

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

Frank Gonzatti

**FUNDAMENTOS PARA CONCEPÇÃO, CONTROLE E AUTOMAÇÃO  
DE UMA PLANTA ARMAZENADORA DE ENERGIA UTILIZANDO  
HIDROGÊNIO**

Santa Maria, RS  
2017



**Frank Gonzatti**

**FUNDAMENTOS PARA CONCEPÇÃO, CONTROLE E AUTOMAÇÃO DE UMA  
PLANTA ARMAZENADORA DE ENERGIA UTILIZANDO HIDROGÊNIO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Área de Concentração em Processamento de Energia, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Elétrica**.

Orientador: Felix Alberto Farret, PhD

Santa Maria, RS  
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Gonzatti, Frank  
Fundamentos para concepção, controle e automação de uma  
planta armazenadora de energia utilizando hidrogênio /  
Frank Gonzatti.- 2017.  
186 p.; 30 cm

Orientador: Felix Alberto Farret  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Elétrica, RS, 2017

1. Armazenamento de energia 2. Células a combustível  
3. Hidrogênio 4. Hidreto metálico I. Farret, Felix  
Alberto II. Título.

---

© 2017

Todos os direitos autorais reservados a Frank Gonzatti. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Rua Nery Kurtz, n. 202, Bairro Camobi, Santa Maria, RS. CEP: 97110-520

Fone (0xx)55 32170499; E-mail: frank.gonzatti@ufsm.br

Frank Gonzatti

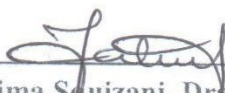
**FUNDAMENTOS PARA CONCEPÇÃO, CONTROLE E AUTOMAÇÃO DE  
UMA PLANTA ARMAZENADORA DE ENERGIA UTILIZANDO  
HIDROGÊNIO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Área de Concentração em Processamento de Energia, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Elétrica**.

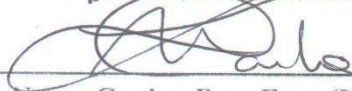
Aprovado em 20 de fevereiro de 2017:



Felix Alberto Farret, PhD. (UFSM)  
(Presidente/Orientador)



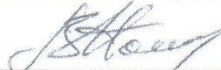
Fatima Squizani, Dra. (UFSM)



Luciane Neves Canha, Dra. Eng. (UFSM)



Ricardo Quadros Machado, Dr. Eng. (USP)



Vladimir Andreevitch Popov, Dr. (KPI)  
(participação por videoconferência)

Santa Maria, RS  
2017



## DEDICATÓRIA

*Dedico esta tese à minha esposa, Cíntia, pelo apoio, amor e dedicação. Aos meus filhos, Franco e Enrico, pelos seus abraços e apoio diferenciado e especial. Dedico, também, aos meus pais, Lourdes e Iracy (in memoriam), que são exemplos de trabalho, dedicação, honestidade e perseverança. E, finalmente, dedico aos meus antepassados, os quais através dos seus esforços e sacrifícios, permitiram-me desfrutar de um mundo melhor que a eles foi oferecido.*





## AGRADECIMENTOS

*A elaboração desta tese, que finaliza a última etapa da formação acadêmica (doutorado), foi concretizada graças à colaboração, estímulo e empenho de diversas pessoas.. A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que esta tarefa se tornasse uma realidade quero manifestar os meus sinceros agradecimentos, de uma forma especial:*

*- ao meu 'coorientador', que sempre esteve do meu lado e me orientou nos momentos mais difíceis da minha vida, DEUS;*

*- aos meus pais e irmãos, Fernando, Flávio, Simone e Silvana que de um modo ou outro me ajudaram durante a minha jornada, do vestibular ao doutorado;*

*- ao Prof. Felix Farret, pelas orientações e conhecimentos passados durante a iniciação científica, o mestrado e doutorado, e por me conduzir na fascinante e promissora área da energia renovável;*

*- ao acadêmico e amigo Maicon Miotto pela sua dedicação, apoio e contribuições no desenvolvimento desse trabalho;*

*- aos colegas de laboratório, Fredi Ferigolo, Vinicius Kuhn, Ciro Egoavil, Diogo Franchi, Valesca Feltrin, Luiz Manga, Lucas Ramos, Emanuel Vieira, Márcio Mansilha, Carlos Denardin, Adriano Longo, Luciano Porto e Felipe Fernandes: pelo apoio, contribuições, troca de ideias e pelos momentos de descontração entre as tarefas diárias;*

*- ao Colégio Técnico Industrial de Santa Maria (CTISM) e seus professores e diretores, por possibilitar meu afastamento das atividades docentes para realizar o doutorado;*

*- aos professores e pesquisadores do CEESP, os quais estão sempre prontos em auxiliar e contribuir com seus conhecimentos;*

*- aos servidores da PPGEE, Luciana e André, pelo empenho no desenvolvimento das suas atividades;*

*- à UFSM a instituição a qual tenho orgulho de fazer parte, como aluno, por oferecer uma formação gratuita e de qualidade, e como professor, por permitir desenvolver meus conhecimentos e formar novos profissionais.*



*O êxito da vida não se mede pelo caminho que  
você conquistou, mas sim pelas dificuldades  
que superou no caminho.*

*(Abraham Lincoln)*



## RESUMO

### FUNDAMENTOS PARA CONCEPÇÃO, CONTROLE E AUTOMAÇÃO DE UMA PLANTA ARMAZENADORA DE ENERGIA UTILIZANDO HIDROGÊNIO

AUTOR: Frank Gonzatti

ORIENTADOR: Felix Alberto Farret, PhD

A geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis é intermitente devido às características da energia primária (sol, vento, fio d'água, etc.) e podem causar oscilações e distorções nos níveis de tensão comprometendo a qualidade da energia, a estabilidade e a confiabilidade quando conectadas ao sistema elétrico. O armazenamento de energia atuando junto a fonte geradora isolada ou interligada à rede pública pode aumentar a penetração dessas fontes, de baixo impacto ambiental, na matriz energética. Entre as diferentes formas de armazenamento de energia, o uso de hidrogênio é considerado bastante promissor devido ao baixo impacto ambiental, alta densidade de energia e alta capacidade de armazenamento. Nessa tese, propõe-se as bases para concepção, controle e análise de uma planta armazenadora de energia baseada em hidrogênio, constituída por um eletrolisador do tipo alcalino, armazenamento de hidrogênio na forma de hidretos metálicos e uma pilha de células a combustível do tipo PEM. A planta proposta foi modelada e validada através de testes experimentais. O modelo permite simular as principais grandezas físico-químicas envolvidas desde o processo de geração, armazenamento e conversão do hidrogênio armazenado em eletricidade. A pilha de células a combustível, que faz parte do armazenador de energia, foi automatizada para operar sem danos a membrana, atuando principalmente no controle da temperatura, na eliminação de contaminantes no lado do ânodo e no reestabelecimento da tensão através da aplicação controlada de curtos-circuitos na pilha. O cilindro de hidreto metálico que armazena o hidrogênio também foi automatizado com o intuito principal de realizar a troca térmica da melhor forma possível entre a liga metálica e o ambiente. Unindo esses dispositivos para atuarem em sincronia, a planta foi automatizada, controlada e monitorada através de um software desenvolvido na plataforma *LabView*, de tal forma a torná-la mais autônoma. Este programa também permite que sejam adquiridos e armazenados o comportamento das principais grandezas físico-químicas durante operação da planta. Essas grandezas levantadas em testes juntamente com resultados de simulações, foram analisadas e caracterizada os fundamentos desta tese.

**Palavras-chave:** Armazenamento de energia. Células a combustível. Hidrogênio. Hidreto metálico.



## ABSTRACT

### FUNDAMENTALS FOR THE CONCEPTION, CONTROL AND AUTOMATION OF AN ENERGY STORAGE PLANT USING HYDROGEN

AUTHOR: Frank Gonzatti

SUPERVISOR: Felix Alberto Farret, PhD

Electrical generation with renewable sources is intermittent due to the characteristics of the primary energy (sun, wind, run of water, etc.). This feature can cause fluctuations and distortions on the voltage levels compromising power quality, stability and reliability when connected to an electrical system. The storage of energy acting together either as standalone unit or interconnected to the generating source of the public network can increase the penetration of these sources in the energy matrix. Among the different forms of energy storage, the one using hydrogen is quite promising because of its characteristics such as low environmental impact, high energy density, and energy high storage capacity. In this thesis, it is proposed some basis for designing, controlling and analyzing a hydrogen-based energy storage plant, consisting of a set of an alkaline type electrolyzer, hydrogen storage in the form of metallic hydrides and a fuel cell stack of the type PEM. The proposed plant was modeled and validated through experimental tests. The model allowed simulation of the main physicochemical quantities involved in the process of generation, storage and conversion of hydrogen into electricity storage. The fuel cell stack that is part of the energy storage was automated to avoid damages to the membrane, acting mainly on temperature control, elimination of contaminants on the anode side, and voltage reestablishment through the controlled application of short-circuits. The metal hydride cylinder storing hydrogen has been also automated with the main purpose of performing a thermal exchange in the best possible way between the metal alloy and the environment. Reuniting these devices to make them to act in synchrony, the plant was automated, controlled and monitored through a software developed in the LabView platform, making it more autonomous the whole plant. This program allows also acquisition and storage of the main physico-chemical quantities during the plant operation. These magnitudes collected in the tests along with the simulation results were analyzed and characterized the fundamentals of this thesis.

**Keywords:** Energy storage. Hydrogen. Metal hydride. Fuel Cell.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Tipos de armazenadores de energia .....	34
Figura 1.2 - Componentes básicos de um armazenador de energia usando hidrogênio .....	36
Figura 3.1 - Métodos para obtenção do hidrogênio .....	47
Figura 3.2 - Princípio de funcionamento de um eletrolisador alcalino .....	49
Figura 3.3 - Curva de polarização do eletrolisador alcalino utilizado no ESS .....	55
Figura 3.4 - Modelo do eletrolisador no <i>Simulink/Matlab</i> .....	55
Figura 3.5 - Simulações e testes experimentais para diferentes temperaturas de operação do eletrolisador .....	56
Figura 4.1 - Diagrama PCT típico de uma liga metálica .....	61
Figura 4.2 - Estrutura da liga $\text{LaNi}_5$ e do hidreto $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ .....	62
Figura 4.3 - Cilindro contendo a liga metálica .....	63
Figura 4.4 - Cilindro com liga metálica HBond-7100 .....	71
Figura 4.5 - Curva PCT do hidreto utilizado para o processo de dessorção .....	72
Figura 4.6 - Modelo do cilindro com hidreto metálico no <i>Simulink/Matlab</i> .....	75
Figura 4.7 – Teste prático da dessorção de hidrogênio .....	75
Figura 4.8 - Simulação das temperaturas envolvidas no processo de dessorção .....	76
Figura 4.9 - Simulação das pressões envolvidas no processo de dessorção .....	77
Figura 4.10 - Simulação do fluxo de hidrogênio no processo de dessorção .....	77
Figura 4.11 - Simulação da densidade de hidrogênio interno ao cilindro no processo de dessorção .....	78
Figura 4.12 - Simulação da energia térmica trocada entre a liga metálica e a água no processo de dessorção .....	79
Figura 4.13 - Simulação das pressões envolvidas no processo de adsorção .....	79
Figura 4.14 - Simulação das temperaturas envolvidas no processo de adsorção .....	80
Figura 4.15 - Simulação do fluxo de hidrogênio no processo de adsorção .....	80
Figura 4.16 - Simulação da energia térmica trocada entre a liga metálica e a água no processo de adsorção .....	81
Figura 5.1 - Operação simplificada de uma célula a combustível tipo PEM .....	83
Figura 5.2 - Curva característica de polarização da CaC modelo H-3000 .....	85
Figura 5.3 - Circuito equivalente da célula a combustível .....	86
Figura 5.4 - Resposta da tensão da pilha ao degrau de carga .....	92
Figura 5.5 - Modelo da CaC no <i>Simulink/Matlab</i> .....	94
Figura 5.6 - Curva de polarização, considerando $\lambda_M = 8$ e temperatura $40^\circ\text{C}$ .....	94
Figura 5.7 - Resposta da pilha de CaC ao degrau de carga (11,36 - 0 W) .....	95

Figura 5.8 - Resposta da pilha de CaC ao degrau de carga (27,45 - 0 W).....	95
Figura 6.1 - Fluxo de dados entre os componentes da planta e a placa de aquisição de dados	97
Figura 6.2 - Detalhe do barramento de hidrogênio .....	98
Figura 6.3 - Disposição dos dispositivos no barramento de hidrogênio .....	99
Figura 6.4 - Eletrolisador alcalino utilizado na planta armazenadora de energia .....	100
Figura 7.1 - Sensores e atuadores instalados na pilha de células a combustível.....	107
Figura 7.2 - a) Dimensões da entrada de ar para reação na CaC, b) Disposição dos termopares, c) Disposição dos ventiladores .....	108
Figura 7.3 - Imagens termográficas da CaC em operação .....	109
Figura 7.4 - Estratégia para controle da ventilação da CaC.....	111
Figura 7.5 - Diagrama de um controle <i>fuzzy</i> .....	111
Figura 7.6 - Funções de pertinência para o erro da temperatura.....	112
Figura 7.7 - Funções de pertinência para a variação do erro .....	112
Figura 7.8 - Funções de pertinência para a saída .....	113
Figura 7.9 - Superfície de controle <i>fuzzy</i> .....	114
Figura 7.10 - Tempo para o ânodo atingir a fração molar de N <sub>2</sub> estabelecida segundo a umidade da membrana.....	115
Figura 7.11- Estratégia para a execução das purgas .....	115
Figura 7.12 - Estratégia para a execução dos curtos-circuitos .....	116
Figura 7.13 - Variação de tensão utilizada para a estratégia de execução de curto-circuito .	117
Figura 7.14 - Circuito equivalente para a execução do curto-circuito .....	117
Figura 7.15 - Fluxograma para o pré-aquecimento da CaC.....	118
Figura 7.16 - Tarefas do programa principal no controle e monitoramento da pilha de CaC	118
Figura 7.17 - Fluxograma da rotina de proteção da pilha .....	119
Figura 7.18 - Fluxograma para a realização do curto-circuito e purga .....	120
Figura 7.19 - Diagrama de blocos do controle da temperatura .....	121
Figura 7.20 - Fluxograma de desligamento da pilha de CaC.....	121
Figura 7.21 - Técnica de curto-circuito e purga aplicadas na CaC operando a 1100 W.....	122
Figura 7.22 - Técnicas de curto-circuito e purga aplicadas na CaC operando a 2100 W .....	122
Figura 7.23 - Técnicas de curto-circuito e purga aplicadas na CaC operando a 2650 W .....	123
Figura 7.24 - Variáveis observadas ( $\Delta V$ e $\Delta R$ ) para a estratégia de curto-circuito da CaC operando em diferentes potências .....	124
Figura 7.25 - Atuação do controle da temperatura da pilha.....	124
Figura 7.26 - Velocidades mínimas dos ventiladores .....	125
Figura 8.1- Esquema do trocador de calor do cilindro de hidretos metálicos e o seu sensoriamento.....	127

Figura 8.2 - Cilindro de hidreto metálico e trocador de calor .....	128
Figura 8.3 - Fluxograma partida do cilindro de hidreto metálico.....	129
Figura 8.4 - Malha de controle da temperatura do cilindro de hidreto metálico .....	129
Figura 8.5 - Resultado da automação do cilindro com hidreto metálico na adsorção de hidrogênio .....	130
Figura 9.1 - Degrau de carga na pilha de CaC de 0 - 614 W e 614 - 0 W.....	131
Figura 9.2 - Degrau de carga na pilha de CaC de 0 - 1310 W e 1310 - 0 W.....	132
Figura 9.3 - Degrau de carga na pilha de CaC de 0 - 2086 W e 2086 - 0 W.....	133
Figura 9.4 - Degrau de carga na pilha de CaC de 0 - 2740 W e 2740 - 0 W.....	134
Figura 9.5 - Degrau de carga na pilha de CaC de 1160 - 2660 W e 2660 - 1160 W.....	135
Figura 9.6 - Tensão na saída da pilha na presença da aplicação do curto circuito e da purga	136
Figura 9.7 - Dessorção do hidrogênio para diferentes coeficientes global de transferência de calor .....	137
Figura 9.8 - Pressão do hidrogênio para diferentes coeficientes global de transferência de calor.....	138
Figura 9.9 - Temperatura da liga metálica para diferentes coeficientes global de transferência de calor.....	139
Figura 9.10 - Temperaturas envolvidas no processo de dessorção com a água na entrada do cilindro com/sem o controle de temperatura .....	140
Figura 9.11 - Pressões envolvidas no processo de dessorção com depósito de água com/sem o controle de temperatura .....	140
Figura 9.12 - Eficiência da pilha do eletrolisador .....	141
Figura 9.13 - Eficiência da pilha de células a combustível .....	142
Figura A.1 - Bloco principal do modelo do eletrolisador alcalino .....	155
Figura A.2 - Cálculo do rendimento de Faraday e da produção de hidrogênio do eletrolisador alcalino .....	156
Figura A.3 - Cálculo da variação da entalpia, da entropia e da energia de Gibbs do eletrolisador alcalino .....	156
Figura A.4 - Cálculo da variação da entalpia, da entropia e da energia de Gibbs do eletrolisador alcalino .....	158
Figura B.1 - Bloco principal do modelo do hidreto metálico.....	159
Figura B.2 - Cálculo da energia trocada entre a água e o hidreto metálico.....	160
Figura B.3 - Cálculo da densidade do hidrogênio e da liga metálica .....	161
Figura B.4 - Cálculo das pressões do hidreto metálico .....	162
Figura B.5 - Cálculo da temperatura e massa de hidrogênio dessorvido do hidreto metálico	163
Figura C.1 - Bloco principal do modelo da célula a combustível .....	164
Figura C.2 - Cálculo da do consumo do hidrogênio e ar pela célula a combustível .....	165

Figura C.3 - Cálculo do potencial de ativação e da tensão sobre o capacitor da célula a combustível.....	166
Figura C. 4 - Cálculo da tensão de Nernst da célula a combustível.....	167
Figura C.5 - Cálculo do potencial ôhmico da célula a combustível .....	168
Figura C.6 - Cálculo do potencial de concentração da célula a combustível.....	169
Figura D.1 - Interface para o direcionamento do hidrogênio produzido ou armazenado .....	170
Figura D.2 - Interface de controle da troca térmica (HM – água) .....	171
Figura D.3 - Interface de monitoramento da produção e consumo do eletrolisador.....	172
Figura D.4 - Interface do controle da pilha de células a combustível.....	172
Figura E.1- Programa para a seleção do fluxo de hidrogênio .....	173
Figura E.2 - Programa de monitoramento do eletrolisador alcalino .....	174
Figura E.3 - Programa de aquisição dos sinais dos sensores .....	175
Figura E.4 - Programa de controle da troca térmica entre o HM e água que circula pelo cilindro .....	176
Figura E.5 - Programa de controle da troca térmica entre o HM e água que circula pelo cilindro (cont.) .....	177
Figura E.6 - Programa responsável pela abertura das válvulas do trocador térmico e pelo monitoramento da ocupação do HM.....	178
Figura E.7 - Programa de proteção e de aquecimento da célula a combustível.....	179
Figura E.8 - Programa de execução do curto-circuito e purga na célula a combustível.....	180
Figura E.9 - Programa de controle da temperatura da célula a combustível .....	181
Figura E.10 - Programa de monitoramento da energia produzida e consumida em hidrogênio pela célula a combustível .....	182
Figura F.1 - Os componentes da célula vista pelo lado A.....	183
Figura F.2 - Os componentes da célula vista pelo lado B.....	184
Figura F.3 - Vista da célula de perfil .....	185
Figura F.4 - Membrana e canais de distribuição de hidrogênio.....	185
Figura F.5 - Membrana e canais de distribuição de hidrogênio vista de cima.....	186

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 1.1 - Características de diferentes tecnologias de armazenamento de energia.....	35
Tabela 3.1 - Principais tipos de eletrolisadores e suas características.....	48
Tabela 3.2 - Parâmetros da curva de polarização .....	54
Tabela 4.1 - Características das diferentes formas de armazenamento de hidrogênio .....	60
Tabela 4.2 - Especificações do cilindro de hidreto metálico .....	70
Tabela 4.3 - Parâmetros da equação da pressão de equilíbrio (4.12) .....	73
Tabela 4.4 - Valores das constantes utilizadas no modelo do hidreto metálico .....	74
Tabela 5.1 - Principais tipos de células a combustível e suas características.....	84
Tabela 5.2 - Parâmetros utilizados para o modelo da célula a combustível .....	93
Tabela 6.1 - Principais especificações do eletrolisador .....	100
Tabela 6.2 - Principais especificações da pilha de célula a combustível .....	101
Tabela 7.1 - Coeficientes de permeabilidade máximos e a energia de ativação em função da umidade relativa, a partir do gráfico de <i>Arrhenius</i> .....	105
Tabela 7.2 - Regras de inferência e definições linguísticas das funções de pertinências.....	113
Tabela 7.3. Grandezas para o cálculo da fração molar do nitrogênio presente no ânodo .....	114
Tabela 9.1 - Características elétricas da pilha obtidas a partir do degrau de carga .....	136
Tabela F.1 - Legendas das camadas enumeradas nas Figuras F.1, F.2, F.3, F.4 e F.5 .....	186



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CaC	Célula a Combustível
CAES	Compressed Air Energy Storage Systems
ESS	Energy Storage Systems
HM	Hidreto Metálico
MEA	Membrane Electrode Assembly
NTP	Normal Temperature and Pressure, 20 °C / 1 atm
PEM	Proton Exchange Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PHS	Pumped-Hydro Storage
PV	Photovoltaic
STP	Standard Temperature and Pressure
SOEC	Solid Oxide Electrolyzer Cell





## LISTA DE SÍMBOLOS

### Eletrolisador

$A_{EL}$	Área do eletrodo da célula da pilha do eletrolisador ( $m^2$ )
$I_{EL}$	Corrente de operação do eletrolisador (A)
$\dot{m}_{H,EL,mo}$	Produção de hidrogênio pelo eletrolisador (mol/s)
$\dot{m}_{H,EL,m}$	Produção de hidrogênio pelo eletrolisador (g/s)
$n_{EL}$	Número de células da pilha do eletrolisador
$r_{EL}$	Resistência ôhmica da célula do eletrolisador ( $\Omega m^2$ )
$r_{EL,1}$	Parâmetro da célula do eletrolisador ( $\Omega m^2$ )
$r_{EL,2}$	Parâmetro da célula do eletrolisador ( $\Omega m^2/^\circ C$ )
$S_{elet}$	Potencial da célula do eletrolisador (V)
$S_{EL,1}$	Parâmetro da célula do eletrolisador (V)
$S_{EL,2}$	Parâmetro da célula do eletrolisador ( $V/^\circ C$ )
$S_{EL,3}$	Parâmetro da célula do eletrolisador ( $V/^\circ C^2$ )
$t_{EL}$	Potencial da célula do eletrolisador ( $m^2/A$ )
$t_{EL,1}$	Parâmetro da célula do eletrolisador ( $m^2/A$ )
$t_{EL,2}$	Parâmetro da célula do eletrolisador ( $m^2/A \ ^\circ C$ )
$t_{EL,3}$	Parâmetro da célula do eletrolisador ( $m^2/^\circ C^2 A$ )
$T_{EL,c}$	Temperatura da pilha do eletrolisador ( $^\circ C$ )
$T_{EL,k}$	Temperatura da pilha do eletrolisador (K)
$V_{rev}$	Tensão reversa da célula do eletrolisador (V)
$V_{EL}$	Tensão sobre a célula do eletrolisador (V)
$V_{tn}$	Tensão termo neutra da célula do eletrolisador (V)
$V_{S,EL}$	Tensão sobre a pilha do eletrolisador (V)
$\eta_G$	Rendimento global
$\eta_F$	Rendimento de Faraday
$\eta_r$	Rendimento reversível
$\eta_V$	Rendimento da tensão
$\Delta G_{T,EL}^0$	Varição da Energia de Gibbs para eletrólise em uma determinada temperatura (J/mol)

$\Delta H_{T,El}^0$	Varição da entalpia na eletrólise para uma determinada temperatura (J/mol)
$\Delta S_{T,El}^0$	Varição da entropia da eletrólise a uma determinada temperatura (J/mol K)
$\Delta H_{T_0,El}^0$	Varição da entalpia na eletrólise a uma temperatura de referência (J/mol)
$\Delta S_{T_0,El}^0$	Varição da entropia na eletrólise para uma temperatura de referência (J/mol K)
$\Delta C_{p,reação}^0$	Varição da capacidade calorífica na eletrólise (J/mol K)

### Hidreto metálico

( $\prime$ )	Indica que a variável está escrita em relação ao volume da liga metálica ( $\frac{1}{v_{HM}}$ )
$A_t$	Área total dos tubos que abriga a liga metálica (m <sup>2</sup> )
$A_{t,u}$	Área da parede de cada tubo que abriga a liga metálica (m <sup>2</sup> )
$C_a$	Constante taxa de adsorção de hidrogênio (1/s)
$C_d$	Constante taxa de dessorção de hidrogênio (1/s)
$C_{p,H}$	Calor específico do hidrogênio (J/kg K)
$C_{p,s}$	Calor específico da liga metálica (J/kg K)
$C_{p,água}$	Calor específico da água (J/kg K)
$D_{t,u}$	Diâmetro de cada tubo que abriga a liga metálica (m)
$E_a$	Energia de ativação para a adsorção (J/mol)
$E_d$	Energia de ativação para a dessorção (J/mol)
$\dot{H}_{Max}$	Capacidade máxima de armazenamento de H <sub>2</sub> pela liga metálica (L/kg)
$\frac{H}{H_{max}}$	Relação entre a ocupação da liga metálica pela máxima ocupação
$L_t$	Comprimento de cada tubo que abriga a liga metálica (m)
$\dot{m}'_{H, HM}$	Taxa mássica de hidrogênio que desassocia da liga metálica (kg/s)
$\dot{m}'_{H, cil}$	Taxa mássica de hidrogênio que sai/entra do cilindro (kg/s)
$\dot{m}_{água, cil}$	Taxa de massa de água que circula pelo hidreto metálico (kg/s)
$m_{água, arm}$	Massa de água armazenada no depósito (kg)
$m_{HM}$	Massa total da liga metálica (kg)
$P_0$	Pressão de referência (Pa)

$P_{H,HM}$	Pressão do hidrogênio interno ao cilindro de hidreto metálico (Pa)
$P_{eq}$	Pressão de equilíbrio do hidreto metálico (Pa)
$Q_{\acute{a}gua-HM}$	Potência térmica trocada entre a água e a liga metálica (W)
$T_{HM}$	Temperatura do hidreto metálico (K)
$T_{\acute{a}gua,s}$	Temperatura da água na saída do cilindro do hidreto metálico (K)
$T_{\acute{a}gua,e}$	Temperatura da água na entrada do cilindro do hidreto metálico (K)
$T_{HM,i}$	Temperatura inicial do hidreto metálico (K)
$T_{\acute{a}gua,arm}$	Temperatura da água no depósito (K)
$T_{\acute{a}gua,arm,i}$	Temperatura inicial da água armazenada no depósito (K)
$U$	Coefficiente global de transferência de calor do HM ( $W/m^2 K$ )
$v_t$	Volume total ocupado pela liga metálica e hidrogênio nos tubos ( $m^3$ )
$v_{HM}$	Volume total da liga metálica ( $m^3$ )
$v_{t,u}$	Volume de cada tubo que abriga a liga metálica ( $m^3$ )
$v_{ta}$	Somatório do volume dos tubos que abriga a liga metálica ( $m^3$ )
$v_{topo}$	Volume vazio na saída do cilindro ( $m^3$ )
$a, b, \alpha_1, \alpha_2$ $\phi, \phi_0, \beta$	Constantes que representam matematicamente as curvas isotérmicas PCT da liga metálica
$\varepsilon$	Porosidade da liga metálica
$\rho_g$	Densidade do hidrogênio gás interno ao cilindro de hidreto metálico ( $kg/m^3$ )
$\rho_{g,i}$	Densidade inicial do hidrogênio na forma de gás internos aos tubos com hidreto metálico ( $kg/m^3$ )
$\rho_H$	Densidade do hidrogênio em NTP ( $kg/L$ )
$\rho_{ss}$	Densidade da liga metálica saturada ( $kg/m^3$ )
$\rho_{s0}$	Densidade da liga metálica vazia ( $kg/m^3$ )
$\rho_s$	Densidade da liga metálica ( $kg/m^3$ )
$\rho_{s,i}$	Densidade da liga metálica ( $kg/m^3$ )
$\Delta H_{d,m}$	Varição entalpia da dessorção do hidrogênio (J/kg)
$\Delta H_{a,m}$	Varição entalpia de adsorção do hidrogênio (J/kg)
$\Delta S_{d,mo}$	Varição entropia de dessorção do hidrogênio (J/mol K)
$\Delta H_{d,mo}$	Varição da entalpia de dessorção do hidrogênio (J/mol)

## Célula a combustível

$A_M$	Área da membrana (cm <sup>2</sup> )
$C_{p,ar}$	Calor específico do ar (J/kg °C)
$C_O$	Concentração de oxigênio na célula (mol/cm <sup>3</sup> )
$C_{CaC}$	Capacitância parasita da célula (F)
$D_{vent}$	Razão cíclica dos ventiladores
$E_{Nernst}$	Tensão de Nernst (V)
$E_R$	Máxima tensão produzida por uma célula (V)
$E_H$	Densidade de energia do hidrogênio em NTP (Wh/L)
$E_{N_2}$	Energia de ativação do nitrogênio (kJ/mol)
$I_{CaC}$	Corrente da pilha de células a combustível (A)
$J$	Densidade de corrente na membrana (A/cm <sup>2</sup> )
$J_{max}$	Densidade máxima de corrente na membrana (A/cm <sup>2</sup> )
$J_{N_2}^{C \rightarrow A}$	Taxa de permeação do nitrogênio que atravessa a membrana de células a combustível (mol/m <sup>2</sup> s)
$k_{N_2}$	Coefficiente de permeabilidade do nitrogênio na membrana
$k_{N_2}^0$	Coefficiente de permeabilidade máximo do nitrogênio na membrana (mol/m s Pa)
$L_M$	Espessura da membrana (cm)
$\dot{m}_{H,CaC}$	Consumo de hidrogênio pela pilha (kg/s)
$n_{CaC}$	Número de células na pilha
$N_{N_2}^A$	Número de moles de nitrogênio no lado do ânodo
$P_{ar}$	Pressão absoluta do ar na entrada da pilha (atm)
$P_{ar,CaC}$	Potência térmica gerada pela pilha (W)
$P_{ar,p}$	Pressão do ar na entrada da pilha (Pa)
$P_H$	Pressão parcial do hidrogênio (atm)
$P_O$	Pressão parcial do oxigênio (atm)
$P_{HC}$	Pressão absoluta do combustível na entrada da pilha (atm)
$P_{P,CaC}$	Potência da pilha (W)
$P_{N_2}^C$	Pressão parcial do nitrogênio no cátodo (Pa)
$P_{ar}^C$	Pressão do ar no lado do cátodo (Pa)
$P^A$	Pressão no lado do ânodo (Pa)

$R_{ohm}$	Resistência elétrica ôhmica da célula ( $\Omega$ )
$R_{act}$	Resistência elétrica que representa a queda por ativação ( $\Omega$ )
$R_{con}$	Resistência elétrica que representa a queda por concentração ( $\Omega$ )
$R_C$	Resistência elétrica dos eletrodos ( $\Omega$ )
$R_M$	Resistência elétrica da membrana ( $\Omega$ )
$T_{CaC}$	Temperatura da pilha de células a combustível (K)
$Uf_O$	Taxa de conversão do oxigênio
$Uf_H$	Taxa de conversão do hidrogênio
$V_{CaC}$	Tensão de saída da célula a combustível (V)
$V_{act}$	Potencial de ativação (V)
$V_{ohm}$	Potencial ôhmico (V)
$V_{con}$	Potencial de concentração (V)
$V_{P,CaC}$	Tensão de saída da pilha (V)
$v_H$	Volume de hidrogênio em NTP consumido em determinado período (L)
$\dot{v}_H$	Taxa de hidrogênio em NTP consumido em determinado período (L/s)
$v_{ch}^A$	Volume do canal do ânodo ( $m^3$ )
$\dot{v}_{H,CaC}$	Consumo de hidrogênio pela pilha de células a combustível (L/min)
$\dot{v}_{HC,CaC}$	Taxa de volume de combustível na entrada da pilha (L/min)
$\dot{v}_{ar,CaC}$	Taxa de volume de ar na entrada da pilha (L/min)
$\dot{v}_{ar,vent}$	Fluxo de ar gerada pelos ventiladores (L/min)
$\dot{v}_{ar,CaC,min}$	Quantidade de ar mínimo estabelecido pela estequiometria (L/min)
$x_{pur}$	Taxa de hidrogênio no combustível
$x_{N_2}^A$	Fração molar do nitrogênio no ânodo
$y_{pur}$	Taxa de oxigênio no ar
$\eta_{CaC}$	Rendimento da pilha
$\lambda$	Valor estequiométrico do oxigênio
$\lambda_M$	Teor médio de água na membrana
$\xi_i (i = 1..4)$	Coefficientes paramétricos da membrana
$\xi_5$	Relação entre a capacitância e potencial de ativação
$\rho_M$	Resistividade da membrana ( $\Omega \text{ cm}$ )
$\rho_{ar}$	Densidade do ar (kg/L)

$\rho_{H,CaC}$	Densidade do hidrogênio na entrada da pilha (kg/L)
$\rho_{ar,CaC}$	Densidade do ar na entrada da pilha (kg/m <sup>3</sup> )
$\tau_{CaC}$	Constante de tempo da CaC (s)
$\Delta T_{ar}$	Diferença de temperatura entre o ar de entrada e o ar de saída da pilha (°C)

### Comum

$e$	Número de elétrons transferidos (2)
$F$	Constante de Faraday (96485 C/mol)
$M_H$	Massa molar do hidrogênio (g/mol)
$R_u$	Constante Universal dos Gases (J/mol K)
$R_H$	Constante específica do hidrogênio (J/kg K)
$R_{ar}$	Constante específica do ar (J/kg K)
$\rho_H$	Densidade do hidrogênio em NTP (kg/L)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>33</b>
1.1	OBJETIVO GERAL.....	36
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	36
1.3	ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	37
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>39</b>
2.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	45
<b>3</b>	<b>PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....</b>	<b>47</b>
3.1	RELAÇÕES MATEMÁTICAS DAS GRANDEZAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ELETROLISADOR ALCALINO .....	49
3.2	MODELAGEM MATEMÁTICA DO ELETROLISADOR ALCALINO .....	53
<b>3.2.1</b>	<b>Curva de polarização do eletrolisador .....</b>	<b>53</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Modelo do eletrolisador e sua validação.....</b>	<b>55</b>
3.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	57
<b>4</b>	<b>ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO .....</b>	<b>59</b>
4.1	RELAÇÕES MATEMÁTICAS DAS GRANDEZAS FÍSICO-QUÍMICAS DO HIDRETO METÁLICO .....	62
4.2	MODELAGEM MATEMÁTICA DO HIDRETO METÁLICO .....	68
<b>4.2.1</b>	<b>Temperatura da liga metálica.....</b>	<b>68</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Temperatura da água utilizada para troca térmica .....</b>	<b>69</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Dimensões do cilindro de hidreto metálico.....</b>	<b>70</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Parâmetros do diagrama PCT.....</b>	<b>72</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Modelo do hidreto metálico e sua validação.....</b>	<b>73</b>
4.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	81
<b>5</b>	<b>CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....</b>	<b>83</b>
5.1	RELAÇÕES MATEMÁTICAS DAS GRANDEZAS FÍSICO-QUÍMICAS DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM .....	84
5.2	MODELAGEM MATEMÁTICA DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM ....	93
<b>5.2.1</b>	<b>Modelo da pilha de células a combustível sua validação.....</b>	<b>93</b>
5.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	96
<b>6</b>	<b>AUTOMAÇÃO DA PLANTA ARMAZENADORA DE ENERGIA .....</b>	<b>97</b>
6.1	BARRAMENTO DE HIDROGÊNIO.....	97
6.2	ELETROLISADOR ALCALINO .....	99

6.3	PILHAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E CILINDROS DE HIDRETO METÁLICO .....	101
6.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	102
<b>7</b>	<b>AUTOMAÇÃO E CONTROLE DA PILHA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....</b>	<b>103</b>
7.1	VARIÁVEIS CONTROLADAS.....	103
<b>7.1.1</b>	<b>Temperatura da célula a combustível .....</b>	<b>103</b>
<b>7.1.2</b>	<b>Acúmulo de nitrogênio e água no ânodo .....</b>	<b>104</b>
<b>7.1.3</b>	<b>Umidade da membrana .....</b>	<b>106</b>
7.2	AUTOMAÇÃO E CONTROLE DA PILHA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL..	107
<b>7.2.1</b>	<b>Automação e controle da temperatura da CaC.....</b>	<b>108</b>
<b>7.2.2</b>	<b>Execução da técnica da purga.....</b>	<b>114</b>
<b>7.2.3</b>	<b>Execução da técnica de curto-circuito.....</b>	<b>116</b>
<b>7.2.4</b>	<b>Fluxogramas da automação da pilha de CaC.....</b>	<b>118</b>
<b>7.2.5</b>	<b>Resultados da automação .....</b>	<b>121</b>
7.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	125
<b>8</b>	<b>AUTOMAÇÃO E CONTROLE DO CILINDRO DE HIDRETO METÁLICO</b>	<b>127</b>
8.1	AUTOMAÇÃO DO CILINDRO DE HIDRETO METÁLICO .....	127
8.2	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	130
<b>9</b>	<b>TESTES E SIMULAÇÕES DA PLANTA .....</b>	<b>131</b>
9.1	RESPOSTA DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	131
9.2	RESPOSTA DO HIDRETO METÁLICO.....	137
9.3	ANÁLISE DA PLANTA ARMAZENADORA DE ENERGIA .....	141
<b>9.3.1</b>	<b>Eficiência da planta.....</b>	<b>141</b>
<b>9.3.2</b>	<b>Análise do consumo da planta armazenadora de energia .....</b>	<b>142</b>
9.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	143
<b>10</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>145</b>
10.1	CONTRIBUIÇÕES .....	147
10.2	SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO.....	147
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>149</b>
	<b>APÊNDICE A - MODELO DO ELETROLISADOR ALCALINO NO SIMULINK/MATLAB .....</b>	<b>155</b>
	<b>APÊNDICE B - MODELO DO HIDRETO METÁLICO NO SIMULINK/MATLAB</b>	<b>159</b>



<b>APÊNDICE C - MODELO DA PILHA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEM NO SIMULINK/MATLAB .....</b>	<b>164</b>
<b>APÊNDICE D - INTERFACE DO PROGRAMA DE MONITORAMENTO E CONTROLE DA PLANTA .....</b>	<b>170</b>
<b>APÊNDICE E - PROGRAMA PARA O CONTROLE E MONIOTRAMENTO DA PLANTA ELABORADO NO LABVIEW.....</b>	<b>173</b>
<b>APÊNDICE F - CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM UTILIZADA NA PLANTA .....</b>	<b>183</b>



## 1 INTRODUÇÃO

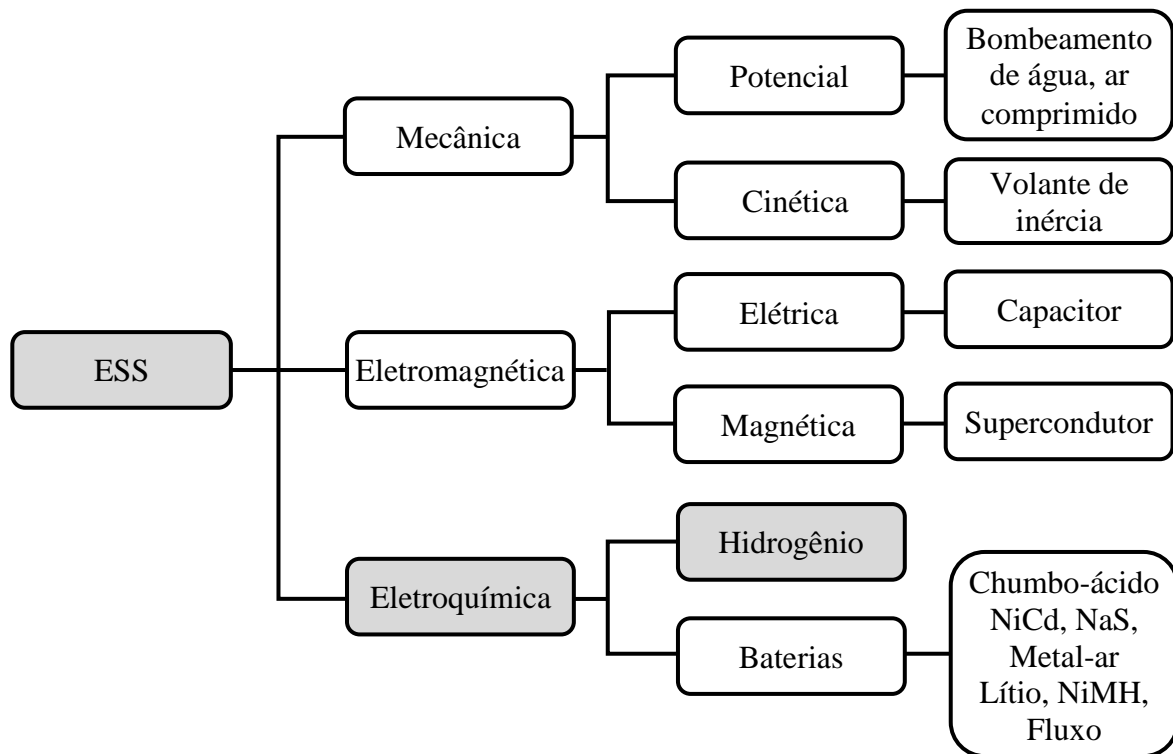
A busca constante pelo desenvolvimento econômico e industrial exige aumentos significativos nos recursos energéticos em todos os países. Nos países desenvolvidos, o esforço é substituir a energia produzida a partir de combustíveis fósseis e nucleares por fontes de baixo impacto ambiental a fim de atender acordos e tratados mundiais sobre mudanças climáticas e ambientais. Para os países que buscam aumentar a oferta de energia e países que desejam tornar a matriz energética menos poluente, uma das soluções é investir em fontes eólicas e / ou fotovoltaicas. Um dos problemas destas fontes renováveis é a característica intermitente da energia primária, pois ela pode oscilar e distorcer os níveis de tensão da rede elétrica, comprometendo a qualidade da energia, a estabilidade e a confiabilidade da rede a qual se conecta (MILLER; EDMONDS, 2013; SALMAN, 1996). Além disso, no caso de sistemas isolados, existe a subutilização ou até mesmo a ociosidade do gerador em períodos de baixa demanda.

Uma solução para o uso continuado e maciço das fontes renováveis é a utilização de armazenadores de energia elétrica (ESS, do inglês *Energy Storage Systems*), para os quais se tem buscado, permanentemente, o desenvolvimento de novas técnicas e métodos de armazenamento. Além de facilitar a entrada das fontes renováveis na matriz energética, o ESS possui aplicações distintas para o fornecimento convencional de potência. O ESS pode auxiliar na regulação dos sistemas elétricos, fornecendo energia de curto prazo durante flutuações aleatórias, durante faltas momentâneas, na redução de distorções harmônicas ou de quedas de tensão e surtos (ZAKERI; SYRI, 2015).

Os armazenadores podem também servir como reserva de energia, para atender uma súbita e imprevisível demanda, bem como, em situações de emergência de energia pela falta de unidades geradoras e/ou linhas de transmissão insuficientes. Outra possibilidade de aplicação é atuar na poda de pico de demanda, armazenando energia fora do horário de ponta e injetando-a durante o horário de máxima demanda (COPPEZ; CHOWDHURY; CHOWDHURY, 2010; SRIVASTAVA et al., 2012).

Os armazenadores de energia podem ser classificados basicamente em mecânicos, eletromagnéticos e eletroquímicos, conforme a Figura 1.1. Esses grupos abrigam diferentes meios para o armazenamento de energia, que se diferem principalmente pelas características relatadas no Quadro 1.1, os quais devem ser consideradas para selecionar o tipo mais adequado para a função que será empregado.

Figura 1.1 - Tipos de armazenadores de energia



Fonte: Autor.

A tecnologia que utiliza o hidrogênio como vetor energético parece ser a mais promissora. Uma vantagem do hidrogênio para armazenamento de energia é que o estoque pode ser armazenado por meses ou anos e sua autodescarga é baixíssima assim como o seu impacto ambiental. A densidade de potência é uma das mais altas, em torno de 500 W/kg, a sua densidade energética está entre 100 a 10000 Wh/kg.

Já a vida útil do armazenador de energia baseado no hidrogênio está entre 15 e 20 anos e suporta 20000 ciclos de carga com tempo de atuação na ordem de segundos. A tecnologia empregada está em desenvolvimento e possui rendimento global relativamente baixo, na faixa de 33 a 42%, e seu custo ainda é relativamente alto (ZAKERI; SYRI, 2015). Este custo pode ser reduzido com aplicações de novas tecnologias em cada componente da planta, com o domínio de novas técnicas e com o aumento do número de plantas instaladas. Dessa forma, é notável que o emprego da tecnologia do hidrogênio, tanto para geração quanto para o armazenamento de energia, tem possibilidade de se tornar o vetor energético dominante.

Quadro 1.1 - Características de diferentes tecnologias de armazenamento de energia

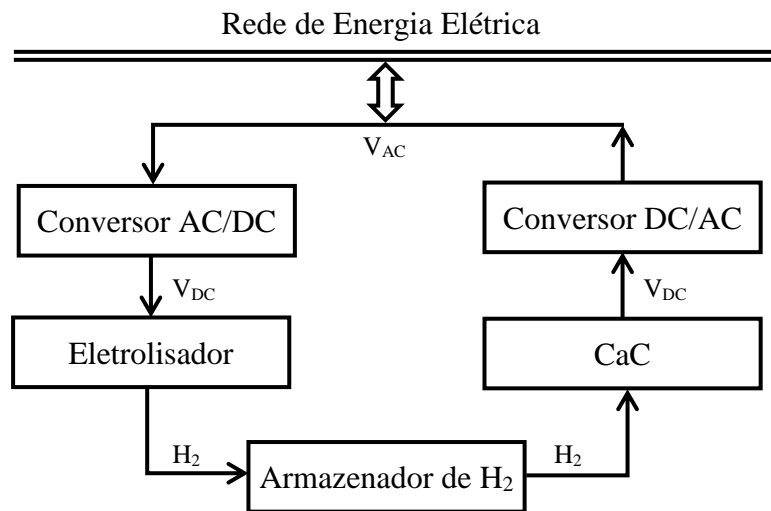
Tecnologia	Potência (MW)	Capacid. Energia (MWh)	Descarga típica	Resposta	Auto-descarga (%/dia)	Duração carga	Eficiência (%)	Vida útil (anos)
Bombeamento de água (PHS)	100 - 5000	> 1000	1 - 24 h	~3 min	0,005 - 0,2	h, meses	65 - 85	30 - 60
Ar comprimido (CAES)	5 - 300	> 1000	1 - 24 h	~10 min	0,003 - 0,03	h, meses	40 - 75	20 - 40
Volante de inércia	0,1 - 10	0,01 - 5	s - min	ms - s	55 - 100	s, min	75 - 95	15 - 20
Supercondutores	0,01 - 10	10 <sup>-4</sup> - 0,1	ms - min	ms	10 - 15	min, h	80 - 90	15 - 20
Supercapacitores	0,001 - 10	10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-2</sup>	ms - h	ms	20 - 40	s, h	85 - 95	10 - 20
Hidrogênio	0,1 - 1000	100 - 1000	1 - 24 h	s - min	baixíssima	h, meses	30 - 50	20 - 30
Baterias								
Pb-ácido	0,001 - 50	0,1 - 100	s - h	ms	0,033 - 0,3	min, dia	70 - 90	5 - 15
Ni-Cd	0,01 - 40	10 <sup>-5</sup> - 1,5	s - h	ms	0,067 - 0,6	min, dia	60 - 73	10 - 20
Ni-MH	0,01 - 1	10 <sup>-5</sup> - 0,5	h	ms	0,4 - 1,2	min, dia	70 - 75	5 - 100
Li-íon	0,1 - 50	10 <sup>-5</sup> - 100	min - h	ms	0,1 - 0,3	min, dia	85 - 95	5 - 15
NaS	0,05 - 50	6 - 600	s - h	ms	0,05 - 20	s, h	70 - 90	10 - 15
VRB	0,005 - 7	0,01 - 10	s - 10 h	ms	0,2	h, meses	60 - 85	5 - 15
ZnBr	0,025 - 2	0,05 - 4	s - 10 h	ms	0,24	h, meses	6 - 75	5 - 10

Fonte: (GALLO et al., 2016; HEMMATI; SABOORI, 2016; YELETI; FU, 2010).

A estrutura básica de uma planta de armazenamento de energia usando hidrogênio é apresentada na Figura 1.2, onde pode se observar a sua composição: i) eletrolisador, que usa a energia elétrica para obter hidrogênio; ii) o armazenador de hidrogênio; iii) a pilha de células a combustível, que usa o hidrogênio para gerar energia elétrica, e iv) os conversores de potência, que compatibilizam as grandezas elétricas com a rede de energia elétrica.

Entre os diferentes tipos de componentes que uma planta armazenadora pode ser constituída, propõe-se nesta tese um armazenador utilizando um eletrolisador do tipo alcalino, um armazenador de hidrogênio na forma de hidretos metálicos e uma pilha de CaC do tipo PEM (do inglês *Proton Exchange Membrane*).

Figura 1.2 - Componentes básicos de um armazenador de energia usando hidrogênio



Fonte: Autor.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta tese é fornecer bases experimentais e teóricas para a concepção, controle e automação de uma planta de armazenamento de energia elétrica baseada em hidrogênio. Integrando um eletrolisador alcalino, hidreto metálico e pilha de células a combustível do tipo PEM.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma planta de armazenamento de energia baseado em hidrogênio;
- Modelar os componentes da planta;
- Simular as principais grandezas físico-químicas envolvidas no processo de armazenamento de energia da planta;
- Desenvolver a automação e o controle da pilha de células a combustível e do cilindro de hidreto metálico utilizados na planta;
- Desenvolver a automação completa da planta armazenadora de energia;
- Fundamentar as principais grandezas físico-químicas obtidas através de medições e simulações da operação da planta armazenadora de energia.

### 1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A organização da tese está dividida em capítulos da seguinte forma:

O capítulo 1 introduz e motiva sobre utilização dos armazenadores de energia, principalmente os que usam hidrogênio como vetor energético.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica dos armazenadores de energia utilizando hidrogênio e suas aplicações.

O capítulo 3 faz uma breve comparação entre os principais eletrolisadores existentes com um levantamento bibliográfico das equações que regem o eletrolisador alcalino. Posteriormente, desenvolve-se a modelagem do eletrolisador utilizado na planta e os resultados da simulação validados com testes práticos.

O capítulo 4 faz uma breve comparação dos principais armazenadores de energia existentes e em seguida um levantamento bibliográfico das equações que regem o armazenamento do hidrogênio na forma de hidreto metálico. Finalmente, o hidreto metálico utilizado na planta é modelado e seus resultados validados com testes práticos.

No capítulo 5 é realizado uma rápida comparação entre as principais células a combustível, e em seguida um levantamento bibliográfico das equações que regem a operação de uma célula a combustível tipo PEM. Finalmente, é modelada a célula de combustível utilizada na planta armazenadora de energia e seus resultados validados com testes práticos.

No capítulo 6 é descrito a automação da planta armazenadora de energia e as principais grandezas controladas e monitoradas.

No capítulo 7 é apresentada a forma de automação da pilha de células a combustível para que a mesma atue sem danos a membrana.

No capítulo 8 é descrita a automação do cilindro de hidreto metálico e o controle da troca térmica com o meio.

No capítulo 9 são apresentados testes da planta. Finalmente, no capítulo 10, as conclusões do trabalho com o resumo das principais contribuições e sugestões para prosseguimento desta pesquisa.





## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os sistemas de armazenamento de energia são necessários segundo Ibrahim (2008), a fim de fortalecer a potência das redes e manter os níveis de carga. Ele destaca ainda vários métodos de armazenagem com características técnicas e prováveis campos de aplicação, alguns dos quais já estão em uso, enquanto outros ainda estão em desenvolvimento. Essas características servem como termo de comparação na escolha de qual será configuração mais adequada para determinada aplicação. Relata-se ainda que combinando um eletrolisador e uma célula a combustível, a eficiência na melhor das hipóteses alcança 70% para o eletrolisador e 50% para a célula a combustível, e assim 35% para a combinação dos dois juntos.

Dell (2001) apresenta o uso global de energia nas suas diversas formas, e considera as projeções para o ano de 2020, com especial atenção para o aproveitamento de formas de energia renováveis e limpas para geração de energia elétrica. Ele relata que haverá diversas aplicações para a pilha de CaC no futuro, entre elas, em associação com eletrolisador como meio de armazenamento e regeneração da eletricidade produzida localmente, ou seja, uma possível alternativa para baterias. Ele ressaltou que a solução preferida para o problema de armazenagem de hidrogênio parece ser o hidreto sólido. Conclui, entre outros, que mesmo que cresçam rapidamente as formas renováveis de energia, a sua contribuição para o cenário global de energia em 2020 ainda será modesta. No campo específico da geração de eletricidade, as energias renováveis estão previstas em escala global para contribuir entre 6,5 e 11,0 PWh em 2020, para um total de geração de energia elétrica de cerca de 20,0 PWh.

Agbossou (2004) apresenta uma planta instalada no *Hydrogen Research Institute*, que constitui um sistema autônomo de energia renovável baseado no armazenamento de energia usando hidrogênio. O excesso de energia produzida em relação à carga requerida é enviado ao eletrolisador para produção de hidrogênio. Quando a energia produzida, a partir das fontes, torna-se insuficiente em relação ao requisito de carga, o hidrogênio armazenado alimenta uma célula a combustível para produzir eletricidade. O controle desenvolvido e o condicionamento de potência foram testados para diferentes perfis de carga, e para vários padrões de alimentação de entradas intermitentes. Os resultados deste autor indicaram, claramente, que um sistema autônomo baseado na produção de hidrogênio é seguro e confiável.

Wade (2010) relata um teste de campo com um sistema de armazenamento de energia em uma seção da rede de distribuição de 11 kV na Grã-Bretanha. Mostra os resultados de um software de simulação que avalia os benefícios do armazenamento de energia em várias redes

e em diversos pontos de operação. As simulações realizadas demonstraram que o funcionamento da planta de armazenamento de energia incorporado na rede distribuição tem um impacto positivo sobre as tarefas de controle de tensão e gestão do fluxo de potência.

Maeda (2011) apresenta o conceito de *Totalized Hydrogen Energy Utilization System* (THEUS), que consiste, basicamente, em um sistema de armazenamento de energia usando hidrogênio armazenado na forma de hidretos metálicos. Neste trabalho, o autor também realiza uma simulação de algumas variáveis dos tanques com hidreto metálico, como a temperatura e a pressão.

Ozbilen (2012) comenta que vários locais ao redor do mundo estão planejando reduzir ou fechar suas usinas de carvão para permitir a expansão das energias renováveis. Um desses locais é Ontário no Canadá. O artigo comenta, ainda, que o armazenamento de hidrogênio é uma opção promissora para o acúmulo de energia, e que é capaz de reunir as exigências que surgirão a partir do desligamento das usinas de carvão. A proposta do trabalho é realizar um estudo da viabilidade econômica e ambiental de um sistema utilizando hidrogênio ligado a geração eólica e a hidroelétrica. Como meio de investigação foram usadas duas usinas de Ontário de 189 MW e 490 MW. Os estudos mostraram que o sistema é viável e no período de 17 anos o capital é recuperado, considerando a energia elétrica a preço médio de 4,6 ¢/kWh. Com relação ao Potencial de Aquecimento Global (GWP) verificou-se que as emissões baseadas em hidrogênio são muito menores do que as emissões de energia baseadas em plantas com combustíveis fósseis.

Nakano (2012) relata a experiência com *Totalized Hydrogen Energy Utilization System* (THEUS), e diz que este sistema tem potencial para ser instalado em edifícios comerciais no Japão. O THEUS armazena a energia elétrica durante a noite usando água eletrolisada e gera energia durante o dia, como combustível para as CaC. O sistema também utiliza a energia térmica liberada ou absorvida pela reação para o condicionamento do ar, além de utilizar o hidrogênio armazenado para abastecimento de veículos. O autor comenta ainda que o THEUS pode: (1) otimizar a integração de energia com várias fontes geradoras (2) equilibrar o nivelamento da carga, e (3) armazenar outras formas de energia renovável como a energia solar e a energia eólica. Salienta ainda que a utilização dessas fontes renováveis de energia torna-se mais fáceis quando um THEUS é instalado, pois as flutuações na carga podem ser compensadas.

Miller (2013) comenta que a adoção global dos armazenadores de energia distribuída pode permitir uma maior implantação da geração distribuída (GD). A implantação acelerada de armazenadores conectados à rede, incluindo armazenamento comunitário, pode ajudar o uso de

energia renovável a atender 20% da demanda até 2020. Divulga ainda que os governos e especialistas estão reconhecendo os benefícios do armazenamento de energia para a geração renovável e distribuída o que na próxima década será fundamental para o estabelecimento das tecnologias de armazenamento de energia concretizar a emissão zero de carbono com uma energia elétrica confiável, eficiente e inteligente.

Trifkovic (2014) faz a integração de sistemas e o projeto de um controlador para o gerenciamento da energia de um sistema híbrido de energia renovável, que está ainda em fase de construção no *Lambton College* (Sarnia, Canadá). O sistema consiste em cinco componentes principais: painéis fotovoltaicos, turbinas eólicas, eletrolisador, tanques de armazenamento de hidrogênio e células a combustível. O modelo para cada componente do processo é desenvolvido e todos os componentes são integrados em um ambiente *Simulink/Matlab*. Então, foi implementado uma estrutura de controle de dois níveis, incluindo um gerenciador, que garante o equilíbrio de potência, entre geração intermitente e o armazenamento de energia, e a demanda da carga dinâmica, bem como os controladores locais para cada unidade (painéis fotovoltaicos, turbinas eólica, eletrolisador e células combustível). As simulações são realizadas para documentar a eficácia da estratégia do gerenciamento de energia.

Anuta (2014) comenta que os sistemas de armazenamento de energia possuem o potencial de contribuir, significativamente, para o planejamento e práticas de operação em sistemas de potência. Entretanto, o uso generalizado tem sido limitado pelos custos devidos à alta tecnologia empregada, a falta de experiência na implantação e as incertezas causadas pelo atual mercado de energia elétrica e as estruturas regulatórias, que foram projetadas para os sistemas elétricos convencionais. O trabalho revisa a relação dos países com as metas para implantar ou já implantados os ESS, para reparar problemas comuns na rede. O autor conclui que a implementação dos ESS deve ser considerada para múltiplas funções, tanto regulatória como para competitividade, ou seja, para produzir o máximo de benefícios para os investidores. As mudanças de mercado e de regulamentos devem permitir que os proprietários dos ESS possam lucrar e trazer benefícios para as partes interessadas, a fim de desenvolver tecnologias e operações de ESS para que as mesmas possam prosperar. Salienta, ainda, que as políticas dos mercados de eletricidade têm que ser estáveis para reduzir as incertezas dos investidores na implantação dos ESS, e ainda que os custos do armazenador deverão mudar com o avanço das tecnologias e as experiências de implantação.

