

2 – Pilhas de combustível



2.1 – Descrição da tecnologia

As células de combustível são equipamentos estáticos que convertem a energia química contida no combustível directamente em energia eléctrica. O princípio de funcionamento de uma célula de combustível é semelhante ao de uma bateria. É composta por um ânodo e um cátodo porosos, cada um revestido num dos lados por uma camada catalisadora de platina, e separados por um electrólito.

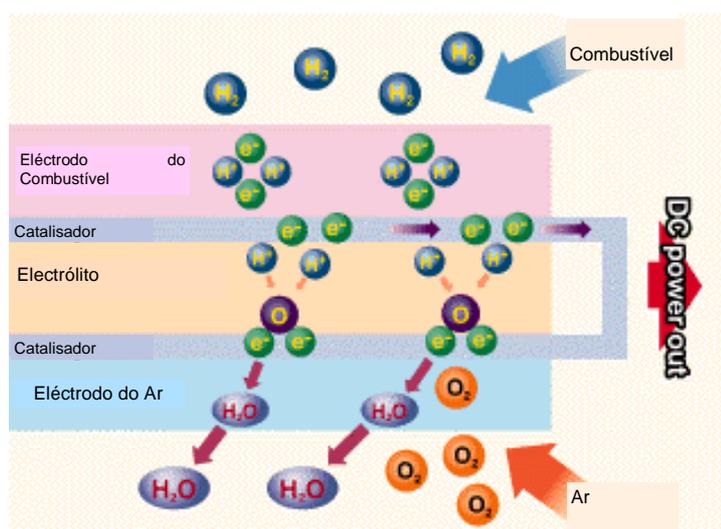


Figura 2.1 – Princípio de funcionamento de uma célula de combustível
(Fonte: Toshiba – Website)

O ânodo é alimentado pelo combustível, enquanto que o cátodo é alimentado pelo oxidante. No caso mais simples em que o combustível é hidrogénio molecular as reacções electroquímicas que ocorrem são as seguintes:

- Ânodo: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- Cátodo: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Os electrões libertados pela separação das moléculas de hidrogénio no ânodo são captados pela placa de platina e conduzidos através de um circuito eléctrico até ao cátodo, originando uma corrente eléctrica contínua. Os iões (neste caso protões) são transferidos para o cátodo através do electrólito, onde se associam às moléculas de oxigénio formando moléculas de água. Assim, no caso de uma célula de combustível PEFC o produto da reacção global é apenas água.

- Reacção global: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

O rendimento eléctrico é superior ao que se obtém no caso dos motores de combustão interna. Neste segundo caso a energia química contida no combustível sofre uma série de conversões até atingir a forma de energia eléctrica (química → térmica → mecânica → eléctrica), resultando em sucessivas perdas de energia.

Numa célula de combustível, durante o processo de conversão da energia química do combustível em energia eléctrica, liberta-se calor, o que implica que uma parte da energia química não é convertida em electricidade e portanto o processo não tem um rendimento de 100%. Em sistemas de cogeração, o calor libertado pode ser aproveitado, o que faz aumentar o rendimento global.

O rendimento de uma pilha de combustível varia de forma inversa à potência devido a perdas por efeito de Ohm e de polarização.

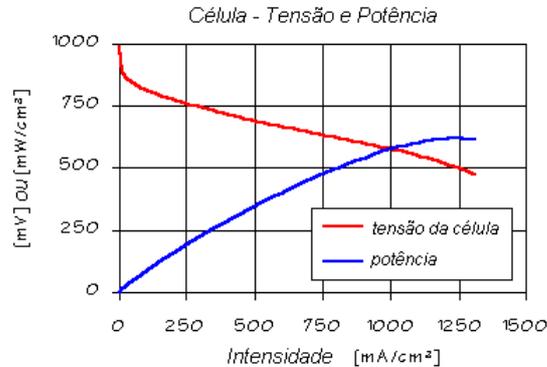


Figura 2.2 – Variação da potência com a diferença de potencial numa pilha de combustível (fonte: website da AMERLIS - Agência Municipal de Energia de Lisboa)

De forma a obter potências mais elevadas podem associar-se várias células de combustível em série, resultando numa denominada pilha de combustível (fuel cell stack).

