

GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULA A COMBUSTÍVEL: SISTEMA COM CÉLULA TIPO PEMFC

Alexandre Sordi

Unicamp – Faculdade de Engenharia Mecânica – Rua Lev Landau 308, caixa postal 6039, CEP 13083970.
asordi@fem.unicamp.br

Ennio Peres da Silva

Unicamp – IFGW - Rua Lev Landau 308, caixa postal 6039, CEP 13083970.
Lh2ennio@ifi.unicamp.br

Dmitri D. Lobkov

Unicamp – Faculdade de Engenharia Mecânica – Rua Lev Landau 308, caixa postal 6039, CEP 13083970.
lobkov@fem.unicamp.br

Daniel Gabriel Lopes

Unicamp – Faculdade de Engenharia Mecânica
danielg@fem.unicamp.br

Jean Robert Pereira Rodrigues

Unicamp – Faculdade de Engenharia Mecânica
jrobert@fem.unicamp.br

Resumo. Este artigo teve por objetivo apresentar o fluxograma de operação de um sistema de geração de eletricidade baseado na integração da gaseificação de biomassa e célula a combustível tipo PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). A integração entre a gaseificação e uma célula desse tipo, consiste na reforma do gás metano (CH_4) contido no gás de síntese, a conversão do monóxido de carbono (CO), e purificação do fluxo gasoso através de um sistema PSA. Uma análise preliminar foi realizada visando estimar a eficiência energética do sistema, e comparar com dois modelos de pequenas turbinas a gás. Também se analisou o desempenho para diferentes composições do gás de gaseificação, para maiores frações molares de hidrogênio e metano. A eficiência elétrica do sistema foi de 29% em relação ao poder calorífico inferior do gás de gaseificação. Quanto maior a fração molar de hidrogênio na mistura gasosa na saída do reator de shift melhor é o desempenho exergético da PSA. Na comparação com pequenas turbinas a gás a análise preliminar demonstrou uma superioridade do sistema com PEMFC.

Palavras chave: célula a combustível, gás de gaseificação, hidrogênio.

1. Introdução

A célula a combustível, FC, é uma tecnologia de geração de potência que converte um combustível, geralmente o hidrogênio, diretamente em eletricidade e calor através de reações eletroquímicas. A célula a combustível tipo PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) utiliza hidrogênio de alta pureza.

Para utilizar o hidrogênio como combustível em FCS é necessário retirá-lo das fontes onde ele se encontra. Entre as principais fontes de onde se obtém esse gás podemos citar a água, hidrocarbonetos (gás natural e etanol, por exemplo) e também a biomassa. Os respectivos processos tecnológicos envolvidos são a eletrólise e a reforma de hidrocarbonetos, entre outros.

No caso específico da biomassa o hidrogênio pode ser obtido principalmente por dois caminhos, sendo que ambos envolvem a reforma de gás metano. Um é através da degradação anaeróbica da matéria orgânica, que produz o biogás que é composto principalmente de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). O outro é a partir da gaseificação de biomassa.

A tecnologia da gaseificação consiste em converter uma biomassa, através de oxidação parcial, em um gás de síntese. Para que seja possível a integração de um sistema de gaseificação a uma PEMFC é necessário realizar a reforma de metano contido no gás de síntese, a conversão do monóxido de carbono para hidrogênio (reação de *shift*), e a remoção dos gases inertes, principalmente do nitrogênio e dióxido de carbono em um sistema de purificação.

Esse artigo visa relatar as condições necessárias para o aproveitamento de gás de síntese produzido a partir da gaseificação de biomassa em uma célula a combustível tipo PEMFC, bem como apresentar o fluxograma de operação de um protótipo para integração gaseificador e célula a combustível. Esse protótipo consistirá em um reator de reforma e reator de *shift*, um sistema de purificação tipo PSA, e a célula a combustível tipo PEMFC. O protótipo faz parte do projeto temático “Geração de energia elétrica e de gás de síntese a partir de gaseificação de biomassa”, UNICAMPNIPE-LH2 e PETROBRÁS-CENPES.

2. Tecnologia da gaseificação de biomassa

A gaseificação é um processo de conversão termoquímica de um combustível (sólido ou líquido) realizada a altas temperaturas, na faixa de 850 - 1500°C. É uma combinação dos processos térmicos: combustão, pirólise e gaseificação ocorrendo ou não simultaneamente dentro de um gaseificador (Alderucci et al. 1993) O produto principal é um gás combustível composto de CO, CO₂, H₂, CH₄, traços de hidrocarbonetos pesados, água, nitrogênio e várias outras substâncias - pequenas partículas de coque, cinza, alcatrão, ácidos e óleos, que são consideradas contaminantes (Bain, et al. 2002). A composição desse gás de síntese varia em função do tipo de biomassa e do processo de gaseificação.

Os processos de gaseificação mais simples utilizam o ar como agente gaseificante, o gás de síntese produzido é bastante diluído com o nitrogênio do ar e tem um baixo poder calorífico, de 5000 kJ/Nm³. Ao utilizar-se oxigênio puro aumenta-se o poder calorífico do gás para até 10000 kJ/Nm³ ao mesmo tempo em que se diminui a escala do gaseificador e de outros equipamentos; a desvantagem é o custo adicional de um sistema para separação do oxigênio do ar. Também há processos de gaseificação com aquecimento indireto, nestes a biomassa sofre uma pirólise a alta temperatura (900°C), e o carvão produzido é circulado para um combustor que produz a energia necessária para a pirólise. O gás produzido nestes sistemas é praticamente livre de nitrogênio (Bain, 2004).

