

Modelagem de uma célula a combustível a óxido sólido no *software* Aspen Plus[®]

Guaitolini, S. V. M.^{1*}; Fardin, J. F.²; Encarnação, L. F.³

1, 2, 3 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

* e-mail: stefani.melo@ufes.br, jussara.fardin@ufes.br, lucas@ele.ufes.br

Resumo

Nas últimas décadas, o interesse nas células a combustível a óxido sólido vem aumentando e o seu uso tornando-se cada vez mais frequente para a geração de energia elétrica estacionária. Ao mesmo tempo, os *softwares* atualmente existentes usados para analisar o comportamento destas células não apresentam uma plataforma de simulação completa para tal estudo. Com uma modelagem computacional que permita uma análise de desempenho sob várias condições de operação, é possível encontrar o ponto ótimo de funcionamento da célula. Este trabalho pretende preencher esta lacuna ao apresentar uma modelagem completa de uma célula a combustível a óxido sólido desenvolvida para o *software* Aspen Plus. O resultado desta modelagem permitiu a obtenção dos valores de recirculação anódica e fluxo de oxigênio para o anodo, 5% e 27% respectivamente, que alcançaram uma potência de 180kW entregue pela célula sem a necessidade de aumentar o fluxo de combustível. Pôde-se concluir que a modelagem da SOFC é possível encontrar o ponto ótimo de operação, sem a necessidade de realizar testes na célula e evitando assim seu desgaste.

Abstract

In the last decades, the interest in solid oxide fuel cells has been increasing and its use is becoming more frequent for the generation of stationary electric power. At the same time, the existing software used to analyze the behavior of these cells does not present a complete simulation platform for such a study. With a computational modeling that allows a performance analysis under various operating conditions, it is possible to find the optimal point of operation of the cell. This work intends to fill this gap by presenting a complete modeling of a solid oxide fuel cell developed for Aspen Plus software. The result of this modeling allowed to obtain the values of anodic recirculation and oxygen flow for the anode, 5% and 27% respectively, which reached a power of 180kW delivered by the cell without the need to increase the fuel flow. It can be concluded that SOFC modeling it is possible to find the optimal point of operation, without the need to perform tests on the cell and thus avoid its wear.

Keywords (Palavras chaves): SOFC (célula a combustível a óxido sólido), modeling (modelagem), Aspen Plus.

1. Introdução

Células a combustível são dispositivos que convertem a energia química dos combustíveis diretamente em energia elétrica. Um tipo de célula a combustível é a célula a combustível a óxido sólido (SOFC) que, diferente da maioria das outras células a combustível, pode ser alimentada por gás natural [1]. O estudo deste tipo de célula é termodinâmico e elétrico, porque é necessário realizar o balanço de energia e o balanço de massa para então realizar o estudo de geração de energia elétrica. Além disso, é necessário o estudo da conversão dos componentes do gás natural, tais como metano, etano, propano e butano em hidrogênio, sendo

este o combustível necessário para a geração de energia elétrica [2].

A SOFC possui o eletrólito constituído por material cerâmico com temperatura de funcionamento entre 600°C e 1000°C. Esta alta temperatura permite que seja realizada internamente a reforma do gás natural, que é uma rápida eletrocatalise sem a necessidade de metal nobre para compor o catalisador. Além disso, a alta temperatura de seus produtos permite a cogeração de energia elétrica. Este tipo de célula pode alcançar eficiência de 70% quando operar em ciclos combinados de calor e potência [3-5].

Nas Subseções 2.1 a 2.7 serão descritos os blocos utilizados na modelagem e seus comportamentos.

Neste trabalho foi realizada uma modelagem de uma célula a combustível a óxido sólido tubular no *software* Aspen Plus, cuja reforma do gás natural ocorre em seu interior. A reforma é realizada com o vapor de água que é um dos constituintes do gás que sai do anodo. Também foi considerado na simulação a utilização dos gases de exaustão para aquecimento do ar atmosférico e gás natural na célula. O objetivo deste trabalho foi trazer uma modelagem de uma SOFC, permitindo que, em trabalhos futuros, várias simulações de operação possam ser realizadas e sendo identificado o ponto ótimo de operação para cada realidade onde a célula será implantada.

2.1 Aquecimento dos gases de entrada

Ao passar pelo HE2 a temperatura do ar atmosférico é mais alta do que a temperatura de entrada e mais baixa que a temperatura de operação da célula. Esta condição é importante para o controle de temperatura da célula, pois seus componentes não se mantêm íntegros em temperaturas superiores a 1000°C [8].

