



Relatório de Estágio

PILHAS DE COMBUSTÍVEL



*Estágio realizado no âmbito do programa
PRODEP III na empresa Air Liquide*

Relatório elaborado por: Daniela Falcão
Orientador: Prof.^a Alexandra Pinto (FEUP)
Supervisor: Eng.^o Carlos Lopes (Air Liquide)

66(047.3)
LEQ 2004/FALc



Relatório de Estágio

PILHAS DE COMBUSTÍVEL



*Estágio realizado no âmbito do programa
PRODEP III na empresa Air Liquide*

Relatório elaborado por: Daniela Falcão
Orientador: Prof.^a Alexandra Pinto (FEUP)
Supervisor: Eng.^o Carlos Lopes (Air Liquide)

ÍNDICE

RESUMO.....	4
INTRODUÇÃO	4
❖ Definição de célula de combustível.....	4
❖ Tipos de células de combustível	5
→ Células de combustível alcalinas.....	6
Reacções AFC.....	6
→ Células de combustível com membrana de permuta protónica.....	6
Reacções PEMFC.....	7
Reacções DMFC	7
→ Células de combustível de ácido fosfórico	7
Reacções PAFC	7
→ Células de combustível de carbonato fundido	7
Reacções MCFC	8
→ Células de combustível de óxido sólido	8
Reacções SOFC	8
❖ Princípio básico do funcionamento das células	12
❖ Constituição de uma célula de combustível PEM	12
→ Membrana	10
→ Eléctrodos	11
→ Camadas de difusão de gases	11
→ Placas	11
❖ Aplicações	14
→ Transportes	14
→ Geração de energia.....	15

→ Aplicações Portáteis.....	16
❖ Vantagens e desvantagens.....	17
<u>DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO</u>	<u>18</u>
❖ Sistema de medição de caudais	19
→ Condições de segurança	19
→ Princípios operatórios.....	19
→ Ajustes iniciais	20
→ Painel de controlo do sistema de medição de gases	20
→ Manutenção	21
❖ Sistema de humidificação.....	22
→ Descrição geral	22
→ Painel de controlo	23
→ Manutenção	24
❖ Unidade de entrada/saída de instrumentação.....	25
→ Princípios operatórios.....	25
❖ Sistema electrónico de armazenamento de carga	26
→ Descrição geral	26
→ Painel de controlo do sistema de armazenamento da carga	27
<u>ESQUEMA DA INSTALAÇÃO.....</u>	<u>29</u>
<u>DESCRIÇÃO DAS PILHAS TESTADAS.....</u>	<u>31</u>
❖ Pilha de 20 Watts.....	31
❖ Pilha de 3 Watts	31
<u>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA TESTE DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL.....</u>	<u>32</u>
❖ Arranque da Instalação	32
❖ Ar.....	32

❖ Hidrogénio.....	32
❖ Teste	33
❖ Traçado da curva de polarização	33
❖ Paragem da Instalação	34
RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
❖ Experiência 1.1	34
❖ Experiências 1.2 e 1.3.....	35
❖ Experiência 2.....	36
❖ Experiência 3.....	36
❖ Experiência 4.....	37
❖ Comparação dos resultados	37
❖ Experiência 5.....	41
CONCLUSÕES	44
BIBLIOGRAFIA.....	45
SITES CONSULTADOS	45
ANEXO 1- EQUAÇÕES ÚTEIS EM CÁLCULOS RELACIONADOS COM PILHAS DE COMBUSTÍVEL	46

RESUMO

Este estágio desenvolveu-se em duas etapas. Numa primeira etapa, foi realizado um intenso trabalho de pesquisa com o intuito de familiarização com a tecnologia de células de combustível e de elaboração um procedimento experimental para testar as mesmas. A segunda etapa consistiu em aplicar o procedimento elaborado, numa instalação de pilhas de combustível, a duas pilhas de combustível de membrana de permuta protónica, vulgarmente designadas por PEMFC, de 20 W e 3 W. Para testar as referidas pilhas foi necessária a implementação da estação de teste existente. Os resultados foram bastante satisfatórios, tendo sido optimizadas algumas condições de operação das pilhas de combustível. É de salientar que uma versão reduzida deste relatório ficará disponível no laboratório como manual de utilização da estação de teste para pilhas de hidrogénio.

INTRODUÇÃO

Esta secção do relatório, traduz, em parte, o resultado da pesquisa efectuada.

❖ Definição de célula de combustível

As células de combustível são células electroquímicas que convertem directamente a energia química do hidrogénio em energia eléctrica. A estrutura básica ou a construção da célula de combustível assenta numa camada electrolítica em contacto com um ânodo e um cátodo poroso em ambos os lados.

Numa célula de combustível típica, o combustível gasoso é alimentado continuamente no ânodo, enquanto o oxidante é alimentado no cátodo. A reacção electroquímica acontece nos eléctrodos para produzir corrente eléctrica. A célula de combustível, embora tenha componentes e características semelhantes a uma bateria típica, difere em muitos aspectos. A bateria é um dispositivo de armazenamento de energia. A célula de combustível, pelo contrário, é um dispositivo de conversão de energia, que teoricamente tem a capacidade de produzir energia eléctrica enquanto o combustível e o oxidante estiverem a ser fornecidos aos eléctrodos. Na realidade, a degradação, principalmente a corrosão, ou o mau funcionamento dos componentes, limita a vida de operação da célula de combustível.

❖ Tipos de células de combustível

Dependendo das aplicações para que são direccionadas, as células de combustível necessitam de possuir características diferentes. Por exemplo, para aplicações portáteis, o ideal é que as células seleccionadas trabalhem com gases à temperatura ambiente, de modo a evitar a necessidade de aquecimento.

Com o intuito de responder a diversos desafios da tecnologia moderna, foram desenvolvidos diferentes tipos de células. As células de combustível podem ser caracterizadas tendo em atenção diferentes parâmetros, nomeadamente, o electrólito, a temperatura de operação ou a espécie química transportadora de cargas. Na seguinte tabela apresentam-se resumidamente os diferentes tipos de células, bem como as suas principais características.

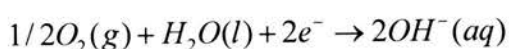
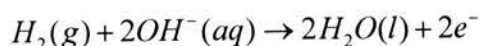
Tabela 1 - Tipos de células de combustível e principais características.

Tipo de células de combustível	Electrólito	Transportador de Cargas	Temperatura de operação (°C)	Combustível	Eficiência eléctrica (%)
Alkaline (AFC)	KOH	OH ⁻	60-120	H ₂ puro	35 - 55
Proton Exchange membrane (PEMFC)	Polímero sólido (Nafion)	H ⁺	50-100	H ₂ puro (tolera CO ₂)	35 - 45
Phosphoric acid (PAFC)	Acido fosfórico	H ⁺	~220	H ₂ puro (tolera o CO ₂ e CO a aproximadamente 1%)	40
Molten carbonate (MCFC)	Carbonato de potássio e de lítio	CO ₃ ²⁻	~650	H ₂ , CO, CH ₄ , outros hidrocarbonetos (tolera o CO ₂)	>50
Solid oxide (SOFC)	Oxido sólido (yttria, Zirconia)	O ₂ ⁻	~1000	H ₂ , CO, CH ₄ , outros hidrocarbonetos (tolera o CO ₂)	>50

→ Células de combustível alcalinas

As células de combustível alcalinas (AFCs) foram o primeiro tipo de células a aparecer, tendo sido desenvolvidas como um sistema de trabalho pelo investigador pioneiro F.T. Bacon desde 1930. Esta tecnologia foi muito desenvolvida nos programas espaciais Apollo e foi um passo chave para colocar o homem na lua. Nestas células, o electrólito utilizado é uma solução concentrada de KOH para temperaturas elevadas, e menos concentrada para temperaturas inferiores. As AFC apresentam um grande problema, a adsorção do CO₂ pelos electrólitos alcalinos usados (NaOH, KOH), que, eventualmente, reduz a condutividade do electrólito. Sendo assim, o hidrogénio impuro contendo CO₂ não pode ser usado como combustível e o ar tem de ser limpo de modo a não conter CO₂, (é necessária a utilização prévia de um oxidante). O problema das velocidades de reacção baixas (baixas temperaturas), é superado usando eléctrodos porosos, contendo platina e operando a pressões elevadas. Devido a estes inconvenientes, as AFC apenas conseguiram conquistar alguns mercados especiais, tal como as referidas aplicações espaciais. A grande vantagem das células AFC é o seu preço, são bastante baratas.

Reacções AFC



→ Células de combustível com membrana de permuta protónica

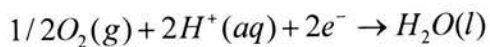
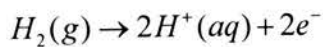
As células de combustível com membrana de permuta protónica (PEMFC), possuem este nome devido à membrana polimérica especial usada como electrólito. O combustível mais usado é hidrogénio puro. Estas células podem usar combustíveis alternativos, que são previamente convertidos em hidrogénio, nomeadamente o metanol, etanol, metano, etc.. O único produto líquido resultante é a água, evitando assim problemas de corrosão. A membrana mais usada é constituída por Nafion. Este material requer humificação para ser condutor de protões. Devido a esta exigência de humificação, as temperaturas de operação deste tipo de células são relativamente baixas (inferiores a 100°C), uma vez que a água não deve evaporar.

Como as temperaturas de operação são baixas, é necessário o uso de um catalisador para aumentar a velocidade da reacção. O catalisador usado é a platina em pequenas quantidades, representando o seu custo uma pequena parte do custo total da célula.

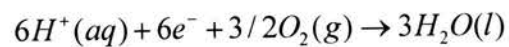
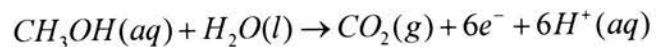
Existe uma variante deste tipo de células, que são as células com alimentação directa de metanol (DMFC). Em termos de transporte e armazenamento, este combustível apresenta

grandes vantagens sobre o hidrogénio: é líquido à temperatura ambiente, podendo ser facilmente transportável e armazenado. Os principais problemas desta célula são o facto de o metanol se difundir através da membrana do ânodo para o cátodo e o sobrepotencial electroquímico no ânodo. Estes dois factores diminuem a eficiência da célula. Estes inconvenientes poderão ser ultrapassados através de muita investigação, tornando-se esta célula particularmente útil para aplicações portáteis e meios de transporte.

Reacções PEMFC



Reacções DMFC



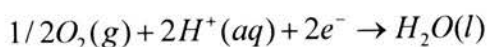
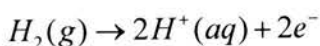
→ Células de combustível de ácido fosfórico

As células de combustível de ácido fosfórico (PAFCs) foram desenvolvidas para o mercado de geração de energia de média escala. Foram as primeiras células produzidas comercialmente, existindo muitas unidades de 200 kW instaladas na Europa e nos Estados Unidos.

As PAFCs operam a uma temperatura de 200 °C usando como electrólito o H_3PO_4 fundido. Este electrólito é relativamente estável quando comparado com outros ácidos comuns. Assim, as PAFCs podem produzir energia eléctrica a temperaturas elevadas. Além disso, o uso de um ácido concentrado facilita a gestão da água na célula, uma vez que minimiza a pressão de vapor da água. O suporte utilizado para o ácido é o carboneto de silicone e o catalisador é a platina.

Porém, em comparação com as duas células de combustível a baixa temperatura (AFCs, PEMFCs), as PAFCs apenas atingem densidades de corrente moderadas.

Reacções PAFC

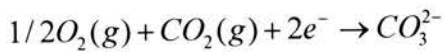
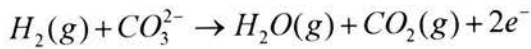


→ Células de combustível de carbonato fundido

As células de carbonato fundido (MCFC) funcionam na gama de temperaturas de 600-700 °C e utilizam como electrólito uma combinação de carbonatos alcalinos (Na, K, Li) estabilizados num suporte de $LiAlO_2$. A altas temperaturas, os carbonatos alcalinos formam um sal que possui uma alta condutividade de iões carbonato. Como catalisador pode-se usar o níquel no ânodo e óxido de níquel no cátodo, não sendo necessário o uso de metais nobres. Apesar desta aparente

simplicidade e funcionalidade, o problema reside na natureza do electrólito: é extremamente corrosivo.

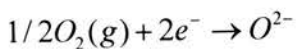
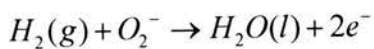
Reacções MCFC



→ Células de combustível de óxido sólido

As células de combustível de óxido sólido (SOFC) funcionam na gama de temperaturas de 600-1000 °C e utilizam como electrólito um metal óxido, sólido e não poroso, usualmente Y_2O_3 estabilizado em ZrO_2 . Tipicamente o ânodo é $Co-ZrO_2$ ou $Ni-ZrO_2$ e o cátodo é $Sr-LaMnO_3$.

Reacções SOFC



Estes dois últimos tipos de células de combustível (óxido sólido e carbonato fundido), que funcionam a altas temperaturas, são principalmente utilizados para uma potência elevada (da ordem dos MW) de geração de energia estacionária. Nestes sistemas o electrólito consiste em materiais de transporte de aniões, como O^{2-} e CO_3^{2-} , que são os portadores de carga. Estes dois tipos têm duas principais vantagens sobre as células de baixa temperatura. A primeira é que podem alcançar altas eficiências energéticas, existem 60% de protótipos que alcançam eficiência superiores a 45%. Isto torna-as particularmente atractivas para a geração eficiente de energia estacionária. Além disso, as altas temperaturas de operação permitem o uso de combustíveis como o gás natural. Isto reduz a complexidade dos sistemas comparativamente com a energia a baixas temperaturas, os quais requerem a geração de hidrogénio como um passo adicional. O facto das células de combustível a altas temperaturas não poderem ser facilmente desligadas é aceitável para o sector estacionário, mas provavelmente só aplicável para este tipo de sectores.

