

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

Vinícius Nizolli Kuhn

**AUMENTO DA EFICIÊNCIA TOTAL DE ARMAZENADORES DE
ENERGIA COMPOSTOS POR ELETROLISADORES, CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL E HIDRETOS METÁLICOS**

Santa Maria, RS
2018

Vinícius Nizolli Kuhn

**AUMENTO DA EFICIÊNCIA TOTAL DE ARMAZENADORES DE ENERGIA
COMPOSTOS POR ELETROLISADORES, CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E
HIDRETOS METÁLICOS**

Tese 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: Prof. Felix Alberto Farret, PhD

Santa Maria, RS
2018

Kuhn, Vinícius Nizolli
Aumento da Eficiência Total de Armazenadores de
Energia Compostos por Eletrolisadores, Células a
Combustível e Hidretos Metálicos / Vinícius Nizolli Kuhn.-
2018.
241 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, 2018

1. Eficiência 2. Hidrogênio 3. Eletrolisador 4.
Hidretos Metálicos 5. Célula a Combustível I. Farret,
Felix Alberto II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

© 2018

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

Endereço: Rua Marcos Costa, nº 256, Apto 303, Bairro Fragata, Pelotas, RS. CEP: 96040-750
Fone (055) 53 984346916, E-mail: viniciuskuhn@gmail.com

Vinícius Nizolli Kuhn

**AUMENTO DA EFICIÊNCIA TOTAL DE ARMAZENADORES DE ENERGIA
COMPOSTOS POR ELETROLISADORES, CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E
HIDRETOS METÁLICOS**

Tese 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 26 de março de 2018:

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

Daniel Pinheiro Bernardon, Dr. (UFSM)

Eduardo Bonnuncielli Marafiga, Dr. (CTISM)

Felipe Tempel Stumpf, Dr. (UFRGS)

Sebastião Cícero Pinheiro Gomes, Dr. (FURG)

Santa Maria, RS
2018

DEDICATÓRIA

À minha esposa Bianca pelo amor, incentivo e compreensão em todos os momentos. À toda a minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

AGRADECIMENTOS

A consolidação deste trabalho ocorreu, principalmente, pelo apoio, dedicação e compreensão de várias pessoas. Agradeço a todos que, de algum modo, contribuíram para a conclusão desta tese e, de uma maneira especial, agradeço:

- ao meu orientador Prof. Farret pelos conhecimentos repassados, pela confiança em mim depositada, por estar sempre disponível para me atender, e pela pessoa incentivadora e dedicada, grato pela orientação;

- ao colega e amigo Prof. Frank pelas contribuições no desenvolvimento desse trabalho, pelo exemplo de profissionalismo, pela troca de ideias e pelos momentos de descontração, foram fundamentais;

- aos colegas de laboratório Maicon Miotto, Diogo Franchi, Emerson da Silva, Fredi Ferigolo, Márcio Mansilha, Emanuel Vieira e Lucas Ramos pelas contribuições, apoio e incentivo para realização deste trabalho;

- aos meus amigos que compreenderam minha ausência e sempre me incentivaram;

- aos professores do CEESP pelos conhecimentos, ensinamentos e por contribuírem para a concretização deste trabalho;

- aos servidores da secretaria do PPGEE, Luciana e André, por sempre se mostrarem prestativos e pelo empenho em suas funções;

- ao IF Sul-rio-grandense por possibilitar o afastamento de minhas atividades docentes para a concretização deste trabalho;

- à UFSM por proporcionar ensino gratuito e de qualidade, e pela oportunidade de desenvolver e consolidar este estudo;

*O orgulho divide os homens,
a humildade une-os.*

(Henri Lacordaire)

RESUMO

AUMENTO DA EFICIÊNCIA TOTAL DE ARMAZENADORES DE ENERGIA COMPOSTOS POR ELETROLISADORES, CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E HIDRETOS METÁLICOS

AUTOR: Vinícius Nizolli Kuhn
ORIENTADOR: Felix Alberto Farret, PhD

O crescente consumo mundial de energia, a busca pela redução nas emissões de carbono e os problemas climáticos realçam a importância dos investimentos em sistemas de energia de baixo impacto ambiental. Neste sentido, os Armazenadores de Energia Elétrica utilizando Hidrogênio (AEH2) têm se mostrado uma alternativa tecnológica promissora, pois além de serem fontes de energia limpa, atuam como ponte entre os diferentes setores de energia (eletricidade, calor e combustível). No entanto, a eficiência global dos AEH2's é muito limitada. Devido às propriedades do hidrogênio, uma parcela considerável de potência é consumida no armazenamento e outra importante parcela é convertida em calor pelos equipamentos do AEH2. Nesta tese, busca-se aumentar a eficiência dos AEH2 através do estudo teórico e experimental do aproveitamento de calor de seus componentes. O AEH2 desta pesquisa é composto por um eletrolisador alcalino, um armazenador de hidrogênio na forma de hidretos metálicos e uma pilha de células a combustível do tipo PEM. Uma planta experimental foi montada com estes equipamentos para levantamento de dados, realização de ensaios e pesquisa. A estrutura interna de cada equipamento foi levantada e realizada uma descrição detalhada sobre a sua operação. Ainda, foram desenvolvidos o equacionamento e a modelagem matemática dos componentes do AEH2 baseados nos equipamentos da planta experimental. Os modelos computacionais foram validados através da realização de experimentos. A interligação entre os modelos possibilitou a simulação dos ciclos de carga e descarga do hidrogênio levando em consideração o aproveitamento de calor dos componentes do AEH2. A partir dos resultados das simulações estimou-se o potencial de geração de potência e o impacto do reaproveitamento térmico na eficiência total do AEH2. Além disso, foi desenvolvido um novo método para o monitoramento da distribuição de temperatura ao longo da célula a combustível, o que possibilita um melhor nível de controle de sua temperatura e contribui para o aumento de sua eficiência.

Palavras-chave: Eficiência. Hidrogênio. Eletrolisador. Hidretos Metálicos. Célula a Combustível.

ABSTRACT

INCREASE OF THE OVERALL EFFICIENCY OF ENERGY STORAGE SYSTEMS COMPOSED BY ELECTROLYZERS, FUEL CELLS AND METAL HYDRIDES

AUTHOR: Vinícius Nizolli Kuhn
SUPERVISOR: Felix Alberto Farret, PhD

The growing global energy consumption, the search for reduction in carbon emissions and climate problems highlight the importance of investment in low environmental impact energy systems. In this sense, the Generation and Storage Systems of Electrical Energy based on Hydrogen (AEH₂) are a promising alternative technology, besides being a clean energy source, and acting as a bridge between the different energy sectors (electricity, heat and fuel). However, the overall efficiency of an AEH₂'s is too limited. Due to hydrogen's properties, a considerable portion of power is drained by storage system and another important portion is converted into heat by the AEH₂'s equipments. In this research, it is intended to increase the efficiency of an AEH₂ through theoretical and experimental study of the use of heat of its components. The AEH₂ of this research is composed of an alkaline electrolyzer, a metal hydrides hydrogen storage and a PEM fuel cell stack. An experimental plant was conceived with this type of equipment for data acquisition, testing and research. The internal structure of each part of the equipment was built and a detailed description of its operation was carried out. Also, it was developed the mathematical modeling and equating of the AEH₂'s components based on the experimental plant equipment. The computational models were validated from experiments. The interconnection between the models made it possible to simulate the hydrogen charging and discharging cycles taking into account the use of heat of AEH₂'s components. From the results of the simulations it was estimated the potentials of power generation and the impact of the heat recovery on the overall efficiency of the AEH₂. In addition, a new method was developed to monitor the temperature distribution in fuel cell itself, which allows an improved control of its temperature and contributes to the increase of its efficiency.

Keywords: Efficiency. Hydrogen. Electrolyzer. Metal Hydrides. Fuel Cell.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Representação do sistema energético atual e uma projeção utilizando AEH2's	36
Figura 1.2 – Estrutura simplificada de um sistema de geração e armazenamento de energia elétrica utilizando hidrogênio (AEH2)	37
Figura 1.3 – Estrutura proposta de uma planta AEH2 com aproveitamento de calor	39
Figura 2.1 – Princípio de operação de um eletrolisador alcalino	50
Figura 2.2 – Eletrolisador alcalino: (a) pilha eletrolisadora; (b) imagem termográfica da pilha eletrolisadora em operação	52
Figura 2.3 – Diagrama PCT da liga LaNi_5 durante o processo de dessorção	55
Figura 2.4 – Princípio de operação de uma CaC do tipo PEM	58
Figura 2.5 – Célula a combustível do tipo PEM: (a) pilha de CaC; (b) imagem termográfica da pilha de CaC em operação	59
Figura 3.1 – Visão geral da planta AEH2 experimental	61
Figura 3.2 – Barramento de hidrogênio	62
Figura 3.3 – Ligação dos componentes da planta AEH2 ao barramento de hidrogênio	62
Figura 3.4 – Fluxo de sinais entre o programa de supervisão e controle e a planta AEH2 experimental	64
Figura 3.5 – Módulo eletrolisador utilizado na planta experimental: (a) visão externa do módulo; (b) visão interna, abertura frontal; (c) visão interna, abertura traseira	65
Figura 3.6 – Esquema simplificado da estrutura interna do módulo eletrolisador	67
Figura 3.7 – Interface do usuário do módulo eletrolisador	70
Figura 3.8 – Diagrama da central de produção de hidrogênio	70
Figura 3.9 – Equipamentos auxiliares para operação conjunta com o módulo eletrolisador: (a) desmineralizador de água; (b) purificador de hidrogênio	71
Figura 3.10 – Cilindro com hidretos metálicos utilizado na planta experimental: (a) visão externa; (b) projeções da estrutura interna	72
Figura 3.11 – Curva isotérmica PCT de dessorção da liga metálica utilizada no cilindro de HM's	73
Figura 3.12 – Sistema de condicionamento térmico dos hidretos metálicos	74
Figura 3.13 – Módulo de CaC do tipo PEM utilizado na planta experimental: (a) visão externa do módulo; (b) visão interna do módulo; (c) pilha de CaC utilizada no módulo	75
Figura 3.14 – Esquema simplificado da estrutura interna do módulo de célula a combustível	77

Figura 3.15 – Detalhes da pilha de CaC: (a) distribuição dos sensores de temperatura; (b) detalhe da instalação dos termopares; (c) sistema de ventilação forçada	79
Figura 3.16 – Curvas de polarização e de potência, a 50 °C, da pilha de CaC utilizada na planta experimental	80
Figura 4.1 – Representação em blocos simplificada do modelo matemático do eletrolisador alcalino	91
Figura 4.2 – Dados coletados da pilha eletrolisadora para levantamento de sua curva de polarização	92
Figura 4.3 – Detalhe do experimento com o eletrolisador	93
Figura 4.4 – Dados coletados e ajustes individuais das curvas para cada temperatura	94
Figura 4.5 – Curvas obtidas utilizando as aproximações iniciais dos parâmetros r_k , s_k e t_k	95
Figura 4.6 – Ajuste final de curvas utilizando os valores encontrados para r_k , s_k e t_k	95
Figura 4.7 – Dados coletados da pilha eletrolisadora para ajuste dos parâmetros da eficiência de Faraday	97
Figura 4.8 – Sinais da Figura 4.7 após a aplicação de um filtro de média móvel.....	97
Figura 4.9 – Eficiência de Faraday experimental e aproximada.....	98
Figura 4.10 – Operação da pilha eletrolisadora com limitação de corrente em 25 A.....	102
Figura 4.11 – Operação da pilha eletrolisadora com limitação de corrente em 30 A.....	102
Figura 4.12 – Operação da pilha eletrolisadora sem limitação de corrente	103
Figura 4.13 – Taxa de produção de H ₂ pelo eletrolisador	104
Figura 4.14 – Potências envolvidas na operação do módulo eletrolisador	105
Figura 4.15 – Potências envolvidas na operação da pilha eletrolisadora.....	105
Figura 4.16 – Balanço de energia da pilha eletrolisadora	106
Figura 4.17 – Energias envolvidas na operação do módulo eletrolisador	107
Figura 4.18 – Energias envolvidas na operação da pilha eletrolisadora	108
Figura 4.19 – Eficiências do módulo e da pilha eletrolisadora.....	108
Figura 4.20 – Curva de polarização da pilha eletrolisadora em função da temperatura.....	109
Figura 4.21 – Taxa de produção de hidrogênio em função da densidade de corrente para diferentes temperaturas	110
Figura 4.22 – Eficiência da pilha eletrolisadora em função da densidade de corrente para diferentes temperaturas	111
Figura 4.23 – Potência da pilha eletrolisadora em função da densidade de corrente para diferentes temperaturas	111
Figura 4.24 – Operação da pilha eletrolisadora sem resfriamento.....	112