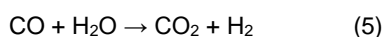
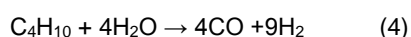
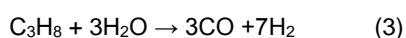
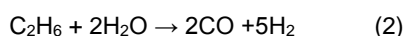
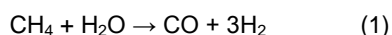
No trocador de calor (HE1), o gás natural (NG) é aquecido com os gases provenientes do HE2 e chega na próxima etapa do processo com uma temperatura mais alta do que aquela com a qual chegou no trocador de calor. Isto é importante para que não ocorram altos gradientes de temperatura quando o gás natural entrar em contato com os gases de recirculação. Isto evita que ocorra a formação de carbono sólido, o que levaria ao entupimento dos poros do reformador e do anodo [9].

Na Figura 1 está apresentado o modelo para a SOFC realizado no Aspen Plus. Como o *software* não possui um modelo para este tipo de célula, foi necessário utilizar dez blocos do *software* para simular a célula: dois tocadores de calor, um ejetor, dois *heaters*, dois reatores, um separador, um divisor de fluxo e um combustor, disponibilizadas pelo *software* para emular as partes constituintes da célula a combustível.

No bloco chamado de MIX, o gás natural é misturado aos gases de recirculação, denominado de RG, para que então possa ser reformado e fornecer à célula o gás hidrogênio necessário para seu funcionamento. Nesta etapa do processo não ocorre reação entre os gases.

2.3 Reforma dos gases

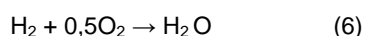
Os gases que constituem o gás natural devem ser reformados para fornecer o hidrogênio que a célula necessita para funcionar. Este processo de reforma acontece no reformador (REFORM), onde os gases, que constituem o gás natural, sofrerão a reforma, conforme descrito nas Equações 1 a 4. O monóxido de carbono produzido na reforma, também reagirá com o vapor de água, chamada reação de *shift*, que produz hidrogênio e gás carbônico, conforme Equação 5:



A temperatura de saída neste bloco é menor, pois as reações que acontecem necessitam de absorverem energia para acontecerem. Então foi inserido um bloco chamado de HR1, que tem a função de simular a diminuição da temperatura. Assim, o HR1 informa o calor Q1 utilizado na reforma. Isto serve para calcular a temperatura de saída do reformador, garantindo que Q2 seja sempre zero. Isto é necessário porque a reforma deve ser sempre adiabática.

2.4 Reações no Anodo

Os gases provenientes da reforma são H₂, H₂O, CO, CO₂ e CH₄. O metano está presente porque o modelo de reforma implementado no bloco RERFORM do *software* Aspen Plus não simula a reforma total deste gás. A reforma do resto do metano e também a reação do hidrogênio com o oxigênio irá acontecer no anodo. A principal reação que acontece no anodo é descrita pela Equação 6. É importante ressaltar os modelos usados pelo Aspen Plus não considerada as etapas iônicas das reações.



O bloco que modela o anodo no Aspen Plus é um reator chamado ANODE, com temperatura de funcionamento fixada em 910°C e fornece calor Q4.

2.5 Gases de Recirculação

Os gases de recirculação são divididos de maneira que se mantenha uma proporção entre vapor/carbono de 2 no reformador. Essa proporção evita a formação de carbono sólido, que poderia levar a célula a um mau funcionamento e/ ou sua desativação. Split é o bloco que faz a divisão entre a quantidade dos gases da exaustão que vai para recirculação e a quantidade que vai para o combustor.

2.6 Fornecimento de oxigênio

O ar atmosférico ao ser aquecido, devido à troca de calor que aconteceu no HE2, passa para outro bloco chamado de CATHODE, que possui a função de separar do ar atmosférico a quantidade de oxigênio necessária para a reação descrita na Equação 6. Nesta etapa é utilizado um recurso do Aspen Plus chamado *Calculator*, que possui a função de calcular a vazão de oxigênio necessária para que a reação descrita na Equação 6 ocorra. A Equação 7 demonstra o cálculo realizado para se determinar a quantidade necessária de oxigênio:

$$\text{OXI} = 0,5 \cdot (\text{Uf}) \cdot (\text{m}_{\text{H}_2}) \quad (7)$$

Onde: Uf é o fator de utilização do hidrogênio e m_{H₂} é a quantidade de hidrogênio produzida nas reações descritas pelas Equações 1 a 5.