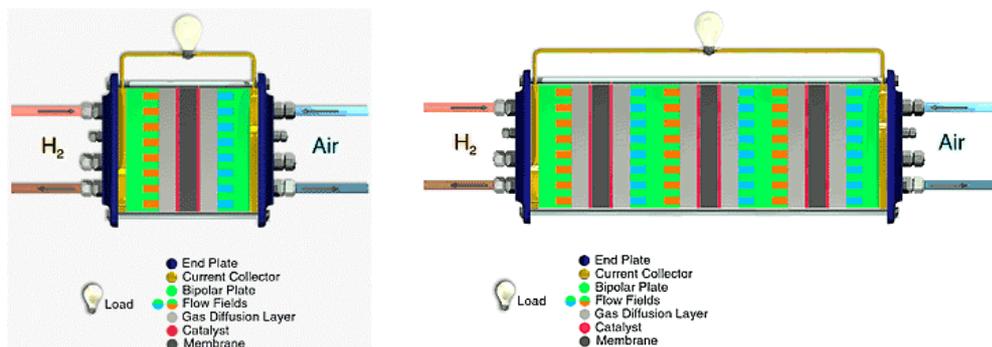


Figura 2.3 – Célula de combustível (à esquerda) e pilha de combustível (à direita) (fonte: PlugPower website)

O electrólito pode ser um meio líquido ou sólido e tem grande influência no desenho e temperatura de funcionamento da pilha de combustível. O tipo de electrólito determina:

- A natureza e pureza do combustível e do oxidante
- A temperatura de funcionamento da pilha de combustível
- O desenho da pilha de combustível

Hoje em dia são conhecidos 5 tipos diferentes de pilhas de combustível:

- AFC – Alkaline Fuel Cell
- PEFC / PEM – Polymer Electrolyte Fuel Cell / Proton Exchange Membrane
- PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell
- MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell
- SOFC – Solid Oxid Fuel Cell

O quadro 2.1 resume as características dos diferentes tipos de pilhas de combustível.

Quadro 2.1 – Tipos de pilhas de combustível

Tipo de fuel cell	Electrólito	Combustível	Oxidante	lão Cond.	Temperatura de funcionamento [°C]	Rendimento eléctrico [% PCI]	Dimensão típica
AFC	KOH (hidróxido de potássio)	H ₂ puro	Ar + H ₂ O (s/CO ₂)	OH ⁻	60 - 90	55 - 60	< 7 kW
PEFC / PEM	Membrana de polímero	H ₂ puro	Ar (s/CO)	H ⁺	70 - 90	35 - 45	5 - 250 kW
PAFC	Ácido fosfórico	H ₂	Ar (s/CO)	H ⁺	200	35 - 45	200 kW
MCFC	Lítium, potássio, carbonato fundido	CH ₄ , H ₂ , CO	Ar + CO ₂	CO ₃ ²⁻	600 - 650	45 - 55	2 - 3 MW
SOFC	Óxidos de Ytria e Zircónio	CH ₄ , H ₂ , CO	Ar	O ²⁻	800 - 1000	45 - 55	Tubular: 100-5000 kW Planar: 50-100 kW

Fonte: "Opportunities for Micropower and Fuel Cell / Gas Turbine Hybrid Systems in Industrial Applications", Arthur D. Little Inc. e SULZER HEXIS website.

As pilhas de combustível dos tipos PEFC e PAFC agrupam-se na categoria de baixa temperatura de funcionamento, enquanto que as pilhas de combustível MCFC e SOFC pertencem à categoria de alta temperatura de funcionamento. O princípio de funcionamento é semelhante para todos os tipos de pilhas de combustível.

As pilhas de combustível do tipo AFC foram desenvolvidas no âmbito da investigação espacial incluindo as missões Apollo e o Space Shuttle. O elevado custo de produção tem sido o factor responsável por um atraso no desenvolvimento de deste tipo de pilhas de combustível, quando comparado com o desenvolvimento das PEFC ou PAFC.