Figura 4.25 – Potências envolvidas na operação da pilha eletrolisadora sem resfriamento...	113
Figura 4.26 – Operação da pilha eletrolisadora com o máximo reaproveitamento de calor ..	115
Figura 4.27 – Potências envolvidas na operação da pilha eletrolisadora com o máximo reaproveitamento de calor.....	115
Figura 4.28 – Energias envolvidas na operação da pilha eletrolisadora com o máximo reaproveitamento de calor.....	116
Figura 4.29 – Operação da pilha eletrolisadora com diferentes níveis de eficiência do reaproveitamento do calor	116
Figura 5.1 – Esquema utilizado para a modelagem do cilindro de HM's	120
Figura 5.2 – Representação em blocos simplificada do modelo do hidreto metálico	127
Figura 5.3 – Curva PCT do hidreto utilizado para o processo de dessorção.....	128
Figura 5.4 – Resultados experimentais do processo de dessorção de H ₂	131
Figura 5.5 – Simulação da concentração de hidrogênio durante o processo de dessorção	132
Figura 5.6 – Simulação das trocas térmicas com a água durante o processo de dessorção de H ₂	132
Figura 5.7 – Simulação das pressões durante o processo de dessorção de H ₂	133
Figura 5.8 – Simulação do fluxo de hidrogênio durante o processo de dessorção.....	133
Figura 5.9 – Simulação da densidade do H ₂ interno ao cilindro de HM durante a dessorção	134
Figura 5.10 – Simulação da energia térmica trocada entre a liga metálica e a água durante o processo de dessorção de H ₂	134
Figura 5.11 – Simulação da concentração de hidrogênio durante o processo de adsorção....	135
Figura 5.12 – Simulação das pressões durante o processo de adsorção de H ₂	135
Figura 5.13 – Simulação das trocas térmicas com a água durante o processo de adsorção de H ₂	136
Figura 5.14 – Simulação do fluxo de hidrogênio durante o processo de adsorção	136
Figura 5.15 – Simulação da energia térmica trocada entre a liga metálica e a água durante o processo de adsorção de H ₂	137
Figura 6.1 – Circuito elétrico equivalente da CaC incluindo seu comportamento dinâmico.	148
Figura 6.2 – Representação em blocos simplificada do modelo da pilha de CaC.....	153
Figura 6.3 – Tensão da pilha de CaC a 50 °C	156
Figura 6.4 – Potência da pilha de CaC a 50 °C	157
Figura 6.5 – Resposta da CaC para uma entrada em degrau com carga de 1 kW.....	158
Figura 6.6 – Resposta da CaC para uma entrada em degrau com carga de 2 kW.....	159
Figura 6.7 – Resposta da CaC para uma entrada em degrau com carga de 3 kW.....	159

Figura 6.8 – Distribuição de temperatura na pilha de CaC antes da aplicação da carga: (a) experimento com carga de 1 kW; (b) experimento com carga de 2 kW; (c) experimento com carga de 3 kW	160
Figura 6.9 – Distribuição de temperatura na pilha de CaC após a aplicação da carga: (a) experimento com carga de 1 kW; (b) experimento com carga de 2 kW; (c) experimento com carga de 3 kW	161
Figura 6.10 – Tensão de uma única CaC em função da temperatura.....	162
Figura 6.11 – Taxa de consumo de H ₂ da pilha de CaC em função da temperatura.....	162
Figura 6.12 – Eficiência da pilha de CaC em função da temperatura.....	163
Figura 6.13 – Potência elétrica da pilha de CaC em função da temperatura	163
Figura 6.14 – Operação da pilha de CaC sem resfriamento.....	164
Figura 6.15 – Potências envolvidas na operação da pilha de CaC sem resfriamento	165
Figura 6.16 – Balanço de energia da pilha de CaC	165
Figura 6.17 – Operação da pilha de CaC com o máximo reaproveitamento de calor	167
Figura 6.18 – Potências envolvidas na operação da pilha de CaC com o máximo reaproveitamento de calor	168
Figura 6.19 – Energias envolvidas na operação da pilha de CaC com o máximo reaproveitamento de calor	168
Figura 6.20 – Operação da pilha de CaC com diferentes níveis de eficiência do reaproveitamento do calor	169
Figura 7.1 – Esquema proposto para realizar as trocas térmicas entre os equipamentos da planta AEH2.....	172
Figura 7.2 – Conexão entre os modelos para simulação do ciclo de carga.....	173
Figura 7.3 – Pressão de equilíbrio e armazenamento de H ₂ durante o ciclo de carga	173
Figura 7.4 – Concentração de H ₂ na liga metálica durante o ciclo de carga.....	174
Figura 7.5 – Temperaturas envolvidas durante o ciclo de carga.....	174
Figura 7.6 – Potências envolvidas durante o ciclo de carga	175
Figura 7.7 – Energias envolvidas durante o ciclo de carga.....	175
Figura 7.8 – Energia total consumida no ciclo de carga em função da variação da eficiência do trocador de calor do ELE	176
Figura 7.9 – Conexão entre os modelos para simulação do ciclo de descarga	177
Figura 7.10 – Taxa de consumo de H ₂ pela CaC e sua concentração na liga metálica durante o ciclo de descarga	177
Figura 7.11 – Temperaturas envolvidas durante o ciclo de descarga	178

Figura 7.12 – Potências envolvidas durante o ciclo de descarga.....	178
Figura 7.13 – Energias envolvidas durante o ciclo de descarga.....	179
Figura 7.14 – Energia total produzida no ciclo de descarga em função da variação da eficiência do trocador de calor da CaC.....	179

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Especificações das diferentes tecnologias de eletrolisadores	49
Tabela 2.2 – Características das diferentes tecnologias de armazenamento de hidrogênio	52
Tabela 2.3 – Características das principais tecnologias de células a combustível	56
Tabela 3.1 – Especificações técnicas do módulo eletrolisador modelo HP	65
Tabela 3.2 – Especificações técnicas do cilindro com HM's modelo HBOND-7000L	72
Tabela 3.3 – Especificações técnicas do módulo Powerbox 3000W Greenhub e da pilha de CaC	76
Tabela 4.1 – Parâmetros estimados da curva de polarização do ELE	96
Tabela 4.2 – Parâmetros estimados da eficiência de Faraday do ELE	98
Tabela 4.3 – Parâmetros estimados para o modelo térmico do ELE	99
Tabela 4.4 – Parâmetros considerados para simulação do modelo do eletrolisador	100
Tabela 5.1 – Parâmetros da pressão de equilíbrio	129
Tabela 5.2 – Parâmetros considerados para simulação do modelo do hidreto metálico	130
Tabela 6.1 – Parâmetros considerados para simulação do modelo da pilha de CaC do tipo PEM	154
Tabela 6.2 – Parâmetros estimados para o modelo térmico da CaC	158
Tabela 7.1 – Eficiência total da planta AEH2 em função da variação do reaproveitamento de calor nos equipamentos	180

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEH2	Armazenador de energia elétrica utilizando hidrogênio
CA	Corrente alternada
CaC	Célula a combustível
CC	Corrente contínua
CDL	<i>Charge double layer</i>
CHP	<i>Combined heat power</i>
EES	<i>Electrical energy storage systems</i>
ELE	Eletrolisador
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
HHV	<i>Higher heating value</i>
HM	Hidretos metálicos
KOH	Hidróxido de potássio
LHV	<i>Lower heating value</i>
MEA	<i>Membrane electrode assembly</i>
O ₂	Oxigênio
PCT	Pressão, concentração e temperatura
PEM	<i>Proton exchange membrane</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

α_1	Constante que representa matematicamente as curvas PCT do HM
α_2	Constante que representa matematicamente as curvas PCT do HM
β	Constante que representa matematicamente as curvas PCT do HM
ϵ_{HM}	Porosidade do HM
η_{CaC}	Eficiência da CaC
η_e	Eficiência energética
η_{ELE}	Eficiência do eletrolisador
η_F	Eficiência de Faraday
η_{MOD}	Eficiência total do módulo eletrolisador
η_r	Eficiência reversível
η_{troc_CaC}	Eficiência do trocador de calor da CaC
η_{troc_ELE}	Eficiência do trocador de calor do eletrolisador
λ	Razão estequiométrica de oxigênio para reação da CaC ($\lambda \geq 2$)
μ_{H_2}	Coefficiente de utilização de hidrogênio pela CaC
ξ_k	Coefficientes paramétricos das perdas por ativação da CaC
ρ_{ar_CaC}	Densidade do ar na entrada do trocador da CaC ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
ρ_{ar_ELE}	Densidade do ar na entrada do trocador de calor do ELE ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\rho_{H_2_CaC}$	Densidade do hidrogênio na entrada da CaC ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\rho_{H_2_ELE}$	Densidade do hidrogênio gerado pelo eletrolisador ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\rho_{H_2_HM}$	Densidade do hidrogênio no HM ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\rho_{H_2_HM,i}$	Densidade inicial do hidrogênio no HM ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\rho_{H_2_L_HM}$	Densidade do hidrogênio no HM ($\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$)
ρ_{memb}	Resistividade elétrica da membrana da CaC ($\Omega\cdot\text{cm}$)
ρ_{HM}	Densidade do HM ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\rho_{HM,i}$	Densidade inicial do HM ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
ρ_{HM0}	Densidade do HM vazio ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
ρ_{HMsat}	Densidade de saturação do HM ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Φ_1	Constante que representa matematicamente as curvas PCT do HM
Φ_2	Constante que representa matematicamente as curvas PCT do HM
ψ	Parâmetro relacionado à preparação da membrana da CaC ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
$\Delta\bar{g}_f$	Variação da energia livre de Gibbs molar de formação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\Delta\bar{g}_f^0$	Variação da energia de Gibbs à pressão padrão de 1 atm ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔH_a	Variação da entalpia de adsorção do H_2 ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)
ΔH_d	Variação da entalpia de dessorção do H_2 ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)
$\Delta\bar{h}_d$	Variação da entalpia molar de dessorção do H_2 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\Delta\bar{h}_f$	Variação da entalpia molar de formação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\Delta\bar{h}_{H_2}$	Variação da entalpia de adsorção ou de dessorção do H_2 ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)
$\Delta\bar{s}$	Variação de entropia molar ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$\Delta\bar{s}^0$	Variação de entropia à pressão de trabalho padrão de 1 atm ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$\Delta\bar{s}_d$	Variação da entropia molar de dessorção do H_2 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$\Delta\dot{T}$	Taxa de variação da temperatura da água do reservatório ($\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$)
a	Constante que representa matematicamente as curvas PCT do HM
A_{elet_ELE}	Área do eletrodo do eletrolisador (m^2)
A_{ELE}	Área da superfície exposta do eletrolisador (m^2)
A_{CaC}	Área da superfície exposta da CaC (m^2)

A_{memb}	Área da membrana da CaC (cm^2)
A_{tub_HM}	Área externa total dos tubos que comportam os HM's (m^2)
b	Constante que representa matematicamente as curvas PCT do HM
c_{CaC}	Calor específico total da pilha de CaC ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
c_{ELE}	Calor específico total do eletrolisador ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$c_{p,\text{água}}$	Calor específico da água à pressão constante ($1.860 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$c_{p,\text{ar}}$	Calor específico do ar à pressão constante ($1.006 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
c_{p,H_2}	Calor específico do H_2 à pressão constante ($14.890 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$c_{p,HM}$	Calor específico do HM à pressão constante ($419 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
C_{CDL}	Capacitância equivalente da CaC devido ao efeito da CDL (F)
C_{H_2}	Concentração de hidrogênio na região anodo/eletrolito da CaC ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
C_{O_2}	Concentração de oxigênio na região catodo/eletrolito da CaC ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$e_{m_{H_2}}$	Densidade de energia mássica do hidrogênio ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)
$e_{v_{H_2}}$	Densidade de energia volumétrica do hidrogênio ($\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$)
E_{ads}	Energia de ativação para a adsorção ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
E_{bomba}	Energia utilizada pela bomba de água do trocador de calor do HM (Wh)
E_{des}	Energia de ativação para a dessorção ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
E_{CaC}	Energia elétrica gerada pela CaC (Wh)
E_{ELE}	Energia elétrica utilizada pela pilha eletrolisadora ELE (Wh)
$E_{H_2_CaC}$	Energia equivalente ao volume total de H_2 consumido pela CaC (Wh)
$E_{H_2_ELE}$	Energia equivalente ao volume total de hidrogênio gerado pelo ELE (Wh)
E_{tot,s_CaC}	Energia total disponível na saída da CaC (Wh)
E_{tot,s_ELE}	Energia total disponível na saída da pilha eletrolisadora (Wh)
E_{MOD}	Energia utilizada pelo módulo eletrolisador (Wh)
F	Constante de Faraday ($96.485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
f_1	Constante da eficiência de Faraday ($\text{A}^2\cdot\text{m}^{-4}$)
f_2	Constante da eficiência de Faraday
$\bar{g}_{f_{H_2}}$	Energia livre de Gibbs molar de formação do hidrogênio ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\bar{g}_{f_{H_2O}}$	Energia livre de Gibbs molar de formação da água ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\bar{g}_{f_{O_2}}$	Energia livre de Gibbs molar de formação do oxigênio ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\bar{g}_{f_{prod}}$	Energia livre de Gibbs molar de formação dos produtos ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\bar{g}_{f_{reag}}$	Energia livre de Gibbs molar de formação dos reagentes ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
h_{CaC}	Coefficiente de transferência térmica global da CaC ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
h_{ELE}	Coefficiente de transferência térmica global do eletrolisador ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
h_{HM}	Coefficiente de transferência térmica global do HM ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
H_a	Quantidade de hidrogênio armazenado no HM
$H_{a,m\acute{a}x}$	Quantidade máxima de H_2 que pode ser armazenado no HM
$\dot{H}_{a,m\acute{a}x}$	Volume máximo de hidrogênio armazenado no HM ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$)
I_{CaC}	Corrente da CaC (A)
I_{ELE}	Corrente do eletrolisador (A)
I_{lim_CaC}	Corrente limite da CaC (A)
I_{mod_CaC}	Corrente eficaz de saída do módulo de CaC (A)
I_{mod_ELE}	Corrente eficaz de entrada do módulo eletrolisador (A)
J_{CaC}	Densidade de corrente da CaC ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
J_{ELE}	Densidade de corrente do eletrolisador ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)
k_{ads}	Constante para a taxa de adsorção de H_2 (s^{-1})
k_{des}	Constante para a taxa de dessorção de H_2 (s^{-1})