3. Integração da gaseificação de biomassa e células a combustível

Alguns estudos teóricos foram realizados sobre a gaseificação de biomassa integrada a células a combustível, esses sistemas são denominados por *BIGFC (Biomass Integrated Gasification Fuel Cell)*. O tema foi pouco explorado, ainda há poucos dados experimentais, mas existem alguns projetos para construção de plantas piloto no mundo.

A combinação da tecnologia de FCS com os sistemas de gaseificação não é uma idéia nova, essa pode ser considerada como um esforço para elevar o nível da eficiência de conversão de sistemas baseados na gaseificação de carvão mineral. Esses sistemas são mencionados como *IGFC Integrated Gasification Fuel Cell*. Em Agosto de 2003, nos EUA, foi inaugurada uma planta-piloto IGFC para fins de demonstração. Essa planta-piloto fica no interior de uma grande planta de gaseificação de carvão, para utilizar uma pequena parte do gás de síntese em uma FC tipo MCFC modelo DFC3000 com potência de 1 MW.

Gerar eletricidade, utilizando o gás de síntese produzido do carvão mineral, em FCS é uma forma de aproveitamento mais eficiente e mais limpa desse recurso. Entretanto, o carvão é uma fonte não renovável e o seu aproveitamento para geração de eletricidade não é sustentável em longo prazo. Além de que a retirada desse recurso da crosta terrestre e o seu beneficiamento apresentam sérios problemas ambientais. A biomassa por outro lado é uma fonte renovável, e os problemas ambientais envolvidos na exploração dessa fonte para geração de eletricidade são bem menos expressivos quando comparados aos do carvão mineral.

Os primeiros esforços de pesquisa focada na integração de FCS e gaseificação de biomassa para geração de eletricidade surgiram nos anos 1970 devido principalmente a crise do petróleo. Mas tem sido recentemente que as pesquisas nessa área têm ganhado mais atenção. Entre os estudos teóricos que foram desenvolvidos cita-se, por exemplo, Lobachyov & Richter, (1998) e McIleeven-Wright et. al, (2000). Esses analisaram a eficiência teórica de células tipo PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) e MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) operando com o gás de síntese a partir da gaseificação de madeira. As eficiências elétricas estimadas para a PAFC E MCFC, considerando o poder calorífico da madeira, respectivamente foram de 16,6% e 29%.

Kivisaari et. al, (2002) investigaram a influência da reforma interna do metano, contido no gás de síntese, na eficiência elétrica de geração em FC tipo MCFC em ciclo combinado com turbina a vapor. Foi considerado um gaseificador, para madeira, de leito fluidizado com ar, o gás de síntese com uma composição de 4,5% CH₄, 14% H₂, 19% CO, 11% CO₂, 39% N₂, 10% H₂O. Para uma temperatura de gaseificação de 900°C e pressão de 500 kPa a eficiência elétrica do sistema aumenta de 36% para 43% respectivamente sem reforma interna e com reforma interna.

Sordi et. al, (2005) analisaram energeticamente sistemas de gaseificação integrados a célula tipo PEMFC e SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). No caso da PEMFC a análise foi elaborada considerando-se um sistema de processamento de gás de síntese com reator de *shift* e uma PSA (*Pressure swing adsorption*), e, portanto sem um reformador de metano contido no gás de síntese. Concluiu-se que a eficiência elétrica do sistema com PEMFC fica muito comprometida sem a reforma do metano.

3.1 Processamento do gás de síntese

3.1.1 Tecnologia de reforma

A reforma a vapor é uma tecnologia desenvolvida e utilizada industrialmente para geração de hidrogênio principalmente como insumo químico. A maior parte do hidrogênio produzido é utilizado no próprio local de produção

principalmente pelas refinarias de petróleo, pelas indústrias químicas e petroquímicas, sendo que o principal combustível fóssil para esse fim é o gás natural. Segundo os dados do DOE (2002) aproximadamente 48% do hidrogênio produzido mundialmente é através da reforma a vapor do gás natural.

A reforma é definida como a conversão catalítica e endotérmica de um combustível líquido, sólido ou gasoso disponível comercialmente para um gás combustível (H_2). A maioria dos processos utiliza hidrocarbonetos leves para a extração do hidrogênio. Os hidrocarbonetos leves são aqueles com cadeias carbônicas situadas entre o metano e a nafta com pontos de ebulição inferiores a 250 °C. Esses compostos podem reagir com a água a temperatura de 800 a 900 °C em presença de catalisadores, resultando numa mistura de gases contendo principalmente H_2 , CO, CO_2 e CH_4 (Silva, 1991).

Os três métodos mais desenvolvidos comercialmente e mais comuns de reforma são: a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma auto-térmica. Na reforma a vapor o combustível aquecido e vaporizado é injetado com vapor superaquecido num reator. É uma reação endotérmica, lenta, e requer um grande reformador. Normalmente é utilizado catalisador a base de níquel para acelerar as reações. O processo pode ser conduzido com hidrocarbonetos leves ou pesados.

