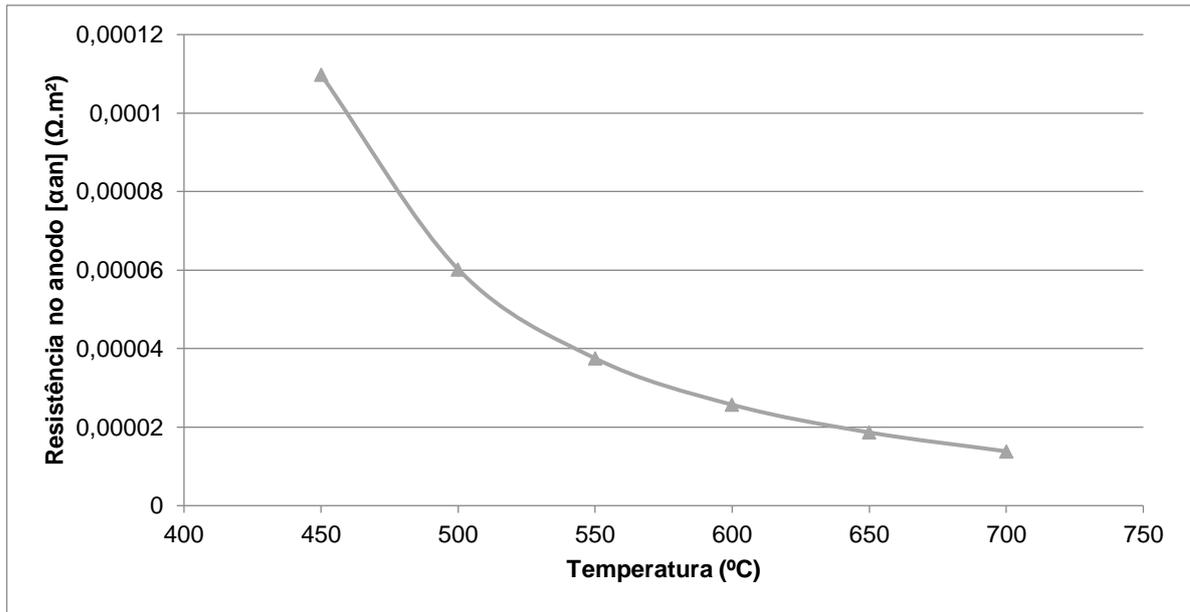


Figura 20 - Influência da temperatura na resistência do anodo (α_{an})
 Fonte: Pesquisa direta, 2019

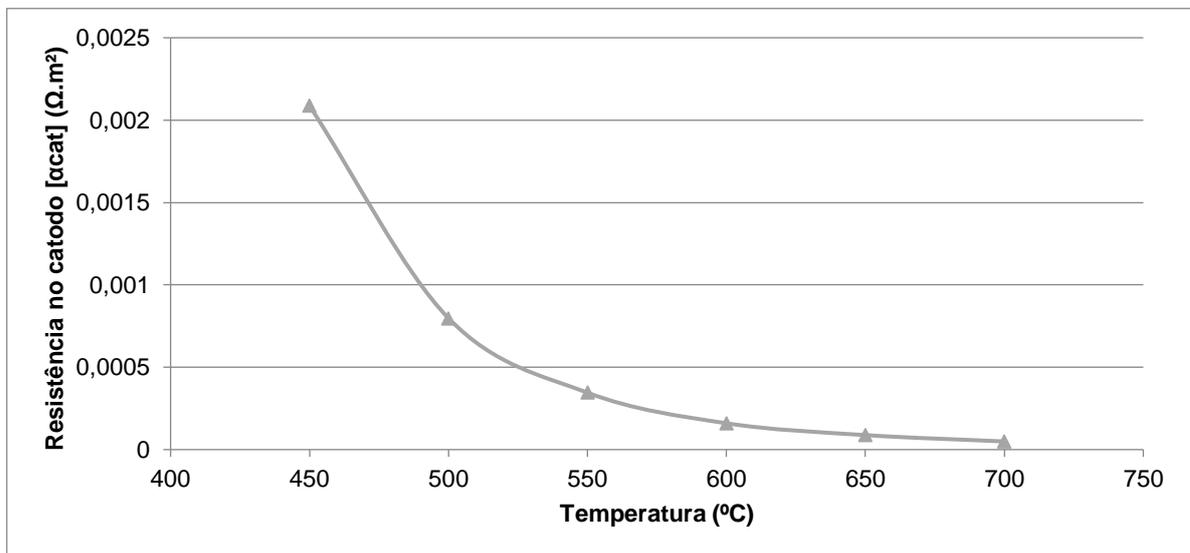


Figura 21 - Influência da temperatura na resistência do catodo (α_{cat})
 Fonte: Pesquisa direta, 2019

Os resultados indicam que a temperatura de operação da célula influencia na resistência dos eletrodos, sendo o maior impacto verificado entre 450°C a 550°C. Entretanto, a temperatura de fusão dos sais utilizados no eletrólito deve ser levada em consideração para que a polarização ôhmica não comprometa a eficiência da célula.

4.2.3 Análise das variáveis de interesse sobre o desempenho da célula

O resultado final da associação das influências das grandezas de interesse estudadas sobre o desempenho da célula foi, enfim, analisado através do cálculo da tensão e a potência de saída da mesma, conforme demonstrado nas Figuras 22 a 25.

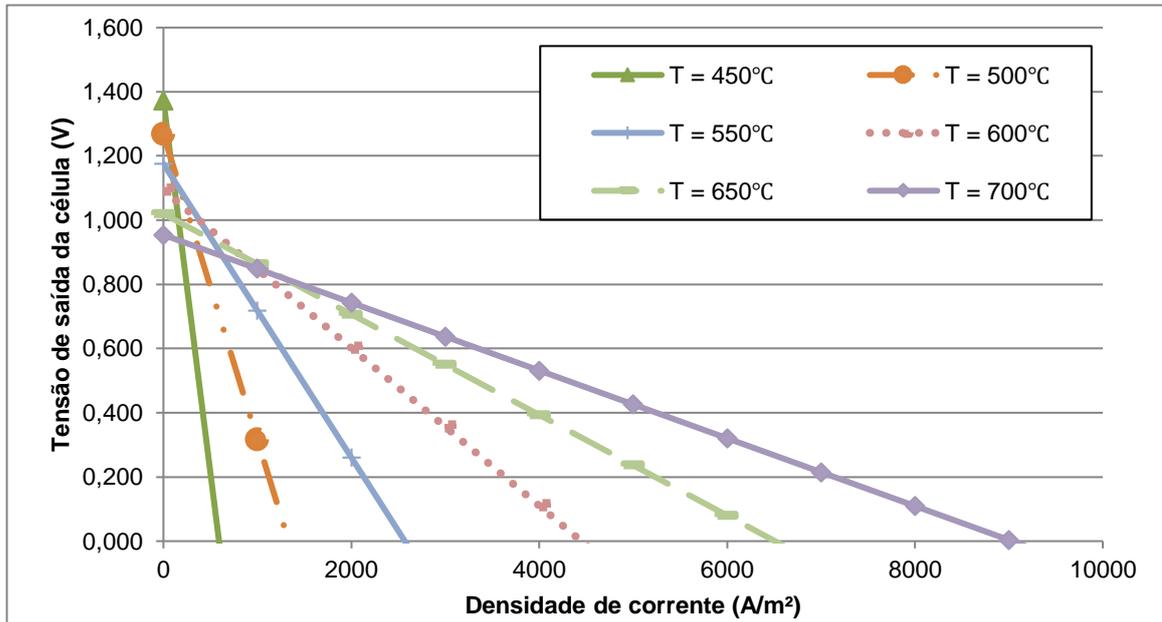


Figura 22 - Influência da temperatura de operação sobre a tensão de saída da célula a combustível para pressão de 1 atm e utilização de combustível (U_f) de 0,75 e razão oxidante combustível (O/F) de 2.

Fonte: Pesquisa direta, 2019

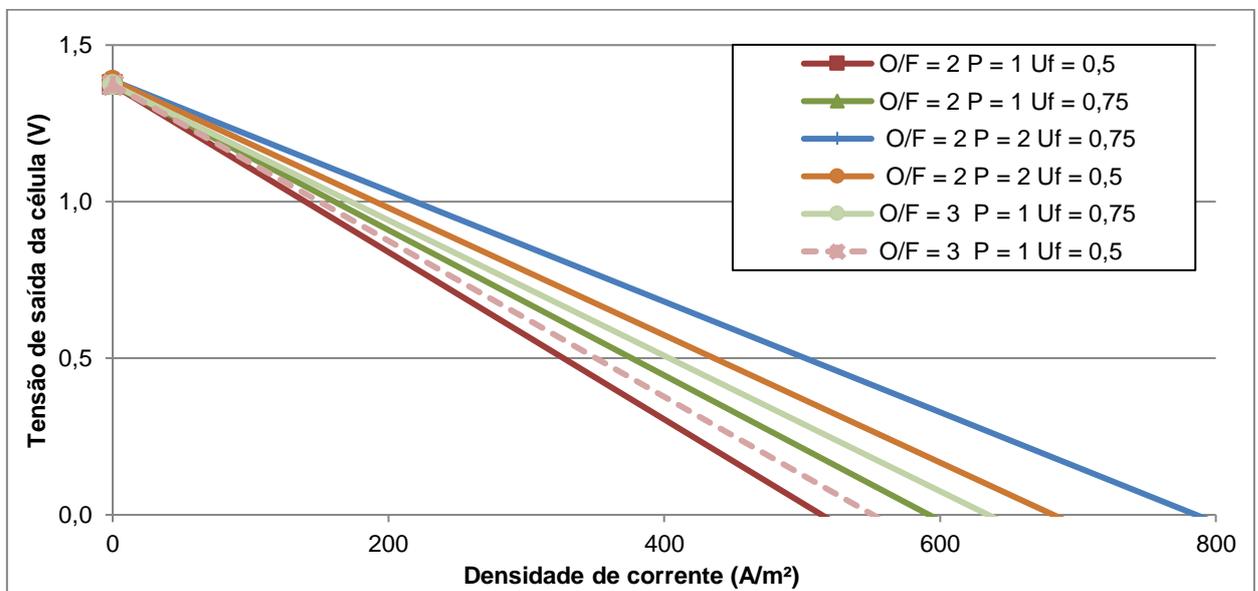


Figura 23 - Influência da pressão, da razão oxidante combustível (O/F), da utilização de combustível no anodo (U_f) na tensão de saída da célula de combustível a temperatura de 450°C.