❖ Princípio básico do funcionamento das células

As células de combustível usam, como já foi referido, reacções electroquímicas para converterem directamente a energia química da célula em energia eléctrica.

Existem, como foi descrito, vários tipos de células, mas as que parecem mais promissoras são as células de membrana de permuta iónica, vulgarmente designadas por PEMFC. O princípio básico aqui descrito refere-se às PEMFC. As membranas deste tipo de células possuem propriedades únicas, que tornam possível a sua utilização. São selectivas pois permitem a passagem dos iões de hidrogénio (H^+) e água mas impedem a passagem das moléculas de hidrogénio e oxigénio. O princípio de funcionamento das referidas células é traduzido pela seguinte figura:

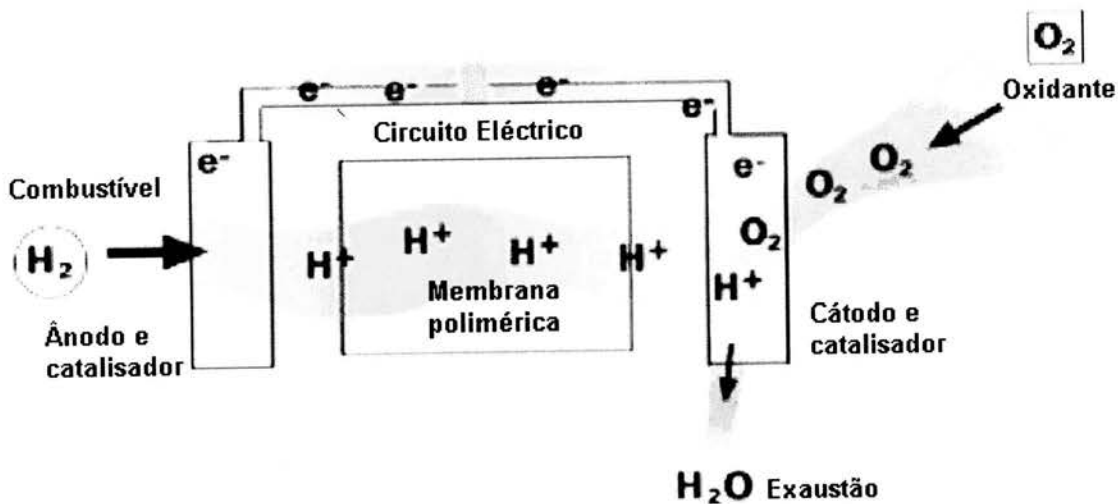
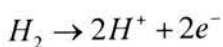
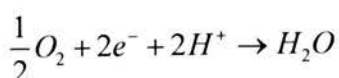


Figura 1 - Esquema representativo do princípio básico de funcionamento de uma PEMFC.

Numa PEMFC, as reacções ocorrem numa camada catalítica adjacente à membrana. Quando o hidrogénio é introduzido ocorre uma reacção no ânodo, na presença de catalisador, libertando dois electrões e formando dois protões. A reacção descrita é a seguinte:

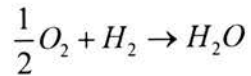


Os protões libertados migram para o cátodo através da membrana. Os electrões passam também para o cátodo através de uma corrente externa, gerando energia eléctrica durante o processo. A água dissolvida dentro da membrana facilita a passagem dos protões de hidrogénio através desta. A reacção que ocorre no cátodo é a seguinte:



No cátodo, o catalisador de platina impulsiona a reacção do oxigénio com os protões H^+ e com os electrões, formando água.

A reacção global é, portanto:



Além da energia eléctrica e da água formada, as células de combustível geram também calor. A energia térmica resultante pode ser usada para outras aplicações.

❖ Constituição de uma célula de combustível PEM

Uma célula de combustível tipo PEM é constituída pelos seguintes componentes:

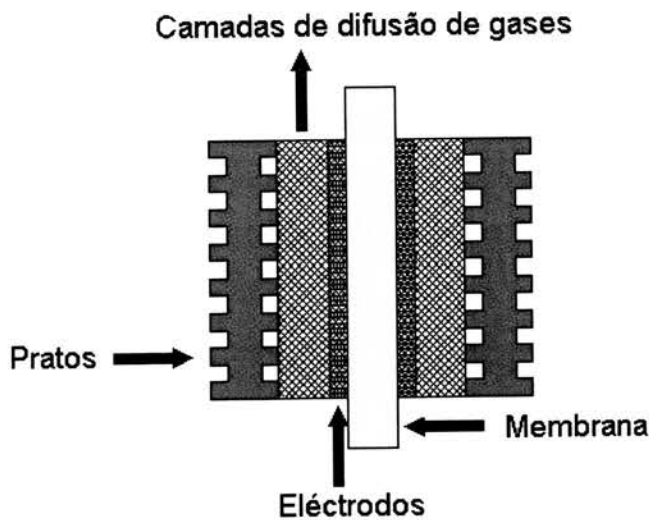


Figura 2 - Esquema dos vários componentes de uma PEMFC.

→ Membrana

A membrana pode ser caracterizada como um electrólito acidificado, no qual os iões negativos são imobilizados numa matriz polimérica. Um bom material para uma membrana para PEMFC deve ter alta condutividade protónica, boa estabilidade química e mecânica, baixa permeabilidade à água e baixo custo. Deve também ser impermeável aos gases (O_2 e H_2) e isolante eléctrico.

A membrana mais usada é feita de Nafion. Este material requer humedificação para ser condutor de protões. Devido a esta exigência de humedificação, as temperaturas de operação deste tipo de células são relativamente baixas, uma vez que a água não deve evaporar.

→ Eléctrodos

Os eléctrodos típicos de uma PEMFC contêm catalisadores que são metais nobres, com o intuito de atingir uma velocidade de reacção suficiente a baixas temperaturas. Quando é usado hidrogénio puro como combustível, a platina tem o melhor desempenho mas a adição de outros metais nobres aumenta a tolerância do catalisador contra as impurezas do combustível. O ruténio é frequentemente usado com este propósito.

Para obter altas densidades de corrente, os eléctrodos necessitam de uma área de superfície maior que a área geométrica. De modo a atingir máxima eficiência as partículas de catalisador devem estar localizadas de maneira a formar um limite trifásico, ou seja, estão em contacto com os condutores protónicos e electrónicos e existem passagens para o reagente atingir o local catalítico e para o transporte da água. A fase condutora de protões contida na região do eléctrodo deve ser hidratada, tal como a membrana.

Devido ao custo elevado dos metais nobres é necessário que os eléctrodos contenham um teor baixo dos mesmos. Uma boa solução é usar eléctrodos de filme fino. Estes eléctrodos são camadas porosas que consistem numa fase de condução de protões e partículas de carbono preto com grande área de superfície com partículas micrométricas de platina agarradas. A espessura destes eléctrodos é da ordem dos micrómetros a o conteúdo em platina é na gama de 0.1 - 0.4 mg/cm². O eléctrodo é formado na superfície da membrana por espalhamento ou outro método de manufactura.

→ Camadas de difusão de gases

A MEA (Membrane Electrode Assembly - conjunto da membrana e eléctrodos) é “entalada” entre camadas porosas de difusão de gases. O propósito destas camadas é formar um contacto eléctrico e térmico entre os eléctrodos e as placas e proporcionar vias de transporte para os gases reagentes e a água. As propriedades desejadas para os materiais destas camadas são: alta condutividade eléctrica e térmica, alta porosidade, uma combinação óptima de propriedades hidrófobas e hidrofílicas, boa durabilidade química e mecânica e baixo custo. Os materiais típicos usados são papéis baseados em carbono, feltros e roupagens. A espessura típica encontra-se na gama de 300-400 µm.

→ Placas

A MEA e as camadas de difusão de gases são normalmente colocadas entre as placas, que têm canais nas superfícies de interface com as camadas de difusão de gases. Os canais proporcionam a passagem para a distribuição dos reagentes nos eléctrodos e a remoção da água. As placas

também actuam como separadores dos reagentes, formam a conexão eléctrica entre as células e funcionam como estrutura de suporte da célula.

A geometria dos canais afecta significativamente a eficácia do transporte de massa dentro da célula. A geometria óptima dos canais deve ser diferente nos dois lados da célula. A escolha da geometria é mais crítica no lado do cátodo porque a água é aqui produzida e porque a difusividade do oxigénio é significativamente menor que a do hidrogénio. De modo a otimizar a geometria dos canais deve-se ter em conta um balanço entre os factores favoráveis e os desfavoráveis. Os canais devem distribuir os gases reagentes efectivamente para a região activa do eléctrodo. Por outro lado, a placa deve oferecer suporte mecânico à MEA e proporcionar passagens para a corrente eléctrica e para o calor.

❖ Eficiência de uma célula de combustível

A forma mais usual de caracterizar a eficiência de uma célula de combustível é a curva de polarização.

O potencial de circuito aberto de uma célula de H_2/O_2 à temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm é de 1,23 V (valor calculado com base na equação (2)) assumindo que a água é formada em estado líquido. O potencial de circuito aberto, na prática, é menor. Este depende da actividade dos reagentes e portanto é menor quando é usado ar em vez de oxigénio puro. Como consequência o potencial típico de uma PEMFC encontra-se na gama típica de $0,90 \pm 0,05$ V.

Quando uma corrente é extraída da célula aparecem várias perdas de eficiência. O termo “sobrepotencial” é usado para as perdas, embora, no caso das células de combustível, o efeito das perdas seja a redução da voltagem de operação. Os sobrepotenciais nas células de combustível são normalmente classificados em três tipos:

- ✓ Sobrepotenciais de activação, provenientes da cinética da reacção. Quando a cinética de reacção é lenta uma parte do potencial é perdida. Pode ser reduzida aumentando a temperatura de reacção, a área activa de superfície dos eléctrodos ou a actividade dos eléctrodos através do uso de catalisadores;
- ✓ Perdas óhmicas, resultam da resistência dos materiais das células e interfaces;
- ✓ Sobrepotenciais de transferência de massa, causados pelas limitações no transporte de massa das espécies electroactivas.

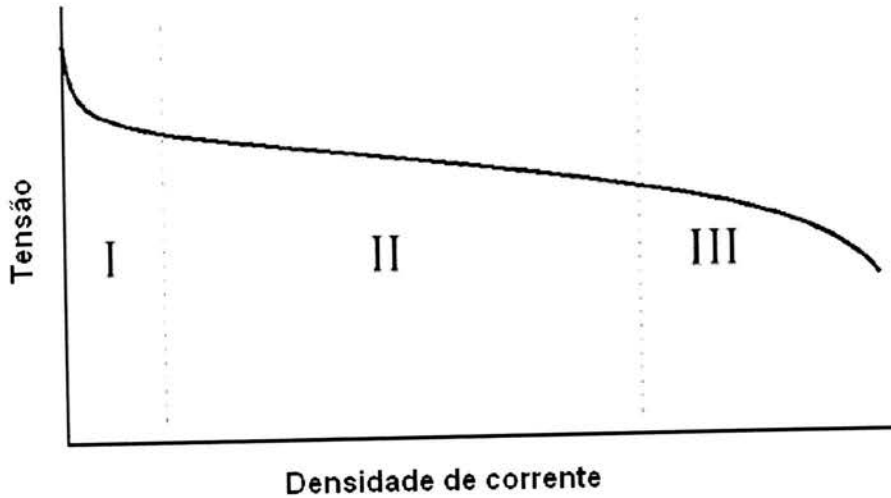


Figura 3 - Curva de polarização típica.

Existem três zonas distintas na curva de polarização:

Zona I → Polarização por activação

Zona II → Polarização Óhmica

Zona III → Polarização por concentração

A eficiência reversível teórica de uma célula de combustível é dada pela seguinte fórmula:

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} \quad (1)$$

Em que $\Delta \bar{g}_f$ é a energia livre de Gibbs de formação e $\Delta \bar{h}_f$ é a entalpia de formação.

No entanto, tal como é comum na maioria das máquinas, esta eficiência teórica nunca é atingida.

A força electromotriz ou tensão reversível de circuito aberto é dada pela seguinte equação:

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

Em que F é a constante de Faraday (96485 C).

A eficiência de tensão de uma célula é dada pela seguinte equação:

$$\eta = \mu_f \frac{V_c}{E}$$

$$\eta = \mu_f \frac{V_c}{E} \quad (3)$$

Em que,

$$\mu_f = \frac{\text{massa de hidrogenio reagida}}{\text{massa de hidrogenio que entrou}} \quad (4)$$

Sendo V_c a tensão de uma célula.

Uma boa estimativa para o valor do coeficiente de utilização de combustível, μ_f é o valor de 0,95.

Uma boa maneira de definir a eficiência de uma pilha de combustível consiste na comparação da energia produzida na pilha com a entalpia de combustão do hidrogénio:

$$\eta = \frac{VI}{\dot{m}_{H_2} h_{RP}} \quad (5)$$

Em que,

V - Tensão da pilha

I - Intensidade de corrente da pilha

\dot{m}_{H_2} - Caudal mássico de hidrogénio consumido

h_{RP} - Entalpia de combustão do hidrogénio

Esta definição proporciona um método de comparação da potência de uma pilha com a potência de uma máquina de combustão interna que utilize o mesmo combustível (hidrogénio) e vapor de água como produto resultante da combustão.