Basicamente a relação estequiométrica ideal da reforma do metano pode ser escrita como (Ahmed & Krumpelt (2001), (Larminie & Dicks 2003).



A composição dos gases na saída do reformador tipicamente é uma mistura de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano que não reagiu e vapor de água. Para aplicação do gás de reforma nas FCs do tipo PEMFC e PAFC um segundo reator (reator de *shift*) deve ser utilizado para converter o CO em H_2 e CO_2 . A reação entre o monóxido de carbono e vapor de água é conhecida como reação de *shift*:



A reação de *shift* geralmente é realizada em dois reatores adiabáticos de leito fixo, conectados em série com um resfriamento intermediário. O primeiro reator opera a temperaturas entre 300 a 500°C e utiliza um catalisador a base de Fe/Cr. O segundo reator opera a temperatura mais baixa (180-300°) e utiliza um catalisador a base de Cu/Zn/Al (Giunta et al. 2005). No relatório técnico de Myers et al. (2002) a respeito da reforma a vapor e reforma autotérmica de metano, propõe-se um reator de *shift* operando a uma temperatura de 450°C na entrada e a uma temperatura de 250°C na saída.

3.1.2 Purificação de gases por meio de sistema PSA

O sistema PSA *Pressure Swing Adsorption*, é uma tecnologia de separação de gases bastante utilizada em processos industriais, bem como na separação do oxigênio do ar e para purificação de hidrogênio. A energia requerida para ativar essa separação é obtida por trabalho mecânico através da compressão do gás de síntese. O custo desse trabalho mecânico é um componente significativo do custo operacional de um sistema PSA.

A PSA pode operar na base de seletividade de equilíbrio ou seletividade cinética. No primeiro caso os componentes adsorvidos mais fortemente de uma mistura gasosa são retidos dentro da coluna, enquanto o efluente contém uma ou mais espécies fracamente propícias à adsorção. Por outro lado, em separação baseada em seletividade cinética, as espécies de difusão mais rápida são retidas pelo adsorvente e o produto a alta pressão é um componente de difusão mais lenta. Um ciclo de PSA simples envolve quatro passos, a saber: pressurização e alimentação da mistura gasosa, adsorção das espécies químicas, *blowdown*, e purga (Gomes & Yee, 2002).

4. Protótipo para integração do sistema de gaseificação e PEMFC

A Figura 1 ilustra o fluxograma de operação do sistema integrado de gaseificação de biomassa e célula a combustível PEMFC, que deverá ser construído mediante ao projeto de pesquisa. O primeiro bloco é da tecnologia de gaseificação e pré-limpeza do gás de síntese. As variáveis importantes compreendem o tipo de biomassa; o processo de gaseificação que pode utilizar ar, oxigênio, e vapor. O sistema pode trabalhar a pressão atmosférica ou pressurizado. As características de projeto e operação influenciarão na composição do gás de síntese, bem como na eficiência da gaseificação e do sistema de geração como um todo.

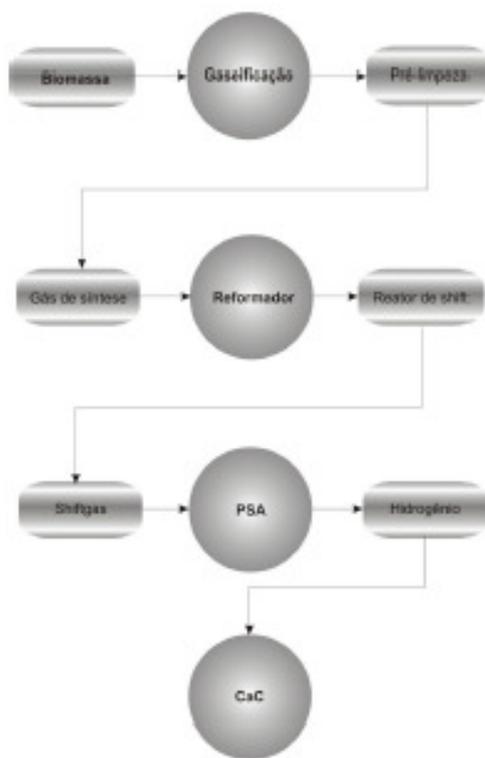


Figura 1. Fluxograma gaseificação de biomassa e célula a combustível

O bloco seguinte é a tecnologia de conversão dos gases metano, CH₄ e monóxido de carbono, CO para hidrogênio, H₂. O reator de reforma de metano opera a temperaturas entre 800 e 900°C e necessita de vapor para reagir com metano na presença de um catalisador, conforme reação da Eq. (1). O gás resultante da reação de reforma terá maior quantidade de hidrogênio e monóxido de carbono. Este é convertido para hidrogênio no reator de *shift*, o qual opera a temperaturas entre 500 e 250°C. O monóxido de carbono é convertido em hidrogênio pela reação de catalítica de *shift* conforme Eq. (2).