Fonte: Pesquisa direta, 2019

O potencial reversível da célula, obtido na densidade de corrente de 0 A/m², apresentou uma redução conforme o aumento da temperatura de funcionamento da mesma, como demonstrado na Figura 22. Isso é esperado, haja vista sua dependência direta com o valor da constante de equilíbrio da reação de formação da água a partir do hidrogênio. A constante de equilíbrio decresce com o aumento da temperatura tanto pela redução do módulo da energia livre de Gibbs da reação, quanto por uma relação logarítmica inversa com a temperatura da reação. Por resultar em um decréscimo no valor das perdas irreversíveis, o aumento da temperatura na célula, porém, derivou em uma maior densidade de corrente permitida para a mesma, haja vista que resultou em uma redução menos acentuada na tensão de saída.

A variação de pressão de 1 a 2 atm da Figura 23 resultou em maior impacto dentre as demais variáveis estudadas, seguida da utilização e da relação vapor/carbono, assemelhando-se ao comportamento obtido no catodo. Esse resultado é previsível já que a resistência neste eletrodo foi maior que no anodo. Entretanto, as diferenças provocadas por essas variações são consideravelmente inferiores à promovida pelo aumento na temperatura da célula.

A partir da potência de saída, o resultado da melhor relação entre tensão e densidade de corrente de saída da célula pode ser avaliado, sendo utilizada a relação $P = E \cdot i$. A influência da variação de temperatura e da densidade de corrente sobre a potência de saída da célula a combustível é apresentada no gráfico da Figura 24. Semelhantemente, estudou-se a influência da variação da pressão, razão oxidante-combustível e da utilização de combustível no anodo na potência de saída da célula a combustível para a temperatura de 650°C, correspondente à temperatura média de funcionamento das MCFCs, sendo os dados apresentados na Figura 25.

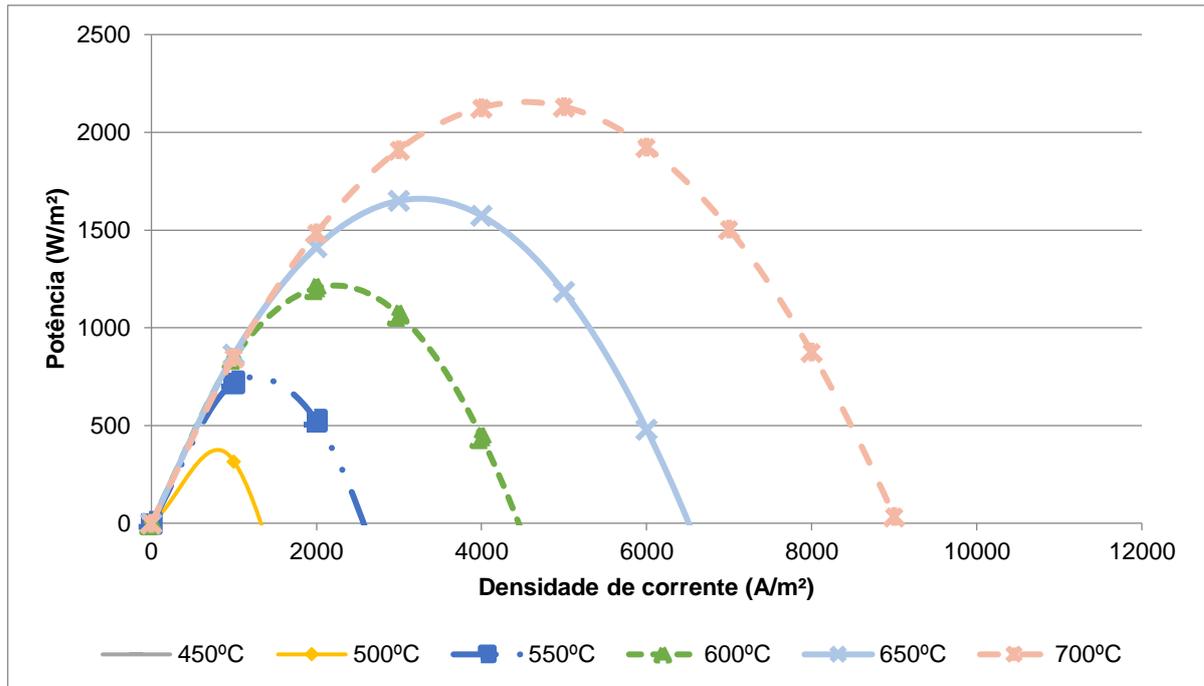


Figura 24 - Influência da variação de temperatura e densidade de corrente na potência de saída da célula a combustível para pressão (P) de 1 bar; taxa de utilização de combustível (U_f) de 0,75 e relação vapor/carbono (O/F) de 2.

Fonte: Pesquisa direta, 2019

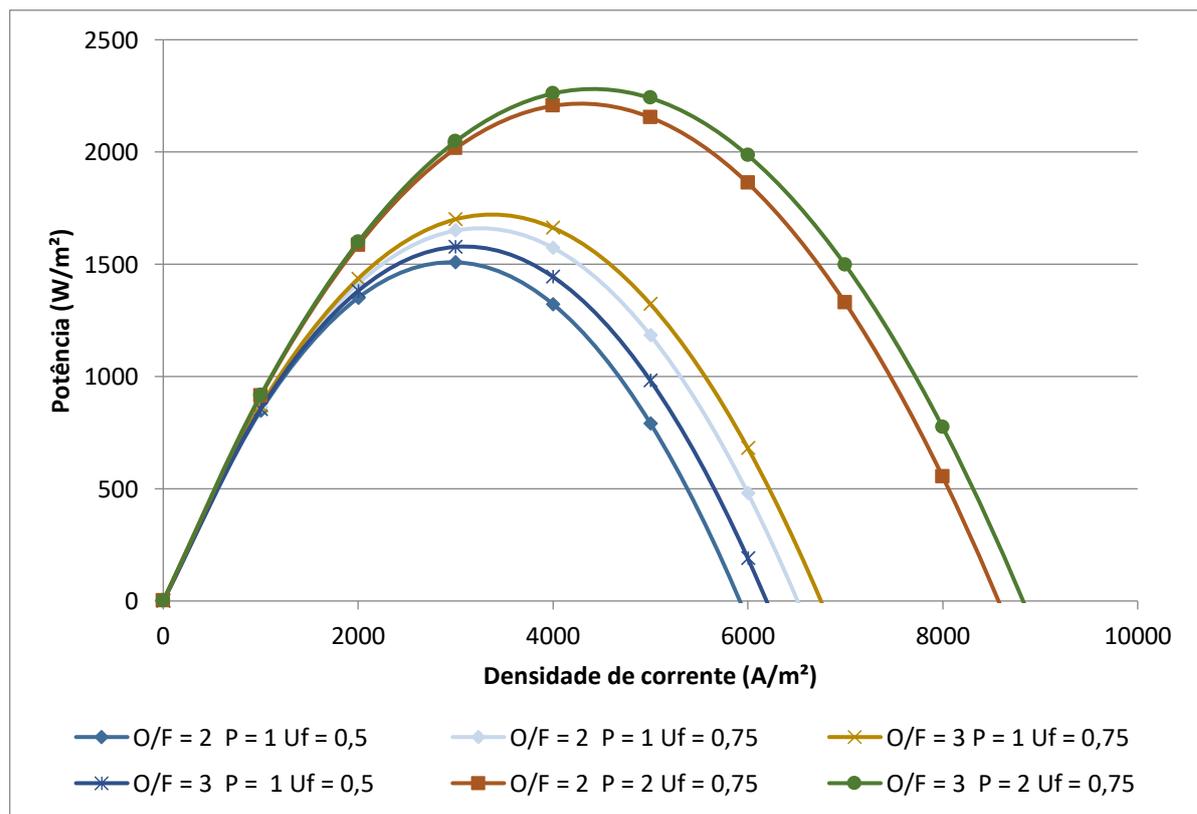


Figura 25 - Influência da Pressão, da relação vapor/carbono (O/F) e da utilização de combustível no anodo (U_f) na potência de saída da célula a combustível para a temperatura de 650°C.

Fonte: Pesquisa direta, 2019

Pode-se verificar, de acordo com a Figura 24, que conforme aumenta a temperatura, maior será a potência de saída da célula a combustível. Também há de se notar um comportamento parabólico da relação entre potência e densidade de corrente, sendo que para maiores temperaturas, maior será o limite superior da potência. Para a temperatura de 700°C, à pressão de 1 bar; taxa de utilização de combustível (U_f) de 0,75 e relação vapor/carbono (O/F) de 2, a potência atingiu um valor máximo de 2130 W/m² enquanto que para a temperatura de 500°C a potência atingiu um valor de 316 W/m². Isto significa um acréscimo de 574% para uma variação de 40% na temperatura. Além disso, verificou-se que esses picos de potência ocorreram nas densidades de corrente de 5000 A/m² (2130 W/m²) e 1000 A/m² (316 W/m²), uma variação de 400% na densidade de corrente.

A análise dos resultados expressos na Figura 25 permite concluir que o aumento da pressão, também resulta em aumentos expressivos de densidade de potência de entrega da célula em relação à densidade de corrente, seguida da taxa de utilização do combustível no anodo e da relação vapor/combustível para a reforma interna. Para a temperatura de 650°C e densidade de corrente de 4000 A/m², a variação na taxa de utilização resultou em aumentos de 19,00% (à pressão de 1 atm e razão vapor/combustível de reforma de 2) e 15,11% (à pressão de 1 atm e razão vapor/combustível de reforma de 3). Ainda, o aumento da pressão de 1 para 2 atm resultou em acréscimos de até 40,18%, observando o comportamento da curva com taxa de utilização de 0,75 e razão vapor/combustível de reforma de 2. O aumento da relação vapor/carbono (O/F) de 2 para 3 apresentou aumento de 9,22% (pressão de 1 atm e U_f de 0,5), de 5,66% (pressão de 1 atm e U_f de 0,75), e de 2,50% (pressão de 2 atm e U_f de 0,75).