❖ Aplicações

As pilhas de combustível são aplicadas em diversos sectores, sendo os transportes, geração de energia e aplicações portáteis os mais relevantes.

→ Transportes

No sector de transporte as células de combustíveis são provavelmente os concorrentes mais sérios para competir com os motores de combustão interna, uma vez que apresentam eficiências muito mais elevadas (não são limitadas pelo ciclo de Carnot). Para além disso, as células de combustível podem ajudar a reduzir o consumo das energias fósseis e as emissões de CO_2 . O

factor mais atractivo para a indústria dos transportes é a ausência de emissões. Um veículo motorizado que utilize o hidrogénio como combustível não emite qualquer poluente para a atmosfera. Com outros combustíveis, o sistema de células de combustível utiliza um processador para convertê-los em hidrogénio. É por este motivo que as companhias automóveis e outras indústrias se empenham em desenvolver carros e autocarros movidos por células de combustível. Claramente o mercado automóvel é de longe o mercado com maior potencial para as células de combustível.



Figura 4 - Autocarro da STPCP movido a hidrogénio.

→ Geração de energia

A principal razão para que as células de combustíveis começassem a ser utilizadas no sector automóvel e em fornecimento de energia foi a percepção de um menor custo envolvido. A geração de energia estacionária foi vista como um mercado líder para a tecnologia das células de combustível. A redução das emissões de CO₂ é um importante argumento para o uso de células de combustível em pequenos sistemas de geração de energia estacionário, particularmente em ciclos de geração de calor e de energia combinados (CHP). Outra vantagem muito importante é o facto do tamanho não exercer praticamente nenhuma influência sobre a eficiência. Isto significa que podem ser desenvolvidas centrais de produção eléctrica pequenas, com elevadas eficiências, evitando os custos excessivos envolvidos no desenvolvimento das centrais eléctricas convencionais. Relativamente às centrais de distribuição eléctrica com células de combustível, pode-se dizer que apresentam uma grande vantagem: podem ser implementadas nas proximidades do ponto de utilização. O sistema típico produz uma potência eléctrica inferior a 30 MW, envolvendo emissões de poluentes consideradas desprezáveis, comparativamente com os sistemas tradicionais de combustão.

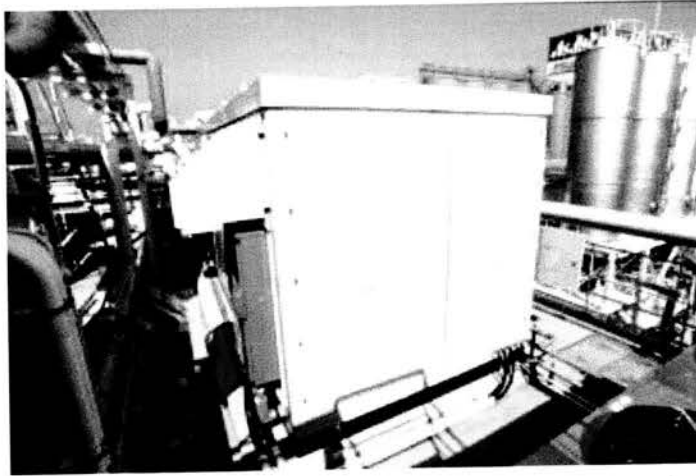


Figura 5 - Exemplo de uma central instalada numa cervejaria japonesa.

→ Aplicações Portáteis

O mercado para esta forma de energia não se encontra bem definido, contudo encontra-se um potencial na geração de energia em sistemas portáteis de 1 kW, tais como suplementos de fornecimento de energia para carros, os quais se designam por unidades de energia auxiliar (APUs).

Os combustíveis mais utilizados nas aplicações portáteis são o metanol e o etanol devido à sua facilidade de armazenamento e abastecimento. Os tipos de células mais usuais são as células de combustível alcalinas e as PEMFC, uma vez que são aquelas que apresentam uma maior independência do desempenho em relação ao trabalho.

As células de combustível, quando usadas para aplicações portáteis, permitirão um fornecimento de energia durante períodos de tempos muito maiores que os actuais, por exemplo, poder-se-á utilizar um telemóvel durante um mês sem a necessidade de recarga eléctrica. Dentro das aplicações portáteis são de referir os telemóveis, os computadores portáteis, as câmaras de vídeo, agendas electrónicas, televisores portáteis e leitores de DVD.

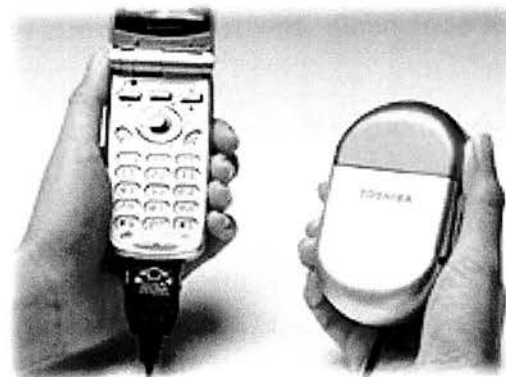


Figura 6 - Exemplos de aplicações portáteis.

❖ Vantagens e desvantagens

Existem vários aspectos favoráveis à utilização de células de combustível, no entanto, existem também algumas desvantagens.

Relativamente às vantagens, como já foi referido, as células de combustível apresentam uma eficiência energética elevada, bastante superior à das tecnologias convencionais, uma vez que não existe dependência do ciclo de Carnot.

As células de combustível podem ser feitas em unidades modulares, em grandes quantidades. Assim, são facilmente transportáveis e rapidamente montadas num determinado local próximo dos pontos de fornecimento.

Além de energia eléctrica, do processo de funcionamento das células, advém calor e água que podem ser aproveitados para outras aplicações.

A conversão directa de energia aliada ao funcionamento muito simples das células de combustível (inexistência de movimento mecânico no interior desta, não sofrendo assim paragens bruscas devido ao atrito ou falhas das partes móveis durante a operação) conduz a sistemas muito seguros e de longa duração. As células de combustível funcionam também de um modo silencioso, sendo possível assim a instalação em locais onde o silêncio é um critério determinante.

Não existem emissões resultantes da operação, quando se usa o hidrogénio, ou seja as células de combustível são uma energia limpa.

As células de combustível podem ser desenvolvidas para funcionarem a partir de gás natural ou outros combustíveis fáceis de obter, de transportar e disponíveis a baixo custo. Emissões adicionais podem surgir da produção de hidrogénio se a fonte de energia primária é um combustível fóssil. Porém, até mesmo com estas considerações, as células de combustível típicas têm emissões mais baixas que sistemas de energia tradicionais.

As células de combustível também podem ser usadas como unidades energéticas auxiliares, em combinação com motores de combustão interna ou sistemas estacionários de salvaguarda, quando operados com reformadores para conversão de outros combustíveis, diminuindo assim a poluição do ar e poupando energia no tráfego urbano.

A tecnologia das células de combustível apresenta um elevado potencial de desenvolvimento. Em contraste, as tecnologias alternativas já atingiram um estado de avançado desenvolvimento. No que concerne às desvantagens, o elevado custo (custos de investigação, de materiais usados e processos de fabrico) prejudica a comercialização. Existem também, problemas associados à falta de infra-estruturas para a produção, transporte e armazenamento do hidrogénio. O combustível, dependendo do tipo de aplicação, necessita de estar livre de determinados contaminantes, senão as células tornam-se menos eficientes ou deixam mesmo de funcionar.

Além disto, o conhecimento sobre esta tecnologia concentra-se num número limitado de pessoas.

DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO

A instalação disponível e onde foi realizado o trabalho experimental, é constituída por 4 unidades: a unidade de medição de caudais, o sistema de humidificação, o sistema de carga e a caixa de aquisição de dados, se for necessário acoplar mais instrumentos. No sistema de medição de caudais são regulados os caudais dos gases que passam na unidade de humidificação. Nesta unidade, promove-se o borbulhamento dos gases em água, saindo com uma dado teor de humidade, relacionado com a temperatura imposta. Após a humidificação, estes gases entram na célula de combustível. A carga produzida na célula é armazenada no sistema de carga. Tudo isto é monitorizado através de painéis de controlo de um software adequado (FC Power). A caixa de aquisição de dados pode ser usada para ligar diversos instrumentos e a sua leitura será feita também através de painéis de controlo do software referido. Na figura seguinte é apresentada uma fotografia de toda a instalação.

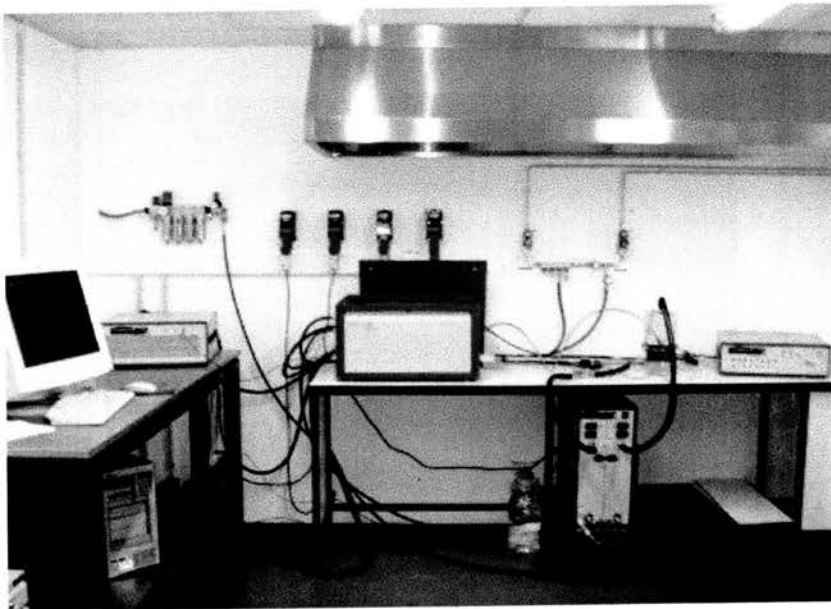


Figura 7 - Imagem geral da instalação.

Cada sistema é, em seguida, descrito mais pormenorizadamente.

❖ Sistema de medição de caudais

→ Condições de segurança

Não exceder:

- 250 psig (18 atm) de pressão de entrada
- 125 psig (9,5 atm) de pressão de operação nos controladores de caudal
- 50 psig (4,4 atm) à saída da unidade

→ Princípios operatórios

O sistema de medição de caudais (Figura 8) controla o fluxo de um até seis gases. No caso da instalação referida, esta apenas se encontra preparada para dois gases (hidrogénio e ar) e para duas gamas de medida em cada um destes (0 - 0,8 L/min e 0.8-4 L/min para o hidrogénio e 0-20 L/min e 20-100 L/min para o ar). O caudal de cada gás é controlado através de um controlador de caudal mássico em cada linha. À medida que cada gás entra neste sistema é direccionado para uma válvula solenóide que activa/desactiva a linha de gás. Posteriormente, o gás é direccionado para uma válvula anti-retorno. Depois, em cada linha, o gás flui até um regulador de pressão. O gás passa através de um controlador/medidor de caudal, é conduzido à saída da unidade, passando por outra válvula anti-retorno.



Figura 8 - Unidade de medição de caudais

A unidade encontra-se também equipada com um sistema de purga. Existe uma injeção através de um canal específico que permite purgar com azoto o gás contido em cada linha de combustível. Uma válvula solenóide normalmente aberta é fechada durante uma operação normal. Os seguintes acontecimentos iniciam a purga: paragens de emergência manuais e do software, um canal de gás desactivado, interruptor de potência na posição “off” e perda de potência.

→ Ajustes iniciais

A primeira vez que o sistema é usado, é necessário introduzir no software propriedades dos gases e unidades de medida de caudal em cada controlador de caudal.

→ Painel de controlo do sistema de medição de gases

No painel do sistema de medição de gases aparecem os canais disponíveis, onde é possível introduzir os valores de caudais pretendidos e também se podem visualizar os indicadores de emergência (ver Figura 9).

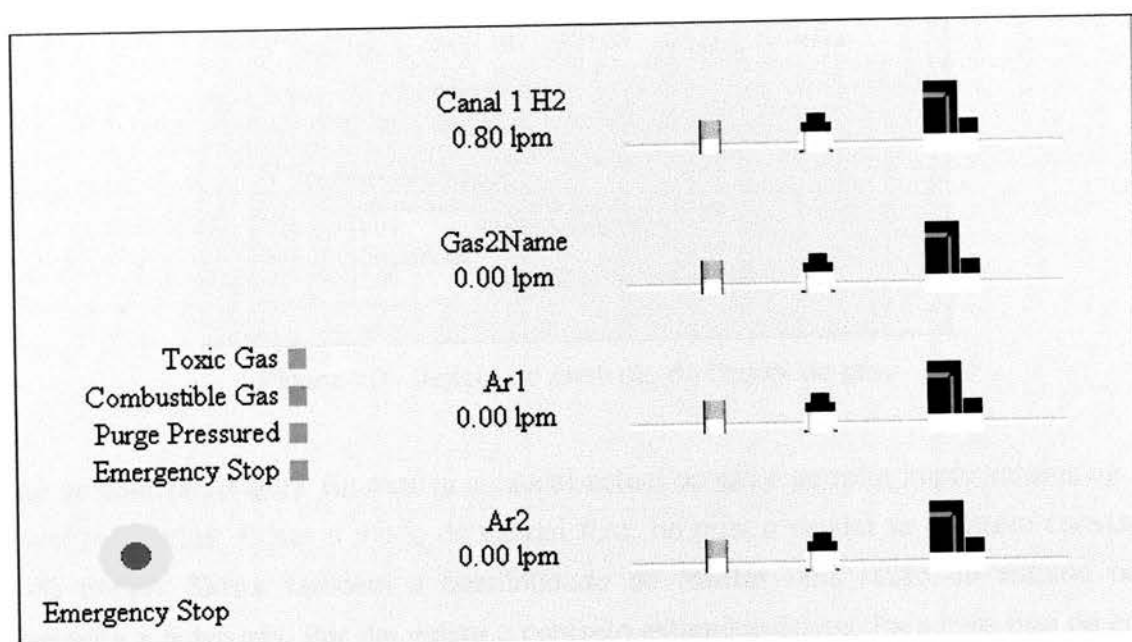


Figura 9 - Painel de controlo do sistema de medição de gases

Relativamente aos indicadores de emergência, existem quatro:

- Gases tóxicos - se um gás tóxico for detectado todos os canais de gases são desactivados e as válvulas de purga são abertas.
- Gases combustíveis - se um gás combustível for detectado todos os canais de gases são desactivados e as válvulas de purga são abertas.
- Paragem de emergência - o indicador de paragem de emergência fica vermelho ao ser activado.
- Pressão de purga - este indicador fica vermelho se a pressão for inferior a 40 psi. Se isto ocorrer não é possível abrir as válvulas de abertura dos canais de gases.