l_{memb}	Espessura da membrana da CaC (cm)
$m_{\acute{a}gua,res}$	Massa de água contida no reservatório para as trocas térmicas (kg)
m_{CaC}	Massa total da pilha de CaC (kg)
m_{ELE}	Massa total do eletrolisador (kg)
m_{HM}	Massa do HM (kg)
$\dot{m}_{\acute{a}gua_HM}$	Taxa mássica de água que circula pelo cilindro ($kg \cdot s^{-1}$)
\dot{m}_{ar_CaC}	Taxa mássica de consumo de ar pela CaC ($kg \cdot s^{-1}$)
$\dot{m}_{ar\lambda_CaC}$	Taxa mássica de utilização de ar pela CaC ($kg \cdot s^{-1}$)
\dot{m}_{H2_CaC}	Taxa mássica de consumo de hidrogênio pela CaC ($kg \cdot s^{-1}$)
\dot{m}_{H2_ELE}	Taxa mássica de produção de hidrogênio pelo eletrolisador ($kg \cdot s^{-1}$)
\dot{m}_{H2_ads}	Taxa mássica de H_2 que sofre adsorção ($kg \cdot s^{-1}$)
\dot{m}_{H2_cil}	Taxa mássica de H_2 que entra/sai do cilindro ($kg \cdot s^{-1}$)
\dot{m}_{H2_des}	Taxa mássica de H_2 que sofre dessorção ($kg \cdot s^{-1}$)
\dot{m}_{H2_HM}	Taxa mássica de H_2 que se associa/desassocia do HM ($kg \cdot s^{-1}$)
\dot{m}_{O2_CaC}	Taxa mássica de consumo de oxigênio pela CaC ($kg \cdot s^{-1}$)
M_{ar}	Massa molar do ar ($0,0289644 kg \cdot mol^{-1}$)
M_{H2}	Massa molar do hidrogênio ($0,002016 kg \cdot mol^{-1}$)
n_{CaC}	Número de células da pilha de CaC
n_{ELE}	Número de células eletrolisadoras associadas em série
\dot{N}_{H2_CaC}	Taxa de consumo de hidrogênio pela CaC ($mol \cdot s^{-1}$)
\dot{N}_{H2_ELE}	Taxa de produção de hidrogênio ($mol \cdot s^{-1}$)
pp_{H2}	Pressão parcial de hidrogênio (atm)
pp_{H2O}	Pressão parcial do vapor de água (atm)
pp_{O2}	Pressão parcial de oxigênio (atm)
p_0	Pressão de referência (Pa)
p_{ar_CaC}	Pressão absoluta do ar de entrada da CaC (atm)
p_{ar_ELE}	Pressão absoluta do ar na entrada do trocador de calor do ELE (Pa)
p_{eq}	Pressão de equilíbrio (Pa)
p_{H2_HM}	Pressão do H_2 no HM (Pa)
$p_{H2_HM,i}$	Pressão inicial do H_2 no HM (Pa)
p_{H2_CaC}	Pressão absoluta do hidrogênio de entrada da CaC (atm)
p_{H2_ELE}	Pressão absoluta do hidrogênio no eletrolisador (Pa)
P_{bomba}	Potência da bomba de água do trocador de calor do HM (W)
P_{CaC}	Potência elétrica fornecida pela CaC (W)
P_{ELE}	Potência elétrica utilizada pela pilha eletrolisadora (W)
P_{tot,s_CaC}	Potência total disponível na saída da CaC (W)
P_{tot,s_ELE}	Potência total disponível na saída da pilha eletrolisadora (W)
P_{H2_CaC}	Potência equivalente à taxa de consumo de hidrogênio pela CaC (W)
P_{H2_ELE}	Potência equivalente à taxa de produção de hidrogênio pelo ELE (W)
P_{MOD}	Potência do módulo eletrolisador (W)
q_{ar_CaC}	Taxa volumétrica de ar do trocador de calor da CaC ($m^3 \cdot s^{-1}$)
q_{ar_ELE}	Taxa volumétrica de ar do trocador de calor do ELE ($m^3 \cdot s^{-1}$)
q_{H2_CaC}	Taxa volumétrica de consumo de hidrogênio pela CaC ($m^3 \cdot s^{-1}$)
q_{H2_cil}	Taxa volumétrica de H_2 que entra/sai do cilindro ($L \cdot min^{-1}$)
q_{H2_ELE}	Taxa volumétrica de produção de hidrogênio pelo eletrolisador ($m^3 \cdot s^{-1}$)
q_{H2_HM}	Taxa volumétrica de H_2 que se associa/desassocia do HM ($L \cdot min^{-1}$)
Q_{CaC}	Energia térmica da CaC (Wh)

Q_{ELE}	Energia térmica do eletrolisador (Wh)
Q_{perd_CaC}	Energia térmica da CaC perdida para o ambiente (Wh)
Q_{perd_ELE}	Energia térmica do eletrolisador perdida para o ambiente (Wh)
Q_{rea_CaC}	Energia liberada pela reação química da CaC (Wh)
Q_{rea_ELE}	Energia térmica da reação de eletrólise (Wh)
Q_{troc_CaC}	Energia térmica transferida entre a CaC e seu trocador térmico (Wh)
Q_{troc_ELE}	Energia térmica transferida entre o eletrolisador e seu trocador térmico (Wh)
Q_{util_CaC}	Energia térmica útil gerada pela CaC (Wh)
Q_{util_ELE}	Energia térmica útil gerada pela pilha eletrolisadora (Wh)
$\dot{Q}_{\acute{a}gua_HM}$	Taxa de fluxo de calor entre a água e o HM (W)
$\dot{Q}_{\acute{a}gua_res}$	Taxa de fluxo de calor recebida pela água do reservatório (W)
\dot{Q}_{CaC}	Taxa de calor gerado/absorvido pela pilha de CaC (W)
\dot{Q}_{ELE}	Taxa de calor gerado/absorvido pelo eletrolisador (W)
\dot{Q}_{perd_CaC}	Perdas térmicas da CaC para o ambiente (W)
\dot{Q}_{perd_ELE}	Perdas térmicas do eletrolisador para o ambiente (W)
\dot{Q}_{rea_CaC}	Potência total liberada pela reação química da CaC (W)
\dot{Q}_{rea_ELE}	Taxa de calor gerado/absorvido pela reação de eletrólise (W)
\dot{Q}_{troc_CaC}	Taxa de fluxo de calor entre a CaC e seu trocador térmico (W)
\dot{Q}_{troc_ELE}	Taxa de fluxo de calor entre o eletrolisador e o trocador térmico (W)
\dot{Q}_{troc_HM}	Taxa de fluxo de calor entre o hidreto metálico e o trocador térmico (W)
\dot{Q}_{util_CaC}	Potência térmica útil gerada pela pilha de CaC (W)
\dot{Q}_{util_ELE}	Potência térmica útil gerada pela pilha eletrolisadora (W)
r_{ELE}	Resistência ôhmica do eletrólito do eletrolisador ($\Omega \cdot m^2$)
r_k	Coefficientes da resistência ôhmica do eletrólito
R	Constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
R_{ativ}	Resistência elétrica equivalente às perdas por ativação (Ω)
R_{conc}	Resistência elétrica equivalente às perdas por concentração (Ω)
R_{cont}	Resistência elétrica dos contatos elétricos da CaC (Ω)
R_{memb}	Resistência elétrica da membrana da CaC (Ω)
R_{ohm}	Resistência ôhmica da CaC (Ω)
S_{ELE}	Sobretensão nos eletrodos (V)
S_k	Coefficientes de sobretensão nos eletrodos
t_{ELE}	Sobretensão nos eletrodos ($m^2 \cdot A^{-1}$)
t_k	Coefficientes de sobretensão nos eletrodos
T	Temperatura (K)
$T_{\acute{a}gua,e_HM}$	Temperatura da água na entrada do cilindro de HM (K)
$T_{\acute{a}gua,res}$	Temperatura da água no reservatório para as trocas térmicas com o HM (K)
$T_{\acute{a}gua,res,i}$	Temperatura inicial da água no reservatório para as trocas térmicas (K)
$T_{\acute{a}gua,s_HM}$	Temperatura da água na saída do cilindro de HM (K)
T_{amb}	Temperatura ambiente (K)
T_{ELE}	Temperatura do eletrolisador (K)
$T_{ELE(C)}$	Temperatura do eletrolisador ($^{\circ}C$)
T_{CaC}	Temperatura da CaC (K)
T_{HM}	Temperatura do HM (K)
$T_{HM,i}$	Temperatura inicial do HM (K)
T_{ref}	Temperatura de referência padrão (298,15 K)

U_{H_2}	Taxa de conversão de hidrogênio na CaC
U_{O_2}	Taxa de conversão de oxigênio na CaC
V_{ativ}	Tensão devido às perdas por ativação da CaC (V)
V_{cel_CaC}	Tensão de saída de uma única célula a combustível (V)
V_{cel_ELE}	Tensão de uma única célula eletrolisadora (V)
V_{conc}	Tensão devido às perdas por concentração da CaC (V)
V_C	Tensão sobre a capacitância equivalente da CaC (V)
V_{CaC}	Tensão de saída da pilha de CaC (V)
V_{ELE}	Tensão de saída do eletrolisador (V)
$v_{H_2_ELE}$	Volume total de hidrogênio gerado pelo eletrolisador (m ³)
$\dot{v}_{H_2_CaC}$	Taxa volumétrica de consumo de H ₂ pela CaC (L·min ⁻¹)
$\dot{v}_{H_2_ELE}$	Taxa volumétrica de produção de H ₂ pelo ELE (L·min ⁻¹)
v_{HM}	Volume total da liga metálica do HM (m ³)
v_{tub_HM}	Volume total dos tubos que contêm os HM's (m ³)
V_{mod_CaC}	Tensão eficaz de saída do módulo de CaC (V)
V_{mod_ELE}	Tensão eficaz de entrada do módulo eletrolisador (V)
V_{Nernst}	Tensão de Nernst da CaC (V)
V_{ohm}	Tensão devido às perdas ôhmicas da CaC (V)
V_{rev_CaC}	Tensão reversível de circuito aberto da CaC (V)
V_{rev_ELE}	Tensão reversível do eletrolisador (V)
V_{tn_ELE}	Tensão termoneutra do eletrolisador (V)
x_{H_2}	Proporção de hidrogênio no combustível de entrada da CaC
x_{O_2}	Proporção de oxigênio no ar de entrada da CaC

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	35
1.1	OBJETIVO GERAL.....	40
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
1.3	ORGANIZAÇÃO DA TESE	41
2	REVISÃO BILIOGRÁFICA	43
2.1	PLANTAS AEH2 COM REAPROVEITAMENTO DE CALOR.....	43
2.2	PRINCIPAIS REFERÊNCIAS UTILIZADAS.....	45
2.3	PRODUÇÃO, ARMAZENAMENTO E UTILIZAÇÃO DE HIDROGÊNIO	47
2.3.1	Produção de hidrogênio através da eletrólise	48
2.3.1.1	Eletrolisadores alcalinos.....	50
2.3.2	Armazenamento de hidrogênio	51
2.3.2.1	Armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos	54
2.3.3	Células a combustível	55
2.3.3.1	Célula a combustível do tipo PEM.....	57
2.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
3	PLANTA AEH2 EXPERIMENTAL	61
3.1	DESCRIÇÃO GERAL DA PLANTA AEH2 EXPERIMENTAL.....	61
3.2	PROGRAMA DE SUPERVISÃO E CONTROLE DA PLANTA AEH2.....	63
3.3	MÓDULO ELETROLISADOR ALCALINO	64
3.4	HIDRETOS METÁLICOS	71
3.5	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM	73
3.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
4	MODELAGEM MATEMÁTICA DO ELETROLISADOR ALCALINO	81
4.1	EQUACIONAMENTO MATEMÁTICO.....	81
4.1.1	Tensão reversível	81
4.1.2	Tensão termoneutra	82
4.1.3	Tensão de uma única célula eletrolisadora	83
4.1.4	Tensão de saída da pilha eletrolisadora	84
4.1.5	Potência elétrica e energia	84
4.1.6	Eficiência	85
4.1.7	Produção de hidrogênio	86
4.1.8	Energia obtida do hidrogênio	87
4.1.9	Termodinâmica	88

4.2	REPRESENTAÇÃO DO MODELO.....	91
4.3	EXPERIMENTOS PARA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DO MODELO.....	91
4.3.1	Parâmetros da curva de polarização.....	91
4.3.2	Parâmetros da eficiência de Faraday.....	96
4.3.3	Parâmetros do modelo térmico.....	99
4.4	SIMULAÇÕES E VALIDAÇÃO DO MODELO.....	100
4.4.1	Validação do modelo.....	101
4.4.2	Influência da temperatura de operação.....	109
4.4.3	Operação da pilha eletrolisadora sem resfriamento.....	110
4.4.4	Operação da pilha eletrolisadora com o máximo reaproveitamento de calor .	113
4.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	117
5	MODELAGEM MATEMÁTICA DO HIDRETO METÁLICO	119
5.1	EQUACIONAMENTO MATEMÁTICO	119
5.1.1	Esquema utilizado para a modelagem do cilindro de HM's.....	119
5.1.2	Equações da continuidade para o hidrogênio e para os HM's	120
5.1.3	Equação da energia.....	121
5.1.4	Equação de estado.....	121
5.1.5	Pressão de equilíbrio.....	122
5.1.6	Trocas térmicas	124
5.1.7	Temperatura da liga metálica.....	125
5.1.8	Temperatura da água para as trocas térmicas	126
5.2	REPRESENTAÇÃO DO MODELO.....	127
5.3	EXPERIMENTOS PARA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DO MODELO....	128
5.3.1	Diagrama PCT	128
5.4	SIMULAÇÕES E VALIDAÇÃO DO MODELO.....	129
5.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	137
6	MODELAGEM MATEMÁTICA DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	139
6.1	EQUACIONAMENTO MATEMÁTICO	139
6.1.1	Tensão de circuito aberto	140
6.1.2	Pressões parciais	142
6.1.3	Consumo de hidrogênio e oxigênio.....	143
6.1.4	Perdas por ativação	145
6.1.5	Perdas ôhmicas.....	145
6.1.6	Perdas por concentração	147
6.1.7	Comportamento dinâmico	147

