



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL PARA BIOMASSA

M. M. de SOUZA¹ e A. de BORTOLI¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
E-mail para contato: marcelo.maraschin@ufrgs.br

RESUMO – *A transformação de energia é um tema em constantes debates, quer se trate da eficiência e da renovabilidade da fonte de alimentação ou dos poluentes originados. Células de combustível são uma boa alternativa para a transformação de energia, pois além de serem eficientes e confiáveis, são pouco poluentes e podem utilizar vários tipos de combustíveis. Os biocombustíveis, originários da biomassa, geralmente oferecem muitos benefícios, incluindo a sustentabilidade, a redução da emissão de poluentes e o desenvolvimento da zona rural. Desta forma, propõe-se um modelo matemático que tem como base as equações da continuidade, momento, concentração das espécies, densidade de corrente elétrica e potencial da célula. Existem poucos estudos de escoamentos reativos aplicados a células de combustível, especialmente quando o combustível é derivado da biomassa. Nesta direção se concentra a contribuição deste trabalho.*

1. INTRODUÇÃO

O consumo de energia tem crescido ao longo dos anos e a geração de energia é um tema constante de debates quando se diz respeito a eficiência e a renovabilidade da geração de energia, ou quando se trata de emissão de poluentes. O processo de combustão em motores de combustão interna é ainda o principal responsável por transformar a energia (Olsson, 2007). No entanto, a consciência ambiental e os crescentes preços dos combustíveis fósseis têm motivado muitos especialistas a procurar fontes de energia renováveis. Além disso, o acesso fácil aos recursos de combustíveis fósseis são limitados e devem diminuir consideravelmente no futuro próximo.

A biomassa é uma fonte de energia limpa e renovável disponível em grande abundância e derivada de materiais orgânicos. Todos os seres capazes de realizar fotossíntese, ou derivados deles, podem ser utilizados como biomassa. Alguns exemplos são os restos de madeira, o estrume de gado, os óleos vegetais, ou o lixo urbano.

O etanol pode ser obtido a partir de muitos produtos agrícolas e de resíduos alimentares que contenham açúcar, amido ou celulose, e a partir disso pode ser fermentado e destilado. Por isso, neste trabalho propomos a ideia de utilização do etanol a partir da biomassa.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



Em alguns métodos tradicionais de geração de energia elétrica, primeiro ocorre a queima de combustível para produção de calor e, em seguida, o calor é convertido em energia mecânica e, finalmente, em eletricidade. Por outro lado, uma célula de combustível é um dispositivo eletroquímico que converte energia química diretamente em energia elétrica (Lamy et al, 2009). As células de combustíveis tem sido desenvolvidas e têm demonstrado eficiência nas seguintes aplicações: automóveis, motocicletas, carrinhos de golfe, células de energia portáteis, programa espacial, aviões, locomotivas, barcos e veículos submarinos (Barbir, 2013), dentre outros.

As células de combustível podem ser agrupadas por tipo de eletrólito, como se segue: células de combustível alcalinas (AFC), célula de combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula de combustível de carbonato fundido (MCFC), células de combustível de óxido sólido (SOFC), célula de combustível microbiana (MFC) e célula de combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC). Em particular, a PEMFC tem atingido níveis elevados de desenvolvimento principalmente na indústria automotiva, porque as células de combustível são adequadas para substituir os combustíveis fósseis e também para proporcionar diminuição das emissões de poluentes. Provavelmente, as células de combustível PEM vão ser as primeiras células comercializadas em grande escala.

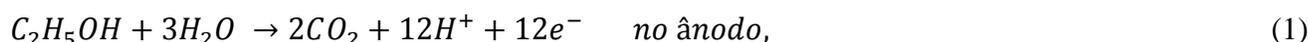
Neste trabalho, uma PEMFC é alimentada com combustível etanol. A substituição de hidrogênio por etanol tem algumas vantagens em uma célula de combustível: redução da complexidade do sistema de umidificação, uma vez que existe um refrigerante de bordo (o próprio combustível), e de tamanho e peso menor (Lamy et al, 2009). A PEMFC opera em aproximadamente 1 A/cm² com 0,7V.