López González (2014) apresenta uma instalação experimental para armazenar hidrogênio que foi projetada, construída, operada e avaliada. A instalação inclui três técnicas

diferentes de armazenamento de hidrogênio: baixa pressão, hidreto metálico e alta pressão. Uma das conclusões foi que a capacidade de armazenamento de hidrogênio em relação a massa da instalação é 0,82%. A densidade energética em relação ao volume é muito maior na forma de hidretos metálicos do que sob alta pressão. Já a densidade energética em relação a massa na forma de hidretos metálicos e alta pressão são comparáveis. A densidade de energia elétrica armazenada em relação a massa considerando a PEMFC é comparável à densidade de energia das baterias Li-íon e maior do que as de ácido-chumbo. Finalmente, a densidade energética em relação ao volume considerando a PEMFC é comparável aos das baterias de ácido-chumbo e menores que as das baterias Li-íon.

Gao (2014) apresenta um sistema integrado de armazenamento de energia (ESS) baseado no hidrogênio e ciclo combinado de oxigênio de hidrogênio, o que pode ser alcançada uma eficiência energética na faixa de 49% e 55%. O ESS proposto é comparado com outros meios de armazenamento de energia. Os resultados mostram que o sistema integrado proposto não pode ser limitado pelas condições geológicas e a disponibilidade de materiais, e parece ser uma ferramenta adequada para o desenvolvimento da energia renovável. Além disso, é realizado um estudo de caso para uma usina eólica com potência nominal de 100 MW. Neste estudo, constataram que a eficiência energética pode chegar em média 50% e o ESS integrado pode estabilizar a energia eólica intermitente.

Parra (2014) apresenta os resultados da simulação de um gerenciador de fluxo de energia gerada por painéis fotovoltaico de 4,5 kWp com o apoio de armazenadores usando baterias ou hidrogênio, em uma casa conectada à rede, em Nottingham, Reino Unido. Um modelo estocástico que leva em conta a ocupação ativa é usado para simular a demanda de energia elétrica. As baterias utilizadas para a simulação são de chumbo-ácido de 10 kWh e a pilha de célula a combustível de 1 kW em conjunto com um tanque de armazenamento de hidrogênio (gás) de 600 litros a 15 bar (31,3 kWh). Nas simulações desta instalação são utilizados períodos curtos (ciclos diários) e de médio prazo (ciclos de 3 dias), respectivamente. Os balanços energéticos em um verão representativo e dia de inverno para ambas as tecnologias de armazenamento são apresentados juntamente com balanços anuais. A bateria aumentou o uso local da energia fotovoltaica gerada em 171%, enquanto que o hidrogênio aumentou em 159%.

Al-Badi (2014) propõe um sistema de energia elétrica híbrida para aplicações autônomas, constituído por gerador fotovoltaico (PV), pilha de célula de combustível (CaC) e eletrolisador. A geração fotovoltaica é a fonte de energia primária do sistema. O eletrolisador juntamente com a CaC são usados para o armazenamento de longo prazo. Uma estratégia

simples de gerenciamento de energia foi projetada para gerenciar o fluxo contínuo de energia para a carga. Modelos foram desenvolvidos usando o *Simulink/Matlab* para o gerador fotovoltaico, a célula a combustível e o eletrolisador.

Lu (2015) relata a utilização de armazenadores de energia em usinas hidroelétricas na China, onde utilizam uma previsão de carga para liberar água das represas. Para utilizar os recursos hídricos de forma eficaz e reduzir as incertezas da previsão foi investigada a possibilidade de se usar o hidrogênio como armazenador de energia. Foram estabelecidas regras para a produção de hidrogênio através da eletricidade produzida pela usina com a finalidade de encontrar o melhor uso dos recursos hídricos e para reduzir as inundações causadas pelas usinas hidrelétricas na cascata do rio Hun. O autor verificou que a confiabilidade da geração é aumentada em 43,2%, e a água liberada anualmente diminuiu no mínimo em 49,4%.

Marchenko (2015) comparou a eficiência econômica da produção e armazenamento de energia na forma de hidrogênio e na forma de energia elétrica. Foram consideradas as tecnologias de produção de energia verde (sem carbono) que não emitem gases de efeito estufa. As estimativas obtidas provam que as alegações de que a economia de hidrogênio é ineficaz devido à sua menor eficiência são inadequadas. Conclui em seu trabalho que para o armazenamento de energia a curto prazo (menos que 50 - 110 h) é preferível usar o armazenamento elétrico, porém para o armazenamento de energia a longo prazo, o hidrogênio é mais eficiente. Todavia, ambas podem coexistir no futuro e cada forma de armazenar energia encontrará o seu nicho de aplicação.

Zakeri (2015) relata que a implantação em larga escala de energia renovável intermitente pode implicar em novos desafios para os sistemas de energia e uma maior volatilidade nos preços da energia nos mercados de eletricidade. O autor observa que o armazenamento de energia pode diminuir esse desequilíbrio, aliviando o congestionamento da rede. Para isso o artigo apresenta uma análise dos custos, ciclo de vida, entre outros, para a implementação da maioria dos armazenadores de energia. Estabelece que um ESS a base de hidrogênio e CaC tem um custo médio de 3243 €/kW por unidade de armazenamento e um custo de operação em torno de 540 €/kWh.

Tamalouzt (2015) modelou e simulou um sistema de energia renovável em uma *microgrid*, constituído por: um gerador eólico com geradores de indução, um gerador fotovoltaico, um gerador com célula a combustível tipo PEM, um eletrolisador, um tanque de hidrogênio e bancos de baterias. Um banco de baterias é usado para armazenamento de energia de curto prazo e um eletrolisador é usado para armazenamento de energia de longo prazo. O

excesso de energia dos geradores eólicos e geradores fotovoltaicos são usados para carregar o banco de baterias e para a eletrólise de água. A célula a combustível e o banco de baterias funcionam como um gerador de backup para suprir a demanda requerida de energia, quando os geradores eólicos e a energia fotovoltaica são deficientes. Todo o trabalho foi realizado no ambiente *Matlab/Simulink*.

Nigim (2015) propôs uma planta e um sistema operacional para a produção de hidrogênio a partir das fontes de energia renováveis. O sistema projetado é reunido para apoiar a investigação das necessidades de energia em um foco preliminar para aplicação residencial. Em tempo real, é observado a produção de energia e são comparadas com a demanda do sistema e o nível de energia armazenada. O comando de saída do controlador seleciona o modo mais econômico e eficiente de energia para operação eficaz. Os requisitos instantâneos de curto prazo da carga são usados com a energia armazenada. O conceito modular da infraestrutura construída permite aos pesquisadores testar diferentes modos de operação, como uma funcionalidade da *microgrid* sob várias demandas de fornecimento de energia e carga. Além disso, o sistema foi concebido para ser utilizado como uma instalação de teste empregando unidades geradoras de hidrogênio, bem como células a combustível.

Amrouche (2016) apresenta uma visão geral do armazenamento de energia para sistemas de energia renováveis. Este autor afirma que o armazenamento de energia é um fator dominante na integração de fontes renováveis e tem um papel significativo para manter o sistema elétrico moderno, robusto e confiável. O armazenamento pode reduzir as flutuações de energia e melhorar a flexibilidade do sistema elétrico. Ele conclui que para aplicações de gerenciamento da energia podem ser utilizados o PHS, CAES, baterias, baterias de fluxo, células a combustível. Já para atuar na qualidade da energia, ou seja, em curta duração, podem ser utilizados: volantes de inércia, baterias, supercapacitores. Em outras aplicações, podem ser usados as baterias, baterias de fluxo e células a combustível.

Zhang (2016) faz um levantamento geral das principais tecnologias para o armazenamento de energia usando hidrogênio, desde a sua produção até seu armazenamento e posteriormente uso em CaC. Conclui que a tecnologia do hidrogênio tem potencial de mudar a nossa infraestrutura de energia existente e até mesmo nosso estilo de vida. Contudo, para realizar e desvendar, completamente, o potencial e os benefícios economia do hidrogênio. Porém, existem muitos desafios que necessitam de um intenso esforço, tanto do acadêmico como da comunidade.

Petrollese (2016) apresenta uma estratégia de controle que foi testada em uma *microgrid* de escala laboratorial na Universidade de Sevilha. A *microgrid* é composta por uma fonte de energia eletrônica que emula um sistema fotovoltaico, um banco de baterias e um sistema de produção e armazenamento de hidrogênio. Dois diferentes testes experimentais, que simulam um verão e um dia de inverno, foram realizados durante um período de 24 h para verificar a confiabilidade e o aumento de desempenho da estrutura de controle. Os resultados mostram uma melhoria efetiva no desempenho em termos de redução do custo operacional da *microgrid*.

Hemmati (2016) afirma que os sistema de armazenamento híbrido de energia (HESS) reside no fato de que as tecnologias de armazenamento de energia (ESS) são heterogêneas e possuem características complementares em termos de potência, densidade de energia, ciclo de vida, tempo de resposta, e assim por diante. Em outras palavras, os dispositivos ESS de alta potência possuem taxas de resposta mais alta que dispositivos de alta energia. Assim, pode ser benéfico hibridizar tecnologias de ESS para aumentar as vantagens funcionais de duas tecnologias heterogêneas. Como consequência, esta hibridização proporciona excelentes características não oferecidas por uma única unidade de ESS. Ele conclui que no campo da suavização da energia renovável e integração com a rede para uma fonte eólica, associar baterias com supercapacitores é o mais prático. Para plantas fotovoltaicas, o melhor seria associar pilhas a supercapacitores ou CaC com baterias. Além disso, o híbrido eólica-solar pode ser bem apoiado pela associação de CaC e baterias.

## 2.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foi realizado uma revisão bibliográfica sobre o armazenamento de energia e suas aplicações na geração e distribuição de energia elétrica. Através dessa pesquisa é possível verificar que houve um acréscimo nas publicações sobre o assunto a partir de 2008, e que a tecnologia utilizando como vetor energético o hidrogênio é bastante promissor.



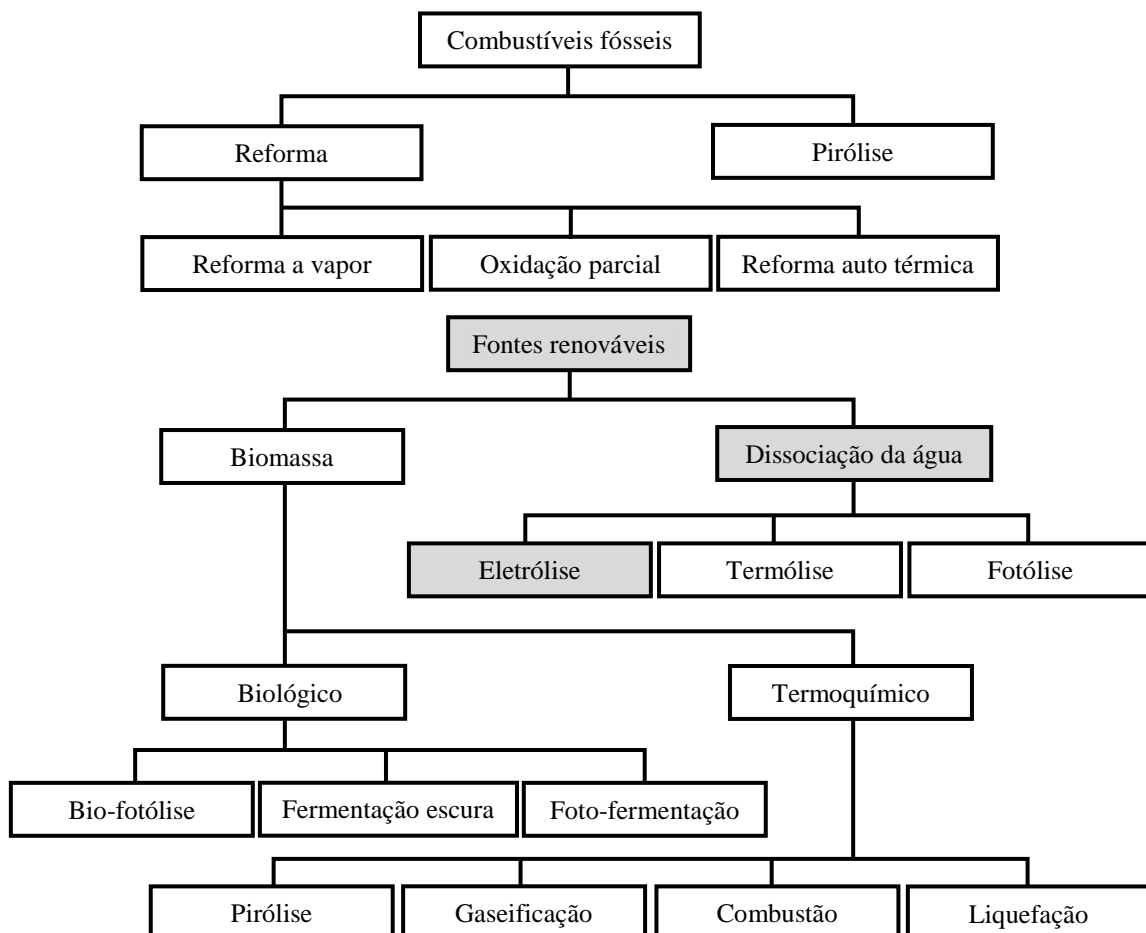


### 3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o elemento mais simples e abundante do universo. Além de compor a água, a substância fundamental e em grande quantidade na terra, combinado com carbono ele compõe todos os hidrocarbonetos combustíveis. Por estar presente em várias substâncias, a sua obtenção pode ser alcançada de várias maneiras, conforme Figura 3.1.

A geração de hidrogênio no mundo é na sua maioria obtida a partir de combustíveis fósseis pela reforma ou pirólise feitas a partir do gás natural com 48%, 30% de óleos pesados e nafta e 18% do carvão (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017).

Figura 3.1 - Métodos para obtenção do hidrogênio



Fonte: (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017).

A produção de hidrogênio a partir da eletrólise é em torno de 4% da produção mundial (BHANDARI; TRUDEWIND; ZAPP, 2014). Embora este meio possa produzir hidrogênio extremamente puro, o alto consumo e o custo da eletricidade torna-o pouco competitivo frente aos outros meios (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017).

A eletrólise é realizada por eletrolisadores, que são equipamentos que realizam a dissociação da molécula da água em hidrogênio e oxigênio através da passagem da corrente elétrica. Atualmente, existem três principais tipos de eletrolisadores que se distinguem pela forma de efetuar a eletrólise: alcalinos, membrana de troca de prótons (PEM) e óxidos sólidos (SOEC), onde suas características podem ser visualizadas na Tabela 3.1.

Os eletrolisadores do tipo PEM são constituídos por membranas sólidas e catalisadores com metais nobres que atuam em baixas temperatura e possuem um formato compacto. Já, os eletrolisadores de óxido sólido (SOEC) dispensam os metais nobres, pois operam em elevadas temperaturas e pressão com alta eficiência (CARMO; FRITZ, 2013).

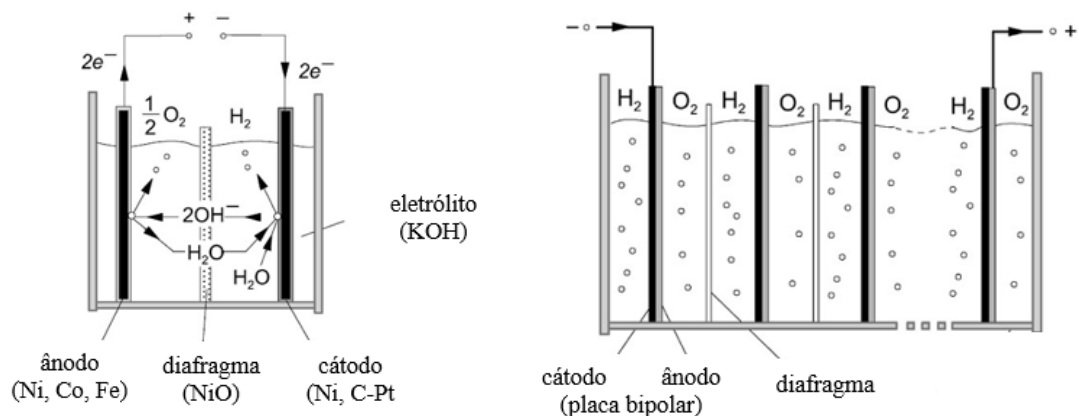
Tabela 3.1 - Principais tipos de eletrolisadores e suas características

<b>Características</b>	<b>Alcalino</b>	<b>PEM</b>	<b>SOEC</b>
Temperatura (°C)	60 - 80	50 - 80	600 - 1000
Pressão na célula (bar)	< 30	< 30	< 30
Densidade de corrente (A/cm <sup>2</sup> )	0,2 - 0,4	0,6 - 2,0	0,3 - 1,0
Tensão na célula	1,8 - 2,4	1,82 - 2,2	0,95 - 1,3
Energia elétrica consumida pelo sistema (kWh/Nm <sup>3</sup> )	4,5 - 7,0	4,5 - 7,5	2,5 - 3,5
Energia elétrica consumida pela pilha (kWh/Nm <sup>3</sup> )	4,2 - 5,9	4,2 - 5,6	
Vida útil pilha (horas)	< 90000	< 20000	< 40000
Vida útil do sistema (anos)	20 - 30	10 - 20	
Pureza hidrogênio	> 99,8	99,999	
Degradação (µV/h)	< 3	< 14	
Tempo de partida (min)	<15	< 15	> 60
Nível da tecnologia	Desenvolvida	Tecnologia nova	Pesquisa e desenvolvimento

Fonte: (BHANDARI; TRUDEWIND; ZAPP, 2014; CARMO; FRITZ, 2013).

A tecnologia que envolve a fabricação dos eletrolisadores do tipo alcalino já é consolidada. Estes eletrolisadores são caracterizados por possuírem dois eletrodos imersos em um eletrólito líquido alcalino, constituído de uma solução com 20 a 30% de hidróxido de potássio (KOH). Os dois eletrodos estão separados por um diafragma, que separa os gases produzidos, sendo permeável aos íons de hidroxila e água, Figura 3.2. O nível de potência máxima é de alguns megawatts (CARMO; FRITZ, 2013).

Figura 3.2 - Princípio de funcionamento de um eletrolisador alcalino



Fonte: (ULLEBERG, 2003).

### 3.1 RELAÇÕES MATEMÁTICAS DAS GRANDEZAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ELETROLISADOR ALCALINO

A curva de polarização de um eletrolisador pode ser construída através de (3.1). Esta curva representa a tensão sobre cada célula ( $V_{El}$ ) para uma densidade de corrente qualquer, e para uma determinada temperatura de operação (ULLEBERG, 2003).

$$V_{El} = V_{rev} + \frac{r_{El}}{A_{El}} I_{El} + s_{El} \log \left( \frac{t_{El}}{A_{El}} I_{El} + 1 \right) \quad (3.1)$$

onde

$V_{rev}$ : tensão reversa da célula (V);

$I_{El}$ : corrente eletrolisador (A);

$A_{El}$ : área do eletrodo ( $m^2$ );

$r_{El}$ : resistência ôhmica da célula do eletrolisador ( $\Omega m^2$ );

$s_{EL}$ : potencial da célula do eletrolisador (V);

$t_{EL}$ : potencial da célula do eletrolisador ( $m^2/A$ ).

Como a resistência ôhmica e os potenciais de (3.1) variam com a temperatura de operação, ela é reescrita na forma de (3.2), incluindo agora a influência da temperatura (ULLEBERG, 2003).

$$V_{EL} = V_{rev} + \frac{r_{EL,1} + r_{EL,2} T_{EL,c}}{A_{EL}} I_{EL} + (s_{EL,1} + s_{EL,2} T_{EL,c} + s_{EL,3} T_{EL,c}^2) \log \left( \frac{t_{EL,1} + \frac{t_{EL,2}}{T_{EL,c}} + \frac{t_{EL,3}}{T_{EL,c}^2}}{A_{EL}} I_{EL} + 1 \right) \quad (3.2)$$

onde  $T_{EL,c}$  é a temperatura ( $^{\circ}C$ ) de operação do eletrolisador.

A tensão total sobre a pilha do eletrolisador ( $V_{S,EL}$ ) é obtida pela soma da tensão sobre cada pilha, ou realizando a operação (3.3).

$$V_{S,EL} = n_{EL} V_{EL} \quad (3.3)$$

onde  $n_{EL}$  é o número de células do eletrolisador.

O primeiro membro de (3.2) é conhecido como tensão reversa, obtida através de (3.4) (CARNIELETTO et al., 2008).

$$V_{rev} = \frac{\Delta G_{T,EL}^0}{e F} \quad (3.4)$$

onde

$\Delta G_{T,EL}^0$ : Energia de Gibbs (J/mol);

$e$  : número de elétrons transferidos (2);

$F$  : constante de Faraday (96485 C/mol).

O valor da Energia de Gibbs é obtida através de (3.5) (CARNIELETTO, 2011).

$$\Delta G_{T,El}^0 = \Delta H_{T,El}^0 - T_{El,k} \Delta S_{T,El}^0 \quad (3.5)$$

onde

$\Delta H_{T,El}^0$  : variação da entalpia (J/mol);

$\Delta S_{T,El}^0$  : variação da entropia (J/mol K);

$T_{El,k}$ : temperatura (K).

A entalpia e a entropia variam com a temperatura do processo de eletrólise. Para o cálculo da variação da entalpia é utilizado (3.6), e para a entropia, (3.7) (CARNIELETTO, 2011).

$$\Delta H_{T,El}^0 = \Delta H_{T_0,El}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT_{El,k} \quad (3.6)$$

$$\Delta S_{T,El}^0 = \Delta S_{T_0,El}^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{T_{El,k}} dT_{El,k} \quad (3.7)$$

onde

$\Delta H_{T_0,El}^0$  : variação da entalpia a uma temperatura de referência (J/mol);

$\Delta S_{T_0,El}^0$  : variação da entropia a uma temperatura de referência (J/mol K);

$\Delta C_{p,reação}^0$  : variação da capacidade calorífica da reação (J/mol K), calculada a partir das variações das capacidades caloríficas dos reagentes e dos produtos.

Para a eletrólise essa capacidade pode ser calculada através de (3.8) para temperaturas de 300 a 1500 K.

$$\Delta C_{p,reação}^0 = R_u (1,39645 - 4,7705 \cdot 10^{-4} T_{El,k} - 1,48 \cdot 10^{-7} T_{El,k}^2) \quad (3.8)$$

onde  $R_u$  é a constante universal dos gases.

O rendimento global ( $\eta_G$ ) do processo é calculado pela multiplicação de três rendimentos, expresso por (3.9) (CARNIELETTO et al., 2008).

$$\eta_G = \eta_F \eta_r \eta_v \quad (3.9)$$

onde

$\eta_F$ : rendimento de Faraday;

$\eta_r$ : rendimento reversível;

$\eta_V$  : rendimento da tensão.

O rendimento de Faraday ( $\eta_F$ ) é a relação entre o valor máximo de hidrogênio produzido e o máximo teórico. O rendimento de hidrogênio produzido é diferente do rendimento teórico devido às perdas que dependem da temperatura. A equação (3.10) é uma expressão empírica que descreve estes fenômenos para uma determinada temperatura em graus celsius (KHAN; IQBAL, 2009).

$$\eta_F = \frac{(I_{El}/A_{El})^2}{f_1 + (I_{El}/A_{El})^2} f_2 \quad (3.10)$$

onde

$$f_1 = 2,5 T_{El,c} + 50 \quad (3.11)$$

$$f_2 = -0,00075 T_{El,c} + 1 \quad (3.12)$$

O rendimento reversível ( $\eta_r$ ) é a relação da energia elétrica teórica que será convertida em energia química ( $\Delta G_{T,El}^0$ ), sobre a energia total disponível no processo ( $\Delta H_{T,El}^0$ ), conforme (3.13) (CARNIELETTO, 2011).

$$\eta_r = \frac{\Delta G_{T,El}^0}{\Delta H_{T,El}^0} \quad (3.13)$$

O rendimento ( $\eta_V$ ) é conhecido como rendimento energético é dado por (3.14) (CARNIELETTO, 2011).

$$\eta_V = \frac{V_{tn}}{V_{El}} \quad (3.14)$$

onde  $V_{tn}$  é a tensão termo neutra, ou seja, a tensão em que não há troca de calor entre o sistema químico e o meio ambiente, dada por (3.15) (ULLEBERG, 2003).

$$V_{tn} = \frac{\Delta H_{T,El}^0}{e F} \quad (3.15)$$

A produção de hidrogênio pela pilha do eletrolisador em (mol/s) é calculado através de (3.16) (ULLEBERG, 2003).

$$\dot{m}_{H,El,mo} = \eta_F \frac{n_{El} I_{El}}{e F} \quad (3.16)$$

A produção de hidrogênio pode ser convertida em taxa mássica (g/s) através de (3.17).

$$\dot{m}_{H,El,m} = M_H \dot{m}_{H,El,mo} \quad (3.17)$$

onde  $M_H$  é a massa molar do hidrogênio 2,01598 (g/mol).

## 3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DO ELETROLISADOR ALCALINO

Com base nas equações apresentadas na seção 3.1, é possível construir um modelo para determinar a produção de hidrogênio, a tensão e o rendimento do eletrolisador para uma temperatura e corrente específica (GONZATTI; FARRET, 2017).

### 3.2.1 Curva de polarização do eletrolisador

Para a construção do modelo do eletrolisador foram utilizadas as equações da seção 3.1, porém o que particulariza o eletrolisador usado é a curva de polarização. As curvas de polarização do eletrolisador foram obtidas de forma prática para diferentes temperaturas. Então os parâmetros de (3.2) foram obtidos por aproximação, Tabela 3.2, a partir de valores relatados na literatura, de forma que as curvas teóricas se aproximassem das curvas prática. A tensão reversa ( $V_{rev}$ ) foi obtida através de (3.4), baseada na energia livre de Gibbs. Para isso foi necessário calcular as variações da entalpia e da entropia para as temperaturas de operação da pilha. Com base em (3.8) pode-se definir a variação da entalpia da eletrólise, dada por (3.6) resultando (3.18).

Tabela 3.2 - Parâmetros da curva de polarização

Parâmetros	Valores	Referências
$r_{EL,1}$ ( $\Omega \text{ m}^2$ )	$5,5 \cdot 10^{-4}$	Curva prática
$r_{EL,2}$ ( $\Omega \text{ m}^2/\text{°C}$ )	$-3,321 \cdot 10^{-8}$	Curva prática
$s_{EL,1}$ (V)	0,17	Curva prática
$s_{EL,2}$ (V/°C)	$4,134 \cdot 10^{-4}$	Curva prática
$s_{EL,3}$ (V/°C <sup>2</sup> )	$-2 \cdot 10^{-5}$	Curva prática
$t_{EL,1}$ (m <sup>2</sup> /A)	0,002	Curva prática
$t_{EL,2}$ (m <sup>2</sup> /A °C)	-0,15	Curva prática
$t_{EL,3}$ (m <sup>2</sup> /A <sup>2</sup> )	250	Curva prática
$\Delta H_{25^\circ\text{C},EL}^0$ (kJ/mol)	285,830	(CARNIELETTO, 2011)
$\Delta S_{25^\circ\text{C},EL}^0$ (J/mol K)	163,1385	(CARNIELETTO, 2011)
$\Delta C_{p,25^\circ\text{C},reação}^0$ (J/mol K)	-31,796	(CARNIELETTO, 2011)
$A_{EL}$ (m <sup>2</sup> )	0,07	Medido
$n_{EL}$	30	Fabricante

Fonte: Autor.

$$\Delta H_{T,EL}^0 = \Delta H_{T_0,EL}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT_{EL,k} = \Delta H_{T_0,EL}^0 + \int_{T_0}^T R_u (1,39645 - 4,7705 \cdot 10^{-4} T_{EL,k} - 1,48 \cdot 10^{-7} T_{EL,k}^2) dT_{EL,k} \quad (3.18)$$

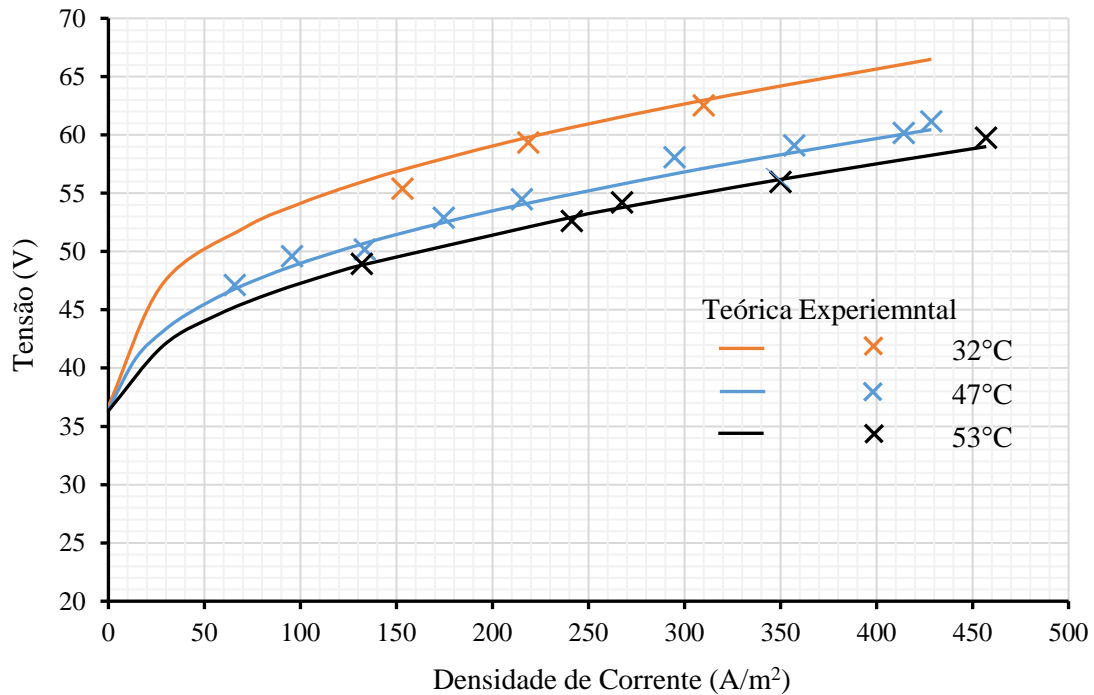
Da mesma forma ao calcular a variação da entropia da eletrólise (3.7), resultou em (3.19).

$$\Delta S_{T,EL}^0 = \Delta S_{T_0,EL}^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{T_{EL,k}} dT_{EL,k} = \Delta S_{T_0,EL}^0 + \int_{T_0}^T R_u (1,39645 T_{EL,k}^{-1} - 4,7705 \cdot 10^{-4} - 1,48 \cdot 10^{-7} T_{EL,k}) dT_{EL,k} \quad (3.19)$$

Na Figura 3.3, estão apresentados os pontos obtidos de forma prática para diferentes temperaturas, juntamente com os gráficos resultantes da plotagem de (3.2) com os parâmetros descritos na Tabela 3.2.



Figura 3.3 - Curva de polarização do eletrolisador alcalino utilizado no ESS

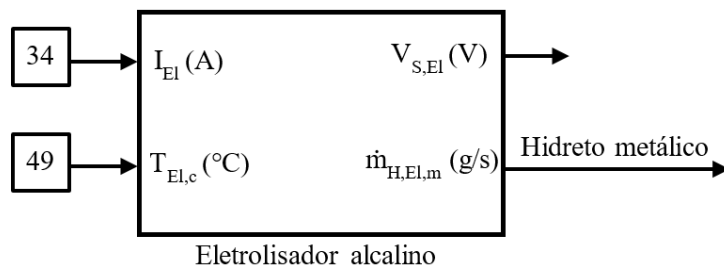


Fonte: Autor.

### 3.2.2 Modelo do eletrolisador e sua validação

Através das equações relatadas nas seções anteriores associado aos parâmetros da Tabela 3.2, construiu-se o modelo do eletrolisador alcalino da planta, na plataforma *Simulink/Matlab*, conforme o Apêndice A. Neste modelo, utiliza-se como dado de entrada a temperatura e a corrente do eletrolisador, e como saída tem-se a produção de hidrogênio e a tensão sobre a pilha, Figura 3.4.

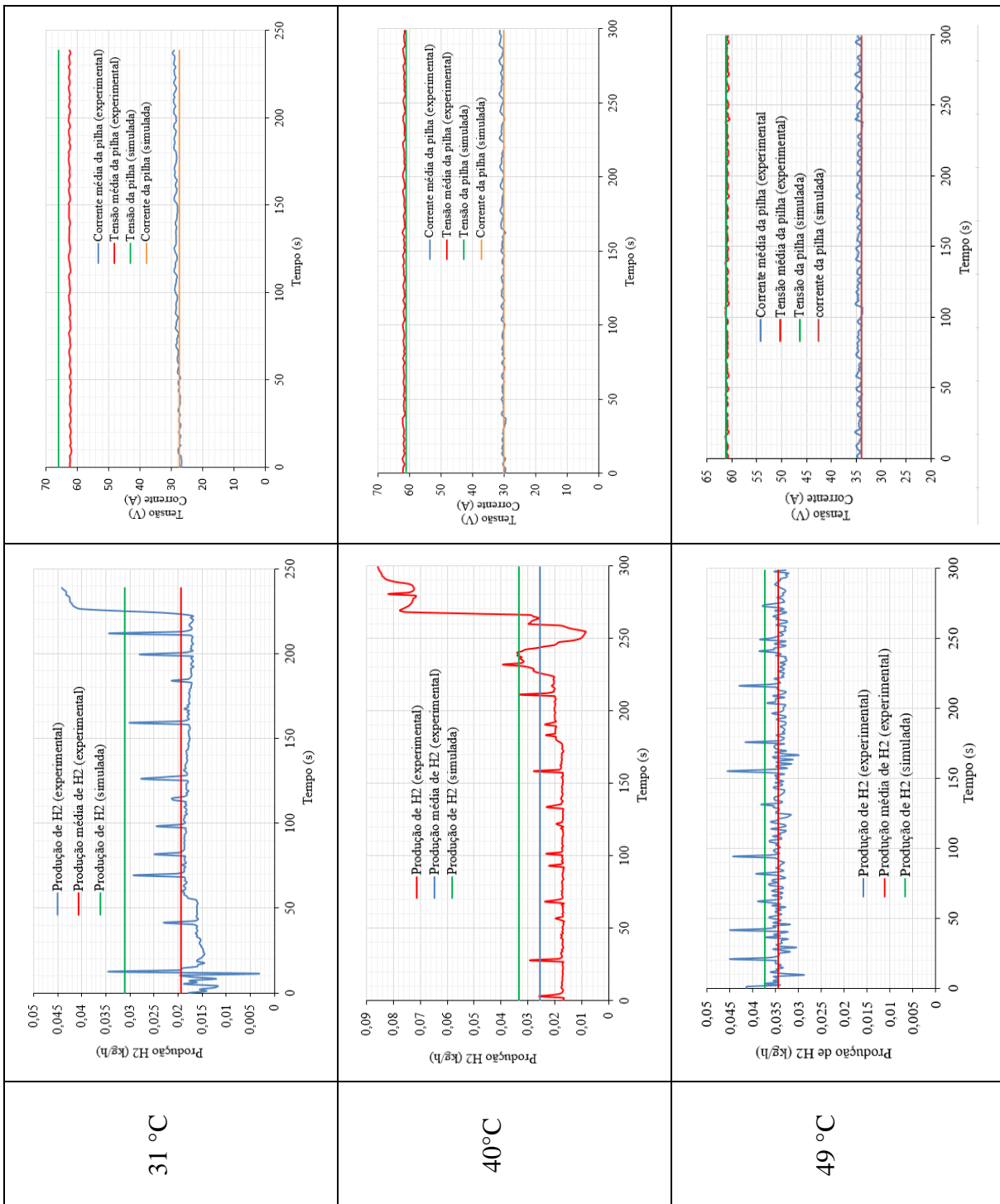
Figura 3.4 - Modelo do eletrolisador no *Simulink/Matlab*



Fonte: Autor.

O modelo foi simulado para três situações de operação (diferentes temperatura e corrente) e comparada com testes práticos, que estão apresentados nos gráficos da Figura 3.5.

Figura 3.5 - Simulações e testes experimentais para diferentes temperaturas de operação do eletrolisador



Fonte: Autor.

O hidrogênio produzido não é liberado imediatamente na linha. Ele fica confinado em uma cápsula até que o volume produzido atinja a pressão pré-estabelecida. Desta forma, realizar a medição do hidrogênio produzido durante o intervalo de testes, foi controlado a pressão de saída do hidrogênio de forma a manter a mesma pressão do início dos testes. Como esse controle foi executado de forma manual, alguns picos de produção de hidrogênio surgem no decorrer dos testes.

Os níveis de tensão (simuladas e experimental) sobre a pilha apresentam um erro máximo de 6%. A produção média de hidrogênio obtida com a medição do sensor mássico houve uma diferença, isto deve-se a dificuldade de medir a produção instantânea sobre a mesma pressão, como foi discutida anteriormente.

### 3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foi realizado uma breve revisão dos principais tipos de eletrolisadores e as equações que regem o eletrolisador alcalino. A partir das equações e de parâmetros, obtidos de forma experimental, o eletrolisador alcalino foi modelado matematicamente no *Simulink/Matlab*. Então, os resultados das simulações foram comparados com dados experimentais para validar o modelo.



## 4 ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

O estado natural do hidrogênio na forma gasosa tem baixa densidade. Porém, o armazenamento pode ser realizado em diferentes estados, gasoso, líquido ou na forma de hidretos metálicos. Entre as diferentes tecnologias de armazenamento de hidrogênio eles se diferem principalmente quanto a eficiência, a densidade energética, a estanqueidade, o nível de desenvolvimento, de segurança e de complexidade da instalação, Tabela 4.1.

Uma das técnicas de armazenamento é por compressão do gás em cilindros de alta pressão. Nesta condição, a massa do hidrogênio armazenado fica entre 6 a 10% do total da massa do armazenador a pressões de 35 a 70 MPa. Embora seja comercialmente disponível, essa forma de armazenamento tem custo e consumo de energia elevados, em torno de 30% de perdas. Possui, também, problemas com a segurança (fratura mecânica) e a necessidade da utilização de compressores para comprimir o hidrogênio nos cilindros (LINARDI, 2010).

O hidrogênio na forma líquida possui a maior densidade e, armazená-lo nesta forma, resulta em um armazenador de hidrogênio compacto. O hidrogênio é armazenado em tanques criogênicos sob pressões de 0,1 MPa e a temperaturas de -253 °C. Nestas condições a massa de hidrogênio armazenado corresponde a 20% da massa dos cilindros. As desvantagens desse método são os problemas relacionados à quantidade de energia para liquefação do hidrogênio e as perdas por evaporação. Assim sendo, as perdas chegam a 40% do conteúdo energético (LINARDI, 2010; SAKINTUNA; LAMARI-DARKKRIM; HIRSCHER, 2007).

A tecnologia dos hidretos metálicos para o armazenamento de hidrogênio, surgiu no início dos anos 1970. Esta tecnologia apresenta, simplicidade no projeto e operação, ausência de partes móveis, compacidade, segurança, confiabilidade e a possibilidade de consumo dos resíduos de calor industrial ao invés de energia elétrica. O método consiste em realizar uma ligação química entre o hidrogênio e um metal (ou liga metálica), armazenando assim, o hidrogênio na forma de hidreto metálico. Porém, sob a alteração de grandezas termodinâmicas (pressão e temperatura) a ligação química pode ser desfeita, e o hidrogênio ser recuperado.

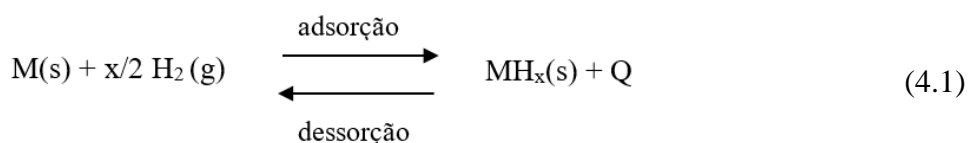
A interação direta entre os compostos (metal e hidrogênio) é um processo exotérmico (libera uma quantidade de calor  $Q$ ) em que o hidrogênio é adsorvido pela liga, formando o composto hidreto metálico (HM). No processo reverso da reação, o hidrogênio é liberado pela liga metálica, através do fornecimento de uma certa quantia de energia térmica (reação endotérmica) (LOTOTSKYY et al., 2014). Neste método de armazenamento, o hidrogênio possui no máximo 7% da massa em relação ao armazenador, ou seja, a densidade fica em torno de  $90 \text{ kg/m}^3$  a pressões entre 0,1 e 6,0 MPa (LINARDI, 2010).

Tabela 4.1 - Características das diferentes formas de armazenamento de hidrogênio

Forma de armazenamento		Dens. energética (MJ/kg)	Eficiência (%)	Vazamento (%/dia)
Gás comprimido	300 bar	0,915	0,915	0,000024
	700 bar	0,905	0,905	0,000033
Líquido		28 - 45	0,625 - 0,77	1
Carvão ativado (77 K)		8 - 10	0,917 - 0,933	0,2
Hidreto metálico	< 100 °C	0,9 - 0,933	0,9 - 0,933	≈ 0
	>300 °C	0,79 - 0,83	0,79 - 0,83	≈ 0

Fonte: (SHUANG YU; MAYS; DUNN, 2009).

A equação típica da formação do hidreto metálico é demonstrado por (4.1).



onde M é uma liga metálica (LaNi<sub>5</sub>, TiFe, etc) e (s) e (g) referem-se à fases sólidas e de gás, respectivamente (LOTOTSKYY et al., 2014).

O armazenamento de hidrogênio na forma de hidretos metálicos é considerado intrinsecamente, o mais seguro comparado a outras formas. Isto se deve fato do processo de dessorção ser endotérmico, ou seja, se houver uma ruptura na contenção do armazenador, a temperatura da liga metálica cai, ocasionando uma diminuição da taxa de dessorção do hidrogênio. Desta forma, o vazamento é reduzido naturalmente, e assim elevando o nível de segurança da planta (LOTOTSKYY et al., 2014).

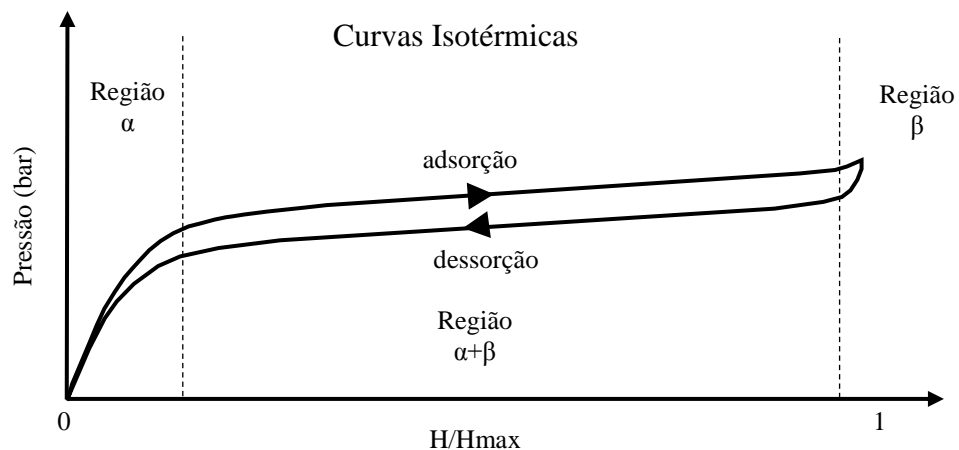
A taxa de adsorção/dessorção e conseqüentemente, a pressão do hidrogênio, estão ligadas intimamente com a temperatura da liga metálica. Durante a formação dos hidretos (reação exotérmica), a liga necessita ser arrefecida enquanto que, durante a dissociação (reação endotérmica), o sólido precisa ser aquecido para a recuperação do hidrogênio armazenado na forma de hidreto metálico. Esse processo se resume na gestão do calor para que as reações ocorram (SOUAHLIA et al., 2011).

O equilíbrio entre dessorção e adsorção da reação (4.1) é caracterizado por uma inter-relação entre a pressão do hidrogênio (P), a concentração de hidrogênio na fase sólida (C) e da temperatura (T). Esta relação é determinada pela característica do material (liga) que interage com o hidrogênio gasoso. Ao mesmo tempo, o comportamento termodinâmico do sistema metal/hidrogênio tem características comuns, que são semelhantes para diferentes materiais.

Costuma-se representar essas características de material através de um gráfico conhecido como diagrama PCT, Figura 4.1, que são curvas isotérmicas, definidas na abcissa a concentração e na ordenada a pressão de equilíbrio, onde o hidrogênio não sofre dessorção nem adsorção.

Entre o processo de dessorção e adsorção existe uma histerese, ou seja, as curvas não são sobrepostas. Isto significa que existe um consumo de energia adicional necessário para fechar o ciclo termodinâmico. Esta histerese surge devido a tensões que aparecem no curso do crescimento dos núcleos do HM dentro da matriz da liga (LOTOTSKYY et al., 2014).

Figura 4.1 - Diagrama PCT típico de uma liga metálica



Fonte: Autor.

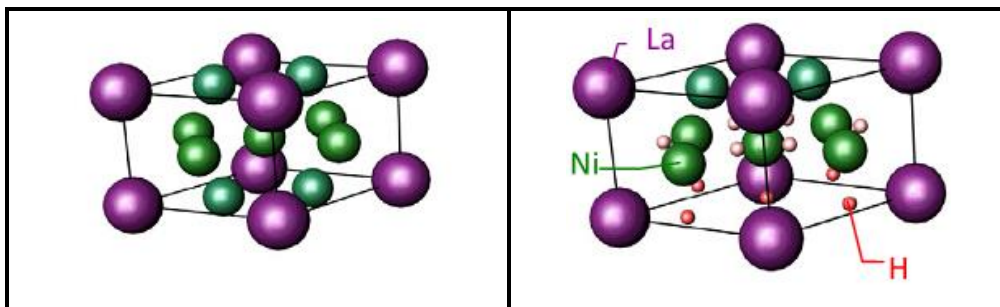
A curva de histerese pode ser separada em três regiões, duas regiões monofásicas ( $\alpha$  e  $\beta$ ) e uma região de coexistência bifásica ( $\alpha + \beta$ ). Em baixas pressões (fase  $\alpha$ ), o hidrogênio ocupa lugares intersticiais na rede cristalina do metal, formando uma solução sólida de hidrogênio na liga. Na região de duas fases, a pressão de equilíbrio descreve um platô, cujo comprimento determina quanto o hidrogênio pode ser trocado reversivelmente, com pequenas variações de pressão. A extremidade do platô é atingida quando a fase  $\alpha$  foi inteiramente

convertida em hidreto metálico e atingiu-se a capacidade máxima de armazenamento de hidrogênio na liga, fase ( $\beta$ ). Nesta fase, a pressão de equilíbrio exibe um aumento assintótico (PAYÁ et al., 2011).

A liga utilizada para o ESS é do tipo  $AB_5$ , Figura 4.2, especificamente o  $LaNi_5$ , a qual ocupa o lugar entre as ligas de maior densidade de armazenamento ( $167 \text{ cm}^3\text{-H}_2/\text{g}$ ), além de operar próximo a temperatura ambiente, aumentando, assim a gama de possibilidades de usar energia térmica de outros processos industriais. O diagrama PCT possui uma pequena histerese e inclinação na região linear. Estas características aumentam com o aumento do teor de cério e lantânio e/ou alumínio (LOTOTSKYY et al., 2014).

Estas ligas permitem uma variação da pressão para adsorção de 20 - 30 bar em temperaturas de  $25^\circ\text{C}$ , e pressões mais elevadas para dessorção 15 - 20 a 200 bar nas temperaturas de  $100 - 150^\circ\text{C}$ , além de serem praticamente imunes à contaminação com oxigênio e água, comuns no processo de eletrólise.

Figura 4.2 - Estrutura da liga  $LaNi_5$  e do hidreto  $LaNi_5H_6$



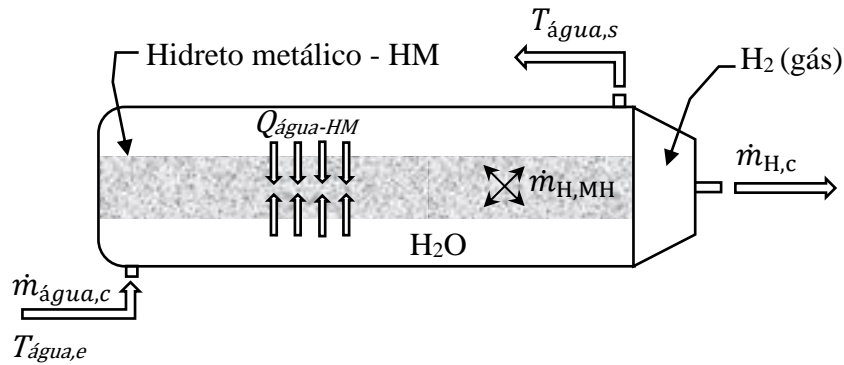
Fonte: (LOTOTSKYY et al., 2014).

#### 4.1 RELAÇÕES MATEMÁTICAS DAS GRANDEZAS FÍSICO-QUÍMICAS DO HIDRETO METÁLICO

As equações que descrevem o comportamento das grandezas físico-químicas, Figura 4.3, são genéricas podendo ser utilizadas tanto para o processo de dessorção quanto para o processo adsorção do hidrogênio, com pequenas diferenças em alguns parâmetros. O equacionamento, também, relacionará a troca térmica da liga com o meio, utilizando a circulação de água.



Figura 4.3 - Cilindro contendo a liga metálica



Fonte: Adaptado de (CHO et al., 2013)

A Equação da Continuidade do gás hidrogênio é escrita através de (4.2) (CHO et al., 2013).

$$\left( \frac{v_t}{v_{HM}} - 1 + \varepsilon \right) \frac{\partial \rho_g}{\partial t} = \dot{m}'_{H, HM} - \dot{m}'_{H, cil} \quad (4.2)$$

onde

$v_t$ : volume total dos tubos que contem a liga metálica (m<sup>3</sup>);

$v_{HM}$ : volume total da liga metálica (m<sup>3</sup>);

$\varepsilon$ : porosidade da liga metálica;

$\rho_g$ : densidade do hidrogênio na forma de gás (kg/m<sup>3</sup>);

$\dot{m}'_{H, HM}$ : taxa mássica de hidrogênio que desassocia do HM (kg/s);

$\dot{m}'_{H, cil}$ : taxa mássica de hidrogênio que sai/entra do cilindro (kg/s);

( $'$ ): indica que a variável está escrita em relação ao volume da liga metálica ( $\frac{1}{v_{HM}}$ ).

A Equação da Continuidade do hidreto metálico é dada por (4.3) (CHO et al., 2013).

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\dot{m}'_{H, HM} \quad (4.3)$$

onde  $\rho_s$  é a densidade da liga metálica (kg/m<sup>3</sup>).

A Equação da Energia é dado por (4.4) (CHO et al., 2013).

$$\begin{aligned} \left( \frac{v_t}{v_{HM}} - 1 + \varepsilon \right) C_{p,H} \frac{\partial \rho_g T_{HM}}{\partial t} + (1 - \varepsilon) C_{p,s} \frac{\partial \rho_s T_{HM}}{\partial t} \\ = k_e \nabla^2 T_{HM} - \dot{m}'_{H,HM} \Delta H_{d,m} + Q'_{\acute{a}gua-HM} \end{aligned} \quad (4.4)$$

onde

$C_{p,H}$ : calor específico do hidrogênio (J/kg K);

$T_{HM}$ : temperatura do hidreto metálico (K);

$C_{p,s}$ : calor específico da liga metálica (J/kg K);

$\Delta H_{d,m}$ : entalpia de dessorção do hidrogênio (J/kg);

$\Delta H_{a,m}$ : entalpia de adsorção do hidrogênio (J/kg);

$Q_{\acute{a}gua-HM}$ : potência térmica transferida da água para a liga metálica (W).

Assumindo que a temperatura seja igual em toda a extensão do cilindro da liga metálica, o Laplaciano da temperatura é zero, então (4.4) pode ser reescrita como (4.5) (CHO et al., 2013).

$$\begin{aligned} \left( \frac{v_t}{v_{HM}} - 1 + \varepsilon \right) C_{p,H} \frac{\partial \rho_g T_{HM}}{\partial t} + (1 - \varepsilon) C_{p,s} \frac{\partial \rho_s T_{HM}}{\partial t} \\ = -\dot{m}'_{H,HM} \Delta H_{d,m} + Q'_{\acute{a}gua-HM} \end{aligned} \quad (4.5)$$

A Equação de Estado que relaciona a pressão do gás hidrogênio e a temperatura é dada por (4.6) (CHO et al., 2013).

$$P_{H,HM} = \rho_g R_H T_{HM} \quad (4.6)$$

onde

$P_{H,HM}$ : pressão do hidrogênio (Pa);

$R_H$ : constante específica do hidrogênio (J/kg K).

A massa de hidrogênio (kg/s) que sofre o processo de adsorção do sólido é definida por (4.7) (CHUNG; HO, 2009; MACDONALD; ROWE, 2006)

$$\dot{m}'_{H,HM} = -C_a \exp\left(\frac{-E_a}{R_u T_{HM}}\right) \ln\left(\frac{P_{H,HM}}{P_{eq}}\right) (\rho_{ss} - \rho_s) \quad (4.7)$$

onde

$C_a$ : constante taxa de adsorção de hidrogênio (1/s);

$R_u$ : constante universal dos gases (J/mol K);

$E_a$ : energia de ativação para a adsorção (J/mol);

$P_{eq}$ : pressão de equilíbrio (Pa);

$\rho_{ss}$ : densidade do MH saturado (kg/m<sup>3</sup>).

A taxa de massa de hidrogênio (kg/s) que está sendo desorvida é dada por (4.8) (CHUNG; HO, 2009; MACDONALD; ROWE, 2006).

$$\dot{m}'_{H,HM} = -C_d \exp\left(\frac{-E_d}{R_u T_{HM}}\right) \left(\frac{P_{H,HM} - P_{eq}}{P_{eq}}\right) (\rho_s - \rho_{s0}) \quad (4.8)$$

onde

$C_d$ : constante taxa de desorção de hidrogênio (1/s);

$E_d$ : energia de ativação para a desorção (J/mol);

$\rho_{s0}$ : densidade do MH vazio (kg/m<sup>3</sup>).

A pressão de equilíbrio a uma dada temperatura, define a pressão em que a quantidade de hidrogênio desorvido ou adsorvido são iguais, Figura 4.1, e costuma-se representar por (4.9) (SATHEESH; MUTHUKUMAR, 2010).

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta S_{d,mo}}{R_u} - \frac{\Delta H_{d,mo}}{R_u T_{HM}} + (\Phi \pm \Phi_0) \tan \alpha_1 \pi \left\{ \left[ \frac{H}{H_{max}} \right] - \alpha_2 \right\} \pm \frac{\beta}{2} \quad (4.9)$$

onde

$\Delta S_{d,mo}$ : entropia de desorção do hidrogênio (J/mol K);

$\Delta H_{d,mo}$ : entalpia de desorção do hidrogênio (J/mol);

$\Phi, \Phi_0, \alpha_1, \alpha_2, \beta$ : constantes das curvas isotérmicas PCT da liga metálica;

$\frac{H}{H_{max}}$ : relação entre a quantidade de hidrogênio armazenada e a capacidade máxima;

(+) é usado para adsorção e (-) para desorção.

A relação  $\frac{H}{H_{max}}$  pode ser calculada através de (4.10) (CHO et al., 2013).

$$\left[ \frac{H}{H_{max}} \right] = \frac{(\rho_s - \rho_{s0})}{(\rho_{ss} - \rho_{s0})} \quad (4.10)$$

onde  $\rho_{s0}$  é a densidade da liga sem a presença de hidrogênio, vazia ( $\text{kg/m}^3$ ).

Considerando que o volume da liga metálica não sofre variação, ou que seu valor seja desprezível no decorrer do processo de desorção ou adsorção. Desta forma é possível determinar a densidade da liga metálica quando estiver saturada, de acordo com (4.11).

$$\rho_{ss} = \rho_{s0}(1 + \dot{H}_{Max} \rho_H) \quad (4.11)$$

onde

$\dot{H}_{Max}$ : volume máximo de hidrogênio armazenada pela liga metálica (L/kg);

$\rho_H$ : densidade do hidrogênio em NTP (kg/L).

A Equação (4.9) pode ser reescrita, isolando a pressão de equilíbrio e substituindo algumas grandezas por constantes, resulta em (4.12) (CHO et al., 2013). Essa equação representa matematicamente as curvas isotérmicas do diagrama PCT da liga utilizada para formação do hidreto metálico.

$$P_{eq} = P_0 \exp \left( a - \frac{b}{T_{HM}} + (\phi \pm \phi_0) \tan \left( \alpha_1 \pi \left( \left[ \frac{H}{H_{max}} \right] - \alpha_2 \right) \right) \pm \frac{\beta}{2} \right) \quad (4.12)$$

onde

$a, b$ : constantes que representam matematicamente as curvas PCT da liga metálica;

$P_0$ : pressão de referência ( $Pa$ ).

Se  $\frac{H}{H_{max}}$  de (4.12) for isolado, tem-se (4.13), que define a taxa de ocupação da liga metálica, ou seja, 0 para vazio e 1 para cheio (CHO et al., 2013).

$$\left[ \frac{H}{H_{max}} \right] = \alpha_2 + \frac{1}{\alpha_1 \pi} \tan^{-1} \left[ \frac{\ln \left( \frac{P_{eq}}{P_0} \right) - a + \frac{b}{T_{HM}} \mp \frac{\beta}{2}}{(\Phi \mp \Phi_0)} \right] \quad (4.13)$$

Percebe-se que a temperatura tem um papel fundamental nos processos de adsorção e dessorção. Por isso é necessário equacionar o sistema de troca térmica do sólido. O equacionamento é realizado para a troca térmica entre o sólido e a água que circula pelo interior do cilindro.

A Equação (4.14) descreve a temperatura da água após a troca térmica com a liga (CHO et al., 2013).

$$T_{\acute{a}gua,s} = T_{HM} + (T_{\acute{a}gua,e} - T_{HM})\beta \quad (4.14)$$

$$\beta = \exp(-UA_t/\dot{m}_{\acute{a}gua,cil}C_{p,\acute{a}gua}) \quad (4.15)$$

onde

$T_{\acute{a}gua,s}$ : temperatura da água na saída do tubo da liga metálica (K);

$T_{\acute{a}gua,e}$ : temperatura da água na entrada do tubo de liga metálica (K);

$U$ : coeficiente global de transferência de calor para o liga metálica (W/m<sup>2</sup> K);

$A_t$ : somatório das áreas dos tubos que contêm a liga metálica (m<sup>2</sup>);

$C_{p,\acute{a}gua}$ : calor específico da água (J/kg K);

$\dot{m}_{\acute{a}gua,cil}$ : massa de água que circula pelo cilindro na unidade de tempo (kg/s).