NOTA: A linha de purga deve estar sempre pressurizada com azoto, de modo a que se ocorrer algum acidente, seja possível purgar imediatamente os canais de hidrogénio com azoto.

É apresentado na figura seguinte um exemplo de uma janela de controlo de um caudal de gás (neste caso de hidrogénio).

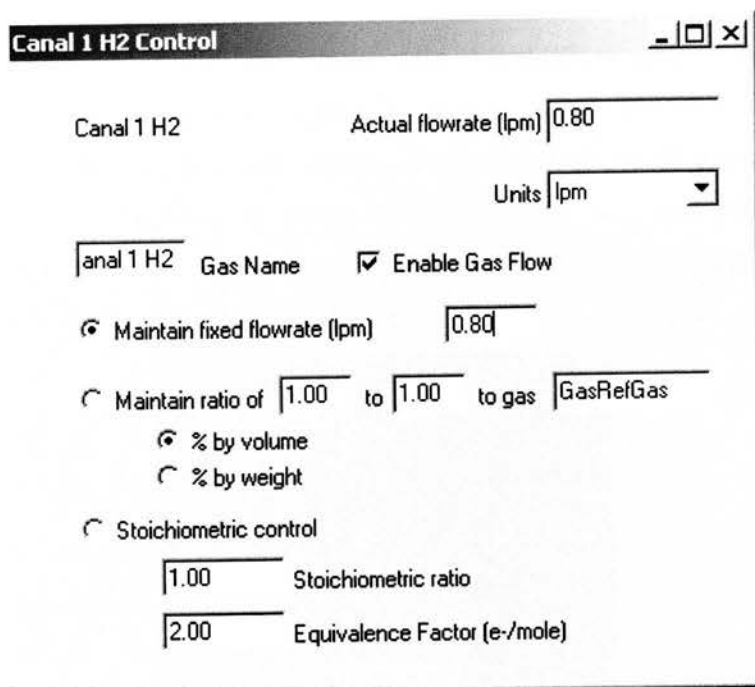


Figura 10 - Janela de controlo de caudal de gás.

A janela de controlo (Figura 10) mostra o caudal actual do gás e permite impôr valores de caudal de diferentes modos. Existe o modo de caudal fixo, no qual o caudal se mantém constante ao longo do tempo. Existe também a possibilidade de manter uma razão de volume ou peso relativamente a outro gás. Por fim existe o controlo estequiométrico. Para este tipo de controlo é necessário introduzir alguns dados iniciais, tais como: densidade de corrente, área da célula e número de células.

→ Manutenção

Os controladores de caudal mássico necessitam de substituição se estiverem com defeito, se não trabalharem adequadamente, se a calibração necessitar de ser alterada ou se for requerido um gás diferente no sistema.

Para efectuar esta substituição é necessário ver o manual do equipamento.

❖ Sistema de humidificação

→ Descrição geral

O humidificador (Figura 11) pode ser usado para humidificar ambos os gases fazendo-os borbulhar em colunas de água desionizada aquecida. A temperatura da água pode ser estipulada, desde a temperatura ambiente até ao ponto de ebulição da água à pressão dos gases reagentes. A temperatura máxima da água admissível para este sistema é de 115°C. Se a temperatura chegar aos 120°C ou a pressão aos 75 psi (6,1 atm) o humidificador pára de aquecer ou abre-se uma válvula de escape, respectivamente.

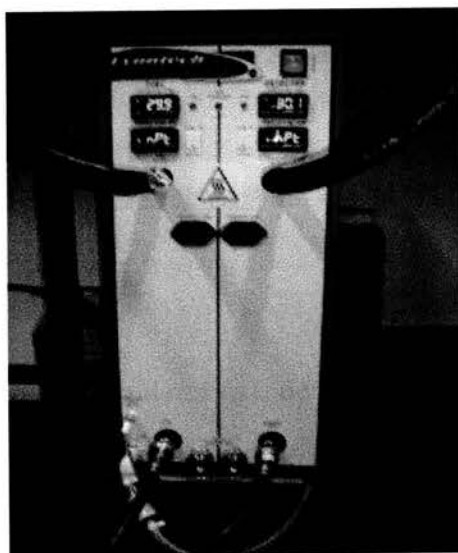


Figura 11 - Humidificador.

O sistema de humidificação contém dois sub-sistemas independentes de maneira a ser possível humidificar ambos os gases. Cada sub-sistema opera através da transferência de calor da água líquida de um reservatório por um evaporador de calor. A água sob a forma de vapor mistura-se com a corrente de gás reagente que passou por um difusor. Se a temperatura do gás for menor que a temperatura do vapor de água nem todo o vapor de água é misturado com o gás. O vapor de água irá transferir somente alguma da sua energia térmica para a corrente de gás resultando uma corrente de gás aquecida e alguma condensação. Nestas condições, o condensado regressa ao evaporador onde é re-evaporado e misturado novamente com a corrente gasosa. Este processo repete-se até que o gás se encontre aquecido à mesma temperatura da água, sendo assim capaz de transportar vapor de água à mesma velocidade a que é fornecido. Existem outras condições de operação em que a corrente gasosa não consegue transportar vapor de água à velocidade a que ele é fornecido. Esta situação pode ocorrer, por exemplo, quando a corrente gasosa já se encontra totalmente ou parcialmente humidificada e portanto transportará tanta mais água quanto menos húmido for o gás. Isto faz com que a água se acumule no evaporador e

que um alarme se accione. Quando isto ocorre o controlador irá reduzir a taxa de transferência da água líquida para o evaporador de modo a evitar a sua acumulação. Este processo continua até que o humidificador tenha estabelecido o ponto máximo de humidificação.

O sistema de humidificação pode operar de dois modos diferentes. No modo mais simples, a água é fornecida ao evaporador a um caudal constante. Operando deste modo a temperatura do gás de saída aumentará com o aumento do caudal de água. Em contraste, temos o modo de controlo da temperatura do gás de saída. Operando com este modo a unidade ajusta o caudal de água a fornecer ao evaporador por forma a atingir a temperatura de saída do gás desejada. Quando se opera sob condições de humidade relativamente elevadas, a temperatura da corrente gasosa humidificada deve ser mantida acima do seu ponto de orvalho para prevenir a condensação.

A unidade de humidificação também se encontra equipada para poder controlar a temperatura dos aquecedores exteriores. Dois receptáculos de controlo de potência e duas entradas de termopares proporcionam o controlo e “feedback” dos aquecedores externos.

→ Painel de controlo

O humidificador é monitorizado e controlado usando o painel de controlo. A temperatura dos aquecedores externos pode ser ajustada através do referido painel (ver Figura 12). Para alterar as temperaturas basta clicar no “set point” e alterá-lo. As temperaturas encontram-se em graus Celsius.

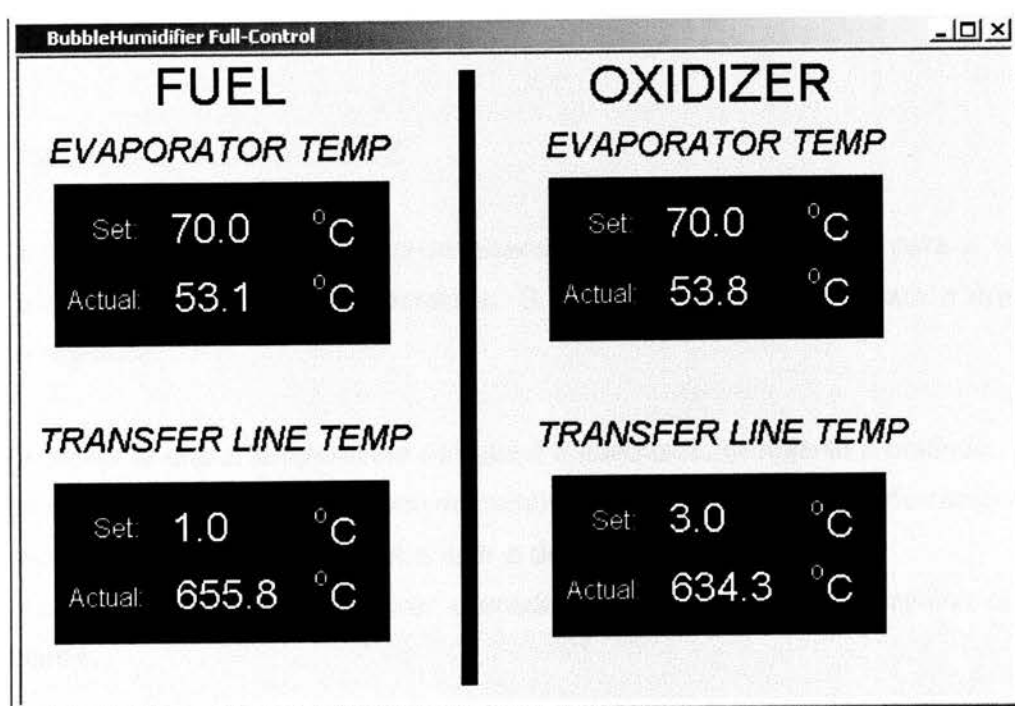


Figura 12 - Painel de controlo do humidificador.

A temperatura da água pode ser ajustada de duas maneiras diferentes:

1. Ajustando os controladores de temperatura dos gases reagentes na parte frontal da unidade.
2. Controlando a temperatura da água usando o software.

Os controladores de temperatura mostram a temperatura em cada evaporador ou linha de transferência. Para ver o “set point” de temperatura pressiona-se longamente o botão. Para alterar o “set point”, pressiona-se o botão enquanto se pressiona a seta para cima ou para baixo até atingir a temperatura desejada.

→ Manutenção

Para que o humidificador actue devidamente existe um procedimento que deve ser efectuado mensalmente:

1. Drenar os tanques do humidificador
2. Mudar o filtro da água

Nota: Deve-se ter muito cuidado ao drenar os tanques porque a água contida no humidificador encontra-se, normalmente, a uma temperatura muito elevada, havendo risco de ocorrência de acidentes.

Drenagem dos tanques do humidificador

Antes de se drenarem os tanques, deve-se alterar a temperatura da água para a temperatura ambiente e deixá-la atingir essa temperatura. O procedimento correcto para a drenagem dos tanques é o seguinte:

1. Após verificar que a temperatura da água é a adequada, desliga-se a unidade.
2. Ligar o encaixe Swagelok ao dreno do combustível e drenar o tanque do combustível.
3. Remover o dreno do combustível e ligar o do oxidante.
4. Quando o segundo tanque estiver drenado, remover o encaixe Swagelok do dreno do oxidante.

Mudança do filtro de água

O filtro encontra-se colocado numa tubagem que liga o reservatório de água ao humidificador e tem como objectivo remover as impurezas. Este filtro deve ser mudado mensalmente. Para mudar o filtro desliga-se o tubo do reservatório e do humidificador, esvaziando-se a água que estiver no tubo. Remove-se o filtro e coloca-se um filtro de 0,9 μm no seu lugar. Liga-se novamente o tubo ao reservatório e ao humidificador.

Mudança dos difusores

Pode ser necessário substituir um ou ambos os difusores. Se a contrapressão for significativa (5 psi (0,3 atm) ou mais) ou o gás não fluir através do difusor, é necessário mudá-los. Para o fazer, deve-se seguir o procedimento descrito no manual do equipamento.

❖ Unidade de entrada/saída de instrumentação

→ Princípios operatórios

O sistema de entrada/saída de instrumentação (Figura 13) foi desenhado para ter conectores LEMO, receptáculos ou termopares de acordo com o desejado pelo utilizador.



Figura 13 - Unidade de entrada/saída de instrumentação.

A operação deste sistema faz-se através do painel de controlo do software (Figura 14).