Ao sair do reator de *shift* o “*shiftgas*” contém uma maior quantidade de hidrogênio, juntamente com os gases inertes, principalmente CO₂ e N₂ e em menor quantidade hidrocarbonetos. Essa mistura gasosa deve ser comprimida e resfriada para passar por um sistema de purificação, uma PSA. No leito da PSA as espécies químicas, CO₂ e N₂ e CO não convertido no reator de *shift*, são adsorvidas em peneiras moleculares, as zeólitas. O gás à saída da PSA é hidrogênio com 99,999% de pureza. Do total da vazão mássica de hidrogênio que entra na PSA, aproximadamente 80% é recuperada na saída da PSA, conforme Myers et al. (2002).

O módulo final do sistema de geração é a célula a combustível tipo PEMFC. Ela opera a temperaturas entre 60 a 80°C, utilizando hidrogênio de alto grau de pureza, a sua tolerância ao monóxido de carbono é de cerca de 10 μmol/mol ou 10 ppm.

O balanço de energia em regime permanente para cada volume de controle dos equipamentos do sistema, desprezando as variações de energia cinética e potencial, é:

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{OUT} \dot{N}_{out} (\bar{h})_{out} - \sum_{IN} \dot{N}_{in} (\bar{h})_{in} \quad (3)$$

Onde:

\dot{Q}_{vc} = transferência de calor (kJ/s);

\dot{W}_{vc} = Trabalho (kJ/s);

\dot{N} = fluxo molar (kmol/s);

h = entalpia específica molar (kJ/kmol).

O cálculo do calor liberado ou absorvido por uma reação química é calculado pela Eq. (4):

$$\Delta \bar{h} = \sum_{i=1}^n y_{iP} [\bar{h}_{iP}(T_0) + \bar{h}^0_{iP}] - \sum_{j=1}^n y_{jR} [\bar{h}_{jR}(T_0) + \bar{h}^0_{jR}] \quad (4)$$

$T_0 = 298,15 \text{ K}$;
 y_{iP} = fração molar do elemento i na mistura dos produtos ($\mu\text{mol/mol}$);
 y_{jR} = fração molar do elemento j na mistura dos reagentes ($\mu\text{mol/mol}$);
 h^0_i = entalpia específica molar padrão de formação do elemento (kJ/kmol).

A temperatura adiabática de chama pode ser calculada pela Eq. (5):

$$H_R = H_P \quad (5)$$

$$H_R = \sum_{i=1}^n \dot{N}_i \bar{h}_i(T_C) + \sum_{i=1}^n \dot{N}_i \bar{h}_i(T_{AR})$$

$$H_P = \sum_{i=1}^n \dot{N}_i \bar{h}_i(T_P)$$

Onde:

H_R = entalpia da mistura ideal de gases reagentes (kW);
 H_P = entalpia da mistura ideal de gases produtos (kW);
 T_C = temperatura do combustível (K);
 T_{AR} = temperatura do ar (K);
 T_P = temperatura adiabática dos produtos da combustão (K);

A potência elétrica máxima produzida por uma célula a combustível é calculada a partir da variação da energia livre de Gibbs, pela Eq. (6):

$$\Delta \bar{g}_f = \left[\sum_{i=1}^n \bar{h}_{iP} - \sum_{j=1}^n \bar{h}_{jR} \right] - T \left[\sum_{i=1}^n \bar{s}_i - \sum_{j=1}^n \bar{s}_j \right] \quad (6)$$

Onde:

T = Temperatura absoluta (K);
 h_i = entalpia específica molar de formação da espécie i (kJ/kmol);
 s_i = Entropia específica molar da espécie i (kJ/kmol.K).

Na ausência de irreversibilidades a tensão ideal da célula a combustível operando com hidrogênio é calculada pela Eq. (7):

$$E = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{2F} \quad (7)$$

A potência elétrica útil é obtida pela dedução das irreversibilidades geradas na célula a combustível. Essas perdas compreendem a perda por ativação, por concentração, e perda ôhmica. São as sobre tensões que ocorrem no *stack* e dependem das características construtivas da célula, materiais, temperatura de operação, pressão, densidade de corrente e voltagem. Todas essas variáveis estão relacionadas com a eficiência da célula, mas de uma forma geral calculando-se a voltagem real de operação pode-se calcular o trabalho útil (LARMINIE & DICKS, 2003). A Eq. (8) pode ser utilizada para calcular o fluxo molar de hidrogênio necessário para gerar um Ampère de corrente. Para cada molécula de hidrogênio que reage em uma célula dois elétrons são liberados no anodo. Uma equivalência de elétrons ou $6,022 \times 10^{23}$ elétrons tem uma carga elétrica igual a 96.487 Coulombs (constante de Faraday). Uma corrente elétrica de 1 Ampère (A) é definida como sendo o fluxo de carga de 1 Coulomb (C) no tempo de 1 segundo (C/s) (DOE, 2002):

$$N_{H_2} = \frac{(1,0A) \left(\frac{1 \cdot C / s}{1A} \right) \left(\frac{1 \cdot eq \cdot elétrons}{96.487 \cdot C} \right) \left(\frac{0,001 \cdot kmol \cdot H_2}{2 \cdot eq \cdot elétrons} \right)}{U_f} \quad (8)$$

Onde:

U_f = fator de utilização do combustível (86%).