A potência térmica transferida da água para a liga é dada por (4.16) (CHO et al., 2013).

$$Q'_{\acute{a}gua-HM} = Q_{\acute{a}gua-HM}/v_{HM} \quad (4.16)$$

e

$$Q_{\acute{a}gua-HM} = \dot{m}_{\acute{a}gua,cil}C_{p,\acute{a}gua}(T_{\acute{a}gua,e} - T_{HM})(1 - \beta) \quad (4.17)$$

## 4.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DO HIDRETO METÁLICO

As equações apresentadas na seção anterior formam a base para modelar matematicamente o hidreto metálico utilizado na planta de ESS. Essas equações foram reorganizadas para serem introduzidas no *Simulink/Matlab* e para definir valores iniciais do modelo (GONZATTI; FARRET, 2017).

### 4.2.1 Temperatura da liga metálica

Para definir a temperatura da liga metálica, as equações (4.2) e (4.3) foram substituídas em (4.4) originando a (4.18), que leva em consideração a troca térmica com o meio.

$$T_{HM} = T_{HM,i} + \int \left( \frac{-\dot{m}'_{H, HM} \Delta H_{d,m} + Q'_{\text{água-HM}}}{\left( \left( \frac{v_t}{v_{HM}} - 1 + \varepsilon \right) \rho_g C_{p,H} \right) + \left( (1 - \varepsilon) C_{p,s} \rho_s \right)} \right) - \left( \frac{[C_{p,H}(\dot{m}'_{H, HM} - \dot{m}'_{H, cil}) + (-C_{p,s} \dot{m}'_{H, HM})] T_{HM}}{\left( \left( \frac{v_t}{v_{HM}} - 1 + \varepsilon \right) \rho_g C_{p,H} \right) + \left( (1 - \varepsilon) C_{p,s} \rho_s \right)} \right) dt \quad (4.18)$$

A temperatura inicial,  $T_{HM,i}$ , é a própria temperatura da água, pois inicialmente a liga e a água estão em equilíbrio térmico. Já a densidade da liga metálica é calculada por (4.19) deduzida de (4.3).

$$\rho_s = \rho_{s,i} + \int -\frac{\dot{m}'_{H, HM}}{(1 - \varepsilon)} dt \quad (4.19)$$

A densidade inicial do sólido,  $\rho_{s,i}$ , é calculada por (4.20) originada de (4.10) e (4.13).

$$\rho_{s,i} = \rho_{s0} + \left[ \alpha_2 + \frac{1}{\alpha_1 \pi} \tan^{-1} \left( \frac{\ln \left( \frac{P_{eq}}{P_0} \right) - a + \frac{b}{T_{MH}} \pm \frac{\beta}{2}}{(\Phi \pm \Phi_0)} \right) \right] (\rho_{ss} - \rho_{s0}) \quad (4.20)$$

Para o cálculo da densidade do hidrogênio livre dentro do cilindro é utilizado (4.21) deduzida de (4.2).

$$\rho_g = \rho_{g,i} + \int \frac{\dot{m}'_{H,HM} - \dot{m}'_{H,cil}}{\left(\frac{V_t}{V_{HM}} - 1 + \varepsilon\right)} dt \quad (4.21)$$

A densidade inicial,  $\rho_{g,i}$ , é calculada por (4.22) que é a própria Equação de Estado (4.6) escrita de forma diferente:

$$\rho_{g,i} = \frac{P_{H,HM,i}}{R_H T_{HM,i}} \quad (4.22)$$

onde a pressão e a temperatura também são valores iniciais.

#### 4.2.2 Temperatura da água utilizada para troca térmica

Para a maioria dos casos, pode-se considerar constante a temperatura da água na entrada do cilindro. Porém, se o depósito de água não possuir um controle de temperatura, ou seja, se a água é pré-aquecida e conforme se dá a troca térmica, a temperatura do depósito é alterada. Neste caso, então, é necessário determinar a temperatura da água no depósito em função do tempo. Para isso, primeiramente, considera-se que a energia térmica transferida para a água durante sua circulação é dada por (4.23).

$$Q_1 = \dot{m}_{\text{água,cil}} C_{p,\text{água}} (T_{\text{água,s}} - T_{\text{água,arm}}) \quad (4.23)$$

onde  $T_{\text{água,arm}}$  é a temperatura da água armazenada (K).

A energia térmica que a água depositada recebe é calculada através (4.24).

$$Q_2 = m_{\text{água,arm}} C_{p,\text{água}} (\Delta T) \quad (4.24)$$

onde  $m_{\text{água,arm}}$  é a massa de água armazenada no depósito (kg).

Considerando as duas quantidades,  $Q_1$  e  $Q_2$ , iguais, a temperatura da água do reservatório durante o processo de dessorção do hidrogênio da liga metálica é dada por (4.25).

$$T_{\text{água,arm}} = T_{\text{água,arm,i}} + \int \frac{\dot{m}_{\text{água,cil}} (T_{\text{água,s}} - T_{\text{água,arm}})}{m_{\text{água,arm}}} dt \quad (4.25)$$

onde  $T_{\text{água,arm,i}}$  é a temperatura inicial da água no depósito.

### 4.2.3 Dimensões do cilindro de hidreto metálico

O cilindro com a liga metálica utilizado na planta é o modelo HBond-7000L composto de uma liga com 32,1% de Lantânio mais Cério e 67% de Níquel, formando  $(La_{0,85}Ce_{0,15})Ni_5$ . As suas especificações técnicas estão relatadas na Tabela 4.2.

O cilindro é composto internamente por 7 tubos que contêm a liga metálica, Figura 4.4. O volume restante entre os tubos é destinado à circulação de água para trocas térmicas nos processos de adsorção ou dessorção de hidrogênio (GONZATTI et al., 2016a).

Tabela 4.2 - Especificações do cilindro de hidreto metálico

<b>Especificações</b>	
Composição química	$(LaCe)Ni_5$
Pressão de carga	$\leq 15$ bar
Temperatura de carga	20 a 25°C
Pressão de descarga	2 a 10 bar
Temperatura de descarga	10 a 30°C
Pureza mínima do H <sub>2</sub>	99,9%
Capacidade de armazenamento de H <sub>2</sub>	7140 L (0,64 kg)
Massa da liga	47 kg

Fonte: (LABTECH - HYDROGEN STORAGE TECHNOLOGIES, 2005).

Para o modelo do hidreto metálico é necessário determinar a área de troca de calor entre a água e cada tubo que abriga a liga metálica ( $m^2$ ), o que pode ser realizado por (4.26).

$$A_{t,u} = \pi D_{t,u} L_t \quad (4.26)$$

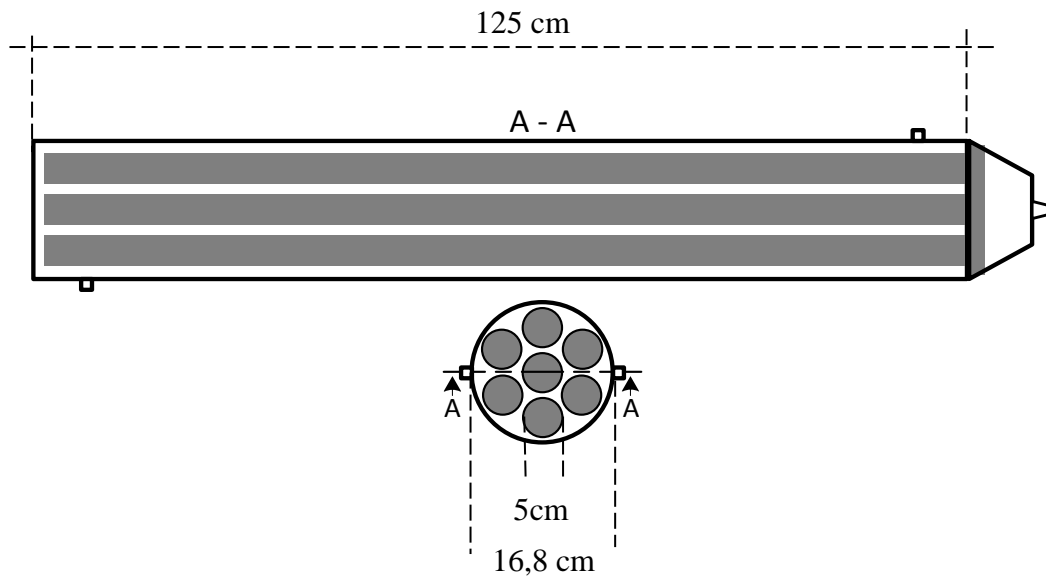
onde

$D_{t,u}$ : diâmetro de cada tubo que contêm a liga metálica (0,005 m);

$L_t$ : comprimento de cada tubo que contêm a liga metálica (1,25 m).



Figura 4.4 - Cilindro com liga metálica HBond-7100



Fonte: Adaptado de (LABTECH - HYDROGEN STORAGE TECHNOLOGIES, 2005).

Então a área total de troca de calor entre os tubos e água é calculada por (4.27).

$$A_t = 7A_{t,u} \quad (4.27)$$

onde  $A_t$  é o somatório das áreas dos tubo que abriga a liga metálica ( $m^2$ ).

O cálculo do volume de cada tubo que é ocupado pela liga ( $m^3$ ) é definido por (4.28).

$$v_{t,u} = \frac{\pi D_{t,u}^2 L_t}{4} \quad (4.28)$$

O volume total dos tubos é descrito por (4.29).

$$v_{ta} = 7v_{t,u} \quad (4.29)$$

O volume vazio ( $m^3$ ) que é ocupado por hidrogênio na saída do cilindro é calculado por (4.30). Esse volume partiu de medições efetuadas no próprio cilindro.

$$v_{\text{topo}} \cong \frac{\pi D_{cil}^2 0,035}{4} \quad (4.30)$$

Então o volume total que é ocupado pelo sólido e pelo hidrogênio ( $m^3$ ) é dado por (4.31).

$$v_t = v_{ta} + v_{\text{topo}} \quad (4.31)$$

Há ainda espaço vazio na liga metálica ( $m^3$ ) devido à porosidade. O volume real ocupado pela liga é dado (4.32).

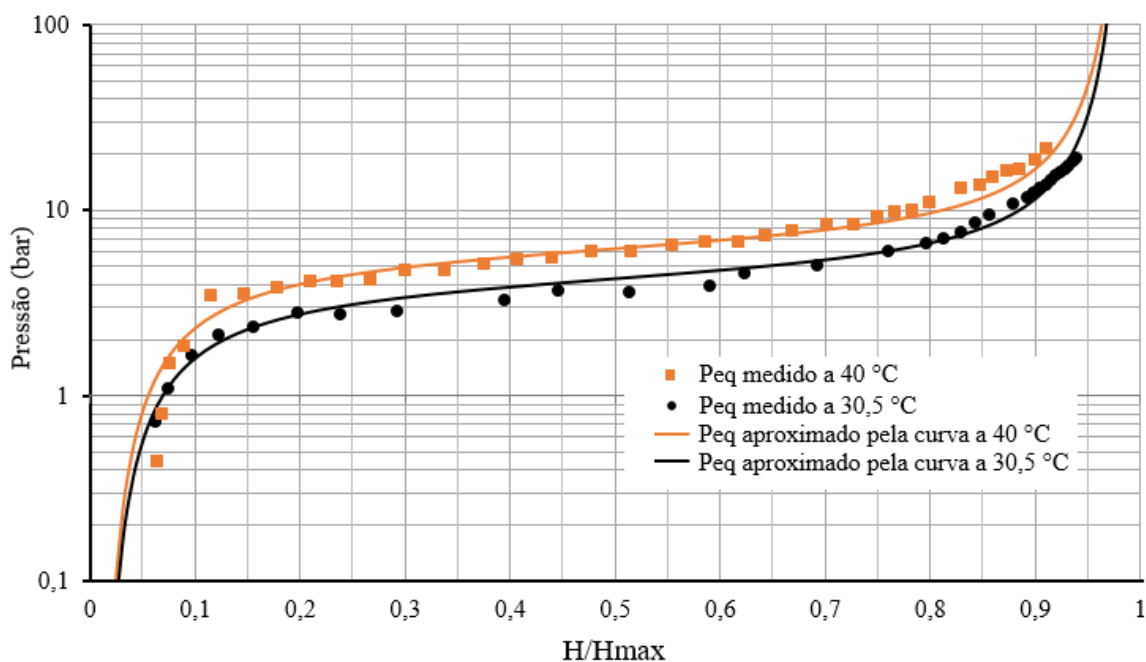
$$v_{HM} = \frac{m_{HM}}{\rho_{s0} \varepsilon} \quad (4.32)$$

onde  $m_{MH}$  é massa total da liga metálica (kg).

#### 4.2.4 Parâmetros do diagrama PCT

Para calcular os parâmetros de (4.12) que definem o diagrama PCT, é realizada uma aproximação das curvas isotérmicas reais obtidas através de medições, Figura 4.5. Observando os processos de carga e descarga, verificou-se que o cilindro não esvazia por completo, parte do hidrogênio permanece retido no hidreto metálico. Então para fins de cálculo o valor adotado, de forma empírica, para o hidrogênio que permanece dentro do cilindro foi de 500 L. Outra convenção que teve que ser feita é quanto ao volume total armazenado. Conforme a literatura, a capacidade da liga utilizada é de 167 L/kg, conhecendo a massa da liga (47 kg), então a capacidade máxima do cilindro é de 7849, que corresponde a 100 % de ocupação, ( $H/H_{max}=1$ ). A partir destas convenções foi esvaziado duas vezes o cilindro de HM, para diferentes temperaturas.

Figura 4.5 - Curva PCT do hidreto utilizado para o processo de dessorção



O procedimento adotado para obter a curva prática da pressão de equilíbrio foi realizado retirando o hidrogênio do cilindro e medindo sua vazão. Em determinados pontos, o fluxo é fechado e aguarda-se um intervalo de tempo para a liga atingir o equilíbrio térmico com a água, estabilizando a pressão, e assim obtendo o valor da pressão de equilíbrio para determinada temperatura.

Com a curva de isotérmicas traçadas, foi realizado uma aproximação dos parâmetros de (4.12) a partir de valores adotados na literatura, e assim descrever matematicamente o diagrama PCT. Estes parâmetros estão descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros da equação da pressão de equilíbrio (4.12)

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Referências</b>
$a$	13,7	Curva prática
$b$	3704	$b = \frac{\Delta H_{d,m}}{R_u}$
$\alpha_1$	1	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$\alpha_2$	0,5	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$\beta$	0,11414	Curva prática
$\varnothing$	0,33	Curva prática
$\varnothing_0$	0,008584	(LEEPHAKPREEDA, 2012)

Fonte: Autor.

#### 4.2.5 Modelo do hidreto metálico e sua validação

O modelo construído no *Simulink/Matlab*, conforme o Apêndice B, é constituído das equações descritas anteriormente que juntamente com as constantes, descritas nas Tabela 4.3 e 4.4, descrevem matematicamente as principais grandezas físico-químicas envolvidas no processo de adsorção e dessorção de hidrogênio.

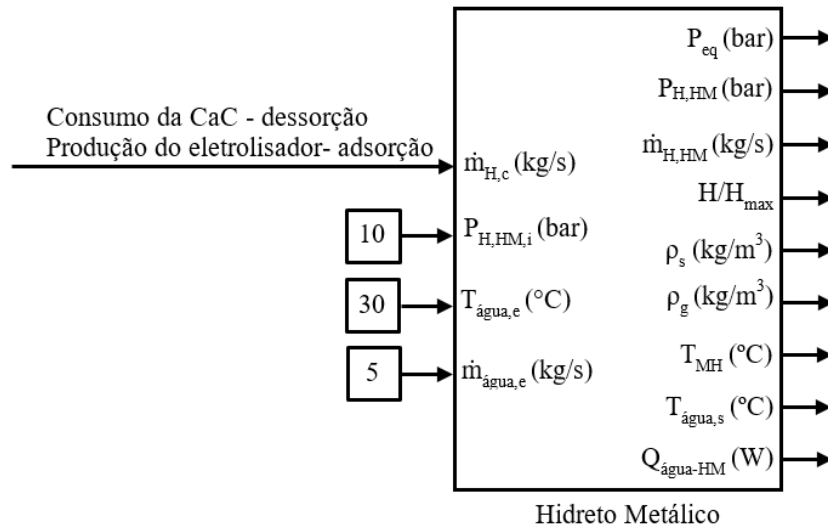
Tabela 4.4 - Valores das constantes utilizadas no modelo do hidreto metálico

<b>Constantes</b>	<b>Valores</b>	<b>Referências</b>
$C_{p,\text{água}}$ (J/kg K)	1860	(CHO et al., 2013)
$C_{p,H}$ (J/kg K)	14890	(CHO et al., 2013)
$C_{p,s}$ (J/kg K)	419	(CHO et al., 2013)
$\Delta H_{d,mo}$ (J/mol)	30800	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$\Delta H_{a,mo}$ (J/mol)	30478	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$\Delta H_{d,m}$ (J/kg)	$1,5278 \cdot 10^7$	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$\Delta H_{a,m}$ (J/kg)	$1,5118 \cdot 10^7$	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$R_u$ (J/mol K)	8,314472	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$R$ (J/kg K).	4124	(CHO et al., 2013)
$U$ (W/m <sup>2</sup> K)	25	(CHO et al., 2013)
$\xi$	0,5	(CHO et al., 2013)
$\rho_{s0}$ (kg/m <sup>3</sup> )	8400	(CHO et al., 2013)
$\rho_{ss}$ (kg/m <sup>3</sup> )	8517,5	(4.11)
$C_a$ (1/s)	59,187	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$C_d$ (1/s)	9,57	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$E_a$ (J/mol)	21179,6	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$E_d$ (J/mol)	16420	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$P_0$ (Pa)	101325	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$M_H$ (g/mol)	2,01598	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
$\rho_{H_2}$ (kg/L)	$83,76 \cdot 10^{-6}$	(SATHEESH; MUTHUKUMAR; DEWAN, 2009)
$\dot{H}_{max}$ (L/kg)	167	(BRUNING; VUOHT; WESTENDORP, 1983)
$m_{HM}$ (kg)	47	(LABTECH - HYDROGEN STORAGE TECHNOLOGIES, 2005)

Fonte: Autor.

Como informações de entrada para o modelo tem-se: a temperatura e a pressão inicial da liga metálica, o consumo ou o fornecimento de hidrogênio, e a vazão da água para troca térmica. Como saída, tem-se uma variedade de grandezas, como: temperatura do hidreto, vazão do hidrogênio, densidades, energia trocada, entre outras, conforme Figura 4.6.

Figura 4.6 - Modelo do cilindro com hidreto metálico no *Simulink/Matlab*

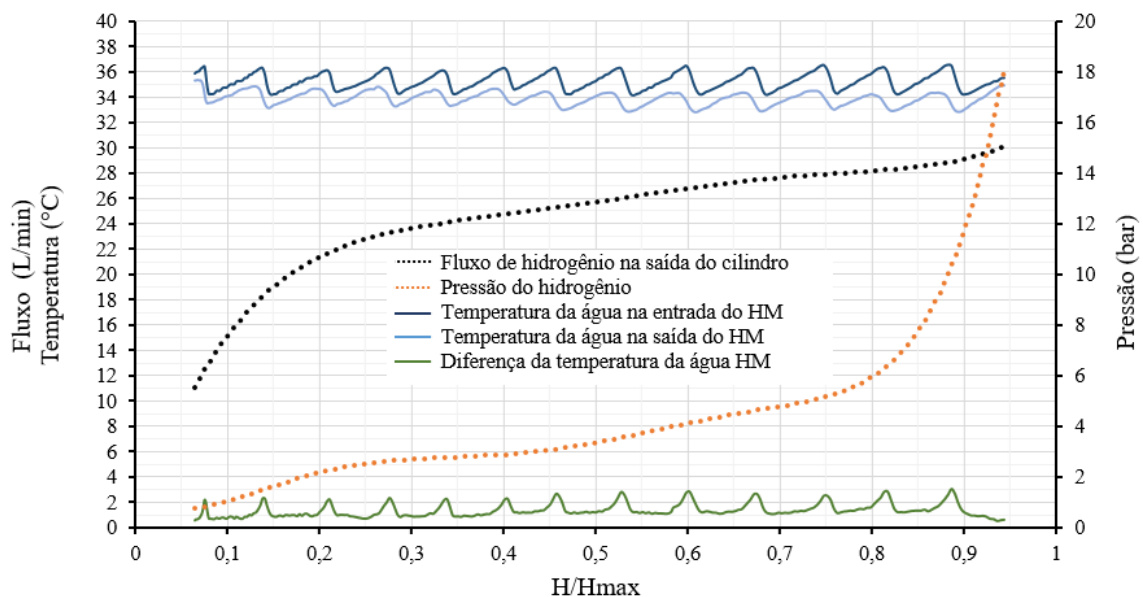


Fonte: Autor.

Para comprovar o modelo, foi testado o hidreto metálico para a dessorção. A temperatura da água foi controlada na faixa de 35 °C e com o fluxo constante através do cilindro de 10 L/min. Como mencionado anteriormente, foi considerado que no final do processo ficou retido 500 litros de hidrogênio no cilindro.

Durante os testes, Figura 4.7, a vazão do hidrogênio apresentou uma queda, resultado da queda de pressão e por não dispor de um regulador de vazão. Porém, para comparar com o modelo, foi considerado uma vazão média constante de 24 L/min.

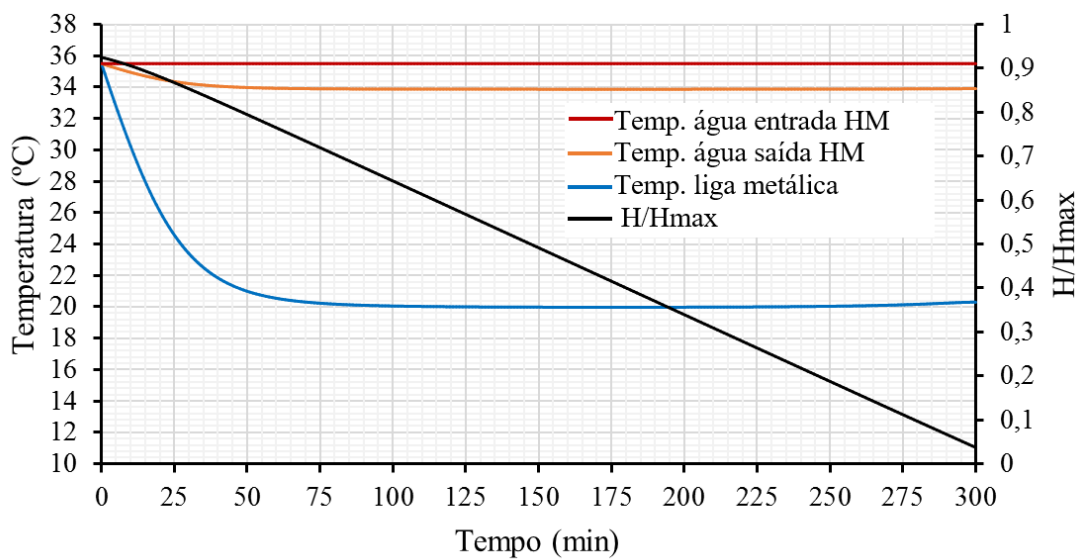
Figura 4.7 - Teste prático da dessorção de hidrogênio



Fonte: Autor.

Comparando as temperaturas da água na entrada e na saída do cilindro durante os testes, Figura 4.7, com os valores obtidos em simulação, Figura 4.8, nota-se que são semelhantes. A pressão do hidrogênio, apresenta o mesmo comportamento, tanto nos testes como na simulação, podendo inferir que a temperatura média da liga metálica se comporta de forma semelhantes, mesmo não tendo acesso a liga para medir sua temperatura. Da mesma forma, foi definido a constante global de troca térmica em torno de  $25 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ , comparando as temperaturas da água na entrada e saída do cilindro e a pressão do hidrogênio.

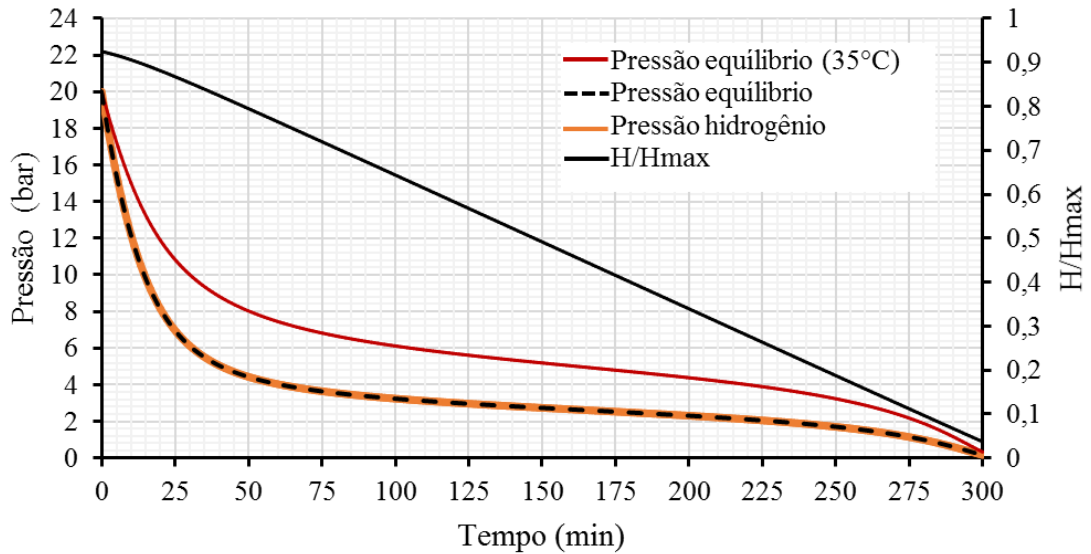
Figura 4.8 - Simulação das temperaturas envolvidas no processo de dessorção



Fonte: Autor.

As pressões simuladas, (Figura 4.9), mostram, que a pressão do hidrogênio está abaixo da pressão de equilíbrio com mínima diferença. Se a taxa de troca de calor fosse maior, e a temperatura do hidreto metálico ficasse perto da temperatura da água, ou seja  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , o platô da pressão de equilíbrio para a dessorção seria de 3 a 8 bar. Então, sempre que houver dessorção, há a queda de temperatura na liga metálica que troca energia térmica com a água. Como o coeficiente global de transferência de calor é pequeno, a temperatura da liga cai até que a diferença de temperatura (água-HM) seja suficiente para retirar mais energia. Então a temperatura da liga estabiliza-se em valores menores que da água.

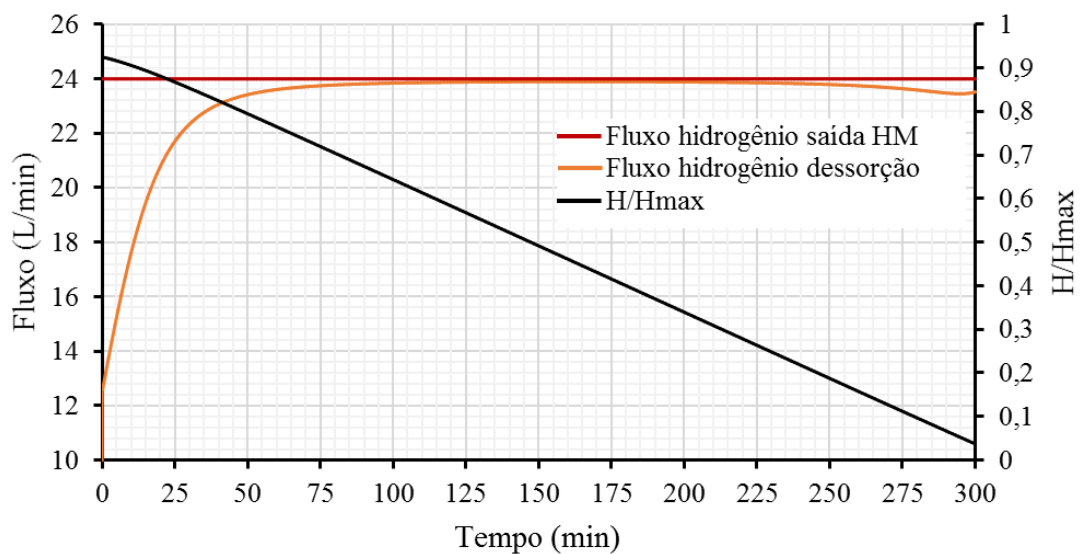
Figura 4.9 - Simulação das pressões envolvidas no processo de dessorção



Fonte: Autor.

A simulação do fluxo de hidrogênio, Figura 4.10, mostra que inicialmente a dessorção do hidrogênio é menor que a vazão do cilindro. Isto ocorre devido à alta pressão em que a liga se encontra inicialmente e, assim uma menor quantidade de hidrogênio se desassocia da liga e a pressão é reduzida. Então mais hidrogênio é dessorvido devido a menor pressão. Em valores de ocupação menor que 10%, a dessorção diminui devido a menor taxa de hidrogênio na liga metálica e com isso a pressão cai drasticamente.

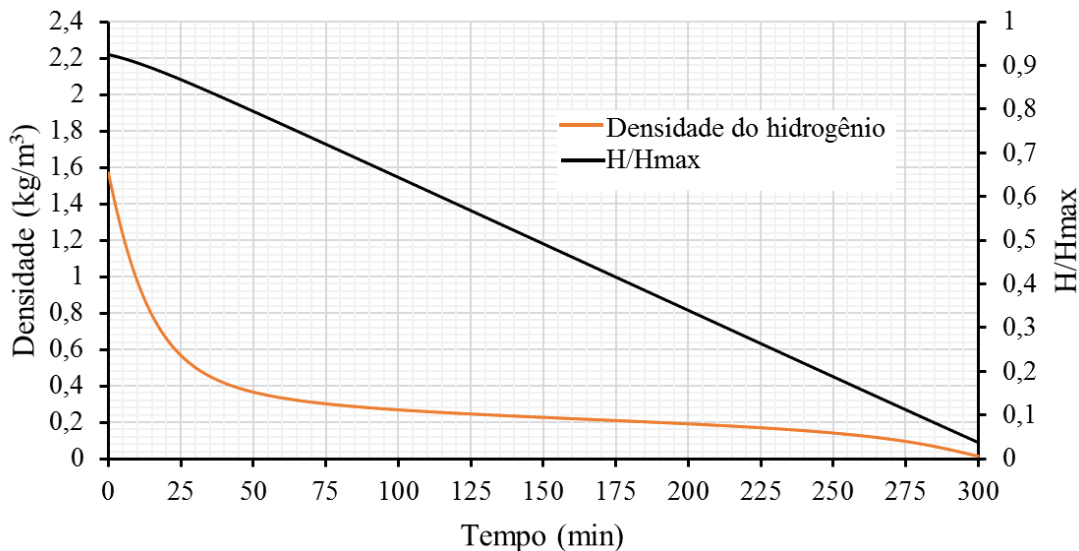
Figura 4.10 - Simulação do fluxo de hidrogênio no processo de dessorção



Fonte: Autor.

Na simulação, também, é possível observar a densidade do hidrogênio que foi desorvido e encontra-se interno ao cilindro, Figura 4.11. Como a densidade é diretamente proporcional a pressão, então seus comportamentos são semelhantes.

Figura 4.11 - Simulação da densidade de hidrogênio interno ao cilindro no processo de dessorção



Fonte: Autor.

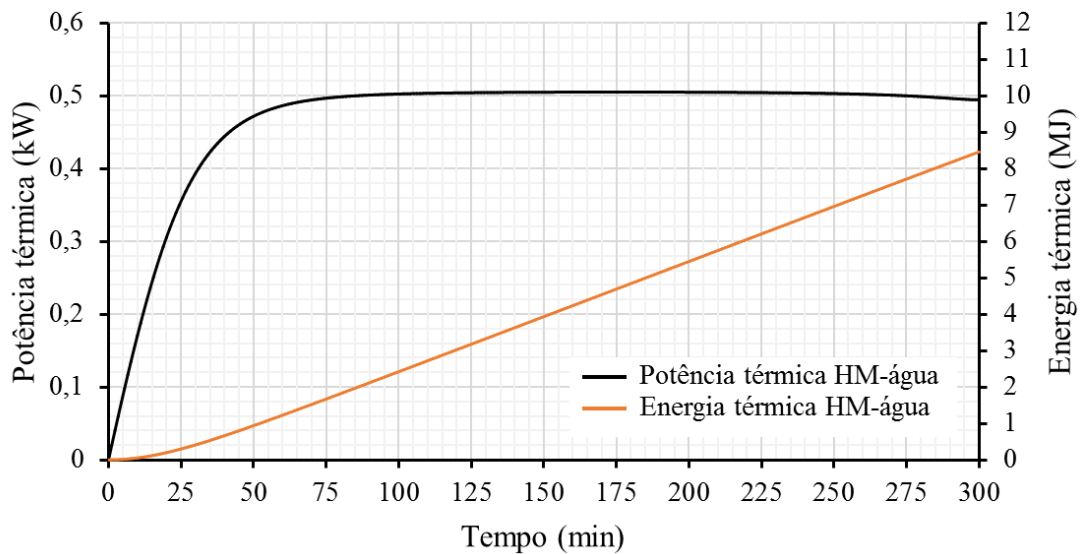
Outra grandeza importante de se avaliar no hidreto metálico é a quantidade de energia térmica trocada entre a liga metálica e o trocador de calor. A Figura 4.12 expressa estas grandezas em função do tempo. Inicialmente, a potência térmica trocada é menor, pois a temperatura do hidreto (tempo zero) é igual a temperatura da água. Com o processo de dessorção a temperatura da liga cai e então a potência térmica trocada (HM-água), tendendo a um valor fixo de 500 W.

Outra observação importante é que o valor da potência térmica trocada (simulação) foi igual a potência elétrica fornecida para manter a água no depósito a 35°C, comprovando assim que o valor do coeficiente global de transferência de calor possui boa aproximação.

Para demonstrar a similaridade entre os processos de dessorção e adsorção foi simulado a adsorção do hidrogênio com a injeção de hidrogênio no cilindro a uma taxa constante de 24 L/min e a água circulando através do cilindro com uma vazão de 10 L/min a 20 °C.



Figura 4.12 - Simulação da energia térmica trocada entre a liga metálica e a água no processo de dessorção

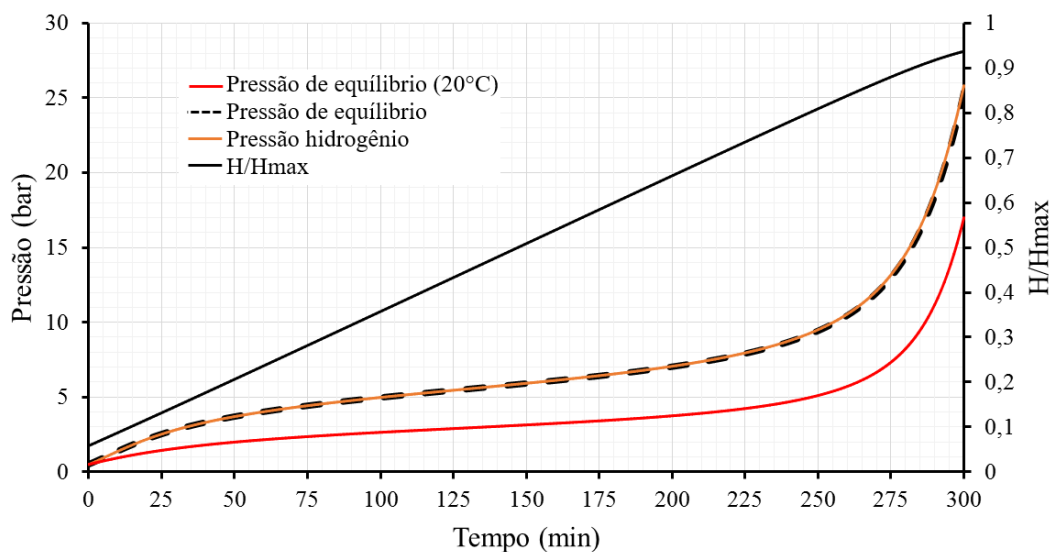


Fonte: Autor.

A simulação mostra, Figura 4.13, que para o hidrogênio ser injetado para dentro do cilindro a uma taxa constante é necessário alterar a pressão no decorrer do processo. A pressão do hidrogênio fica então acima da pressão de equilíbrio com pequenas diferenças de valores.

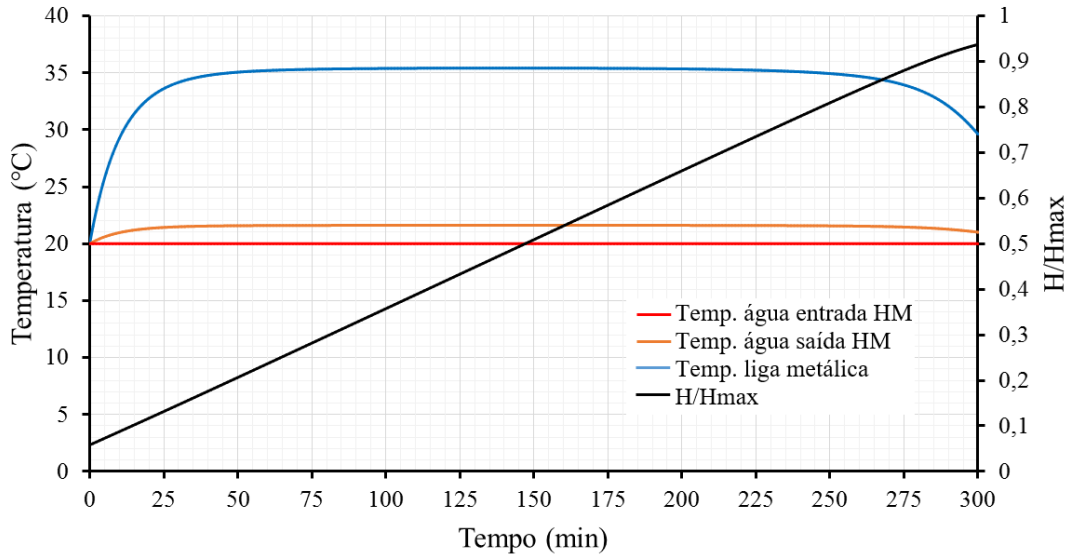
Se a liga fosse mantida a uma temperatura constante de 20 °C o platô da pressão de equilíbrio para a adsorção se manteria na faixa de 3 a 5 bar. Porém, devido ao processo endotérmico a temperatura da liga aumentou e o platô manteve-se na faixa de 4 a 9 bar.

Figura 4.13 - Simulação das pressões envolvidas no processo de adsorção



Fonte: Autor.

Figura 4.14 - Simulação das temperaturas envolvidas no processo de adsorção

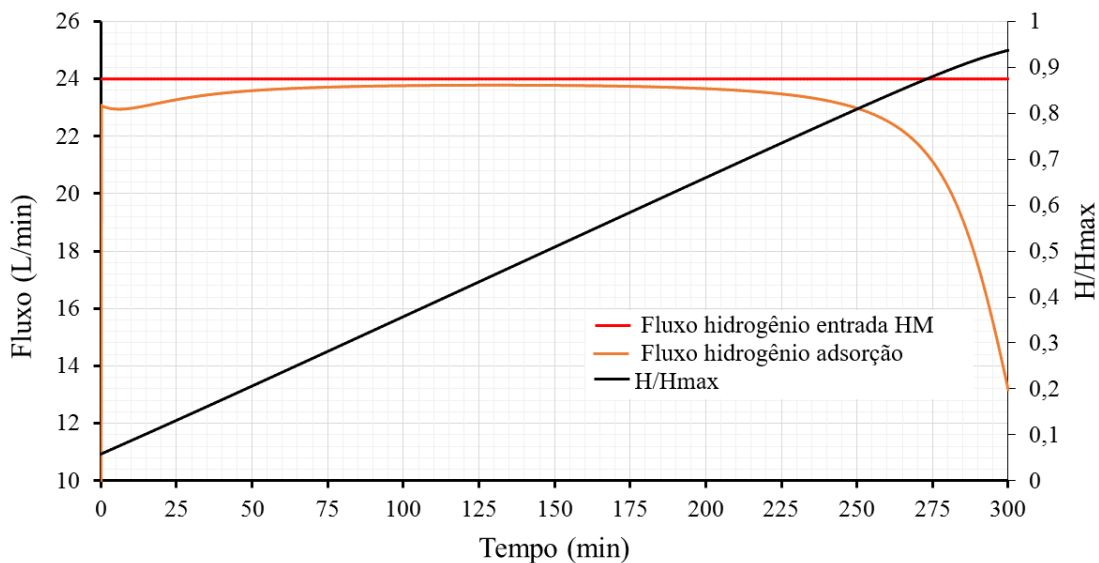


Fonte: Autor.

Como a pressão do hidrogênio deve se elevar durante o processo, a taxa de adsorção do hidrogênio acontece de maneira mais lenta que a taxa de entrada de hidrogênio no cilindro, conforme Figura 4.15.

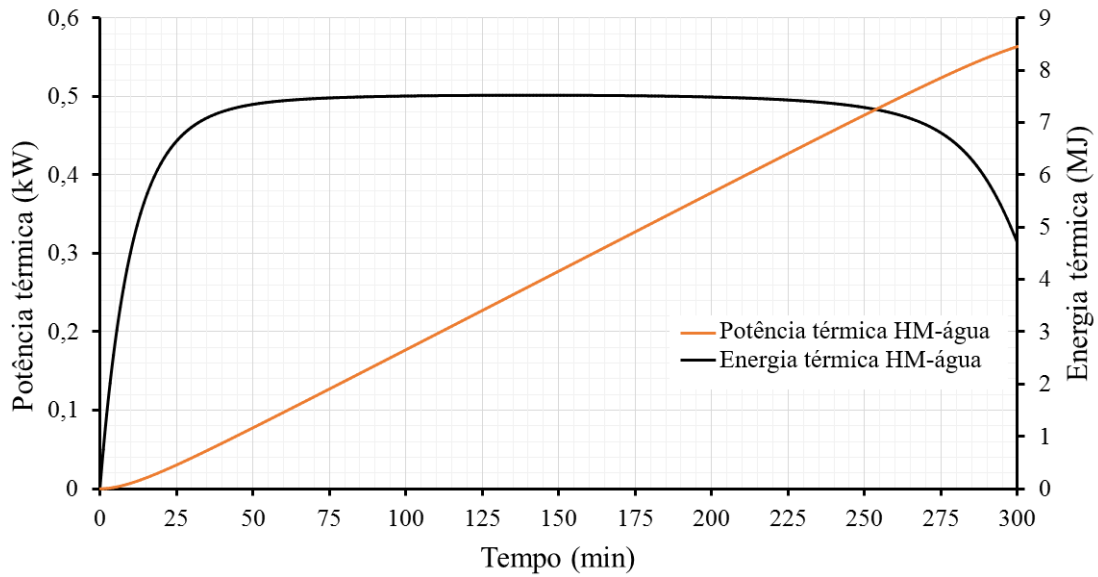
Como foi simulado a quantidade de hidrogênio injetado no cilindro (adsorção) igual ao retirado (dessorção), e também, manteve-se mesmos os parâmetros de troca térmica, a potência térmica trocada entre a água e o hidreto metálico em ambos os processos atingiram os mesmos valores, Figura 4.16.

Figura 4.15 - Simulação do fluxo de hidrogênio no processo de adsorção



Fonte: Autor.

Figura 4.16 - Simulação da energia térmica trocada entre a liga metálica e a água no processo de adsorção



Fonte: Autor.

### 4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

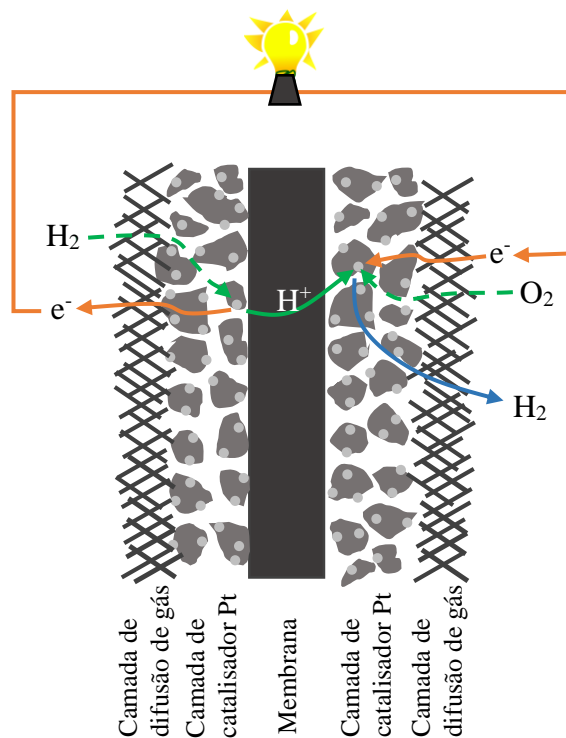
Neste capítulo foi realizado um breve relato das principais formas de armazenamento de hidrogênio. Uma revisão mais detalhada foi realizada para as equações que definem o comportamento das grandezas envolvidas no processo de armazenagem de hidrogênio em hidretos metálicos. A partir destas equações e dados do fabricante, o cilindro com a liga metálica utilizado na planta foi modelado matematicamente através do *Simulink/Matlab*. Então, os resultados das simulações e levantamentos práticos foram comparados para validar o modelo.



## 5 CÉLULA A COMBUSTÍVEL

O dispositivo eletroquímico denominada célula a combustível (CaC) é constituído por um eletrólito condutor de íons e por um ânodo e cátodo porosos, os quais convertem a energia das reações químicas diretamente em energia elétrica, Figura 5.1.

Figura 5.1 - Operação simplificada de uma célula a combustível tipo PEM



Fonte: Autor

A principal diferença entre as células a combustível reside no tipo de eletrólito utilizado para o transporte dos ânions. Isto faz com que elas possuam características individuais de funcionamento, que estão descritas na Tabela 5.1.

A CaC do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) combina um combustível (hidrogênio) com o comburente (oxigênio) sem combustão e produz energia elétrica, calor e água, (LARMINIE; DICKS, 2003). As células são associadas em série para se obter maiores tensões, formando assim pilhas com potências desde centenas de watts até dezenas ou centenas de quilowatts.

As principais características que ficam evidentes, nesse tipo de CaC, é a temperatura de operação baixa, rápida partida e elevada densidade de potência. Isso faz com que estas células possam ser aplicadas tanto em veículos (carros, ônibus e trens) como em usinas estacionárias

para gerar eletricidade, para residências e/ou indústrias. Além disso, as células a combustível em conjunto com eletrolisadores e acumuladores de hidrogênio, são uma forma promissora de armazenamento de energia.

Tabela 5.1 - Principais tipos de células a combustível e suas características

Características	PEM	Alcalino	Ácido fosfórico	Carbonato fundido	Óxido sólido
Dens. corrente (A/cm <sup>2</sup> )	0,1 - 0,9	0,1 - 0,9	0,1 - 0,9	0,1 - 0,9	0,1 - 0,9
Dens. potência (W/cm <sup>2</sup> )	0,35 - 0,7	0,1 - 0,3	≈0,14	0,1 - 0,12	0,15 - 0,7
Tensão por célula (V)	0,8 - 0,6	0,8 - 0,6	0,8 - 0,6	0,8 - 0,6	0,8 - 0,6
Pressão (bar)	1 - 2	1	1	1 - 10	1
Temperatura (°C)	30 - 100	< 80	150 - 200	600 - 700	850 - 1100
Eficiência pilha (%)	50 - 70	60 - 70	55	55	60 - 65
Eficiência sistema (%)	30 - 50	62	40	47	55 - 60

Fonte: (ANDRIJANOVITS; BELDJAJEV, 2012).

## 5.1 RELAÇÕES MATEMÁTICAS DAS GRANDEZAS FÍSICO-QUÍMICAS DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM

A tensão de saída da célula a combustível é definida por (5.1) (LARMINIE; DICKS, 2003).

$$V_{CaC} = E_{Nernst} - V_{act} - V_{ohm} - V_{con} \quad (5.1)$$

onde

$V_{CaC}$  : tensão de saída da CaC (V);

$E_{Nernst}$  : tensão de Nernst (V);

$V_{act}$  : potencial de ativação (V);

$V_{ohm}$  : potencial ôhmico (V);

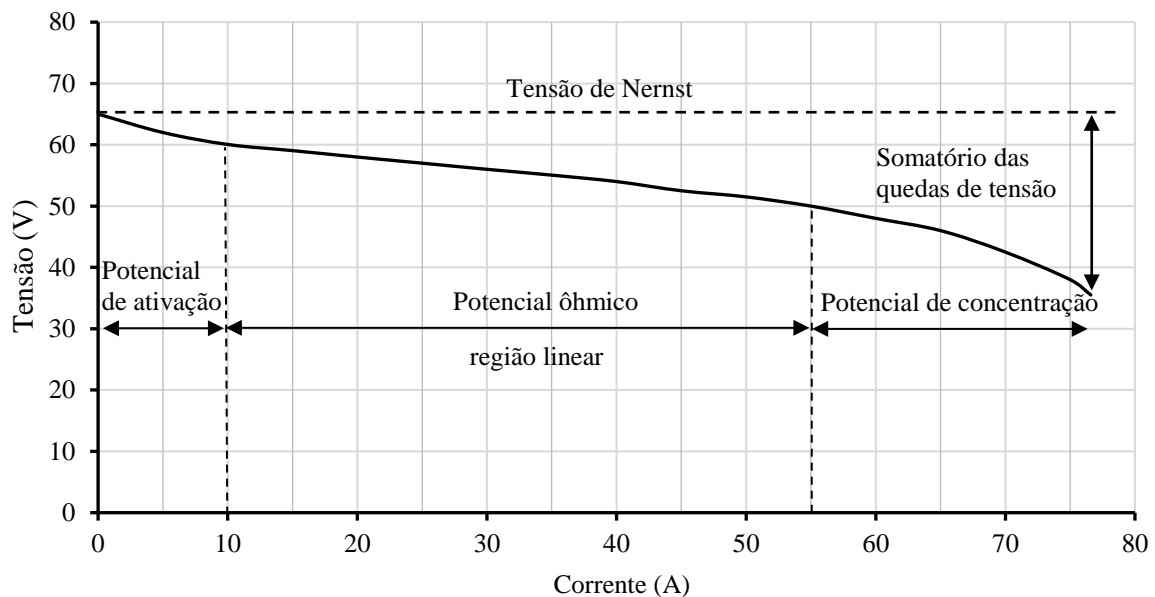
$V_{con}$  : potencial de concentração (V).

A tensão de Nernst, ou tensão de circuito aberto, é calculada através da energia livre de Gibbs pela quantidade de carga, ou seja, esta tensão varia com os mesmos fatores da Energia de Gibbs: a temperatura, a pressão e a concentração dos reagentes.

A queda de tensão pelo potencial de ativação é causada pela redução na velocidade das reações que ocorrem na superfície dos eletrodos que, por sua vez, dependem de alguns fatores de construção da CaC, da corrente de operação e da concentração do oxigênio.

A queda pelo potencial ôhmico deve-se as perdas relacionadas à resistência a passagem dos íons pelo eletrólito e pelos elétrons no eletrodo. Esta queda depende de fatores de fabricação da CaC, umidade da membrana e quantidade de oxigênio em relação ao hidrogênio (razão estequiométrica) e da corrente de operação. Entretanto, o potencial de concentração ocorre quando a célula está em operação e há mudança de concentração dos gases na região do eletrodo. Este fenômeno depende da corrente exigida e das características físicas da célula a combustível. Estas grandezas podem ser visualizadas no gráfico da curva de polarização da pilha H-3000, na Figura 5.2 (GONZATTI et al., 2014a).

Figura 5.2 - Curva característica de polarização da CaC modelo H-3000

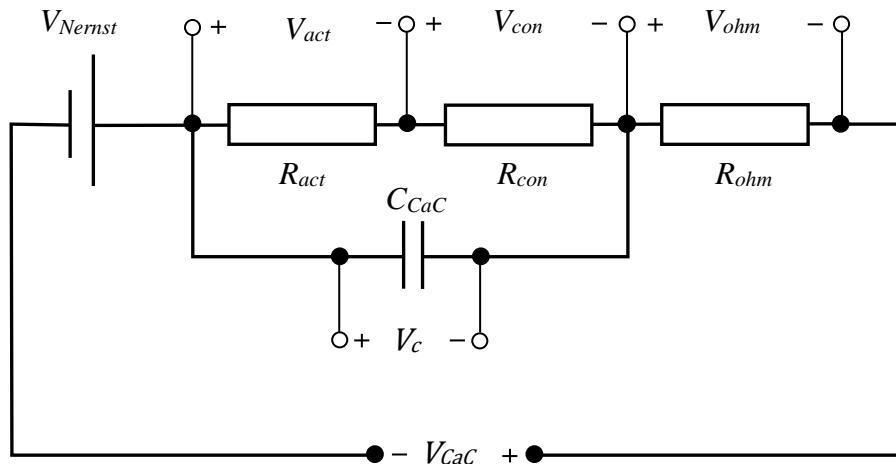


Fonte: adaptada de Horizon Fuel Cell (2013).

Na equação (5.1) a tensão de Nernst representa a operação da célula sem carga, enquanto que os três últimos termos representam as quedas de tensão para determinada condição de

operação que é influenciada fortemente pela corrente de carga. O circuito equivalente da célula a combustível é representado na Figura 5.3.

Figura 5.3 - Circuito equivalente da célula a combustível



Fonte: Autor.

A tensão de Nernst (V) é calculada através de (5.2) (WANG; OU; KIM, 2015).

$$E_{Nernst} = 1,229 - 8,5 \cdot 10^{-4} (T_{CaC} - 298,15) + 4,308 \cdot 10^{-5} T_{CaC} [\ln(P_H) + \frac{1}{2} \ln(P_O)] \quad (5.2)$$

onde

$T_{CaC}$ : temperatura da pilha de CaC (K);

$P_H$ : pressão parcial do hidrogênio (atm);

$P_O$ : pressão parcial do oxigênio (atm).

A pressão parcial do hidrogênio (atm) é dada por (5.3) (NJOYA; TREMBLAY; DESSAINT, 2009).

$$P_H = (1 - Uf_H) x_{pur} P_{HC} \quad (5.3)$$

onde

$x_{pur}$ : taxa de hidrogênio no combustível;

$P_{HC}$ : pressão absoluta do combustível na entrada da pilha (atm).



A taxa de conversão do hidrogênio é dada por (5.4), (NJOYA; TREMBLAY; DESSAINT, 2009).

$$Uf_H = \frac{60000 R_u T_{CaC} I_{CaC}}{e F P_{HC} \dot{v}_{HC} x_{pur}} \quad (5.4)$$

onde

$R_u$ : constante universal dos gases (8,3145 J/mol K);

$e$ : número de elétrons movidos ( $e = 2$ );

$F$ : constante de Faraday (96485 C/mol);

$\dot{v}_{HC,CaC}$ : taxa de volume de combustível na entrada da pilha (L/min);

$I_{CaC}$ : corrente da pilha (A).

A pressão parcial do oxigênio (atm) é calculada através de (5.5) (NJOYA; TREMBLAY; DESSAINT, 2009).

$$P_o = (1 - Uf_o) y_{pur} P_{ar} \quad (5.5)$$

onde:

$y_{pur}$ : taxa de oxigênio no ar;

$P_{ar}$ : pressão absoluta do ar na entrada da pilha (atm).

A taxa de conversão do oxigênio é dada por (5.6) (NJOYA; TREMBLAY; DESSAINT, 2009).

$$Uf_o = \frac{60000 R_u T_{CaC} I_{CaC}}{2 e F P_{ar} \dot{v}_{ar,CaC} y_{pur}} \quad (5.6)$$

A taxa de volume de ar (l/min) na entrada da pilha é dado por (5.7) (LARMINIE; DICKS, 2003).

$$\dot{v}_{ar,CaC} = \frac{214,2 \cdot 10^{-7} n_{CaC} I_{CaC} \lambda}{\rho_{ar,CaC}} \quad (5.7)$$

onde

$n_{CaC}$ : número de células na pilha;

$\lambda$ : valor estequiométrico do oxigênio.

A densidade do ar ( $\text{kg/m}^3$ ) é dada por (5.8).

$$\rho_{ar,cac} = \frac{P_{ar,p}}{(273,15 + T_{cac})R_{ar}} \quad (5.8)$$

onde

$R_{ar}$ : constante específica do ar (287,058 J/kg K);

$P_{ar,p}$ : pressão do ar na entrada da pilha (Pa).

O cálculo do potencial ôhmico (V) é feito através de (5.9) (WANG; OU; KIM, 2015).

$$V_{ohm} = I_{cac} R_{ohm} = I_{cac}(R_M + R_C) \quad (5.9)$$

onde  $R_C$  é a resistência elétrica dos eletrodos ( $\Omega$ ).

A resistência da membrana ( $\Omega$ ) é dada por (5.10) (LARMINIE; DICKS, 2003).

$$R_M = \frac{\rho_M L_M}{A_M} \quad (5.10)$$

onde

$L_M$ : espessura da membrana (cm);

$A_M$ : área da membrana ( $\text{cm}^2$ );

A resistividade da membrana ( $\Omega \text{ cm}$ ) é calculado através de (5.11) (WANG; OU; KIM, 2015).

$$\rho_M = \frac{181,6 \left[ 1 + 0,003 J + 0,062 \left( \frac{T_{cac}}{303,15} \right)^2 J^{2,5} \right]}{(\lambda_M - 0,634 - 3 J) \left[ e^{4,18 \left( \frac{T_{cac} - 303,15}{T_{cac}} \right)} \right]} \quad (5.11)$$

onde

$\lambda_M$ : teor médio de água na membrana;

$J$ : densidade de corrente na membrana ( $\text{A/cm}^2$ ).

O cálculo do potencial de ativação (V) é calculado através de (5.12) (WANG; OU; KIM, 2015).

$$V_{act} = \xi_1 + \xi_2 T_{CaC} + \xi_3 T_{CaC} [\ln(C_o)] + \xi_4 T_{CaC} [\ln(I_{CaC})] \quad (5.12)$$

onde

$\xi_i (i = 1..4)$ : coeficientes paramétricos da membrana.

A concentração de oxigênio (mol/cm<sup>3</sup>) é dada por (5.13) (WANG; OU; KIM, 2015).

$$C_o = \frac{P_o}{5,08 \cdot 10^6 e^{\left(\frac{-498}{T_{CaC}}\right)}} \quad (5.13)$$

A capacitância (F) que representa a dinâmica da CaC é dada por (5.14) (WANG; OU; KIM, 2015).

$$C_{CaC} = \frac{1}{\xi_5 R_{act}} \quad (5.14)$$

onde  $\xi_5$  representa a proporcionalidade da capacitância com o potencial de ativação.