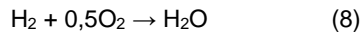
Para representar as reações do catodo foi necessário inserir o bloco HR2, que simula o calor retirado do anodo para a reação eletroquímica que acontece entre o oxigênio e os elétrons recebidos. O calor Q3 é ajustado para que a temperatura de saída do catodo seja a mesma do anodo, ou a mais próxima possível.

2.7 Queima dos gases

Todos os gases que saem do anodo e do catodo se encontram no combustor, denominado de COMB. Nele os gases de saída do anodo (H₂, H₂O, CO e CO₂), se encontram com os gases de saída do catodo (N₂, O₂, CO₂, H₂O e Ar). Os únicos gases capazes de reagirem nas condições de temperatura e pressão que existem no combustor são H₂ e CO.

O H₂ e CO reagem com o oxigênio, conforme Equação 8 e 9, sendo que os gases que constituem a exaustão da célula são os mesmos constituintes do ar atmosférico: N₂, O₂, CO₂, H₂O e Ar, porém em

concentrações diferentes. É considerado que ocorre uma combustão completa entre H_2 e O_2 , assim como entre CO e O_2 .



Quando os gases saem do combustor irão para o HE2, conforme já foi descrito anteriormente.

2.8 Cálculo da potência produzida pela célula

A célula a combustível não consegue fazer uma conversão de toda a energia disponível do combustível em potência, devido às perdas internas que levam à geração de calor.

Nesta modelagem, existem quatro tipos de calores: Q_1 , Q_2 , Q_3 e Q_4 . Q_1 é o calor retirado da célula para realização das reações de reforma e *shift*. Q_2 possui valor zero. Q_3 é o calor retirado, para que as reações ocorram adequadamente no catodo. Q_4 é um valor de calor existente no anodo, que já foi decrescido pelo resfriamento causado por Q_3 . Então, para obter a potência produzida pela célula P_{ele} , Equação 10 [10]:

$$Q_4 - Q_1 - P_{ele} = 0 \quad (10)$$

2.9 Parâmetros utilizados na simulação

A Tabela 1 apresenta os valores de entrada do *software* Aspen Plus para o modelo da SOFC.

Tabela 1: Parâmetros utilizados na simulação [9].

Dados do Gás Natural	Valores
Composição (%)	CH_4 81,3; C_2H_6 2,9; C_3H_8 0,3; C_4H_{10} 0,3; CO_2 0,9; N_2 14,3
Temperatura (°C)	200
Pressão (bar)	3
Vazão (kg/s)	0,0056
Dados do Ar Atmosférico	Valores
Composição (%)	N_2 77,3; O_2 20,7; H_2O 0,8; Ar 1,2
Temperatura (°C)	630
Pressão (bar)	1,013
Vazão (kg/s)	0,35

2.10 Resultados e validação do modelo

A Tabela 2 demonstra a comparação entre a literatura utilizada como referência e os resultados obtidos.

É importante ressaltar que no modelo da literatura, utilizado como referência para validação do modelo, apenas 14% do metano foi reformado. Já no Aspen

Plus foi reformado 20%. A consequência de utilizar um maior valor reformado é uma menor temperatura de saída dos gases em comparação ao modelo da literatura. Isto acontece porque esta reação é endotérmica, ou seja, quanto maior for a quantidade reagida, menor será a temperatura de saída dos gases.

Tabela 2: Resultados comparados aos da literatura de referência.

Dados	Literatura[11]	Resultados encontrados	Erro
Potência (kW)	110,8	110,81	0,01%
Temperatura dos gases no ponto 2 (°C)	742	744	0,27%
Temperatura dos gases no ponto 4 (°C)	611	598	2,12%
Temperatura dos gases no ponto 5 (°C)	910	910	0%
Temperatura dos gases no ponto 7 (°C)	820	820	0%
Temperatura dos gases no ponto 10 (°C)	1005	1006	0,1%
Temperatura dos gases no ponto EG (°C)	830	830	0%

A Figura 2 mostra o resultado do desempenho da SOFC em resposta a um aumento gradativo da porcentagem em massa do fluxo de recirculação. São apresentados os valores finais de potência em cada ponto monitorado durante as simulações. Foram usados para a simulação os dados de entrada informados na Tabela 1. No Aspen Plus, a porcentagem em massa dos gases é mantida constante. Ao se aumentar a recirculação, aumenta também a quantidade de hidrogênio não utilizada, o que faz com que a célula trabalhe numa temperatura menor, diminuindo a potência gerada.