A partir dos dados obtidos, foi possível determinar os pontos de maior produção de energia pela célula a combustível para serem utilizados na especificação da mesma no programa Cycle-Tempo™ (CT) para o cálculo da eficiência do sistema híbrido, incluindo sua temperatura e pressão de funcionamento, densidade de corrente, tensão de saída e utilização de combustível e oxigênio, bem como a taxa de reforma interna.

4.3 Validação do *software* Cycle-Tempo com base no modelo teórico da MCFC

A metodologia de cálculos do programa CT foi comparada à base teórica apresentada para validação dos resultados, haja vista os aspectos já discutidos sobre o tipo de tecnologia empregada, a impossibilidade de elaboração de um protótipo para análise comparativa

experimental e a complexidade do sistema híbrido. Tal análise comparativa foi realizada com base nos resultados do modelo analítico e numérico para o modelo individual da MCFC paralelamente à montagem do ciclo no programa. O ciclo foi iniciado com a montagem do reformador, conforme Figura 26.

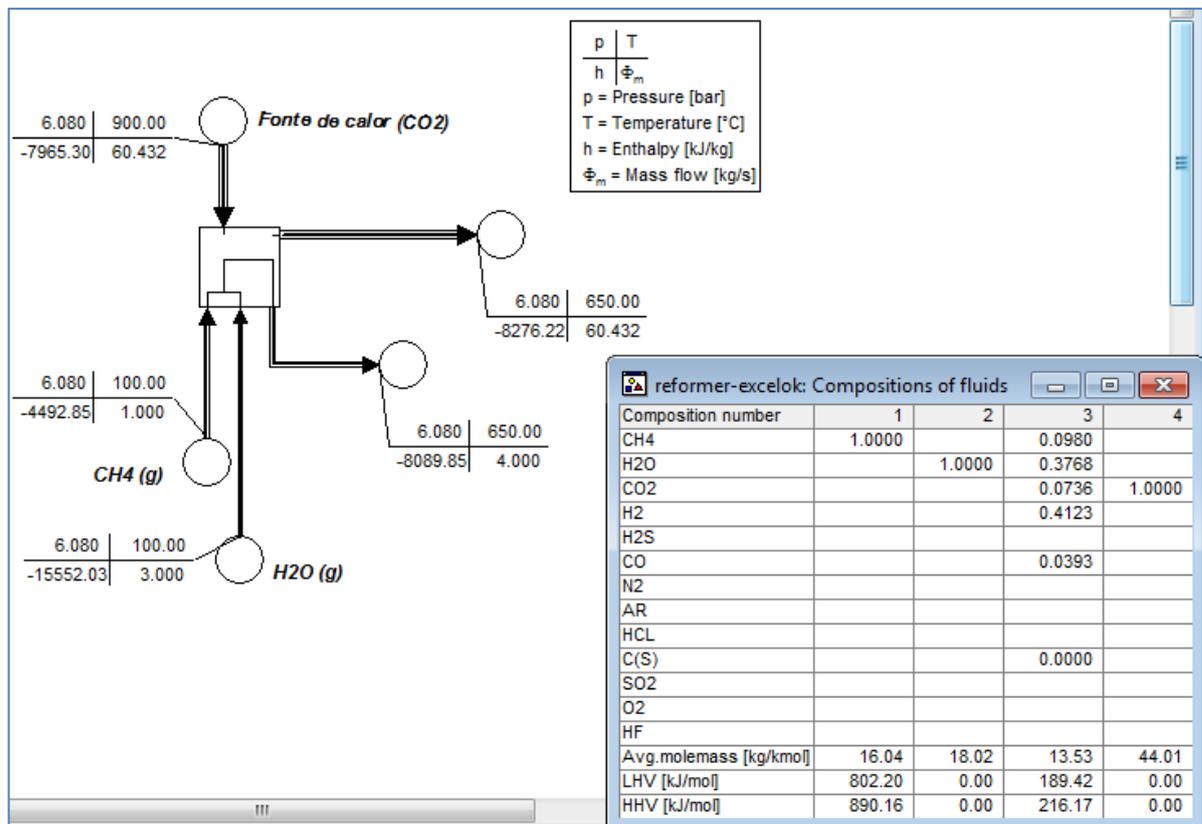


Figura 26 – Resultado do reformador no programa CT.
 Fonte: Pesquisa direta, 2019.

O reformador, conforme demonstrado na Figura 26, foi modelado externamente à célula, ainda que o programa permitisse a modelagem de MCFC com reformador interno. A reforma externa foi adotada para permitir a verificação das concentrações das substâncias resultantes da reação entre o metano e o vapor de água separadamente dos processos de combustão eletroquímica que ocorrem internamente na célula a combustível. Os resultados foram comparados aos obtidos pelo cálculo do CEA e estão dispostos na Tabela 7 conforme os parâmetros de entrada variados no reformador.

Tabela 7 - Comparação dos resultados entre CEA e CT

Gás	Razão vapor/ carbono	Temperatura (K)	Pressão (atm)	%molar (CEA)	%molar (CT)	Razão % molar (CEA/CT)
CH ₄	2,0	773,15	1,0	0,20048	0,2009	0,9979
CO	2,0	773,15	1,0	0,01525	0,0151	1,0099
CO ₂	2,0	773,15	1,0	0,0773	0,0772	1,0013
H ₂	2,0	773,15	1,0	0,35495	0,3542	1,0021
H ₂ O	2,0	773,15	1,0	0,35203	0,3526	0,9984
CH ₄	2,0	873,15	4,0	0,17917	0,1794	0,9987
CO	2,0	873,15	4,0	0,03222	0,032	1,0069
CO ₂	2,0	873,15	4,0	0,07271	0,0728	0,9988
H ₂	2,0	873,15	4,0	0,38753	0,3871	1,0011
H ₂ O	2,0	873,15	4,0	0,32835	0,3286	0,9992
CH ₄	3,0	923,15	6,0	0,09781	0,098	0,9981
CO	3,0	923,15	6,0	0,03949	0,0393	1,0048
CO ₂	3,0	923,15	6,0	0,07351	0,0736	0,9988
H ₂	3,0	923,15	6,0	0,41252	0,4123	1,0005
H ₂ O	3,0	923,15	6,0	0,37667	0,3768	0,9997

Fonte: Pesquisa direta, 2019.

Os dados dispostos na Tabela 7 mostram que tanto para a razão vapor/carbono de 2,0 quanto para a razão vapor/carbono de 3,0, em temperaturas distintas (773,15 K, 873,15 K e 923,15 K) e pressões distintas (1, 4 e 6 atm), as frações molares apresentadas pelos dois softwares são praticamente iguais, tendo razões que variam de 0,998 a 1,010, o que foi considerado aceitável.

Sequencialmente, foram incluídas no sistema a célula MCFC e a câmara de combustão, posto que os gases de entrada do catodo dependem da queima do hidrogênio não utilizado pela célula e do metano não convertido no reformador. Entretanto, por requerer a determinação da concentração aproximada dos gases de entrada no catodo, o sistema foi montado conforme a Figura 27 para verificação das concentrações de saída da câmara de combustão pelo CT e do previamente calculado no Excel e no CEA. Inicialmente, os dados de entrada do sistema foram especificados para a temperatura de 650°C e pressão de 3 atm. As variáveis utilizadas para o cálculo da resistência e concentrações dos gases, tensão e potência de saída da célula no Excel estão dispostas na Tabela 8.

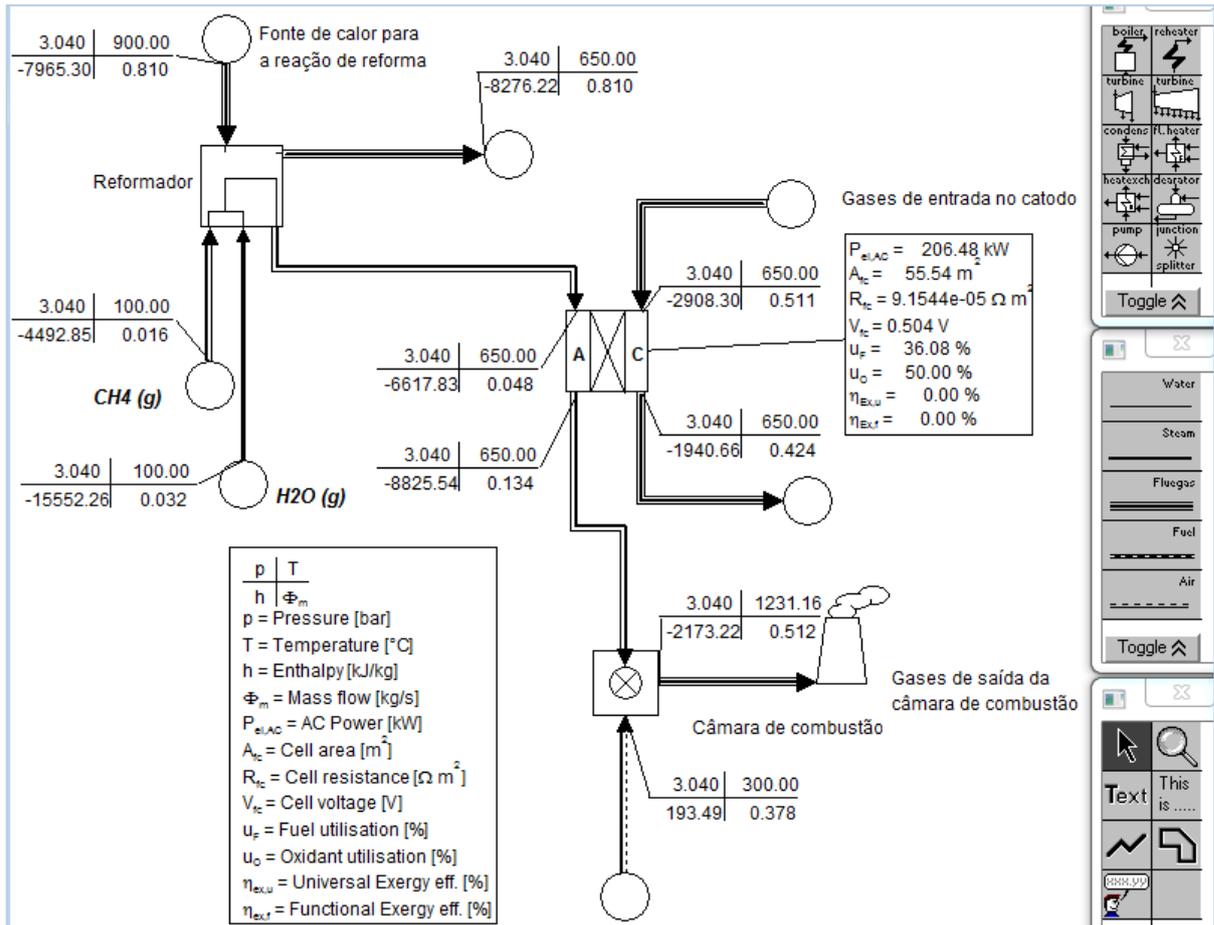


Figura 27 - Sistema montado no CT para verificação dos resultados dos gases de saída da câmara de combustão calculados no Excel.