Modelos matemáticos são necessários para otimizar a concepção de sistemas de células de combustível. De modo a compreender e melhorar o desempenho das PEMFC, vários modelos matemáticos têm sido propostos para estimar a sua tensão e corrente (Le et al, 2010). Portanto, este trabalho desenvolve um modelo matemático para analisar uma PEMFC de etanol proveniente da biomassa.

2. PEMFC

Na última década, um grande número de pesquisas têm sido realizadas para melhorar o desempenho das PEMFC, e esses dispositivos já têm uma significativa penetração no mercado (Lamy et al, 2002). As células de combustível PEM são atraentes devido à sua capacidade de operar a temperaturas muito baixas; por isso elas são, provavelmente, as células de combustível mais pesquisadas hoje em dia.

Uma PEMFC segue a forma mais básica de célula de combustível, isto é, no ânodo um combustível é oxidado eletroquimicamente fornecendo prótons e elétrons, enquanto, no cátodo o oxigênio é reduzido (Lamy et al, 2009). Um catalisador é usado para quebrar as moléculas do combustível no ânodo (Alvarado et al, 2012). Para o etanol, as reações eletroquímicas que ocorrem dentro da célula são:





correspondendo à equação global



Na Figura 1 é mostrado o esboço da PEMFC modelada neste trabalho. A mistura (etanol e água) é inserida no lado do ânodo que reage para formar dióxido de carbono, prótons e elétrons. Os prótons passam preferencialmente para o cátodo através da membrana e os elétrons através de um circuito externo (que irá produzir energia elétrica). No lado do cátodo, o ar reage com os prótons e elétrons formados no ânodo para produzir vapor de água (Al-Baghdali, 2005).

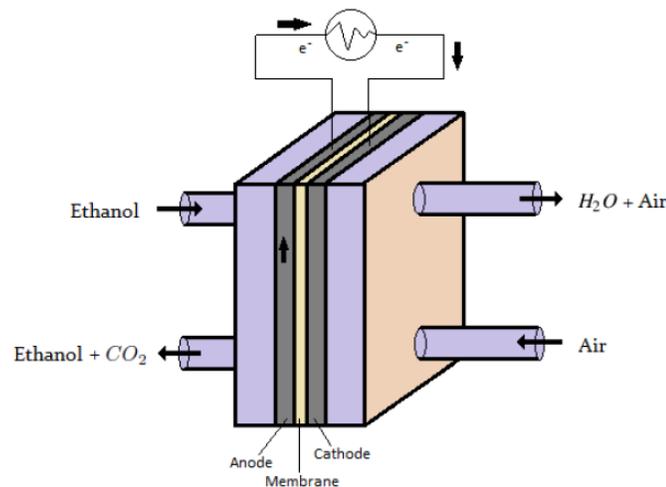


Figura 1 – Esboço de uma PEMFC.

A membrana mais comum é o Nafion, produzido pela Du Pont, que é um sólido hidratado que tem as seguintes propriedades: é mecanicamente forte, é ácido e quimicamente resistente, é muito absorvente (água) e é boa condutora de prótons (H^+). As membranas devem ter alta condutividade de prótons, baixa sensibilidade à temperatura, baixa permeabilidade ao gás e ter adequada resistência mecânica. Por conseguinte, o eletrodo necessita permanecer hidratado, para promover níveis elevados de transferência de prótons, uma vez que a água transfere os prótons através da membrana.

3. MODELO MATEMÁTICO

Modelos matemáticos para célula de combustível são necessários para analisar o comportamento do sistema na fase de concepção, por meio de simulação, em diferentes condições de corrente, pressão dos gases, temperatura, etc (Benchouia et al, 2013).

O modelo deste trabalho é para fluido incompressível e considera as equações de conservação de massa, momento, concentração das espécies, densidade de corrente elétrica e potencial da célula.

Alguns artigos serviram de base para o desenvolvimento do modelo matemático (Le et al, 2008; Collins 2008).

Seguem as equações da conservação de momento e massa,

$$u_t - \nu \Delta u + (u \cdot \nabla)u + \frac{1}{\rho} \nabla p = f \quad em (0, T] \times \Omega, \quad (4)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad em [0, T] \times \Omega, \quad (5)$$

onde $u = (u_1(x, y; t), u_2(x, y; t))$ é a velocidade bidimensional, $p(x, y; t)$ é a pressão, ν é a viscosidade cinemática, ρ é a massa específica e $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ é o domínio.