A resistência elétrica ( $\Omega$ ) que representa a queda por ativação é dada por (5.15) (WANG; OU; KIM, 2015).

$$R_{act} = \frac{V_{act}}{I_{CaC}} \quad (5.15)$$

Da mesma forma a resistência elétrica ( $\Omega$ ) que representa a queda por concentração é dada por (5.16).

$$R_{con} = \frac{V_{con}}{I_{CaC}} \quad (5.16)$$

Então a variação da tensão sobre o capacitor é calculada através de (5.17).

$$\frac{dV_C}{dt} = \frac{1}{C_{CaC}} \left( I_{CaC} - \frac{V_C}{R_a} \right) \quad (5.17)$$

onde

$$R_a = R_{act} + R_{con}$$

O cálculo do potencial por concentração (V) é dado por (5.18)(WANG; OU; KIM, 2015).

$$V_{con} = -\frac{R_u T_{CaC}}{2 F} \ln\left(1 - \frac{J}{J_{max}}\right) \quad (5.18)$$

onde  $J_{max}$  é máxima densidade de corrente da pilha (A/cm<sup>2</sup>).

O consumo de hidrogênio é proporcional à corrente da pilha, ou seja, consumo mássico por tempo (kg/s) da pilha pode ser feito através de (5.19) (LARMINIE; DICKS, 2003).

$$\dot{m}_{H,CaC} = 1,05 \cdot 10^{-8} n_{CaC} I_{CaC} \quad (5.19)$$

O consumo de hidrogênio da pilha em (L/min) pode ser calculado através de (5.20).

$$\dot{v}_{H,CaC} = \frac{63 \cdot 10^{-5} n_{CaC} I_{CaC}}{\rho_{H,CaC}} \quad (5.20)$$

A densidade do hidrogênio (kg/L) pode ser calculada através de (5.21).

$$\rho_{H,CaC} = \frac{P_{HC}}{(273,15 + T_{CaC})R_H} \quad (5.21)$$

onde  $R_H$  é a constante específica para o hidrogênio (4124 J/kg K).

Como as células estão disponíveis em série na pilha a tensão total da pilha (V), é calculando utilizado (5.22).

$$V_{P,CaC} = n_{CaC} V_{CaC} \quad (5.22)$$

Logo a potência da pilha (W) é dada por (5.23).

$$P_{P,CaC} = n_{CaC} V_{P,CaC} I_{CaC} \quad (5.23)$$

Para definir a eficiência de uma pilha, necessita-se definir qual a máxima tensão produzida por uma única célula se toda a energia do combustível fosse transformada em energia elétrica ( $E_R$ ). Se assim fosse a eficiência seria de 100%. Essa tensão irá depender da quantidade de água formada na forma de vapor ou líquido.

Para líquido -  $E_R = 1,48 \text{ V HHV}$  (do inglês '*higher heating value*'),

Para vapor -  $E_R = 1,25 \text{ V LHV}$  (do inglês '*lower heating value*').

Então, o rendimento da CaC pode ser calculado por (5.24), (LARMINIE; DICKS, 2003), ou através de (5.25).

$$\eta_{CaC} = \frac{V_{CaC}}{E_R} \quad (5.24)$$

$$\eta_{CaC} = \frac{\int V_{P,CaC}(t)I_{CaC}(t)dt}{11844 \int \dot{v}_H(t)dt} \quad (5.25)$$

onde  $\dot{v}_H$  é a taxa de consumo de hidrogênio pela pilha (L/s).

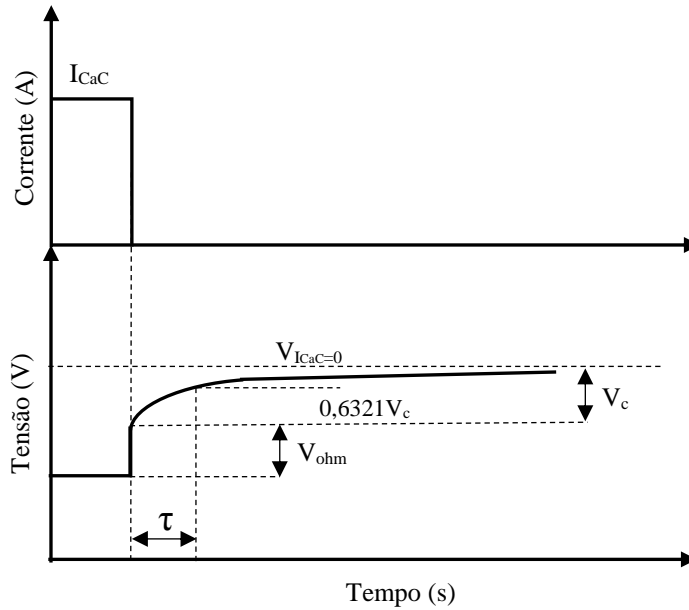
A energia do hidrogênio (Wh) em NTP, considerando que a CaC opera em HHV, é dada por (5.26) (LARMINIE; DICKS, 2003).

$$E_H = 3,29 v_H \quad (5.26)$$

onde  $v_H$  é o volume de hidrogênio em NTP (L).

A dinâmica da célula a combustível devido a presença de uma capacitância em paralelo com as resistências de concentração e de ativação, conforme o circuito equivalente da Figura 5.3. Conhecendo as características da tensão de saída, do circuito equivalente, frente a um degrau de carga, Figura 5.4, é possível estabelecer alguns parâmetros elétricos do circuito equivalente (LARMINIE; DICKS, 2003).

Figura 5.4 - Resposta da tensão da pilha ao degrau de carga



Fonte: Autor.

Quando executado o degrau de corrente, parte da tensão cai imediatamente, esta porção é a tensão ôhmica ( $V_{ohm}$ ). Então a resistência ôhmica pode ser obtida através de (5.27).

$$R_{ohm} = \frac{V_{ohm}}{I_{Cac}} \quad (5.27)$$

Após a mudança repentina de tensão ( $V_{ohm}$ ), o capacitor inicia a descarga sobre os resistores em paralelo. Então o coeficiente de tempo ( $\tau_{cac}$ ) é dado pelo tempo em que a tensão demorou para atingir 63,21% da tensão de circuito aberto, ou calculado por (5.28).

$$\tau_{cac} = R_a C_{cac} \quad (5.28)$$

Determinando o coeficiente de tempo é possível determinar a capacitância equivalente da pilha através de (5.29).

$$C_{cac} = \tau_{cac} \left( \frac{V_c}{I_{Cac}} \right) \quad (5.29)$$

## 5.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM

A pilha de células a combustível utilizada na planta armazenadora de energia é do tipo PEM de 3 kW. O modelo representa matematicamente o comportamento de grandezas físico-químicas no processo de geração de energia elétrica.

### 5.2.1 Modelo da pilha de células a combustível sua validação

As equações apresentadas na seção anterior, juntamente com os parâmetros elencados na Tabela 5.2, foram utilizadas para modelar o comportamento físico-química da CaC, utilizando *Simulink/Matlab*, apresentado no Apêndice C (GONZATTI; FARRET, 2017).

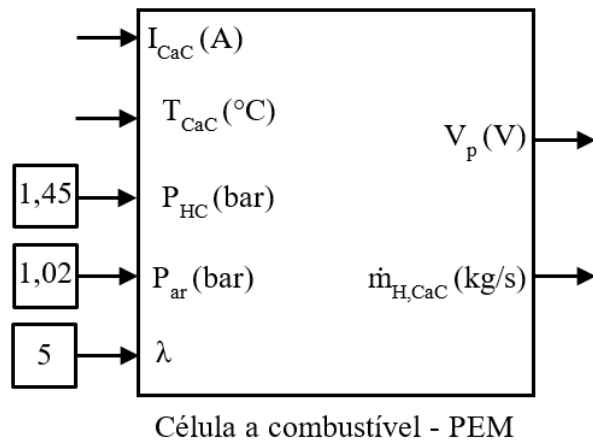
Tabela 5.2 - Parâmetros utilizados para o modelo da célula a combustível

Parâmetros	Valores	Referências
$\xi_1$	-0,948	(ZHAO; PISTIKOPOULOS, 2013)
$\xi_2$	0,0035	(ZHAO; PISTIKOPOULOS, 2013)
$\xi_3$	0,0000768	(ZHAO; PISTIKOPOULOS, 2013)
$\xi_4$	-0,000196	(ZHAO; PISTIKOPOULOS, 2013)
$\xi_5$	10	(WANG; OU; KIM, 2015)
$y_{pur}$	0,21	
$x_{pur}$	0,99995	
$I_{max}$	90	(HORIZON FUEL CELL TECHNOLOGIES, 2013)
$R_{el}$	0,0027	
$L_M$	0,004	Medida
$n_{CaC}$	72	(HORIZON FUEL CELL TECHNOLOGIES, 2013)
$A_M$	230	Medida

Fonte: Autor.

O modelo obtido, Figura 5.5, possui como saída o consumo de hidrogênio e a tensão gerada. Os parâmetros de entrada do modelo são a temperatura de operação da CaC, a corrente, a pressão do ar e do hidrogênio de reação e a estequiometria do oxigênio.

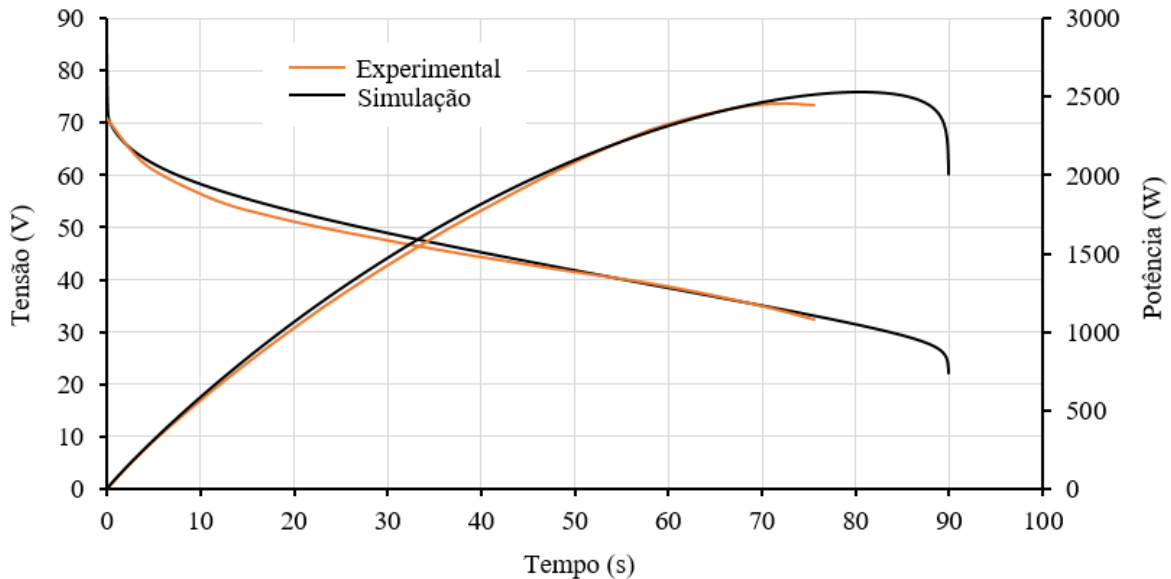
Figura 5.5 - Modelo da CaC no *Simulink/Matlab*



Fonte: Autor.

Para validar o modelo da CaC foram realizados alguns testes da pilha. Primeiramente, foi levantada a curva de polarização, Figura 5.6, e simulada a CaC para diferentes correntes em regime permanente, demonstrando que a simulação se aproxima da curva real.

Figura 5.6 - Curva de polarização, considerando  $\lambda_M = 8$  e temperatura 40 °C



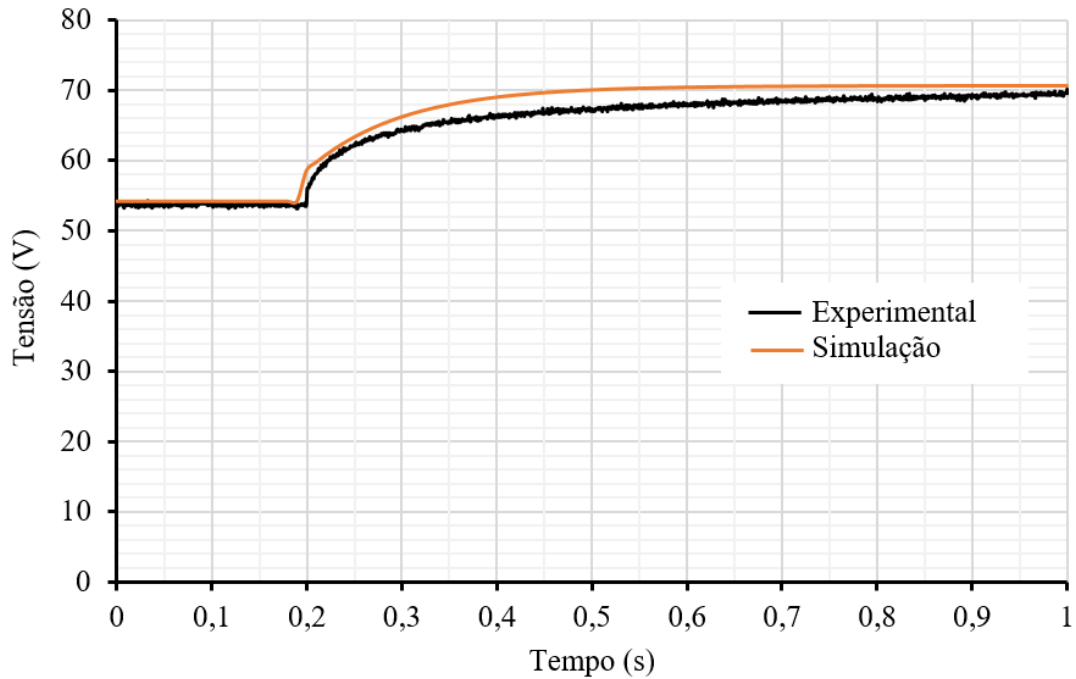
Fonte: Autor.

Para analisar o comportamento dinâmico do modelo, analisou-se o comportamento da pilha para um degrau de carga de 11,36 - 0 A, Figura 5.7, e um degrau de 27,45 - 0 A, conforme



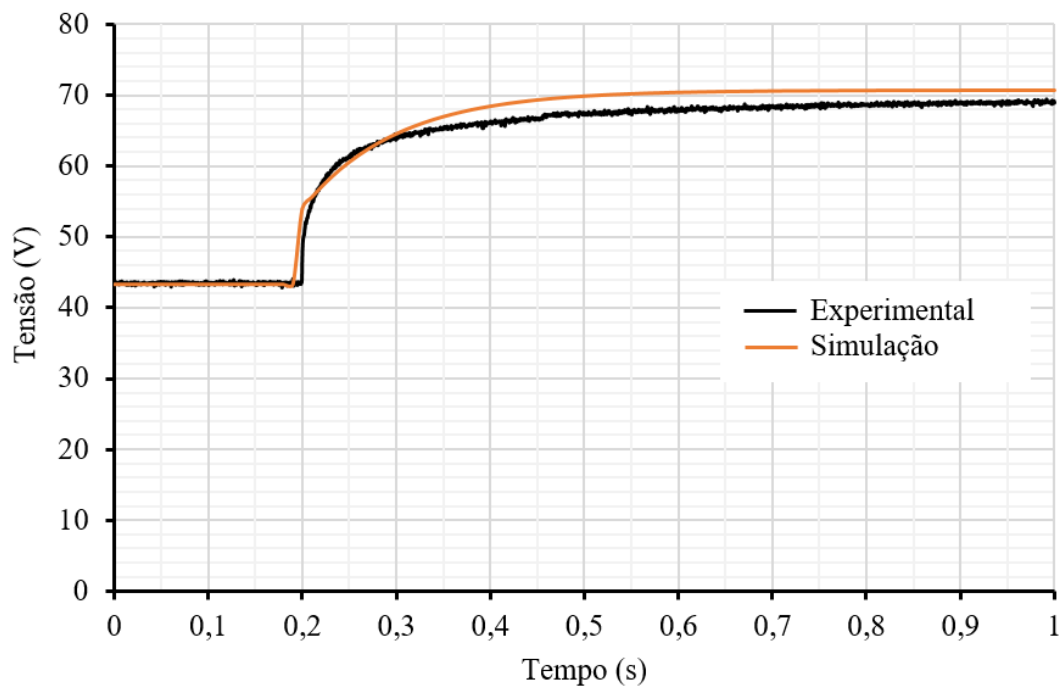
a Figura 5.8. Ambas a curvas práticas apresentaram comportamento aproximados das curvas obtidas através da simulação.

Figura 5.7 - Resposta da pilha de CaC ao degrau de carga (11,36 - 0 W)



Fonte: Autor.

Figura 5.8 - Resposta da pilha de CaC ao degrau de carga (27,45 - 0 W)



Fonte: Autor.

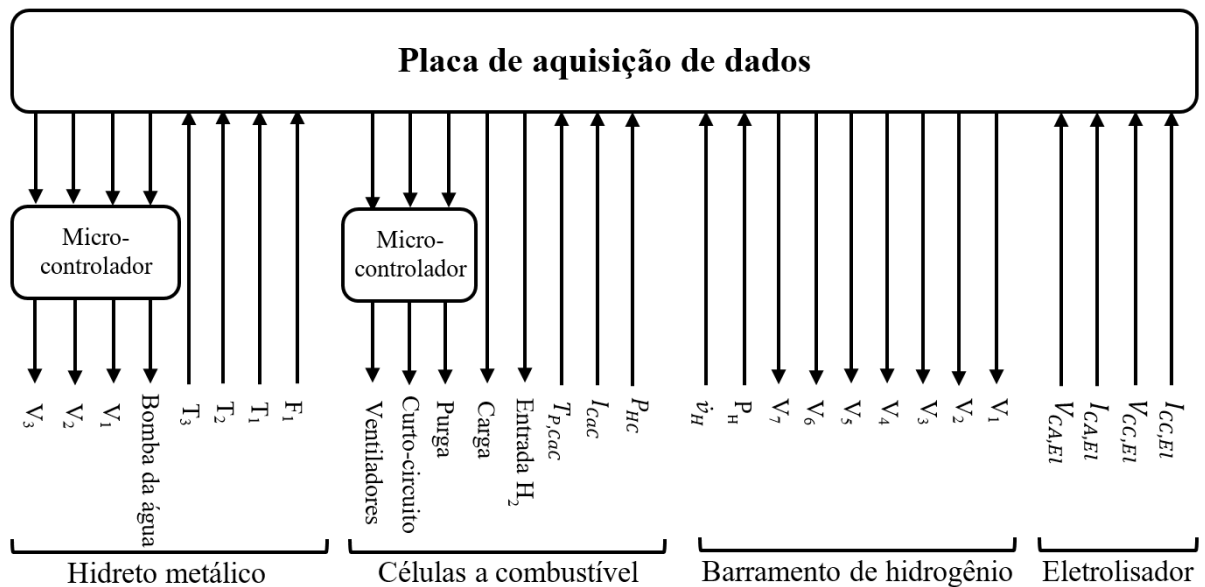
### 5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foi elencando as principais células a combustível e suas características. Foi realizado, também, uma revisão das equações que determinam o comportamento das grandezas físico-químicas envolvidas no processo de geração de energia elétrica a partir do hidrogênio. Então, no ambiente do *Simulink/Matlab*, a pilha de células a combustível foi modelada matematicamente e os resultados das simulações comparados com testes experimentais.

## 6 AUTOMAÇÃO DA PLANTA ARMAZENADORA DE ENERGIA

A planta armazenadora de energia foi automatizada utilizando uma placa de aquisição de dados USB-5221 da série M-DAQ do fabricante *National Instruments*. Tratando-se de uma planta didática, procurou adquirir o maior número possível de variáveis. Para isso, o programa principal de monitoramento e controle foi desenvolvida na plataforma *LabView*, que proporcionou um alto grau de interatividade, pois além de monitorar e controlar as variáveis, tem a possibilidade de gravar os dados para futura análise, Figura 6.1.

Figura 6.1 - Fluxo de dados entre os componentes da planta e a placa de aquisição de dados



Fonte: Autor.

### 6.1 BARRAMENTO DE HIDROGÊNIO

A planta para o armazenamento de energia proposta nesta tese é constituída de três fontes de hidrogênio (cilindros pressurizados, eletrolisador e hidretos metálicos) e dois consumidores de hidrogênio (hidreto metálico e CaC). Para efetuar as medições e o controle do processo foi projetado um barramento de hidrogênio, com sensores e válvulas dedicados, Figura 6.2. Com esse barramento, foi possível estabelecer diferentes caminhos de condução do hidrogênio. Ele pode ser originário de diferentes fontes e ser usado em diferentes consumidores, Figura 6.3 (GONZATTI et al., 2016a).

Figura 6.2 - Detalhe do barramento de hidrogênio



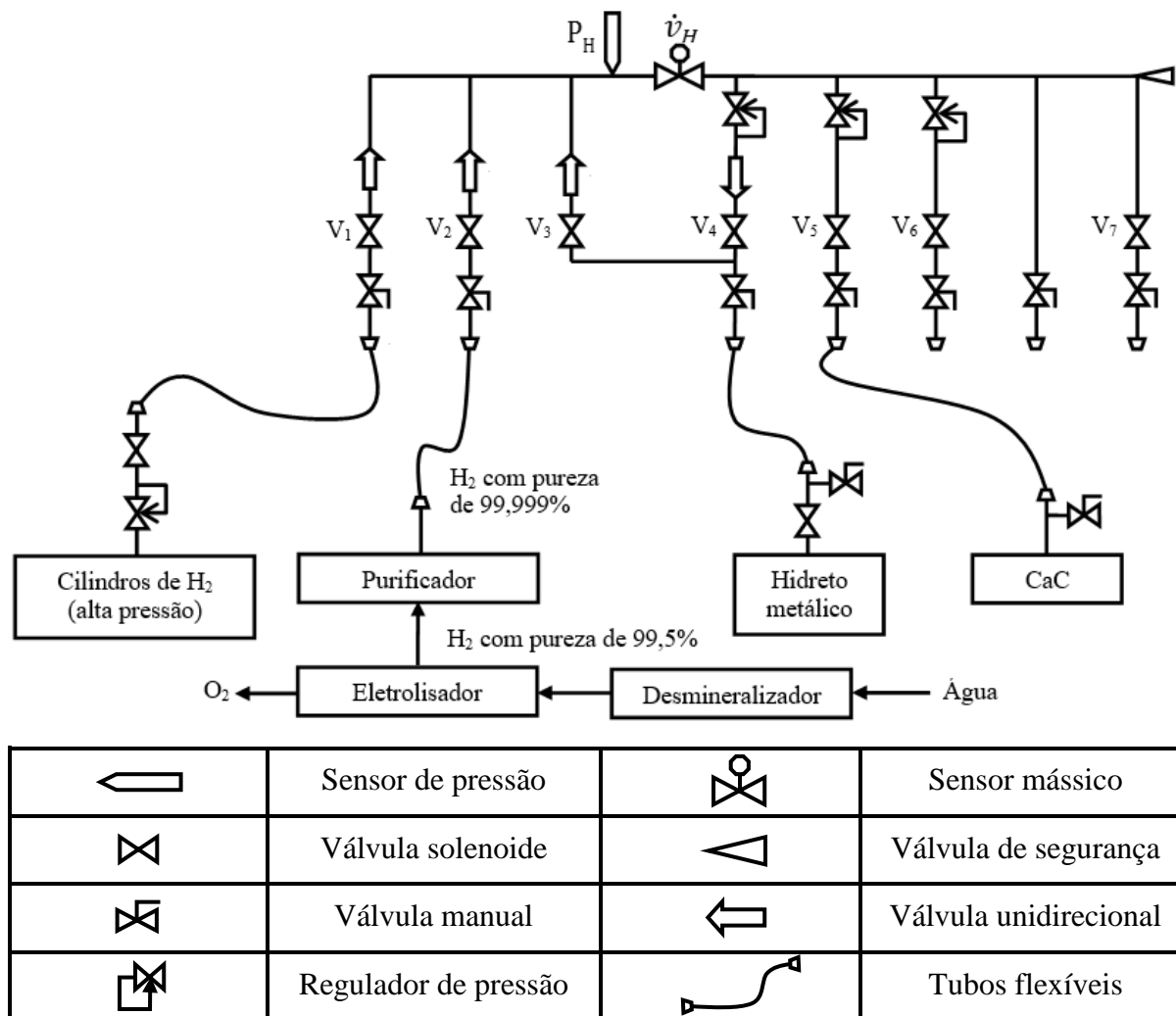
Fonte: Autor.

O hidrogênio pressurizado em cilindro pode ser injetado na CaC ou armazenado em cilindro com hidretos metálicos de acordo com a combinação das válvulas. O hidrogênio purificado gerado pelo eletrolisador pode ser armazenado no cilindro com hidretos metálicos ou ser injetado diretamente em uma CaC. De maneira similar, o hidrogênio armazenado no cilindro com hidretos metálicos, pode ser utilizado na CaC.

Neste barramento de hidrogênio foram dispostos alguns sensores para o monitoramento da operação da planta. O sensor mássico de hidrogênio é localizado de forma estratégica para a medição do fluxo de hidrogênio proveniente de qualquer fonte e destinado a qualquer consumidor. O sensor de pressão mede a pressão a que cada equipamento conectado ao barramento está submetido.

Além das válvulas manuais e das válvulas de controle de pressão, que elevam o nível de segurança, foram instaladas, próximas a cada equipamento, válvulas de purga, para retirar possíveis contaminantes quando alguma tubulação for desconectada.

Figura 6.3 - Disposição dos dispositivos no barramento de hidrogênio



Fonte: Autor.

## 6.2 ELETROLISADOR ALCALINO

O eletrolisador alcalino utilizado na planta armazenadora de energia é o modelo comercial HP da empresa Italiana *Piel-Mcphy*, Figura 6.4, cujas especificações estão detalhadas na Tabela 6.1.

O eletrolisador é alimentado com energia da rede (220 V, monofásico), e o conversor interno retifica e controla o nível de corrente injetada na pilha do eletrolisador, através do controle da tensão. O programa monitora a corrente e a tensão na entrada (AC) e da saída (DC) do conversor, o qual alimenta a pilha. Além disso, realiza a leitura e monitoramento da produção e pressão do hidrogênio gerado. Com estas grandezas é possível de modo indireto obter a

potência elétrica consumida e a potência elétrica transformada em hidrogênio, e consequentemente a eficiência do eletrolisador.

Figura 6.4 - Eletrolisador alcalino utilizado na planta armazenadora de energia



Fonte: Autor.

Tabela 6.1 - Principais especificações do eletrolisador

<b>Especificações</b>	
Pressão de trabalho	até 15 barg
Produção máxima de hidrogênio	400 NL/h
Produção máxima de oxigênio	200 NL/h
Pureza do hidrogênio	99,5 + 0,2 %
Alimentação	220 V / 60 Hz
Consumo máximo de energia elétrica	3kWh
Consumo máximo de água	0,4 L/h
Número de cátodos e ânodos	30

Fonte: Piel/Mcphy.

Conforme as especificações do fabricante das CaC, a pureza mínima do hidrogênio deve ser de 99,995%, enquanto que o eletrolisador gera hidrogênio com 99,5%. Para elevar o grau

de pureza do hidrogênio para 99,999% e assim garantir o bom funcionamento e durabilidade da célula a combustível, foi acoplado na saída do hidrogênio do eletrolisador um purificador.

### 6.3 PILHAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E CILINDROS DE HIDRETO METÁLICO

A pilha de célula a combustível do tipo PEM utilizada na planta opera conforme especificações do fabricante, Tabela 6.2. Para isso, parte do programa principal de controle e monitoramento da planta é destinado ao controle da pilha de células a combustível, controlando a temperatura, efetuando a purga do hidrogênio e os curtos-circuitos da pilha. Além disso, o programa faz a abertura das válvulas de hidrogênio e adquire sinais para analisar em tempo real o desempenho da pilha, como: tensão e corrente gerada, assim como o consumo de hidrogênio. Como no eletrolisador, é possível visualizar a potência elétrica gerada, a potência consumida em hidrogênio e a eficiência da pilha.

Tabela 6.2 - Principais especificações da pilha de célula a combustível

<b>Especificações</b>	
Modelo comercial	H-3000
Números de células da pilha	72
Potência máxima	3000 W
Pressão do hidrogênio na entrada da pilha	0,45 - 0,55 bar
Reagentes	Hidrogênio e ar atmosférico
Temperatura máxima da pilha	65 °C
Pureza do hidrogênio	> = 99,995 %

Fonte: (HORIZON FUEL CELL TECHNOLOGIES, 2013).

No cilindro de hidreto metálico, o programa de monitoramento e controle executa a abertura das válvulas para conduzir o hidrogênio, e das válvulas da água que realizam a troca térmica, além do controle da vazão da água que circula internamente ao cilindro. É possível também, em tempo real, visualizar a pressão do hidrogênio, a vazão e o volume do hidrogênio que está sendo adsorvido ou dessorvido pela liga metálica.

#### 6.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foi realizado uma breve discussão sobre a automação da planta completa: barramento de hidrogênio, eletrolisador, hidreto metálico e células combustíveis. Além de especificar as variáveis adquiridas pela placa de aquisição de dados e as variáveis controladas.



## 7 AUTOMAÇÃO E CONTROLE DA PILHA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As pilhas de células a combustível exigem alguns cuidados durante sua operação, principalmente para manter a integridade da membrana e eletrodos. O hidrogênio consumido deve apresentar alto grau de pureza, e sua pressão dentro dos limites estabelecidos pelo fabricante. Outro fator importante é o controle da temperatura de operação, o fornecimento de oxigênio na proporção correta, a eliminação de água excessiva e dos contaminantes do ânodo e o controle da umidade. Entre as grandezas elétricas, é indispensável a proteção contra sobrecorrente e subtensão.

### 7.1 VARIÁVEIS CONTROLADAS

Entre as diversas variáveis controladas, nesta seção apresenta-se o controle dos ventiladores que são responsáveis pelo arrefecimento e fornecimento do ar/oxigênio utilizado pela pilha para gerar eletricidade. A execução da purga, que elimina água e contaminantes do ânodo, e dos curtos-circuitos que têm como objetivo reestabelecer a tensão devido à queda ôhmica acima da normalidade.

#### 7.1.1 Temperatura da célula a combustível

Conforme visto na modelagem das células a combustível no capítulo 4, diversas grandezas físico-químicas são dependentes da temperatura. A temperatura da célula de combustível tem uma influência direta sobre a potência de saída e em sua vida útil (SAYGILI; EROGLU; KINCAL, 2014). Em baixas temperaturas, o desempenho é reduzido. Por outro lado, temperaturas demasiadamente elevadas podem causar problemas graves na hidratação do polímero da membrana, levando a uma alta resistência e perdas pela baixa condutividade dos íons (SAYGILI; EROGLU; KINCAL, 2014). Um outro fator que seca a membrana é o fornecimento de ar com elevada estequiometria da reação, pois o fluxo de ar remove partículas para fora da pilha (LARMINIE; DICKS, 2003; RIASCOS; PEREIRA, 2009).

A gestão térmica das células a combustível tipo PEM torna-se obrigatória afim de que possa operar em patamares mais elevados de eficiência e sem degradação dos materiais. Assim sendo, a temperatura de operação deve ser limitada pelas características térmicas dos materiais utilizados (OZEN; TIMURKUTLUK; ALTINISIK, 2016).

Para arrefecimento das células a combustível, geralmente utiliza-se trocas térmicas obtidas por meio da circulação de ar ou líquidos (água ou líquido anticongelante) ou utilizando ainda ciclos termodinâmicos (SAYGILI; EROGLU; KINCAL, 2014).

Um fator importante para o trocador térmico é satisfazer alguns requisitos, como: baixo custo e baixas perdas na operação, estrutura simplificada, alta confiabilidade e, o mais importante, uma boa regulação de temperatura (CHENG et al., 2015; LARMINIE; DICKS, 2003).

### 7.1.2 Acúmulo de nitrogênio e água no ânodo

Quando o ar é fornecido como oxidante, o nitrogênio pode ser transportado através da membrana devido a uma pressão ou gradiente de concentração, concentrando-se no ânodo, impedindo a combinação hidrogênio e oxigênio (BAIK; KIM, 2011; CHEN; YANG; LEE, 2014).

A taxa de permeação do nitrogênio ( $\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$ ) que atravessa a membrana é dada por (7.1) (BAIK; KIM, 2011).

$$J_{N_2}^{C \rightarrow A} = k_{N_2} \left( \frac{P_{N_2}^C}{L_M} \right) \quad (7.1)$$

onde

$k_{N_2}$ : coeficiente de permeabilidade do nitrogênio;

$L_M$ : espessura da membrana (m);

$P_{N_2}^C$ : pressão parcial do nitrogênio cátodo (Pa).

O coeficiente de permeabilidade do nitrogênio é dado por (7.2) (BAIK; KIM, 2011).

$$k_{N_2} = k_{N_2}^0 e^{\left( \frac{-E_{N_2}}{R_u T_{CaC}} \right)} \quad (7.2)$$

onde

$k_{N_2}^0$ : coeficiente de permeabilidade máximo do nitrogênio, Tabela 7.1, ( $\text{mol}/\text{m s Pa}$ );

$E_{N_2}$ : energia de ativação do nitrogênio, Tabela 7.1, (kJ/mol);

$T_{CaC}$ : temperatura da membrana (K);

$R_u$ : constante universal dos gases (8,3145 J mol/K).

Tabela 7.1 - Coeficientes de permeabilidade máximos e a energia de ativação em função da umidade relativa, a partir do gráfico de *Arrhenius*

Umidade relativa (%)	$k_{N_2}^0$ (mol/ m s Pa)	$E_{N_2}$ (kJ/ mol)
0	$7,92 \cdot 10^{-14}$	15,91
25	$3,47 \cdot 10^{-14}$	13,19
50	$7,01 \cdot 10^{-14}$	14,89
75	$1,77 \cdot 10^{-13}$	17,17
100	$5,14 \cdot 10^{-13}$	19,83

Fonte: (BAIK; KIM, 2011).

Assumindo que o ar atmosférico é composto por 78% de nitrogênio, a pressão parcial do nitrogênio no cátodo é dada por (7.3).

$$P_{N_2}^C = 0,78 P_{ar}^C \quad (7.3)$$

onde  $P_{ar}^C$  é pressão do ar no lado do cátodo (Pa).

O número de moles de nitrogênio no lado do ânodo é dado por (7.4) (CHEN; YANG; LEE, 2014).

$$N_{N_2}^A = A_M \int J_{N_2}^{C \rightarrow A} dt \quad (7.4)$$

onde  $A_M$  : área da membrana (m<sup>2</sup>).

Segundo Chen (2014), (2014) a fração molar do nitrogênio no ânodo é dado por (7.5).

$$x_{N_2}^A = \frac{N_{N_2}^A R_u T_{CaC}}{P^A v_{ch}^A} \quad (7.5)$$

onde

$P^A$ : pressão no lado do ânodo (Pa);

$v_{ch}^A$ : volume do canal do ânodo (m<sup>3</sup>).

Parte da água produzida no cátodo sofre difusão, passando pela membrana e acumulando-se no ânodo (NIKIFOROW et al., 2013). Este processo dificulta a entrada de hidrogênio e causa excesso de água em estado líquido que bloqueia a canaleta e causa instabilidade no desempenho da célula (YU et al., 2009) podendo zerar a tensão produzida pela

CaC (MOKMELI; ASGHARI, 2010). A inundação afeta a durabilidade da CaC, pois acelera a corrosão dos eletrodos e do catalisador (PEI; CHEN, 2014).

Uma solução para retirar o excesso de água e outras impurezas do ânodo é pela purga do hidrogênio durante a operação da pilha, que consiste na abertura de uma válvula localizada na saída da CaC que possui hidrogênio sob pressão (NIKIFOROW et al., 2013). A eliminação da água depositada no ânodo em geral, deve ser proporcional ao nível de potência elétrica gerada (HOU et al., 2012). Porém, a purga expelle junto com a água uma quantidade considerável de hidrogênio, diminuindo assim a eficiência da pilha, se o mesmo não for reaproveitado. Então o ideal é que exista um compromisso entre a perda de tensão com a frequência de purga e conseqüentemente perda de hidrogênio (HOU et al., 2012; NIKIFOROW et al., 2013).

Rabbani (2013) relata que para frações molares de nitrogênio de 5% ou menos, tem-se um efeito mínimo sobre o desempenho e vida útil da pilha. Em seu estudo definiu um limite de iniciação da purga de 3%, isto é, o evento de purga ocorrerá apenas quando a concentração de nitrogênio atingir 0,03 em relação ao hidrogênio.

### 7.1.3 Umidade da membrana

As perdas devido ao potencial ôhmico estão relacionadas à resistência ao fluxo de íons no eletrólito e aos elétrons no eletrodo. Técnicas de controle de umidade são empregadas para realizar a umidificação das membranas e diminuir a queda de tensão, possibilitando assim que a pilha tenha um bom desempenho e opere sem danos à membrana (LARMINIE; DICKS, 2003; ZHAN et al., 2014).

Uma delas é o aumento extra na potência da pilha e assim o aumento da produção de água (PEI; CHEN, 2014). Este aumento de potência pode ser alcançado através de curtos-circuitos pelo chaveamento entre o cátodo e o ânodo. Essa técnica faz com que uma quantidade de água extra seja produzida na camada de difusão do gás e evaporada rapidamente, produzindo uma quantidade correta de umidade para a MEA (do inglês '*membrane electrode assembly*') (ZHAN et al., 2014) reidratando a membrana e diminuindo a queda de tensão causando um aumento na eficiência (KIM et al., 2014). Zhan (2014), mostrou que mesmo uma pilha auto-humidificada a aplicação da técnica de curto-circuito eleva a tensão de saída e diminui as perdas.

Esta técnica que foi registrada em duas patentes, estabelece que o tempo entre os chaveamentos entre o cátodo e o ânodo varia entre 0,01 s a 4 min, com duração de chaveamento

20% menor (FUGLEVANDS, 2001; FUGLEVANDS et al., 2007). Esta técnica pode ser aplicada também no momento da partida da CaC ou pré-aquecimento. O chaveamento produz calor fazendo com que a pilha atinja rapidamente a temperatura de operação.

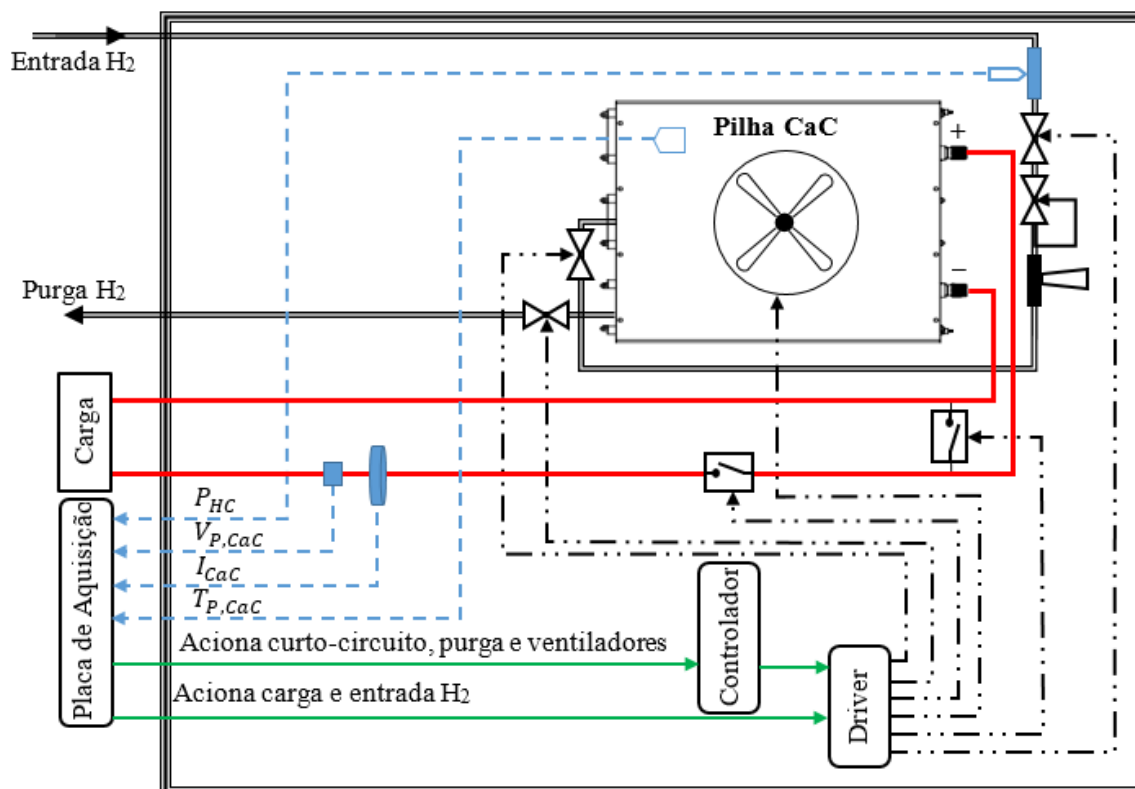
Zhang (2016) usou para teste um tempo entre os curtos de 10 a 50 s, e o tempo de curto na faixa de 20 a 200 ms. Ele verificou também que no período de uma hora a atenuação na tensão com e sem a técnica de curto-circuito apresenta pequena diferença. Porém, para um grande período sem aplicação desta técnica, a queda de tensão chega a 20%.

Em um experimento descrito por Kim (2014), a duração do curto-circuito foi fixada em 100 ms porque muito tempo de curto-circuito provoca inundações excessivas de água no cátodo e também pode danificar o conjunto de eletrodos de membrana.

## 7.2 AUTOMAÇÃO E CONTROLE DA PILHA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Para monitorar a operação da CaC e controlar as variáveis que influenciam na vida e na operação adequada da pilha, foi necessário instalar junto a pilha sensores e transdutores, bem como o sistema de controle, Figura 7.1.

Figura 7.1 - Sensores e atuadores instalados na pilha de células a combustível



O sistema de monitoramento do armazenador de energia desenvolvido para esta tese, monitora diversas variáveis, como a pressão de entrada do hidrogênio ( $P_{HC}$ ), a temperatura da pilha ( $T_{P,CaC}$ ), a tensão da pilha ( $V_{P,CaC}$ ) e a corrente da pilha ( $I_{CaC}$ ). Com estas variáveis, pode-se atuar no acionamento da carga, na liberação de hidrogênio (Entrada  $H_2$ ), no controle da temperatura através dos ventiladores, e no comando para realizar a purga e o curto-circuito.

### 7.2.1 Automação e controle da temperatura da CaC

Para monitorar a temperatura da pilha e realimentar o controle *fuzzy* responsável pela determinação da velocidade dos ventiladores usados no arrefecimento da pilha, foi instalado próximo ao cátodo da célula sensores de temperatura.

#### 7.2.1.1 Sensoriamento da temperatura

A maneira mais simples, que se encontrou, para acessar pontos das células mais próximos da membrana, foi utilizando os orifícios de entrada de ar para a reação, Figura 7.2a. Devido, principalmente, a suas dimensões o sensor que apresentou a melhor opção para realizar a medição da temperatura da pilha foi o termopar.

Conforme as imagens termográficas da Figura 7.3, percebe-se que a temperatura se distribui de forma desigual na pilha. Para obter a medida de temperatura próxima da real, foram dispostos 8 (oito) termopares tipo K inseridos internamente na pilha conectados em paralelo, Figura 7.2b, fornecendo assim a temperatura média da pilha.

Figura 7.2 - a) Dimensões da entrada de ar para reação na CaC, b) Disposição dos termopares, c) Disposição dos ventiladores

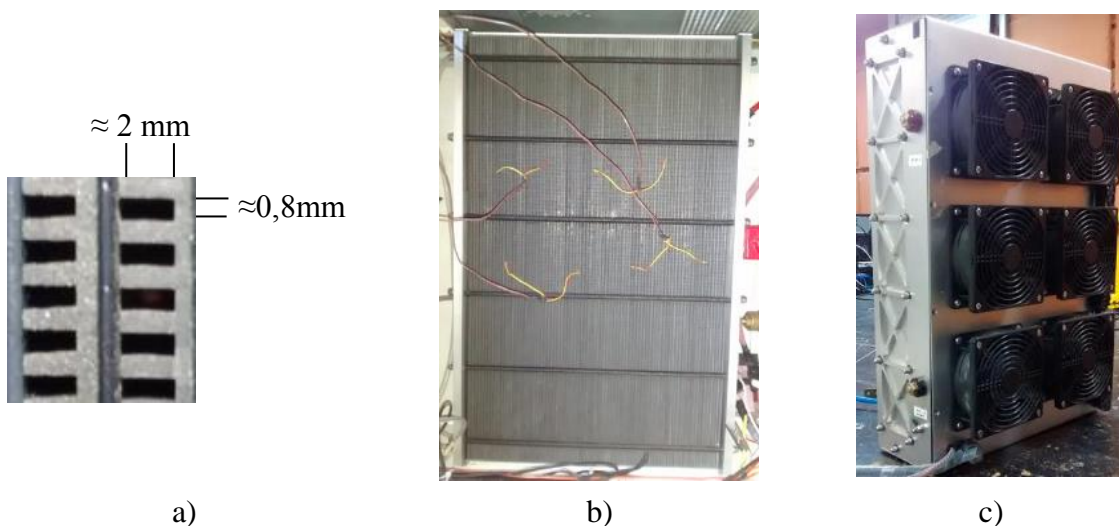
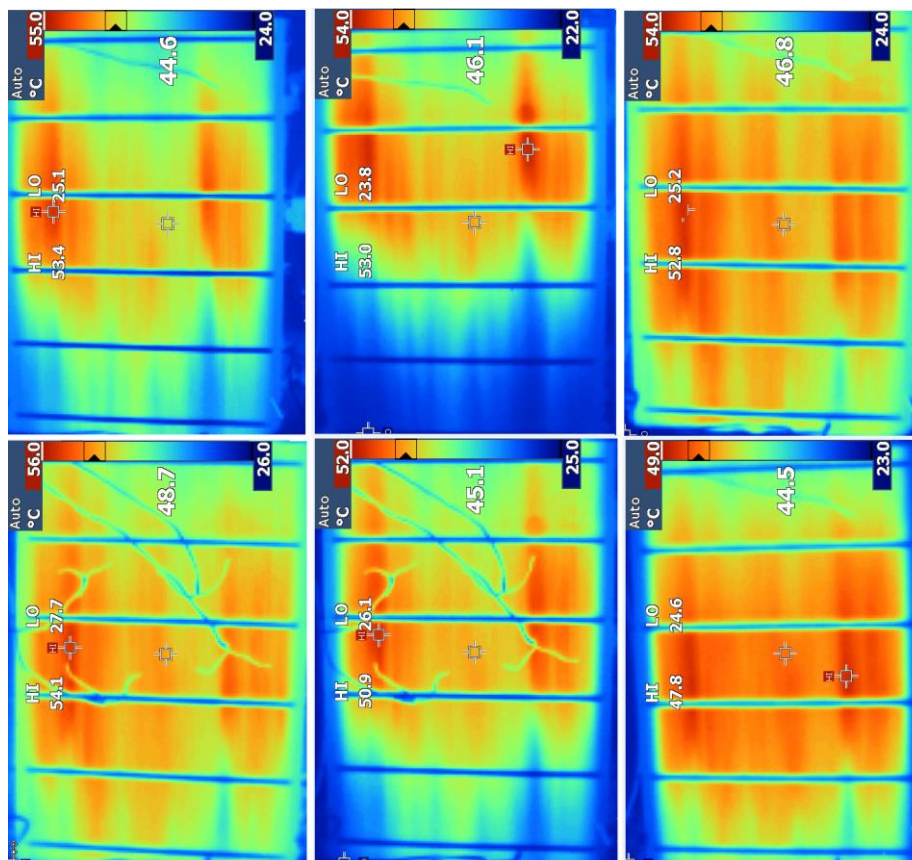


Figura 7.3 - Imagens termográficas da CaC em operação



Fonte: Autor.

O fluxo de ar gerada pelos ventiladores,  $\dot{v}_{ar,vent}$  (L/min), em função da razão cíclica para uma alimentação de 12 V, é dada por (7.6).

$$\dot{v}_{ar,vent} = 14744,16 D_{vent} - 5925,15 \quad (7.6)$$

onde  $D_{vent}$  é razão cíclica ( $D_{vent} > 0,42$ ).

### 7.2.1.2 Estratégia para o controle da temperatura

Para que os ventiladores possam arrefecer a pilha e manter o ar de reação, definiu-se a estratégia para gerenciamento dos ventiladores conforme o esquema da Figura 7.4. Os ventiladores permanecem desligados durante o estágio de aquecimento da pilha (abaixo de 30 °C) e são acionados na velocidade máxima em caso de superaquecimento da membrana (acima de 65 °C). Entre estas duas temperaturas, o controle *fuzzy* atua de forma a buscar a temperatura

de 40 °C, com uma velocidade mínima estipulada pelo consumo do oxigênio do ar com estequiometria igual a 5 e pela potência elétrica gerada pela pilha.

A quantidade mínima de ar,  $\dot{v}_{ar,CaC,min}$  (L/min), que deve ser fornecido para atender a estequiometria é dada por (7.7).

$$\dot{v}_{ar,CaC,min} = \frac{214,2 \cdot 10^{-7} n_{CaC} I_{CaC} \lambda}{\rho_{ar}} \quad (7.7)$$

onde  $\rho_{ar}$  é densidade do ar (kg/L).

Para essa pilha tem-se (7.8).

$$\dot{v}_{ar,CaC,min} = 1,2852 \lambda I_{CaC} \quad (7.8)$$

Para prever alterações na temperatura, devido a variações rápidas na potência, foi estipulada, além da velocidade mínima para suprir a reação, uma velocidade mínima devido a potência elétrica gerada pela CaC. Para isso, foi considerado que a potência calorífica gerada pela CaC pode ser toda retirada pelos ventiladores. Outra hipótese é que a temperatura do ar de saída é igual a temperatura da pilha (40 °C), em um ambiente a 20 °C. Então chega-se a (7.9), que estipula a velocidade dos ventiladores para atingir tal objetivo.

$$\dot{v}_{ar,CaC} = 60 \frac{P_{ar,CaC}}{C_{p,ar} \rho_{ar} \Delta T_{ar}} \quad (7.9)$$

onde:

$P_{ar,CaC}$ : potência térmica gerada pela CaC (W);

$C_{p,ar}$ : calor específico do ar (1004,16 J/kg °C);

$\Delta T_{ar}$ : variação da temperatura do ar de entrada e ar de saída (20 °C);

$\rho_{ar}$ : densidade do ar (0,0012 kg/L).

Outra consideração que deve ser feita é que a potência calorífica gerada é igual a potência elétrica gerada, e que a vazão mínima garantida seja 80% da vazão que retira todo o calor, então chega-se a (7.10).

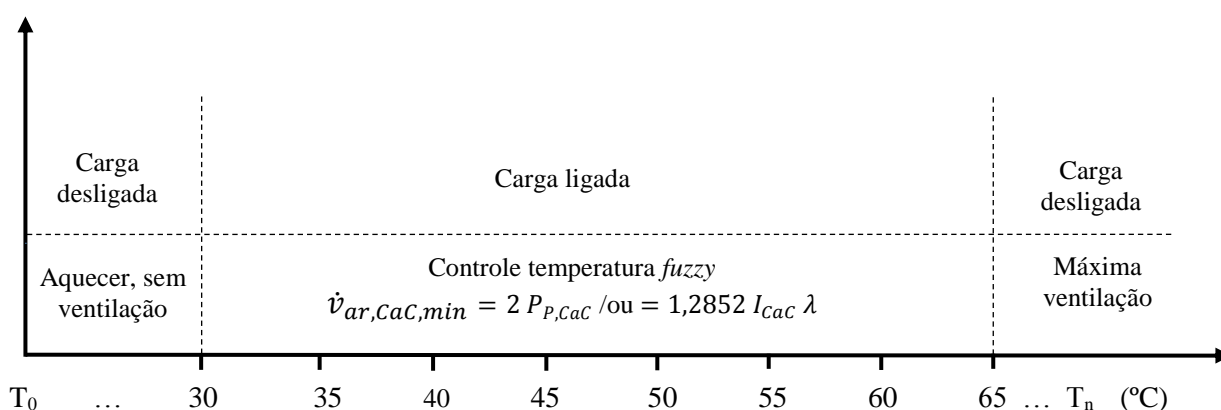


$$\dot{v}_{ar,CaC,min} = 48 \frac{P_{P,CaC}}{C_{p,ar} \rho_{ar} \Delta T_{ar}} \quad (7.10)$$

Em números tem-se:

$$\dot{v}_{ar,CaC,min} = 2 P_{P,CaC} \quad (7.11)$$

Figura 7.4 - Estratégia para controle da ventilação da CaC

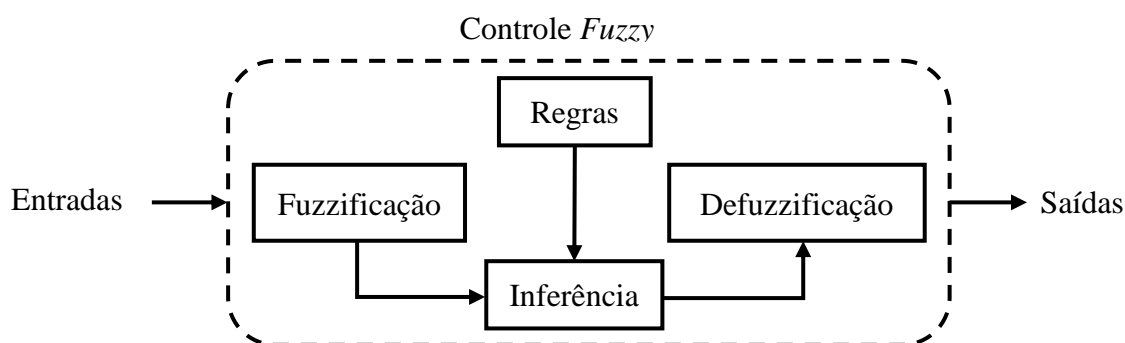


Fonte: Autor

### 7.2.1.3 Controle da temperatura da CaC

A lógica fuzzy surgiu para resolver problemas práticos que não pudessem ser adequadamente resolvidos pelas técnicas analíticas ou de controle clássico. O controle através de lógica fuzzy não precisa de modelo matemático exato dos objetos a serem controlados; ele baseia sua decisão em tabelas de regras para decidir sobre o controle da variável de saída (SIMÕES; SHAW, 2007). O diagrama de um controle fuzzy pode ser visto na Figura 7.5.

Figura 7.5 - Diagrama de um controle fuzzy

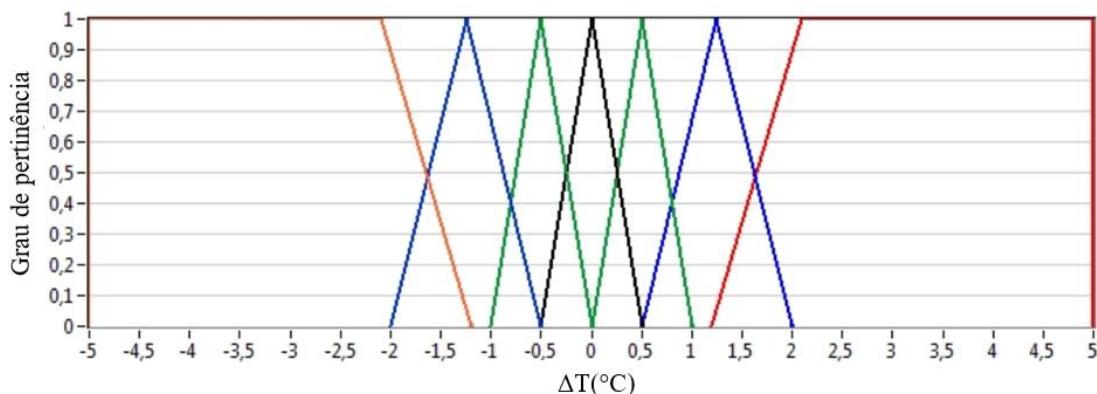


Fonte: (SIMÕES; SHAW, 2007).

Na interface de fuzzificação, os valores reais vindos da planta são convertidos para o domínio *fuzzy* através de regras. Usando funções de pertinência com base no conhecimento, converte-se os sinais de entrada em um intervalo  $[0, 1]$  associado a rótulos linguísticos. A base destas regras caracteriza os objetos e a estratégia de controle utilizadas por meio de um conjunto geralmente, linguístico. O bloco de inferência é a lógica da tomada de decisão, usando implicações *fuzzy*. Ele gera ações de controle inferidas a partir de um conjunto formado pelas condições de entradas. Após a geração da ação de controle realiza-se a defuzzificação para obtenção de um único valor discreto a partir os valores *fuzzy* (SIMÕES; SHAW, 2007).

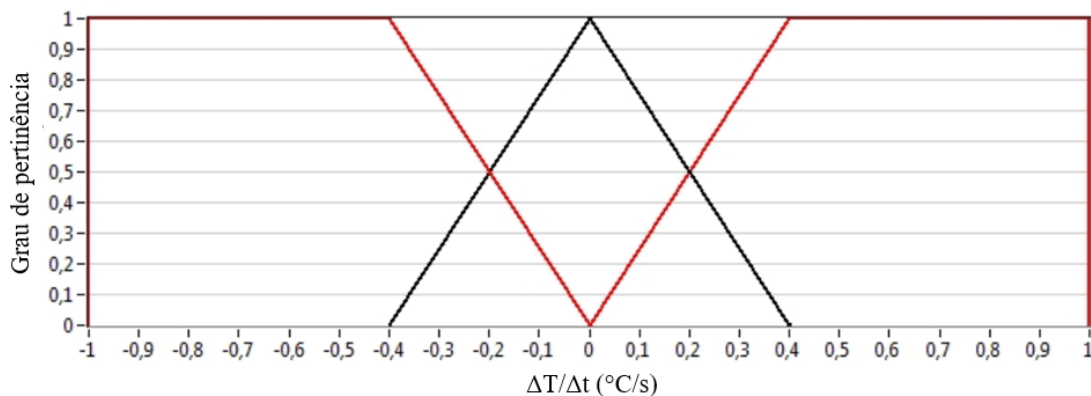
As funções de pertinência para o erro de temperatura estão representadas na Figura 7.6, a variação do erro na Figura 7.7 e as saídas na Figura 7.8. As definições linguísticas das funções de pertinência de entrada e saída assim como a matriz de inferência estão apresentadas na Tabela 7.2.