6.1.8	Tensão de uma única célula a combustível	149
6.1.9	Tensão de saída da pilha de CaC	149
6.1.10	Potência elétrica e energia	149
6.1.11	Eficiência	150
6.1.12	Termodinâmica.....	150
6.2	REPRESENTAÇÃO DO MODELO	153
6.3	EXPERIMENTOS PARA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DO MODELO	153
6.3.1	Curva de polarização	153
6.3.2	Parâmetros do modelo térmico	156
6.4	SIMULAÇÕES E VALIDAÇÃO DO MODELO	160
6.4.1	Influência da temperatura de operação	160
6.4.2	Operação da pilha de CaC à máxima potência e sem resfriamento.....	164
6.4.3	Operação da pilha de CaC com o máximo reaproveitamento de calor.....	166
6.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	169
7	INTEGRAÇÃO E SIMULAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS DO AEH2.....	171
7.1	CICLO DE CARGA DO CILINDRO DE HM.....	171
7.2	CICLO DE DESCARGA DO CILINDRO DE HM	176
7.3	IMPACTO DO REAPROVEITAMENTO DE CALOR NA EFICIÊNCIA DA TOTAL DA PLANTA AEH2	180
7.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	181
8	CONCLUSÃO	183
8.1	PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES	184
8.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:	185
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	187
	APÊNDICE A – CÁLCULO DA VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS.....	193
	APÊNDICE B – MONITORAMENTO DA TEMPERATURA DA CAC POR INFRAVERMELHO.....	197
	APÊNDICE C – MODELO DO ELETROLISADOR ALCALINO DESENVOLVIDO NO SIMULINK/MATLAB.....	207
	APÊNDICE D – MODELO DO CILINDRO DE HIDRETOS METÁLICOS DESENVOLVIDO NO SIMULINK/MATLAB	217
	APÊNDICE E – MODELO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM DESENVOLVIDO NO SIMULINK/MATLAB	225

1 INTRODUÇÃO

O suprimento de energia em suas diversas formas é um fator de suma importância, uma vez que o desenvolvimento social, econômico e tecnológico de uma nação está intimamente ligado à sua demanda energética. Pesquisas indicam que a demanda mundial por energia será 37% maior em um horizonte de vinte anos (BP P.L.C., 2015).

Os recursos energéticos destinados à geração de eletricidade são, em grande parte, baseados na queima de combustíveis fósseis (carvão, gás natural e petróleo), representando em torno de 68% da totalidade da geração mundial (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2014). No entanto, a utilização destes recursos é um dos principais causadores do aquecimento global, devido aos seus altos níveis de emissão de carbono, o que eleva a preocupação com as questões climáticas e ambientais do planeta (UNITED NATIONS, 2015).

Uma das alternativas para expandir a matriz energética e torná-la menos poluente é o investimento em fontes renováveis (eólica, solar, etc.). Entretanto, um dos inconvenientes destas fontes é a intermitência de sua energia primária, pois ela é suscetível a oscilações e descontinuidades, o que compromete a qualidade, a estabilidade e a confiabilidade de um sistema elétrico (MILLER; EDMONDS, 2013).

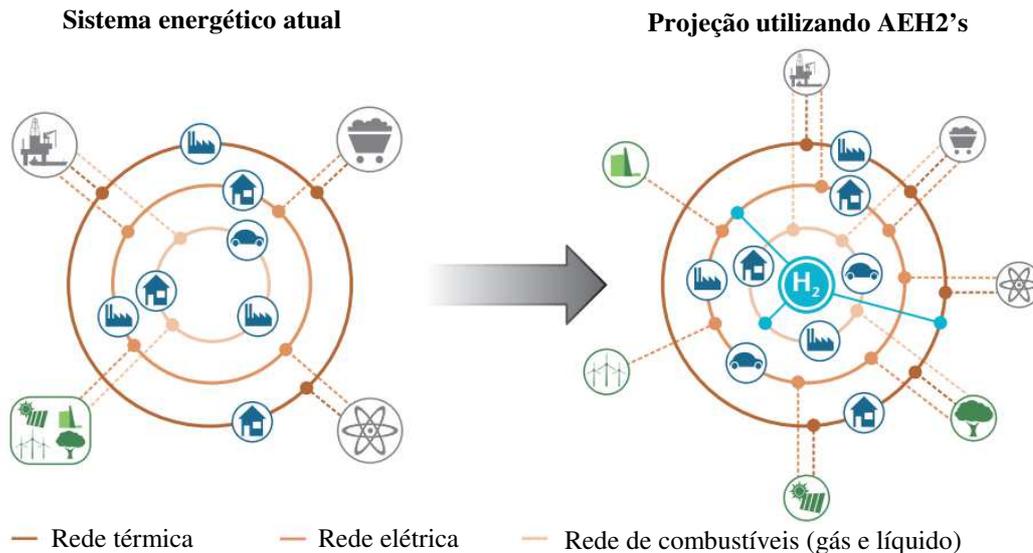
O emprego de armazenadores de energia elétrica (*EES – Electrical Energy Storage Systems*) aumenta o aproveitamento da energia gerada pelas fontes renováveis e facilita a sua inserção na rede elétrica. Além disso, os EES auxiliam na regulação do sistema elétrico (redução das distorções harmônicas ou das quedas de tensão e surtos), podem servir como reserva de energia para atender uma súbita e imprevisível demanda, e ainda atuar na poda de pico, armazenando energia fora do horário de ponta e injetando-a durante o período de máxima demanda (ZAKERI; SYRI, 2015).

Entre as diversas opções tecnológicas de EES, destacam-se os Armazenadores de Energia Elétrica utilizando Hidrogênio (AEH2). A Figura 1.1 mostra a representação do sistema energético atual e uma projeção utilizando AEH2's (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015). Neste novo cenário, verifica-se que os AEH2's atuam como uma ponte entre os diferentes setores de energia (eletricidade, calor e combustíveis), destacando-se como um dos poucos que permitem tamanho nível de interação.

Se o hidrogênio (H₂) utilizado em um AEH2 for gerado a partir de recursos energéticos renováveis, ele pode ser considerado um combustível renovável. Nesse contexto, o H₂ mostra-se como um portador de energia versátil para o futuro, complementando a eletricidade e com

grande potencial para substituição dos combustíveis fósseis. Além do mais, a tecnologia de geração e armazenamento de energia utilizando H_2 tem as características de elevada densidade de potência, baixa taxa de auto descarga, modularidade e baixo impacto ambiental (REVANKAR; MAJUMDAR, 2014).

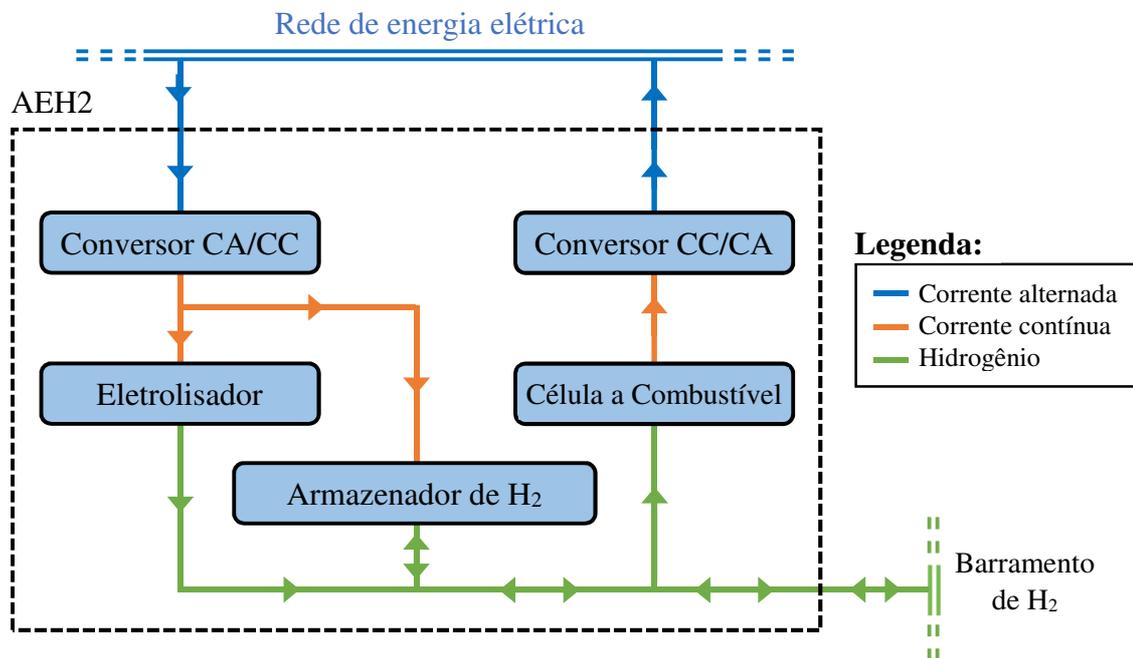
Figura 1.1 – Representação do sistema energético atual e uma projeção utilizando AEH2's



Fonte: Adaptação de International Energy Agency (2015).

A Figura 1.2 apresenta a estrutura simplificada de um AEH2. Nesta figura, o sistema apresentado é composto por um conversor CA/CC, o qual converte a corrente alternada da rede elétrica em corrente contínua, um eletrolisador (ELE), que utiliza a energia elétrica para produção de H_2 a partir da eletrólise da água, um armazenador de hidrogênio, para estocagem do gás, uma célula a combustível (CaC), a qual utiliza o H_2 para gerar energia elétrica e um conversor CC/CA, que converte a corrente contínua em corrente alternada e faz a interligação com a rede pública de energia elétrica. O hidrogênio produzido pelo ELE é acondicionado no armazenador de H_2 , mas também pode ser disponibilizado em um barramento externo para utilização direta como combustível gasoso. De forma similar, o hidrogênio utilizado pela CaC é proveniente do armazenador interno do AEH2 ou pode ser oriundo de uma fonte externa. Devido à baixa densidade do hidrogênio no estado gasoso, o seu armazenamento em grandes quantidades envolve um consumo adicional de energia, o que é representado na Figura 1.2 como um consumo de energia em corrente contínua.

Figura 1.2 – Estrutura simplificada de um sistema de geração e armazenamento de energia elétrica utilizando hidrogênio (AEH2)



Fonte: Autor.

Um dos inconvenientes dos AEH2's é a baixa eficiência elétrica do ciclo completo, desde o consumo de energia da rede elétrica para geração e armazenamento de hidrogênio até a geração de eletricidade a partir do H₂ previamente armazenado. A eficiência elétrica global fica entre 25 e 30% (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015; MEENA et al., 2014). Uma parcela da energia consumida pelo AEH2 é utilizada pelos demais componentes intrínsecos ao sistema (circuitos eletrônicos de controle, sensores, válvulas, bombas, etc.). Porém, quantidades apreciáveis de energia são utilizadas pelo armazenador de H₂ e outras são convertidas em calor desperdiçado pelos equipamentos do AEH2. Estes são pouco explorados e têm potencial para serem reaproveitados para aumento da eficiência elétrica do AEH2.

Dentre os componentes do AEH2, Figura 1.2, os conversores de potência se sobressaem pelo seu atual estágio de desenvolvimento tecnológico, atingindo eficiências superiores a 95% (NYMAND; ANDERSEN, 2010; ZHENG et al., 2013). Por este motivo, os conversores de potência não serão objeto de estudo nesta tese. Por outro lado, os demais equipamentos do AEH2 (eletrolisador, armazenador de H₂ e célula a combustível), apresentam níveis de eficiência bem inferiores, o que implica em uma maior quantidade de energia que pode ser reaproveitada.

Os eletrolisadores do tipo alcalino apresentam níveis de eficiência em torno de 62 a 82% e sua temperatura de operação fica na faixa de 50 a 80 °C (BHANDARI; TRUDEWIND; ZAPP, 2014; CARMO et al., 2013; RASHID et al., 2015). Portanto, uma parcela considerável da energia consumida pelo eletrolisador não é utilizada na reação de eletrólise e sim convertida em calor, porém passível de reaproveitamento.

As células a combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane* – Membrana de Troca de Prótons), produzem energia elétrica a partir da combinação do hidrogênio com o oxigênio e, ainda, calor e água como subproduto. Essas CaC's possuem eficiências em torno de 35 a 50% e operam com temperaturas de 30 a 90 °C (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015; LARMINIE; DICKS, 2003; REVANKAR; MAJUMDAR, 2014). Assim, o conteúdo energético do calor gerado pela CaC é equivalente, ou até mesmo superior, ao da geração de energia elétrica propriamente dita. O reprocessamento dessa energia térmica deve ser levado em consideração, principalmente para aumento da eficiência do AEH2.

O armazenamento de H₂ pode ser feito na sua forma gasosa, em que uma parte da energia é usada para comprimir o gás e armazená-lo em alta pressão (devido à sua baixa densidade), na sua forma líquida, em que uma grande quantidade de energia é necessária para liquefazer o hidrogênio e armazená-lo a temperaturas criogênicas, e na forma de compostos intermediários, em que calor é retirado/cedido de uma liga metálica para auxiliar o hidrogênio a se combinar/dessociar dela com facilidade. Independente da tecnologia empregada, o armazenamento de H₂ puro em quantidades expressivas implica em um consumo adicional de energia que compromete a eficiência de sistemas baseados nesta tecnologia.