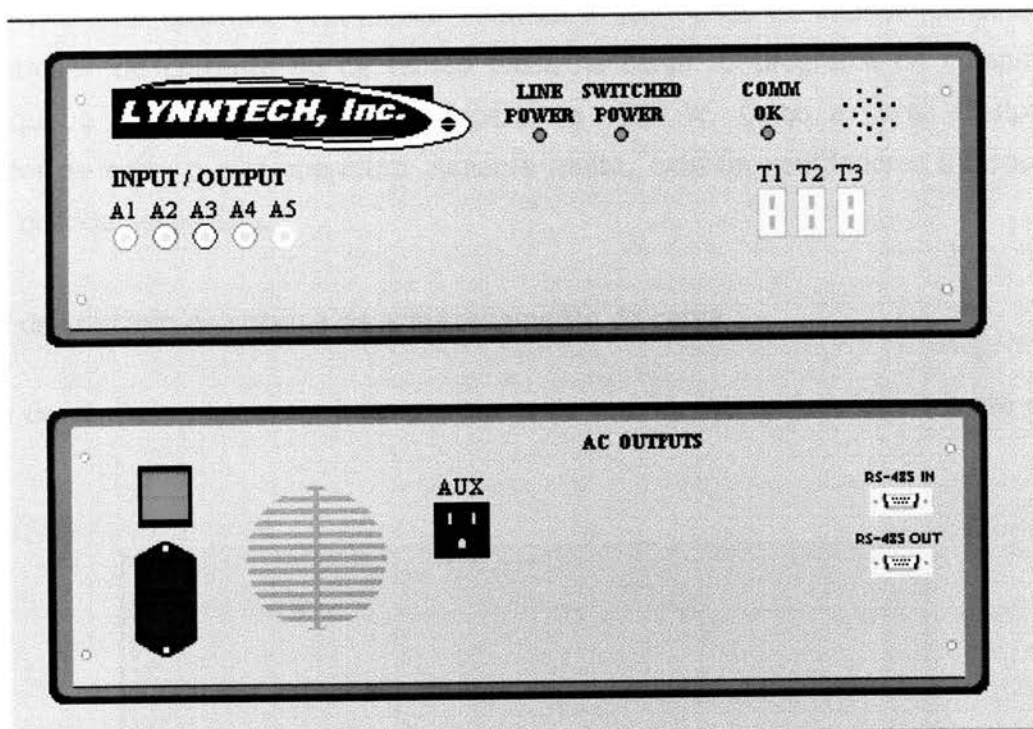


Figura 14 - Painel de controlo da unidade de entrada/saída de instrumentação.

Existem nove canais ou tipo de sinais disponíveis: entrada analógica, saída analógica, entrada digital, saída digital, entrada de temperatura, saída em pulso com modulação (PWM), saída digital em histerese, saída analógica PID e saída PWM PID.

❖ Sistema electrónico de armazenamento de carga para testes de células de combustível

→ Descrição geral

O sistema electrónico de armazenamento de carga (Figura 15) funciona como uma resistência de potência variável.

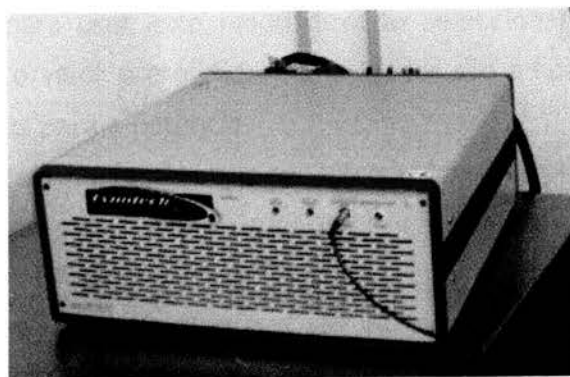


Figura 15 - Sistema electrónico de armazenamento de carga

Com o software de controlo, o utilizador controla a quantidade de impedância seleccionando que quantidade de corrente ou de tensão passa na carga. O programa de computador não permite que a potência atingida seja superior a 1000 W. Como a carga dissipa grandes quantidades de calor e a temperatura aumenta muito, existem ventiladores internos que são activados quando necessário.

→ Painel de controlo do sistema de armazenamento da carga

No painel de controlo podem ser lidos os valores de tensão, intensidade de corrente e potência eléctrica.

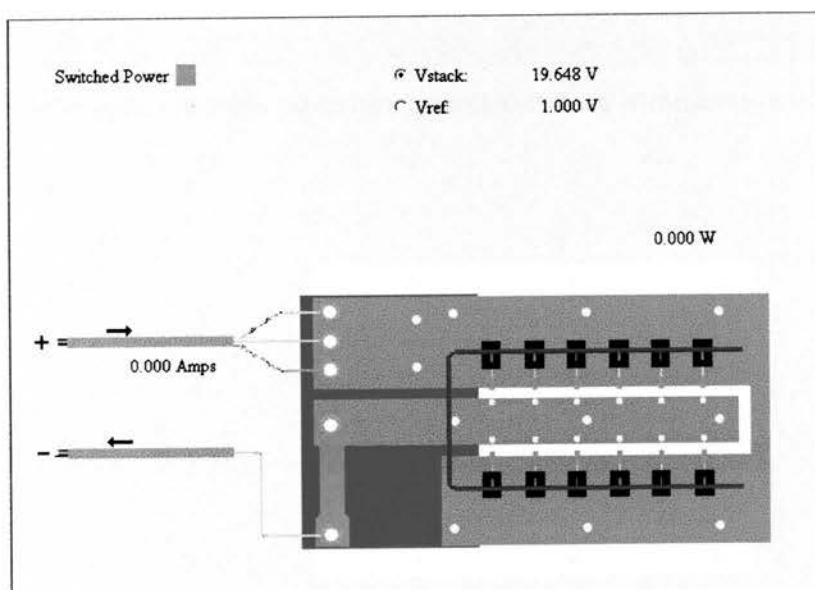


Figura 16 - Painel de visualização do sistema electrónico de armazenamento de carga.

Na carga pode-se controlar a intensidade de corrente, a tensão ou a potência usando a janela da figura 17. A carga pode funcionar em três modos diferentes:

1. Modo constante - para usar este modo deve-se seleccionar o parâmetro de controlo desejado e ajustar o valor pretendido. As unidades são amperes para a corrente, volts para a tensão e watts para a potência.
2. Modos de pulso - neste modo têm que ser introduzidos os valores inferiores e superiores do parâmetro de controlo. O tempo superior e inferior vêm em segundos. A largura do pulso pode ir até aos 1000s.
3. Modos de rampa - neste modo têm que ser introduzidos os valores finais e iniciais do parâmetro de controlo. O período vem em segundos e pode ser ajustado desde 0,5 até 1000 s.

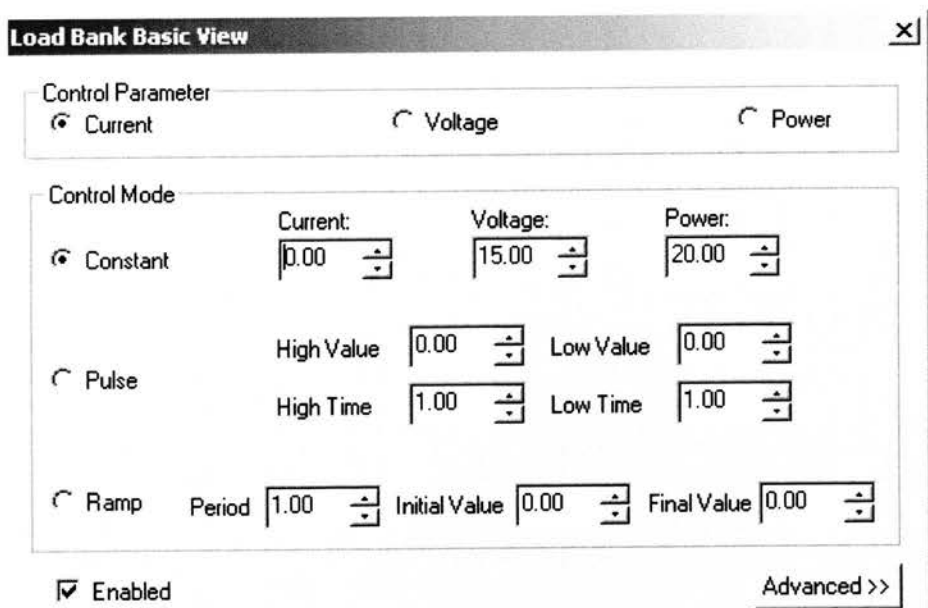
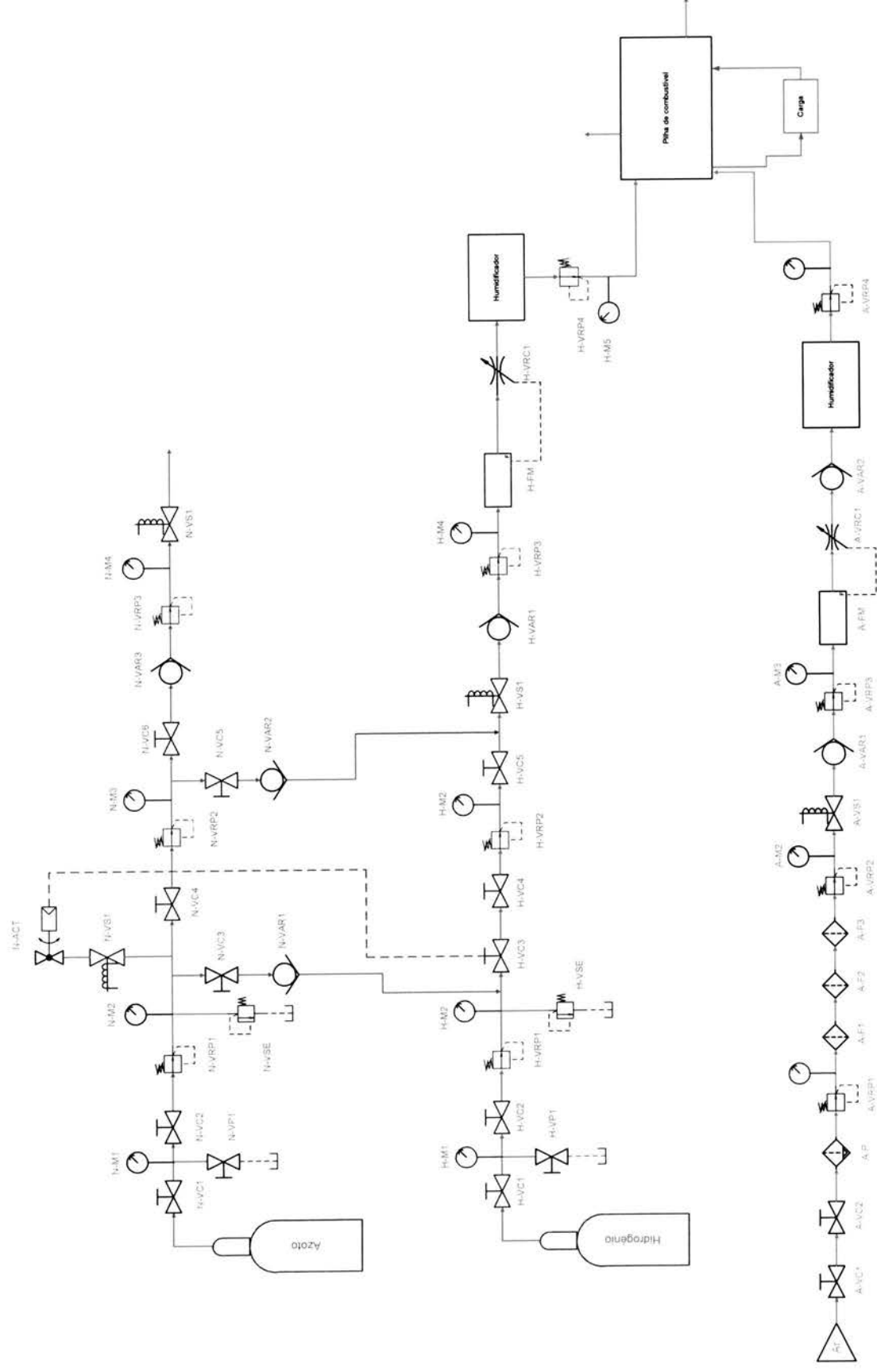
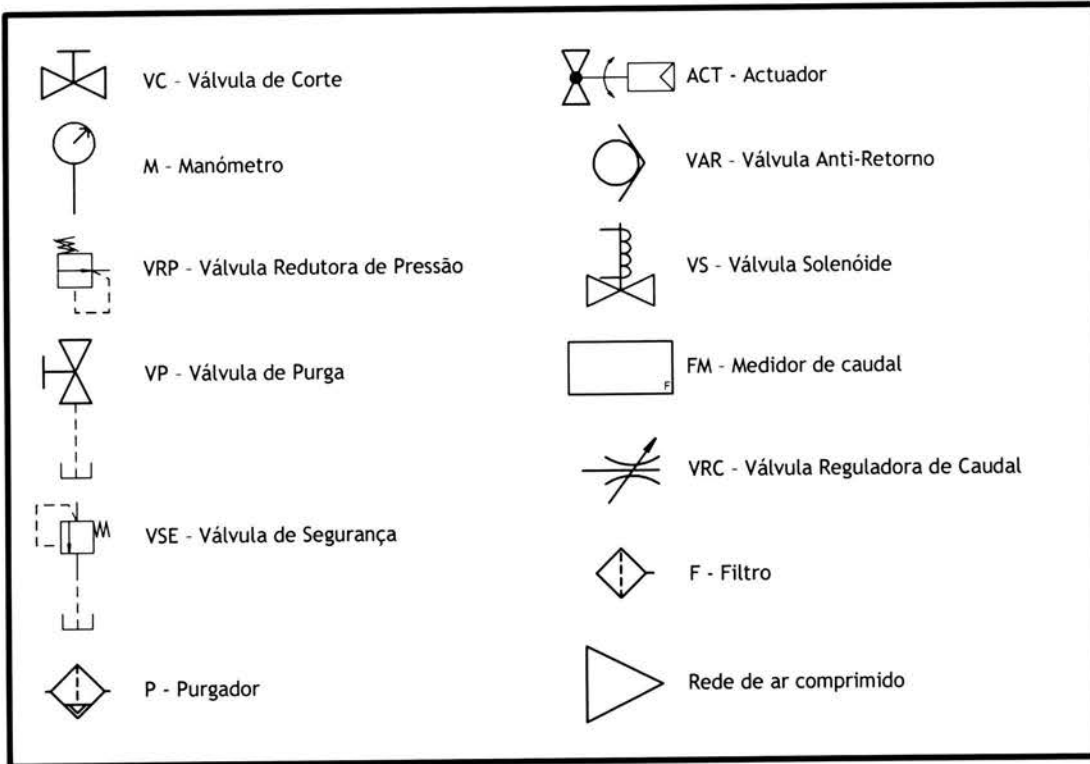


Figura 17 - Janela de controlo do sistema electrónico de armazenamento de carga.