Fonte: Pesquisa direta, 2019

Tabela 8 - Variáveis utilizadas para os cálculos da MCFC

Constante universal dos gases (Rg) [kJ/kmol.K]	8,315
Temperatura de referência (To) [K]	923,15
Constante de Faraday (Fn) [C/mol]	96487,31
Constante relacionada ao comprimento do fluxo do eletrólito na camada (δ) [m]	0,0017
Constante relacionada ao material (a) [Ω .m]	0,0294
Constante relacionada ao material (b) [K]	3016
Utilização combustível (Uf) [-]	0,75
Utilização oxidante (Uox) [-]	0,5
Temperatura operação [°C]	650
Pressão operação [atm]	3,00
Constante de equilíbrio da reação de hidrogênio formando água (K ₀) [-]	$2,37889 \times 10^{11}$

Fonte: Pesquisa direta, 2019.

Os dados obtidos dos fluxos de saída da célula e da câmara de combustão foram comparados, sendo considerados compatíveis entre os dois programas e estão dispostos nas Tabelas 9 a 11.

Tabela 9 - Comparação entre os resultados teóricos calculados no Excel e os resultados do CT para o anodo.

Gás	%molar entrada anodo (CEA)	%molar saída anodo	Resistência no anodo	%molar entrada anodo (CT) [Pipe 3]	%molar saída anodo (CT) [Pipe 4]
CH ₄	0,1161	0,0846	2,94×10 ⁻⁶	0,1163	0,0847
CO	0,0704	0,0513		0,0701	0,0385
CO ₂	0,0712	0,3231		0,0714	0,3358
H ₂	0,4961	0,0904		0,496	0,103
H ₂ O	0,2461	0,4506		0,2462	0,4379

Fonte: Pesquisa direta, 2019

Tabela 10 - Resultados teóricos calculados para a câmara de combustão

Razão oxidante/combustível para a câmara de combustão com reação ideal	Razão oxidante/combustível para a câmara de combustão com mistura pobre
2,4639	2,8092

Fonte: Pesquisa direta, 2019

Tabela 11 - Comparação entre resultados teóricos calculados no Excel e os resultados do CT para o catodo.

Cálculo teórico								Cálculo pelo CT		
Gás	%molar entrada catodo = saída combustor (CEA)	%molar saída catodo	Resistência no catodo	Resistência total (Rt)	Tensão equivalente (V)	Densidade de Corrente (A/m ²)	Tensão de saída (V)	Resistência total (Rt)	%molar entrada catodo	%molar saída catodo
Ar	0,0068	0,0077	5,46×10 ⁻⁵	10,8×10 ⁻⁵	1,041694	0	1,0417	9,15×10 ⁻⁵	0,0067	0,0077
CO	0,0000	0,0000				1000	0,9342		0,0000	0,0000
CO ₂	0,1358	0,0633				2000	0,8267		0,1354	0,0631
H	0,0000	0,0000				3000	0,7192		0,0000	0,0000
H ₂	0,0000	0,0000				4000	0,6117		0,0000	0,0000
H ₂ O	0,2098	0,2385				5000	0,5041		0,2166	0,2388
NO	0,0015	0,0017				6000	0,3966		0,0000	0,0000
N ₂	0,5656	0,6428				7000	0,2891		0,5613	0,6431
O	0,0000	0,0000				8000	0,1816		0,0000	0,0000
OH	0,0004	0,0004				9000	0,0741		0,0000	0,0000
O ₂	0,0802	0,0456	10000	-0,0334	0,0800	0,0456				

Fonte: Pesquisa direta, 2019

Os resultados obtidos pelos dois métodos permitem inferir que o programa é adequado para a modelagem e análise de eficiência de sistemas utilizando a MCFC comparado aos modelos teóricos existentes para esta. O ciclo foi, então, fechado conforme apresentado na Figura 28.

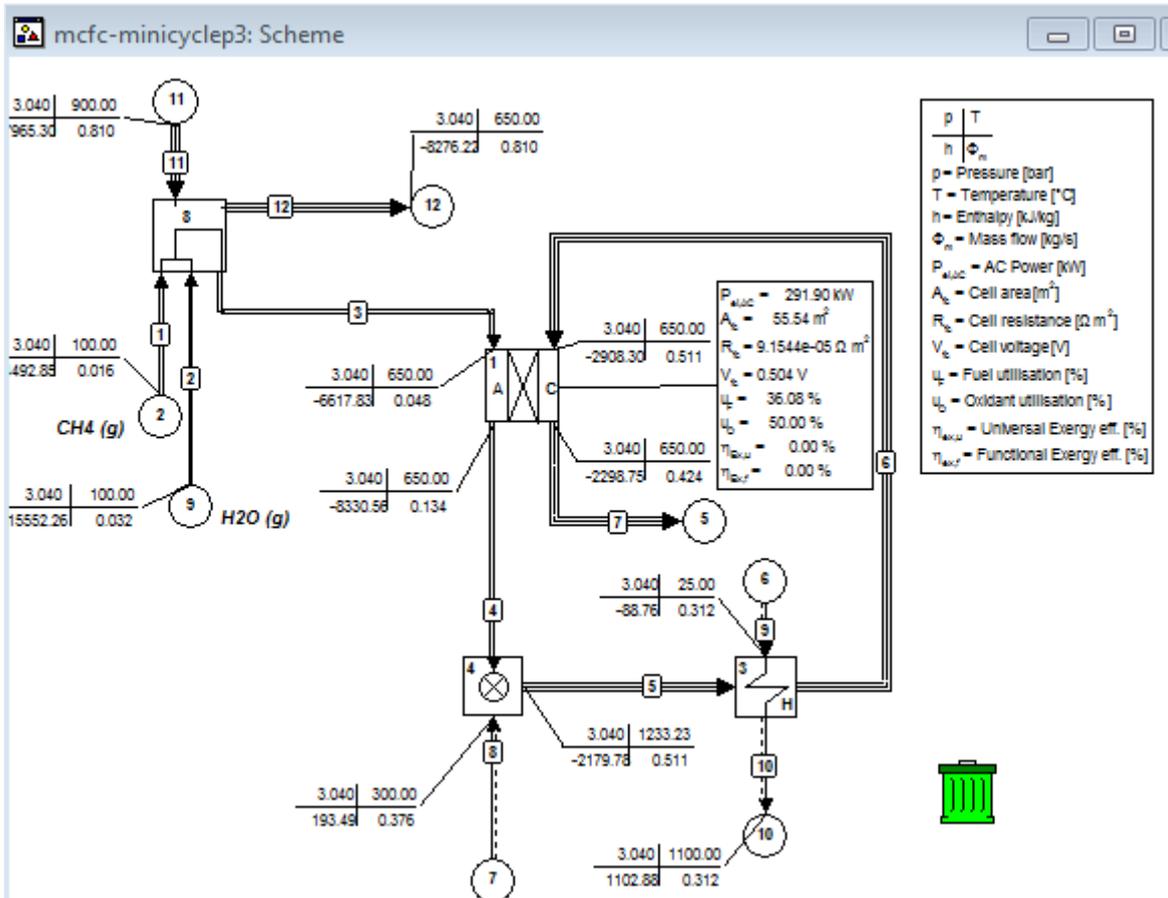


Figura 28 - Ciclo MCFC com reformador e câmara de combustão completo no Cycle-Tempo™.
Fonte: Pesquisa direta, 2019

Conforme demonstrado na Figura 28, para o fechamento do ciclo da célula foi incluído um trocador de calor (aparato 3) cujo objetivo é retornar a temperatura dos gases de saída da câmara de combustão à temperatura de funcionamento da célula e aproveitar a energia que seria perdida na forma de calor, aumentando a energia interna do fluido que irá operar a turbina.

O resultado da relação oxidante/combustível calculado no CT através das vazões mássicas de entrada e saída da câmara de combustão (aparato 4 na Figura 28 – razão oxidante-combustível de 2,821) foi comparado ao estimado para a câmara de combustão, considerando a necessidade de utilização de uma mistura pobre na combustão para suprir o

oxigênio necessário para a reação no catodo conforme apresentado na Tabela 10, resultando em uma diferença percentual de 14% para as razões oxidante/combustível calculadas.

Sendo os valores tanto da relação oxidante-combustível quanto das frações molares dos gases calculados para as duas metodologias no catodo e no anodo apresentados nas Tabelas 9 e 11, próximos para os dois métodos, o sistema de cálculo do CT foi considerado adequado para a montagem do sistema proposto utilizando a MCFC. Desta forma, foi possível dar sequência à montagem do sistema híbrido e inclusão da turbina a gás e demais aparatos para cálculo e otimização da eficiência do mesmo, sendo esta modelagem realizada apenas no CT, haja vista que o programa permite maior agilidade na estruturação das relações entre os aparatos.

4.4 Modelagem e avaliação do sistema híbrido de MCFC e turbina a gás no CT

O ciclo híbrido foi estruturado no *Cycle-Tempo* conforme mostrado na Figura 29.