A reação química ocorre quando o combustível e o oxidante se encontram a nível molecular a temperatura acima da de ativação. O modelo prevê a fração de massa local de cada espécie, Y^α , resolvendo

$$Y_t^\alpha + \nabla(uY^\alpha) = \nabla(D_\alpha \nabla Y^\alpha) + \frac{R_\alpha}{\rho}, \quad (6)$$

onde α representa cada espécie, D_α é o coeficiente de difusão para cada espécie e R_α é a taxa de produção média de cada espécie.

O trabalho produzido pela célula de combustível é aproximado por

$$W = EQ = -\Delta G^0, \quad (7)$$

que relaciona a força eletromotriz da célula, definida como a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. A carga é $Q = nF$, onde n é o número de elétrons trocados (12 para o etanol) e F é a constante de Faraday, que é aproximadamente $F = 9,6485 \times 10^4$ Coulomb/mol. A energia é dada por $E = -\Delta G^0/nF$. A energia máxima disponível é ΔG^0 e a energia térmica total disponível é ΔH^0 . Os dados termodinâmicos, sob condições padrão para o etanol são $\Delta G^0 = -1325$ KJ/mol e $\Delta H^0 = -1366$ KJ/mol. O potencial máximo da célula na condição de equilíbrio (corrente zero) é dado por

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} = \frac{1325}{12 \times 96485} = 1,144 \text{ V}. \quad (8)$$

A eficiência teórica da célula, sob condições reversíveis, é

$$\eta = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{1325}{1366} = 0,97, \quad (9)$$

mas esse valor diminui consideravelmente na prática.

Em condições de equilíbrio, quando a corrente é igual a zero, o potencial da célula é então aproximado pela equação de Nernst

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_R}{C_O} \right) \quad (10)$$

onde C_R e C_O se referem a concentração das espécies redutoras e oxidantes em solução, respectivamente.

4. DISCRETIZAÇÃO

Neste trabalho utilizou-se o método de elementos finitos para a discretização no espaço. Este método consiste em discretizar um problema contínuo para um domínio poligonal (utilizamos triângulos) com graus de liberdade finitos (Johnson, 1987). Essa discretização é feita a partir da formulação variacional do problema. Por exemplo, para obter a formulação variacional da equação (4), seja $v \in X$, então

$$(u_t, v) - v (\nabla u, \nabla v) + (u \cdot \nabla u, v) + \frac{1}{\rho} (p, \nabla \cdot v) = (f, v), \quad (11)$$

onde (\cdot, \cdot) é o produto interno no espaço $L^2(\Omega)$ e X é um espaço de Hilbert com condição de contorno zero. Para melhor entendimento sobre a obtenção da formulação variacional veja (Brenner et al, 2007; Layton, 2008).

Seja um espaço discreto $X^h \subset X$ com funções polinomiais por partes, então a velocidade discretizada u^h é definida por

$$u^h = \sum_{i=1}^M \alpha_i(t) \phi_i(x, y), \quad (12)$$

onde M é a quantidade de graus de liberdade, $\phi(x, y)$ é uma função polinomial de grau $n=1,2,3,\dots$

Para a discretização no tempo utilizou-se o método Runge-Kutta explícito de 3 estágios (RK3). Este método é caracterizado pelo reduzido número de operações, e é empregado porque os seus coeficientes foram selecionados para obter soluções de precisão elevada (no tempo). O esquema para uma equação parcial da forma

$$\frac{\partial W}{\partial t} + R = 0, \quad (13)$$

é dado por

$$W^0 = W^n, \quad (14)$$

$$W^r = W^0 - \alpha_r \Delta t R^{r-1}, \quad (15)$$

$$W^{n+1} = W^3, \quad (16)$$

onde W é a variável de interesse, R é o termo fonte, $r = 1,2,3$ corresponde ao número de estágios, e os coeficientes α_r são dadas por $\alpha_1 = 0,5$, $\alpha_2 = 0,5$ e $\alpha_3 = 1$.