As pilhas de combustível de baixa temperatura de funcionamento requerem um processamento do combustível mais complexo pois só podem funcionar com hidrogénio molecular puro. Como tal, neste tipo de pilha de combustível é necessário equipamento auxiliar (reformador) para converter o combustível primário (gás natural, metanol, gasolina, ...) em hidrogénio.

Um sistema de produção de electricidade baseado em pilhas de combustível necessita de equipamento auxiliar que pode incluir componentes tais como:

- Compressor ou ventilador para fornecer o ar ao cátodo
- Reformador
- Circuito de refrigeração
- Separador para remoção da água obtida nos produtos da reacção
- Bomba para recirculação do gases rejeitados pelo ânodo
- Controlador do sistema
- Dispositivos de controlo de CO
- Sistema de armazenagem e alimentação do combustível

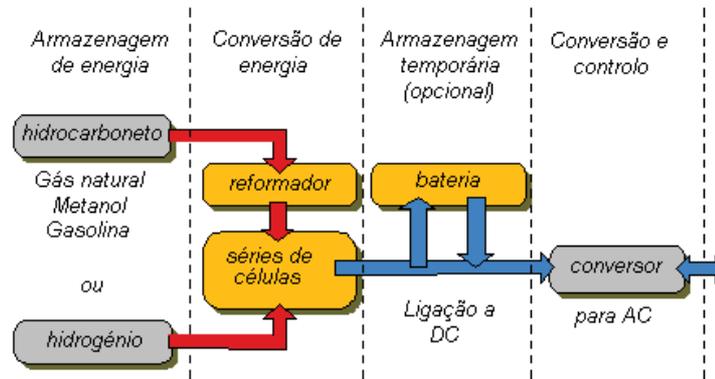


Figura 2.4 – Esquema simplificado de um sistema de produção de electricidade baseado em pilhas de combustível do tipo PEFC (fonte: website da AMERLIS (adaptado))

O reformador é o componente que tem como função converter os hidrocarbonetos em misturas de hidrogénio e dióxido de carbono. Existem vários métodos de efectuar a conversão, sendo os principais:

- Conversão por vapor de água
- Conversão por oxidação parcial

No caso da conversão por vapor de água os hidrocarbonetos e a água reagem formando uma mistura gasosa de H_2 , CO_2 e CO , num processo que necessita de calor para ocorrer, ou seja, através de uma reacção endotérmica. O calor necessário pode ser fornecido pela própria pilha de combustível.

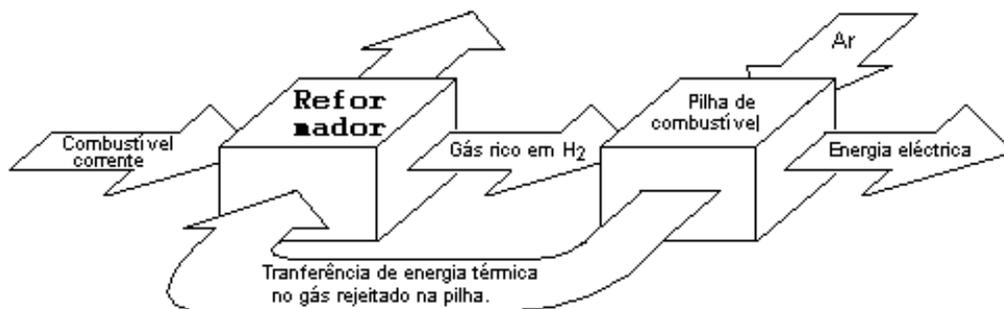


Figura 2.5 – Reformador de vapor de água

No processo de oxidação parcial é utilizado ar em vez de vapor de água. Consequentemente o gás resultante contém uma quantidade considerável de azoto. Neste caso a reacção é exotérmica.

A combinação dos dois processos é designada por "reforma autotérmica" uma vez que, teoricamente, não produz nem requer o fornecimento de energia térmica para ocorrer.

Os dispositivos de controlo do CO têm um papel importante garantindo que certos tipos de pilhas de combustível funcionem correctamente. Uma vez que o CO é um inibidor da platina que constitui o catalisador das PEFC, é necessário reduzir a sua concentração para níveis da ordem de 10-100 ppm.