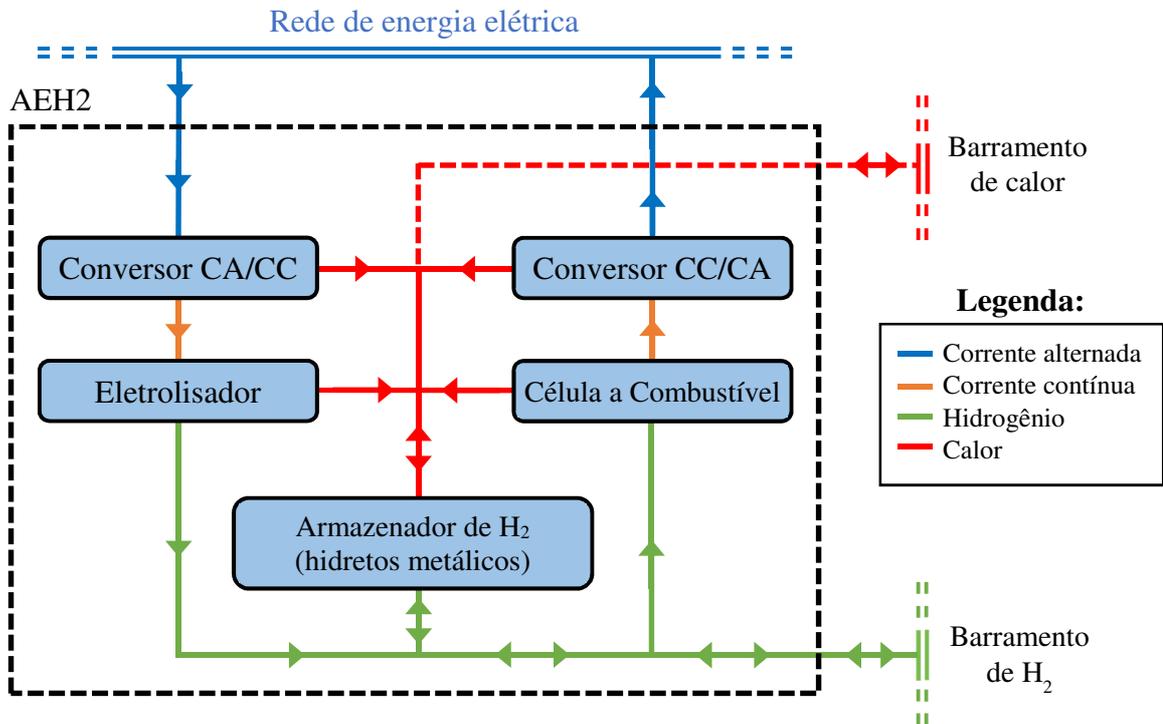
O armazenamento de H₂ na forma de compostos intermediários, mais especificamente na forma de hidretos metálicos (HM), apresenta a particularidade do consumo de potência diretamente na forma de calor. Quando o H₂ é estocado há liberação de calor. Em contrapartida, quando o gás é liberado há absorção de calor.

A Figura 1.3 ilustra a proposta desta tese para uma planta AEH2 com aproveitamento de calor. Nessa planta, o armazenador de H₂, por ser tratar de hidretos metálicos, não consome energia elétrica adicional, mas energia térmica derivada dos demais componentes. Apesar dos conversores de potência não serem foco desta tese por apresentarem altas eficiências, o calor gerado por esses dispositivos também poderia ser reaproveitado.

Na Figura 1.3, a interconexão física entre os equipamentos e o barramento de calor pode ser concebida por meio de trocadores térmicos, os quais são responsáveis pela transferência do calor entre esses equipamentos e um líquido refrigerante que é conduzido, de fato, por um barramento de calor. O fluxo de calor na Figura 1.3 pode ocorrer de diversas formas e sentidos,

dependendo da situação e das condições de operação dos equipamentos, conforme descrito a seguir.

Figura 1.3 – Estrutura proposta de uma planta AEH2 com aproveitamento de calor



Fonte: Autor.

O processo de armazenamento de H₂ em hidretos metálicos envolve uma reação exotérmica, ou seja, há liberação de calor, o que naturalmente tende a elevar a temperatura da liga metálica do armazenador. A taxa de adsorção (velocidade de armazenamento do gás na forma de HM) é inversamente proporcional à temperatura da liga metálica, portanto, para garantir uma taxa de adsorção mínima deve-se limitar a temperatura máxima do HM, o que pode ser feito através da retirada do calor excedente gerado na reação. Essa energia térmica é transferida para o barramento de calor e acondicionada para utilização posterior. Por outro lado, a liberação de hidrogênio, processo de dessorção, é uma reação endotérmica que tende a reduzir a temperatura da liga metálica. De forma semelhante, para garantir uma taxa de dessorção mínima deve-se limitar a temperatura mínima do HM, o que é feito com o fornecimento de calor à liga metálica. Essa energia térmica pode ser cedida pelo barramento de calor.

A operação do eletrolisador resulta na liberação de calor pela reação de eletrólise, o que tende a elevar a temperatura do ELE. A eficiência do eletrolisador na conversão da energia

elétrica para energia química (H_2) é influenciada por diversos fatores, mas principalmente pela temperatura na qual a eletrólise está sendo desencadeada. Em geral, os maiores níveis de eficiência são atingidos nas altas temperaturas. No entanto, para não deteriorar ou comprometer o desempenho do ELE deve-se evitar que a sua temperatura de funcionamento exceda os limites estipulados pelo fabricante, o que normalmente é feito por meio de dissipadores de calor com ventilação forçada.

Com a estrutura proposta na Figura 1.3, a energia térmica excedente gerada pela reação de eletrólise é retirada pelo barramento de calor a fim de garantir que a temperatura não exceda a máxima permitível para uma operação segura. Desta forma, além de se eliminar o consumo de energia relacionado à ventilação forçada para dissipação do calor, a energia térmica extraída do ELE pode ser reaproveitada e utilizada posteriormente.

De maneira similar ao eletrolisador, a CaC também gera calor em regime permanente, o que leva a um aumento de sua temperatura. Os maiores níveis de eficiência da CaC (conversão da energia química, na forma de H_2 , em energia elétrica) são atingidos em altas temperaturas. Contudo, também deve ser respeitada a sua temperatura máxima de operação para não deteriorar ou comprometer o seu funcionamento, o que normalmente é feito por meio de dissipadores de calor com ventilação forçada. Deste modo, o mesmo princípio aplicado ao ELE pode ser empregado à CaC, ou seja, a energia térmica excedente gerada pela reação eletroquímica é retirada pelo barramento de calor. Com isso, elimina-se o consumo de energia inerente à ventilação forçada para dissipação do calor e reaproveita-se a energia térmica excedente que foi gerada na CaC.

Para complementar o ciclo das trocas térmicas com os dispositivos da Figura 1.3, pode-se incluir, quando disponível, a energia térmica de outras fontes renováveis (termossolar, geotérmica superficial, etc.), as quais podem fornecer ou absorver calor dos equipamentos do AEH2.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta tese é realizar um estudo sobre a operação de um armazenador de energia elétrica utilizando hidrogênio com vistas ao aumento de sua eficiência através do aproveitamento de calor em seus equipamentos: célula a combustível, eletrolisador alcalino e hidretos metálicos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desta tese são:

- a) Levantar os diagramas internos e analisar a operação dos principais equipamentos de uma planta AEH2: eletrolisador alcalino, hidreto metálico e célula a combustível;
- b) Equacionar matematicamente os equipamentos da planta AEH2 e validá-los através de experimentos;
- c) Avaliar os níveis de eficiência apresentados pelas diversas partes da planta AEH2;
- d) Estimar e avaliar o potencial de geração e reaproveitamento de calor em cada equipamento;
- e) Desenvolver um sistema para monitoramento da distribuição de temperatura ao longo de toda a célula a combustível;
- f) Propor um esquema para realizar as trocas térmicas entre os equipamentos da planta AEH2 e possibilitar o reaproveitamento de calor para aumento da eficiência total da planta;
- g) Contribuir com a disseminação e o desenvolvimento da tecnologia do hidrogênio como vetor energético.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese está organizada em oito capítulos. O primeiro capítulo faz uma contextualização sobre o assunto abordado na tese.

O segundo capítulo apresenta uma revisão literária sobre as pesquisas envolvendo AEH2's com reaproveitamento de calor e sobre as principais fontes bibliográficas utilizadas nesta tese. Nesse capítulo, ainda é feita uma breve descrição dos equipamentos responsáveis pela produção, armazenamento e utilização de hidrogênio.

O terceiro capítulo descreve a planta AEH2 experimental concebida para fins de pesquisa, realização de ensaios e levantamento de dados. Portanto, é feita nesse capítulo uma descrição da estrutura e da operação da planta, assim como dos equipamentos de produção, armazenamento e utilização de hidrogênio.

O quarto capítulo trata do eletrolisador alcalino utilizado nesta tese. Nesse capítulo, são descritos o equacionamento e a implantação do seu modelo matemático, bem como, dos experimentos para análise e validação do modelo desenvolvido. As simulações são realizadas

para avaliar a operação do eletrolisador com reaproveitamento de calor. Os dois capítulos seguintes possuem estrutura similar ao quarto capítulo, porém, o quinto capítulo trata do armazenador de H₂ em hidretos metálicos e o sexto capítulo aborda a célula a combustível do tipo PEM, ambos utilizados durante os testes na planta experimental usada nesta tese.

O sétimo capítulo apresenta a integração dos modelos matemáticos desenvolvidos, o que possibilita a simulação dos ciclos de carga e descarga da planta AEH2. Os resultados das simulações permitem avaliar o impacto do reaproveitamento de calor na eficiência total da planta AEH2.

O oitavo capítulo traz as conclusões finais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está dividida em três seções. A primeira apresenta os trabalhos mais relevantes sobre as plantas de geração e armazenamento de energia elétrica utilizando hidrogênio com reaproveitamento de calor. A segunda seção reúne as principais referências utilizadas para desenvolvimento do assunto. A terceira seção contempla uma revisão bibliográfica sobre os principais equipamentos de uma planta AEH2, ou seja, os equipamentos responsáveis pela produção, armazenamento e utilização de hidrogênio.

2.1 PLANTAS AEH2 COM REAPROVEITAMENTO DE CALOR

Em Bossi et al. (2007) foi realizado um estudo experimental sobre a caracterização de uma CaC do tipo PEM interagindo com um HM. A CaC foi conectada à rede de distribuição de energia elétrica. Foram feitas algumas ressalvas sobre a possibilidade de recuperação da energia térmica dissipada pela CaC para auxiliar na dessorção do H₂ armazenado na forma de HM's. Embora tenha sido comentado a respeito do reaproveitamento do calor, não foi realizado nenhum estudo com foco na integração ou reaproveitamento térmico. O sistema abordado não incluiu ELE's. Além disso, não foram realizadas modelagens matemáticas ou simulações dos componentes da planta.

Botzung et al. (2008) realizaram um estudo sobre um armazenador de H₂ usando HM's com CHP (*Combined Heat Power* – Combinação de Calor e Energia Elétrica). O armazenador proposto era constituído por um reformador, um cilindro de HM's e uma CaC do tipo PEM. O calor recuperado foi disponibilizado externamente ao AEH2. O sistema foi simulado através de uma ferramenta numérica para verificar as transferências de calor dos HM's. Os resultados das simulações se mostraram condizentes com a teoria. Neste estudo não foram abordados os ELE's o seu reaproveitamento de calor e, também, não foi realizada nenhuma modelagem matemática dos equipamentos da planta. O calor recuperado foi disponibilizado externamente ao sistema.

Førde et al. (2009) efetuaram a integração térmica de uma CaC do tipo PEM com refrigeração líquida e um cilindro de HM's em um circuito fechado com água. A CaC e os HM's foram caracterizados individualmente e uma estratégia de controle foi desenvolvida para uma rápida inicialização da CaC. O calor gerado pelo ELE e pelos demais componentes não foi considerado, além disso, por se tratar de uma pesquisa experimental, não foram realizadas modelagens matemáticas nem quaisquer simulações da operação dos equipamentos.

Pérez-Herranz, Pérez-Page e Beneito (2010) desenvolveram um sistema para controlar e monitorar os parâmetros de operação de um ELE em conjunto com um cilindro de HM's visando a produção contínua de H₂. Nesse trabalho, o calor gerado pelo eletrolisador e pelos HM's não foi reaproveitado e o estudo não tratou da utilização de H₂ em CaC's.

Em Tange et al. (2011) foram apresentados resultados experimentais de um AEH2 (ELE, HM's e CaC's) conectado à rede de energia elétrica. O sistema proposto utilizava o ELE durante a noite para gerar H₂ e armazená-lo na forma de HM's durante o dia, utilizando as CaC's para gerar energia elétrica de modo a nivelar a carga em períodos de 24 horas. O calor gerado pelos HM's foi utilizado externamente ao AEH2 para condicionamento térmico de ambientes. Apesar da proposta do AEH2 englobar ELE, HM's e CaC's, os experimentos foram realizados exclusivamente com HM's, sendo que o H₂ adsorvido era proveniente de cilindros pressurizados e o H₂ dessorvido era liberado para o ambiente externo. O controle da temperatura do líquido refrigerante para as trocas térmicas com os HM's foi efetuado por um aquecedor elétrico cujo consumo de energia não foi avaliado. As energias na forma de calor geradas pelo ELE e pela CaC não foram consideradas e não foram realizadas modelagens nem simulações dos componentes da planta.