ESQUEMA DA INSTALAÇÃO



Legenda



DESCRIÇÃO DAS PILHAS TESTADAS

❖ Pilha de 20 Watts

A pilha é constituída por 20 células (conjunto membrana - eléctrodos). O electrólito é do tipo Nafion 112 com 10 cm^2 de área activa. O escoamento do hidrogénio é efectuado de um modo paralelo para todas as células e o escoamento do ar é forçado. A potência da pilha é de 20 W, podendo operar a uma temperatura máxima de $70\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de operação do hidrogénio numa gama de 0 a 3 psig (0 a 1,2 atm). A pilha pode funcionar de três modos diferente: fonte de caudal, fonte de pressão e em contra pressão.

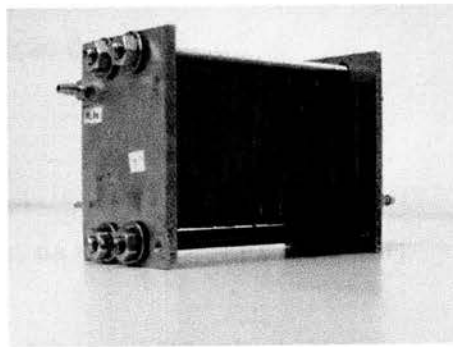


Figura 18 - Fotografia da pilha de 20 Watts.

❖ Pilha de 3 Watts

A pilha é constituída por 4 células (conjunto membrana - eléctrodos). O electrólito é do tipo Nafion 112 com 10 cm^2 de área. O escoamento do hidrogénio é efectuado de um modo paralelo para todas as células e o escoamento do ar é forçado. A potência da pilha é de 3 - 4 W, podendo operar a uma temperatura máxima de $70\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de operação do hidrogénio numa gama de 0 a 2 psig (0 a 1,1 atm). A pilha pode funcionar de três modos diferentes: fonte de caudal, fonte de pressão e em contra pressão.

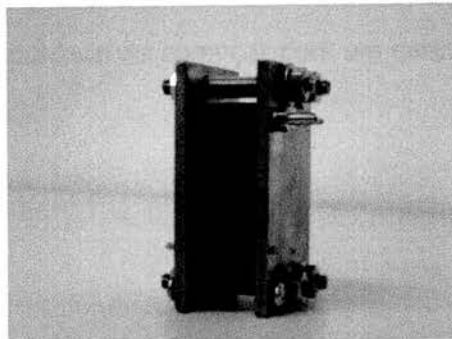


Figura 19 - Fotografia da pilha de 3 Watts.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA TESTE DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Após o período de pesquisa bibliográfica e estudo da instalação disponível elaborou-se um procedimento experimental para testar a eficiência das diferentes células.

❖ Arranque da Instalação

1. Ligar o exaustor;
2. Ligar as tomadas;
3. Ligar as várias unidades;
4. Ligar o computador;
5. Ligar o sistema de aquisição de dados;
6. Abrir a válvula N-VC1;
7. Abrir a válvula N-VC2;
8. Abrir a válvula N-VC4;
9. Regular a pressão através da válvula N-VRP2 até 3 bar;
10. Abrir a válvula N-VC6;
11. Esperar até que no painel de aquisição de dados apareça uma luz verde (sinal de que a purga está feita);

❖ Ar

1. Abrir a válvula A-VC1;
2. Abrir a válvula A-VC2;
3. Regular a pressão (ter o cuidado de começar com uma pressão baixa) com o auxílio das válvulas A-VRP1 e A-VRP2;
4. Ter em atenção que se deve activar a opção “enable gas flow” no sistema de aquisição de dados;
5. Regular o caudal (ter o cuidado de começar com um caudal baixo).

❖ Hidrogénio

1. Abrir a válvula H-VC1;
2. Abrir a válvula H-VC2;
3. Abrir a válvula H-VC4;

4. Regular a pressão (ter o cuidado de começar com uma pressão baixa) através da válvula H-VRP2;
5. Abrir a válvula H-VC5;
6. Ter em atenção que se deve activar a opção “enable gas flow” no sistema de aquisição de dados;
7. Regular o caudal (ter o cuidado de começar com um caudal baixo).

❖ **Teste**

Modo de operação: fonte de caudal

1. Medir a temperatura e a pressão ambiente;
2. Purgar o sistema com azoto durante dois minutos (desactiva-se a opção “enable gas flow” do canal de hidrogénio)
3. Regular a temperatura do humidificador para o valor pretendido;
4. Aumentar a pressão e o caudal de hidrogénio e de ar lentamente até ao valor pretendido;
5. Durante o tempo de teste purgar do mesmo modo com azoto de 15 em 15 minutos durante 1 minuto. De seguida fazer passar 0,8 L/min de hidrogénio durante 1 minuto. Regressar ao caudal de hidrogénio de operação.

❖ **Traçado da curva de polarização** (carga em modo de intensidade constante)

1. **Caudal constante**: impor um caudal constante de hidrogénio e de ar em excesso relativamente ao valor necessário aquando da intensidade de corrente máxima.
Caudal variável: para cada valor de intensidade de corrente calcular o caudal de hidrogénio e de ar necessários para um excesso pré-determinado. Alterar os caudais à medida que se altera a intensidade de corrente.
2. Variar a intensidade de corrente de 0 a 2,5 A em incrementos iguais, deixando estabilizar cada valor durante dois minutos.
3. Medir para cada valor de intensidade de corrente o valor de tensão e de potência conseguido.
4. Medir a temperatura de entrada e saída de hidrogénio e no interior da célula.
5. Medir tensões individuais das células com o auxílio de um voltímetro.

❖ Paragem da Instalação

1. Fechar as válvulas H-VC1, H-VC2, H-VC4, H-VRP2 e H-VC6;
2. Fechar as válvulas A-VC1, A-VC2, A-VRP1 e A-VRP2;
3. Fechar as válvulas N-VC1, N-VC2, N-VC4, N-VRP2 e N-VC6;
4. Desligar as várias unidades;
5. Desligar as tomadas;
6. Desligar o exaustor;
7. Desligar o computador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

❖ Experiência 1.1

Nesta experiência foi utilizada a pilha de 3 Watts.

Condições da experiência:

- Com humidificação do hidrogénio → Temperatura do humidificador - 60 °C
- Sem humidificação do ar (entrada por convecção natural)
- Modo de operação: fonte de caudal
- Temperatura ambiente: 17 °C
- Pressão ambiente: 759 mmHg
- Caudal de hidrogénio: 0,1 L/min

Traçaram-se as curvas de polarização de acordo com o procedimento descrito anteriormente. Os resultados obtidos apresentam-se na figura 20.

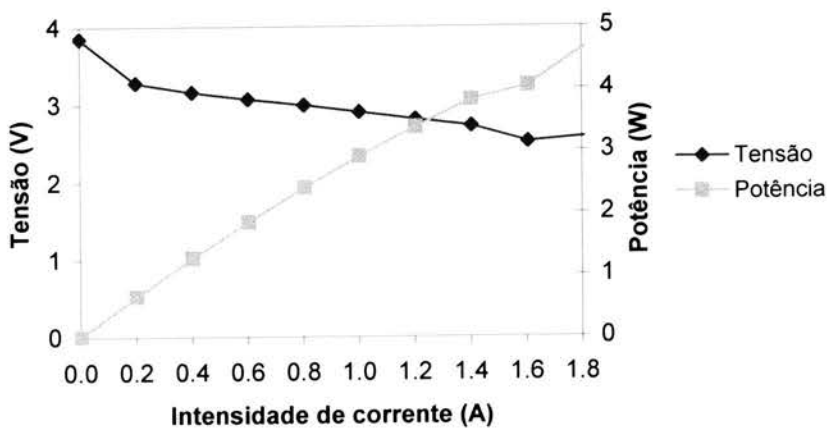


Figura 20 - Curva de polarização da célula de 3 Watts

Para possibilitar a comparação desta curva com curvas de polarização de células diferentes é frequente representar no eixo das abcissas a densidade de corrente, ou seja intensidade de corrente a dividir pela área activa da membrana.

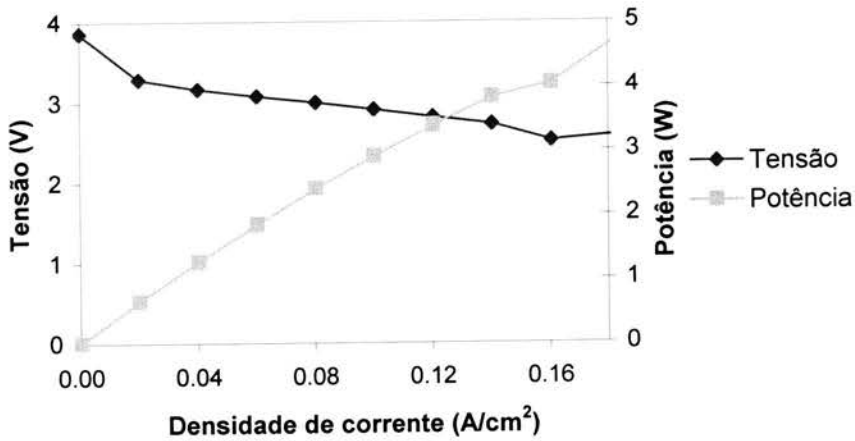


Figura 21 - Curva de polarização da célula de 3 Watts.

❖ Experiências 1.2 e 1.3

Nestas experiências foi utilizada a pilha de 3 Watts e foram realizadas nas mesmas condições que a experiência 1.1 apenas variando a temperatura ambiente, que foi de 15 °C em ambas as experiências. A realização destas experiências teve como objectivo conferir a reprodutibilidade dos resultados. De seguida apresentam-se as curvas de polarização para as três experiências que foram obtidas a partir do procedimento apresentado anteriormente.

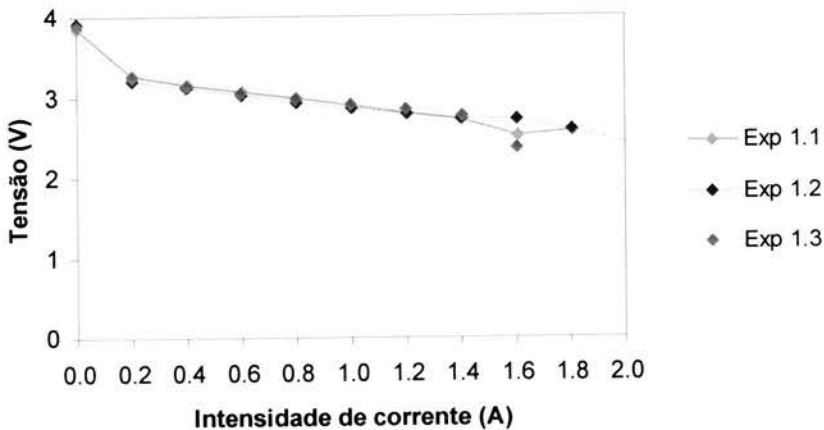


Figura 22 - Representação da tensão em função da intensidade de corrente para as experiências 1.1, 1.2 e 1.3.

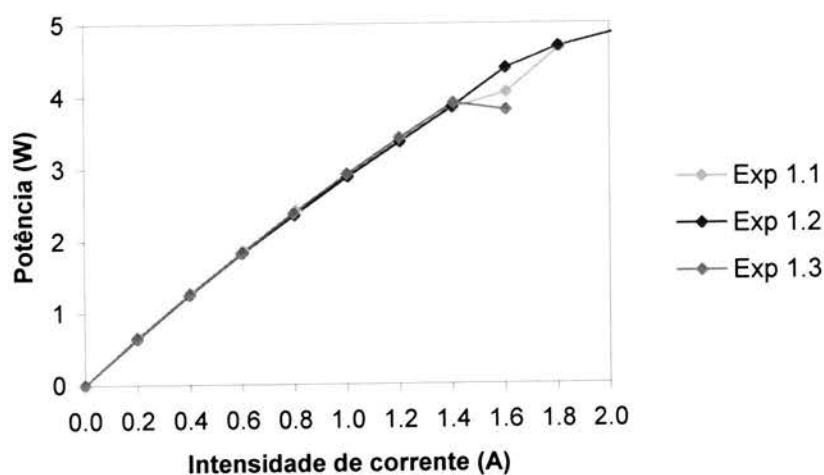


Figura 23 - Representação da potência em função da intensidade de corrente para as experiências 1.1, 1.2 e 1.3.

Como se pode verificar a partir dos gráficos anteriores o desempenho da célula é muito semelhante para todas as experiências, o que confirma a reprodutibilidade dos resultados.

❖ Experiência 2

Nesta experiência foi utilizada a pilha de 3 Watts.