Figura 7.6 - Funções de pertinência para o erro da temperatura



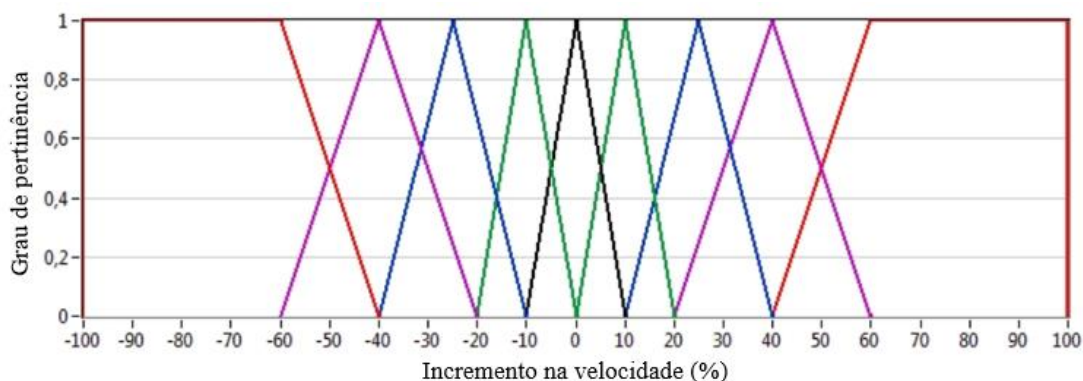
Fonte: Autor.

Figura 7.7 - Funções de pertinência para a variação do erro



Fonte: Autor.

Figura 7.8 - Funções de pertinência para a saída



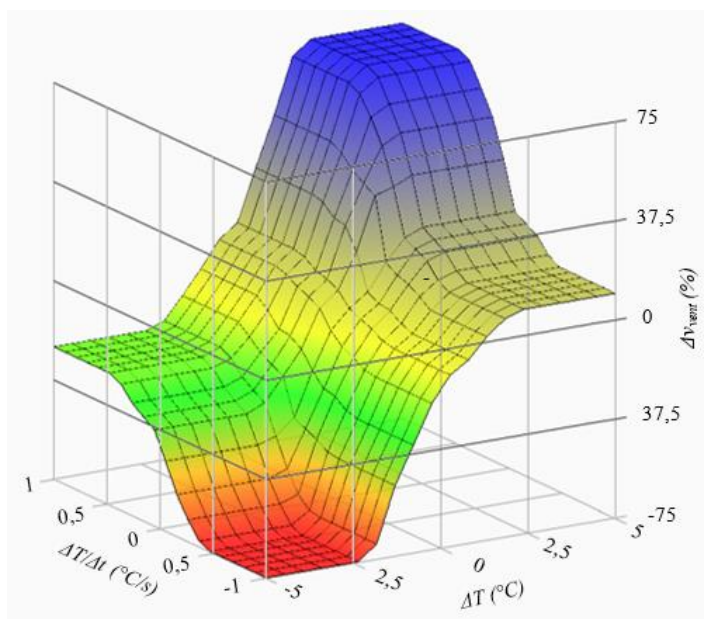
Fonte: Autor.

Tabela 7.2 - Regras de inferência e definições linguísticas das funções de pertinências

$\Delta T(^{\circ}\text{C})$ \ $\Delta T/\Delta t (^{\circ}\text{C}/\text{s})$	Diminuindo <b>D.</b>	Parado <b>P.</b>	Aumentando <b>A.</b>
Muito Baixo <b>M.B.</b>	Diminuir Bastante <b>D.B.</b>	Diminuir Muito <b>D.M.</b>	Diminuir <b>D.</b>
Baixo <b>B.</b>	Diminuir Muito <b>D.M.</b>	Diminuir <b>D.</b>	Diminuir Pouco <b>D.P.</b>
Pouco Baixo <b>P.B.</b>	Diminuir <b>D.</b>	Diminuir Pouco <b>D.P.</b>	Manter <b>M.</b>
Ponto <b>P.</b>	Diminuir Pouco <b>D.P.</b>	Manter <b>M.</b>	Aumentar Pouco <b>A.P.</b>
Pouco Alto <b>P.A.</b>	Diminuir Pouco <b>D.P.</b>	Manter <b>M.</b>	Aumentar Pouco <b>A.P.</b>
Alto <b>A.</b>	Manter <b>M.</b>	Aumentar Pouco <b>A.P.</b>	Aumentar Muito <b>A.M.</b>
Muito Alto <b>M.A.</b>	Aumentar Pouco <b>A.P.</b>	Aumentar <b>A.</b>	Aumentar Bastante <b>A.B.</b>

Fonte: Autor.

Com as funções de pertinência e regras de inferência, conforme o mapa da Tabela 7.2, gerou-se a área de saída, utilizando o produto lógico mínimo. O método de defuzificação utilizado foi o centro de área. A Figura 7.9 representa a superfície de controle da planta.

Figura 7.9 - Superfície de controle *fuzzy*

Fonte: Autor.

### 7.2.2 Execução da técnica da purga

O tempo entre as purgas foi dimensionado para que a concentração de nitrogênio no lado do ânodo não ultrapassasse a fração molar de 0,01, dessa forma, garantindo que não haja corrosão no eletrodo e redução da concentração do hidrogênio para a reação. Para o cálculo do tempo de purga foram utilizadas as equações da subseção 4.1.2 e as Tabela 7.1 e Tabela 7.3, as quais geraram o gráfico da Figura 7.10. As curvas representam o tempo necessário para o ânodo possuir uma fração molar específica em função da umidade da membrana, (0 - 100%). A reta tracejada representa o tempo em função das frações molares para a umidade de 95%.

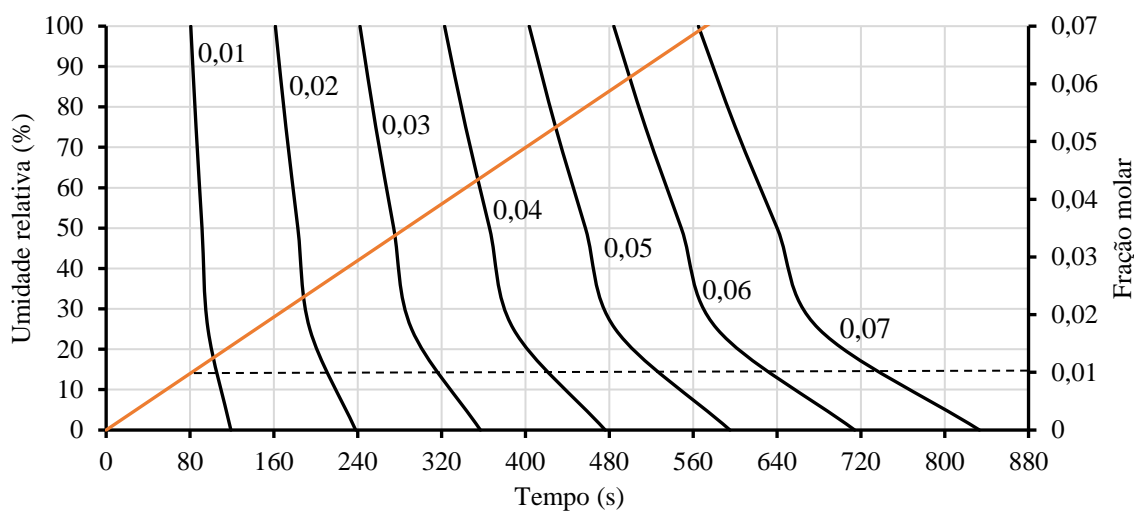
Tabela 7.3. Grandezas para o cálculo da fração molar do nitrogênio presente no ânodo

Grandezas	Valores	Grandezas	Valores
$v_{ch}^A$	$1,92 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$	$T_{FC}$	318,15 K
$P_{air}^C$	102000 Pa	$P^A$	145000 Pa

Fonte: Autor.

Considera-se que a membrana se mantém na faixa de 95% de umidade e a cada purga todo nitrogênio é retirado do ânodo, e um tempo que a fração molar atinge 0,01 seja 80 s.

Figura 7.10 - Tempo para o ânodo atingir a fração molar de N<sub>2</sub> estabelecida segundo a umidade da membrana

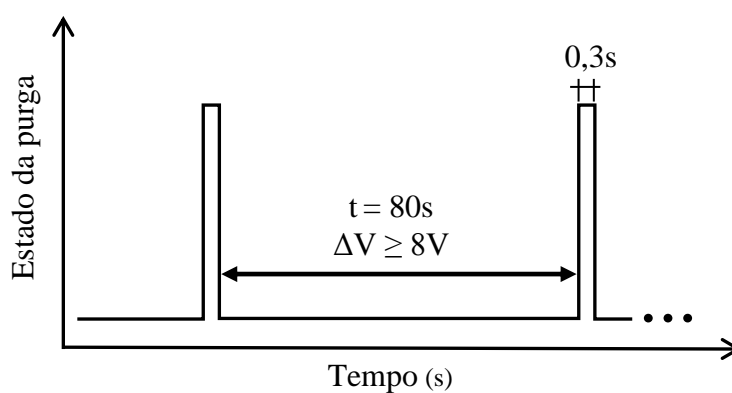


Fonte: Autor.

A purga é programada para ser acionada em intervalos fixos de 80 s, ou quando a queda de tensão for maior que 10 V em relação a curva fornecida pelo fabricante, garantindo dessa forma que excessos de água presentes no ânodo também sejam retirados, Figura 7.11.

Testes de Kim (2014) mostraram que o tempo de purga de 500 ms e 300 ms, praticamente se equivalem quando se tratando da queda de tensão. Portanto, para evitar perda de hidrogênio o controle foi realizado com o menor tempo, ou seja 300 ms.

Figura 7.11- Estratégia para a execução das purgas



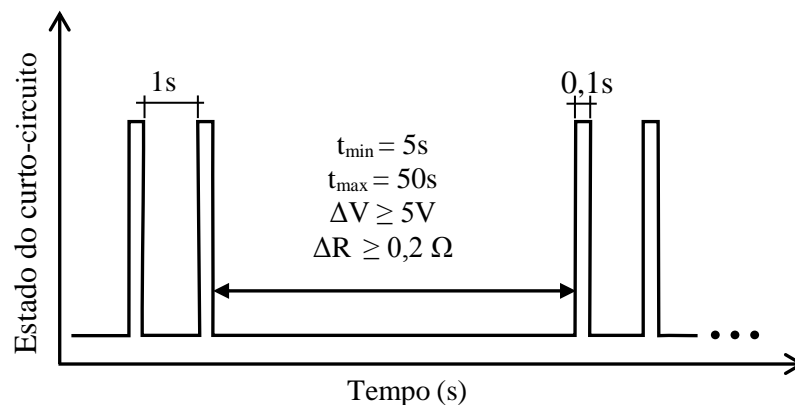
Fonte: Autor.

### 7.2.3 Execução da técnica de curto-circuito

Para a execução de curto-circuito na pilha de CaC, primeiramente é assumido que a curva de polarização da pilha, fornecida pelo fabricante, informa a tensão de saída da pilha (para uma determinada corrente) com níveis de hidratação da membrana próxima da ideal. Para fins de execução da técnica, deve-se considerar em primeiro momento, que a diferença entre a tensão da saída da pilha (medida) e a tensão da curva de polarização (fabricante) é predominantemente devido à queda ôhmica, consequência da perda de umidade da membrana. Assim sendo, a técnica de curto-circuito é executada sempre que esta diferença estiver fora da faixa estipulada, ou seja, a tensão de saída servirá de realimentação na execução do curto-circuito

A aplicação dessa técnica compreende em blocos de dois curtos-circuitos seguidos com duração de 100 ms, em intervalo de um segundo (1 s), conforme Figura 7.12. Estes blocos são acionados sempre que a diferença de tensão entre a curva de polarização fornecida pelo fabricante e a tensão de operação para determinada corrente ( $\Delta V$ ) seja maior ou igual a 5 V, Figura 7.13, ou quando a resistência ôhmica da membrana ( $\Delta R$ ) aumentar em  $0,2 \Omega$ . Porém, o tempo mínimo entre dois blocos de curto-circuito é limitado em 5 s. Observando a curva de polarização (fabricante), Figura 7.13, a resistência ôhmica é de aproximadamente  $0,2 \Omega$ . Então, se a pilha dobrar sua resistência elétrica, curtos-circuitos são executados com a finalidade de reestabelecer seu valor.

Figura 7.12 - Estratégia para a execução dos curtos-circuitos



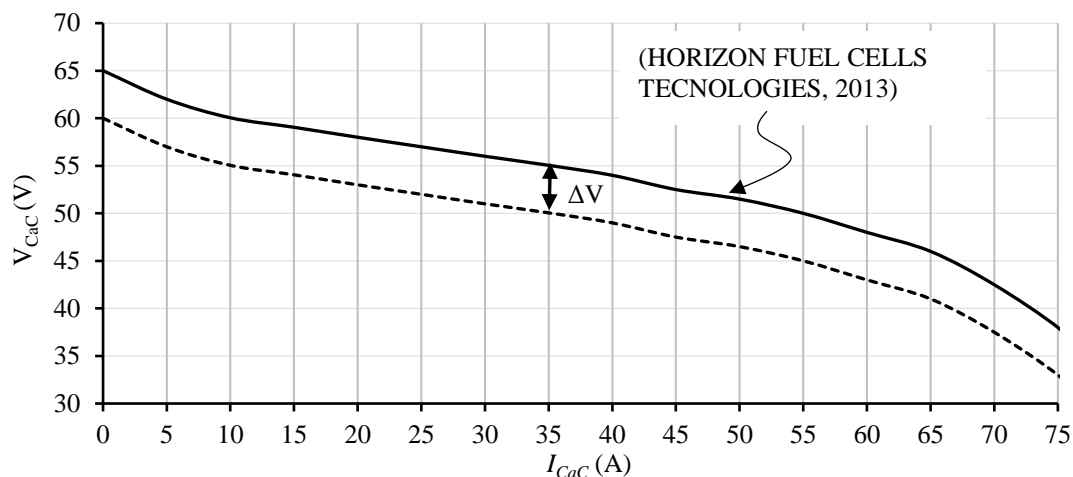
Fonte: Autor.

A Figura 7.14 representa o circuito equivalente usado para a decisão no acionamento do curto-circuito. A fonte de tensão representa a curva de tensão fornecida pelo fabricante e a

tensão na carga de saída a tensão real na saída da pilha, o qual é medido. Então, a queda de tensão interna representa a diferença entre a curva fornecida pelo fabricante e o valor atual da tensão, quando essa queda for maior que 5 V ou o acréscimo na resistência for maior que  $0,2 \Omega$  é realizado o curto-circuito na pilha, obedecendo o tempo mínimo entre cada curto-circuito.

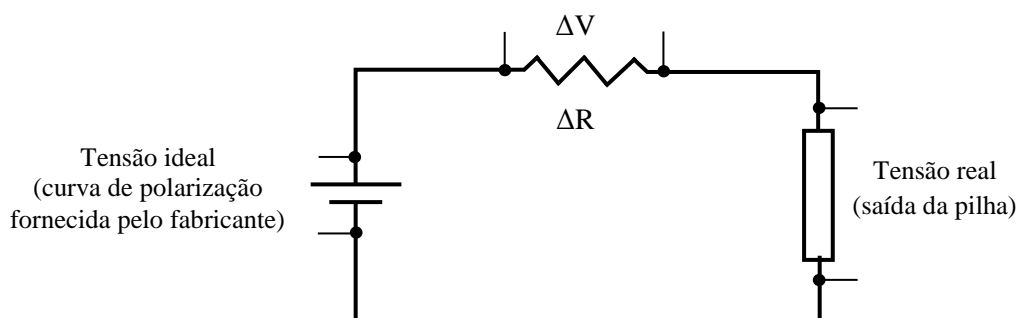
Como o monitoramento das células é feito observando-se tensão da pilha completa (72 células) é possível que o sistema de monitoramento não detecte a operação inadequada de uma única ou grupo pequeno de células. Deste modo, realiza-se um bloco de curto-circuito, se o mesmo não ocorrer depois de 50 s, afim de tentar reabilitá-la sem causar danos ao restante da pilha.

Figura 7.13 - Variação de tensão utilizada para a estratégia de execução de curto-circuito



Fonte: Autor.

Figura 7.14 - Circuito equivalente para a execução do curto-circuito

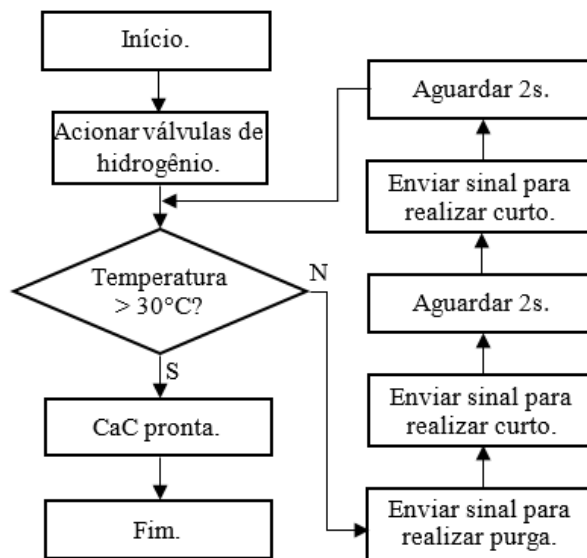


Fonte: Autor.

7.2.4 Fluxogramas da automação da pilha de CaC

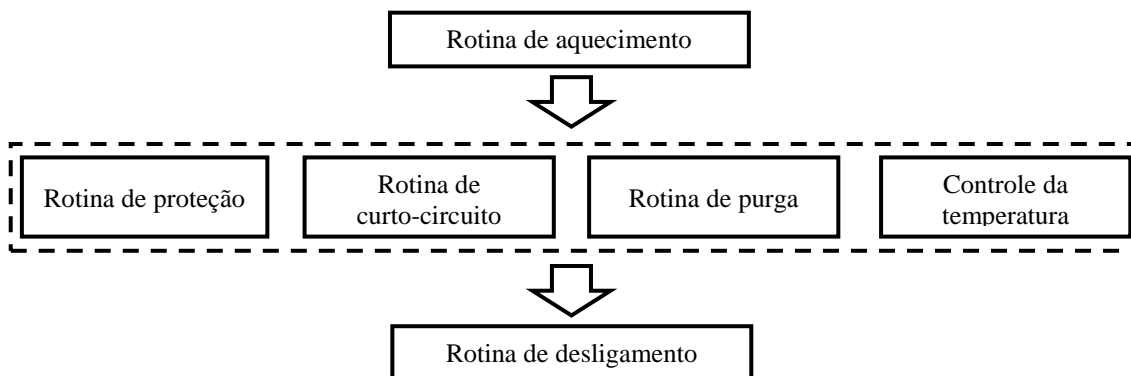
O sistema de monitoramento e controle é realizado na plataforma *LabView* através de uma placa de aquisição de dados. Primeiramente, é realizado o pré-aquecimento da pilha até atingir a temperatura de 30 °C, conforme o fluxograma da Figura 7.15. A rotina realiza curto-circuitos e purgas periódicas até atingir a temperatura estabelecida. Após a realização do aquecimento o programa realiza tarefas concomitantes, conforme Figura 7.16.

Figura 7.15 - Fluxograma para o pré-aquecimento da CaC



Fonte: Autor.

Figura 7.16 - Tarefas do programa principal no controle e monitoramento da pilha de CaC



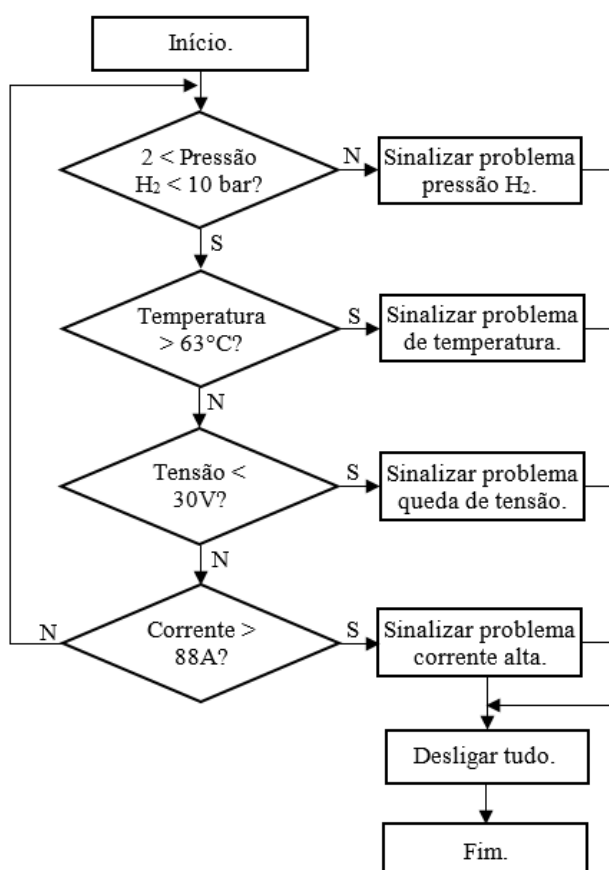
Fonte: Autor.



Entre as várias rotinas processadas, uma delas é responsável pela proteção da CaC. Nesta rotina, a CaC é desligada sempre que é detectado alguma anomalia na operação da pilha ou um funcionamento fora das especificações da Horizon Fuel Cell Technologies (2012). Conforme a rotina do fluxograma da Figura 7.17, o sistema atua prevenindo a pilha de operar com a pressão abaixo ou acima das especificações, ocasionando ineficiência na entrega da potência ou rompimento da membrana, respectivamente. Atua também, para que a temperatura não exceda o limite devido a algum falha no sistema de arrefecimento, o poderia danificar.

As rotinas de purga e curto-circuito são realizadas conforme os fluxogramas da Figura 7.18, e são realizadas durante toda a operação da pilha. O programa principal envia o sinal de curto-circuito para o microcontrolador que realiza o fechamento e abertura das válvulas para realizar a purga ou o acionamento do IGBT que realiza o curto-circuito da pilha.

Figura 7.17 - Fluxograma da rotina de proteção da pilha

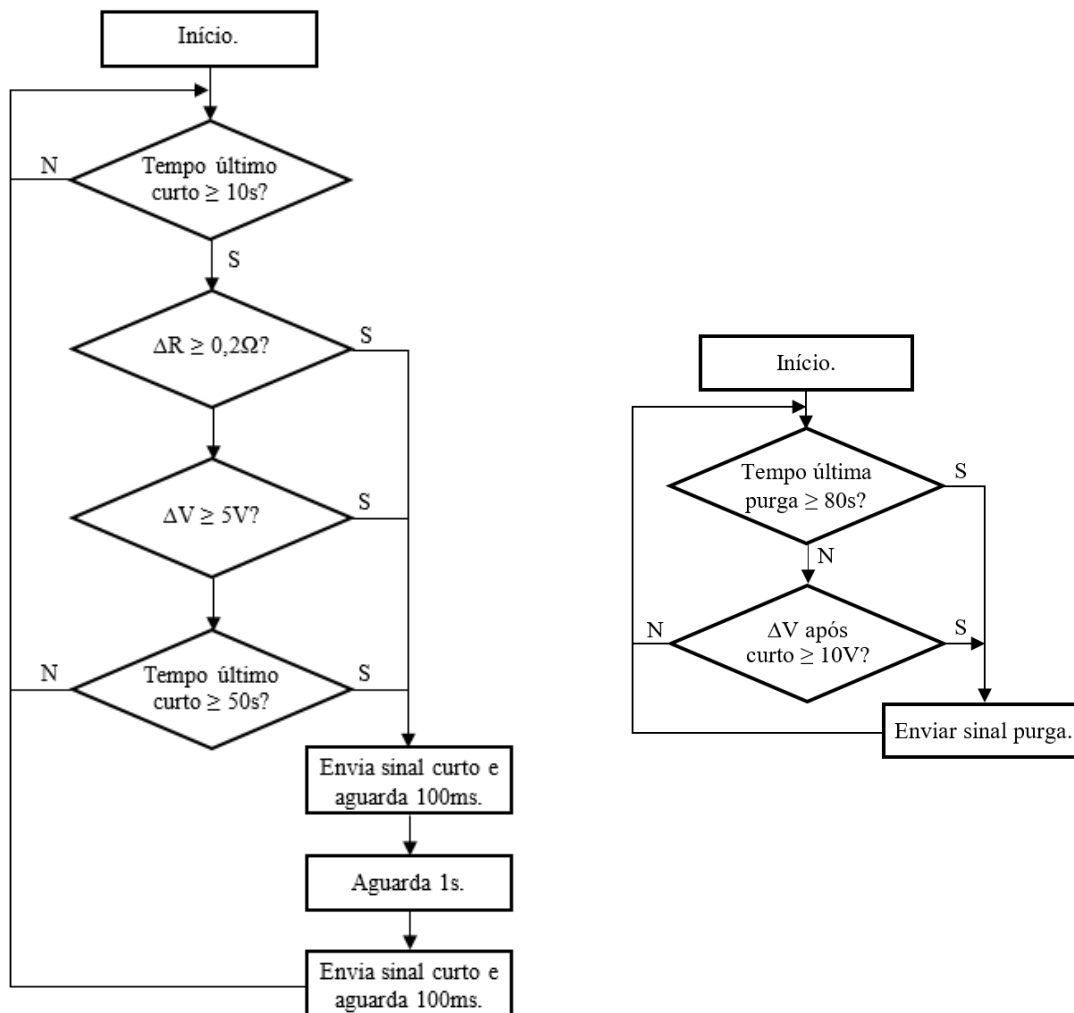


Fonte: Autor.

O controle da temperatura da pilha foi implementado no “*fuzzy system designer*” do *LabView* que pode ser resumido no diagrama da Figura 7.19, o qual atua diretamente na velocidade dos ventiladores durante toda a operação da pilha.

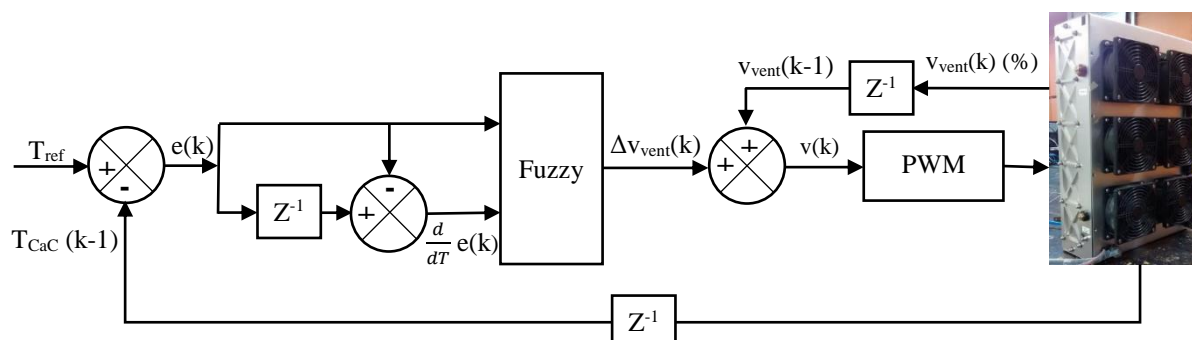
Se for detectado algum problema na pilha ou deseja-se parar a operação, o programa entra na rotina de desligamento, conforme Figura 7.20, para desconectar a carga da CaC e fechar o fornecimento de hidrogênio. Isto acontece toda vez que a temperatura da pilha for superior a 35 °C, quando então a ventilação é acionada a potência máxima até atingir a temperatura inferior a programada, garantindo uma temperatura segura de desligamento.

Figura 7.18 - Fluxograma para a realização do curto-circuito e purga



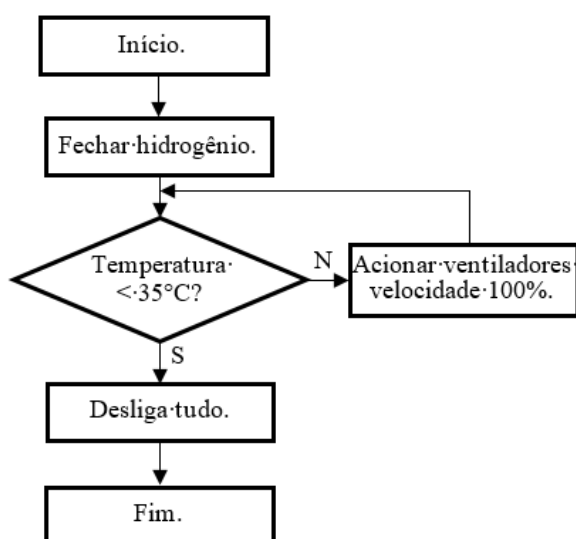
Fonte: Autor.

Figura 7.19 - Diagrama de blocos do controle da temperatura



Fonte: Autor.

Figura 7.20 - Fluxograma de desligamento da pilha de CaC

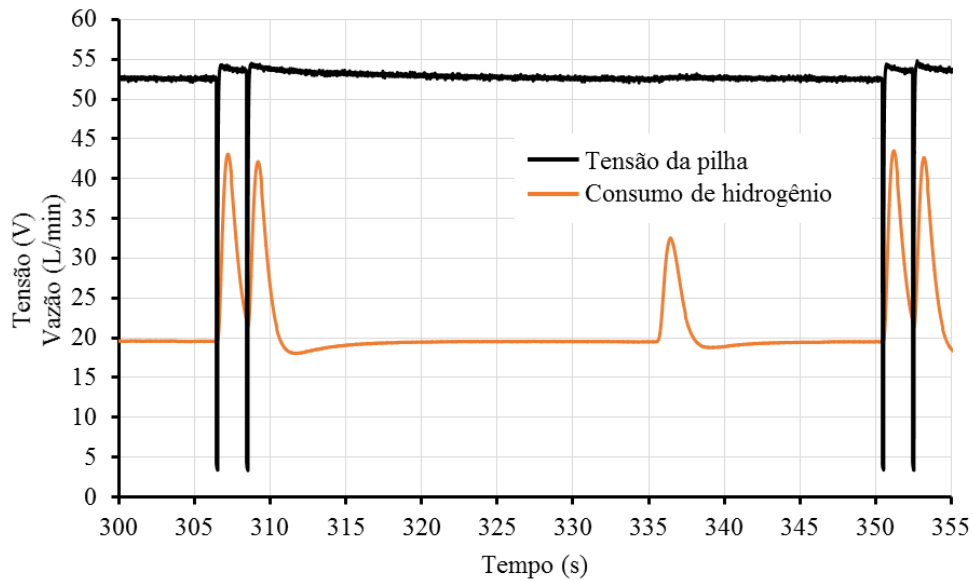


Fonte: Autor

### 7.2.5 Resultados da automação

A pilha CaC foi submetida a diversos testes para verificar a reação frente a automação e controle. A aplicação das técnicas de curto-circuito e purga mostraram-se eficazes no reestabelecimento da tensão devido à perda de umidade na membrana e a contaminação do ânodo por água e nitrogênio, respectivamente. O gráfico da Figura 7.21 mostra a tensão e o consumo de hidrogênio quando essas técnicas são aplicadas na pilha operando com 1100 W de potência.

Figura 7.21 - Técnica de curto-circuito e purga aplicadas na CaC operando a 1100 W

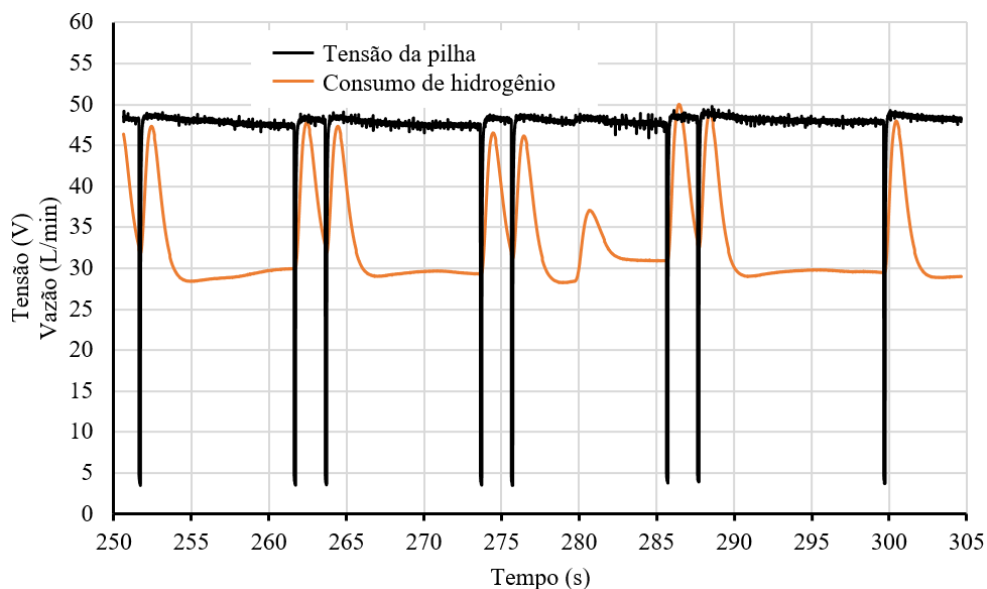


Fonte: Autor.

Após a aplicação do curto-circuito, houve um aumento na tensão em torno de 4,5%. Percebe-se, também neste gráfico, que o consumo de hidrogênio é maior durante a aplicação do curto-circuito que a execução da purga.

Quando foram aplicadas as técnicas para uma pilha operando com 2100 W, Figura 7.22, houve, também, um aumento na tensão. Este reestabelecimento foi menor, que obtido em potência menor.

Figura 7.22 - Técnicas de curto-circuito e purga aplicadas na CaC operando a 2100 W

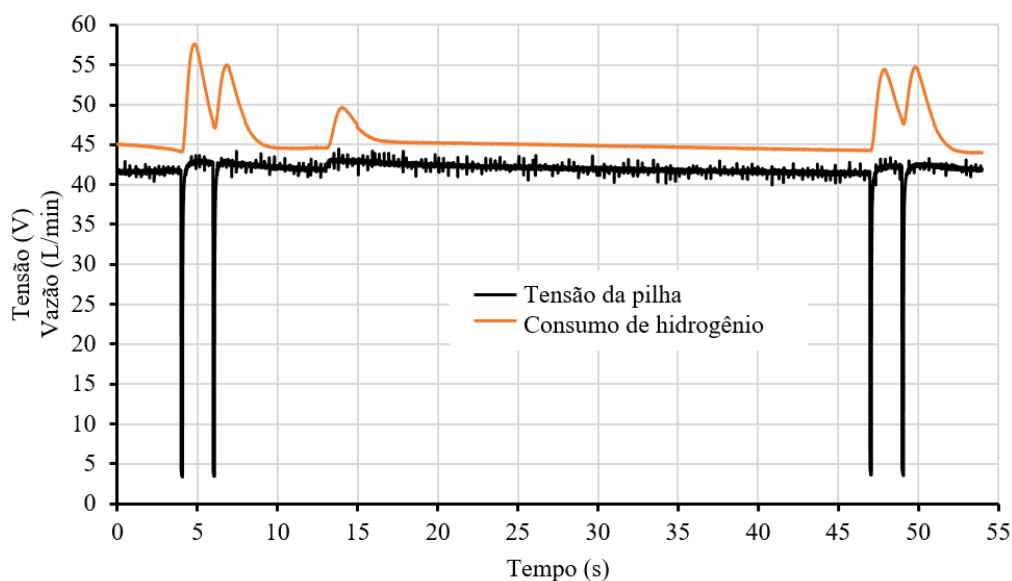


Fonte: Autor.

No gráfico da Figura 7.23, o efeito da purga é mais nítido na eliminação dos contaminantes, onde houve um aumento em torno de 2,3% na tensão. Se a purga fosse executada em um período maior a tensão sofreria maior atenuação devido ao aumento dos contaminantes.

O gráfico da Figura 7.24 apresenta a operação da pilha para diferentes potências. Além da potência são apresentadas as grandezas medidas (tensão e resistência) para disparar as rotinas para aplicação das técnicas de curto-circuito e purga. Verifica-se que até o tempo de 450 s, o curto-circuito atuou em um tempo máximo de 50 s, pois não houve nenhuma anomalia na tensão. Após os 450 s, a diferença de tensão da saída em relação a curva fornecida pelo fabricante atingiu a faixa de 5 V. Neste momento, os curtos-circuitos foram acionados, mesmo o acréscimo de resistência permanecendo dentro do limite.

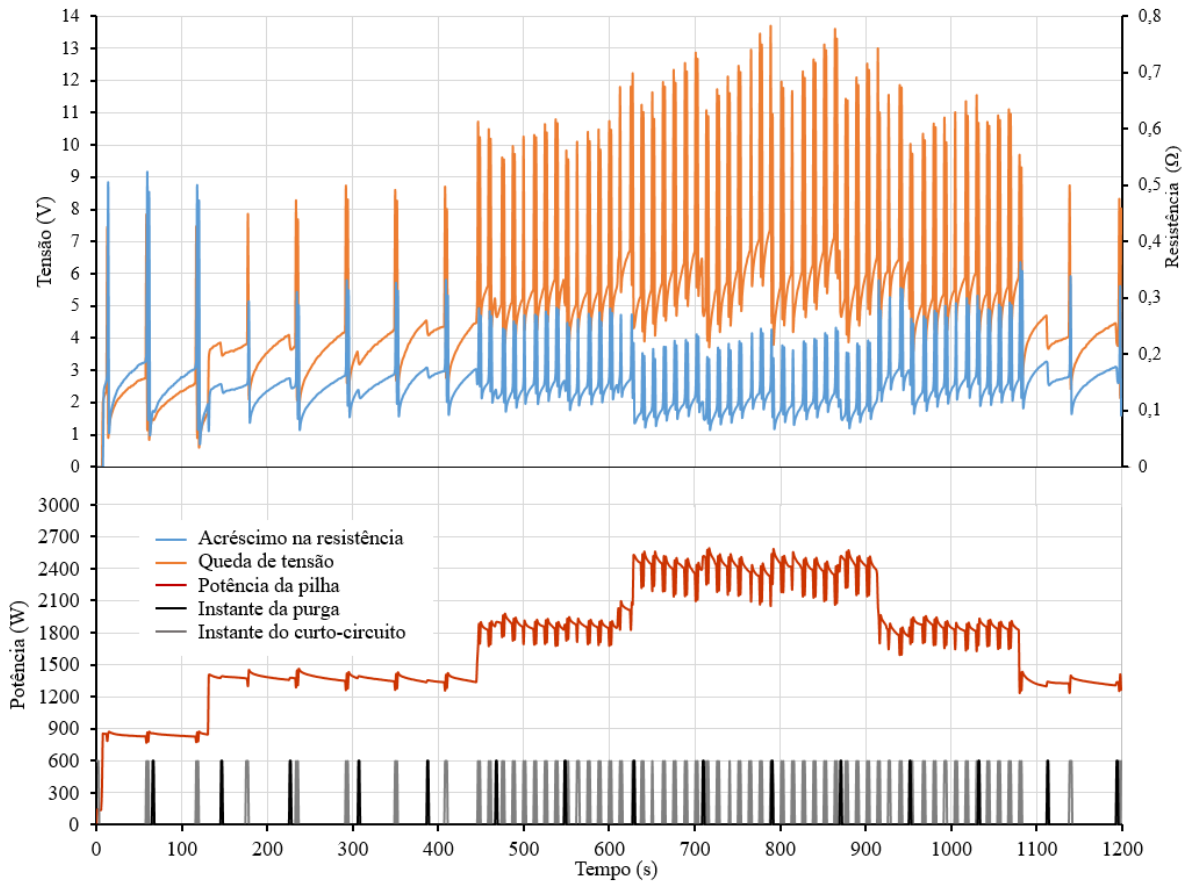
Figura 7.23 - Técnicas de curto-circuito e purga aplicadas na CaC operando a 2650 W



Fonte: Autor.

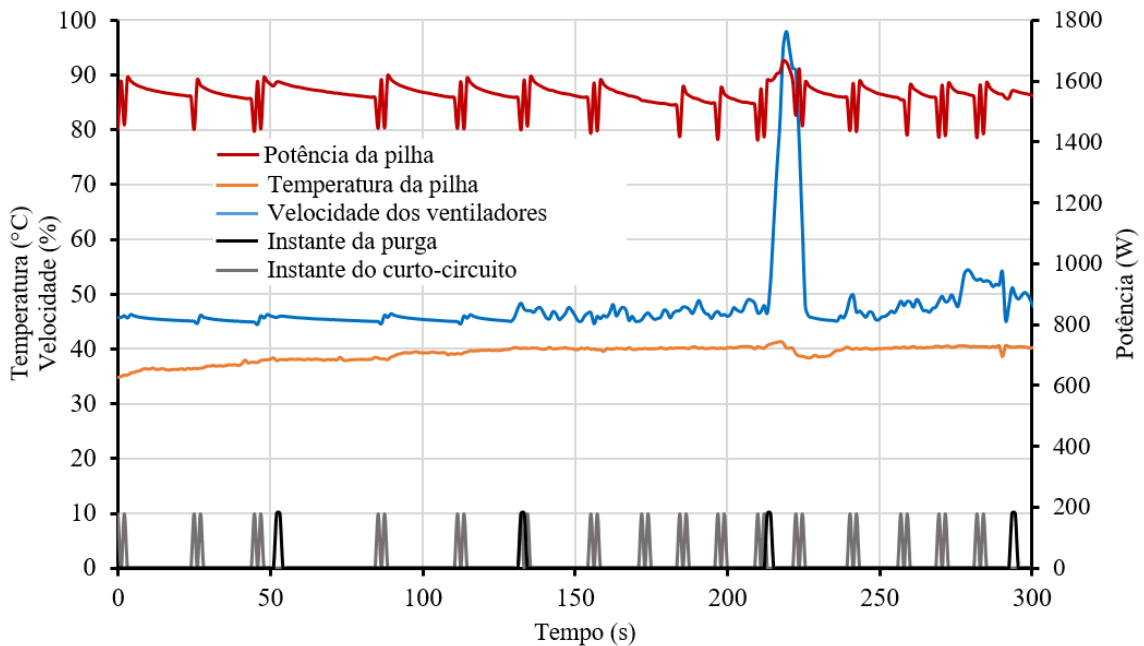
O gráfico da Figura 7.26 apresenta as diferentes velocidades mínimas dos ventiladores de arrefecimento. Nesta figura, é possível visualizar que para a potência testada, a estequiometria é sempre atendida e que para temperaturas acima de 40 °C, a velocidade é determinada pelo controle *fuzzy*.

Figura 7.24 - Variáveis observadas ( $\Delta V$  e  $\Delta R$ ) para a estratégia de curto-circuito da CaC operando em diferentes potências



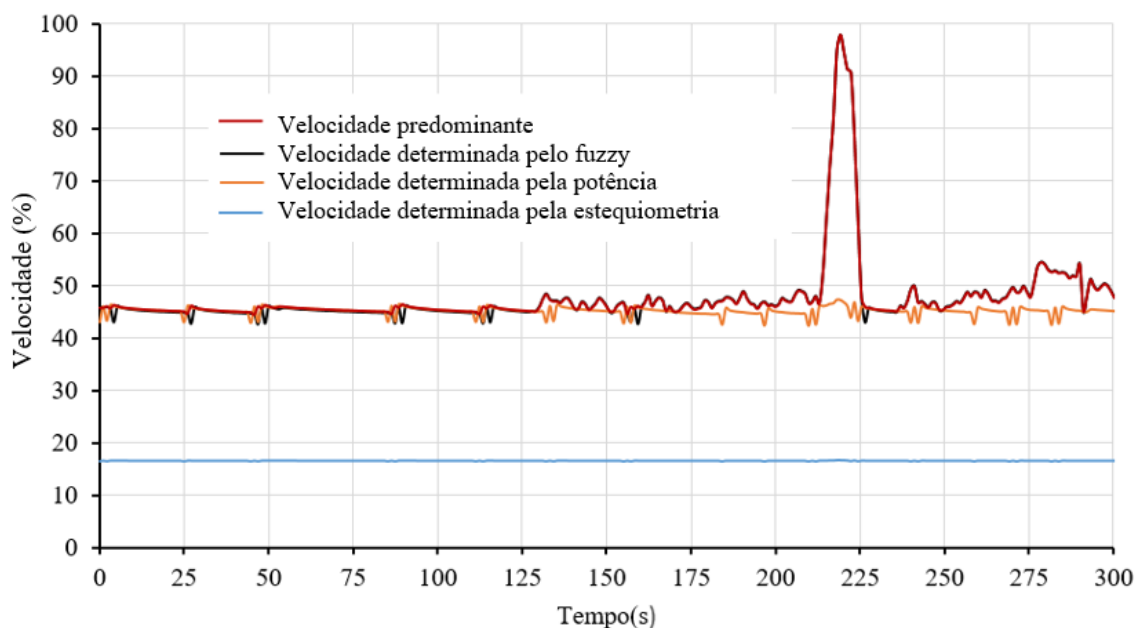
Fonte: Autor.

Figura 7.25 - Atuação do controle da temperatura da pilha



Fonte: Autor.

Figura 7.26 - Velocidades mínimas dos ventiladores



Fonte: Autor.

### 7.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foi apresentado a automação da pilha de células a combustível utilizada no armazenador de energia. Primeiramente, foi realizado uma revisão da literatura do controle da temperatura, da técnica de curto-circuito para o reestabelecimento da tensão, devido à queda na umidade da membrana, e da técnica da purga, para eliminação de contaminantes no lado do ânodo. Com esta revisão estabeleceu-se critérios para determinar o momento do curto-circuito e da purga. Foi desenvolvido um controle *fuzzy* para controlar a velocidade dos ventiladores para o arrefecimento da pilha. Na posse dessas definições, apresentou-se os fluxogramas do algoritmo de controle da planta bem como para o pré-aquecimento e desligamento seguro da pilha. Finalmente, foi apresentado o comportamento de algumas variáveis controladas durante a operação da pilha.





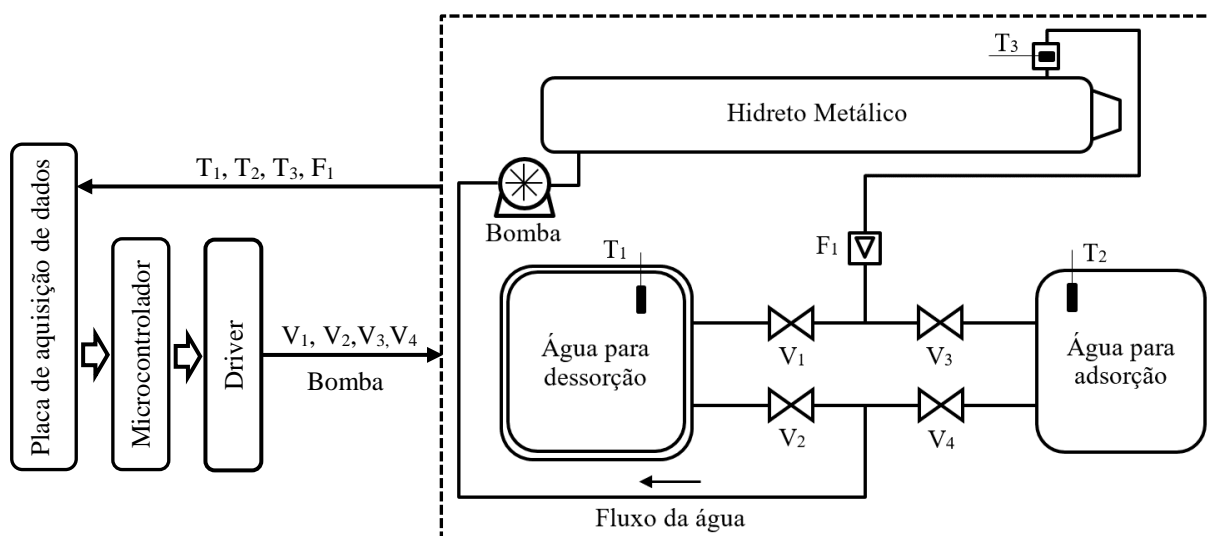
## 8 AUTOMAÇÃO E CONTROLE DO CILINDRO DE HIDRETO METÁLICO

A dessorção e a adsorção do hidrogênio da liga metálica são processos que necessitam trocar calor com o meio, sob a penalidade de diminuir a velocidade dos processos. Para esta troca térmica, foi utilizado a circulação de água pelo interior do cilindro, impulsionada por uma bomba com controle de velocidade.

### 8.1 AUTOMAÇÃO DO CILINDRO DE HIDRETO METÁLICO

A seleção da fonte de água, quente ou fria, que circula pelo interior do cilindro, é realizado através de válvulas solenoides. A bomba utilizada é do tipo membrana e possui controle de velocidade. A abertura das válvulas ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  e  $V_4$ ), conforme a Figura 8.1, é realizada pelo microcontrolador o qual recebe um sinal (dessorção ou adsorção) do programa principal e seleciona as válvulas envolvidas no processo (GONZATTI et al., 2014b). Para o processo de dessorção são acionadas as válvulas  $V_1$  e  $V_2$ , enquanto que no processo de adsorção são acionadas as válvulas  $V_3$  e  $V_4$ . Além, disso, são monitoradas o fluxo de água ( $F_1$ ), as temperaturas dos reservatórios de água quente ( $T_1$ ) e fria ( $T_2$ ), e a temperatura da água de saída do cilindro ( $T_3$ ). Essas temperaturas adquiridas são utilizadas no controle da velocidade da bomba no processo de troca térmica.

Figura 8.1- Esquema do trocador de calor do cilindro de hidretos metálicos e o seu sensoriamento



A água utilizada na troca de calor é proveniente de dois depósitos, Figura 8.2. A água fria utilizada no processo de adsorção provém de um depósito de 300 litros localizado na parte externa ao laboratório e abaixo do solo, mantendo-se a temperatura em torno de 20 °C. A água quente utilizada no processo de dessorção é aquecida por um resistor, para testes, em um depósito próximo ao cilindro. Porém, esta água pode ser aquecida pelo sol ou através do calor de reaproveitamento de algum processo industrial.

Figura 8.2 - Cilindro de hidreto metálico e trocador de calor



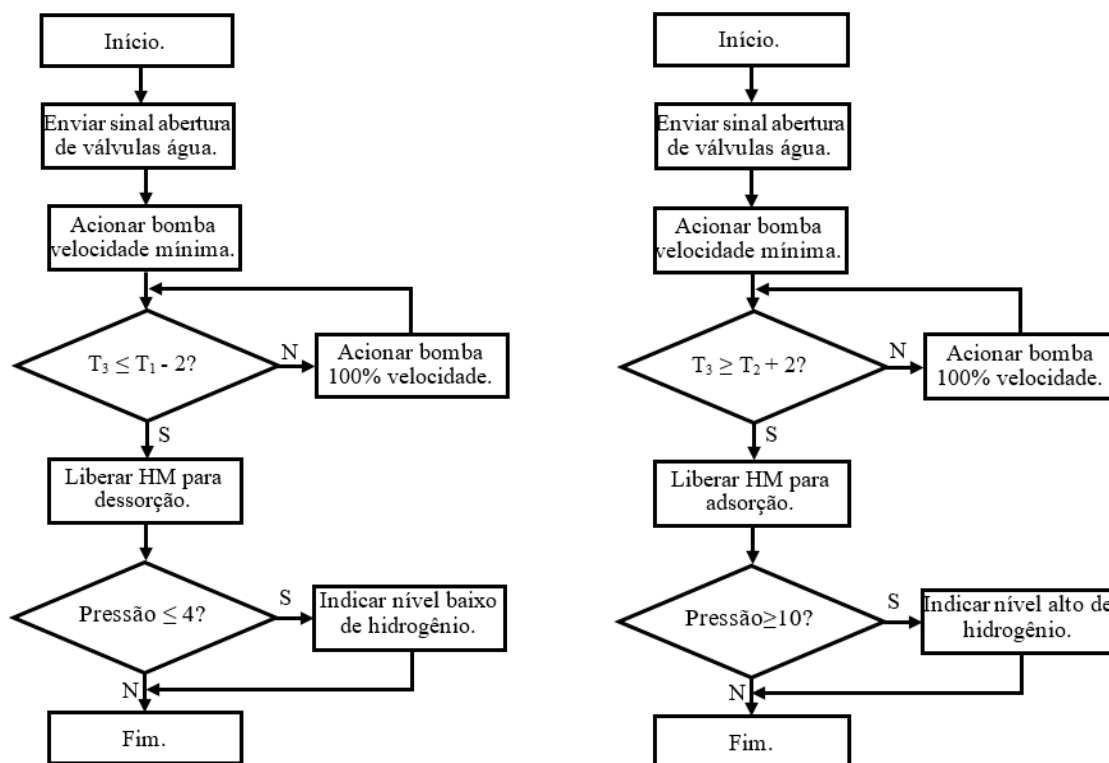
Fonte: Autor.

Para a partida do cilindro de hidreto metálico é acionada a bomba de água até que a temperatura de saída do hidreto ( $T_3$ ) atinja a temperatura 2 °C abaixo do depósito de água quente ( $T_2$ ), ou 2 °C acima do depósito de água fria ( $T_1$ ), para o processo de dessorção e adsorção respectivamente, conforme fluxograma da Figura 8.3. Dessa forma é garantido que a liga metálica parte do máximo da adsorção ou dessorção que os depósitos podem fornecer.

O controle da temperatura do hidreto metálico é realizado controlando o fluxo de água pelo interior do cilindro, isto é realizado controlando a velocidade da bomba. A temperatura de referência é temperatura da água de entrada e a realimentação é a temperatura da água na saída do cilindro, Figura 8.4. O controlador proporcional ( $P = 50$ ), garante um erro máximo de 2 °C, entre as duas temperaturas. Entre os diferentes estratégias de controle (GONZATTI et al., 2016b), a utilizada na planta, garante que a liga metálica esteja sempre próxima da máxima

temperatura, e assim pode reagir mais rápido a um pico de consumo de hidrogênio, requerido pela CaC, ou a adsorção do hidrogênio fornecida pelo eletrolisador.

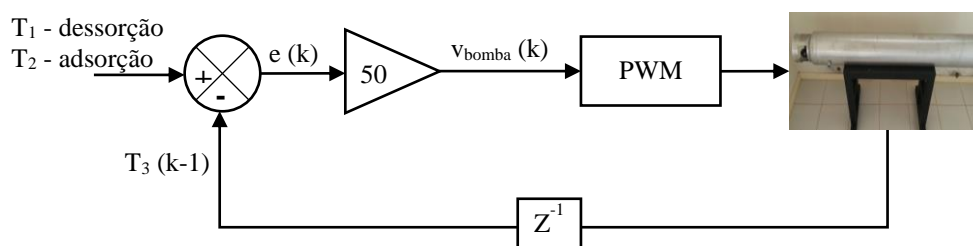
Figura 8.3 - Fluxograma partida do cilindro de hidreto metálico



Fonte: Autor.

Para obter a temperatura da água na saída do cilindro é necessário que a bomba esteja sempre operando, assim garantindo que a temperatura medida seja uma boa aproximação da temperatura da liga metálica.

Figura 8.4 - Malha de controle da temperatura do cilindro de hidreto metálico

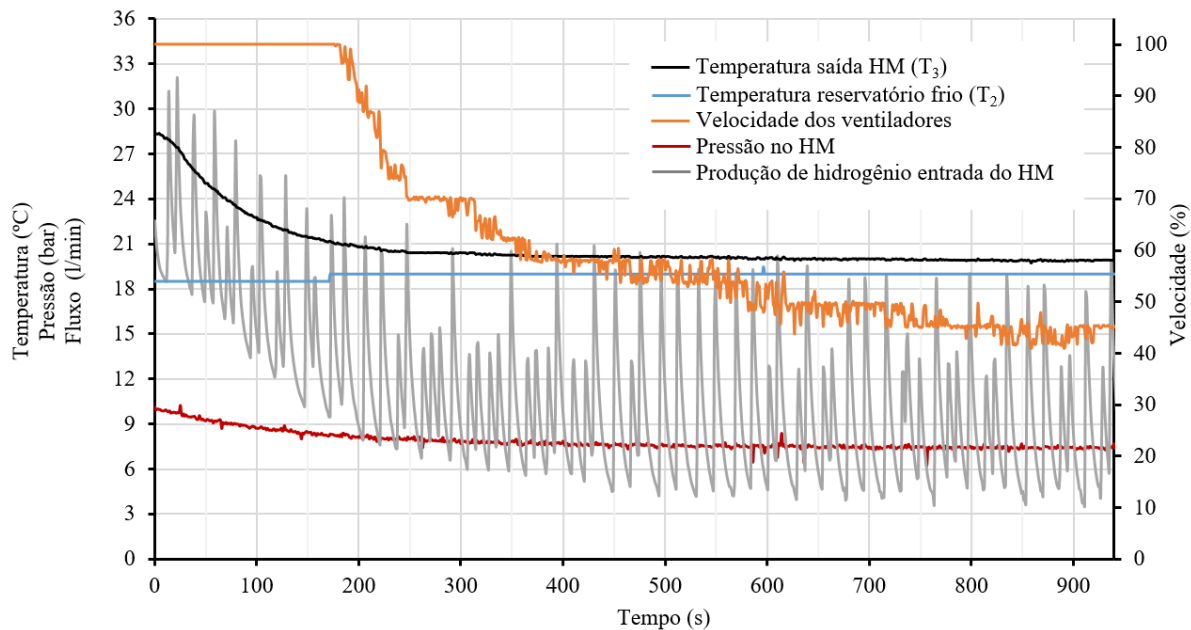


Fonte: Autor.

O gráfico da Figura 8.5 apresenta um teste da automação do cilindro de hidreto metálico. Para fins de testes foi acionado o controle depois que o hidreto já havia adsorvido hidrogênio e sua temperatura encontrava-se em torno de 30 °C. Quando o controle foi acionado, a diferença entre as temperaturas ( $T_3$  e  $T_4$ ) era alto, então a bomba manteve a velocidade máxima e a temperatura na saída do cilindro foi diminuindo. Perto de 200 s, a diferença foi menor que 2 °C e então a velocidade da bomba começou a cair. Percebe-se, também, que o arrefecimento da liga metálica, resultou no aumento adsorção e, conseqüentemente, a pressão do hidrogênio caiu.

O fluxo de hidrogênio na entrada do hidreto apresenta-se pulsante, isto é, devido a característica da liberação do hidrogênio pelo eletrolisador, que produz e armazena em um receptáculo sua produção, e a libera quando atingir a pressão programada.

Figura 8.5 - Resultado da automação do cilindro com hidreto metálico na adsorção de hidrogênio



Fonte: Autor.

## 8.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo apresentou os detalhes da automação do cilindro de hidretos metálicos. A automação foi realizada adicionando válvulas solenoides ao cilindro para direcionar a água, quente (dessorção) ou fria (adsorção), para realizar a troca térmica. O fluxo de água através do cilindro foi obtido através de uma bomba com controle de velocidade. A velocidade depende da diferença de temperatura entre da água na entrada e da saída do hidreto, permitindo-se uma diferença máxima de temperatura de 2 °C.