As pilhas de combustível de alta temperatura de funcionamento permitem converter directamente a energia química do hidrogénio e do CO em electricidade, pelo que não

necessitam de equipamento auxiliar tão complexo. No entanto, esta categoria de pilhas de combustível é mais exigente no que respeita às características dos materiais utilizados no seu fabrico.

Nas pilhas de combustível do tipo MCFC o ião conduzido através do electrólito é o CO_3^{2-} pelo que é necessário fornecer CO_2 ao cátodo. Este tipo de pilhas de combustível é mais tolerante no que respeita a combustíveis utilizáveis

Nas pilhas de combustível do tipo SOFC o ião conduzido no electrólito é O^{2-} , pelo que também existe uma grande liberdade de escolha em relação à espécie química a ser oxidada.

Tanto as pilhas de combustível MCFC como as SOFC podem funcionar com hidrogénio de alta pureza mas não são desenvolvidas com esse intuito já que este combustível é caro de produzir e difícil de manejar.

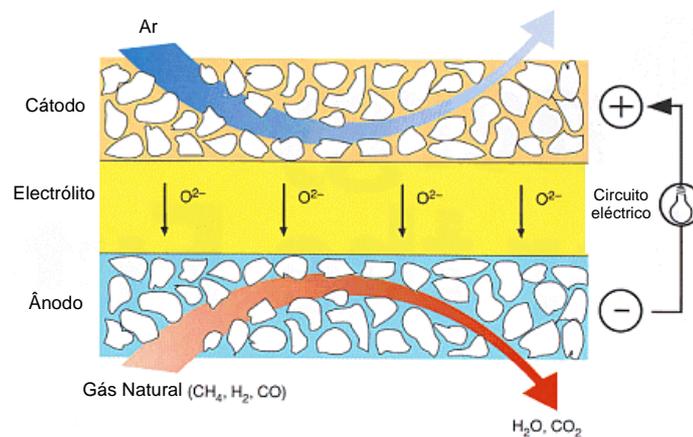


Figura 2.6 – Princípio de funcionamento de uma pilha de combustível tipo SOFC (fonte: SULZER HEXIS website)

Outra vantagem deste tipo de pilha de combustível é o facto de o calor ser produzido a um nível de temperatura elevado, podendo ser utilizado directamente pelo reformador para o prévio tratamento do combustível ou noutras aplicações como, por exemplo, num chiller de absorção de um sistema de ar condicionado.

Existem vários tipos de construção de pilhas de combustível como se pode verificar nas figuras 2.7 e 2.8.

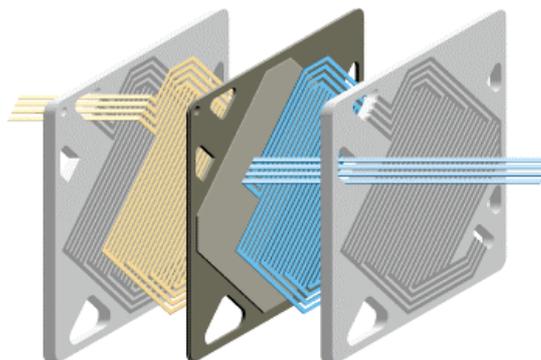


Figura 2.7 – PEFC em placas (fonte: PlugPower website)

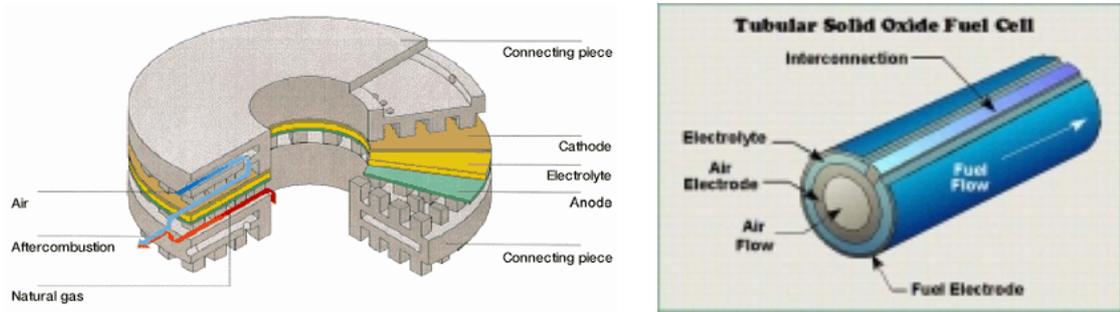


Figura 2.8 – SOFC planar (fonte: SULZER HEXIS website) e tubular (fonte: NETL/DOE website)

O quadro 2.2 caracteriza as vertentes de desenvolvimento na tecnologia das fuel cells.