Maeda et al. (2011) apresentaram alguns resultados de simulações dos processos de adsorção/dessorção de um armazenador de H₂ em HM's. Esse armazenador era parte integrante de um AEH2 conectado à rede elétrica constituído por um ELE e uma CaC. O calor gerado pelos HM's foi utilizado externamente ao AEH2 para condicionamento térmico de ambientes. Os resultados das simulações do HM foram validados através da comparação com dados experimentais. Apesar da utilização dos demais componentes do AEH2, as simulações se restringiram aos HM's. O controle da temperatura do líquido refrigerante foi efetuado por um aquecedor elétrico, o qual não teve o consumo de energia levando em consideração. O calor gerado pelos HM's foi disponibilizado externamente ao sistema. Além disso, as energias térmicas geradas pelo ELE e pela CaC não foram consideradas.

Em Pedrazzi, Zini e Tartarini (2012) foi modelado e simulado um sistema híbrido com CHP para atendimento de uma carga residencial (elétrica e térmica). O sistema proposto era isolado da rede elétrica, sendo constituído por: gerador eólico, ELE, HM e CaC. A energia excedente produzida pelo gerador eólico foi utilizada pelo eletrolisador para produção e armazenamento de H₂ em HM's. Quando a geração eólica era insuficiente para atender a carga, a CaC utilizava o H₂ dos HM's para complementar a potência da carga. O calor gerado pelos componentes da planta (ELE, HM, CaC) foi recuperado e utilizado apenas para atendimento da carga térmica externa. A pesquisa foi exclusivamente baseada em simulações numéricas, não

apresentando resultados experimentais ou qualquer tipo de modelagem dos equipamentos. A energia térmica foi recuperada para atendimento de uma carga externa.

Em Yu et al. (2013) foi proposto um sistema CHP com H₂ conectado à rede elétrica constituído por um biodigestor para geração de biogás e uma CaC de alta temperatura de carbonato fundido (MCFC). O H₂ residual era purificado e armazenado sob pressão para posteriormente ser armazenado e distribuído em cilindros de HM's. O calor gerado pela CaC foi reaproveitado para aquecimento de água de um conjunto de residências. O sistema abordado não incluiu ELE's nem CaC's de baixa temperatura, além disso, não apresentou a modelagem dos componentes da planta nem quaisquer resultados experimentais.

Lacko et al. (2014) realizaram um estudo teórico de um sistema híbrido em uma aplicação isolada da rede elétrica, baseada em fontes renováveis e com um AEH2 para geração de eletricidade e calor. Diferentes configurações foram propostas e avaliadas utilizando algumas ferramentas de otimização. O estudo mostrou que o reaproveitamento da energia térmica do ELE e da CaC com conversão da energia excedente das fontes renováveis em calor e com armazenadores térmicos acaba sendo o mais eficiente. Por se tratar de uma pesquisa conduzida em cima de uma ferramenta de otimização, os equipamentos da planta foram representados como elementos ideais, sendo assim, a armazenador de H₂ não considerava perdas e não consumia energia. A pesquisa se restringiu a uma análise energética e dimensionamento, não contemplando a modelagem matemática, realização de experimentos ou simulações da operação dos equipamentos da planta.

Em Kang et al. (2015) foram demonstradas a modelagem e a simulação de uma CaC com CHP. O sistema proposto era constituído basicamente por um reformador e uma CaC do tipo PEM. O estudo não incluiu ELE's nem contemplou nenhum tipo de armazenador de H₂.

Enquanto todas as pesquisas descritas são relevantes e contribuem significativamente para a base de conhecimento da geração e armazenamento de energia elétrica utilizando hidrogênio, nenhuma delas contempla a modelagem, simulação e integração de todos os equipamentos da planta (ELE's, HM's e CaC's) com estimação e efetivo aproveitamento interno do calor gerado pelos componentes para aumentar a eficiência elétrica total do AEH2.

2.2 PRINCIPAIS REFERÊNCIAS UTILIZADAS

O livro de Winterbone e Turan (2015) trata do estudo da termodinâmica aplicada à engenharia. Essa obra abrange os princípios e fundamentos utilizados para equacionamento das transferências de calor dos equipamentos do AEH2.

O livro de Green e Perry (2007) inclui inúmeros conceitos e teorias de química e eletroquímica que são necessários para o equacionamento dos componentes de um AEH₂. Além disso, a obra possui extensas listas e tabelas sobre propriedades físico-químicas de inúmeros elementos e substâncias.

Ulleberg (2003) desenvolveu um modelo matemático de um ELE alcalino. O modelo baseia-se na combinação dos fundamentos da termodinâmica, da teoria de transferência de calor e de relações eletroquímicas empíricas. Esse modelo foi utilizado para estimar a tensão da célula, a produção de H₂, a eficiência e a temperatura de operação de eletrolisadores.

Carnieletto (2011) desenvolveu um modelo matemático para representar a eficiência global e o comportamento térmico de eletrolisadores alcalinos. Os resultados obtidos são previsões eletroquímicas e termodinâmicas do comportamento destes equipamentos.

Carmo et al. (2013) fez uma revisão sobre o processo de eletrólise a partir de eletrolisadores do tipo PEM. Algumas características de operação desses eletrolisadores foram confrontadas com outras tecnologias, incluindo os eletrolisadores alcalinos.

O livro de Linardi (2010) fez uma introdução sobre CaC's e uma comparação entre as três principais formas de armazenamento de hidrogênio: estado líquido, estado gasoso e na forma de compostos intermediários. Entretanto, não foi feito um estudo mais detalhado sobre os armazenadores de hidrogênio.

Macdonald e Rowe (2006) apresentaram os impactos da resistência da convecção externa sobre o comportamento termodinâmico em hidretos metálicos. Através de um modelo foi realizada uma análise para determinar a influência de aletas externas sobre a capacidade do cilindro de HM's para liberar hidrogênio a uma taxa específica.

Souahlia et al. (2011) apresentaram uma descrição de armazenadores de hidrogênio em hidretos metálicos e fizeram uma investigação dos parâmetros que afetam o seu desempenho.

Cho et al. (2013) equacionaram o processo de descarga dos hidretos metálicos. A liga do metal do armazenador era a LaNi₅, a mesma utilizada pelo HM desta tese. Através do equacionamento foi possível modelar, simular e controlar os processos dinâmicos da descarga de H₂ para várias condições de operação. Assim, podem-se obter detalhes sobre uma gama de variáveis dos HM's, como: temperatura, fluxo de H₂, volume de hidrogênio armazenado, pressão de equilíbrio, densidade do sólido, potência térmica, entre outros.

Mann et al. (2000) desenvolveram um modelo eletroquímico para células a combustível do tipo PEM. Apesar de se tratar de um estudo realizado há alguns anos, as equações desenvolvidas são amplamente utilizadas nas pesquisas recentes que envolvem a modelagem de CaC's.

O livro de Larminie e Dicks (2003) faz uma descrição detalhada sobre as células a combustível, contemplando as diferentes tecnologias, aspectos construtivos, princípio de funcionamento, características, equacionamento e prevenções durante o manuseio. Embora não seja um livro recente é uma referência para os trabalhos atuais e, sem dúvida, é uma das mais importantes obras sobre CaC's.

O livro de Nehrir e Wang (2009) trata da modelagem, simulação e controle de CaC's com aplicações em geração distribuída. Além disso, a obra ainda inclui detalhes sobre o princípio de operação e a modelagem matemática de: células a combustível do tipo PEM e óxido sólido, eletrolisadores alcalinos, conversores de potência e controladores conectados à rede elétrica.

O livro de Revankar e Majumdar (2014) faz um apanhado geral sobre os fundamentos, projeto e análise de CaC's. A obra faz uma caracterização detalhada, incluindo as células a combustível do tipo: alcalina, ácido fosfórico, PEM, carbonato fundido, óxido sólido e metanol direto. Ainda são apresentados os equacionamentos de CaC's em várias dimensões, transferência de calor e simulação de sua dinâmica.

2.3 PRODUÇÃO, ARMAZENAMENTO E UTILIZAÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio puro a 25 °C e 1 atm se apresenta em estado gasoso, sendo: inodoro, insípido, incolor, insolúvel em água e inflamável. O H₂ é o elemento químico com maior conteúdo energético por unidade de massa ($141,79 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1} = 39,39 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$) e com menor densidade ($0,0824 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), o que resulta em uma pequena densidade de energia por unidade de volume ($11.683 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3} = 3,25 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$).

Ao contrário dos demais gases, a descompressão de hidrogênio à temperatura ambiente eleva a sua temperatura, porém este aumento não é suficiente para leva-lo à autoignição (585 °C). Para que o H₂ possa reagir com o ar, ele deve estar presente em níveis de concentração de 4 a 75% na mistura e deve haver a presença de uma energia externa de ignição. A energia de ignição mínima para iniciar o processo de combustão é muito pequena (20 μJ), podendo ser desencadeada até mesmo por descargas eletrostáticas (COLLEGE OF THE DESERT, 2001a; DESSLER, 2004; KABZA, 2016; UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY, 2004).

As moléculas de hidrogênio são as menores dentre todos os gases, podendo se difundir através de microfissuras de materiais considerados impermeáveis. Essa propriedade aliada às citadas anteriormente faz com que o armazenamento de H₂, em grandes quantidades, seja mais complexo do que outros gases, exigindo tecnologias e reservatórios especiais.

Apesar de ser o elemento mais simples e abundante no universo, o hidrogênio não é encontrado isolado na natureza. Normalmente ele se apresenta combinado com outros elementos, formando inúmeros compostos, sobretudo a água, proteínas, carboidratos, bases, ácidos, combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão), etc. Portanto, o hidrogênio puro tem que ser extraído destas substâncias através de reações que não ocorrem espontaneamente, o que implica em consumo de energia. Diante disso, o custo da produção de hidrogênio ainda é um dos principais entraves que vão de encontro à disseminação das CaC's e à viabilização econômica desta tecnologia.

O hidrogênio puro confinado é um combustível versátil, pois ele pode ser utilizado através de sua combustão propriamente dita ou injetado em células a combustível. Ambos os métodos não resultam na emissão de gases de efeito estufa. As CaC's combinam o hidrogênio com o oxigênio através de reações eletroquímicas para produzir diretamente energia elétrica, o que leva a um rendimento final (35 a 50% para as PEMFC) superior àquele obtido através da queima do gás para acionamento de motores a combustão interna (20 a 25%) (COLLEGE OF THE DESERT, 2001b; PEARSON et al., 2011). Além da energia elétrica, as células a combustível geram água pura e uma expressiva quantidade de calor, que pode ser reaproveitada para aumento de eficiência de sua operação.

Nas seções seguintes, faz-se uma breve descrição dos principais componentes que constituem um AEH2: os equipamentos responsáveis pela produção, armazenamento e utilização de hidrogênio.

2.3.1 Produção de hidrogênio através da eletrólise

Existem diversos métodos para obtenção de hidrogênio puro, como: reforma de combustíveis fósseis ou biocombustíveis, oxidação parcial de hidrocarbonetos, gaseificação de carvão ou biomassa, decomposição termoquímica, decomposição por arco de plasma, fermentação escura, fotofermentação, fotossíntese artificial, método fotoeletroquímico, biofotólise, eletrólise, fotoeletrólise, fotocatalise, termólise, pirólise, etc (DINCER; ACAR, 2015; DUTTA, 2014; MUHICH et al., 2013). A grande maioria do hidrogênio gerado no mundo é proveniente de combustíveis fósseis através da reforma ou pirólise feitas a partir do gás natural (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017).

No contexto dos armazenadores de energia elétrica, a produção de H₂ diretamente a partir da eletricidade, por meio da eletrólise da água, é a mais apropriada. O processo de eletrólise, diferentemente da maioria dos outros métodos, não depende de combustíveis fósseis,

podendo utilizar energia exclusivamente de fontes renováveis, produzindo assim um combustível químico com zero emissão de carbono. O hidrogênio produzido deste modo pode conectar diferentes formas de energia e então aumentar a flexibilidade operacional de futuros sistemas com baixa emissão de carbono, como aquele apresentado na Figura 1.1 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015).

Os eletrolisadores são equipamentos que realizam o processo de eletrólise da água, decompondo-a em hidrogênio e oxigênio. Esses equipamentos são altamente sensíveis à pureza da água, portanto ela precisa ser dessalinizada e desmineralizada antes de ser submetida ao processo de eletrólise. Apesar do processo de eletrólise ser a forma mais simples de obtenção de H₂ com altos níveis de pureza (superiores a 99,8%), o gás resultante ainda não está suficientemente puro para utilização direta em CaC's. Nestes casos, são necessários equipamentos auxiliares de purificação (URSUA; GANDIA; SANCHIS, 2012).

Atualmente, existem três principais tecnologias para eletrolisadores: alcalinos, PEM e óxidos sólidos. A Tabela 2.1 apresenta algumas especificações destes eletrolisadores (BHANDARI; TRUDEWIND; ZAPP, 2014; CARMO et al., 2013; RASHID et al., 2015).

Tabela 2.1 – Especificações das diferentes tecnologias de eletrolisadores

Especificação	Alcalino	PEM	Óxido sólido
Maturidade tecnológica	consolidada	demonstração	desenvolvimento
Temperatura da célula (°C)	50 ~ 80	50 ~ 80	900 ~ 1000
Pressão da célula (bar)	< 30	< 30	> 30
Eficiência (%)	62 ~ 82	67 ~ 82	81 ~ 86
Pureza do H ₂ produzido (%)	> 99,8	> 99,99	–
Vida útil (anos)	20 ~ 30	10 ~ 20	–

Fonte: Compilação de dados de Bhandari, Trudewind e Zapp (2014), Carmo et al. (2013) e Rashid et al. (2015).