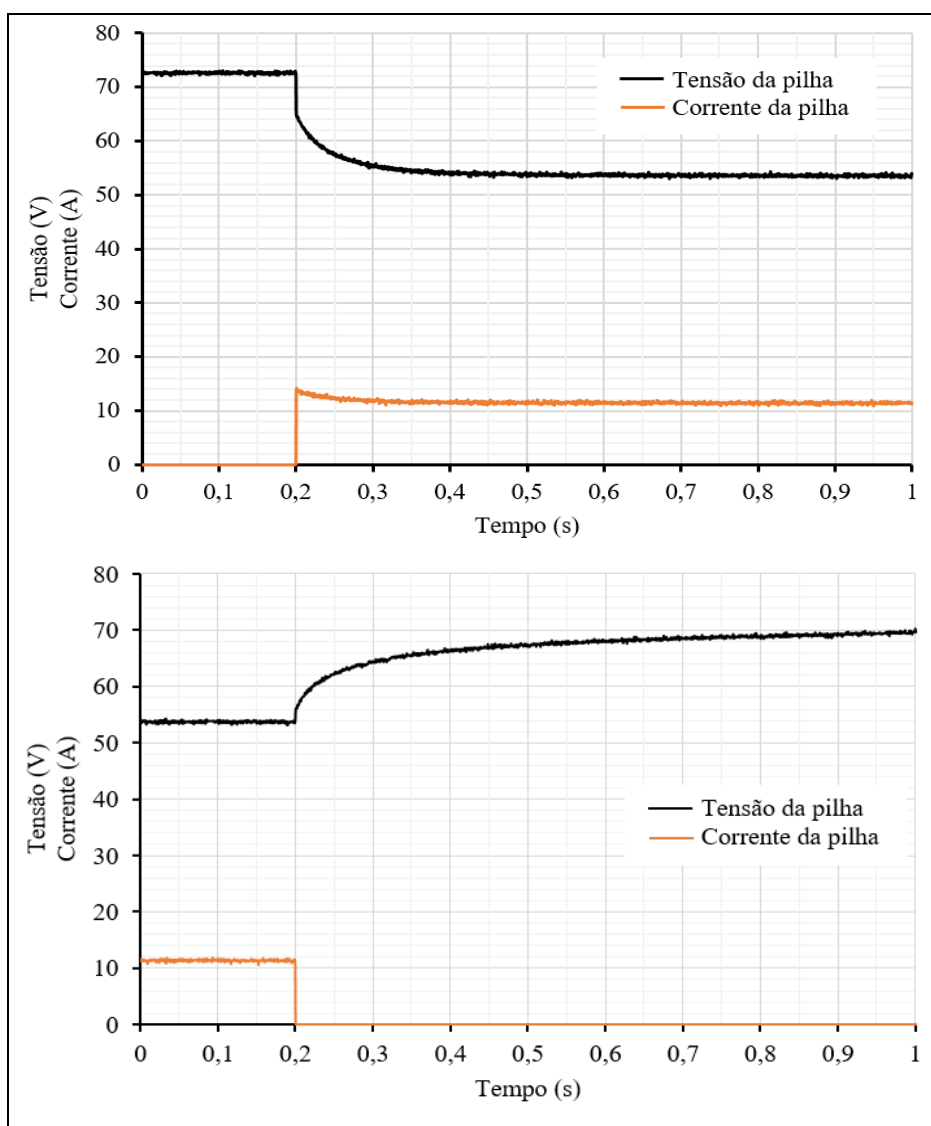
## 9 TESTES E SIMULAÇÕES DA PLANTA

A planta armazenadora de energia utilizando hidrogênio possui uma série de características de operação que engloba a geração de hidrogênio, o armazenamento de hidrogênio e sua conversão em energia elétrica.

### 9.1 RESPOSTA DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

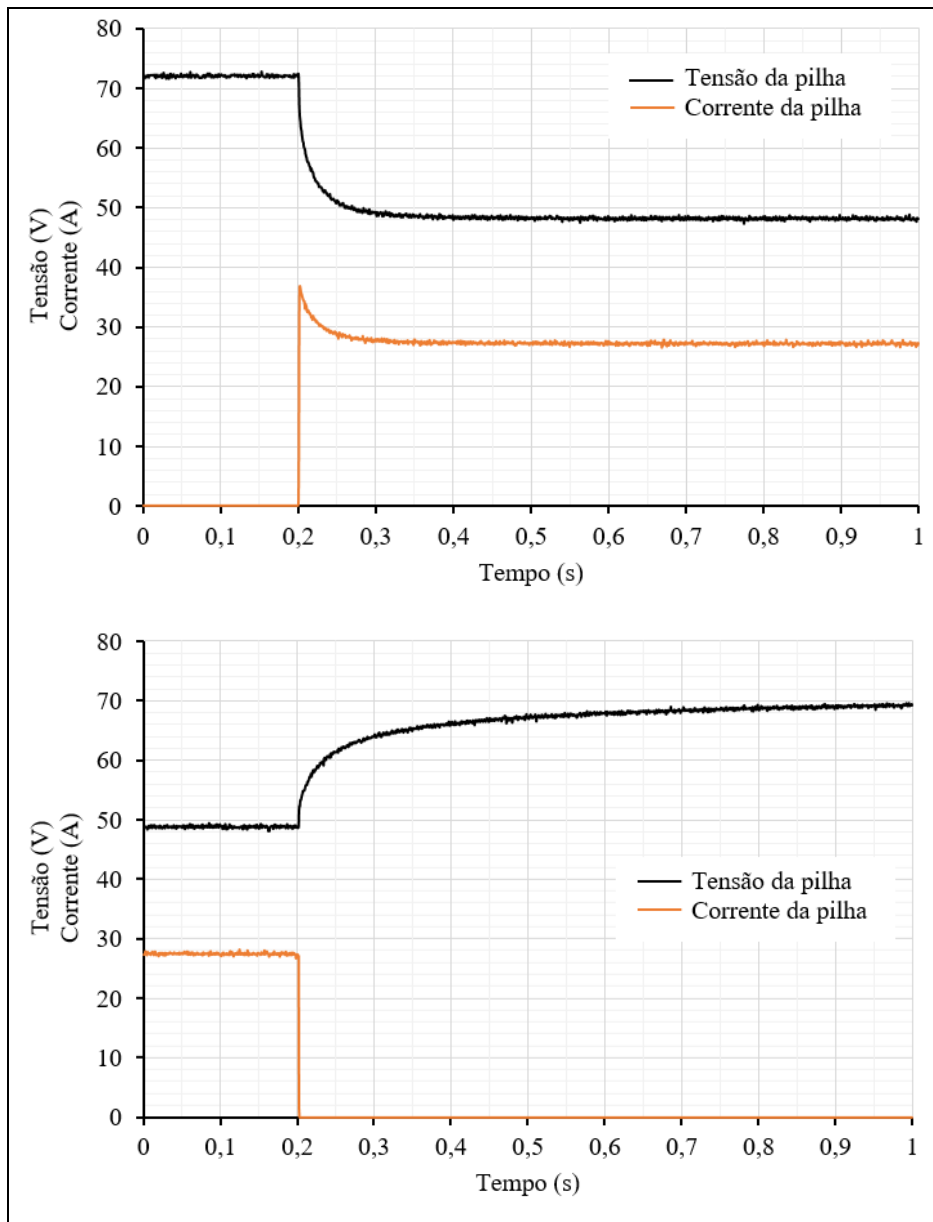
A pilha utilizada na planta armazenadora de energia foi submetida a diferentes degraus de carga para avaliar o tempo de resposta. As respostas de tensão e de corrente estão apresentadas nos gráficos das Figura 9.1, 9.3, 9.4, 9.5, 9.6.

Figura 9.1 - Degrau de carga na pilha de CaC de 0 - 614 W e 614 - 0 W



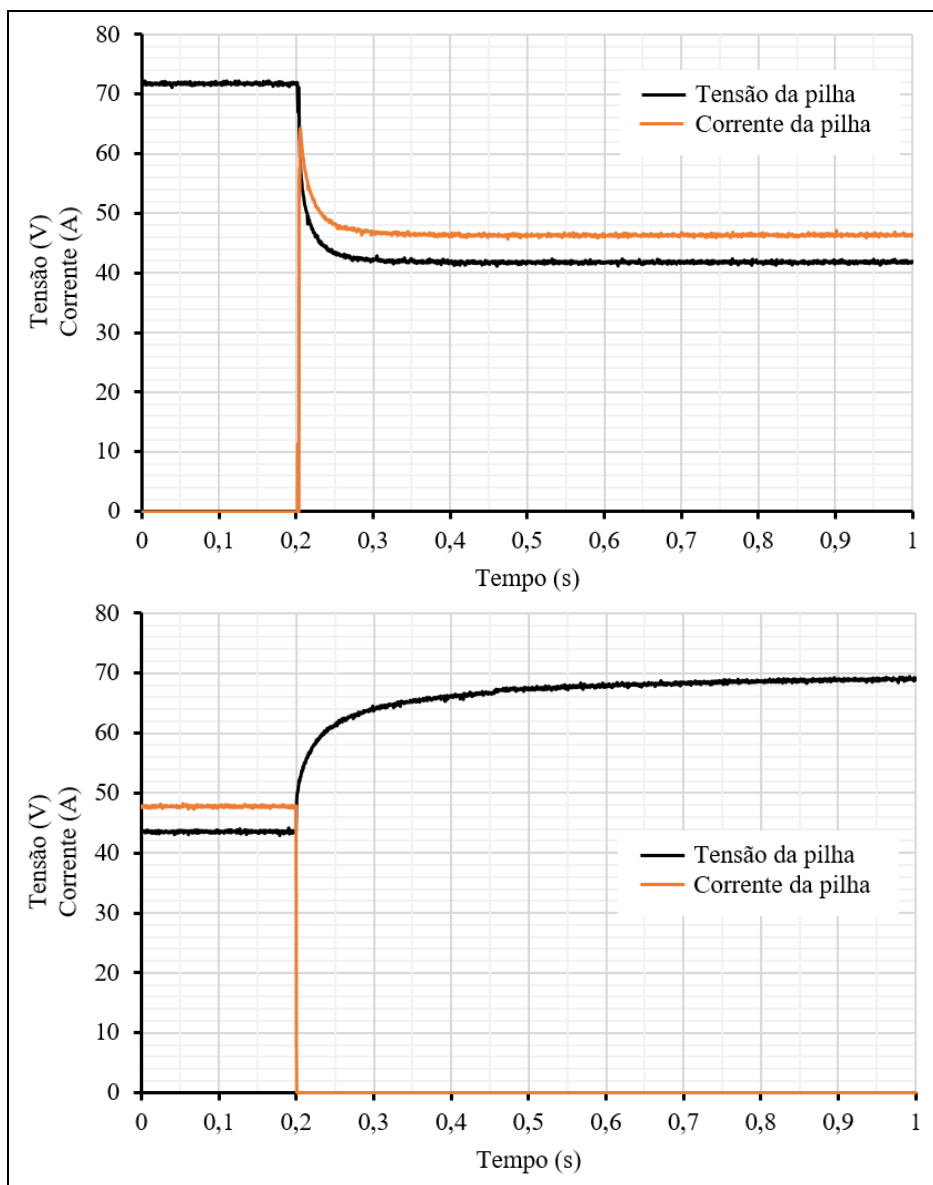
Fonte: Autor.

Figura 9.2 - Degrau de carga na pilha de CaC de 0 - 1310 W e 1310 - 0 W



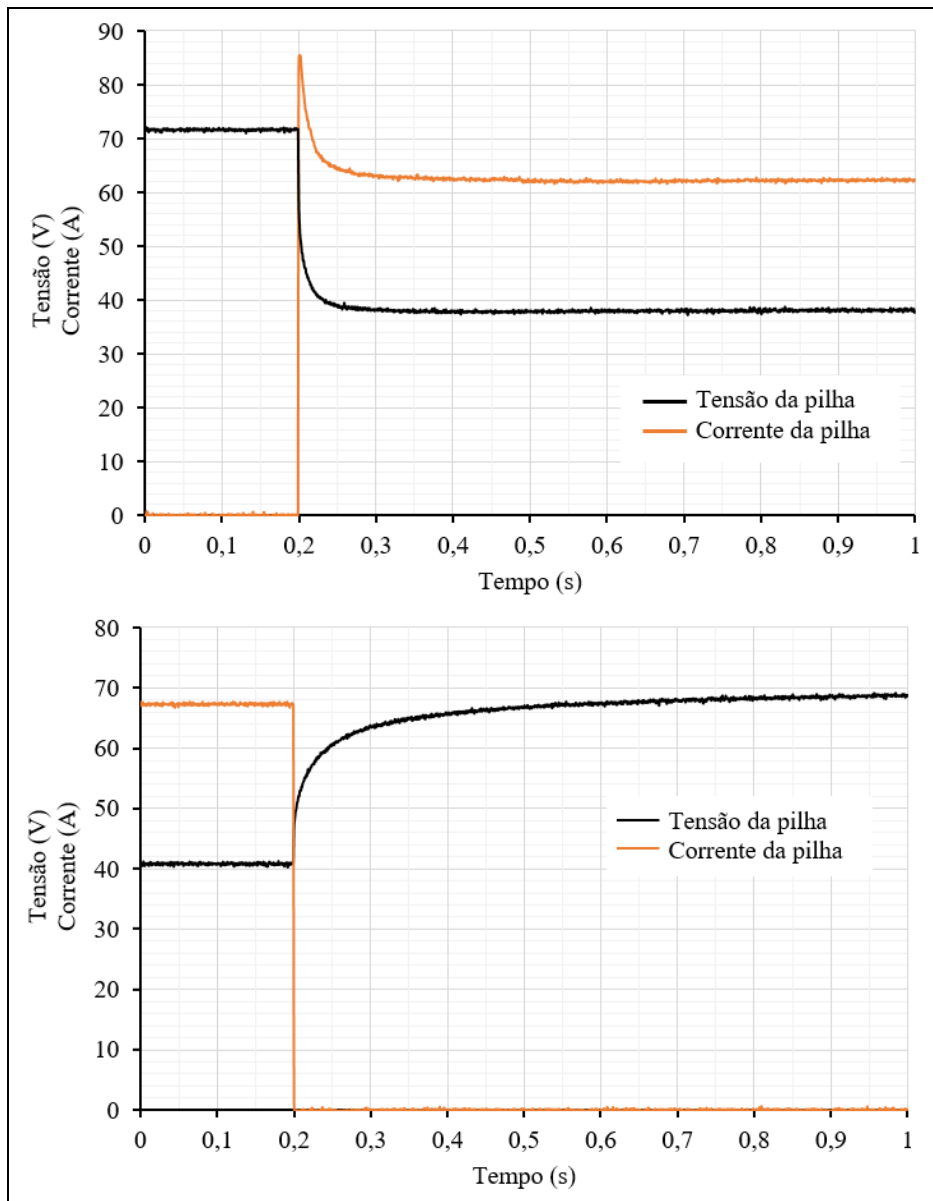
Fonte: Autor.

Figura 9.3 - Degrau de carga na pilha de CaC de 0 - 2086 W e 2086 - 0 W



Fonte: Autor.

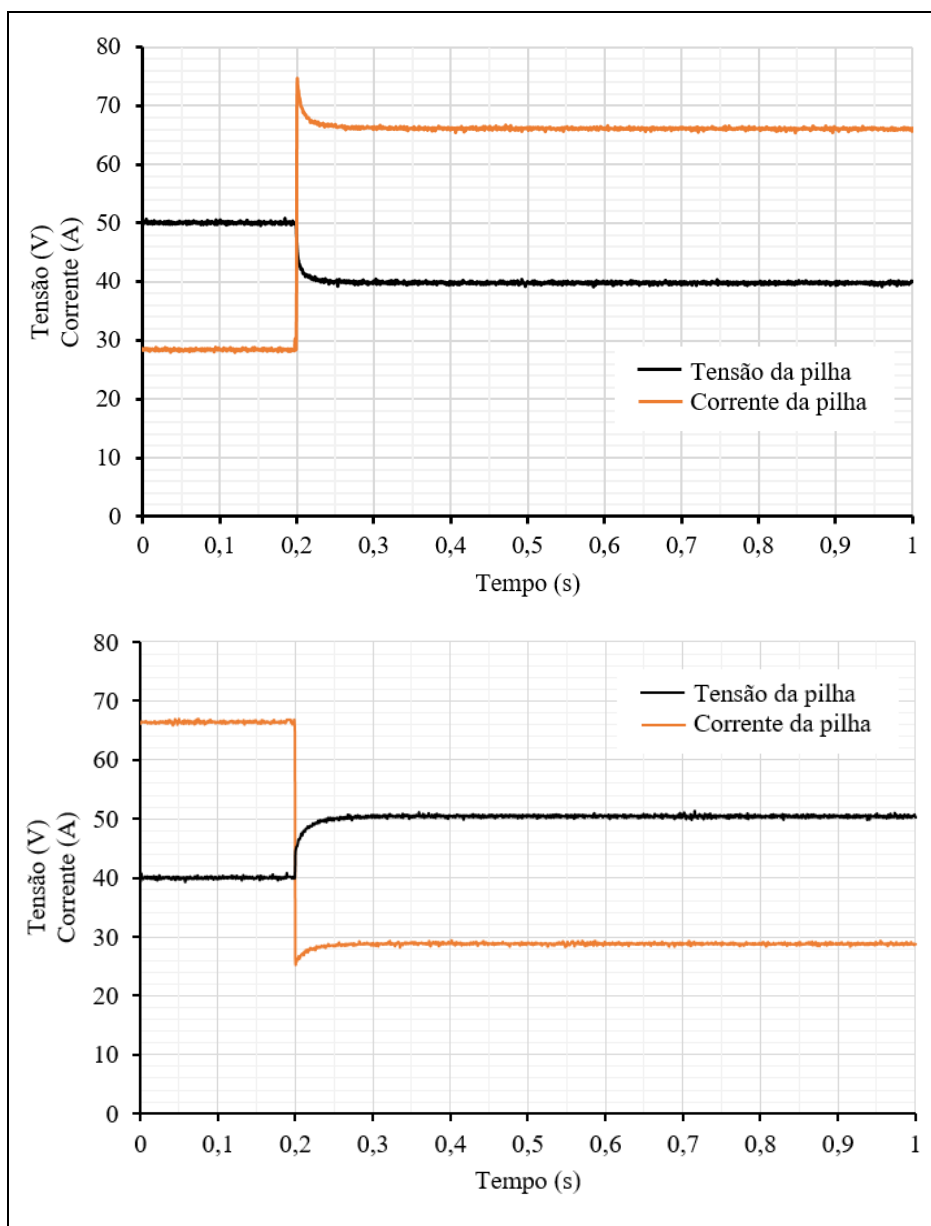
Figura 9.4 - Degrau de carga na pilha de CaC de 0 - 2740 W e 2740 - 0 W



Fonte: Autor.



Figura 9.5 - Degrau de carga na pilha de CaC de 1160 - 2660 W e 2660 - 1160 W



Fonte: Autor.

Os gráficos obtidos para as respostas ao degrau foram analisados com o auxílio do aplicativo de análise de sinal do *MatLab* e empregando as técnicas apresentadas na Figura 5.4, com a finalidade de determinar os principais parâmetros elétricos da pilha, Tabela 9.1.

A resistência ôhmica da pilha é na ordem de décimos de ohms, enquanto que a capacitância é de em algumas dezenas de mili-faraday. Enquanto que a constante de tempo é da ordem de décimos a centésimos de segundos. Assim sendo, a pilha deve responder a picos de cargas nesta ordem de tempo.

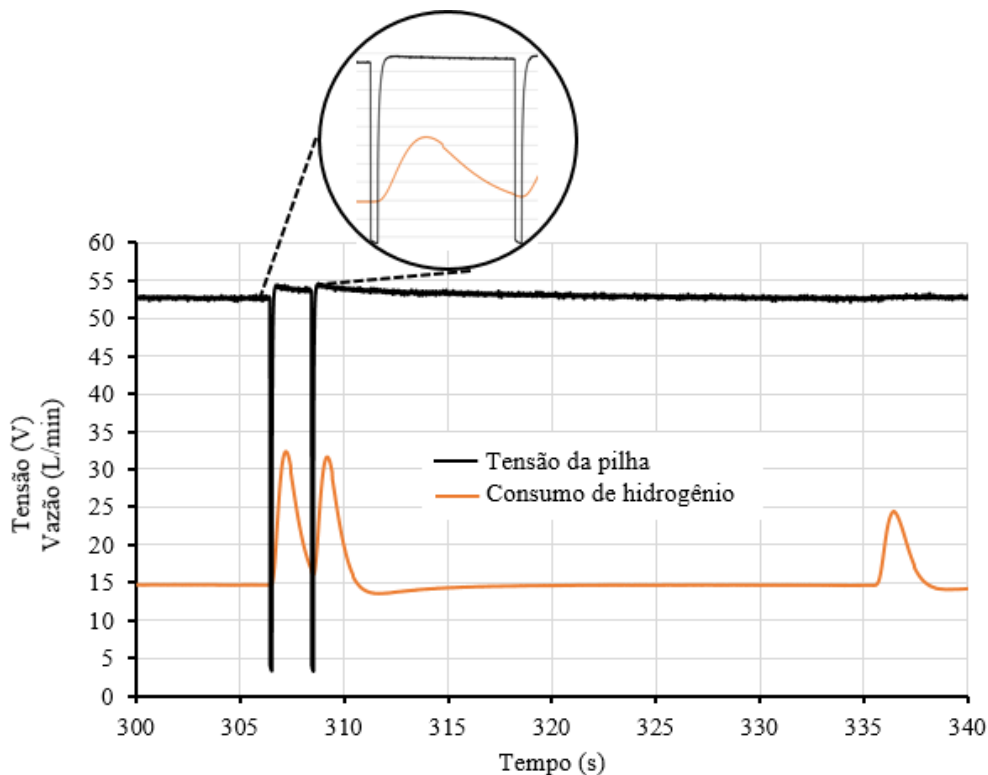
Tabela 9.1 - Características elétricas da pilha obtidas a partir do degrau de carga

Degrau de carga (W)	$R_{ohm}$ ( $\Omega$ ) (5.27)	$\tau_{CaC}$ (s) (5.28)	$C_{CaC}$ (mF) (5.29)
614 - 0	0,177	0,155	217,5
1310 - 0	0,124	0,109	76,9
2086 - 0	0,103	0,076	36,5
2740 - 0	0,097	0,077	27,43

Fonte: Autor.

Um fator, que deve ser considerado no projeto destas plantas, é a ocorrência do curto-circuito. Pois, no momento do curto-circuito a tensão na saída da pilha é zerada, Figura 9.6, fazendo o conversor da saída da pilha não operar corretamente. Porém, o instante de acionamento e o período de duração são conhecidos, facilitando assim sua compensação, que pode ser realizada através de um capacitor. Já a purga do hidrogênio não causa nenhum fator negativo na tensão de saída da pilha, somente na eficiência da pilha, devido a liberação de hidrogênio para o exterior.

Figura 9.6 - Tensão na saída da pilha na presença da aplicação do curto circuito e da purga



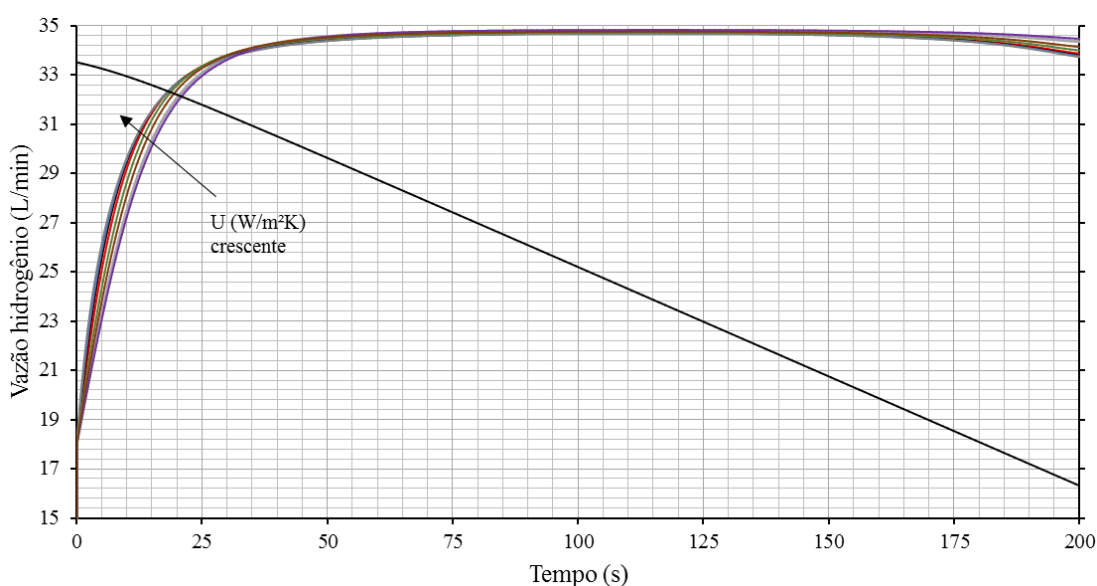
Fonte: Autor.

## 9.2 RESPOSTA DO HIDRETO METÁLICO

A taxa de dessorção do hidrogênio da liga metálica depende da relação da pressão do hidrogênio com a pressão de equilíbrio, com a taxa de ocupação do cilindro, bem como a temperatura da liga metálica. Quando há consumo de hidrogênio e a pressão diminui, distanciando-se da pressão de equilíbrio, ocorre a dessorção. Assim, eleva, novamente, a pressão próxima a pressão de equilíbrio. A velocidade de dessorção é alta, porém quando o hidrogênio é dessorvido, a temperatura do hidreto diminui, levando a pressão de equilíbrio, e consequentemente, a pressão do hidrogênio para níveis menores. Este fenômeno deixa claro que um dos fatores primordiais para uma alta velocidade de dessorção e níveis de pressão mais elevadas é a troca térmica entre o sólido e a fonte térmica. Para observar este fenômeno, foi simulado o cilindro para diferentes coeficientes global de transferência de calor ( $U = 10-25-40-60-100-150-200-300 \text{ W/m}^2\text{K}$ ), com um fluxo hidrogênio para fora do cilindro constante em torno de 35 L/min (NTP). A água para a troca térmica foi mantida com fluxo constante de 10 L/min e com temperatura de 35 °C.

A Figura 9.7 mostra a taxa de hidrogênio sendo dessorvida da liga para diferentes coeficientes global de transferência de calor, sendo visível que a dessorção ocorre sempre em maiores coeficientes e em níveis menores que a taxa do hidrogênio removida do cilindro.

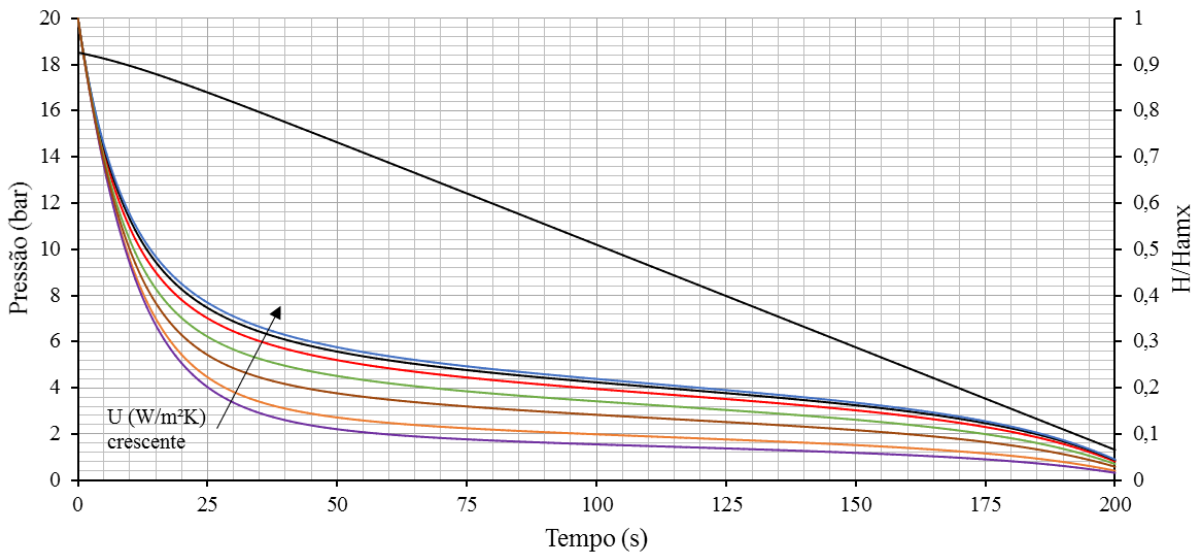
Figura 9.7 - Dessorção do hidrogênio para diferentes coeficientes global de transferência de calor



Fonte: Autor.

Como a taxa de dessorção é menor que a taxa de hidrogênio retirado do cilindro, a pressão do hidrogênio segue o mesmo comportamento, Figura 9.8, e a diferença de pressão chega a 4 bar em alguns pontos do processo de dessorção. Se a taxa de hidrogênio retirado do cilindro fosse maior, a temperatura seria menor, assim como, os níveis de pressão.

Figura 9.8 - Pressão do hidrogênio para diferentes coeficientes global de transferência de calor

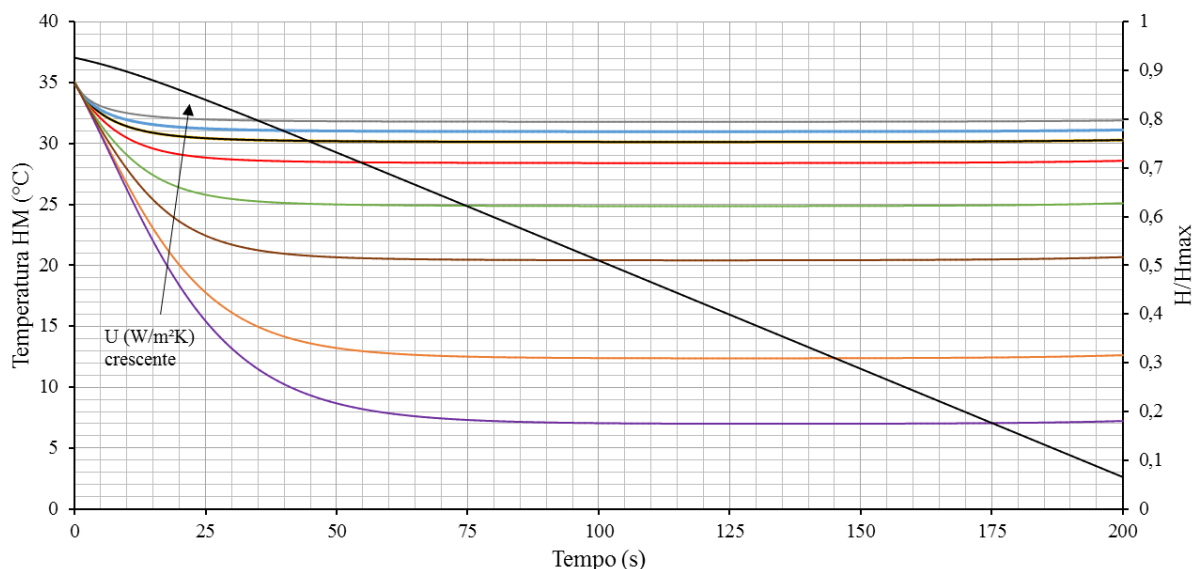


Fonte: Autor.

A temperatura da liga metálica para diferentes coeficientes global de transferência de calor é apresentado na Figura 9.9. Pode-se visualizar que, para o menor coeficiente, a temperatura da liga atingiu 7 °C e para valores maiores, chegou a 32 °C, ou seja, uma variação de 25 °C.

Ficou evidente, nestas simulações, que um dos pontos para melhorar os níveis de pressão durante a dessorção é ter um bom sistema de troca térmica (HM-água). Assim, como no processo de adsorção, para operar em menores níveis de pressão.

Figura 9.9 - Temperatura da liga metálica para diferentes coeficientes global de transferência de calor

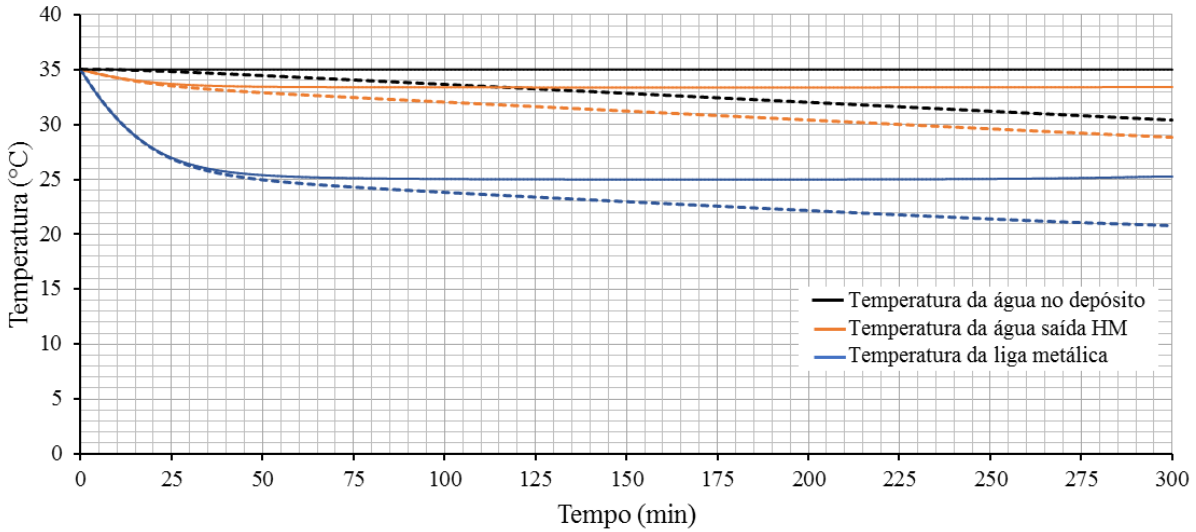


Fonte: Autor.

Outro fator que influencia a dessorção assim como adsorção é a temperatura da água usada para troca térmica. Para dessorção, a água pode ser aquecida por meio elétrico e assim atingir a temperatura desejada e até mantê-la a um valor fixo. Mas esse meio diminui a eficiência do processo. O ideal é utilizar sobras térmicas de algum processo térmico próximo ou até mesmo utilizar aquecimento solar. Porém, a temperatura da água do reservatório pode sofrer alterações durante o processo. Para explorar esta alternativa foi simulado o processo de dessorção para uma vazão de 24 L/min (NTP) de hidrogênio e, para um coeficiente global de transferência de calor de 25 W/m²K. A bomba de água, com velocidade constante, mantendo o fluxo de 10 L/min, bombeando a água de um reservatório de 1000 L, pré-aquecida a 35 °C sem controle de temperatura. Os resultados foram comparados com os obtidos com a simulação do processo nas mesmas condições de operação, porém a temperatura da água do depósito mantida constante a 35 °C.

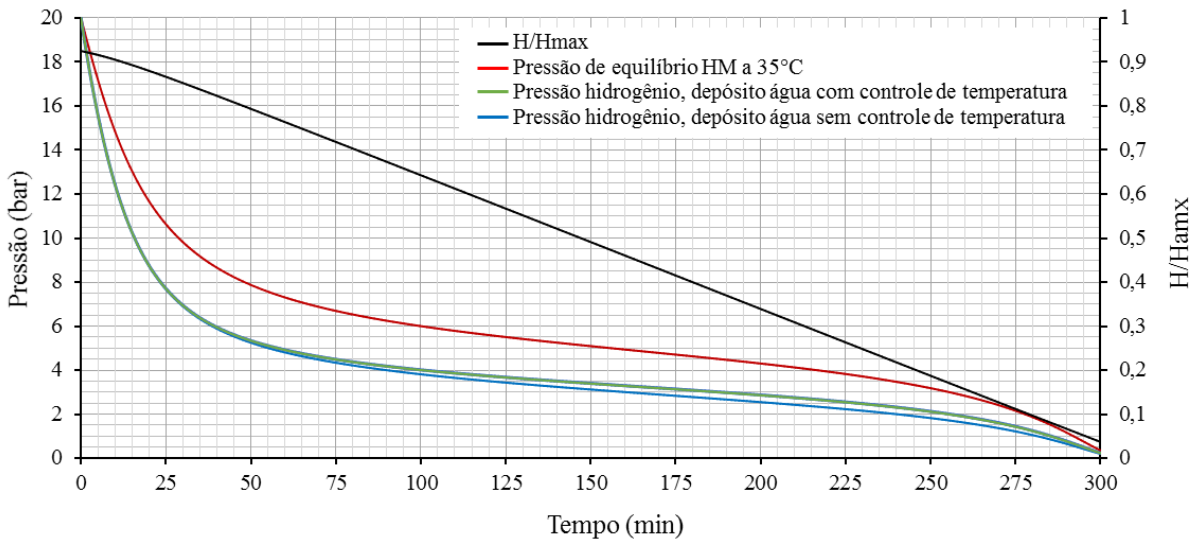
Como é esperado, no decorrer do processo de dessorção e troca térmica (HM-água), a temperatura do depósito é alterada, Figura 9.10, chegando ao final do processo com diferença de 5 °C. Entretanto, a pressão do hidrogênio apresenta uma pequena diferença em relação ao depósito controlado, Figura 9.11 mostrando assim a viabilidade de se usar a energia térmica armazenada de sobras térmicas de outros processos.

Figura 9.10 - Temperaturas envolvidas no processo de dessorção com a água na entrada do cilindro com/sem o controle de temperatura



Fonte: Autor.

Figura 9.11 - Pressões envolvidas no processo de dessorção com depósito de água com/sem o controle de temperatura



Fonte: Autor.

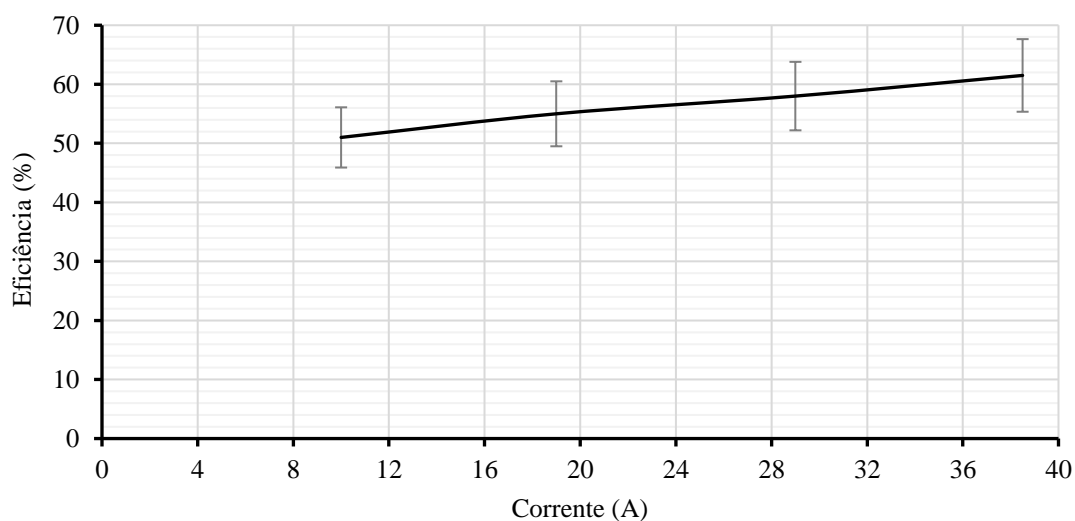
### 9.3 ANÁLISE DA PLANTA ARMAZENADORA DE ENERGIA

O levantamento experimental da eficiência da planta, e o relacionamento do consumo e energia armazenada com outras formas de armazenadores de energia, é fundamental para dar dimensões da planta construída e automatizada.

#### 9.3.1 Eficiência da planta

Se for utilizado baterias para armazenar energia assim como na planta de hidrogênio necessita de conversores para a ligação com a rede de energia elétrica. Então, para a análise da eficiência planta que utiliza hidrogênio, o melhor é realizar a análise da eficiência a nível DC. Desta forma para a geração do hidrogênio foi analisada a eficiência da pilha do eletrolisador, a qual atingiu a eficiência de 60 % para uma corrente de 38,5 A e 53 °C de temperatura, produzindo hidrogênio com pressão de 15 bar, Figura 9.12.

Figura 9.12 - Eficiência da pilha do eletrolisador

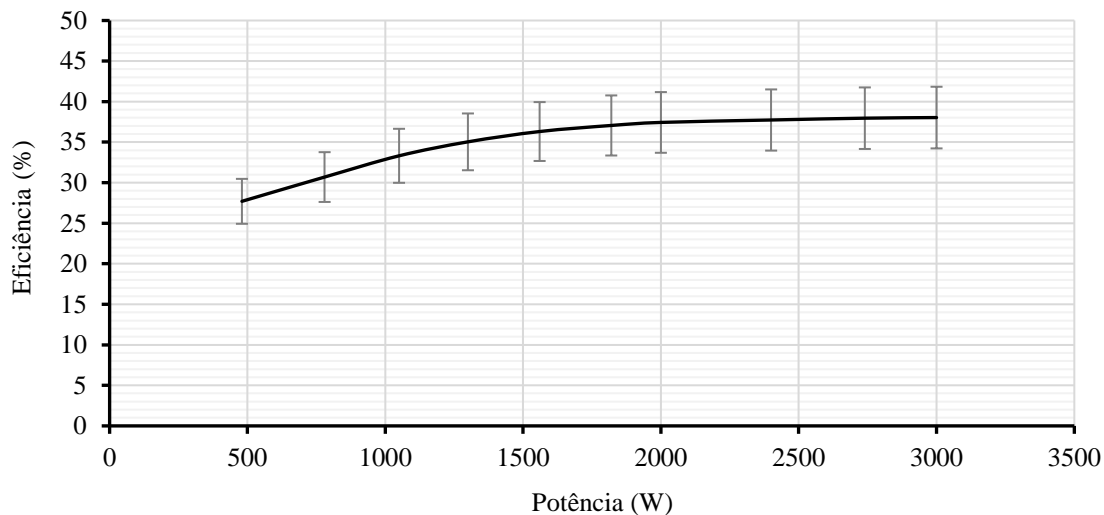


Fonte: Autor.

A eficiência da pilha de células a combustível atingiu a eficiência de 38%, com margem de erro de 10 %, Figura 9.13. Esta eficiência pode aumentar se for substituída por uma pilha de maior eficiência, ou realizar algumas mudanças. O hidrogênio purgado do ânodo pode ser reaproveitado elevando assim a eficiência. Outra possibilidade é o reaproveitamento da energia gerada durante a realização da técnica do curto-circuito. Este mesmo efeito pode ser obtido pelo

chaveamento em dispositivos de baixa impedância de entrada, sem desperdício de energia, como com uma bateria.

Figura 9.13 - Eficiência da pilha de células a combustível



Fonte: Autor.

O calor utilizado para o processo de dessorção do hidrogênio foi considerado como advindo de uma fonte de descarte de calor, ou seja, não utiliza energia elétrica para o seu aquecimento. Já, para o processo de adsorção, pode-se utilizar um depósito de água armazenada abaixo da superfície do solo o qual na maior parte do tempo a temperatura é menor que 25 °C.

Desconsiderando as perdas dos conversores na entrada do eletrolisador e na saída da pilha células a combustível, a eficiência global do armazenador de energia utilizando hidrogênio é de 22,8 %, considerando que a energia armazenada neste processo pode ser guardada por vários meses com vazamento próximo de zero.

### 9.3.2 Análise do consumo da planta armazenadora de energia

O eletrolisador produz em média 400 L/hora de hidrogênio em NTP, e o cilindro de hidreto metálico adsorve um volume máximo de 7100 litros. Portanto, o tempo total para a liga metálica saturar é aproximadamente de 18 horas. Considerando apenas o consumo de energia da pilha do eletrolisador qual possui em média 60 % de eficiência, o consumo de energia pelo eletrolisador é de 38,9 kWh. Se for adicionado, ao eletrolisador, um conversor AC/DC com eficiência de 90 %, o consumo de energia se eleva para 43,3 kWh. Desta quantia, 23,4 kWh será armazenado na forma de hidrogênio.



A pilha de células a combustível gera eletricidade com potência máxima de 3 kW. Considerando uma eficiência média de 40 %, a pilha consome 7,5 kW em hidrogênio. Se for adicionado na saída da pilha um conversor DC/AC, com eficiência de 90%, a potência na saída do conversor será de 2,7 kW. Desta forma a carga de hidrogênio (7100 L) terá duração de média 3 horas fornecendo para a rede 8,4 kWh de energia.

Para se ter um parâmetro de comparação de consumo e tamanho a planta utilizando hidrogênio será comparada a baterias tipo Pb-ácido e Li-íon. Para isso, considera-se a eficiência média da bateria Pb-ácido 80% e íon-Li de 90%, conforme Quadro 1.1. Essas perdas são divididas entre o processo de carga e descarga.

A quantidade de energia armazenada no hidreto metálico é 23,4 kWh, para armazenar a mesma quantidade de energia, a bateria Pb-ácido consumiria 25,9 kWh e 24,6 kWh a bateria Li-íon para sua carga. Se considerar da mesma forma que a planta a hidrogênio, e inserir conversores com eficiência de 90%, a energia consumida subirá para 28,7 kWh para Pb-ácido e 27,3 kWh para Li-íon, no processo de carga.

Para o processo de descarga, lembrando que a base de cálculo foi 23,4 kWh (energia em hidrogênio no HM) considerando novamente as perdas, a bateria Pb-ácido injetaria na rede 21 kWh e a bateria Li-íon 22 kWh. Se for considerado o conversor, na saída das baterias, a energia injetada diminuiria para 18,9 kWh e 19,9 kWh, respectivamente.

Para comparar a massa de baterias, considera-se as densidades energéticas de 40 Wh/kg e 75 Wh/kg para Pb-ácido e Li-íon, respectivamente (OMAR et al., 2017). Desta forma, para armazenar a mesma quantidade de energia que o hidreto metálico, seriam necessários 211 kg de Pb-ácido e 112 kg de Li-íon. Lembrando que o hidrogênio apresenta descarga praticamente nulo, diferente das baterias comparadas, porém este fator não foi levado em conta nos cálculos. Estas massas são bem maiores que 47 kg da liga que armazena o hidrogênio, 15 kg da pilha de células a combustível.

#### 9.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo descreveu os testes realizados com a pilha de células a combustível para verificar sua resposta a um degrau de carga. Apresentou, também, o comportamento do hidreto metálico para diferentes coeficientes global de transferência de calor, bem como usando da água advinda de fontes renováveis.



## 10 CONCLUSÃO

Para a aumentar a contribuição de fontes renováveis na matriz energética, necessita-se aumentar os investimentos na implantação de novas plantas geradores. Porém, este crescimento deve vir amparado por armazenadores de energia para evitar as consequências da intermitência das fontes primárias energia. Entre os mais promissores armazenadores está o que usa o hidrogênio como vetor energético. Isto se deve às suas características de alta densidade energética, baixo impacto ambiental, alto nível de estanqueidade e tempo de partida relativamente baixa. O custo de implantação dessa tecnologia ainda está prejudicado pelo desenvolvimento insipiente da tecnologia necessária para tal. Todavia, o aumento do seu uso, o desenvolvimento de novas técnicas de controle e maiores certezas no mercado farão com que esse custo diminua e torne-se competitivo.

Tendo em vista o promissor emprego da tecnologia do hidrogênio no futuro da matriz energética esta tese propôs uma planta de armazenamento de energia utilizando hidrogênio. Para isso, foi projetado, montado e elaborado um controle dedicado para uma planta integrando um eletrolisador alcalino para gerar o hidrogênio, hidreto metálico para o armazenamento do hidrogênio e células a combustível do tipo PEM para converter o hidrogênio em energia elétrica.

Inicialmente foram modelados os três componentes predominantes da planta, possibilitando a simulação de suas principais grandezas físico-químicas no processo de geração e armazenamento de hidrogênio e do uso do hidrogênio para a geração de eletricidade. Os modelos foram aferidos com os dados obtidos com testes práticos, os quais demonstraram que os modelos reproduzem o comportamento das grandezas físico-químicos próximos dos reais. O modelo do protótipo mostrou-se básico para se entender o comportamento das variáveis envolvidas e para realizar o controle da planta.

Com relação a pilha de células a combustível, ela foi automatizada para que operasse sem danos a membrana. As técnicas de curto-circuito e purga foram implementadas, com realimentação da tensão, mostrando-se eficaz na manutenção da tensão, devido ao ressecamento da membrana e a inundação e contaminação do ânodo. A medição da temperatura da pilha foi feita usando termopares inseridos internamente a pilha, mostrando-se suficiente para se obter a temperatura média de funcionamento da pilha. Observou-se que esta temperatura não se distribui uniformemente pela pilha. Com base na leitura destes termopares pode-se aplicar lógica fuzzy para realizar o arrefecimento da pilha, que a manteve na faixa de 40 °C. Além dessas variáveis, a automação desenvolvida também realiza a abertura e fechamento das

válvulas de hidrogênio bem o monitoramento das variáveis para que não ultrapassem os limites estabelecidos pelo fabricante.

A automação e controle do processo de dessorção e adsorção do hidrogênio da liga metálica atingiu o objetivo de ser simples e com custo reduzido. O controle da troca térmica entre a liga metálica e a água, foi realizada observando-se as temperaturas de entrada e de saída do cilindro. Com base nestas leituras foi implementado um controle proporcional, o qual mostrou-se eficiente para esta finalidade. A utilização de válvulas solenoides controladas por um microcontrolador foram suficientes para dar caminho correto para a água (dessorção, adsorção) num circuito fechado (depósito-cilindro-depósito).

No decorrer dos testes realizados, foi constatado que o hidreto usado para armazenamento de hidrogênio, mostra-se seguro, por operar em baixas pressões e possuir autocontrole contra vazamentos. Além disso, dispensa o uso de pressurizadores de gás, o que elevaria os custos e diminuiria a eficiência energética. Por operar em temperaturas próximas da temperatura ambiente, pode-se fazer uso da energia térmica residual de outro processo ou proveniente do aquecimento solar.

A pilha de células a combustível apresentou uma velocidade de resposta, em torno de milissegundos. Já o hidreto metálico teve uma alta velocidade de resposta. Para isso, o sistema de troca térmica (liga metálica- água) necessita ter alto coeficiente global de transferência de calor. Para respostas mais rápidas da planta é possível associar capacitores ou outro armazenador de alta velocidade de resposta, podendo assim abranger uma larga escala de tempo de resposta e capacidade energética.

O rendimento da planta, considerando as duas pilhas (eletrolisador e células a combustível), apresentou rendimento global em torno de 23 %. Porém, a energia armazenada nestes moldes pode ficar contida durante meses com descarga desprezível, aumentando assim o rendimento quando comparada a outros armazenadores.

A automação e controle da planta foi eficaz no seu objetivo, pois além de realizar o controle e monitoramento de um grande número de variáveis, é possível também armazená-las para análise, o que é primordial para uma planta com intuito de pesquisa.

A concepção, automação, controle e a análise da planta armazenadora de energia utilizando hidrogênio contribui profundamente para os conhecimentos técnicos no domínio da tecnologia do hidrogênio assim como dos dispositivos utilizados na sua estruturação.

## 10.1 CONTRIBUIÇÕES

Acredita-se que essa tese tenha contribuído para a implementação de sistemas de armazenamento de energia baseado em hidrogênio baseado nos seguintes aspectos:

- Automação completa de uma planta armazenadora de energia;
- Desenvolvimento de um algoritmo de controle e monitoramento para pilhas de células a combustível e hidreto metálico;
- Controle da execução de curtos-circuitos em pilhas de células a combustível baseada nas grandezas elétricas de saída (tensão, corrente);
- Elaboração do modelo matemático completo de uma planta armazenadora de energia baseado em hidrogênio;
- Levantamento de dados e do comportamento das principais grandezas físico-químicas envolvidas no processo de armazenamento de energia;
- Elaboração de uma planta que pode ser utilizada de forma didática para testar outras técnicas de controle ou gestão do hidrogênio e energia;
- Domínio na manipulação de equipamentos e periféricos da tecnologia do hidrogênio;
- Ampliação dos conhecimentos sobre armazenamento de energia usando hidrogênio e sua difusão na forma de artigos científicos.

## 10.2 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

Pode-se sugerir para continuação deste trabalho uma exploração mais detalhada dos seguintes aspectos:

- Converter o controle da pilha de células a combustível para um sistema dedicado e embarcado;
- Elaborar um sistema para execução da técnica de curto-circuito onde a energia pode ser armazenada e reutilizada;
- Projetar um conversor otimizado para a pilha de células a combustível para injeção de energia na rede levando em conta o armazenamento de energia;
- Desenvolver um sistema de troca de calor entre a pilha e o hidreto metálico;
- Híbrido a planta com outras formas de armazenamento de energia para elevar a velocidade de resposta a um degrau de carga.



## REFERÊNCIAS

- AGBOSSOU, K. et al. Performance of a Stand-Alone Renewable Energy System Based on Energy Storage as Hydrogen. **IEEE Transactions on Energy Conversion**, v. 19, n. 3, p. 633–640, 2004.
- AL-BADI, A. H. et al. Performance of a Stand-Alone Renewable Energy System Based on Hydrogen Energy Storage. **6th International Symposium on Communications, Control and Signal Processing (ISCCSP)**, Athens - Greece, 2014.
- AMROUCHE, S. O. et al. Overview of energy storage in renewable energy systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 1, p. 1–14, 2016.
- ANDRIJANOVITS, A.; BELDJAJEV, V. Techno-economic analysis of hydrogen buffers for distributed energy systems. **International Symposium on Power Electronics Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion (SPEEDAM)**, Sorrento - Italy, 2012.
- ANUTA, O. H. et al. An international review of the implications of regulatory and electricity market structures on the emergence of grid scale electricity storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 489–508, 2014.
- BAIK, K. D.; KIM, M. S. Characterization of nitrogen gas crossover through the membrane in proton-exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 732–739, 2011.
- BHANDARI, R.; TRUDEWIND, C. A.; ZAPP, P. Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis e a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 85, p. 151–163, 2014.
- BRUNING, H. A. C. M.; VUOHT, J. H. N. VAN; WESTENDORP, F. F. **Hydrides of the formula adn HM**. US - Patent, n. 4,378,331, p. 1–9, march,1983.
- CARMO, M.; FRITZ, D. L. A comprehensive review on PEM water electrolysis. **international journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 1, p. 4901–4934, 2013.
- CARNIELETTO, R. et al. An overall efficiency and thermal behavior model for high power electrolyzers. **VIII Conferência Internacional de Aplicações Industriais (INDUSCON)**, Pocos de Caldas – MG, 2008.
- CARNIELETTO, R. **Aproveitamento de energia vertida turbinável para produção de hidrogênio e geração distribuída**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica)-Universidade Federal de Santa Maria, 2011.
- CHEN, Y. S.; YANG, C. W.; LEE, J. Y. Implementation and evaluation for anode purging of a fuel cell based on nitrogen concentration. **Applied Energy**, v. 113, p. 1519–1524, 2014.
- CHENG, S. et al. Model-based temperature regulation of a PEM fuel cell system on a city bus. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 39, p. 13566–13575, 2015.
- CHO, J. H. et al. Dynamic modeling and simulation of hydrogen supply capacity from a metal hydride tank. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 21, p. 8813–8828, 2013.
- CHUNG, C. A.; HO, C. J. Thermal-fluid behavior of the hydriding and dehydriding processes in a metal hydride hydrogen storage canister. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 10, p. 4351–4364, 2009.

COPPEZ, G.; CHOWDHURY, S.; CHOWDHURY, S. P. The Importance of Energy Storage in Renewable Power Generation: A Review. **45th International of Universities Power Engineering Conference (UPEC)**, Cardiff - United Kingdom, 2010.

DELL, R. M.; RAND, D. A. J. Energy storage, a key technology for global energy sustainability. **Journal of Power Sources**, v. 100, n. 1, p. 2–17, 2001.

FUGLEVANDS, W. A. **Fuel cell power system and method of controlling a fuel cell power system**. US - Patent, n. US 2001/0053465 A1, p. 12, dec, 2001.

FUGLEVANDS, W. A. et al. **Fuel cell and method for controlling same**. US - Patent, n. US RE39,556 E, p. 18, april, 2007.

GALLO, A. B. et al. Energy storage in the energy transition context: A technology review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 800–822, 2016.

GAO, D. et al. An integrated energy storage system based on hydrogen storage: Process configuration and case studies with wind power. **Energy**, v. 66, p. 332–341, 2014.

GONZATTI, F. et al. Theoretical and practical analysis of the fuel cell integration of an energy storage plant using hydrogen. **11th IEEE/IAS International Conference on Industry Applications (INDUSCON)**, Juiz de Fora – MG, 2014a.

GONZATTI, F. et al. Automation of thermal exchanges of metal hydrides cylinders integrated with energy storage. **11th IEEE/IAS International Conference on Industry Applications (INDUSCON)**, Juiz de Fora – MG, 2014b.

GONZATTI, F. et al. Experimental Hydrogen Plant with Metal Hydrides to Store and Generate Electrical Power. **International Journal of Emerging Electric Power Systems**, v. 17, n. 1, 2016a.

GONZATTI, F. et al. Distinct Renewable Energy Systems Maximized by P&O Algorithm. **Journal of Control, Automation and Electrical Systems**, v. 27, n. 3, 2016b.

GONZATTI, F.; FARRET, F. A. Mathematical and experimental basis to model energy storage systems composed of electrolyzer, metal hydrides and fuel cells. **Energy Conversion and Management**, v. 132, 2017.

HEMMATI, R.; SABOORI, H. Emergence of hybrid energy storage systems in renewable energy and transport applications – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 11–23, 2016.

HORIZON FUEL CELL TECHNOLOGIES. **3000W Fuel Cell Stack User Manual**, 2013.

HOU, Y. et al. A dynamic voltage model of a fuel cell stack considering the effects of hydrogen purge operation. **Renewable Energy**, v. 44, p. 246–251, 2012.

IBRAHIM, H.; ILINCA, A.; PERRON, J. Energy storage systems-Characteristics and comparisons. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 5, p. 1221–1250, 2008.

JAMEKHORSHID, A.; KARIMI, G.; NOSHADI, I. Current distribution and cathode flooding prediction in a PEM fuel cell. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 4, p. 622–631, 2011.

KHAN, M. J.; IQBAL, M. T. Analysis of a small wind-hydrogen stand-alone hybrid energy system. **Applied Energy**, v. 86, n. 11, p. 2429–2442, 2009.



KIM, J. et al. Humidification of polymer electrolyte membrane fuel cell using short circuit control for unmanned aerial vehicle applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 15, p. 7925–7930, 2014.

LABTECH - HYDROGEN STORAGE TECHNOLOGIES. **Hydrogen storage containers on the base of LaNi<sub>5</sub> -type metal hydrides**, 2005.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2003.

LEEPHAKPREEDA, T. Mathematical Modeling of Pneumatic Artificial Muscle Actuation via Hydrogen Driving Metal Hydride-LaNi<sub>5</sub>. **Journal of Bionic Engineering**, v. 9, n. 1, p. 110–118, 2012.

LINARDI, M. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. 1º ed. São Paulo: Art Liber, 2010.

LÓPEZ GONZÁLEZ, E. et al. Energy evaluation of a solar hydrogen storage facility: Comparison with other electrical energy storage technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 0–7, 2014.

LOTOTSKYY, M. V. et al. Metal hydride hydrogen compressors: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5818–5851, 2014.

LU, D. et al. Optimal operation of cascade hydropower stations using hydrogen as storage medium. **Applied Energy**, v. 137, p. 56–63, 2015.

MACDONALD, B. D.; ROWE, A. M. Impacts of external heat transfer enhancements on metal hydride storage tanks. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 12, p. 1721–1731, 2006.

MAEDA, T. et al. Numerical simulation of the hydrogen storage with reaction heat recovery using metal hydride in the totalized hydrogen energy utilization system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 10845–10854, 2011.

MARCHENKO, O. V.; SOLOMIN, S. V. The future energy: Hydrogen versus electricity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 10, p. 3801–3805, 2015.