5. RESULTADOS

5.1. Exemplo com solução exata

Este exemplo tem por objetivo a validação do código computacional. Foram utilizados polinômios de grau 2 para a discretização das variáveis no espaço. Utilizou-se malha regular com incremento espacial $h = 0,1m$ num quadrado unitário. Tome o tempo final $T=1s$ e passo de tempo $\Delta t = 0,0001s$.

Considerando as equações (4) e (5), suponha que tenham como solução,

$$u_1 = \text{sen}(t) \cdot \text{sen}(\pi x) \cdot \text{sen}(\pi y) \quad (17)$$

$$u_2 = \text{sen}(t) \cdot \cos(\pi x) \cdot \cos(\pi y) \quad (18)$$

$$p = 0 \quad (19)$$

Mostra-se na Figura 2 a solução simulada e a solução exata, com erro médio menor que 0,01.

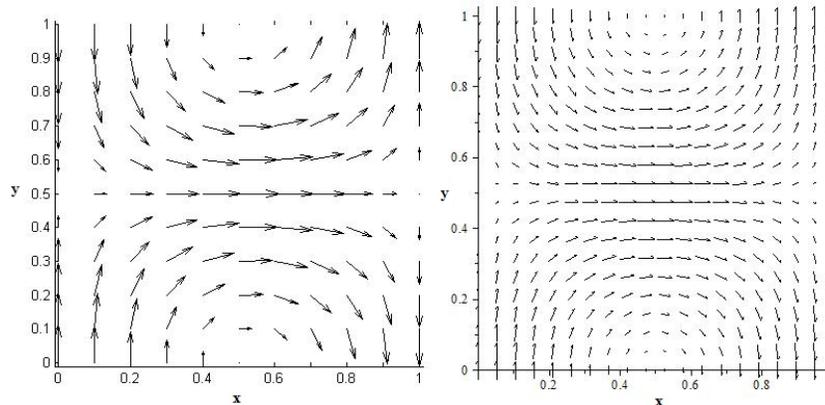


Figura 2 – Vetores velocidade da solução aproximada (esquerda) e da solução exata (direita).

5.2. Simulação na PEMFC

Considere a PEMFC mostrada na Figura 1 com o ânodo e o cátodo construído com aço e coberta por platina e estanho. Um catalisador composto por platina e estanho é eficiente para a oxidação do etanol (Lamy et al, 2002).

A mistura de etanol e água flui com taxa próxima a 2ml/min e taxa de fluxo equivalente de ar. A Figura 3 (lado esquerdo) mostra o fluxo bidimensional no interior da célula de combustível. Este desacelera na frente da membrana, uma vez que a área transversal da célula aumenta consideravelmente nesta região. Devido à baixa velocidade, o combustível tem tempo para interagir com o eléctrodo e o íon H^+ passa através da membrana de electrólito (Le et al, 2008). A Figura 3

(lado direito) mostra que a voltagem da célula de combustível decresce com o aumento da densidade de corrente. Este gráfico está de acordo com Pramanik et al (2010) e foi obtido usando a equação de Tafel simplificada.