Condições da experiência:

- Com humedificação do hidrogénio → Temperatura do humidificador - 70 °C
- Sem humedificação do ar (entrada por convecção natural)
- Modo de operação: fonte de caudal
- Temperatura ambiente: 19 °C
- Pressão ambiente: 767 mmHg
- Caudal de hidrogénio: 0,1 L/min

As curvas de polarização foram traçadas de acordo com o procedimento descrito anteriormente.

❖ Experiência 3

Nesta experiência foi utilizada a pilha de 3 Watts.

Condições da experiência:

- Com humedificação do hidrogénio → Temperatura do humidificador - 50 °C
- Sem humedificação do ar (entrada por convecção natural)

- Modo de operação: fonte de caudal
- Temperatura ambiente: 18 °C
- Pressão ambiente: 765 mmHg
- Caudal de hidrogénio: 0,1 L/min

As curvas de polarização foram traçadas de acordo com o procedimento descrito anteriormente.

❖ Experiência 4

Nesta experiência foi utilizada a pilha de 3 Watts.

Condições da experiência:

- Com humidificação do hidrogénio → Temperatura do humidificador - 30 °C
- Sem humidificação do ar (entrada por convecção natural)
- Modo de operação: fonte de caudal
- Temperatura ambiente: 18 °C
- Pressão ambiente: 759 mmHg
- Caudal de hidrogénio: 0,1 L/min

As curvas de polarização foram traçadas de acordo com o procedimento descrito anteriormente.

❖ Comparação dos resultados

O manual de utilização da célula contém a representação de uma curva de polarização traçada nas seguintes condições: temperatura - 48 °C; entrada de ar por convecção; pressão de hidrogénio - 2 psi; modo de operação - fonte de pressão; tempo de purga - 15 segundos; duração da purga - 0,3 segundos.

De seguida apresenta-se um gráfico que traduz a comparação entre as duas curvas de polarização (curva de referência e curva referente à exp. 1.1):

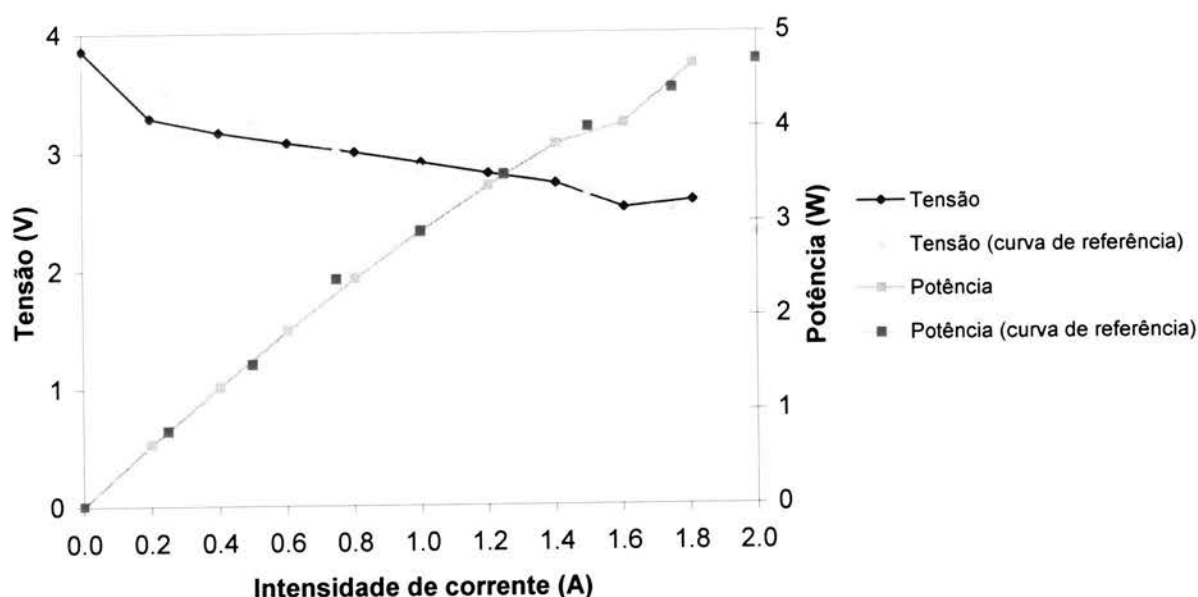


Figura 24 - Comparação da curva de polarização experimental com a de referência apresentada no manual.

Comparando as duas verifica-se que não existe grande discrepância entre elas. Relativamente às outras experiências, não se apresenta o gráfico comparativo com a curva de referência pois são todas muito semelhantes à experiência 1.1, ou seja, todas as curvas de polarização experimentais se aproximam muito da curva de polarização de referência. Não foi possível, no entanto, traçar a curva de polarização completa, uma vez que em todas as experiências a potência da pilha caiu para valores de intensidade de corrente inferiores aos representados na curva de referência.

As condições em que as experiências foram realizadas não parecem inadequadas uma vez que as curvas obtidas se aproximam das teóricas. No entanto, existem pequenas diferenças que permitem afirmar que certas condições de operação são mais adequadas que outras. Assim, com o intuito de avaliar a influência da temperatura de humidificação no desempenho da célula resolveu representar-se os dados das diferentes experiências num gráfico comparativo. É de salientar que apenas foi representada uma das experiências a 60 °C (Experiência 1.1) para facilitar a visualização.

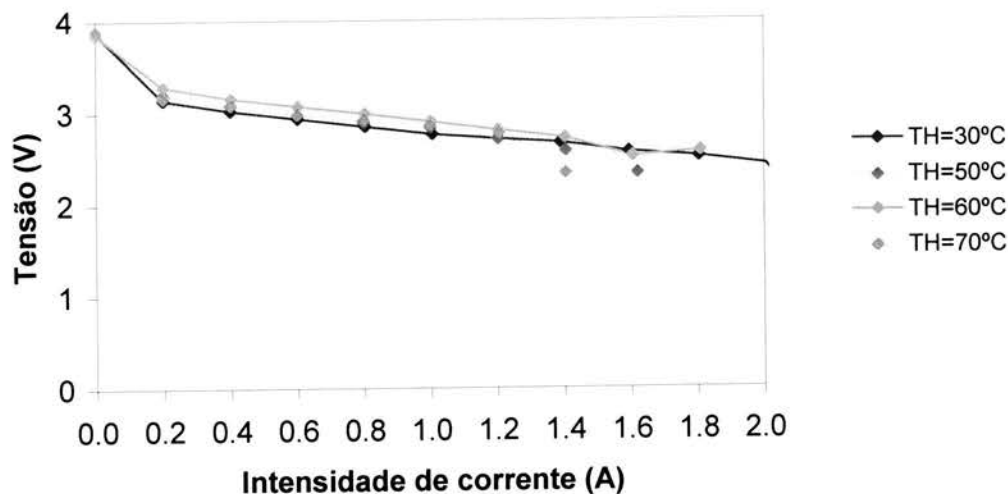


Figura 25 - Representação da tensão em função da intensidade de corrente para as experiências efectuadas.

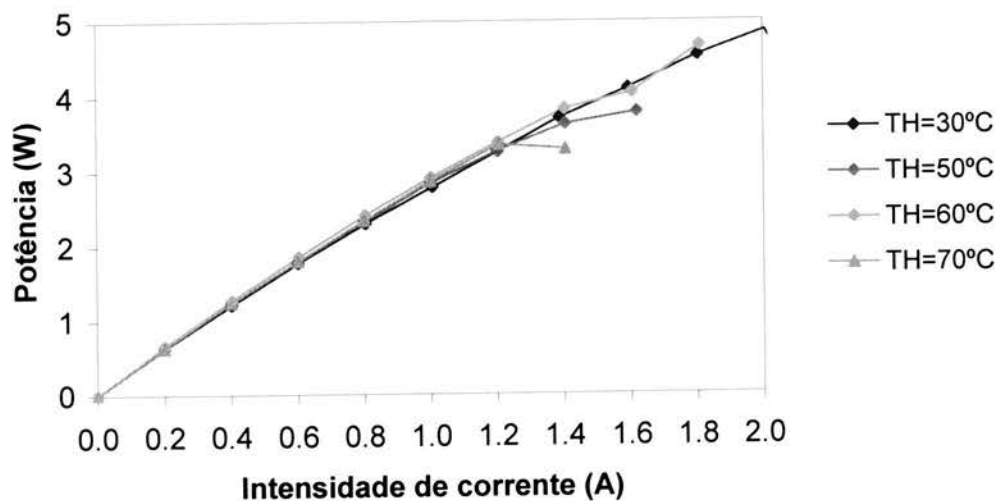


Figura 27 - Representação da potência em função da intensidade de corrente para as experiências efectuadas.

Analisando as figuras anteriores nota-se um desempenho da pilha crescente à medida que a temperatura de humedificação aumenta. No entanto, a partir de determinada temperatura de humedificação (70 °C) o desempenho da pilha diminui. Isto deve-se, provavelmente, a um excesso de humedificação do ar que encharca as membranas. Existe, portanto, uma temperatura

ótima de humidificação que não deve ser nem muito elevada nem muito baixa, com base nas experiências efectuadas a temperatura ideal de humidificação para esta pilha é à volta de 60 °C.

A eficiência da pilha para as diversas experiências foi calculada através da fórmula apresentada anteriormente (equação (3)). Os resultados obtidos foram os seguintes:

Tabela 2 - Eficiência da pilha de combustível de 3 Watts para cada valor de intensidade de corrente imposta e caudal de hidrogénio consumido.

Exp	1.1	2	3	4	Q _{H2} (L/min)*
I=0	0	0	0	0	0,000
I=0,2	1,34	1,29	1,29	1,29	0,002
I=0,4	8,72	8,50	8,49	8,47	0,014
I=0,6	11,42	11,07	11,07	11,09	0,019
I=0,8	13,94	13,58	13,47	13,47	0,023
I=1,0	16,02	15,77	15,63	15,48	0,028
I=1,2	19,74	19,49	19,06	19,32	0,035
I=1,4	23,35	20,07	22,09	23,25	0,043
I=1,6	23,58	na	21,87	24,45	0,047
I=1,8	27,21	na	na	26,96	0,053
I=2,0	Na	na	na	29,25	0,059

Nota: Os valores de eficiência da tabela encontram-se em percentagem.

* - O caudal de hidrogénio de saída foi medido através de um medidor de bolha de sabão, o cálculo do caudal consumido é efectuado através de Caudal consumido = caudal introduzido - caudal de saída medido.

na - não avaliável

Como se pode verificar, a eficiência aumenta com o aumento da intensidade de corrente imposta. No entanto, para valores de intensidade de corrente muito elevados, por vezes, a potência da pilha de combustível começa a baixar, diminuindo assim a eficiência. Analisando os valores de eficiência para cada experiência verifica-se que são bastantes semelhantes, notando-

se uma pequena melhoria para as experiências 1.1 que corresponde a uma temperatura de humidificação de 60 °C. É de salientar que estes valores de eficiência ficam bastante aquém dos previstos para as PEMFC (cerca de 48 %). Uma vez que se usou um caudal de hidrogénio muito maior do que o estequiometricamente necessário, é natural que a eficiência seja bastante menor do que a normal. Se se usasse um valor de caudal de hidrogénio próximo do que efectivamente a pilha gasta a eficiência melhoraria significativamente. É esta a directiva que se deve seguir nas experiências a realizar no futuro.

❖ Experiência 5

Nesta experiência foi utilizada a pilha de 20 Watts.

Condições da experiência:

- Com humidificação do hidrogénio → Temperatura do humidificador - 70 °C
- Com humidificação do ar → Temperatura do humidificador - 70 °C
- Modo de operação: fonte de caudal
- Caudal de ar: 4 L/min
- Caudal de hidrogénio: 0,5 L/min
- Temperatura ambiente: 18,5 °C
- Pressão ambiente: 759 mmHg

As curvas de polarização foram traçadas de acordo com o procedimento descrito anteriormente.

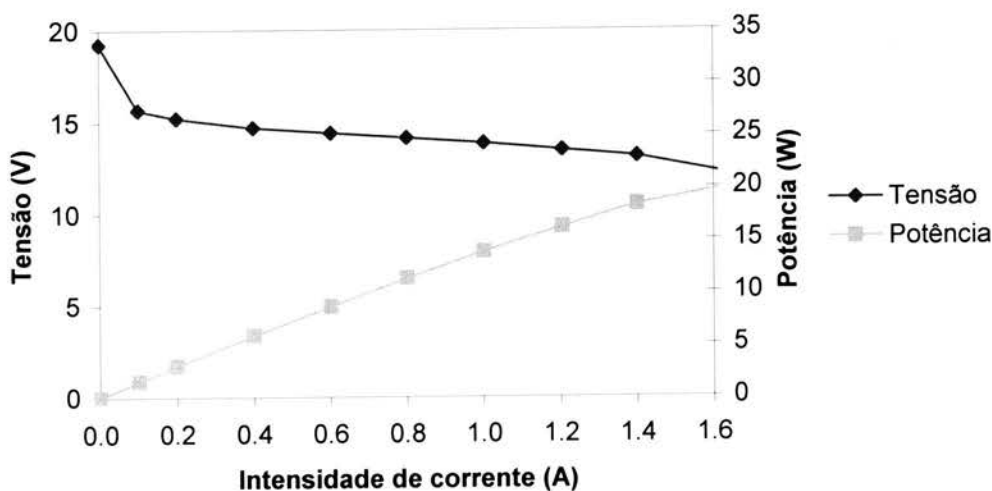


Figura 27 - Curva de polarização da célula de 20 Watts.