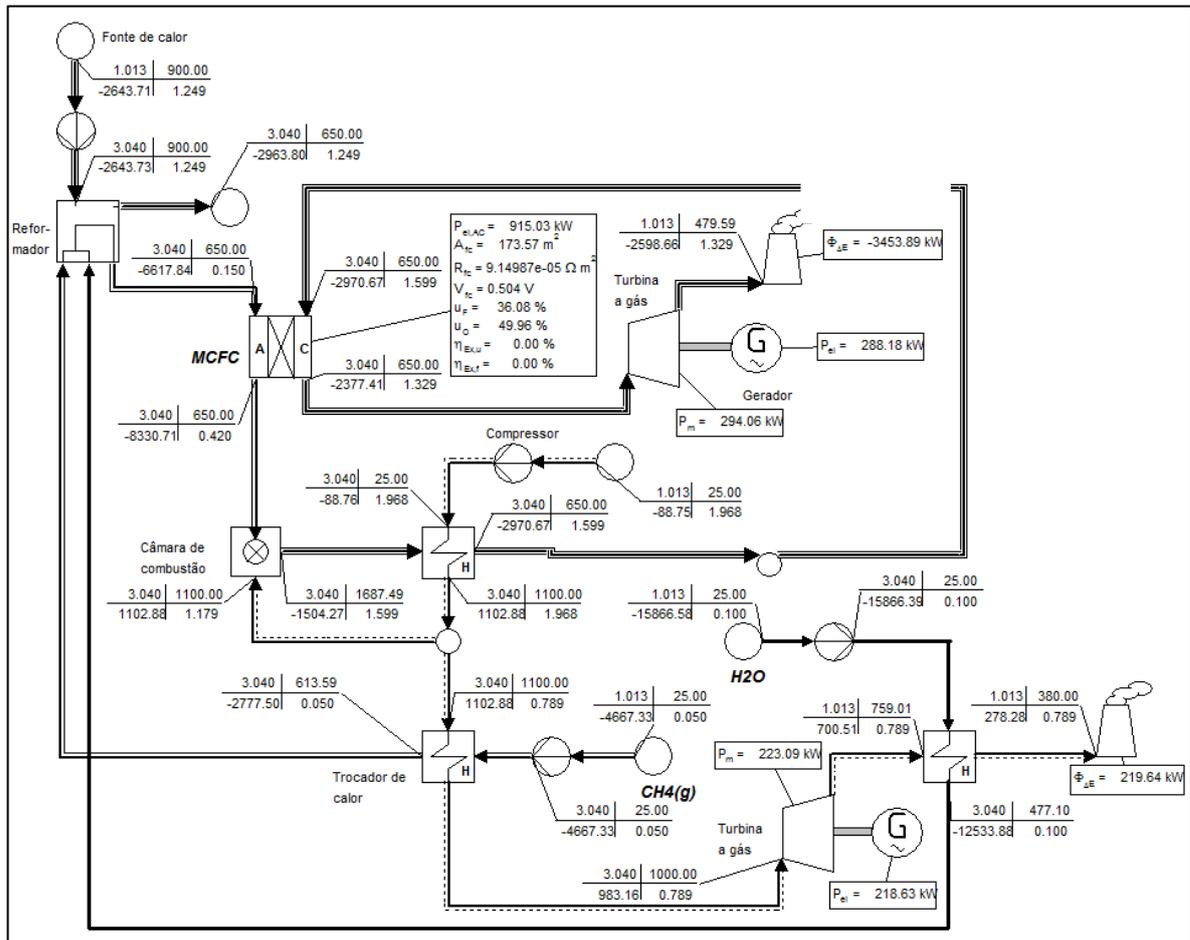


Figura 29 – Ciclo híbrido MCFC e turbina a gás para temperatura de 650°C; pressão de 3 atm; utilização no anodo de 0,75; relação oxidante-combustível no reformador de 2.

Fonte: Pesquisa direta, 2019

O diagrama do ciclo exemplificado na Figura 29 foi elaborado considerando-se o máximo aproveitamento da energia térmica perdida pela célula a combustível e a faixa de parâmetros de operação selecionada com temperaturas 923,15 e 973,15 K (650 e 700°C), pressão de 303960 e 607920 Pa (3 e 6 atm) U_f de 0,5 e 0,75 e razão vapor-carbono de 2,0 e 3,0. Para isso, utilizou-se um ciclo aberto contendo uma célula a combustível e uma turbina a gás na saída da célula, para o aproveitamento da energia do fluido de saída da célula e outro ciclo aberto para outra turbina utilizando ar comprimido para aproveitamento da energia térmica resultante da queima de hidrogênio não utilizado pela célula. O resultado para o ciclo híbrido MCFC e turbina a gás para temperatura de 650°C; pressão de 3 atm; utilização no anodo de 0,75; relação oxidante-combustível no reformador de 2 da Figura 29 está apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultado da Eficiência calculada pelo CT para o sistema híbrido para pressão de operação de 3atm; temperatura de funcionamento da célula de 650°C; relação vapor/carbono no reformador de 2.

Tipo	n.º	Aparato	Energia (kW)	Totais (kW)
Potência absorvida	14	Fonte	2500,61	2500,61
	2	Gerador	218,63	
	1	Gerador	288,18	
	3	MCFC	915,03	
Potência bruta entregue				1421,84
Potência auxiliar consumida	18	Bomba	-0,01	
	20	Compressor	-0,02	
	21	Compressor	-0,03	
Potência líquida entregue				-0,05
				1421,79
Eficiências	bruta		56,9%	
	líquida		56,9%	

Fonte: Pesquisa própria, 2019

Os dados apresentados na Tabela 12 permitem observar que a MCFC foi responsável pela geração da maior parcela da potência total produzida – 64,4%. Ainda, a eficiência líquida total para o sistema foi de 56,78%, utilizando-se uma eficiência isentrópica da turbina a gás de 80% e um sistema sem perdas de carga e de energia pela tubulação ou pelos aparatos, ou seja, um sistema ideal para em pressão de operação de 3 atm; temperatura de funcionamento da célula de 650 °C e relação vapor/carbono no reformador de 2,0.

O comparativo entre os resultados obtidos para a densidade de potência (P) e resistência total da célula no modelo teórico e no CT para diferentes parâmetros de entrada na MCFC e os resultados de potência entregue pelo ciclo híbrido e eficiência do mesmo estão expressos nas Tabela 13 e Tabela 14, respectivamente.

Tabela 13 - Comparativo entre os resultados obtidos para a densidade de potência (P) e resistência total da célula no modelo teórico e no CT para diferentes parâmetros de entrada na MCFC.

Parâmetros MCFC						Excel		Cycle-Tempo		
Temp. (°C)	Pressão (atm)	Razão vap-carb.	Uf	Tensão pico (V)	Dens. corrente (A/m ²)	Potência (kW/m ²)	Resist. total	Potência (kW/m ²)	Vazão mássica CH ₄ (kg/s)	Resistência total
600	3	2	0,75	0,5907	2000	1,181	3,03×10 ⁻⁰⁴	1,180	0,05	1,88×10 ⁻⁰⁴
600	3	3	0,75	0,6250	3000	1,875	1,63×10 ⁻⁰⁴	1,875	0,05	1,12×10 ⁻⁰⁴
600	4	2	0,75	0,4934	4000	1,973	1,57×10 ⁻⁰⁴	1,973	0,05	1,20×10 ⁻⁰⁴
600	4	3	0,75	0,5169	4000	2,068	1,51×10 ⁻⁰⁴	2,068	0,05	1,13×10 ⁻⁰⁴
650	3	2	0,75	0,5041	5000	2,521	1,08×10 ⁻⁰⁴	2,521	0,05	9,15×10 ⁻⁰⁵
650	4	2	0,75	0,5463	5000	2,731	1,00×10 ⁻⁰⁴	2,731	0,05	8,44×10 ⁻⁰⁵
650	4	3	0,75	0,4876	7000	3,413	7,05×10 ⁻⁰⁵	3,414	0,05	6,79×10 ⁻⁰⁵
650	6	2	0,75	0,5033	6000	3,020	9,20×10 ⁻⁰⁵	3,096	0,05	7,72×10 ⁻⁰⁵
650	6	3	0,75	0,5176	6000	3,106	8,96×10 ⁻⁰⁵	3,106	0,05	7,60×10 ⁻⁰⁵
650	3	2	0,5	0,5772	4000	2,645	1,03×10 ⁻⁰⁴	2,645	0,05	1,00×10 ⁻⁰⁴
700	3	2	0,75	0,4510	7000	3,157	7,72×10 ⁻⁰⁵	3,157	0,05	7,13×10 ⁻⁰⁵
700	4	2	0,75	0,4876	7000	3,413	7,05×10 ⁻⁰⁵	3,414	0,05	6,78×10 ⁻⁰⁵
700	6	2	0,75	0,4643	8000	3,714	6,45×10 ⁻⁰⁵	3,714	0,05	6,17×10 ⁻⁰⁵

Fonte: Pesquisa direta, 2019

A utilização do CT permite obter resultados semelhantes aos já descritos para avaliação da densidade de potência de entrega pela célula. Considerando os dados apresentados na Tabela 13, o aumento na temperatura de operação da célula de 650 para 700 °C resultou em acréscimo de 25,24%, enquanto o aumento na pressão de 3 para 6 atm resultou em um aumento de 22,86%. A variação da taxa de utilização do combustível no anodo de 0,75 para 0,50 resultou em aumento de 4,96% da densidade de potência de saída da célula e o aumento da taxa de reforma (relação vapor-carbono do reformador) resultou em aumento de apenas 2,98% na mesma, indicando que neste modelo, a temperatura de operação da célula ainda tem maior expressividade na geração de energia pela célula.

Tabela 14 - Resultado do modelamento do ciclo para diferentes parâmetros de entrada da MCFC no CT.