O trabalho elétrico por unidade de tempo W é calculado pela equação:

$$W_{FC} = I \cdot V \quad (9)$$

Onde V é a voltagem real de operação, deduzidas as irreversibilidades na célula. A eficiência elétrica do sistema com célula a combustível é definida pela Eq.(10):

$$\eta_{FC} = \frac{W_{FC}}{N(PCI_{GGAS})} \quad (10)$$

Onde:

PCI_{GGAS} = poder calorífico inferior do gás de gaseificação (kJ/kmol).

5 Variáveis de operação e estimativas de eficiência

As características de projeto e operação do sistema de gaseificação utilizado afetarão a eficiência elétrica. Se a gaseificação for realizada com ar, o gás de síntese terá uma grande porcentagem de N_2 , entre 40% até 55%, exigindo dessa forma que os outros componentes como o reformador, reator de *shift*, PSA tenham uma maior relação volume por unidade de energia contida no gás. Além disso, o poder calorífico do gás é menor ao mesmo tempo em que se consome maior energia na compressão. Já existem sistemas de gaseificação com aquecimento indireto em que a porcentagem de N_2 no gás de síntese é baixa, apenas 2%.

A pré-limpeza do gás de síntese também afetará a eficiência. O sistema de pré-limpeza geralmente adotado é o sistema a frio, no qual o gás de síntese é resfriado até a temperatura ambiente em lavadores de gases (*scrubbers*). Para células a combustível será mais interessante, do ponto de vista energético, a pré-limpeza a quente, para que a energia térmica do gás a saída do gaseificador seja aproveitada na reforma do metano. De outra forma o gás deverá ser reaquecido tornando o sistema energeticamente dispendioso.

As eficiências de conversão do reformador de metano e do reator de *shift* afetam diretamente a produção de eletricidade da célula a combustível, uma vez que quanto menor aquelas eficiências, menor será a produção de hidrogênio para a PEMFC. A eficiência de purificação da PSA afetará a eficiência elétrica da célula a combustível, uma vez que quanto maior a quantidade de gases inertes CO_2 e N_2 no fluxo gasoso de entrada na PEMFC maiores as perdas de polarização por concentração. Esta é uma ineficiência que ocorrerá na célula se o hidrogênio for diluído.

A estimativa de eficiência elétrica de um sistema de geração com PEMFC foi feita para um gás de síntese de composição 10% H_2 , 3,7% CH_4 , 12,7% CO , 16,7% CO_2 , 56,4% N_2 e 0,5% C_2H_4 . É um gás de síntese produzido a partir da gaseificação do bagaço de cana, realizada com ar. A potência térmica relativa à quantidade de bagaço de cana processada é de 2000 kW. A Tabela 1 ilustra a composição do gás e o seu poder calorífico em base mássica.

Tabela 1. Composição do gás de síntese

Espécie gasosa	Vol%	Massa%	PCI (kJ/kg)
H_2	10,0	0,73	120,050,0
N_2	56,4	57,16	0,0
CO	12,7	12,9	10,110,0
CH_4	3,7	2,14	50,052,0
CO_2	16,7	26,6	0,0
C_2H_4	0,5	0,51	47,195,0
Total	100	100	3,491,0

Para o caso de não haver a reforma de metano a eficiência do sistema ficaria bastante comprometida, uma vez que a energia química do metano estaria sendo desperdiçada na purificação do hidrogênio. A Tabela 2 ilustra os dados de desempenho energético para o sistema com reforma de metano; nesse caso a energia térmica do gás de síntese à saída do gaseificador é aproveitada para a reforma do metano.

Tabela 2 Desempenho energético do sistema gasif / PEMFC – com reforma do metano

Equipamento	Parâmetros	Valor
Compressor da PSA	Potência elétrica [kW]	-63,34
Compressor de ar da FC	Potência elétrica [kW]	-30,86
Célula de combustível	Potência elétrica [kW]	491,6
Energia do combustível	Poder calorífico inferior [kW]	1.368,0
Potência útil	[kW]	397,4
Eficiência elétrica	%	29,0

A composição do gás de gaseificação afeta o desempenho do sistema. Fez-se uma modelagem em que a composição do gás varia para 1,95% C₂H₄; 11,21% CH₄, 11,07% CO, 28,8% CO₂, 19,12% H₂ e 27,77% N₂, aumentando o poder calorífico da mistura. Essa composição gasosa é típica de gaseificadores de biomassa que utilizam vapor no processo. Uma vez que a quantidade de metano aumenta o fluxo de hidrogênio para a PEMFC também deve aumentar resultando em uma maior potência produzida. A Figura 2 mostra a variação de potência produzida pelo sistema relacionada ao aumento da fração molar de hidrogênio e metano na mistura gasosa. A legenda representa a potência produzida em kW.

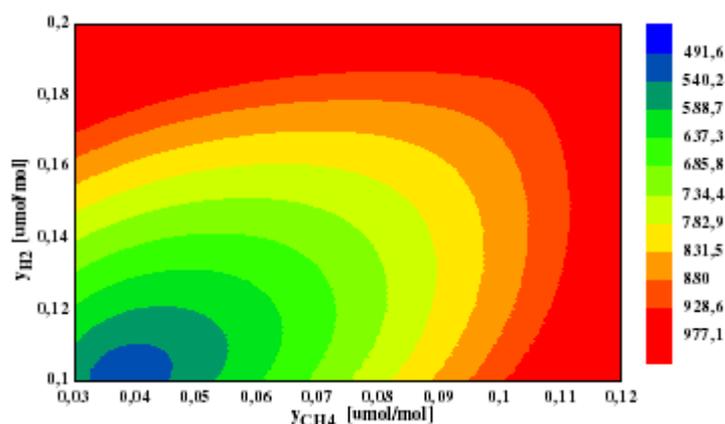


Figura 2. Potência produzida pelo sistema com o aumento das frações molares de CH₄ e H₂.