MILLER, T.; EDMONDS, M. Energy storage can enable wider deployment of distributed generation. **22nd International Conference on Electricity Distribution (CIRED)**, Stockholm-Sweden, 2013.

MOKMELI, A.; ASGHARI, S. An investigation into the effect of anode purging on the fuel cell performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 9276–9282, 2010.

NAKANO, A. et al. Study on absorption/desorption characteristics of a metal hydride tank for boil-off gas from liquid hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 6, p. 5056–5062, 2012.

NIGIM, K.; MCQUEEN, J. Operational Modes of Hydrogen Energy Storage in a Micro Grid System. **2015 IEEE Electrical Power and Energy Conference (EPEC)**. Ontário - Canadá, 2015

NIKIFOROW, K. et al. Optimization study of purge cycle in proton exchange membrane fuel cell system. **Journal of Power Sources**, v. 238, p. 336–344, 2013.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597–611, 2017.

NJOYA, S. M.; TREMBLAY, O.; DESSAINT, L. A generic fuel cell model for the simulation of fuel cell vehicles. **2009 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)**, Miami - USA, 2009.

OMAR, J. et al. Aqueous batteries as grid scale energy storage solutions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 1174–1182, 2017.

OZBILEN, A. et al. Role of hydrogen storage in renewable energy management for Ontario. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 9, p. 7343–7354, 2012.

OZEN, D. N.; TIMURKUTLUK, B.; ALTINISIK, K. Effects of operation temperature and reactant gas humidity levels on performance of PEM fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 1298–1306, 2016.

PARRA, D.; WALKER, G. S.; GILLOTT, M. Modeling of PV generation, battery and hydrogen storage to investigate the benefits of energy storage for single dwelling. **Sustainable Cities and Society**, v. 10, p. 1–10, 2014.

PAYÁ, J. et al. Analysis and optimization of a metal hydride cooling system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 920–930, 2011.

PEI, P.; CHEN, H. Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications: A review. **Applied Energy**, v. 125, p. 60–75, 2014.

PETROLLESE, M. et al. Real-time integration of optimal generation scheduling with MPC for the energy management of a renewable hydrogen-based microgrid. **Applied Energy**, v. 166, p. 96–106, 2016.

RABBANI, A.; ROKNI, M. Effect of nitrogen crossover on purging strategy in PEM fuel cell systems. **Applied Energy**, v. 111, p. 1061–1070, 2013.

RIASCOS, L. A. M.; PEREIRA, D. D. Optimal Temperature control in PEM fuel cells. **35th Annual Conference of IEEE Industrial Electronics (IECON)**, p. 2778–2783, Porto – Portugal, 2009.

SAKINTUNA, B.; LAMARI-DARKKRIM, F.; HIRSCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 9, p. 1121–1140, 2007.

SALMAN, K. . The Impact of Embedded Generation on Voltage Regulation & losses of Distribution Networks. **IEE Colloquium**, 1996.

SATHEESH, A.; MUTHUKUMAR, P. Simulation of double-stage double-effect metal hydride heat pump. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 1474–1484, 2010.

SATHEESH, A.; MUTHUKUMAR, P.; DEWAN, A. Computational study of metal hydride cooling system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 7, p. 3164–3172, 2009.

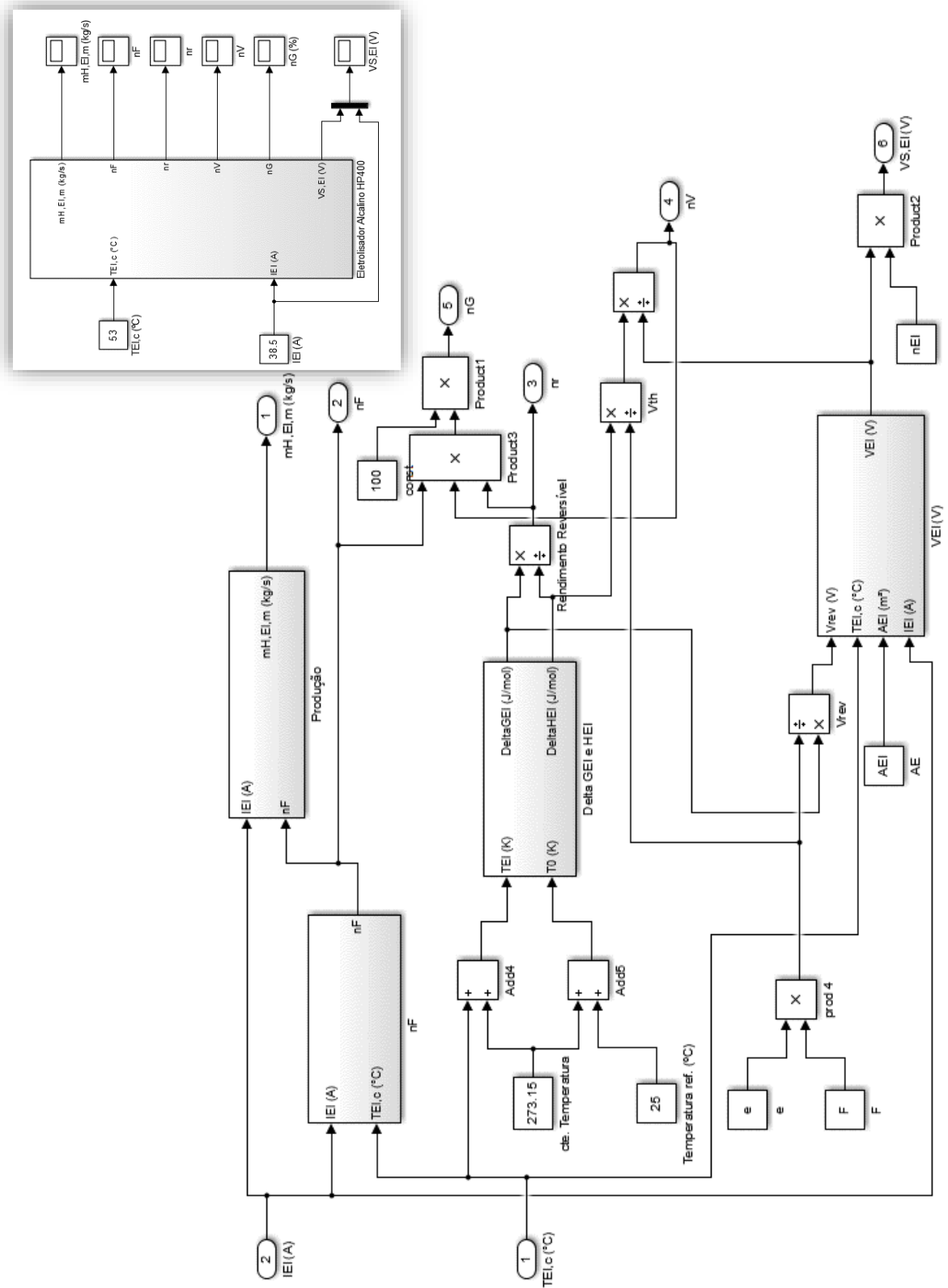
SAYGILI, Y.; EROGLU, I.; KINCAL, Model based temperature controller development for water cooled PEM fuel cell systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 1, p. 615–622, 2014.

- SCHMITTINGER, W.; VAHIDI, A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 1–14, 2008.
- SHUANG YU; MAYS, T. J.; DUNN, R. W. A new methodology for designing hydrogen energy storage in wind power systems to balance generation and demand. **International Conference on Sustainable Power Generation and Supply (SUPERGEN)**, Nanjing - China, 2009.
- SIMÕES, M. G.; SHAW, I. S. **Controle e modelagem fuzzy**. 2<sup>o</sup> ed. São Paulo: Ed. Blucher., 2007.
- SOUAHLIA, A. et al. Experimental study and characterization of metal hydride containers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 8, p. 4952–4957, 2011.
- SRIVASTAVA, A. K. et al. Impact of Distributed Generations with Energy Storage Devices on the Electric Grid. **IEEE Systems Journal**, v. 6, n. 1, p. 110–117, 2012.
- TAMALOUZT, S. et al. Wind Turbine-DFIG / Photovoltaic / Fuel Cell Hybrid Power Sources System Associated with Hydrogen Storage Energy for Micro-grid Applications. **3rd International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)**, p. 3–8, Ouarzazate-Morocco, 2015.
- TRIFKOVIC, M. et al. Modeling and Control of a Renewable Hybrid Energy System With Hydrogen Storage. **IEEE Transactions on Control Systems Technology**, v. 22, n. 1, p. 169–179, 2014.
- ULLEBERG, Ø. Modeling of advanced alkaline electrolyzers: A system simulation approach. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, n. 1, p. 21–33, 2003.
- WADE, N. S. et al. Evaluating the benefits of an electrical energy storage system in a future smart grid. **Energy Policy**, v. 38, n. 11, p. 7180–7188, 2010.
- WANG, Y.; OU, K.; KIM, Y. ScienceDirect Modeling and experimental validation of hybrid proton exchange membrane fuel cell / battery system for power management control. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 35, p. 11713–11721, 2015.
- YELETI, S.; FU, Y. Impacts of energy storage on the future power system. **North American Power Symposium (NAPS)**, Texas - USA, 2010.
- YU, X. et al. The critical pressure drop for the purge process in the anode of a fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 188, n. 1, p. 163–169, 2009.
- ZAKERI, B.; SYRI, S. Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 569–596, 2015.
- ZHAN, Y. et al. Current short circuit implementation for performance improvement and lifetime extension of proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 270, p. 183–192, 2014.
- ZHANG, F. et al. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 14535–14552, 2016.
- ZHAO, Y.; PISTIKOPOULOS, E. Dynamic modelling and parametric control for the polymer electrolyte membrane fuel cell system. **Journal of Power Sources**, v. 232, p. 270–278, 2013.



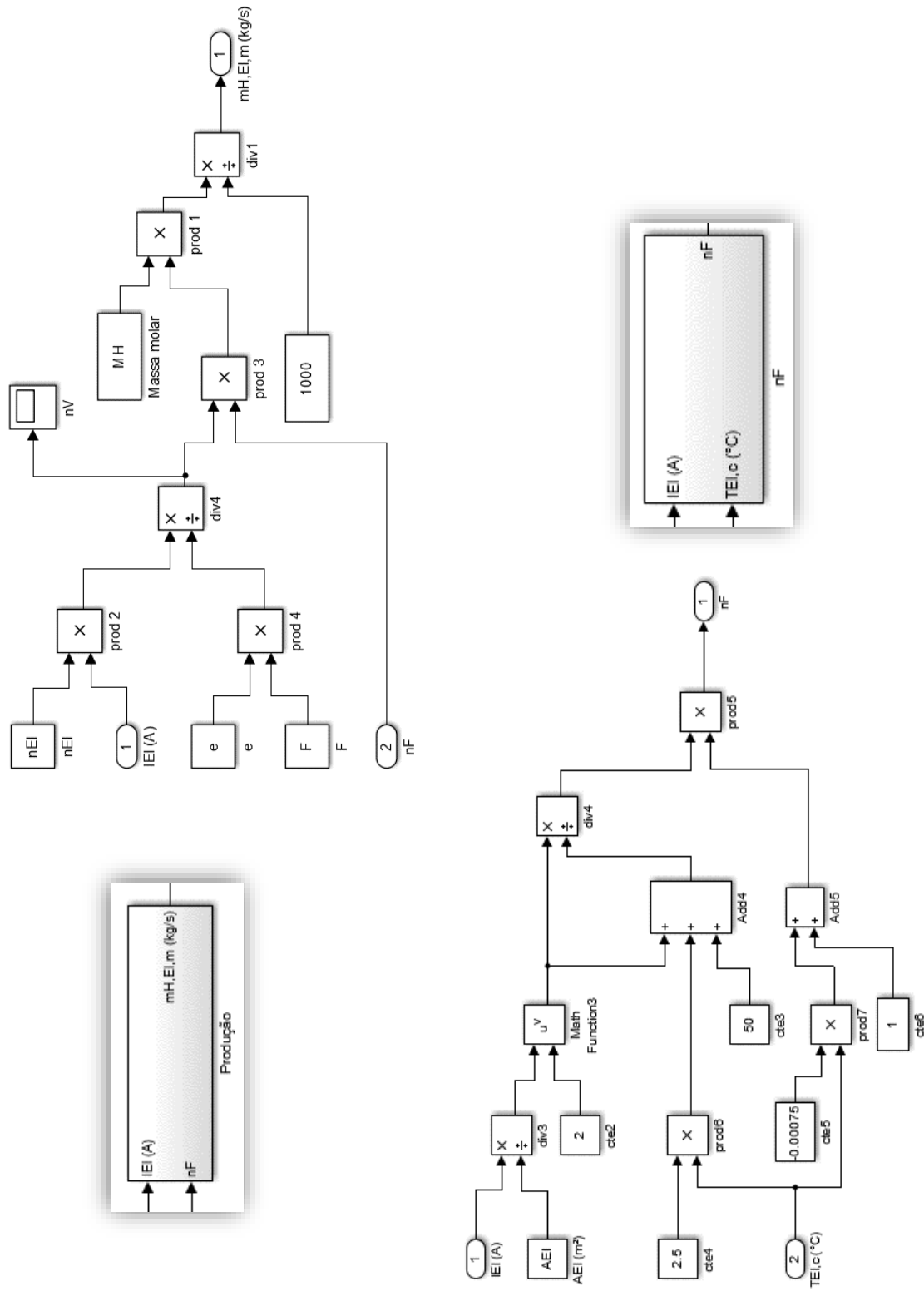
## APÊNDICE A - MODELO DO ELETROLISADOR ALCALINO NO SIMULINK/MATLAB

Figura A.1 - Bloco principal do modelo do eletrolisador alcalino



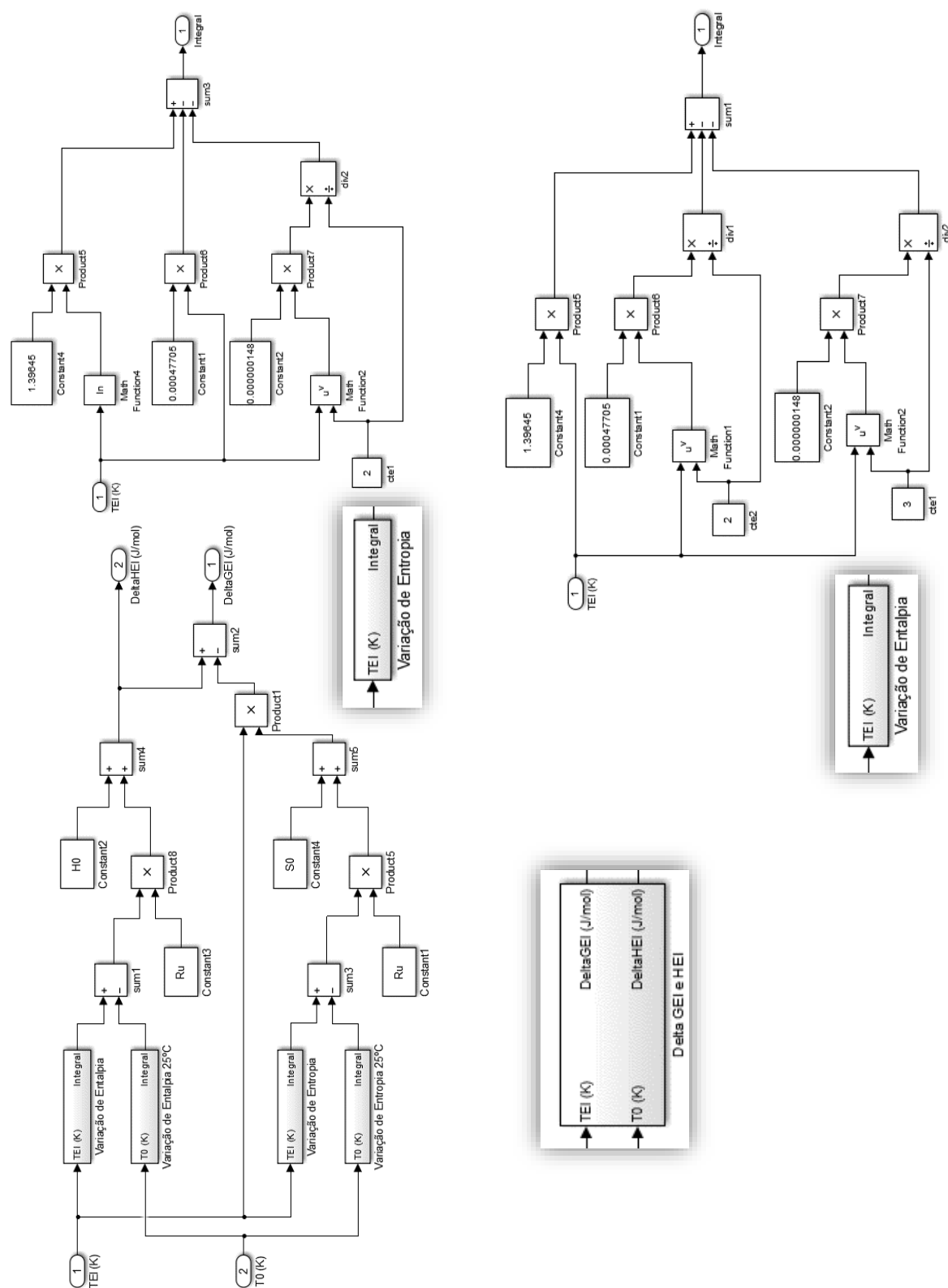
Fonte: Autor.

Figura A.2 - Cálculo do rendimento de Faraday e da produção de hidrogênio do eletrolisador alcalino



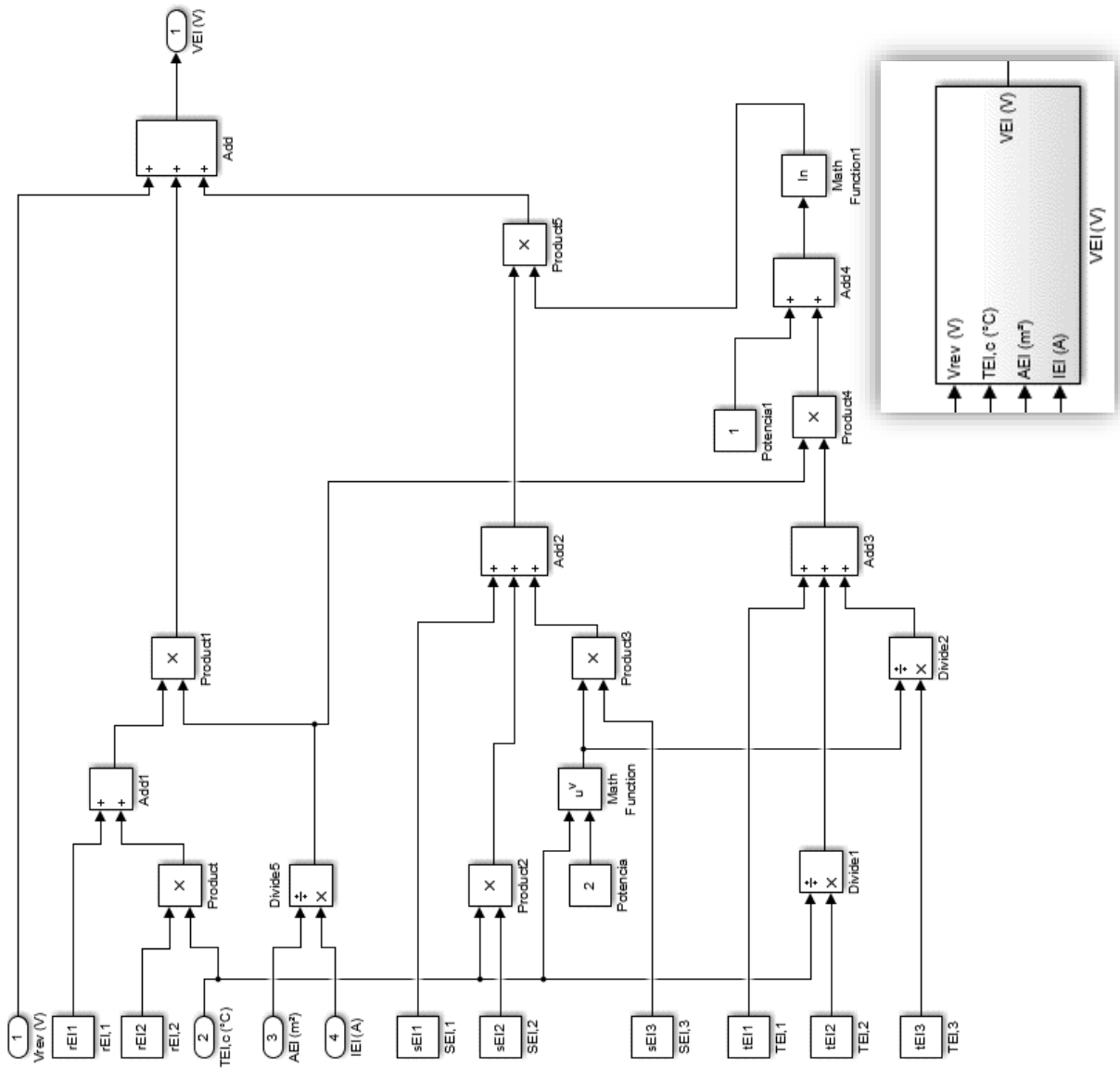
Fonte: Autor.

Figura A.3 - Cálculo da variação da entalpia, da entropia e da energia de Gibbs do eletrolisador alcalino



Fonte: Autor.

Figura A.4 - Cálculo da variação da entalpia, da entropia e da energia de Gibbs do eletrolisador alcalino

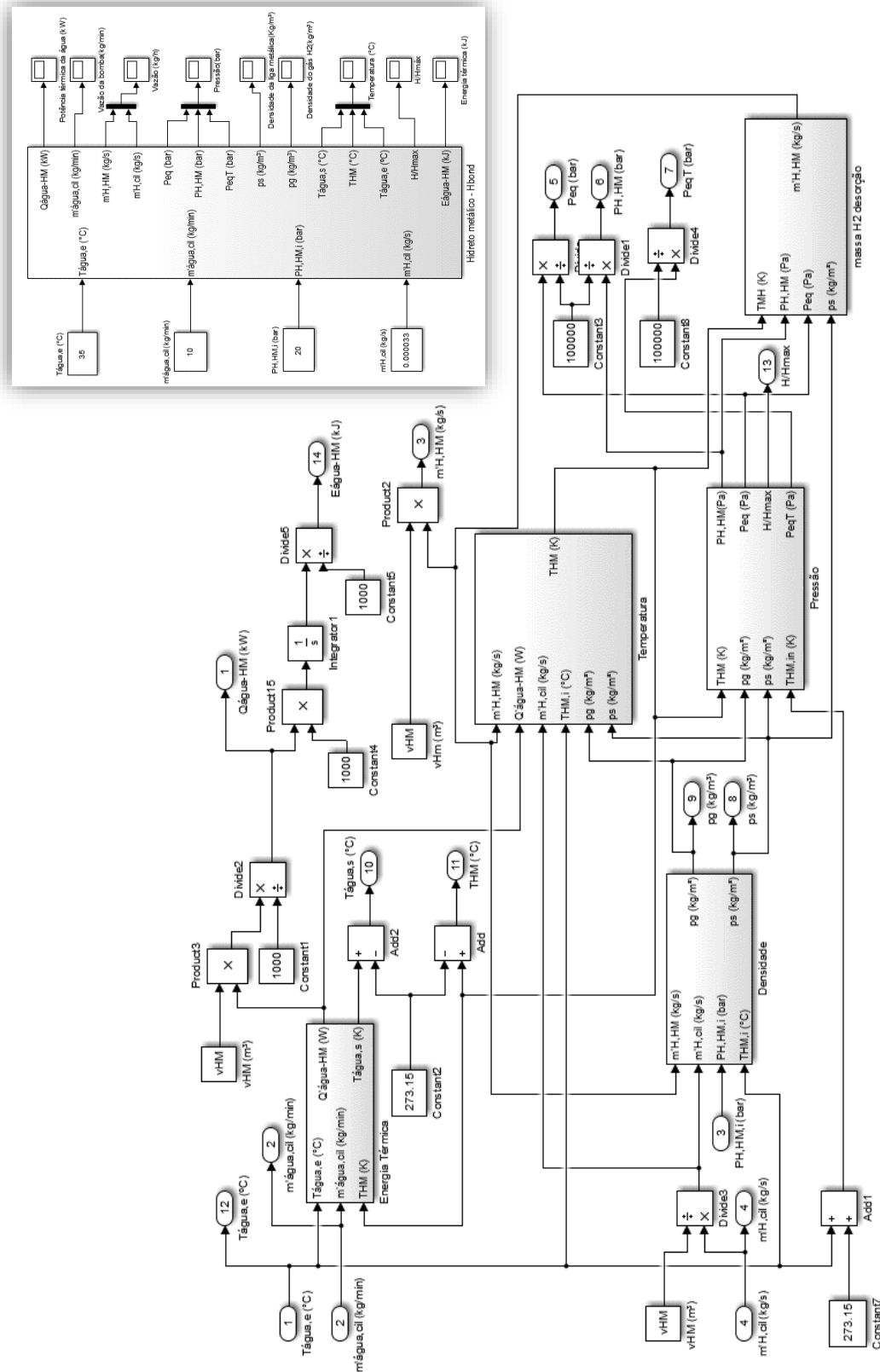


Fonte: Autor.



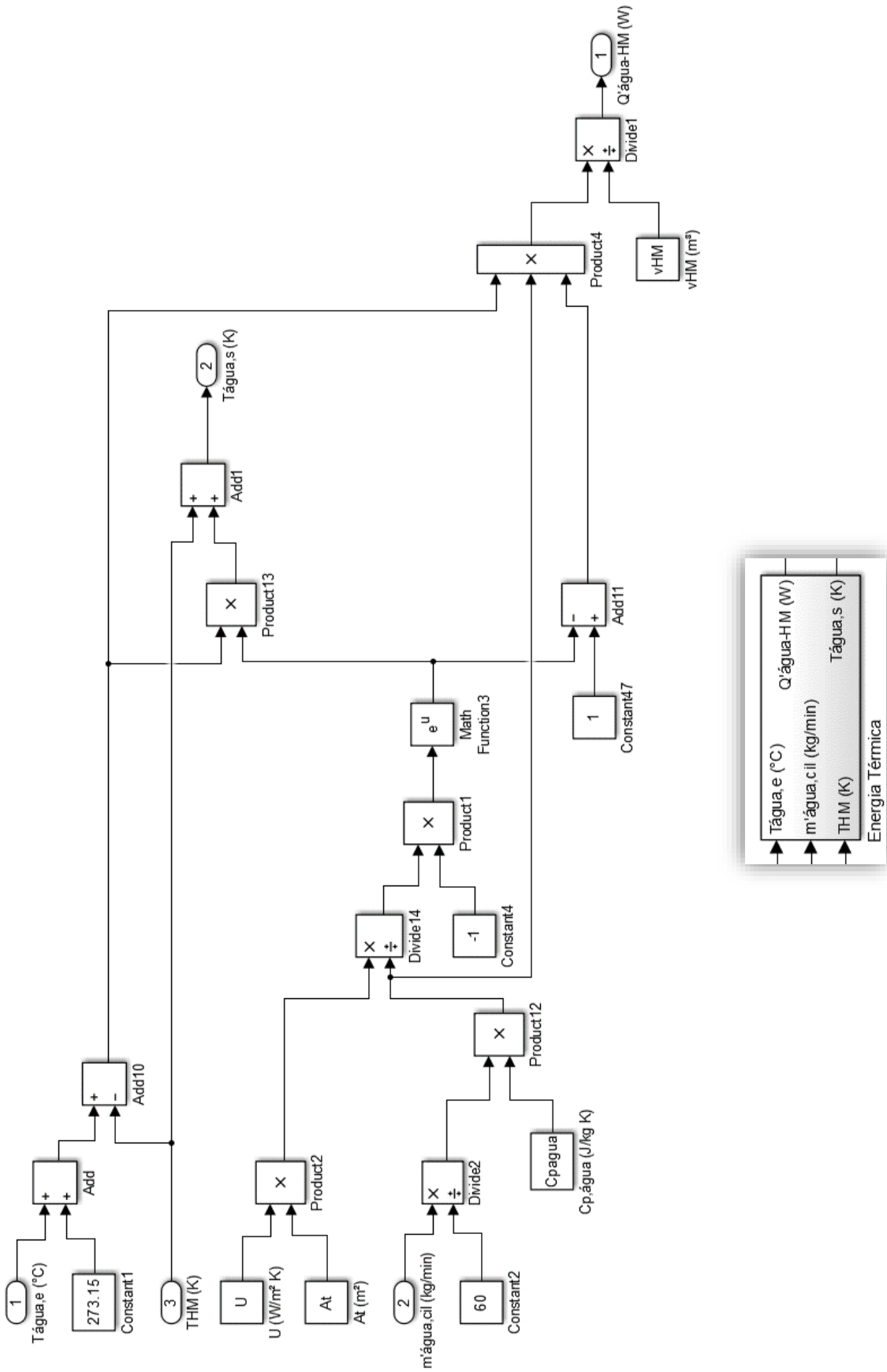
## APÊNDICE B - MODELO DO HIDRETO METÁLICO NO SIMULINK/MATLAB

Figura B.1 - Bloco principal do modelo do hidreto metálico



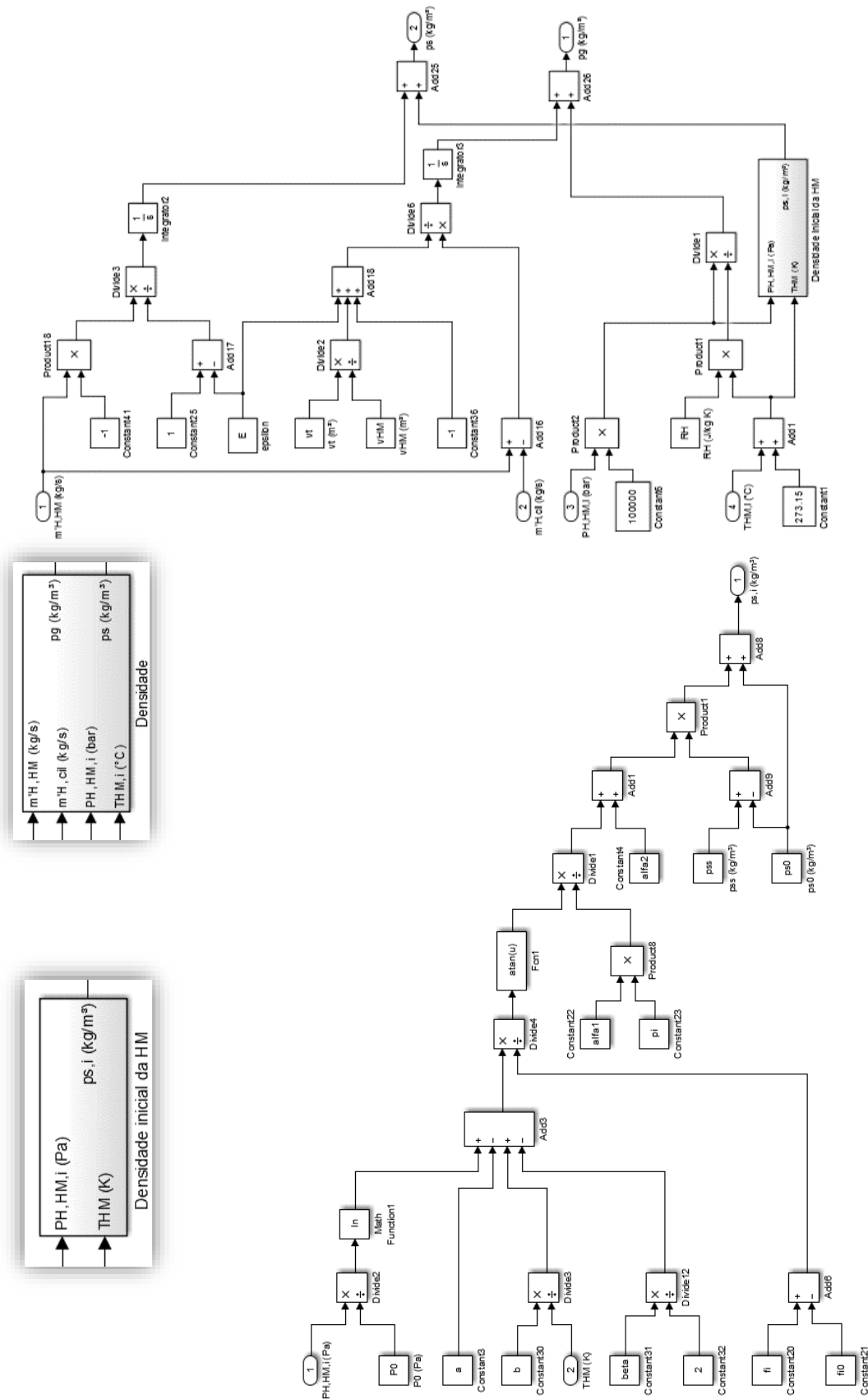
Fonte: Autor.

Figura B.2 - Cálculo da energia trocada entre a água e o hidreto metálico



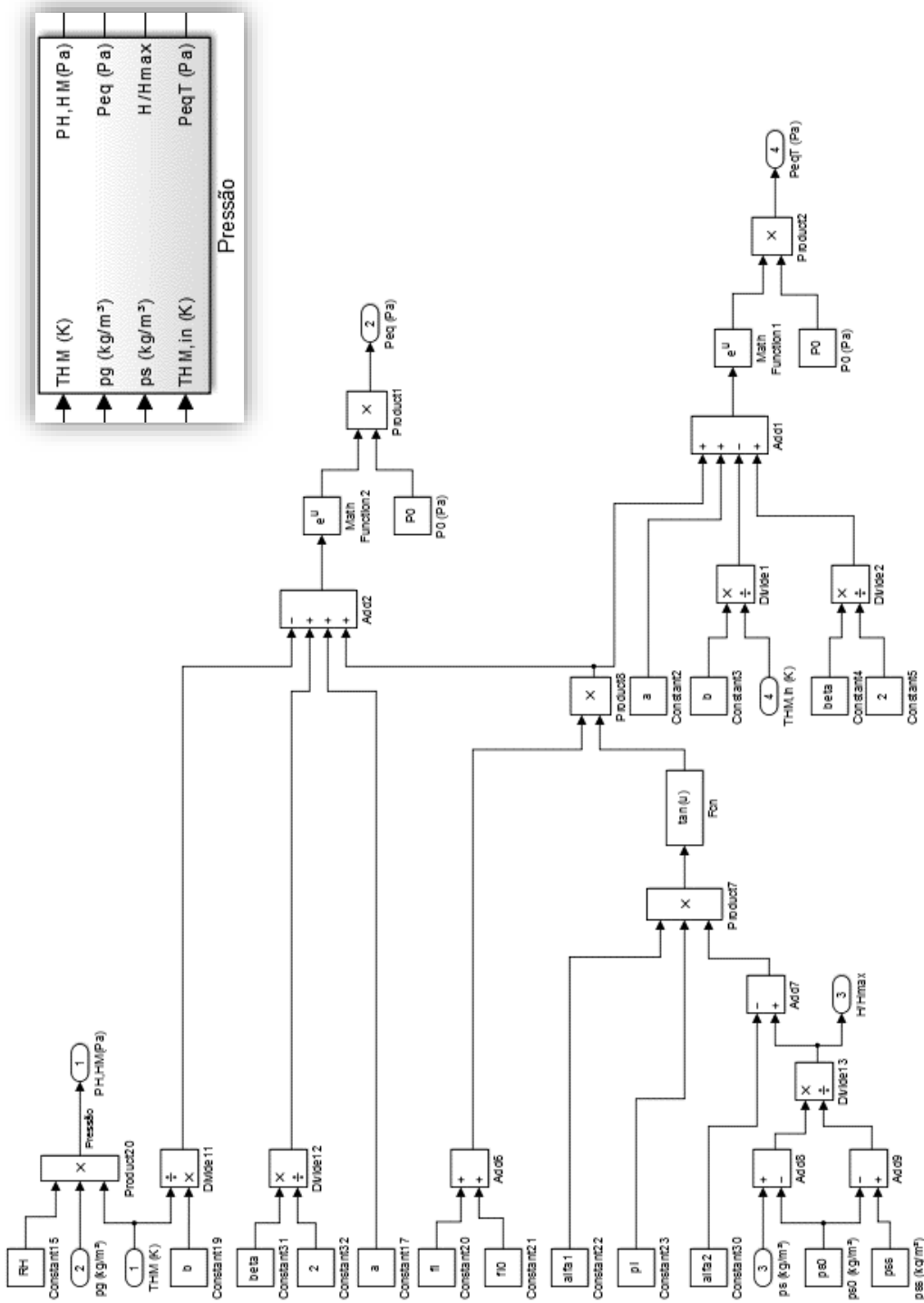
Fonte: Autor.

Figura B.3 - Cálculo da densidade do hidrogênio e da liga metálica



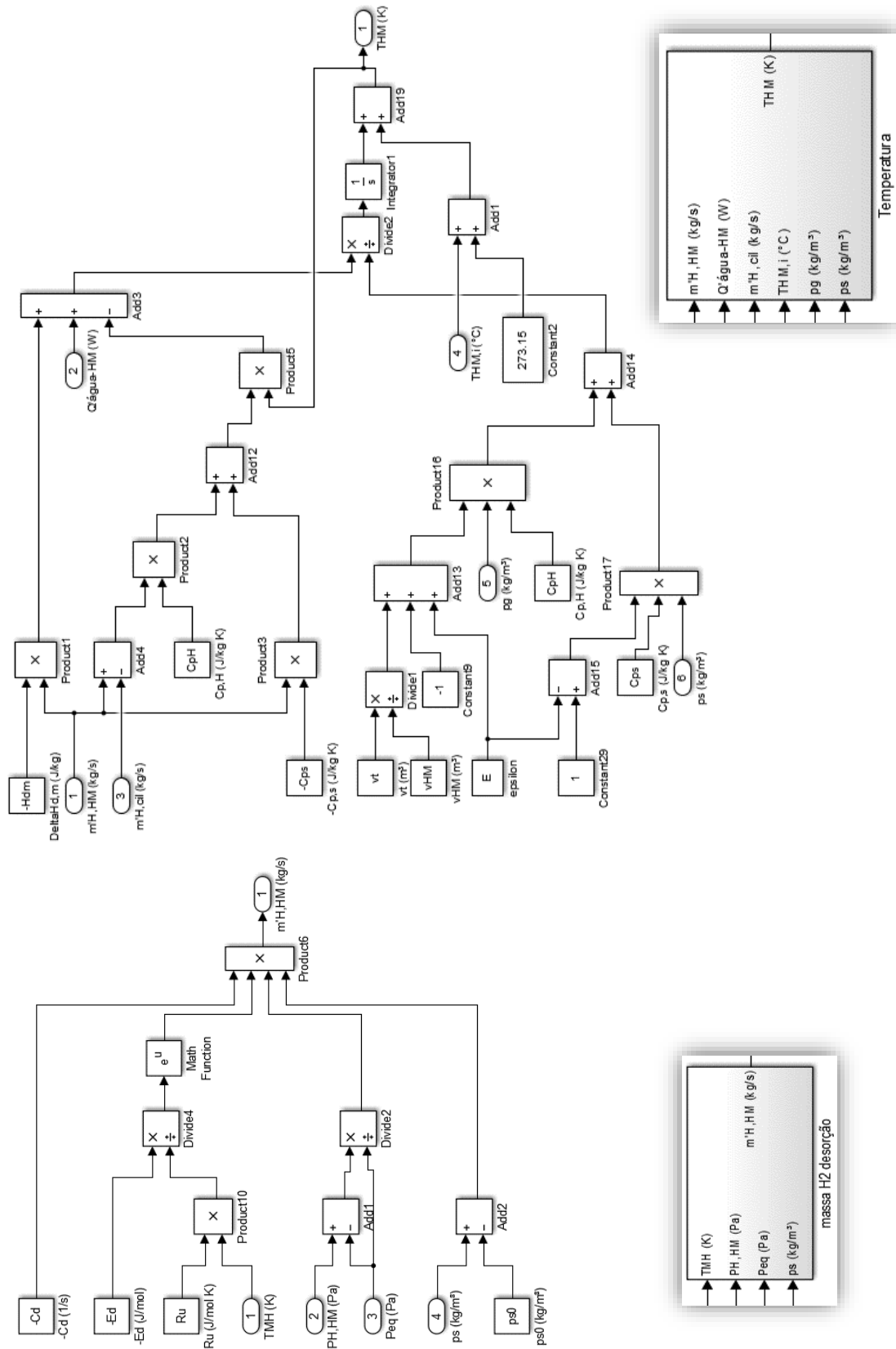
Fonte: Autor.

Figura B.4 - Cálculo das pressões do hidreto metálico



Fonte: Autor.

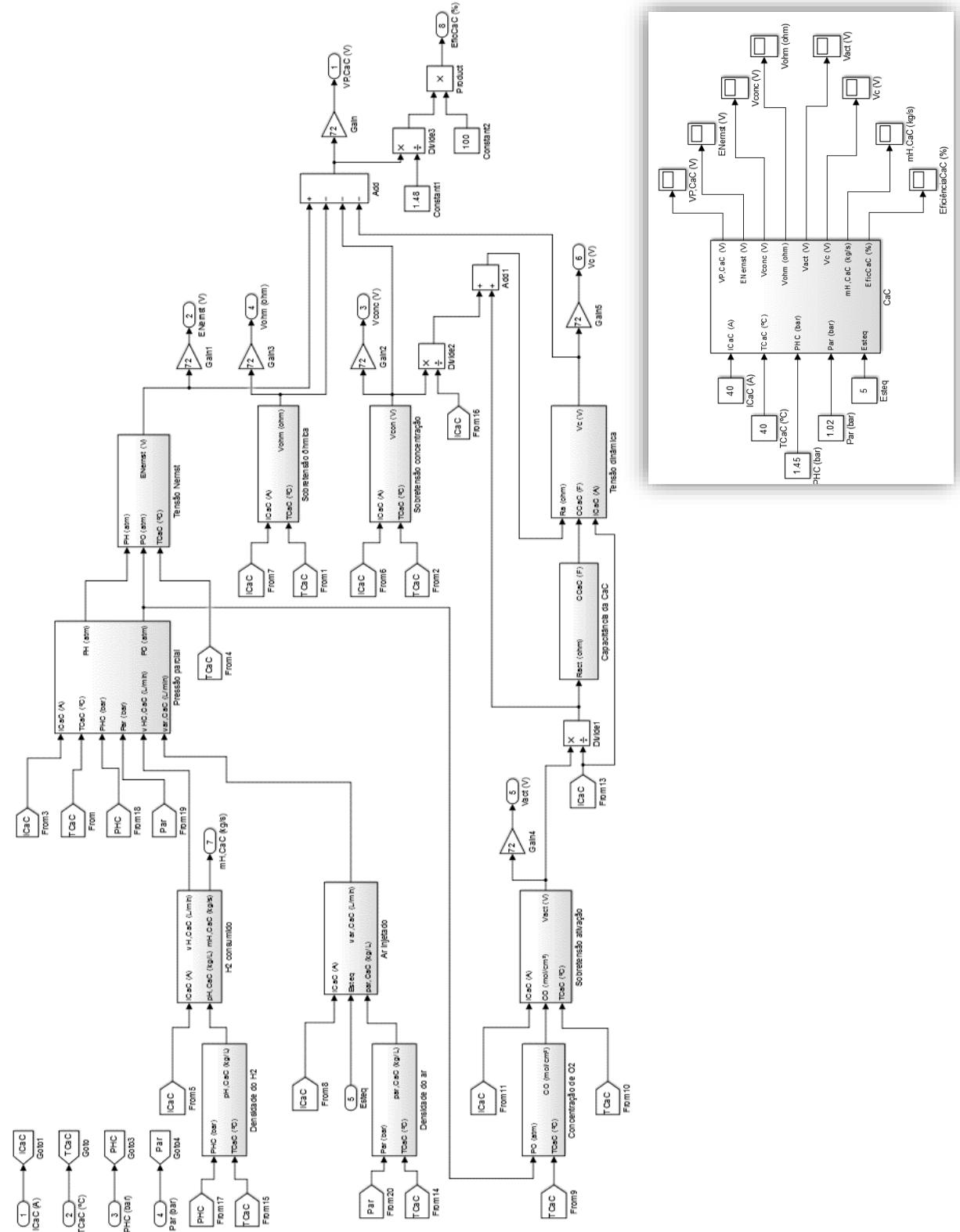
Figura B.5 - Cálculo da temperatura e massa de hidrogênio desorvido do hidreto metálico



Fonte: Autor.

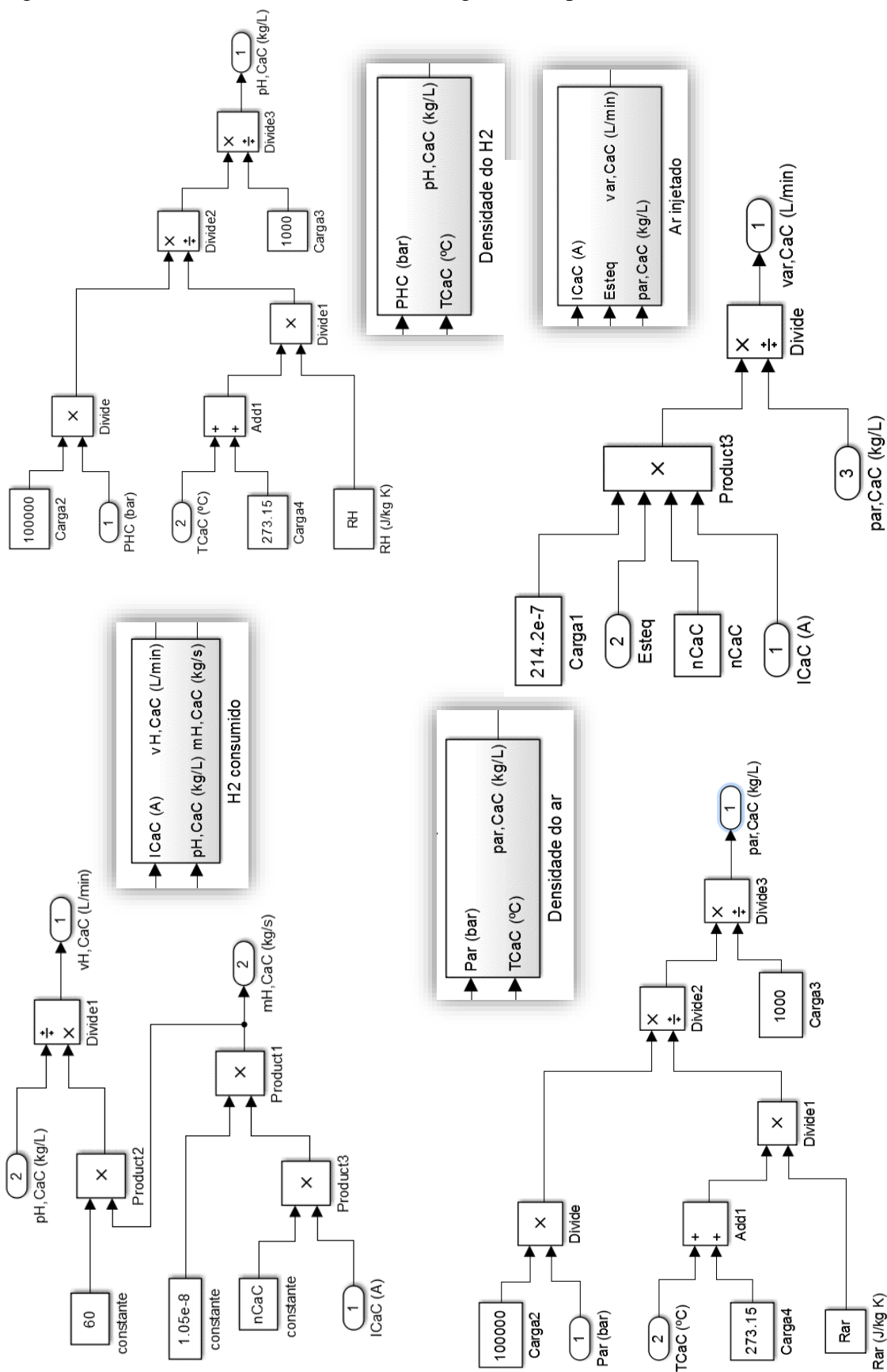
## APÊNDICE C - MODELO DA PILHA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEM NO SIMULINK/MATLAB

Figura C.1 - Bloco principal do modelo da célula a combustível



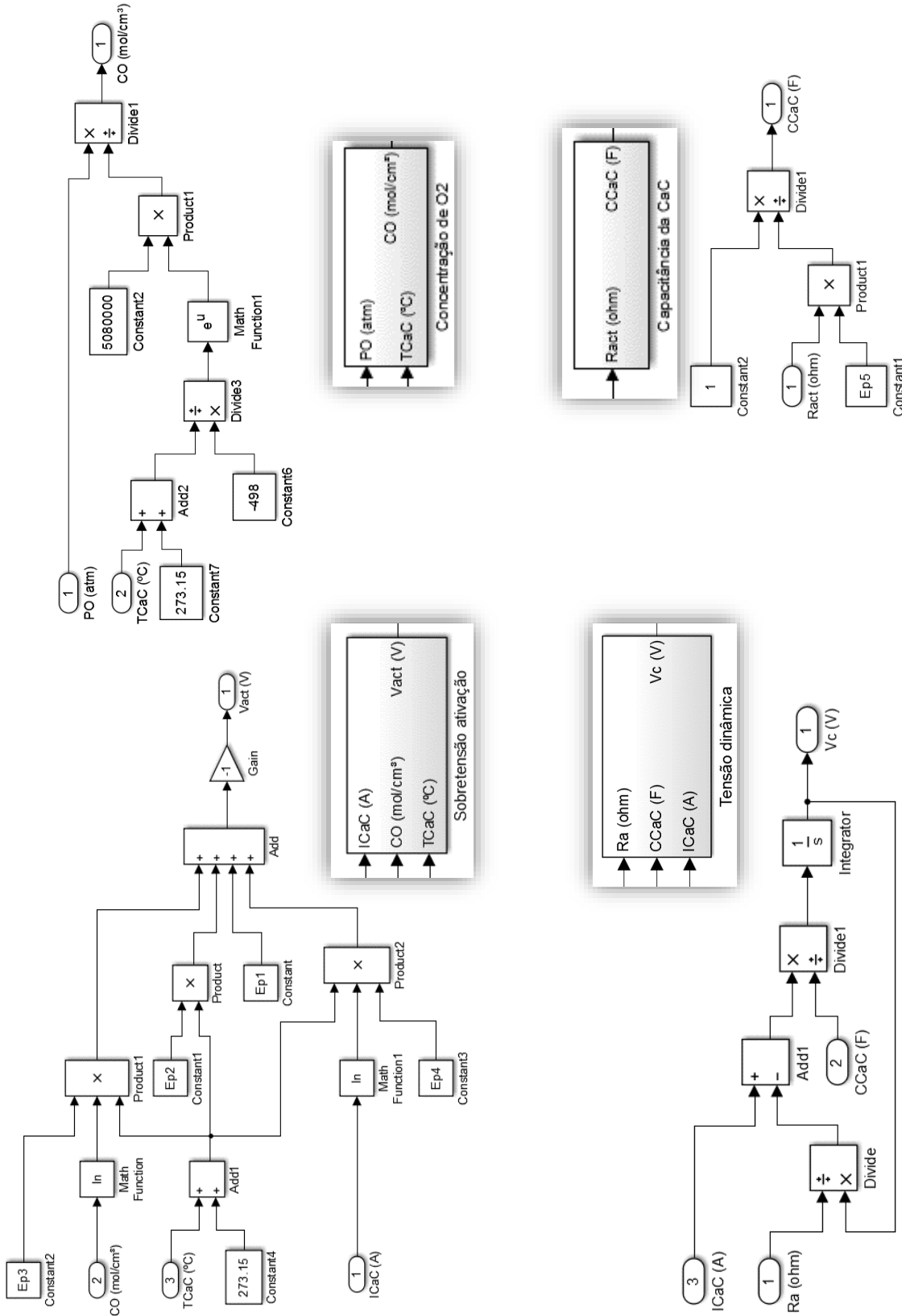
Fonte: Autor.

Figura C.2 - Cálculo da do consumo do hidrogênio e ar pela célula a combustível



Fonte: Autor.

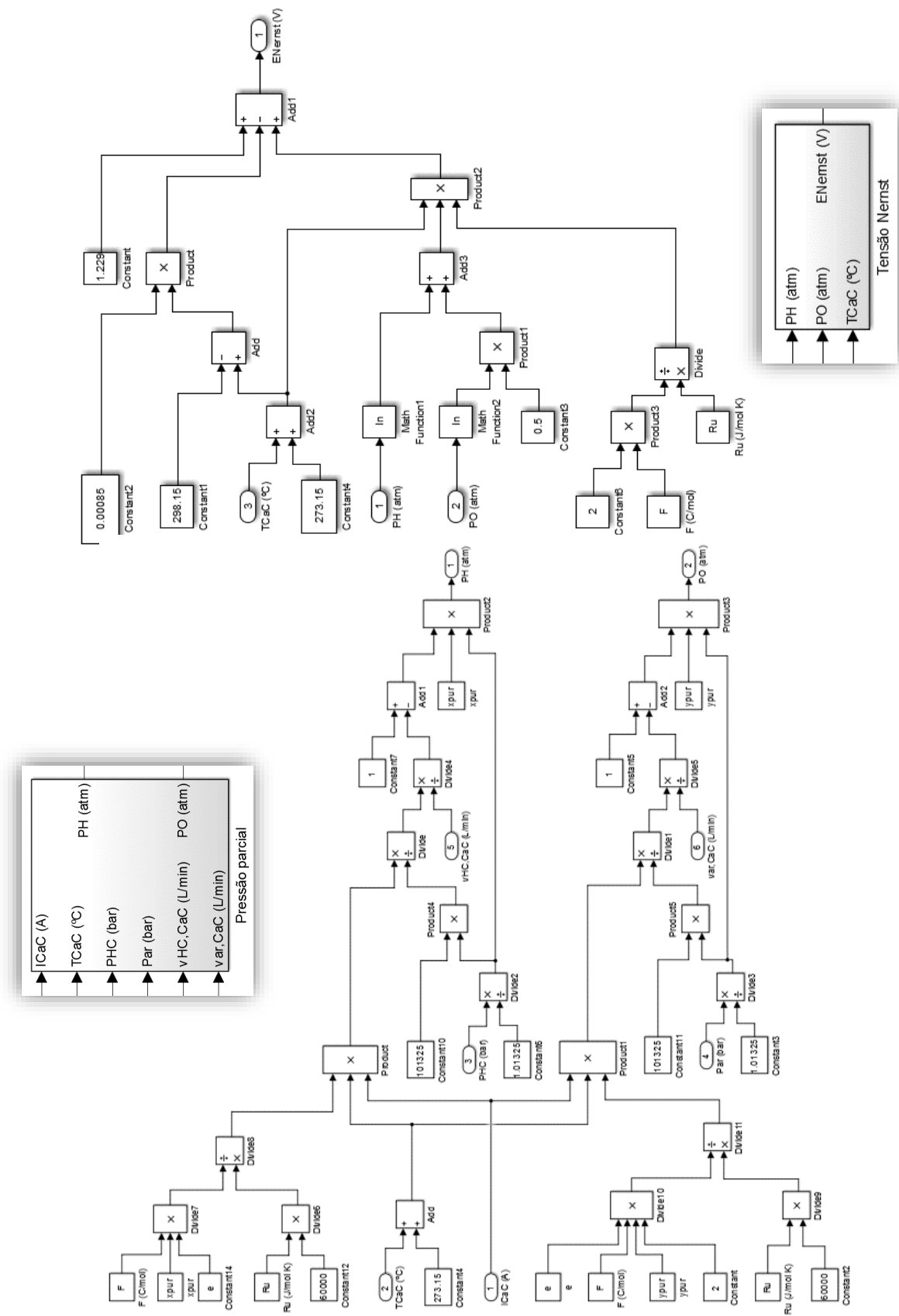
Figura C.3 - Cálculo do potencial de ativação e da tensão sobre o capacitor da célula combustível



Fonte: Autor.

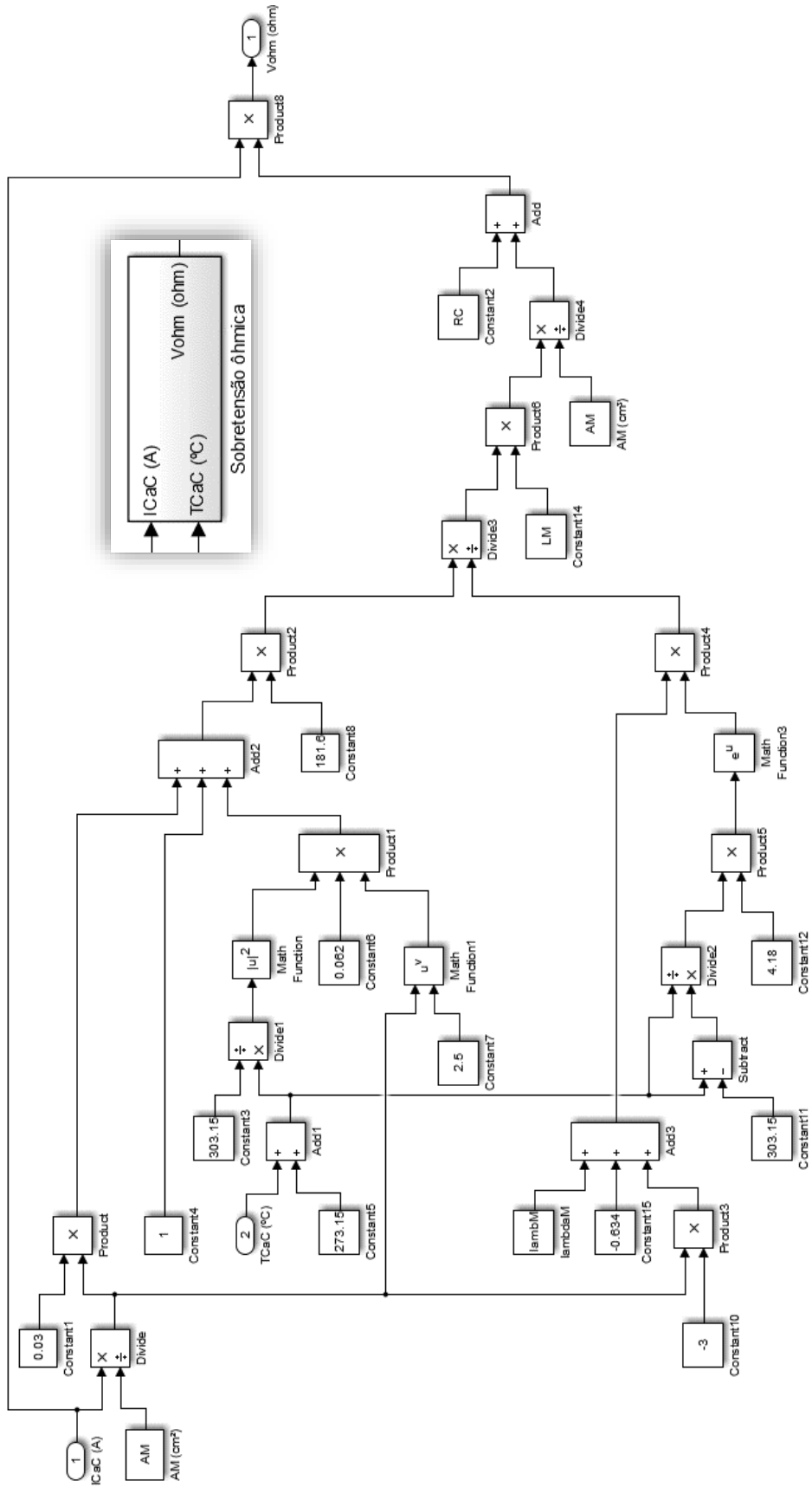


Figura C. 4 - Cálculo da tensão de Nernst da célula a combustível



Fonte: Autor.