Os eletrolisadores alcalinos são caracterizados por dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica alcalina. Eles possuem tecnologia consolidada, têm longa vida útil e são os mais difundidos a nível mundial. Em particular, os ELE do tipo PEM são constituídos por uma membrana sólida e não requerem qualquer eletrólito líquido. Esses eletrolisadores conseguem produzir H₂ com altos níveis de pureza, porém, possuem alto custo (membrana e metais nobres) e a sua vida útil é mais limitada. Os eletrolisadores de óxido sólido operam em altas pressões e

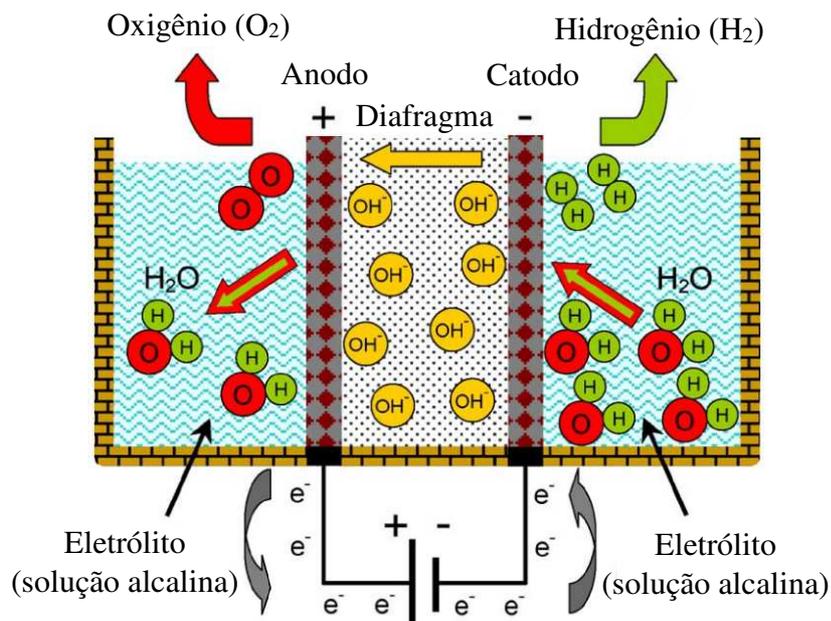
temperatura, por isso sua aplicação é mais indicada quando fontes de calor em potencial (energia termossolar, geotérmica, nuclear, etc.) estejam disponíveis. Essa tecnologia de eletrolisador produz hidrogênio com alta eficiência, mas ainda se encontra em fase de pesquisa e desenvolvimento.

A planta AEH2 experimental desta tese utiliza um eletrolisador alcalino. A definição por esse modelo foi baseada na sua consolidação tecnológica, baixo custo de aquisição, baixa temperatura de operação, alto nível de segurança, longa vida útil e fácil disponibilidade comercial.

2.3.1.1 Eletrolisadores alcalinos

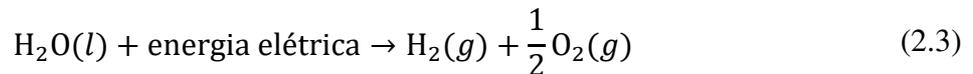
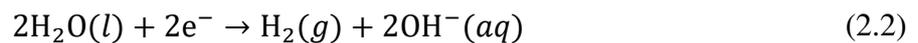
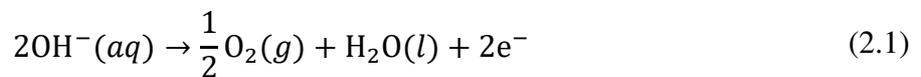
Os eletrolisadores alcalinos são caracterizados por dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica alcalina. Para aumentar a condutividade do eletrólito, a solução alcalina é composta por 20 a 30% de hidróxido de potássio (KOH). Os eletrodos são separados por um diafragma que isola os gases produzidos, mas permite a passagem da água (H_2O) e dos íons hidróxido. A Figura 2.1 ilustra o princípio de operação de um ELE alcalino (URSUA; GANDIA; SANCHIS, 2012).

Figura 2.1 – Princípio de operação de um eletrolisador alcalino



A aplicação de uma diferença de potencial entre os terminais de um eletrolisador alcalino faz com que, no lado do catodo, a água sofra redução, liberando hidrogênio (H_2) e produzindo íons negativos (OH^-). Os íons são conduzidos até o anodo através do eletrólito. No lado do anodo, os íons se recombinaem, liberando oxigênio e elétrons (e^-) que fecham o circuito elétrico. Na prática, os eletrolisadores possuem arranjos construtivos com várias células eletrolisadoras (conjunto anodo/catodo) associadas em série ou paralelo (CARNIELETTO, 2011).

As semi-reações eletroquímicas do anodo, do catodo e a reação global de oxirredução de um eletrolisador alcalino são apresentadas em (2.1), (2.2) e (2.3), respectivamente.

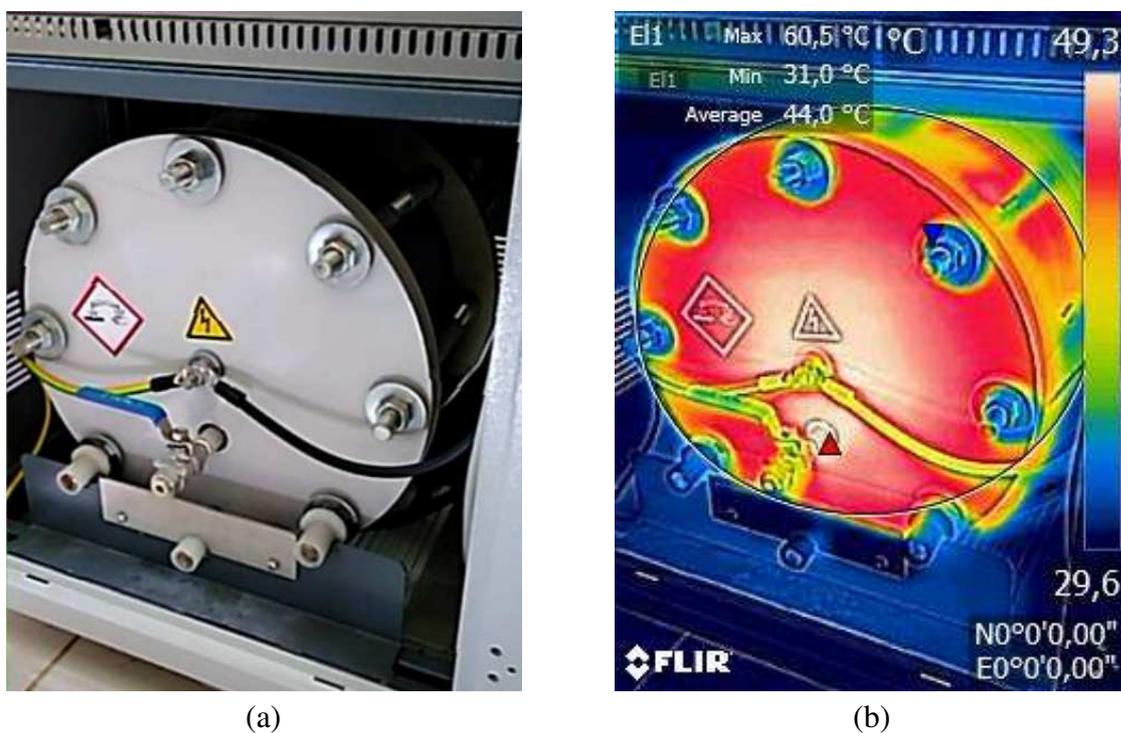


Devido ao nível de eficiência e às temperaturas de operação dos eletrolisadores alcalinos, certa quantidade de potência é dissipada na forma de calor e tem potencial de ser reaproveitada. A Figura 2.2a apresenta a pilha eletrolisadora que foi utilizada na planta experimental desta tese e a Figura 2.2b mostra a distribuição de temperatura nessa pilha durante sua operação.

2.3.2 Armazenamento de hidrogênio

Os métodos de armazenamento de hidrogênio mais difundidos, atualmente, são: tanques pressurizados (estado gasoso), tanques criogênicos (estado líquido) e hidretos metálicos (na forma de compostos intermediários) (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015). A Tabela 2.2 apresenta algumas das características destes armazenadores (DI PROFIO et al., 2009; LINARDI, 2010; OZAKI et al., 2014; REVANKAR; MAJUMDAR, 2014).

Figura 2.2 – Eletrolisador alcalino: (a) pilha eletrolisadora; (b) imagem termográfica da pilha eletrolisadora em operação



Fonte: Autor.

Tabela 2.2 – Características das diferentes tecnologias de armazenamento de hidrogênio

Especificação	Tanques pressurizados	Tanques criogênicos	Hidretos metálicos
Densidade de energia por unidade de massa ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,9 ~ 8,1	15 ~ 45	0,9 ~ 3,5
Densidade de energia por unidade de volume ($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	700 ~ 3600	4000 ~ 5000	12800 ~ 13800
Eficiência global (%)	80 ~ 92	62 ~ 77	90 ~ 94
Fração mássica (%)	3 ~ 10	> 10	1 ~ 7
Pressão (bar)	200 ~ 700	1,0 ~ 1,2	2 ~ 60
Taxa de auto descarga ($\%\cdot\text{dia}^{-1}$)	< 0,00003	0,3 ~ 1,0	desprezível

Fonte: Compilação de dados de Di Profio et al. (2009), Linardi (2010), Ozaki et al. (2014) e Revankar e Majumdar (2014).

Devido às propriedades físicas do hidrogênio, um consumo extra de energia é necessário para seu armazenamento em grandes quantidades, independentemente da tecnologia empregada

no armazenador. Essa energia adicional é utilizada na compressão do gás (estado gasoso), no processo de liquefação do H_2 (estado líquido) ou nas trocas térmicas (compostos intermediários), o que acaba impactando negativamente na eficiência do armazenador de H_2 .

O armazenamento de hidrogênio no seu estado natural é feito em tanques pressurizados. A compressão é necessária para que seja possível a estocagem de quantidades expressivas de H_2 em um pequeno volume, devido à sua baixa densidade. A utilização de maiores pressões aumenta a quantidade do gás armazenado, porém acarreta maiores níveis de potência para compressão, eleva o custo total e compromete a segurança e a eficiência total. Todavia, a descarga de hidrogênio não consome energia, podendo ficar armazenado por longos períodos, uma vez que praticamente não se descarrega ao longo do tempo. O armazenamento de H_2 em tanques pressurizados tem uma tecnologia consolidada, é o mais difundido mundialmente e com menor custo em relação aos demais (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015; LARMINIE; DICKS, 2003).

Uma das formas de armazenamento de grandes quantidades de hidrogênio é no seu estado líquido, quando ele apresenta uma maior densidade. A massa de hidrogênio armazenado na forma líquida tem uma maior representatividade na massa total do sistema (fração mássica superior a 10%). Entretanto, para liquefazer o H_2 , ele precisa ser resfriado e contido em tanques criogênicos a temperaturas inferiores a $-253\text{ }^\circ\text{C}$, o que exige métodos especiais de operação e controle. Em comparação com as outras duas tecnologias, esta apresenta baixa eficiência pela grande quantidade de energia que é consumida no processo de liquefação. Além disso, existem perdas por evaporação na contenção do H_2 em estado líquido (LINARDI, 2010; REVANKAR; MAJUMDAR, 2014).

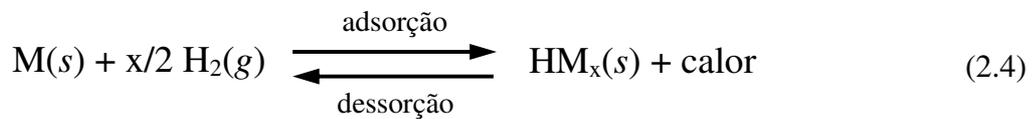
O método mais compacto e seguro para armazenamento de hidrogênio, dentre os apresentados nesta tese, é na forma de compostos intermediários. Essa tecnologia armazena o hidrogênio na forma de hidretos metálicos, os quais são compostos que se formam quando o H_2 se combina com certas ligas metálicas. O armazenamento na forma de HM opera em baixas pressões, não possui componentes móveis, apresenta um alto nível de segurança e pode estocar hidrogênio por longos períodos. Contudo, para que o H_2 seja liberado, a liga metálica precisa ser aquecida, assim como tem de ser resfriada para que o H_2 volte a se combinar. Portanto, os processos de armazenamento e liberação de hidrogênio envolvem um consumo de energia térmica, apesar desses armazenadores se destacarem pela sua alta eficiência (SOUAHLIA et al., 2011).

A planta AEH2 experimental desta tese utiliza um cilindro de hidretos metálicos. A escolha por este método de armazenamento foi devido à sua elevada eficiência, à contenção do

hidrogênio por longos períodos, ausência de elementos móveis e, sobretudo, ao alto nível de segurança (operação em temperaturas próximas a do ambiente e a baixas pressões). Ao mesmo tempo, o armazenamento de H₂ em HM permite que a energia adicional requerida pelo armazenador seja suprida diretamente na forma térmica.

2.3.2.1 Armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos

A reação típica do armazenamento de H₂ como composto intermediário, através de adsorção e dessorção, em uma liga metálica é demonstrada em (2.4).



onde M é um metal, ou liga metálica (LaNi₅, TiFe, etc.), H é o átomo de hidrogênio, x é o número de átomos de hidrogênio por fórmula, (s) indica o estado sólido e (g) indica o estado gasoso.