Quadro 2.2 – Vertentes no desenvolvimento da tecnologia das pilhas de combustível

	Pilhas de combustível de baixa temperatura	Pilhas de combustível de alta temperatura
Tecnologias aplicáveis	<ul style="list-style-type: none"> AFC PAFC PEFC / PEM 	<ul style="list-style-type: none"> MCFC SOFC
Dimensão típica	<ul style="list-style-type: none"> Os produtos disponíveis no mercado e em desenvolvimento têm potências até 250kW 	<ul style="list-style-type: none"> A maioria dos equipamentos em desenvolvimento têm potências na ordem de 2 MW, mas existem planos para desenvolver unidades com menos de 1 MW
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> Rendimento elevado Emissões reduzidas Arranque rápido (especialmente as PEMFC) Potencial para redução significativa do custo resultante de produção em larga escala se for alcançado sucesso na área dos transportes 	<ul style="list-style-type: none"> Rendimento muito elevado Emissões reduzidas Processamento de combustível mais simples Não existe a necessidade de utilizar catalisadores de metais preciosos Não são danificadas pelo CO Potências mais elevadas
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> Potencial de cogeração limitado Processamento de combustível relativamente complexo Mais sensível ao CO Requer catalisadores de metais preciosos Custo elevado (PAFC) 	<ul style="list-style-type: none"> Mercado limitado inicialmente à produção de electricidade (o que reduz o potencial para redução do custo) Complexidade dos sistemas híbridos

Fonte: "Opportunities for Micropower and Fuel Cell / Gas Turbine Hybrid Systems in Industrial Applications", Arthur D. Little Inc.

2.1.1 – Pilhas de combustível regenerativas

Conceptualmente uma pilha de combustível regenerativa situa-se algures entre uma pilha de combustível e uma bateria. O sistema é baseado numa nova tecnologia de armazenamento e fornecimento de energia. Embora não sejam propriamente equipamentos para “produção” de energia eléctrica, decidiu-se apresentar uma muito breve referência a este tipo de equipamentos devido ao interesse que poderão vir a ter como suplemento aos sistemas de micro-geração.

As pilhas de combustível regenerativas armazenam ou fornecem energia eléctrica através de uma reacção electroquímica reversível entre dois electrólitos (neste caso sais) que se encontram na fase líquida. A reacção ocorre no interior de uma célula electroquímica que contém compartimentos, um para cada electrólito, separados fisicamente por uma membrana de permuta de iões. Vários pares de electrólitos podem ser utilizados.

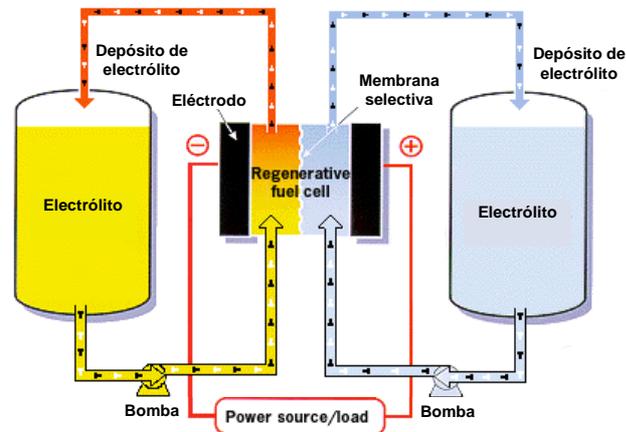


Figura 2.9 – Esquema de funcionamento de uma célula de combustível regenerativa (fonte: Regenesys)

À semelhança do que acontece com as pilhas de combustível “tradicionais”, também neste caso se podem empilhar várias células de forma a criar pilhas de combustível com potências muito variadas.