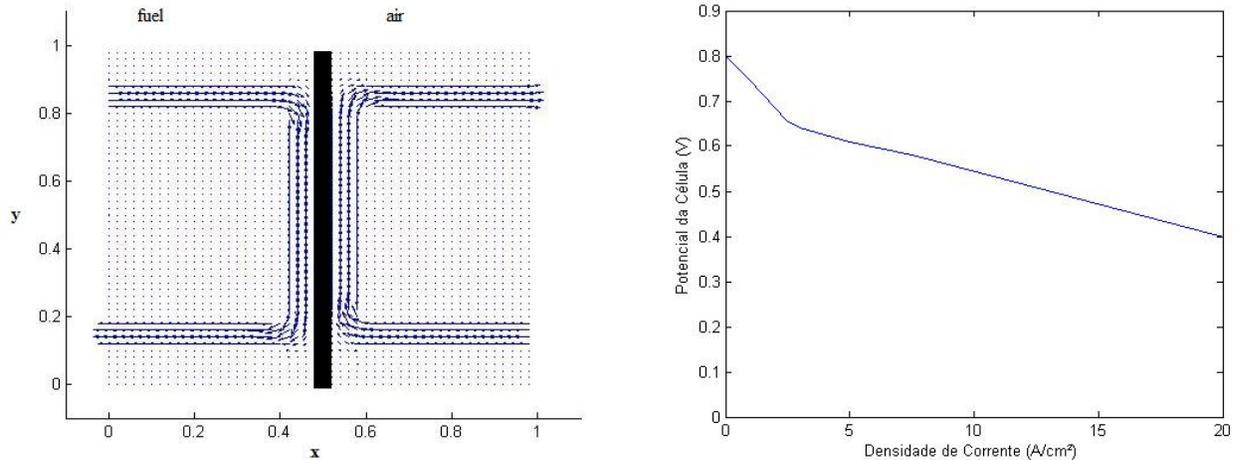


Figura 3 – Campo de velocidade (lado esquerdo) e densidade da corrente versus voltagem (lado direito) da célula de combustível.

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho tem-se desenvolvido um modelo matemático para uma célula de combustível PEM para etanol proveniente da biomassa. Para a implementação numérica e desenvolvimento desta célula foi empregado um mecanismo global para o bioetanol. O fluxo foi resolvido com base nas equações de Navier-Stokes. A discretização numérica das equações do fluxo foi desenvolvido com base no método de elementos finitos e essas equações foram integradas no tempo com base no método Runge-Kutta de 3 estágios.

Os resultados obtidos estão de acordo com a solução esperada, uma vez que o perfil de velocidade nos canais é parabólico e a velocidade diminui consideravelmente na proximidade da membrana, onde a área da cavidade aumenta consideravelmente. Como não existe um modelo geral para analisar células de combustível, este trabalho contribui para entender melhor a modelagem de células de combustível do tipo PEM. Outros resultados estão sendo obtidos com o objetivo de aperfeiçoar o modelo e contribuir com os interesses da indústria nesta tecnologia.

7. REFERÊNCIAS

AL-BAGHDADI, M. A. Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi-empirical equations, *Renewable Energy*, v. 30 (10), p. 1587-1599, 2005.



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

ALVARADO, B.; GUERRERO, A.; ROBLES, D.; LI, P. Numerical investigation of the performance of symmetric flow distributors as flow channels for PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37 (1), p. 436–448, 2012.

BARBIR, F. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Academic Press, 2013.

BENCHOUIA, N.; HADJADJ, A. E.; DERGHAL, A.; KHOCHEMANE, L.; MAHMAH, B. Modeling and validation of fuel cell PEMFC, *Revue des Energies Renouvelables*, v. 16 (2) 365-377, 2013

BRENNER, S.; SCOTT, R. *The Mathematical Theory of Finite Element Methods*. Texts in Applied Mathematics. Springer, 2007.

COLLINS, W. T. *Development and validation of a combustion model for a fuel cell off-gas burner*, Ph.D. thesis, University of Cambridge, 2008.

JOHNSON, C. *Numerical Solution of Partial Differential Equations by the Finite Element Method*. Dover Books on Mathematics Series. Dover Publications, 1987.

LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUNTANCEAU, C.; LEGER, J.M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), *Journal of Power Sources*, v. 105 (2), p. 283-296, 2002.

LAMY, C.; COUNTANCEAU, C.; LEGER, J. M. The Direct Ethanol Fuel Cell: a Challenge to Convert Bioethanol Cleanly into Electric Energy, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 1-46, 2009.

LAYTON, W. *Introduction to the Numerical Analysis of Incompressible Viscous Flows. Computational Science and Engineering Series*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2008.

LE, A. D.; ZHOU, B.; SHIU, H.R.; LEE, C.I.; CHANG, W.C. Numerical simulation and experimental validation of liquid water behaviors in a proton exchange membrane fuel cell cathode with serpentine channels, *Journal of Power Sources*, v. 195 (21), p. 7302-7315, 2010.

LE, A. D.; ZHOU, B. A general model of proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, v. 182 (1), p. 197-222, 2008.

OLSSON, L. *Biofuels*, Advances in biochemical engineering/biotechnology, Springer, 2007.

PRAMANICK, H.; BASU, S. Modeling and experimental validation of overpotentials of a direct ethanol fuel cell. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 49 (7), p. 635-642, 2010.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