Parâmetros MCFC							Potência absorvida (kW)	Potência de entrega (kW)			Potência consumida (kW)	Eficiência	
T (°C)	P (atm)	Razão vapor-carb.	Uf	Tensão pico (V)	Densi. Corren. (A/m ²)	Energia do comb. CH ₄	MCFC	Turbina	Total	Compressores	Efic. bruta	Efic. líquida	
600	3	2	0,75	0,5907	2000	2500,6	734	545,0	1279,0	-1,59	51,15%	51,08%	
600	3	3	0,75	0,6250	3000	2500,6	933	520,7	1453,7	-2,39	58,13%	58,04%	
600	4	2	0,75	0,4934	4000	2500,6	768,8	676,3	1445,1	-9,72	57,79%	57,40%	
600	4	3	0,75	0,5169	4000	2500,6	824,2	650,9	1475,1	-10,81	58,99%	58,56%	
650	3	2	0,75	0,5041	5000	2500,6	915,1	512,1	1427,1	-1,61	56,99%	56,92%	
650	4	2	0,75	0,5463	5000	2500,6	843,8	638,5	1482,3	-9,43	59,21%	58,83%	
650	3	3	0,75	0,519	5000	2500,6	1124,7	479,6	1604,3	-0,06	64,00%	64,15%	
650	4	3	0,75	0,4876	7000	2500,6	1034	607,5	1641,9	-10,27	65,51%	65,21%	
650	6	2	0,75	0,5034	6000	2500,6	750,8	830,0	1580,8	-15,35	63,17%	62,54%	
650	6	3	0,75	0,5176	6000	2500,6	916	786,3	1702,2	-19,61	68,01%	67,22%	
650	3	2	0,50	0,529	5000	2500,6	635,3	608,2	1243,5	-0,11	49,68%	49,72%	
700	3	2	0,75	0,4510	7000	2500,6	1118	481,0	1598,6	-1,33	63,93%	63,87%	
700	4	2	0,75	0,4876	7000	2500,6	1024	602,0	1625,6	-8,52	65,01%	64,67%	
700	6	2	0,75	0,4732	8000	2500,6	905,83	769,8	1675,6	-17,771	67,01%	66,30%	

Fonte: Pesquisa direta, 2019

Mantendo-se a mesma vazão mássica para todos os casos de 0,05 kg/s de CH₄, um aumento de pressão de operação do ciclo híbrido de 3 atm para 6 atm (100%, fixando a temperatura de 650°C, razão vapor/carbono de 2,0 e utilização no anodo de 0,75), resultou em um decréscimo de 18% na potência gerada pela célula a combustível de 915 kW para 750 kW enquanto ocorreu um aumento de 62% na potência gerada pela turbina de 512 kW para 830 kW, conforme apresentado na Tabela 14. A conjunção destes fatores culminou em um aumento da eficiência líquida de 57% para 62,5%. O gráfico com os resultados apresentado na Figura 30 permite perceber a influencia da pressão de operação do ciclo em sua potência de entrega.

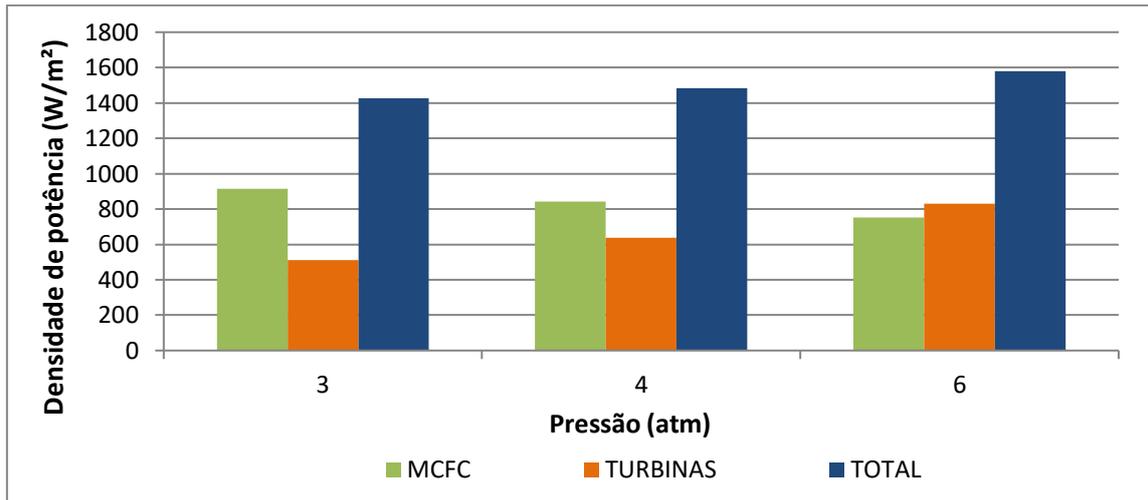


Figura 30 - Influência da pressão de operação do ciclo na densidade de potência para uma temperatura de operação de 650°C, razão vapor/carbono de 2,0 e utilização do combustível de 0,75.
Fonte: Pesquisa direta, 2019

Embora o aumento da temperatura de operação do ciclo resulte em aumento da potência de saída da turbina, ela resulta em decréscimo da potência de saída da célula, conforme demonstrado na Figura 30. Com relação ao aumento de temperatura de 650°C para 700°C (7,7%, fixando a pressão em 3 atm, razão vapor/carbono de 2, utilização no anodo de 0,75), obteve-se um aumento de 22% na potência gerada pela célula a combustível de 915 kW para 1118 kW enquanto ocorreu uma redução de 6% na potência gerada pela turbina de 512 kW para 481 kW. A associação destes fatores ocasionou um aumento da eficiência líquida de 57% para 63,87%. O comportamento do ciclo híbrido em relação ao aumento da temperatura pode ser observado na Figura 31.

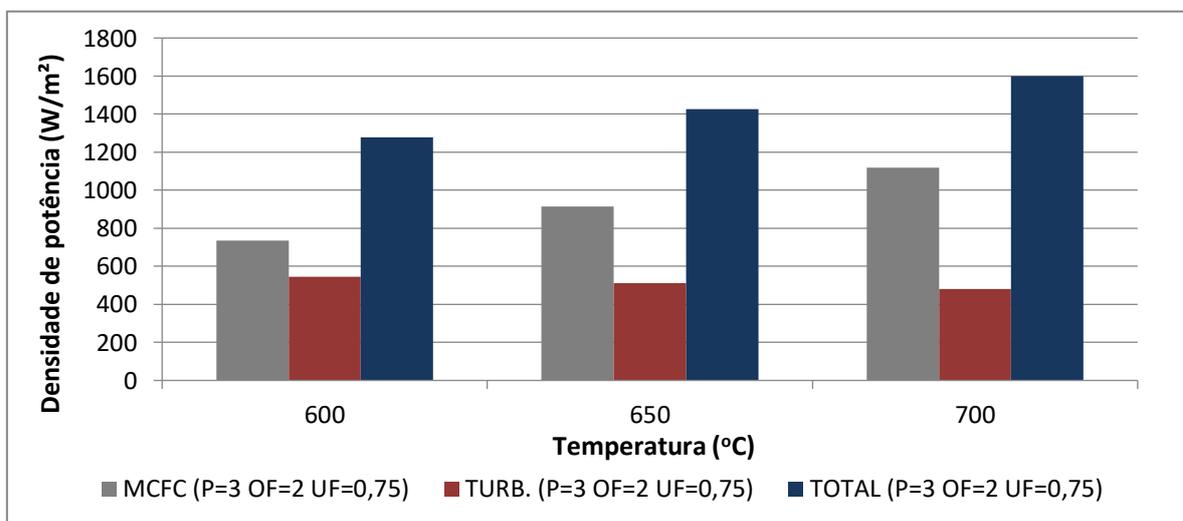


Figura 31 - Influência da temperatura de operação da célula na densidade de potência para uma pressão de operação de 3 atm, razão vapor/carbono de 2,0 e utilização do combustível de 0,75.
Fonte: Pesquisa direta, 2019

O aumento na temperatura de operação da célula resultou em diminuição da potência de saída da turbina, contudo, essa diminuição foi superada pelo aumento da potência de saída da célula. A variação da utilização de 0,50 para 0,75, mantendo-se a temperatura de 650°C, pressão de 3 atm e relação vapor/carbono de 2,0, resultou em um aumento de 44% na potência gerada pela célula a combustível de 635 kW para 915 kW enquanto ocorreu uma redução de 16% na potência gerada pela turbina de 608 kW para 512 kW. A associação destes fatores ocasionou um aumento da eficiência líquida de 50% para 57%.

Já a variação da relação vapor-carbono de 2,0 para 3,0 resultou em um aumento na potência gerada pela célula a combustível de 915 kW para 1125 kW (23%) enquanto ocorreu uma redução na potência gerada pela turbina de 507 kW para 480 kW (5%). Conseqüentemente, observou-se um aumento na eficiência líquida de 57% para 64%, o maior observado entre os fatores pressão-temperatura-utilização-razão vapor/carbono. A diferença entre a influência da temperatura de operação da célula e da influência da razão vapor-carbono (S/C) é destacada no gráfico da Figura 32.

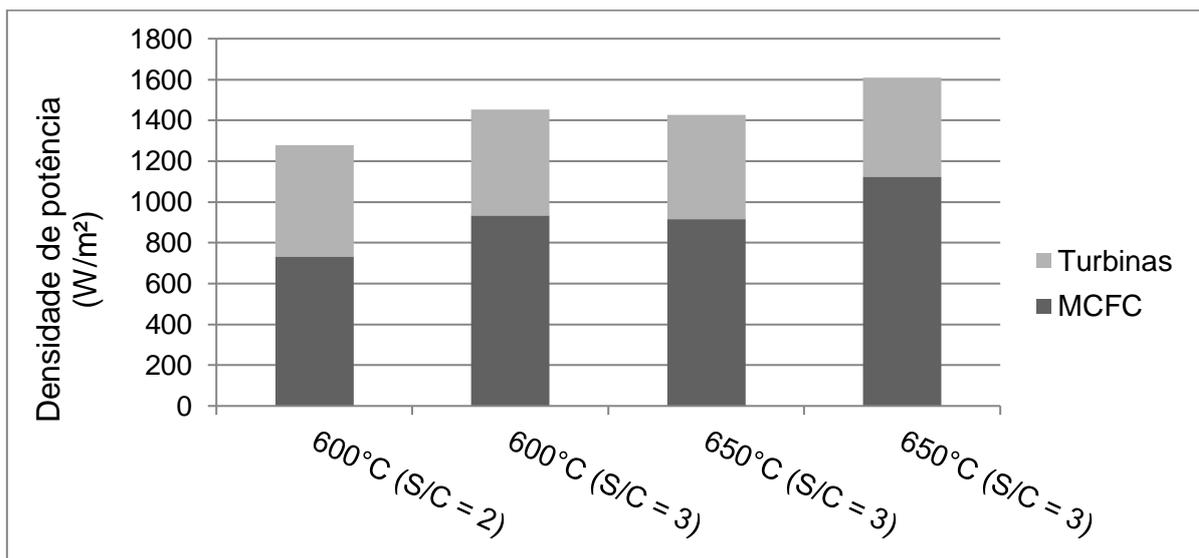


Figura 32 - Influência da temperatura de operação da célula comparada à razão vapor-carbono (S/C) na densidade de potência para uma pressão de operação de 3 atm e utilização do combustível de 0,75.

Fonte: Pesquisa direta, 2019

O resultado apresentado na Figura 32 permite inferir que o aumento na razão vapor-carbono resultou em um ganho de desempenho, ou seja, de potência de saída, maior do que o aumento da temperatura nas condições estudadas, contrapondo-se aos resultados encontrados apenas para a célula, para o qual a influência da temperatura era superior à dos demais parâmetros.