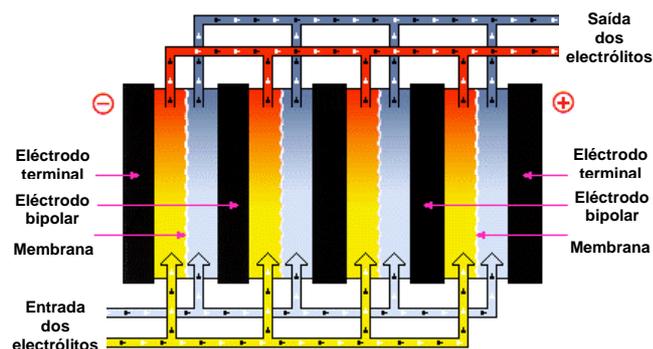


Figura 2.10 – Esquema de uma pilha de combustível regenerativa (fonte: Regenesys)

A capacidade de armazenamento de energia é apenas limitada pela dimensão e quantidade de depósitos de electrólitos instalados. Um utilizador com picos de consumo diários de curta duração pode optar por uma instalação de potência elevada com 2 ou 4 horas de armazenamento. Pelo contrário, por exemplo, uma empresa de distribuição servindo um grande centro comercial pode optar por uma capacidade de armazenamento de 12 ou mais horas de forma a poder satisfazer as necessidades de um sistema de ar condicionado no Verão.

2.2 – Fabricantes e produtos

As tabelas seguintes resumem os produtos que presentemente se encontram a ser desenvolvidos ou comercializados pelos fabricantes de pilhas de combustível.

Quadro 2.3 – Pilhas de combustível AFC

Fabricante / distribuidor	Aplicação	Combustível	Potência Eléctrica [kW]	Rendimento eléctrico [%]	Potência Térmica [kW]	Rendimento cogeração [%]
ZeTek (ZeGen)	(i.n.d.)	Hidrogénio	0.5 – 2.8	45 - 55	(i.n.d.)	(i.n.d.)

(i.n.d.) – Informação não disponível

Quadro 2.4 – Pilhas de combustível PEFC / PEM

Fabricante / distribuidor	Aplicação	Combustível	Potência Eléctrica [kW]	Rendimento eléctrico [%]	Potência Térmica [kW]	Rendimento cogeração [%]
AlliedSignal (AiResearch)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
Ballard Power Systems	Residencial	Gás natural ; propano; hidrogénio; biogás	1 – 10	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
	Industrial; Serviços		250	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
Dais-Analytic	Residencial	Gás natural ; propano	3	38	3.1	77
		(i.n.d.)	0.001 - 0.020	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
		(i.n.d.)	0.025 - 0.2	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
		(i.n.d.)	2	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
Energy Partners	Residencial	(i.n.d.)	3	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
	Comercial	(i.n.d.)	20-50	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
ElectroChem	(i.n.d.)	(i.n.d.)	50 ; 200	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
H-Power	Residencial	Gás natural ; Propano	0.25 - 5	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
Hydrogenics	(i.n.d.)	(i.n.d.)	< 3	40 – 55	(i.n.d.)	80 – 90
Ida Tech	(i.n.d.)	Metanol, gás natural, propano, diesel, kerosen	3	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
IFC - ONSI	Residencial; Serviços	Gás natural ; Propano	5 - 10	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
Matsushita	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
Nuvera / De Nora	Residencial	(i.n.d.)	0.1-8	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
	Serviços	(i.n.d.)	8-60	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
Plug Power / GE	Residencial	Gás natural	7	29 (sistema)	(i.n.d.)	80
Toshiba	Residencial; Serviços	Gás natural; Propano	0.5 - 200	30 - 40	(i.n.d.)	> 80

(i.n.d.) – Informação não disponível

Quadro 2.5 – Pilhas de combustível PAFC

Fabricante / distribuidor	Aplicação	Combustível	Potência Eléctrica [kW]	Rendimento eléctrico [%]	Potência Térmica [kW]	Rendimento cogeração [%]
Fuel Cell Corporation of America	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
CCL (IFC – ONSI / Ansaldo)	Indústria; Serviços; Residencial	Gás natural	200	> 40	223 entre 37 e 81°C	85
		Hidrogénio	200	43	190	(i.n.d.)
			850	(i.n.d.)	(i.n.d.) (140°C)	(i.n.d.)