Entretanto, a eficiência em relação ao poder calorífico inferior do gás de gaseificação decresce; a Figura 3 mostra o aumento do *Heat Rate* do sistema com o aumento do PCI. A queda de eficiência é devido ao aumento da quantidade de etileno (C₂H₄) na mistura gasosa. Na modelagem do sistema de reforma considerou-se apenas o metano (CH₄) e monóxido de carbono (CO), como reagentes. Devido a que a reforma de etileno (C₂H₄) envolve outro nível de temperatura e catalizador.

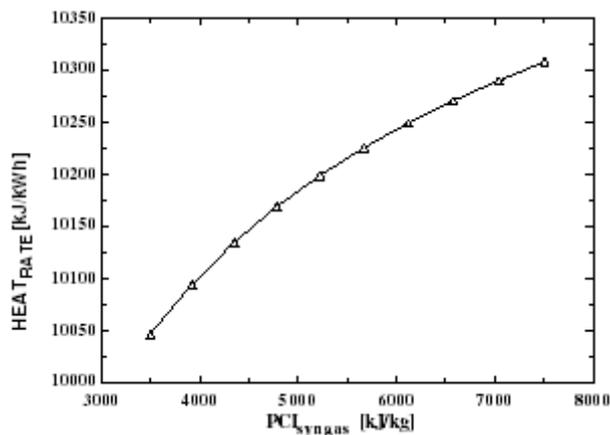


Figura 3. Heat Rate do sistema com o aumento do PCI do gás

O decréscimo de eficiência é atenuado pelo melhor desempenho do sistema PSA para aquela variação da composição gasosa. Esse comportamento é ilustrado na Figura 4 que mostra um aumento da eficiência exérgica da PSA; nesse caso a exergia insumo é o trabalho consumido pela PSA e a exergia produto é a exergia física do fluxo de hidrogênio purificado. Essa definição de eficiência energética é reportada por Kotas (1995). Na Figura 4 a eficiência exérgica da PSA está em função do aumento da fração molar de hidrogênio na mistura gasosa após o reator de *shift*.

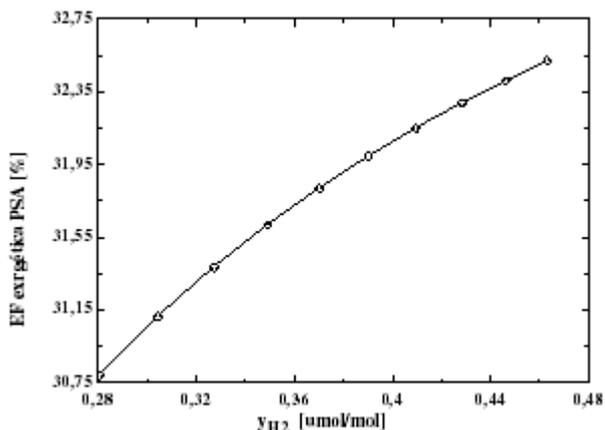


Figura 4. Eficiência exérgica da PSA em função da fração molar de H2 após o reator de *shift*.

A Figura 5 mostra como a irreversibilidade associada à PSA decresce em porcentagem em relação à irreversibilidade total do sistema, quando a fração molar de hidrogênio é máxima e a fração molar de nitrogênio é mínima na mistura gasosa. A legenda representa a irreversibilidade gerada na PSA em porcentagem.

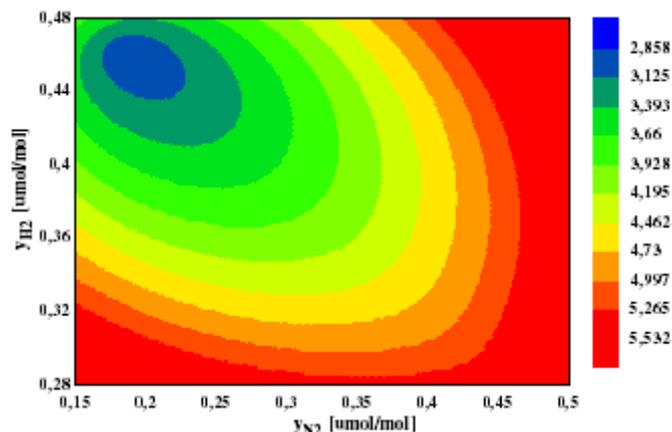


Figura 5. Irreversibilidade gerada na PSA para frações de hidrogênio e nitrogênio no gás

Dois modelos de pequenas turbinas a gás foram considerados para comparar a eficiência com o sistema PEMFC, essas turbinas são projetadas para operar com gás natural.