5 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Este capítulo tem por objetivo sintetizar as principais conclusões acerca dos resultados levantados e discutidos ao longo deste trabalho sobre a análise técnica do desempenho de um ciclo híbrido composto por célula a combustível de carbonato fundido e turbina a gás, apresentando possíveis objetos futuros de estudo com base nessas conclusões.

5.1 Conclusão

Foi possível concluir, em relação ao modelamento da célula a combustível, que a constante de equilíbrio tem comportamento inversamente proporcional a temperatura, sendo afetada de forma significativa pelo aumento da temperatura, mas não pela variação de pressão. Já para a resistência no anodo foi observada variação significativa com relação a pressão de operação e relação vapor/carbono, o que demonstra uma relação direta no potencial do dispositivo, considerando que a resistência do anodo representa uma perda irreversível e reduz o potencial elétrico gerado na célula. A tensão também sofre interferência direta pela alteração de pressão de operação (devido as resistências) pelo aumento da solubilidade dos gases e aumento do transporte de massa dado o aumento das pressões parciais dos gases. Ainda, os resultados indicaram a influência da temperatura de operação da célula na resistência dos eletrodos, sendo o maior impacto na variação de 450°C a 550°C. Já o potencial reversível da célula, obtido para a densidade de corrente de 0 A/m², apresentou uma redução conforme o aumento da temperatura de funcionamento da mesma.

Os resultados de potência da célula indicaram que conforme a temperatura aumenta, maior será a potência de saída da célula a combustível, verificando-se um comportamento parabólico (potência *versus* densidade de corrente). Observou-se um acréscimo de 574% para uma variação de 40% na temperatura e 400% na densidade de corrente. Com relação a análise da influência da pressão sobre a potência, observou-se que o aumento da pressão também resulta em aumentos expressivos de densidade de potência de entrega da célula em relação à densidade de corrente, seguida da taxa de utilização do combustível no anodo e da relação vapor/combustível para a reforma interna. A variação na taxa de utilização resultou em aumentos de 19% para razão vapor/carbono de 2 e 15% para razão vapor/carbono de 3. O aumento da pressão de 1 atm para 2 atm resultou em um aumento de até 40%.

Com relação ao ciclo híbrido célula – turbina a gás, mantendo-se a mesma vazão mássica para todos os sistemas, os resultados mostraram que:

- O aumento de pressão de operação do ciclo híbrido de 3 atm para 6 atm (100%), resultou em um decréscimo de 22% na potência gerada pela célula a combustível e um aumento de 62% na potência gerada pela turbina, o que ocasionou um incremento na eficiência líquida de 4%.
- O aumento de temperatura de 650°C para 700°C (7,7%) resultou em um aumento de 14% na potência gerada pela célula a combustível e uma redução de 1% na potência gerada pela turbina, o que perfaz um incremento na eficiência de 5%.
- A variação da utilização de 0,50 para 0,75, resultou em um aumento de 44% na potência gerada pela célula a combustível enquanto ocorreu uma redução de 17% na potência gerada pela turbina, o que resultou em um incremento da eficiência líquida de 7%.
- A variação da relação vapor-carbono de 2 para 3 resultou em um aumento na potência gerada pela célula a combustível de 23% enquanto ocorreu uma redução na potência gerada pela turbina de 5%, o que resultou em um incremento na eficiência líquida de 7%.

Em vista do exposto, conclui-se que os fatores de maior influência no ciclo híbrido são, em ordem decrescente de significância: relação vapor-carbono > utilização no anodo > temperatura > pressão.

O presente estudo, ainda que considerando variação de parâmetros de operação que influenciassessem não somente a célula a combustível, mas também a turbina, não permitiu uma análise mais criteriosa acerca dos efeitos dessas variáveis na eficiência da turbina, a qual foi mantida constante.

5.2 Recomendações para trabalhos futuros

Sendo assim, recomenda-se para trabalhos futuros a associação dos parâmetros de entrada das turbinas para estimativa mais precisa de seu comportamento na geração de energia, considerando que a eficiência isoentrópica das turbinas está relacionada a diversos parâmetros construtivos e de operação, como temperatura e pressão.

Sugere-se, ainda, análise da deposição de carbono, pela reação de Boudouard, para os diferentes parâmetros de entrada da célula a combustível, em especial, para pressões maiores

que a pressão atmosférica, para avaliação destes sobre a reforma do metano para formação de H_2 e sua influência sobre a eficiência e vida útil da MCFC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAKER, D.; KUMAR, V.; DAY, G. S. Pesquisa de Marketing. São Paulo: Atlas, 2004.
- AMARAL, Danilo. História da Mecânica - O motor a vapor. UFPB, 2010. Disponível em: <http://www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario/Ema078/historia%20do%20motor%20a%20vapor.pdf>. Acesso em: fevereiro, 2019.
- ANDRADE, T.N. DE; LORENZI, B.R.; Política energética e agentes científicos: o caso das pesquisas em células a combustível no Brasil. Revista Sociedade e Estado – Set./Dez. 2015.
- ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. Matriz de Energia Elétrica do Brasil. 2019. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm>>. Acesso em: janeiro, 2019.
- ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. Capacidade de geração em 2014 chega a 133,9 mil megawatts. 2015 Disponível em: <https://www.aneel.gov.br/home?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&_101_struts_action=%2Fasset_publisher%2Fview_content&_101_returnToFullPageURL=%2F&_101_assetEntryId=14503978&_101_type=content&_101_groupId=656877&_101_urlTitle=capacidade-de-geracao-em-2014-chega-a-133-9-mil-megawatts&inheritRedirect=true>. Acesso em: janeiro, 2019.
- APPLEBY, A. J.; FOULKES, F. R.; Fuel Cell Handbook; Ed. Van Nostrand Reinhold; Nova Iorque, EUA, 1989.
- BALAT, M. Usage of energy sources and environmental problems. Energy Exploration & Exploitation, v. 23, n. 2, 2005.
- BALESTIERI, J.A.P.; NOGUEIRA, L. A. H.; NEBRA, S. A.; DE OLIVEIRA JÚNIOR, S.; GALLO, W. L. R.. Metodologias para Análise de Sistemas Energéticos. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, São Paulo, Novembro, 1999.
- BENTLEY, J. R. The Æolipile - A Replica of the World's First Rotating Steam Engine. 2007. Disponível em: <<http://modelengines.info/aeolipile/>>. Acesso em: fevereiro, 2019.
- BOCRKRIS, J. O. M. Fuel Cell: Their Eletrochemistry. McGraw-Hill; Nova Iorque, 1969.

- BRESSER PEREIRA, L. C. O conceito histórico de desenvolvimento econômico. São Paulo: EESP/FGV, Texto para discussão n.157, 2006.
- BROUWER, J. Gas Turbine Handbook. 2004. Disponível em: <<https://netl.doe.gov/sites/default/files/gas-turbine-handbook/1-4.pdf>>. Acesso em: outubro, 2018.
- CAMARGO, João Carlos. O etanol como fonte de hidrogênio para células a combustível na geração distribuída de energia elétrica. 2006. 145f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/263906>>. Acesso em: dezembro de 2019.
- CASTRO, C. M. Estrutura e apresentação de publicações científicas. São Paulo: McGraw-Hill, 1976.
- ÇENGEL, Y. A., BOLES, M. A. Thermodynamics an Engineering Approach. 7a Ed., McGraw Hill. 2013.
- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). Hidrogênio energético no Brasil. Subsídios para políticas de competitividade: 2010-2025, 2010.
- CHAN, S.H; LOW, C.F.; DING, O.L. Energy and exergy analysis of simple solid-oxide fuel-cell power systems. Journal of Power Systems. 2002.
- DEPARTMENT OF ENERGY – US DOE. Annual Energy Outlook 2019.
- DEPARTMENT OF ENERGY – US DOE. Energy Sources. Disponível em: <<https://www.energy.gov/science-innovation/energy-sources>>. Acesso em: fevereiro, 2019.
- DEPARTMENT OF ENERGY – US DOE. Fuel cell handbook. 7ª ed. Novembro, 2004. Disponível em: <<https://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/.../fuel%20cells/FCHandbook7.pdf>>. Acesso: 01/04/2017.
- DALTRO, A. B. V. Simulação do procedimento de partida de uma turbina a gás operando em ciclo simples. Projeto de graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.

- DINCER, I. Energy and Environmental Impacts: Present and Future Perspectives. *Energy Sources*, v. 20, p. 427-453, 1998.
- DINCER, I; ROSEN, M. A. Energy, environment and sustainable development. *Applied Energy*, v. 64, p. 427-440, 1999.
- EIA. Energy Information Administration. Fuel cell power plants are used in diverse ways across the United States. Abril, 2018. Disponível em: <<https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=35872>>. Acesso em: fevereiro, 2019.
- EIA. Energy Information Administration. Electricity Statistics. 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/statistics/electricity/>>. Acesso em: fevereiro, 2019.
- ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA. Aeolipile. 2007. Encyclopædia Britannica Online. Disponível em: <<https://www.britannica.com/technology/aeolipile>>. Acesso em março, 2019.
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética. Hybrid Power Plants. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-232/topico-393/Report%20Hybrid%20power%20plants.pdf>>. Acesso em: fevereiro, 2019.
- EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional. Brasília: Empresa de Pesquisa Energética, 2013.
- EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Anuário estatístico de energia elétrica 2017. Rio de Janeiro.
- EURELETRIC. Disponível em: <https://wecanfigurethisout.org/ENERGY/Web_notes/Bigger%20Picture/Where%20do%20we%20go%20-%20Supporting%20-%20Files/Efficiency%20in%20Electricity%20Generation%20-%20EURELECTRIC.pdf>. Acesso em fevereiro, 2019.
- EUROPEAN COMMISSION. Hydrogen Energy and Fuel Cells: A Vision of Our Future . High Level Group Hydrogen Fuel Cell Technology, 2003. pp. 1–35.
- FARIAS, L. M.; SELLITTO, M. A. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. Rio Grande do Sul, 2011. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/4874/d26077245cbb8a29fbfaa8ca90c5d7301f62.pdf>>. Acesso em: janeiro, 2019.