Figura C.5 - Cálculo do potencial ôhmico da célula a combustível



Fonte: Autor.

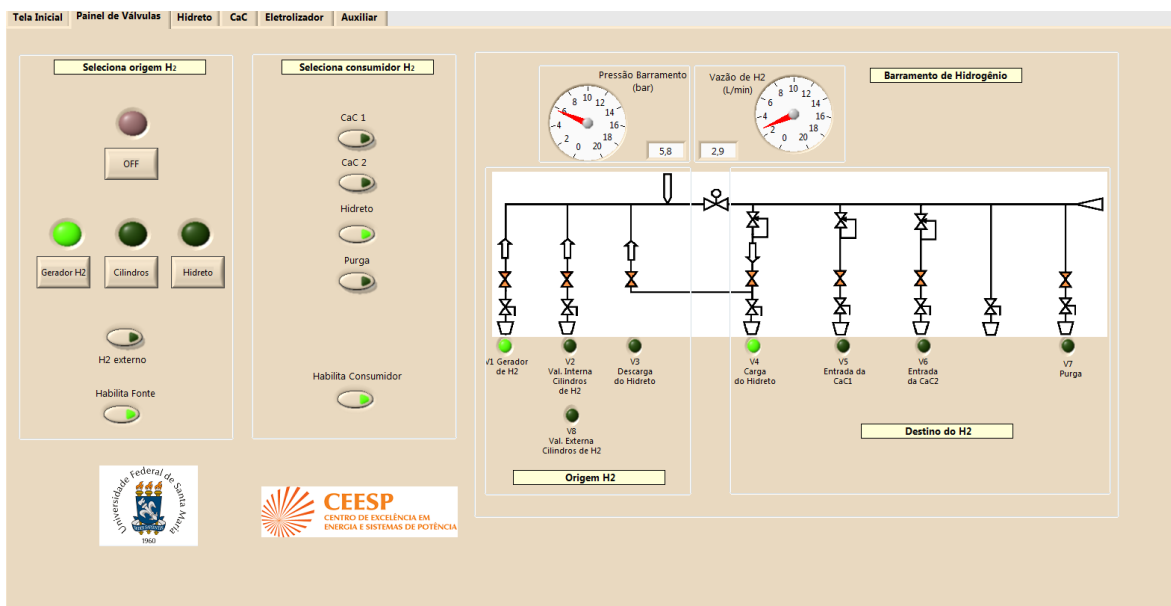


## APÊNDICE D - INTERFACE DO PROGRAMA DE MONITORAMENTO E CONTROLE DA PLANTA

A interface gráfica do programa foi dividida em 4 telas principais: controle das válvulas, controle e monitoramento do cilindro com hidreto metálico, monitoramento do eletrolisador e controle e monitoramento da pilha de células a combustível.

Para iniciar qualquer processo é necessário definir abertura das válvulas para direcionar o hidrogênio da origem ao destino. Na interface desenvolvida, Figura D.1, pode-se selecionar a fonte de hidrogênio: o cilindro de hidretos metálicos, o eletrolisador ou ainda o cilindro de alta pressão. O programa permite acionar apenas uma origem de hidrogênio de cada vez, o que garante a correta medição do fluxo de hidrogênio pelo sensor instalado no barramento e a operação segura. Após a seleção da origem do hidrogênio, pode-se escolher o consumidor do hidrogênio que pode ser: a pilha de células a combustível, o hidretos metálicos ou a purga para o ambiente externo. Além disso, é possível monitorar a pressão (bar) e o fluxo de hidrogênio do barramento de hidrogênio.

Figura D.1 - Interface para o direcionamento do hidrogênio produzido ou armazenado

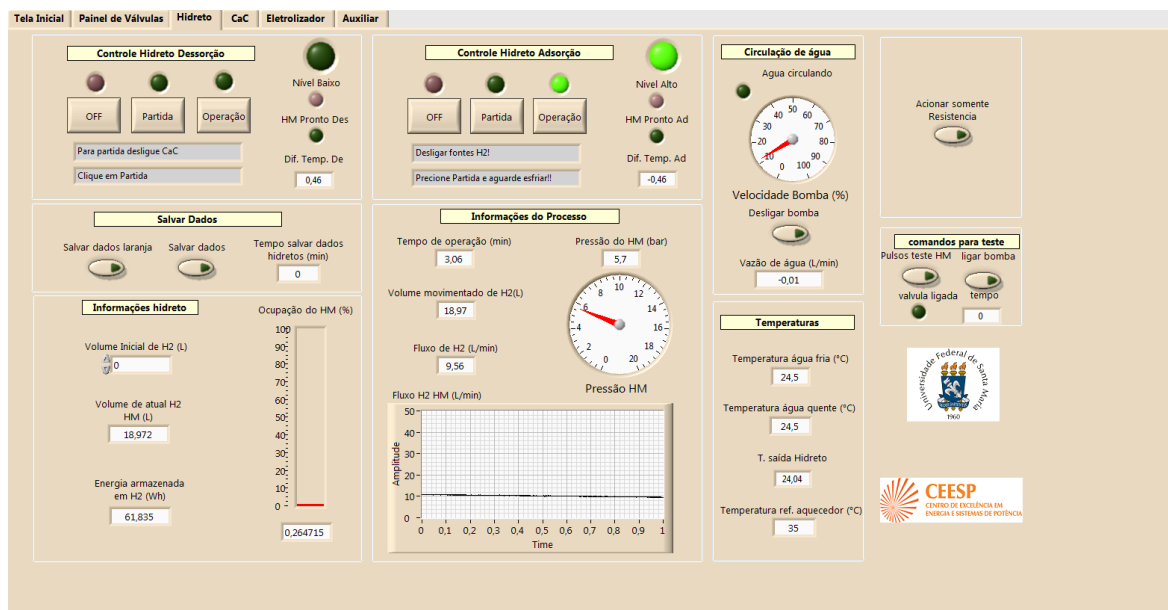


Fonte: Autor.

A interface para o controle e monitoramento do cilindro de hidreto metálicos, Figura D.2, oferece a opção de partida e de operação para adsorção e dessorção do hidrogênio. As

rotinas de partida deixam a temperatura da liga metálica próxima as das fontes de troca de calor antes de entrar em operação, enquanto que a rotina de operação faz o controle da temperatura durante o processo dessorção e adsorção. É possível também monitorar a pressão, o fluxo de hidrogênio e a quantidade de hidrogênio adsorvido ou dessorvido pela planta.

Figura D.2 - Interface de controle da troca térmica (HM – água)



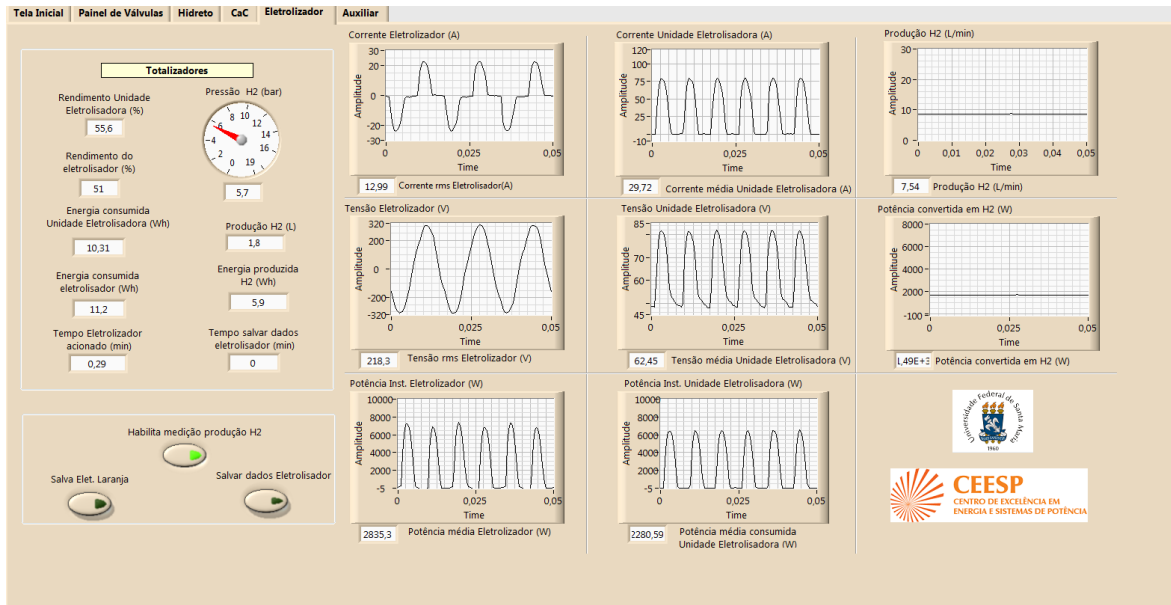
Fonte: Autor.

A interface do eletrolisador, Figura D.3, permite realizar o monitoramento da corrente e tensão CA, provenientes da rede elétrica, e da tensão e corrente CC, fornecidas pelo conversor a pilha do eletrolisador. Assim, é possível analisar em tempo real, além das grandezas elétricas citadas, a eficiência do eletrolisador, a pressão e a produção de hidrogênio.

O controle da CaC relatado no capítulo 4, possui a interface de visualização e atuação conforme a

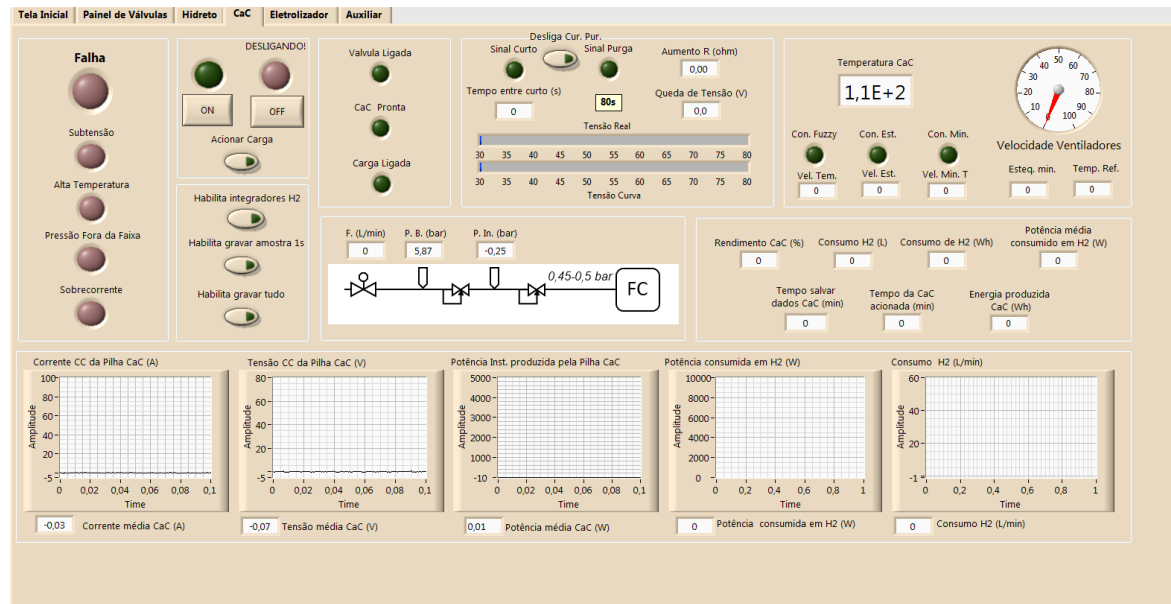
Figura D.4. Além do controle da pilha é possível visualizar em tempo real as grandezas elétricas, térmicas, o rendimento da pilha e o consumo de hidrogênio.

Figura D.3 - interface de monitoramento da produção e consumo do eletrolisador



Fonte: Autor.

Figura D.4 - Interface do controle da pilha de células a combustível



Fonte: Autor.

## APÊNDICE E - PROGRAMA PARA O CONTROLE E MONIOTRAMENTO DA PLANTA ELABORADO NO LABVIEW

Figura E.1- Programa para a seleção do fluxo de hidrogênio

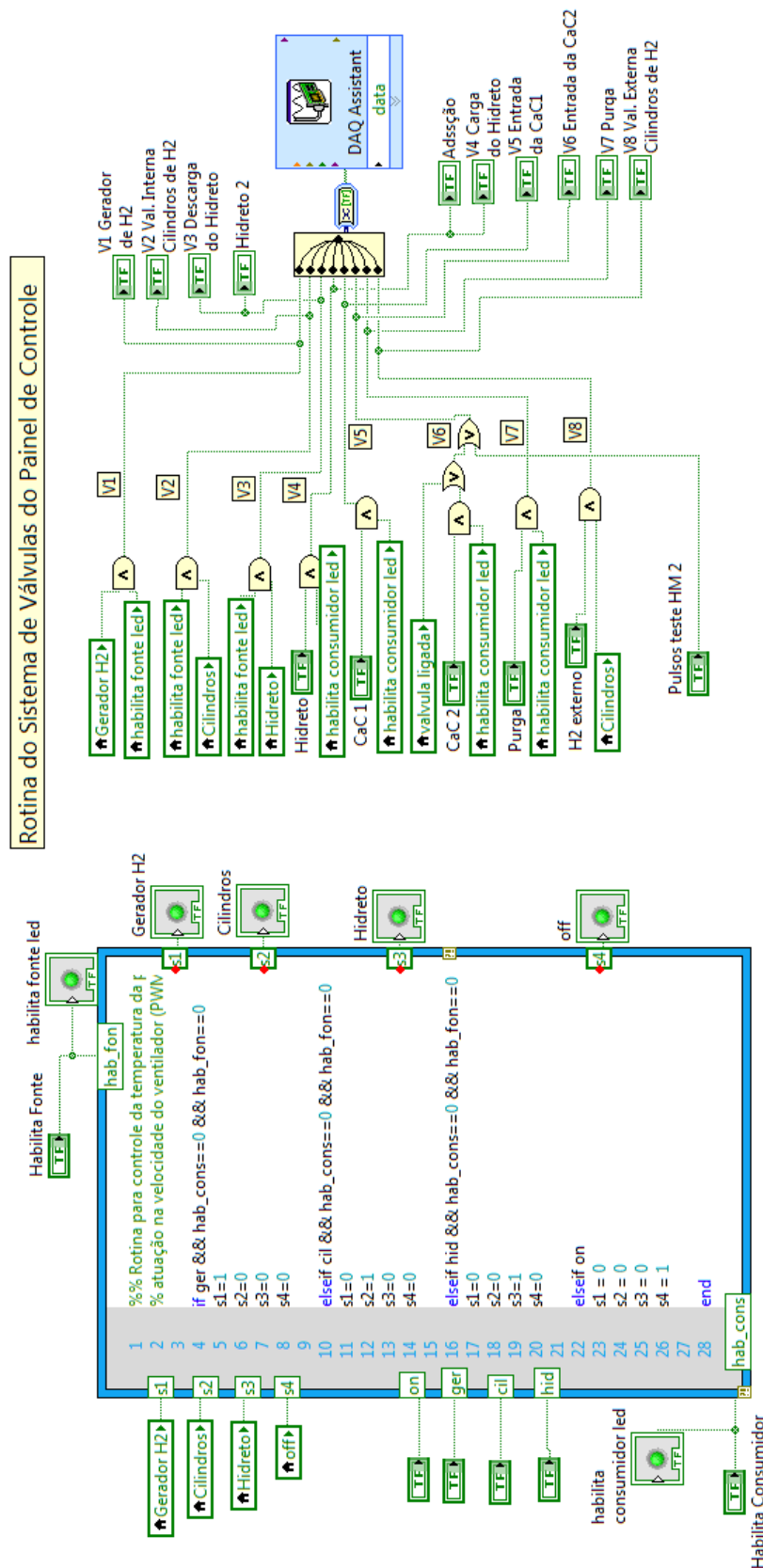


Figura E.2 - Programa de monitoramento do eletrolisador alcalino

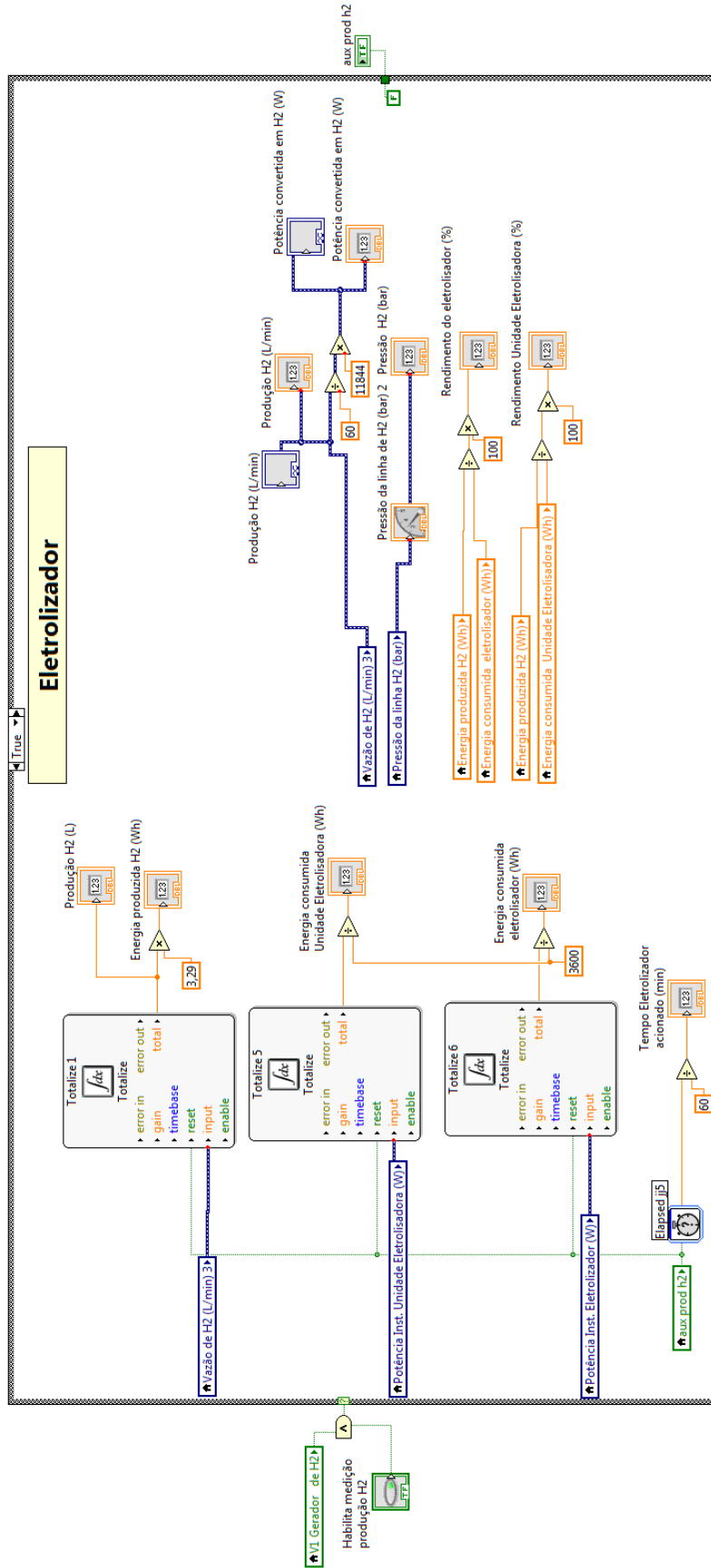
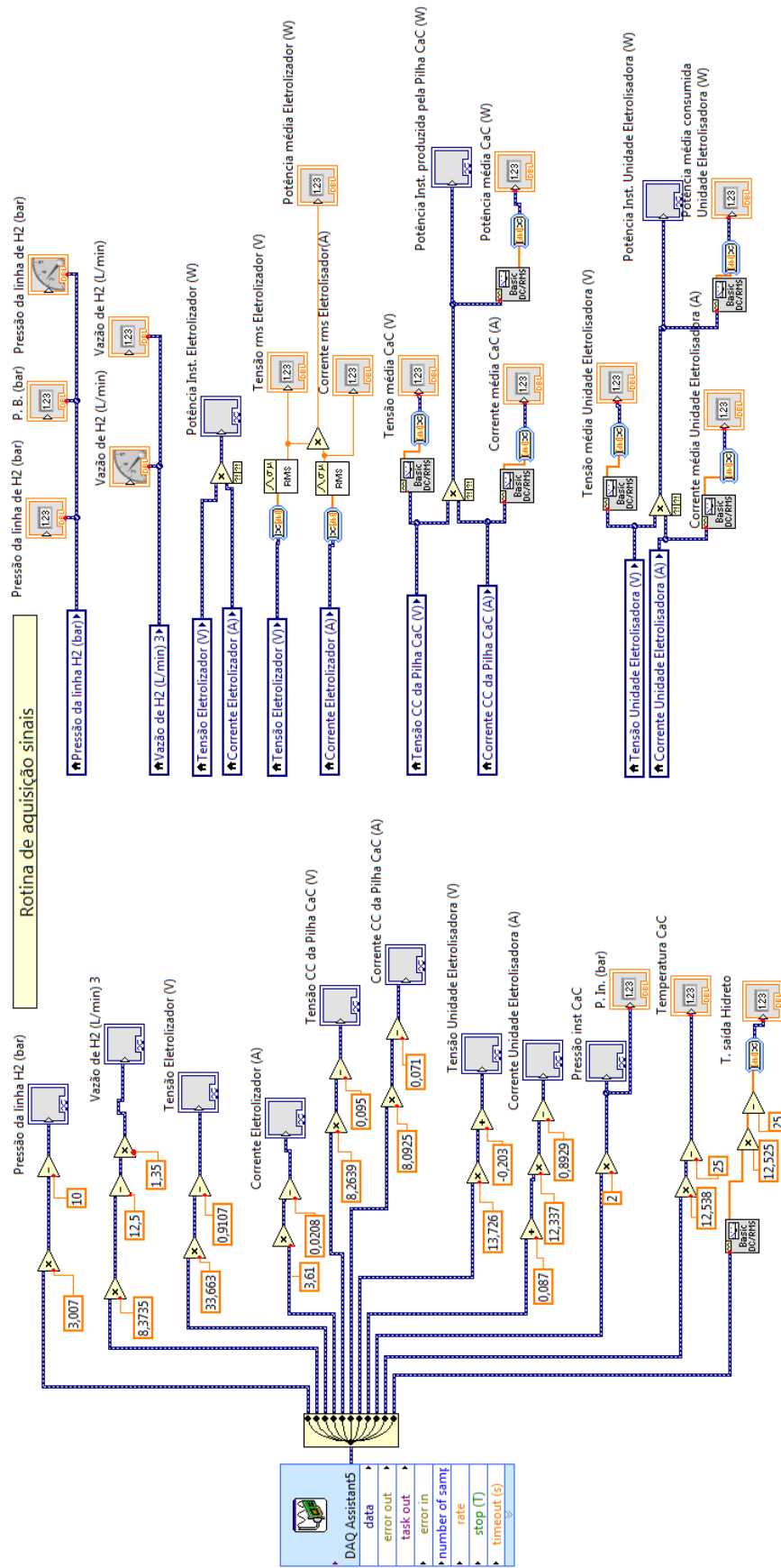


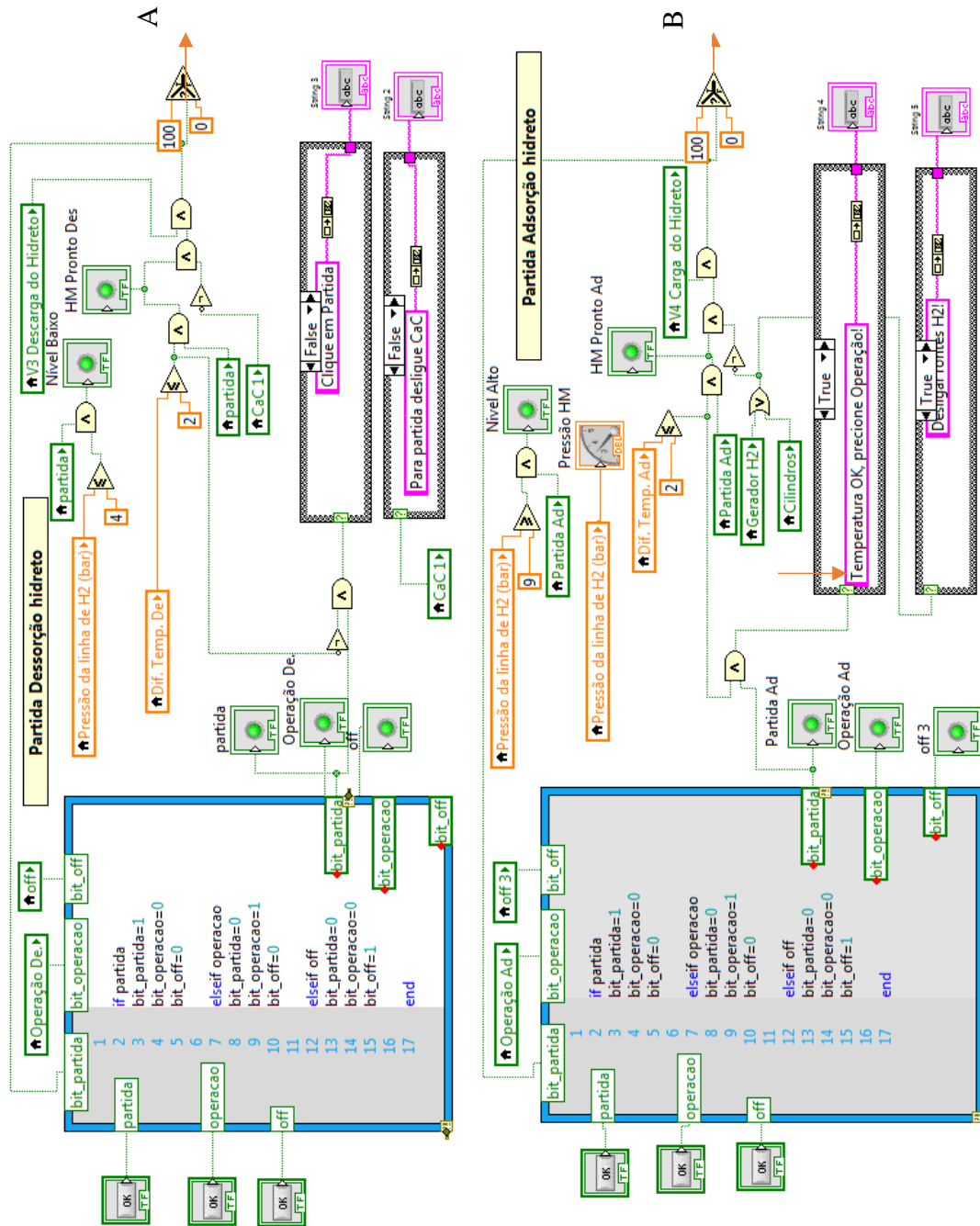


Figura E.3 - Programa de aquisição dos sinais dos sensores



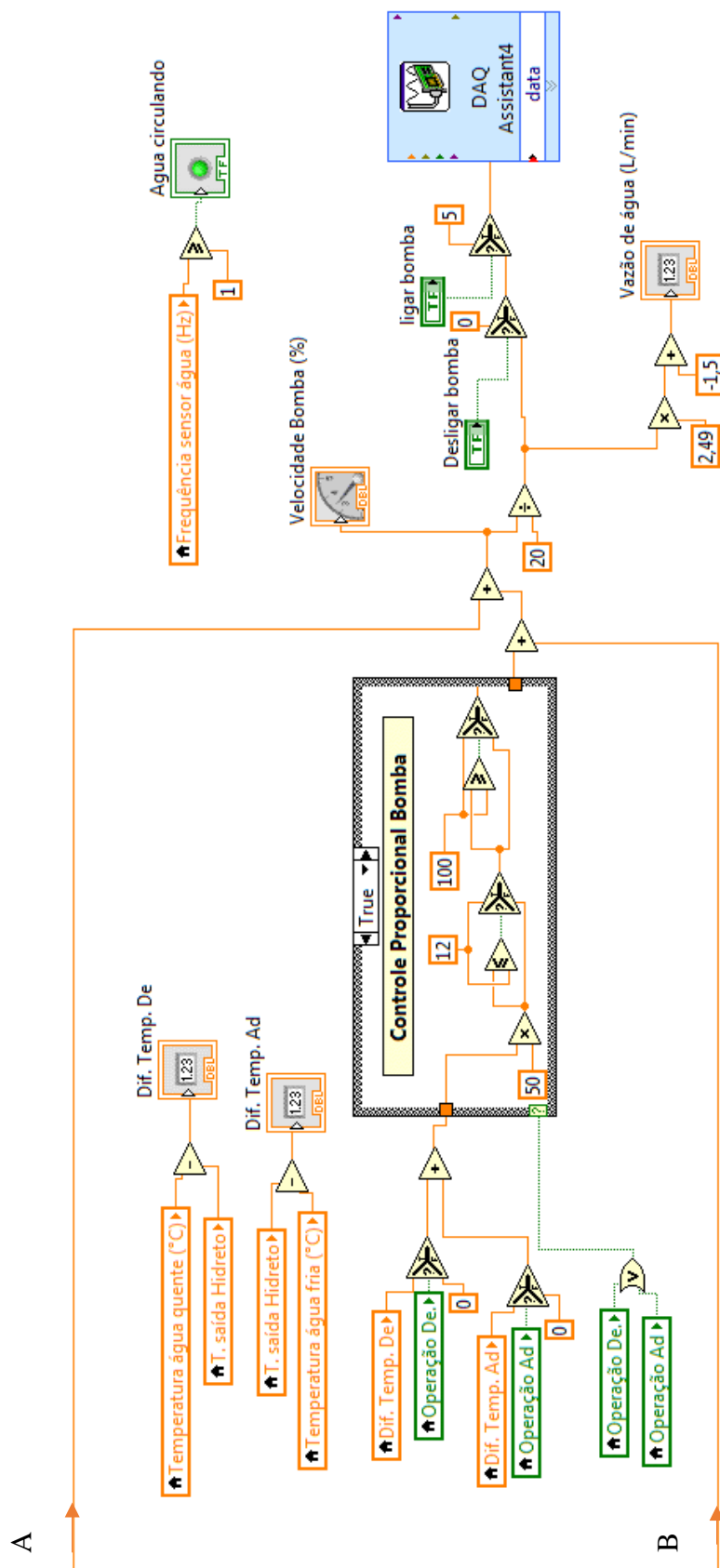
Fonte: Autor.

Figura E.4 - Programa de controle da troca térmica entre o HM e água que circula pelo cilindro



Fonte: Autor.

Figura E.5 - Programa de controle da troca térmica entre o HM e água que circula pelo cilindro (cont.)



Fonte: Autor.

Figura E.6 - Programa responsável pela abertura das válvulas do trocador térmico e pelo monitoramento da ocupação do HM

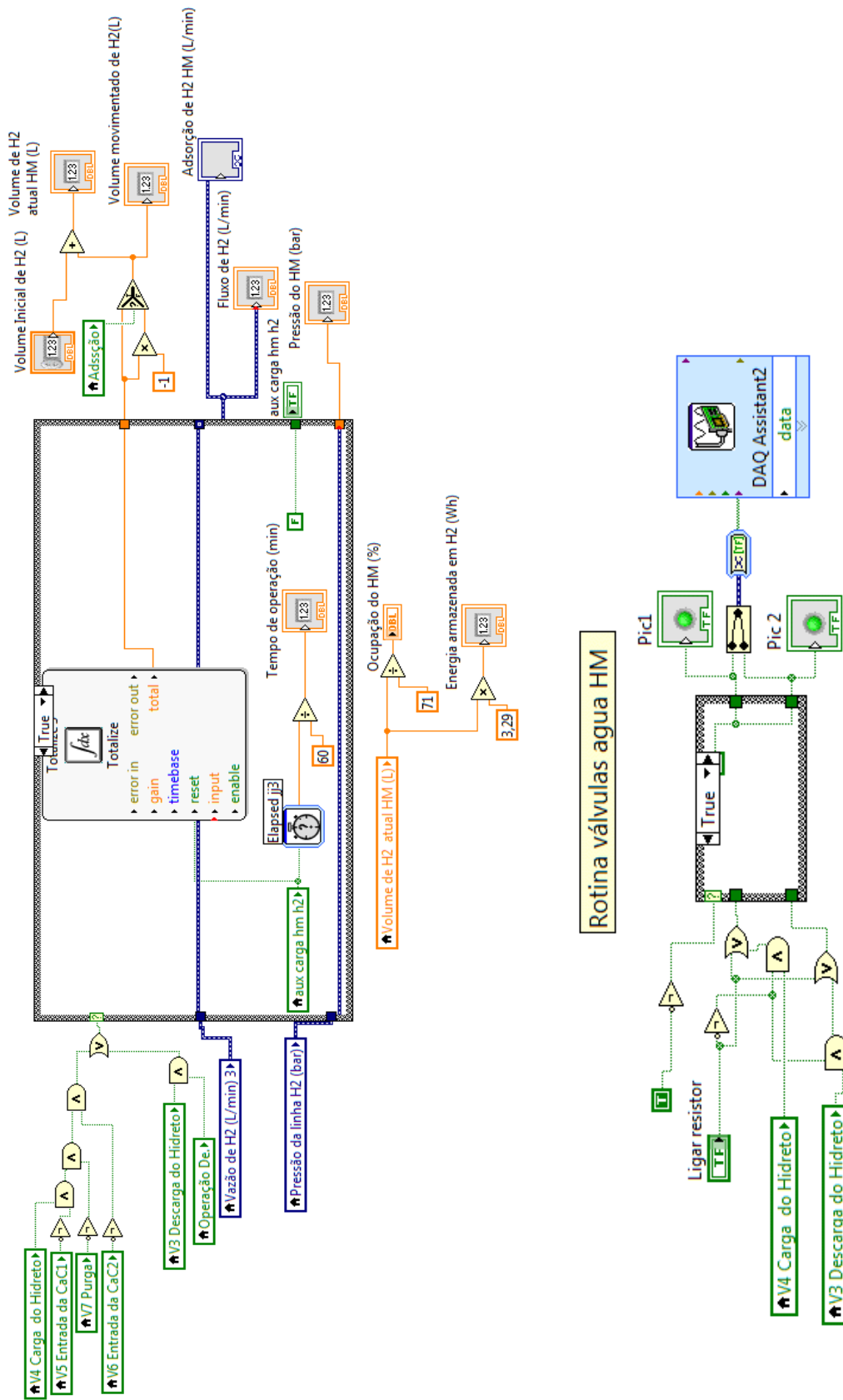
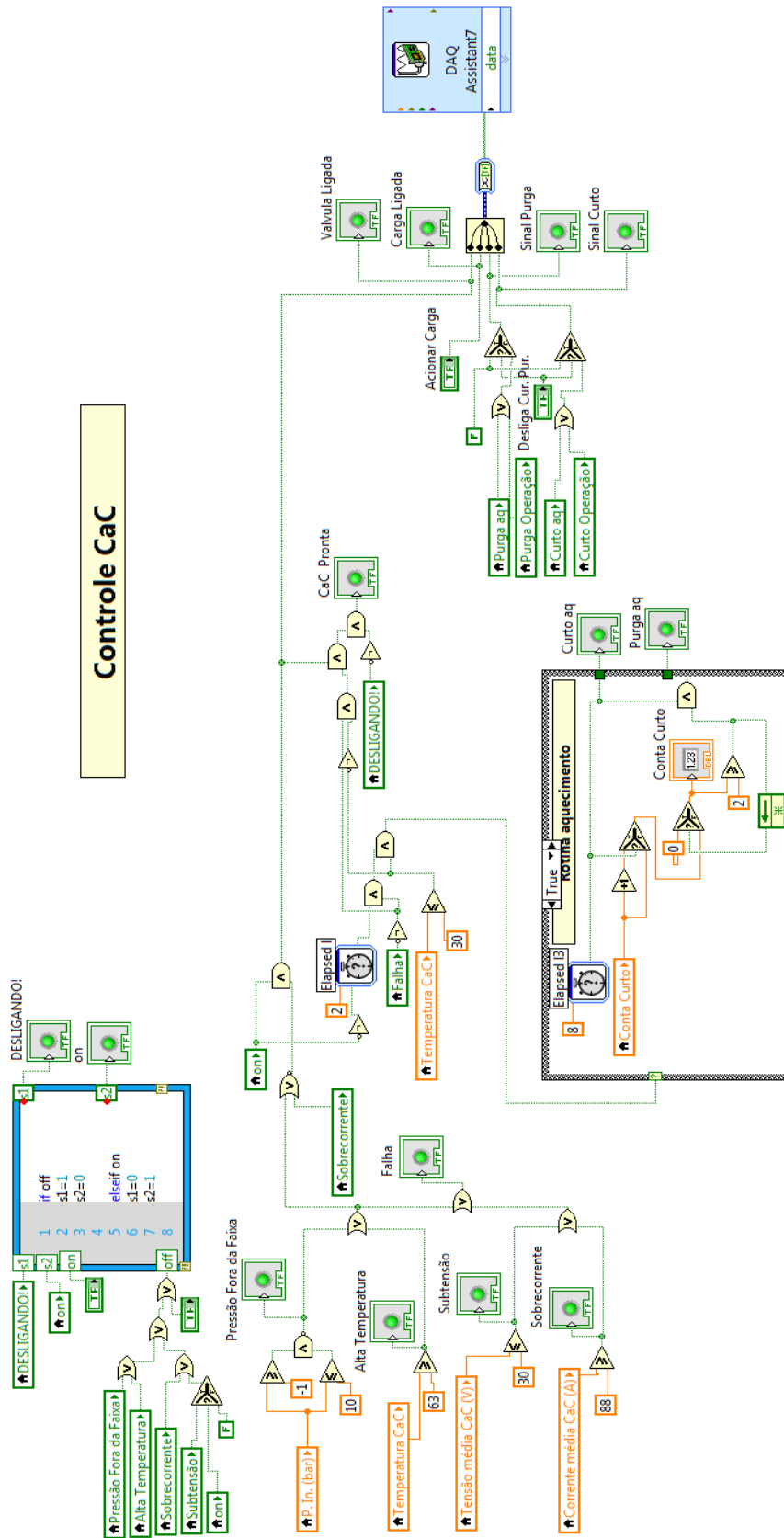


Figura E.7 - Programa de proteção e de aquecimento da célula a combustível



Fonte: Autor.

Figura E.8 - Programa de execução do curto-circuito e purga na célula a combustível

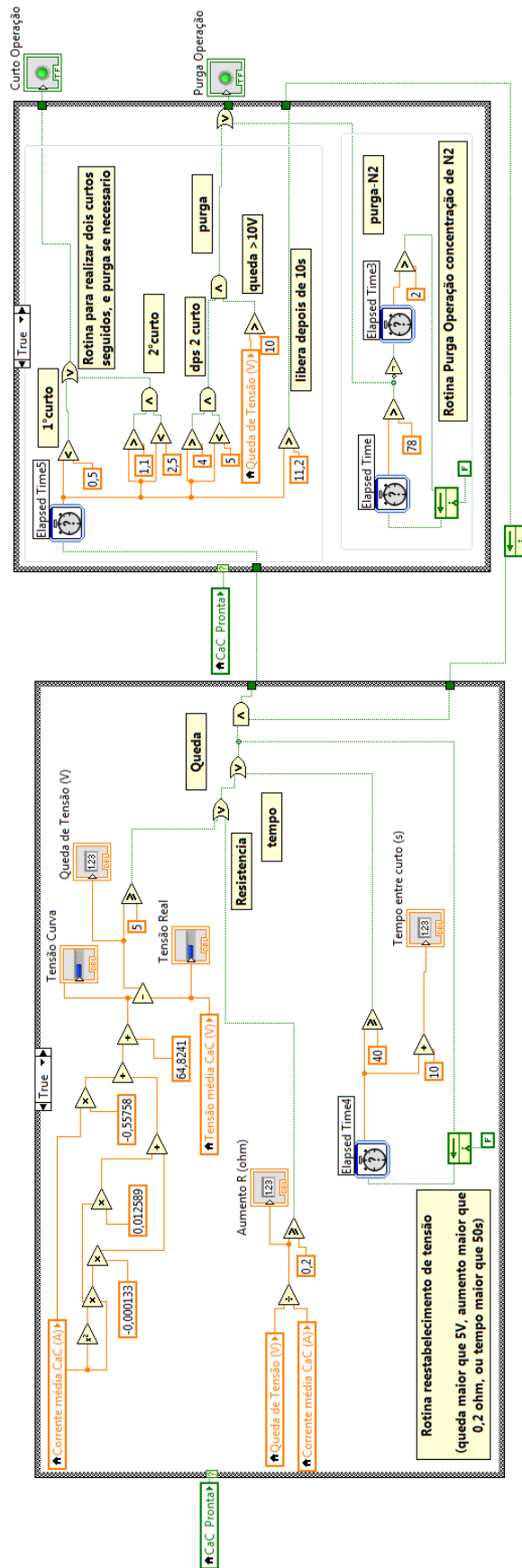
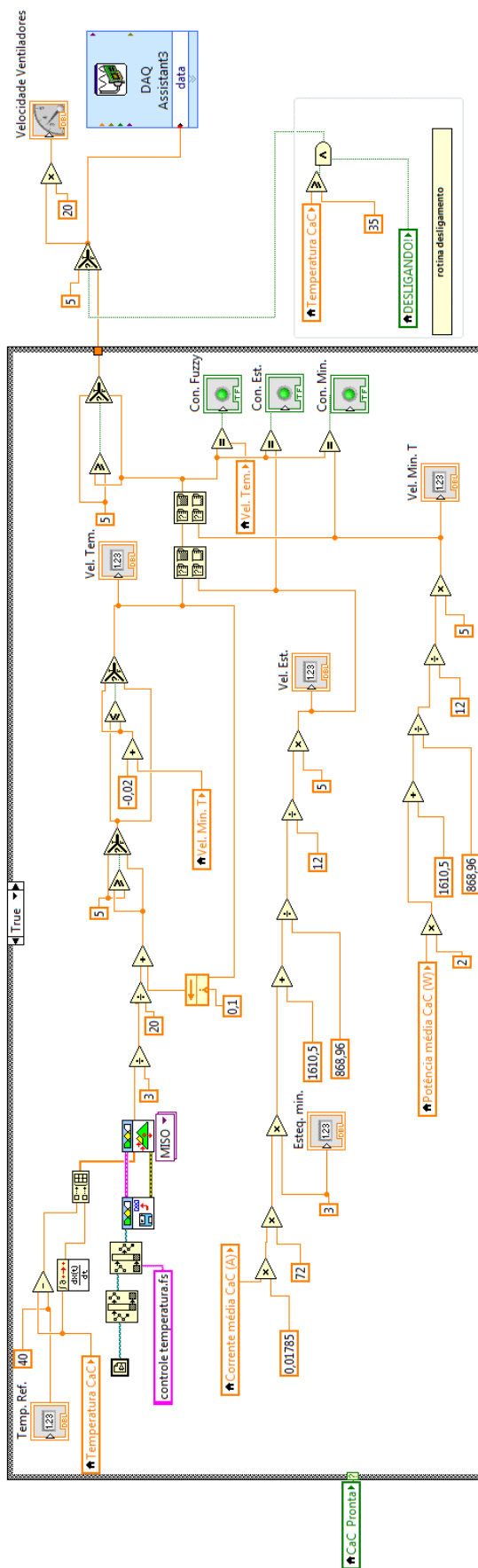
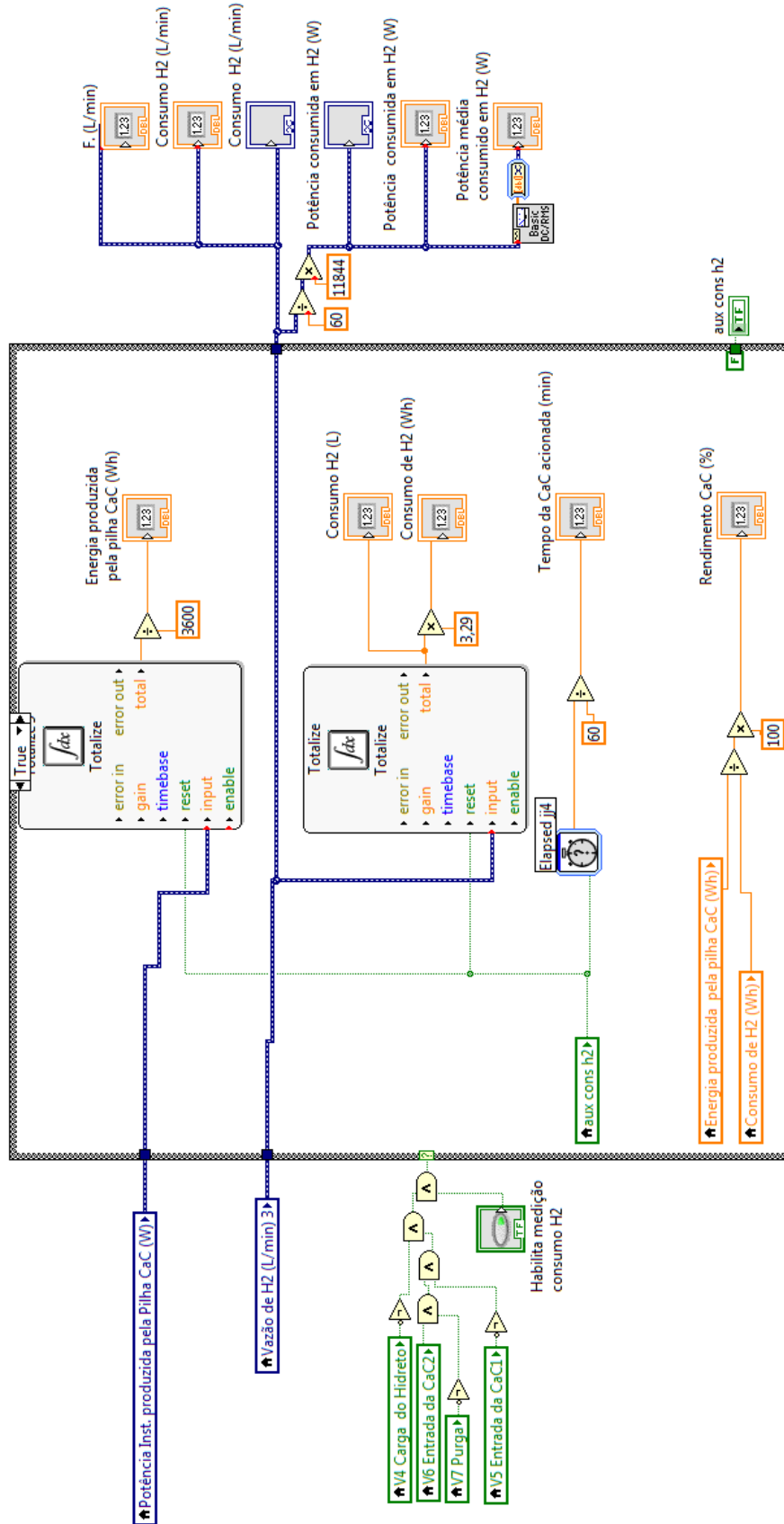


Figura E.9 - Programa de controle da temperatura da célula a combustível



Fonte: Autor.

Figura E.10 - Programa de monitoramento da energia produzida e consumida em hidrogênio pela célula a combustível





## APÊNDICE F - CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM UTILIZADA NA PLANTA

O principal componente de uma CaC é a membrana de troca de prótons, pois é a principal responsável para a ocorrência de uma reação química e o surgimento de uma corrente elétrica. Os requisitos para uma boa membrana são muitos, os mais importantes são: a alta condutividade protônica, permeabilidade de fluxo de gás reagente, devem possuir estabilidade térmica e química, e ainda devem ser fortes mecanicamente para poder ser feitas em películas muito finas (LARMINIE; DICKS, 2003; SCHMITTINGER; VAHIDI, 2008).

As membranas mais usadas na fabricação de CaCs são de fluoro-polímeros sulfonados, geralmente fluoroetileno. O mais bem conhecido e bem estabelecido destes é o *Nafion Dupont*. Este material é fortemente hidrofóbico, e por isso é utilizado nos elétrodos para forçar a água para fora destes, e, portanto, evitar a inundação (LARMINIE; DICKS, 2003).

Figura F.1 - Os componentes da célula vista pelo lado A

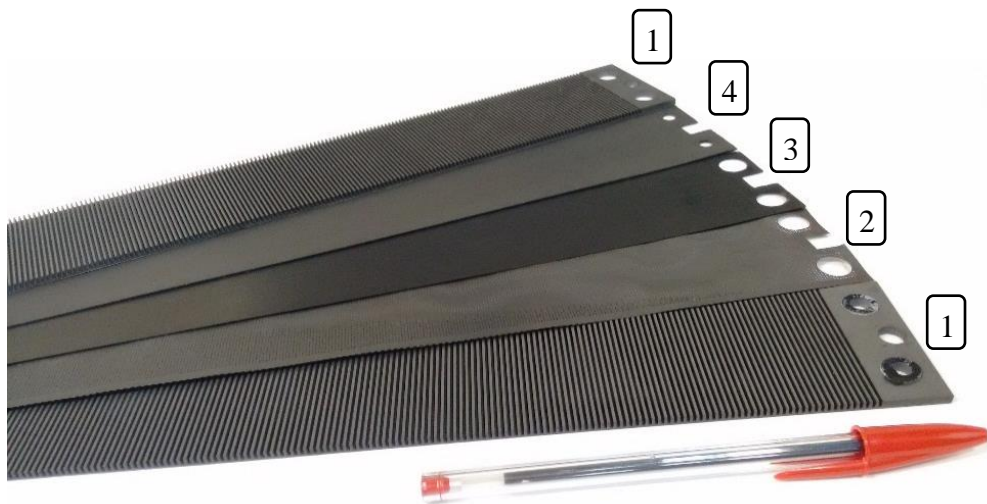


Fonte: Autor.

Para acelerar a reação nas duas faces da membrana, cátodo e ânodo, são colocadas uma camada catalizadora de platina, em uma proporção de  $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$ . Os ânodos e os cátodos são muito semelhantes, e em alguns modelos de CaC PEM são idênticos. Como esta camada de platina é muito fina geralmente é colocada sobre uma camada de material poroso e condutor, tal como tecido de carbono ou papel de carbono, o PTFE (*Politetrafluoretileno* - um polímero conhecido mundialmente pelo nome comercial *teflon*®), como este material é hidrofóbico, muitas vezes também é adicionado, para expelir água e fornecer a superfície de onde a água possa evaporar. Essa camada de carbono difunde a gás para o catalisador e por isso é muitas

vezes chamado a camada de difusão de gás (*GDL - gas diffusion layer*). O conjunto catalizador e GDL podem ser vistos nas figuras pelos números 8 no ânodo e 3 no cátodo. Esta camada possui cerca de 0,2 a 0,5 mm de espessura. Além disso a GDL é responsável pela ligação elétrica entre o catalisador suportado em carbono e a placa bipolar (LARMINIE; DICKS, 2003).

Figura F.2 - Os componentes da célula vista pelo lado B

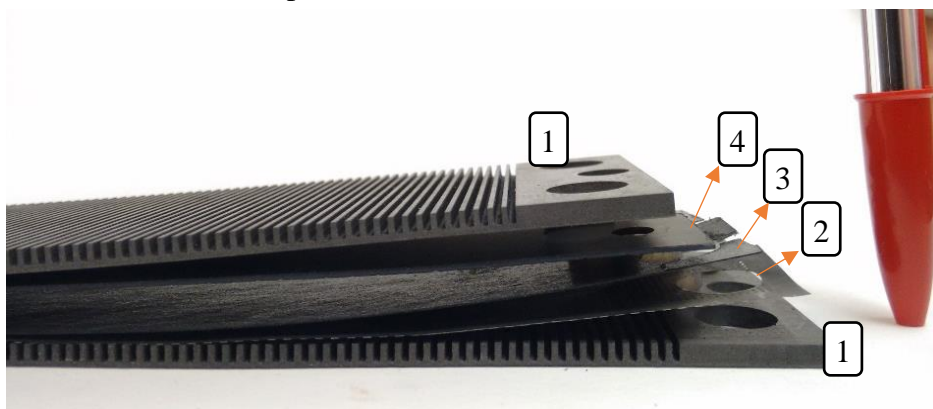


Fonte: Autor.

O conjunto é composta por uma membrana de eletrólito no meio da célula, com catalisador e GDL é conhecido tipicamente como MEA (*membrane electrode assembly*) (JAMEKHORSHID; KARIMI; NOSHADI, 2011). Neste caso não se tem uma MEA bem definida, agrupada em um único conjunto, mas composta pelas camadas 3, 9 e 8.

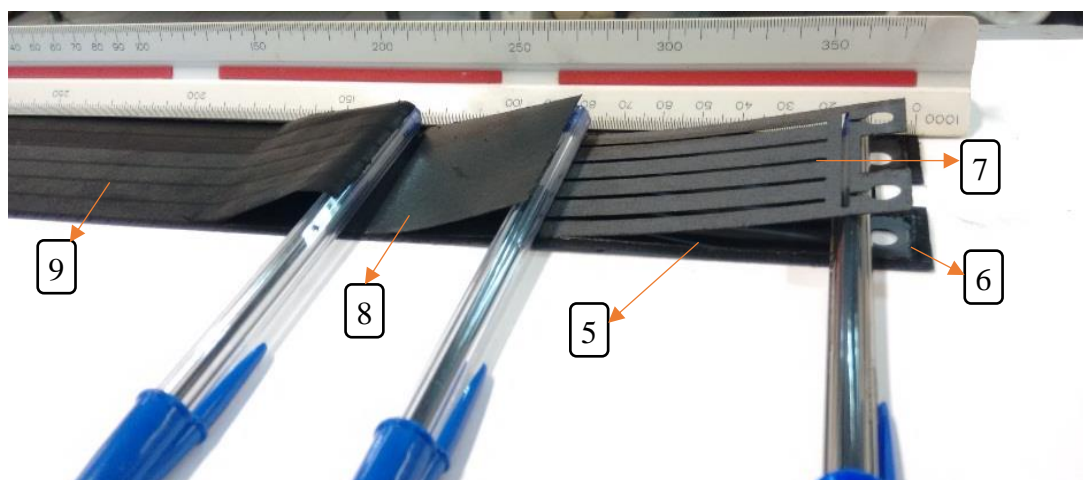
Na CaC utilizada, a GDL não está ligada diretamente as placas bipolares, utiliza-se nesse caso uma placa separadora (ou camada de suporte) de metal tanto no cátodo (2), e no ânodo (5). Suas funções principais são: garantir a isolamento entre os reagentes; realizar a distribuição dos reagentes; e melhorar a distribuição de corrente elétrica. A placa separadora do lado do cátodo é toda perfurada para a passagem de ar para reação, já do lado do ânodo a placa tem a função de confinar o hidrogênio, impedindo a mistura dos reagentes. Além disso, a placa separadora do ânodo, é utilizada como suporte para uma camada de distribuição de hidrogênio (7) para a GDL (8) e a membrana (9), unidos através de uma junção (6).

Figura F.3 - Vista da célula de perfil



Fonte: Autor.

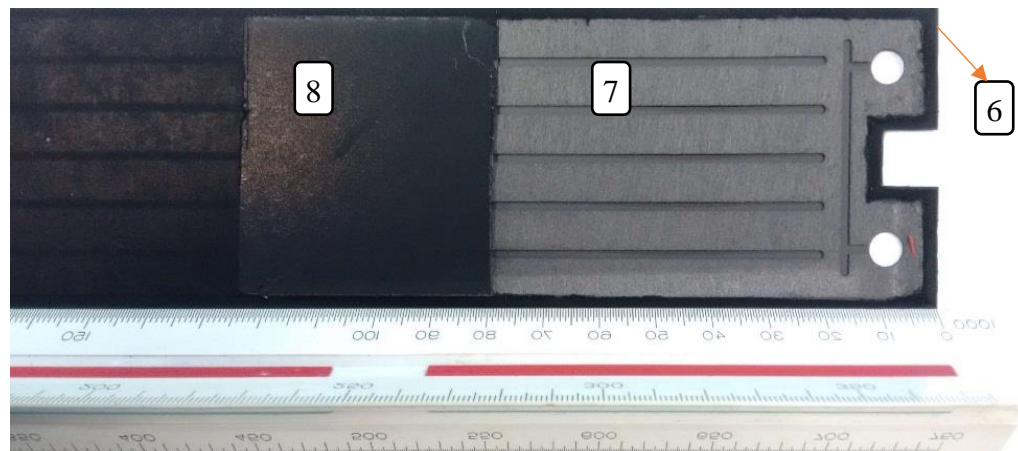
Figura F.4 - Membrana e canais de distribuição de hidrogênio



Fonte: Autor.

Como cada célula produz um pequeno valor de tensão, estas são geralmente agrupadas em pilhas de células a combustível interligadas em série. As placas bipolares (1) são responsáveis por essa ligação entre duas células, ligando o lado positivo de uma ao negativo de outra. Assim são responsáveis por recolher e conduzir a corrente a partir do ânodo de uma célula até o cátodo da próxima, enquanto distribui de maneira uniforme os gases reagentes e um fluido de arrefecimento através da pilha, devendo manter todos estes gases reagentes e fluidos de refrigeração separados. É feito na maioria das vezes através da usinagem do grafite, a qual é eletricamente condutora e razoavelmente fácil de fabricar. Quase a totalidade do volume da pilha de células a combustível, cerca de 80% da massa, é composta pela placa bipolar.

Figura F.5 - Membrana e canais de distribuição de hidrogênio vista de cima



Fonte: Autor.

Tabela F.1 - Legendas das camadas enumeradas nas Figuras F.1, F.2, F.3, F.4 e F.5

Nº	Descrição
1	Placa bipolar
2	Placa separadora ou camada de suporte (cátodo)
3	Camada de difusão de gás (GDL) e uma camada de catalisador (Pt/Ru) (cátodo)
4	Agrupamento: placa separadora/GDL/ membrana
5	Placa separadora ou camada de suporte (ânodo)
6	Junta de vedação
7	Canais de escoamento de H <sub>2</sub>
8	Camada de difusão de gás (GDL) e uma camada de catalisador (Pt/Ru) (ânodo)
9	Membrana

Fonte: Autor.