(i.n.d.) – Informação não disponível

Quadro 2.6 – Pilhas de combustível MCFC

Fabricante / distribuidor	Aplicação	Combustível	Potência Eléctrica [kW]	Rendimento eléctrico [%]	Potência Térmica [kW]	Rendimento cogeração [%]
FuelCell Energy	Indústria; Serviços; Residencial	(i.n.d.)	300-1500-3000	70	(i.n.d.)	(i.n.d.)
IFC – ONSI	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
M-C Power	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
MTU	Cogeração Industrial	Gás natural Biogás	300 → 10000	52 → 65	(i.n.d.)	(i.n.d.)

(i.n.d.) – Informação não disponível

Quadro 2.7 – Pilhas de combustível SOFC

Fabricante / distribuidor	Aplicação	Combustível	Potência Eléctrica [kW]	Rendimento eléctrico [%]	Potência Térmica [kW]	Rendimento cogeração [%]
AlliedSignal (AiResearch)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
CFCL	Indústria ; Residencial	(i.n.d.)	25 - 200	(i.n.d.)	(i.n.d.)	(i.n.d.)
Global Thermoelectric	Indústria ; Residencial	Gás natural ; propano	1-25	60	(i.n.d.)	(i.n.d.)
Siemens Westinghouse	Indústria	Gás natural	250 - 1000	47 - 50	(i.n.d.)	>80
Sulzer Hexis	Residencial	Gás natural	1 - ?	30 - 40	3 - ?	90

(i.n.d.) – Informação não disponível

Quadro 2.8 – Pilhas de combustível regenerativas

Fabricante	Aplicação	Potência Eléctrica [kW]	Electrólitos usados
Regenesys	Armazenamento de energia	5 – 500 MW	Sodium bromide ; Sodium polysulphide
Cellennium		(de watts a megawatts...)	Vanadium Salt

Quadro 2.9 – Exemplos de aplicações

Fabricante / distribuidor	Descrição
AlliedSignal (AiResearch)	(i.n.d.)
Ballard Power Systems	▪ Sistema de 250 kW numa estação de aquecimento em Berlim;
CFCL	(i.n.d.)
Dais-Analytic	(i.n.d.)
Energy Partners	▪ Vários protótipos testados em veículos automóveis e em aplicações estacionárias.
ElectroChem	▪ Fornece equipamentos para dezenas de empresas e organizações ligadas ao desenvolvimento das pilhas de combustível
Fuel Cell Corporation of America	(i.n.d.)
Fuel Cell Energy	▪ Várias instalações experimentais com potências entre 300 kW e 3 MW.
Global Thermoelectric	▪ Várias instalações de teste com uma unidade de 1.35 kW desenvolvida para o sector residencial.
H-Power	▪ Sistema PEFC de 10kW, a propano, na sede da Delta-Monrose Electric Association (EUA);
Hydrogenics	(i.n.d.)
Ida Tech	(i.n.d.)
IFC - ONSI	▪ Cerca de 200 sistemas de 200kW instalados em todo o mundo.
Matsushita	(i.n.d.)
M-C Power	(i.n.d.)
MTU	(i.n.d.)
Nuvera Fuel Cells	(i.n.d.)
Plug Power / GE	▪ Sistema HomeGen 7000 (PEFC) de 7 kW já disponível para o sector residencial no mercado norte-americano.
Siemens Westinghouse	▪ Sistema SOFC de 250 kW na Norske Shell (Noruega)
Sulzer Hexis	▪ Diversas instalações piloto em parceria com várias entidades / organizações: Dortmunder Energie und Wasserversorgung GmbH (Alemanha), Winterthur (Suíça), Office for Environment and Energy (Suíça), EWE AG (Alemanha), Thyssengas GmbH (Alemanha), Tokyo Gas Co. Ltd. (Japão), Gas de Euskadi, S.A. (Espanha).
Toshiba / ONSI	(i.n.d.)
ZeTek (ZeGen)	▪ Alimentação de estações remotas de retransmissão (telecomunicações)

(i.n.d.) – Informação não disponível