Segundo Brooks (2000), com gases de baixo poder calorífico a potência produzida e eficiência da turbina poderão ser iguais ou até superiores à operação com gás natural; uma vez que a vazão mássica para prover a mesma energia do gás natural deve ser até 10 vezes dependendo do poder calorífico. Entretanto a maior vazão mássica de combustível exige maior compressão do gás combustível, o que eventualmente pode exceder a relação de compressão limite de projeto do compressor. De forma a funcionar com gases de baixo poder calorífico deve haver modificações no sistema de admissão de combustível e combustão. A Tabela 3 mostra as características de desempenho dos modelos de turbinas a partir do catálogo do fabricante.

Tabela 3. Desempenho de turbinas a gás nas condições ISO, com gás natural.

Turbina	Ciclo Regenerativo		Ciclo simples	
	Potência [kW]	Eficiência [%]	Potência [kW]	Eficiência [%]
ASE8 ¹			506	21,2
ST5 ²	395	32,7	457	23,5

¹ Vericor.

² Pratt & Whitney Power Systems.

As Tabelas 4, 5 e 6 ilustram o desempenho energético dos sistemas com essas turbinas a gás. O ciclo regenerativo da turbina ST5 é o mais eficiente, embora a sua potência produzida seja a menor.

Tabela 4 Desempenho energético do sistema turbina a gás ASE 8

Equipamento	Parâmetros	Valor
Compressor do gás de síntese	Potência mecânica [kW]	-66,95
Turbina	Potência mecânica [kW]	346,0
Eficiência ciclo Brayton	%	25,3
Energia do combustível	Poder calorífico inferior [kW]	1.368,0
Potência útil	Potência elétrica [kW]	279,0
Eficiência elétrica	[%]	20,4

Tabela 5. Desempenho energético do sistema turbina a gás ST5 - ciclo simples

Equipamento	Parâmetros	Valor
Compressor do gás de síntese	Potência mecânica [kW]	-66,95
Turbina	Potência mecânica [kW]	371,4
Eficiência ciclo Brayton	%	27,1
Energia do combustível	Poder calorífico inferior [kW]	1.368,0
Potência útil	Potência elétrica [kW]	304,5
Eficiência elétrica	[%]	22,5

Tabela 6. Desempenho energético do sistema turbina a gás ST5 - ciclo regenerativo

Equipamento	Parâmetros	Valor
Compressor do gás de síntese	Potência mecânica [kW]	-47,64
Turbina	Potência mecânica [kW]	305,8
Eficiência ciclo Brayton - regenerativo	%	31,4
Energia do combustível	Poder calorífico inferior [kW]	972,3
Potência útil	Potência elétrica [kW]	258,16
Eficiência elétrica	[%]	26,5

O sistema com célula a combustível, nessa análise preliminar apresentou maior eficiência do que os sistemas com as pequenas turbinas a gás. No entanto o desempenho do sistema PEMFC é dependente de um maior número de equipamentos, como o reator de reforma, reator de *shift*, e a PSA; o que resultaria numa maior complexidade na operação de um sistema desse tipo. O aproveitamento da energia sensível contida no gás de gaseificação para a reforma de metano obrigaria a uma pré-limpeza do gás a quente, na prática dependendo da concentração de alcatrão isso poderia levar a desativação do catalisador do reator de reforma.

Essa análise não mensurou a efetividade na cinética de reação dos reatores de reforma e *shift* para a variação da composição do gás de gaseificação, mas indica maior irreversibilidade para mistura gasosa com maior quantidade de gases inertes.

A eficiência das turbinas a gás tende a melhorar com a escala das máquinas, devido ao melhor desempenho aerodinâmico do compressor e turbina, maior efetividade na refrigeração de palhetas, temperatura na câmara de combustão, relação de compressão. Além de outros melhoramentos do ciclo, como inter-resfriamento do compressor, injeção de vapor (STIG), entre outros.

Uma análise mais completa deverá ser realizada considerando as turbinas *heavy-duty* e aero-derivativas disponíveis no mercado, bem como os melhoramentos no ciclo. A análise deverá inserir as células a combustível de média e alta temperatura, a MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) e SOFC (*Solide Oxide Fuel Cell*). Uma análise exergética deverá ser feita para determinar as irreversibilidades geradas em cada sistema.

6. Conclusão

Nessa análise preliminar o aproveitamento do gás de gaseificação para produção de hidrogênio e eletricidade em uma célula tipo PEMFC apresentou uma eficiência elétrica de 29%. Para a mesma escala de potência a comparação com dois modelos de pequenas turbinas a gás o sistema com PEMFC foi mais eficiente, embora seja dependente de um número maior de equipamentos. A PSA é o ponto do sistema onde ocorre o maior consumo de energia elétrica, e tende a melhorar o desempenho exergético na medida em que a fração molar de hidrogênio aumenta e a fração molar de gases inertes diminui especialmente nitrogênio. A sua eficiência exergética melhora, ou seja, maior relação da exergia de fluxo de hidrogênio produzido por trabalho consumido na PSA.

A viabilidade da integração da gaseificação de biomassa com as células tipo PEMFC depende também dos reatores de conversão de metano e monóxido de carbono. Será necessária uma análise termodinâmica e da cinética mais detalhada dos reatores de reforma e *shift* operando com o gás de gaseificação.