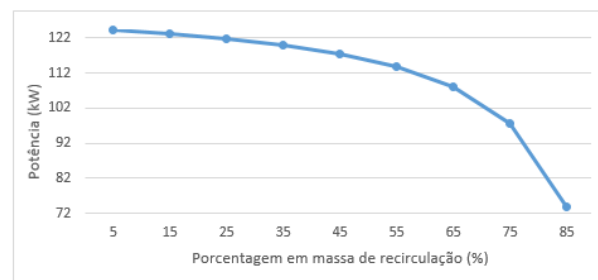


Figura 2: Porcentagem de recirculação versus potência gerada pela célula.

Na Figura 3 são apresentados os resultados do desempenho da SOFC, considerando uma variação da porcentagem de oxigênio inserida no anodo. Esta variação é obtida deixando de se calcular a quantidade necessária de O_2 , conforme Equação 7, para reagir com as moléculas de hidrogênio no anodo. Pode-se observar na Figura 3 que ocorre um aumento na potência gerada até quando 27% do oxigênio do ar atmosférico é transferido para o anodo. É importante observar que a partir de 28% ocorre uma queda na potência, porque o oxigênio estará em excesso no anodo no percentual de 5,4%. O excesso de oxigênio leva a um resfriamento da célula, pois ele se encontra a 820°C. Assim, o oxigênio passa a diminuir a temperatura do anodo e, consequentemente, diminui a potência gerada.

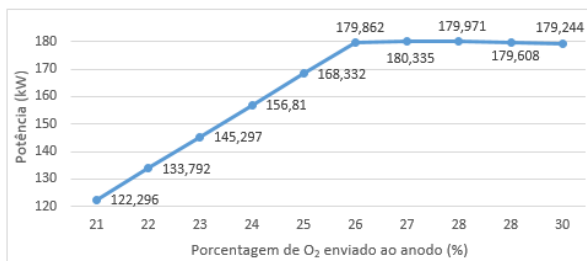


Figura 3: Porcentagem de O_2 enviado ao anodo versus potência gerada pela célula.

3. Conclusões

Foi desenvolvido e validado um modelo de simulação de uma célula a combustível a óxido sólido no *software* Aspen Plus. Isso foi possível graças aos blocos existentes. Eles possibilitaram a realização de um modelo que contemplasse todas as partes internas que constituem a SOFC, bem como os processos termodinâmicos internos.

A utilização do Aspen Plus para o presente modelo foi fundamental, porque permitiu realizar estudos termodinâmicos detalhados, tais como estudar passo-a-passo as reações internas e suas consequências nos parâmetros de saída, conforme foi mostrado nas Figuras 3 e 4. Isto tornou a modelagem desenvolvida atrativa para estudos termodinâmicos, pois pode ser encontrado o ponto ótimo de operação da célula sem a necessidade de utilizar a mesma fisicamente. Isto é importante porque testes sucessivos podem ocasionar mau funcionamento e/ou levar a célula a um colapso.

4. Agradecimento

Esta pesquisa não teria sido possível sem o apoio financeiro da CAPES.

5. Referências

- [1] M. Boaro; A. S. Aricò. *Advances in Medium and High Temperature Solid Oxide Fuel Cell*. International. Centre for Mechanical Sciences. Springer. 2017. pp. 347. ISSN 2309-3706.
- [2] C. M. A. Brett; A. M. O. Brett. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press, 1993. pp. 456.
- [3] A. B. Stambouli, E. Traversa. "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 6, 2002. pp. 433-455.
- [4] O. Yamamoto. "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects". *Electrochemical Acta*. Vol. 45, 2000. pp. 2423-2435.
- [5] S. C. Singhal. "Advances in solid oxide fuel cell technology". *Solid State Ionics*. Vol. 135, 2000. pp. 305-313.
- [6] M. Hauck, S. Herrmann, H. Spliehoff. "Simulation of reversible SOFC with Aspen Plus". *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 42, 2017. pp. 10329-10340.
- [7] Aspen Plus 10.2 **Users Guide, 2000**. Aspen Technology, Inc. Cambridge. USA. pp. 936.
- [8] S.C. Singhal, K. Kendall. **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. 1th edition. Elsevier. 2003. pp. 406.
- [9] M. Halinen. "Improving the performance of solid oxide fuel cell systems." Thesis of doctor in Technology. Alto University School of Science. 2015. pp. 151.
- [10] M. J. Moran and H. N. Shapiro. *Fundamental of Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill. 6th edition. 2010. pp. 1012.
- [11] S. Campanari. "Thermodynamic model and parametric analysis of tubular SOFC module". *Journal of Power Sources*. Vol. 92. 2001, pp. 26-34.