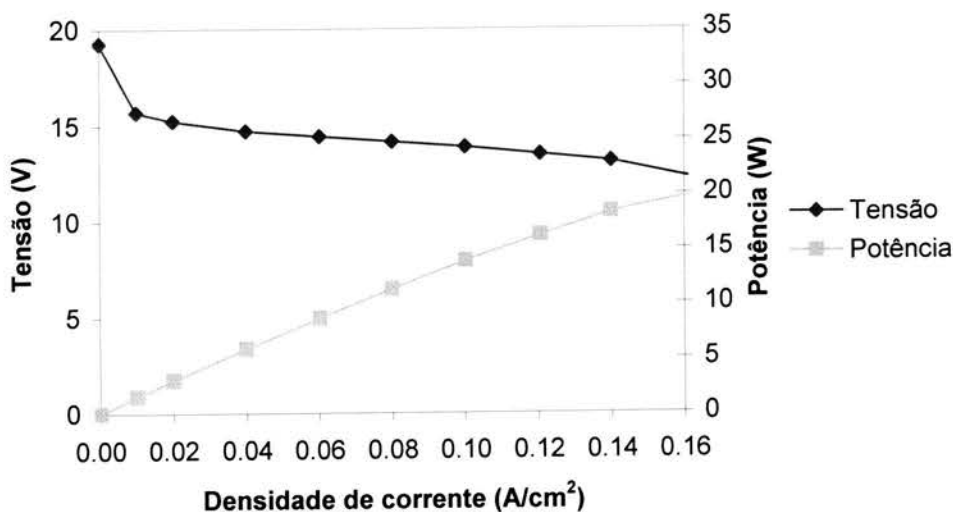


Figura 28 - Curva de polarização da célula de 20 Watts.

O manual de utilização da célula contém a representação de uma curva de polarização traçada nas seguintes condições: temperatura - 37 °C; entrada de ar por convecção/convecção forçada; pressão de hidrogénio - 0 psi; modo de operação - fonte de caudal; estequiometria de hidrogénio: 1,1 a 1,2.

De seguida apresenta-se um gráfico que traduz a comparação das duas curvas de polarização (curva de referência e curva relativa à exp. 5):

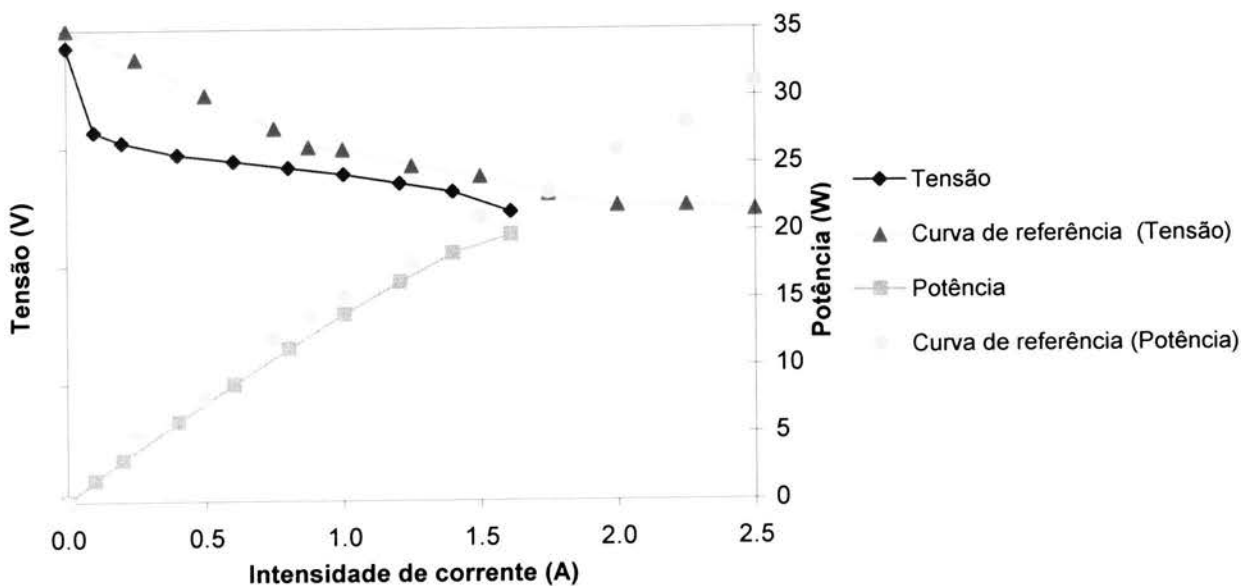


Figura 29 - Comparação da curva de polarização experimental com a de referência.

A eficiência da pilha foi calculada através da fórmula apresentada anteriormente (equação (3)). Os resultados obtidos foram os seguintes:

Tabela 3 - Eficiência, tensão e caudal de combustível consumido da pilha de combustível de 20 Watts para cada valor de intensidade de corrente imposta.

I(A)	V(V)	QH ₂ (L/min)*	Eficiência (%)
0,0	19,24	0,000	0,0
0,1	15,67	0,016	2,0
0,2	15,22	0,032	3,9
0,4	14,70	0,064	7,5
0,6	14,41	0,095	11,0
0,8	14,13	0,127	14,4
1,0	13,85	0,159	17,6
1,2	13,46	0,191	20,6
1,4	13,10	0,222	23,3
1,6	12,25	0,254	24,9

* - O caudal de hidrogénio de saída foi medido através de um medidor de bolha de sabão, o cálculo do caudal consumido é efectuado através de Caudal consumido = caudal introduzido - caudal de saída medido.

na - não avaliável

Comparando a curva de polarização obtida nesta experiência com a curva de referência verifica-se que não existe grande discrepância entre elas. Não foi possível, no entanto, traçar a curva de polarização completa, uma vez que em ambas as experiências a potência da pilha caiu para valores de intensidade de corrente inferiores aos representados na curva de referência.

Na experiência seguinte, a pilha teve um desempenho muito fraco, caindo a potência quando se impôs apenas uma intensidade de corrente de 0,6 A. Posteriormente foram feitas várias tentativas de realização de novas experiências nunca se conseguindo obter resultados, daí não se apresentar neste relatório mais nenhuma experiência com esta pilha. Assim, não foi possível

optimizar o desempenho da pilha de 20 watts, não se sabendo se as condições em que a única experiência válida foi realizada são as condições ótimas de operação.

Relativamente à eficiência da pilha na experiência realizada, os comentários são similares aos referentes à pilha de 3 Watts.

CONCLUSÕES

Relativamente ao desempenho das pilhas de combustível testadas, nomeadamente da de 3 Watts, foi possível otimizar um parâmetro: a temperatura de humidificação. Com base nas experiências efectuadas a temperatura de humidificação óptima é de 60 °C. Não foi possível otimizar mais parâmetros dada a curta duração do estágio. Para testar as pilhas de combustível referidas anteriormente e tentar otimizar o seu desempenho era necessário um estágio mais prolongado. É este o aspecto negativo que pretendo realçar: considero os três meses de estágio um tempo insuficiente para a realização de um projecto consistente que se torne numa mais valia para a empresa de integração.

É de salientar que me foi possível implementar a estação de teste existente e que uma versão reduzida deste relatório ficará disponível no laboratório como manual de utilização.

No geral, a realização deste estágio foi bastante gratificante, uma vez que me possibilitou contribuir para o desenvolvimento de uma tecnologia tão promissora quanto a das pilhas de combustível e conseqüentemente aprofundar o meu conhecimento na referida tecnologia. Cada vez mais se deve apostar em investigação e desenvolvimento nesta área, pois só assim se podem conseguir resolver os actuais graves problemas ambientais e energéticos.

BIBLIOGRAFIA

- Larminie, J.; Dicks, A., “Fuel Cell Systems Explained”, Second Edition, John Wiley, 2004, Chichester, England.
- Hoogers, G.; “Fuel Cell Technology Handbook”, CRC Press, 2003

SITES CONSULTADOS

- <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-07172000-08520055/unrestricted/davisfinal.pdf>
- http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-09302003-185853/unrestricted/John_Evans_Masters_Thesis.pdf
- <http://lib.hut.fi/Diss/2004/isbn9512269848/isbn9512269848.pdf>
- http://revize.kettering.edu:8080/revize/mech_eng/mech_eng/PEM_Fuel_Cell_Performance_Laboratory_Manual.pdf
- http://revize.kettering.edu:8080/revize/mech_eng/mech_eng/PEM_Fuel_Cell_Student_Report_1.pdf
- <http://www.pserc.wisc.edu/ecow/get/publicatio/2003public/gomatom-fuelparameters-fuelcellspserc.pdf>
- http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400018
- <http://www.wec-austria.at/en/files/download/frasers0904.pdf>

ANEXO 1- EQUAÇÕES ÚTEIS EM CÁLCULOS RELACIONADOS COM PILHAS DE COMBUSTÍVEL

Neste anexo apresento as fórmulas utilizadas para o cálculo de diversos parâmetros relevantes para o estudo das pilhas de combustível

→ Consumo do ar e do oxigénio

Através da operação básica de uma célula de combustível sabemos que por cada mole de oxigénio são transferidos quatro electrões. Então:

$$\text{Carga} = 4F \times \text{quantidade de } O_2 \quad \text{A.1}$$

Dividindo pelo tempo e rearranjando:

$$\text{Consumo de } O_2 = \frac{I}{4F} \text{ moles / s} \quad \text{A.2}$$

Esta equação é para uma única célula. Se uma pilha tiver n células:

$$\text{Consumo de } O_2 = \frac{In}{4F} \text{ moles / s} \quad \text{A.3}$$

Se a tensão de uma célula é V_c , então:

$$\text{Potência, } P_e = V_c \times I \times n \quad \text{A.4}$$

Em que P_e é a potência total da pilha

Então:

$$I = \frac{P_e}{V_c \times n} \quad \text{A.5}$$

Substituindo esta equação na equação (A.3) temos:

$$\text{Consumo de } O_2 = \frac{P_e}{4 \times V_c \times F} \text{ moles / s} \quad \text{A.6}$$

Mudando de moles/s para kg/s temos:

$$\text{Consumo de } O_2 = \frac{32 \times 10^{-3} P_e}{4 \times V_c \times F} \text{ kg/s} = 8,29 \times 10^{-8} \times \frac{P_e}{V_c} \text{ kg/s} \quad \text{A.7}$$

No entanto, grande parte das vezes é utilizado ar, por isso temos que adaptar a equação a este caso. A proporção molar de oxigénio no ar é 0,21 e a massa molar do ar é $28,97 \times 10^{-3}$ kg/mole.

Assim:

$$\text{Consumo de ar} = \frac{28,97 \times 10^{-3} P_e}{0,21 \times 4 \times V_c \times F} \text{ kg/s} = 3,57 \times 10^{-7} \times \frac{P_e}{V_c} \text{ kg/s} \quad \text{A.8}$$

Contudo, se o ar for usado a esta taxa, deixa a célula sem nenhum oxigénio pois todo o mesmo seria consumido. Na prática o caudal de ar é bem acima do estequiométrico, tipicamente o dobro (λ - coeficiente de excesso estequiométrico, sendo em muitos livros e artigos científicos simplesmente denominado “estequiométrico”). Ficará então:

$$\text{Consumo de ar} = 3,57 \times 10^{-7} \times \lambda \times \frac{P_e}{V_c} \text{ kg/s} \quad \text{A.9}$$

Mudança de unidades:

A equação (A.9) deve ser multiplicada por:

- 3050 para obtermos o fluxo do ar em sm^3/h
- 847 para obtermos o fluxo do ar em sL/s
- $5,1 \times 10^4$ para obtermos o fluxo de ar em sL/min

→ Caudal de ar de saída

O caudal de gás que sai é o que entra mas sem o oxigénio que foi consumido. Assim:

$$\begin{aligned} \text{Caudal de saída do ar} &= 3,57 \times 10^{-7} \times \lambda \times \frac{P_e}{V_c} - 8,29 \times 10^{-8} \times \frac{P_e}{V_c} \text{ kg/s} \\ &= (3,57 \times 10^{-7} \times \lambda - 8,29 \times 10^{-8}) \times \frac{P_e}{V_c} \text{ kg/s} \end{aligned} \quad \text{A.10}$$

→ Consumo do hidrogénio

A velocidade de consumo do hidrogénio é obtida de forma semelhante à do oxigénio, residindo a diferença no facto de apenas serem transferidos dois electrões por mole de hidrogénio. Assim:

$$\text{Consumo de } H_2 = \frac{2,02 \times 10^{-3} P_e}{2 \times V_c \times F} \text{ kg/s} = 1,05 \times 10^{-8} \times \frac{P_e}{V_c} \text{ kg/s} \quad \text{A.11}$$

→ Produção de água

A água é produzida na razão de uma mole por cada dois electrões. Assim:

$$\text{Produção de água} = \frac{18,02 \times 10^{-3} P_e}{2 \times V_c \times F} \text{ kg/s} = 9,34 \times 10^{-8} \times \frac{P_e}{V_c} \text{ kg/s} \quad \text{A.12}$$

→ Produção de calor

O calor é produzido durante a operação das células de combustível. Se toda a entalpia da reacção de uma célula fosse convertida em energia eléctrica então a tensão de saída seria:

- 1,48 V se a água for produzida na forma líquida
- 1,25 V se a água for produzida na forma de vapor

A diferença entre esta tensão e a tensão actual da célula representa a energia que não foi convertida em electricidade - esta energia foi convertida em calor instantâneo.

Os casos em que a água é produzida sob a forma líquida são tão poucas que não vamos considerar. Vamos restringir-nos ao caso em que a água sai sob a forma de vapor. Para uma pilha com n células a uma corrente I , o calor gerado é traduzido pela seguinte fórmula:

$$\text{Calor gerado} = nI(1,25 - V_c)W \quad \text{A.13}$$





FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



000090046