As células a combustível de média e alta temperatura (MCFC e SOFC) também devem ser objetos de estudo, uma vez que esses dispositivos podem operar com o gás de gaseificação diretamente sem a restrição de contaminação pelo monóxido de carbono. Além do que a reforma de metano pode ser realizada internamente.

7. Agradecimentos

À CNPq e CAPES, pelo financiamento desse trabalho, ao Laboratório de Hidrogênio pela estrutura fornecida para realização da pesquisa, e a Faculdade de Engenharia Mecânica UNICAMP.

8. Referências bibliográficas

- Ahmed, S., Krumpelt, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. International Journal Hydrogen Energy. International Association for Hydrogen Energy. Elsevier Science Ltd. Vol. 26, p. 291-301, 2001.
- Alderucci, V. et al. Potential biomass resources of Sicily for electric-power generation. Applied Energy, v. 45, n.3, p. 219-240, 1993.
- Baind, R. L.; Overend, R. P.; Craig, K. R. In: Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira. Gaseificação para a geração de calor e eletricidade e a produção de metanol e hidrogênio. Ed da Unicamp, 2002. Capítulo 9 pg 204-216.
- Bain, Richard L. Biomass Gasification Overview. NREL National Renewable Energy Laboratory. US DOE United State Department of Energy, 2004, 48 pg.
- Brooks, F. J. GE POWER SYSTEMS. GE gas turbine performance characteristics. GER-3620J, 16 pgs, 2000.
- DOE – U.S. Department of Energy. Fuel Cell Handbook (6^a edição). EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation. Morgantown, West Virginia, EUA, pp. 352. 2002.
- Giunta, P., Amadeo, N., Laborde, M. Simulation of a low temperature water gas shift reactor using the heterogeneous model/application to a PEM fuel cell. Journal of Power Sources, xx (2005) xxxx-xxxx.
- Gomes, V. G., Yee K. W. K. Pressure adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. Separation Purification Technology, 28 (2002) 161-171.
- Kivisaari, T.; Björnbohm, P.; Sylwan, C. Studies of biomass fuelled MCFC systems. Journal of Power Sources 104 pg 115 –124. Elsevier Science Ltd 2002.
- Kotas, T. J. The exergy method of thermal plant analysis, Krieger Publishing Company, Malabar, Flórida, 1995.
- Larminie, J.; Dicks, A. Fuel Cell Systems Explained. John Wiley 7 Sons Ltd - Inglaterra, 2003, 2^a edição, 401 páginas.
- Lobachyov, K. V. & Richter, H. J. An advanced integrated biomass gasification and molten fuel cell power system. Energy Conversion vol 39, n°16, pg 1931-1943. Elsevier Science ltd. 1998.
- Mclveen-Wright, D. R.; Williams, B. C.; Mculan J. T. Wood gasification integrated with fuel cells. Energy 19, pg 223-228. Elsevier Science ltd. 2000.
- Myers, B. D, Ariff, G. D., James, B. D., Lettow, J. S., Thomas, C. E., Kuhn, R. C., Cost and Performance Comparison of Stationary Hydrogen Fueling Appliances, DOE - U.S Department of Energy The Hydrogen Program Office; Office of Power Technologies. 2002. 123 p.
- Silva, E. P. Introdução a Tecnologia e Economia do Hidrogênio. Campinas: Editora da UNICAMP, 1991, 204 p.
- Sordi, A., Silva, E. P., Lopes, D. G. Neto, A. J., Lobkov, D. D. Biomass gasification and fuel cell integration: The potential and efficiency. In: 18th International Congress of Mechanical Engineering, COBEM 2005. Ouro Preto MG.

BIOMASS GASIFICATION AND FUEL CELLS: SISTEM WITH PEM FUEL CELL

ALEXANDRE SORDI

The University of Campinas – FEM, Rua Lev Landau 381, BairRo Cidade Universitária, caixa Postal 6039, CEP 13083-970,
Campinas-SP, Brasil.
asordi@fem.unicamp.br

ENNIO PERES DA SILVA

Hydrogen Laboratory at UNICAMP, Physics Institute The University of Campinas
Lh2ennio@ifi.unicamp.br

DANIEL GABRIEL LOPES

UNICAMP – FEM
danielg@fem.unicamp.br

DMITRI D. LOBKOV

UNICAMP – FEM
lobkov@fem.unicamp.br

JEAN ROBERT PEREIRA RODRIGUES

UNICAMP – FEM
jrobert@fem.unicamp.br

Abstract

The objective of this paper is to present the operation flow diagram of an electricity generation system based on the biomass integrated gasification fuel cell of the type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). The integration between the gasification and a fuel cell of this type consists of the gas methane (CH₄) reforming contained in the synthesis gas, the conversion of the carbon monoxide (CO), and the cleaning of the gaseous flow through a PSA (Pressure Swing Adsorption) system. A preliminary analysis was carried out to estimate the efficiency of the system with and without methane gas reforming. The performance was also analyzed for different gasification gas compositions, for larger molar fractions of hydrogen and methane. The system electrical efficiency was 29% respective to the lower heating value of the gasification gas. The larger the molar fraction of hydrogen at the shift reactor exit, the better the PSA exergetic performance. Comparative analysis with small gas turbines exhibited the superiority of the PEMFC system.

Key words: Fuel cell, Integrated system, Gasification, Hydrogen.