- FARIAS; SELLITO, 2013 apud PIERRE, Tatiana Dillenburg Saint'. Arquimedes.
- FONSECA, J. J. S. Metodologia da pesquisa científica. Fortaleza: UEC, 2002.
- FUELCELLTODAY. The fuel cell industry review. 2013. Disponível em: <<http://www.fuelcelltoday.com/>>. Acesso: 10/05/2018.
- FUEL CELL SEMINARS, 1993, Orlando, Florida, USA, 1996. Programs and Abstracts. Courtesy Associates Inc.; Washington DC, EUA, 1996.
- GE – GENERAL ELECTRIC. Home Page. Disponível em: < <https://www.ge.com/>>. Acesso: maio de 2019.
- GIAMPAOLO, A. Gas turbine handbook: principles and practices. 2006.
- GIL, A. C. Como elaborar projetos de pesquisa. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002
- GIL, A. C. Métodos e técnicas de pesquisa social. São Paulo: Atlas, 1999.
- GIL, A. C. Como elaborar projetos de pesquisa. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2007.
- GRAND VIEW RESEARCH, INC. Global Fuel Cell Market By Product (PEMFC, DMFC, PAFC, SOFC, MCFC, AFC) to Reach 664.5 MW by 2020: Grand View Research, Inc. PRWeb, San Francisco, California. 2014. Disponível em: <<http://www.prweb.com/releases/fuel-cell/grandviewresearch/prweb11801311.htm>>. Acesso: 07/07/2018.
- GRESSLER, L. A. Introdução à Pesquisa: Projetos e Relatórios. São Paulo: Loyola, 2004.
- HASSANZADEH, H.; MANSOURI, S.H. Efficiency of ideal fuel cell and Carnot cycle from a fundamental perspective. J Power Energy 2005.
- HIRSCHENHOFER, J. H.; STAUFFER, D. B.; ENGLEMAN ,R. R.; KLETT, M. G., Fuel Cell Handbook, 4^a ed., Parsons Corporation, 1998.
- HOOGERS, G.. Fuel cell technology. Boca Raton, Flórida.: CRC Press, 2003.
- KAEHLER, J. W. M.. Comentários relativos a proposta da ANEEL para modificação do manual para elaboração do regulamento anual de combate ao desperdício de energia elétrica das concessionárias. ANEEL, 2000.
- LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. A. Metodologia científica. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2001.
- LARMINIE, J.; DICKS, A.. Fuel Cells Explained, 2^a Ed., John Wiley and. Sons, 2003.

- LEAL, E. M. Caracterização de sistemas de cogeração empregando células de combustível. 242f. Tese de Doutorado - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Faculdade de Engenharia (Campus de Guaratinguetá). Guaratinguetá. 2003.
- LEAL, E. M. Análise Técnico-econômica de Sistemas de Co-geração utilizando Células de Combustível: estudo de casos. 191 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Faculdade de Engenharia (Campus de Guaratinguetá). Guaratinguetá. 2000.
- LEAL, E. M.; SILVEIRA, J. L. Análise Energética, Exergética e Econômica de um Sistema de Cogeração empregando Célula de Combustível. 1999.
- MATOS, M. Investimentos financeiros em projetos de célula a combustível e hidrogênio no Brasil. Campinas: Editora Unicamp, 2009.
- MARTINELLI JUNIOR, L. C. Máquinas Térmicas II. 2002. Panambi. 135p.
- MCLARTY, D.; BROUWER, J.; Samuelsen, S. Fuel cell gas turbine hybrid system design part II: dynamics and control. J Power Sources, v. 254. 2014.
- MAGALHÃES, M. V.; Estudo utilizado da energia eólica com fonte geradora de energia no Brasil. UFSC, 2009.
- MAURITZ, K. A., MOORE, R. B.; MOORE (2004). "State of understanding of Nafion". Chemical Reviews. 104: 4535–4585.
- MAZIERO, V. F.. Desenvolvimento e teste de um programa computacional para simulação de plantas térmicas e de potência. Universidade Estadual de São Paulo. 2012. Disponível em: < <https://repositorio.unesp.br/>>. Acesso: 05/07/2017.
- MCTI - MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA E INOVAÇÃO. Estimativas Anuais de Emissões de Gases de Efeito Estufa no Brasil - 2012. Brasília, 2013.
- MENESES, E. L. O uso de turbinas gás para geração de energia elétrica em plataformas. 2011. 37p. Dissertação (Graduação Tecnologia da Construção Naval), Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2011.
- MÖLLER, B.F.; TORISSON T.; ASSADI M.; SUNDKVIST S.G.; SJODIN M.; KLANG A. AZEP gas turbine combined cycle powerplants—thermo-economic analysis. 18th international conference on efficiency, cost, optimization, simulation and environmental impact of energy systems. Trondheim; 2005.

- NREL. Annual Technology Baseline 2018. National Renewable Energy Laboratory. 2018. Disponível em: < http://www.nrel.gov/analysis/data_tech_baseline.html >. Acesso em março, 2019.
- OBSERVATÓRIO DO CLIMA. Relatório Emissões por Setor 2019: documento de análise. SEEG (Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa) do Observatório do Clima. Disponível em: <<http://plataforma.seeg.eco.br/sectors/energia>>. Acesso em março, 2019.
- OLIVEIRA, M. Coletivo a hidrogênio. Revista Fapesp, n. 160, jun. 2009.
- PINHO, J. T., BARBOSA, C. F., PEREIRA, E. J., SOUZA, H. M., BLASQUES, L. C., GALHARDO, M. A., & MACÊDO, W. N. Sistemas híbridos - Soluções energéticas para a Amazônia. Brasília, 2008
- RIZZONI, G.; GUZZELLA, L.; BAUMANN, B. M. Unified modeling of hybrid electric vehicle drivetrains. TransMechatron. 1999.
- ROZENBLAT, L. WHY TO USE RENEWABLE ENERGY? Renewable-energysources home page. 2019. Disponível em: < www.renewable-energysources.com/> Acesso: 01/12/2019.
- RYCROFT, M. Co-generation: Hybrid fuel-cell gas turbine systems. EE Publishers. 2017. Disponível em: < <https://www.ee.co.za/article/co-generation-hybrid-fuel-cell-gas-turbine-systems.html>>. Acesso em dezembro, 2019.
- SALGADO JR., A.P.; PIMENTEL, L.A.S.; OLIVEIRA, M.M.B.; NOVI, J.C. O impacto nas variações das matrizes energéticas e uso da terra: estudo sobre a eficiência ambiental do G20. Rev. Eletrônica Adm., 86. 2017. p306-332.
- SANTOS, F. M. S. M. dos. Células de Combustível: Uma Tecnologia para a Geração Distribuída. Dissertação de Mestrado - Universidade de Coimbra. Portugal, 2003. Disponível em: < <http://repositorio.ipv.pt/bitstream/10400.19/589/1/Células%20de%20combustível.pdf>> Acesso: 01/05/2019
- SCIENCE SOURCE. Hero's Engine, First Recorded Steam Engine. 2019. Disponível em: < <https://www.sciencesource.com/archive/Hero-s-Engine--First-Recorded-Steam-Engine-SS2603787.html#/SearchResult&ITEMID=SS2603787>> Acesso: 01/04/2019

- SEEG – SISTEMA DE ESTIMATIVA DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA. 2019. Observatório do Clima. Disponível em: < <http://seeg.eco.br/>> Acesso em: 01/05/2019.
- SELMAN, J. R. Research, Development and Demonstration of Molten Carbonate Fuel Cell Systems. In: Blomen, L. J. M. J. and Mugerwa, M. N. (Eds.) Fuel Cell Systems. 1 ed., New York: Plenum Press, Cap.9, p.345-463.
- SILVEIRA, J. L.; LEAL, E. M.; RAGONHA JUNIOR, L. F. ; GOMES, L. A. Análise Termodinâmica de Sistemas de Cogeração empregando Células de Combustível do tipo Carbonato Fundido. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica. Guaratinguetá, 1999.
- SINGHAL, S. C.; KENDALL, K.. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, 1st ed., Elsevier: New York, 2004.
- SORDI, A., SILVA, E. P., LOPES, D. G., SOUZA, S. N. M. Análise termodinâmica de um ciclo de potência com célula a combustível SOFC e turbina a vapor. Acta Scientiarum Technology, v. 28, p. 65-71, 2006.
- SUNDMACHER, K.; KIENLE, A.; PESCH, H. J.; BERNDT, J. F.; HAUPPMANN, G. Molten Carbonate Fuel Cells Modeling, Analysis, Simulation and Control. Wiley. 2007.
- VARGAS, R. A; CHIBA, R.; FRANCO E. G.; SEO, E. S. M. Uma Visão da Tecnologia de Células a combustível. IPEN [S.I.], 2006. Disponível em:< <https://www.ipen.br/biblioteca/2006/eventos/15436.pdf> >. Acesso: 10/05/2017.
- VERGARA, S. C. Métodos de pesquisa em administração. São Paulo: Atlas, 2005.
- VITAL, M. H. F. Aquecimento global: acordos internacionais, emissões de CO₂ e o surgimento dos mercados de carbono no mundo. BNDES Set., Rio de Janeiro, v. 24, n. 48, p.
- WALTER, Osvaldo Luiz. História de eletricidade. Mogi Mirim, 2010. Disponível em:< <http://www.univasf.edu.br/~edmar.nascimento/iee/1HistoriaEletricidade.pdf>>. Acesso em fevereiro, 2019.
- WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. In: Química Nova, vol. 23, nº4, São Paulo, Julho. 2000.

ZHANG, X.; WANG, Y.; GUO, J.; SHIH, T.-M.; CHEN; J. A unified model of high-temperature fuel-cell heat engine hybrid systems and analyses of its optimum performances. *Int J Hydrogen Energy*, pp. 1811-1825, 2014.

ZHAO, Y.; CHEN; J. Modeling and optimization of a typical fuel cell–heat engine hybrid system and its parametric design criteria. *J Power Sources*, 186 (2009), pp. 96-103.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA



DECLARAÇÃO

Certifico que a aluna **Bárbara Emmanuelle Sanches Silva**, autora do trabalho de conclusão de curso intitulado “**Análise técnica de um sistema híbrido composto de célula a combustível de carbonato fundido e turbina a gás**” efetuou as correções sugeridas pela banca examinadora e que estou de acordo com a versão final do trabalho.

Ouro Preto, 10 de dezembro de 2019.

Prof. Dra. Elisângela Martins Leal

Orientadora