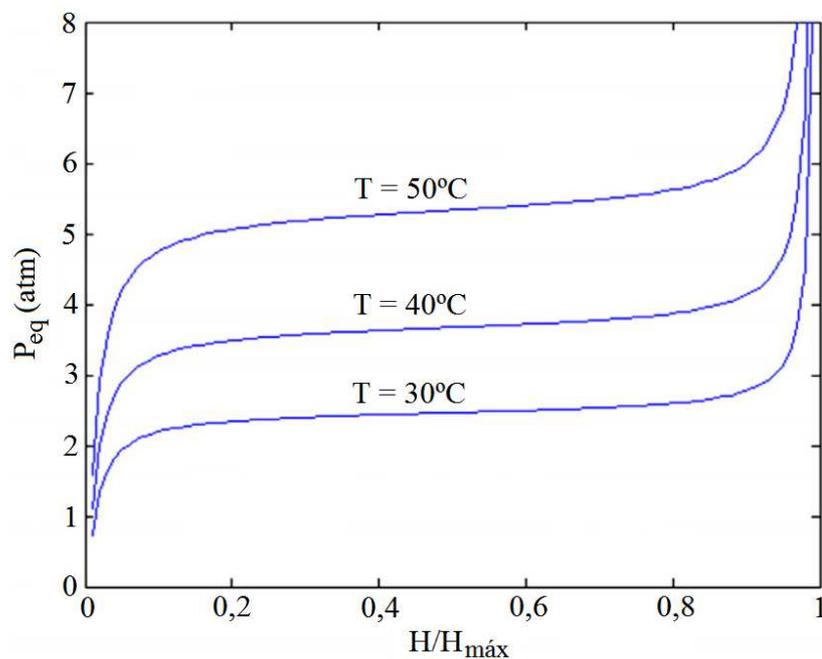
Na interação direta da reação (2.4), o H₂ no estado gasoso se combina com a liga metálica (adsorção) formando o hidreto metálico (HM_x) no estado sólido e liberando calor (reação exotérmica). No processo reverso através do fornecimento de calor ao HM (reação endotérmica), aproximadamente a mesma quantidade do processo direto, a ligação química é desfeita e o H₂ é liberado (dessorção), retornando ao estado gasoso (LOTOTSKYY et al., 2014).

Conforme ocorre o processo de dessorção (reação endotérmica) a temperatura da liga metálica tende a diminuir, fazendo com que a taxa de dessorção de H₂ também diminua. Essa propriedade particular dos HM's contribui para o aumento do nível da segurança, pois mesmo que ocorra uma ruptura no armazenador, o vazamento de hidrogênio tende, naturalmente, a pequenos níveis.

A taxa de adsorção/dessorção e, conseqüentemente, a pressão do H₂ estão intimamente relacionadas com a temperatura do HM. Para realizar o controle destas grandezas é necessário o gerenciamento da temperatura através de trocas térmicas. Durante o armazenamento do H₂ (processo exotérmico de adsorção) a liga metálica precisa ser resfriada, enquanto que durante a recuperação do hidrogênio (processo endotérmico de dessorção) ela precisa ser aquecida (LINARDI, 2010; SOUAHLIA et al., 2011). Portanto, para que as reações ocorram com taxas adequadas, é imprescindível a administração de calor nesse tipo de armazenador de H₂.

O equilíbrio entre adsorção e dessorção de (2.4) é caracterizado por uma inter-relação entre a pressão (P), a concentração de H_2 na fase sólida (C) e a temperatura (T). Essa relação é determinada pela característica da liga metálica que interage com o hidrogênio no estado gasoso. Costuma-se representar estas características do material através de um diagrama PCT. A Figura 2.3 apresenta o diagrama PCT da liga $LaNi_5$, a mesma utilizada na planta experimental desta tese. Nesta figura, P_{eq} representa o valor da pressão de equilíbrio, quando o hidrogênio não sofre adsorção nem dessorção, e $H/H_{máx}$ indica a concentração de hidrogênio armazenado na forma de HM.

Figura 2.3 – Diagrama PCT da liga $LaNi_5$ durante o processo de dessorção



Fonte: Cho et al. (2013).

2.3.3 Células a combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia das reações químicas diretamente em energia elétrica. Existem diversos tipos de CaC's em desenvolvimento para atender as diferentes exigências de mercado (FARRET, 2014). Dentre as diferentes tecnologias de CaC's, as mais desenvolvidas são: alcalinas (AFC), diretas do metanol (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell*), carbonato fundido (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell*), ácido fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*), membrana de troca de prótons

(PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) e óxido sólido (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*).

A Tabela 2.3 apresenta algumas características das principais tecnologias de CaC's (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015; MEKHILEF; SAIDUR; SAFARI, 2012; NEHRIR; WANG, 2009; REVANKAR; MAJUMDAR, 2014).

Tabela 2.3 – Características das principais tecnologias de células a combustível

Especificação	AFC	DMFC	MCFC	PAFC	PEMFC	SOFC
Combustível	H ₂	metanol	H ₂ , CO, CH ₄ , outros	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄ , outros
Eficiência elétrica (%)	50 ~ 70	20 ~ 35	45 ~ 60	35 ~ 50	35 ~ 50	50 ~ 65
Eficiência CHP (%)	> 80	80	> 80	> 85	70 ~ 90	75 ~ 85
Temperatura de operação (°C)	60 ~ 140	20 ~ 120	600 ~ 700	150 ~ 220	30 ~ 90	500 ~ 1100
Vida útil (h)	5.000 ~ 8.000	> 5.000	20.000 ~ 30.000	30.000 ~ 60.000	> 40.000	30.000 ~ 90.000

Fonte: Compilação de dados de International Energy Agency (2015), Mekhilef, Saidur e Safari (2012), Nehrir e Wang (2009) e Revankar e Majumdar (2014).

Quando as CaC's utilizam um combustível diferente do hidrogênio puro existem emissões de carbono, resultado das reações químicas. Mesmo assim estes níveis são inferiores aos gerados pela queima direta de combustíveis fósseis.

Os modelos de CaC's apresentados nesta revisão produzem água e calor como subproduto, os quais podem ser reaproveitados. O conteúdo energético do calor gerado pelas células a combustível é equivalente, ou em alguns casos até superior, ao da geração de energia elétrica propriamente dita. Os sistemas que combinam as energias térmica e elétrica produzidas, conhecidos como CHP (*Combined Heat Power*), têm um aumento expressivo de eficiência (KANG et al., 2015). Assim sendo, a eficiência elétrica apresentada na Tabela 2.3 relaciona a energia contida no combustível consumido com a energia elétrica produzida pela CaC, enquanto a eficiência CHP leva em consideração a totalidade da energia aproveitada na saída da célula (eletricidade e calor).

A planta AEH2 experimental desta tese utiliza uma pilha de CaC do tipo PEM. A escolha por este modelo foi devido à sua baixa temperatura de operação, uso de hidrogênio como combustível, longa vida útil e fácil disponibilidade comercial.

2.3.3.1 Célula a combustível do tipo PEM

As células a combustível de membrana de troca de prótons são dispositivos eletroquímicos que combinam hidrogênio com oxigênio para produzir energia elétrica, gerando água e calor como subproduto. Elas são compostas por um eletrólito condutor de íons, um anodo e um catodo porosos os quais, juntos, formam uma membrana de três camadas muito fina, conhecida como MEA (*Membrane Electrode Assembly*). As MEA's são associadas em série, utilizando placas bipolares para formar pilhas de CaC com maiores tensões e potências.

A Figura 2.4 ilustra o princípio de operação de uma CaC do tipo PEM. O anodo da CaC é alimentado com hidrogênio e o catodo com oxigênio. No lado do anodo, o H₂ entra em contato com um catalisador, liberando elétrons (e⁻) e íons positivos (H⁺). Os íons são conduzidos até o catodo através do eletrólito. Como o eletrólito é um isolante elétrico, os elétrons percorrem o circuito externo até o catodo, gerando uma corrente elétrica. No lado do catodo, os elétrons reagem com os íons e com o oxigênio (O₂), formando água e liberando calor (LARMINIE; DICKS, 2003; REVANKAR; MAJUMDAR, 2014).

As semi-reações eletroquímicas do anodo, do catodo e a reação global de oxirredução de uma CaC do tipo PEM são apresentadas em (2.5), (2.6) e (2.7), respectivamente.

Portanto, conforme (2.7) e a Figura 2.4, verifica-se que uma CaC pode ser vista como um dispositivo de geração de potência elétrica e calor.

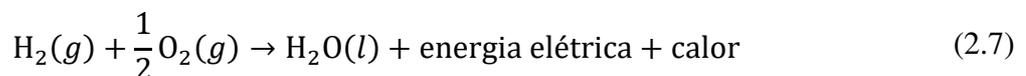
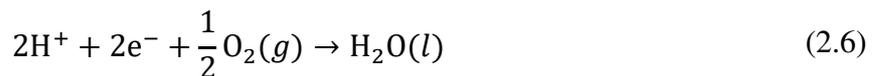
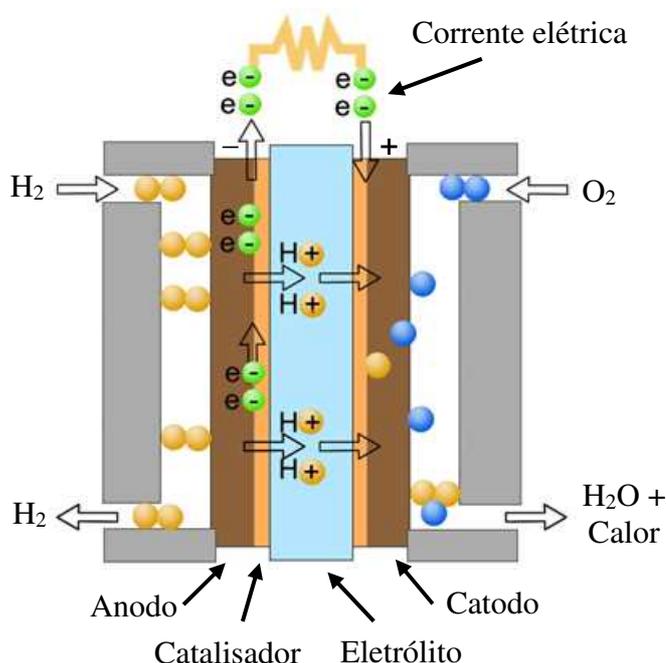


Figura 2.4 – Princípio de operação de uma CaC do tipo PEM



Fonte: Adaptação de Aiyejina e Sastry (2012).

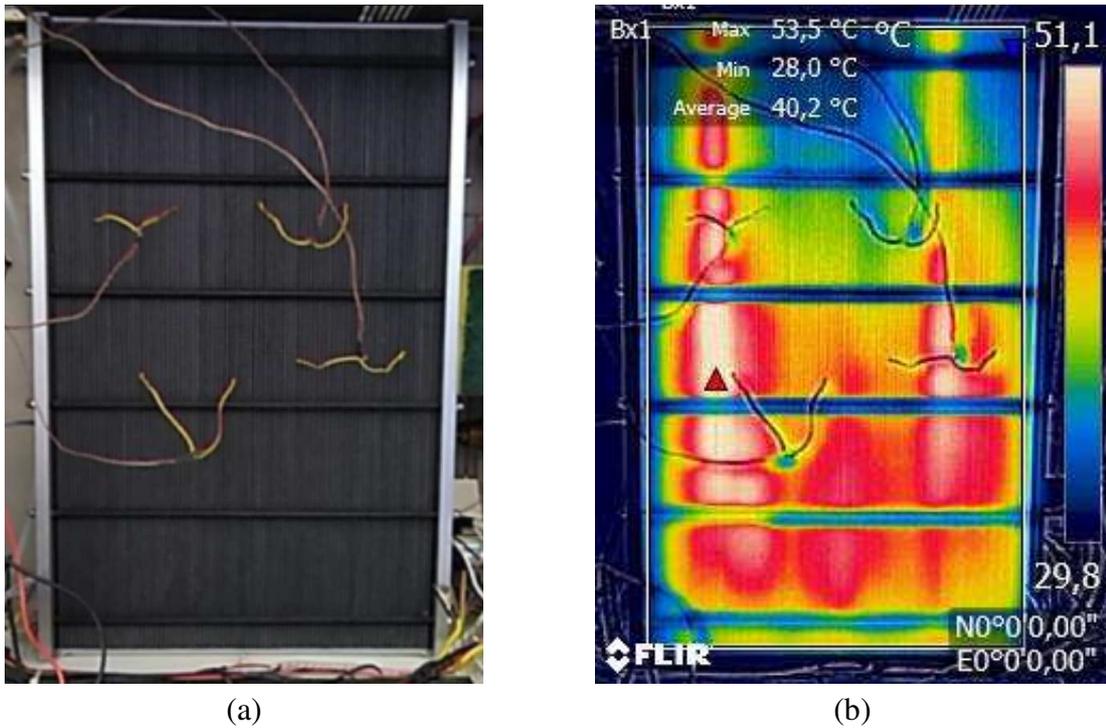
Devido ao nível de eficiência e às temperaturas de operação das CaC's do tipo PEM, uma parcela apreciável de potência é dissipada na forma de calor e pode ser reaproveitada para aumento da eficiência do sistema. A Figura 2.5a mostra pilha de células a combustível utilizada na planta experimental desta tese e a Figura 2.5b apresenta a distribuição de temperatura nessa CaC durante sua operação.

Para garantir que a CaC opere adequadamente alguns fatores devem ser levados em consideração durante seu funcionamento. O hidrogênio injetado na célula deve ter alto nível de pureza, sendo praticamente isento de contaminante para preservar a integridade do catalisador. A temperatura das CaC's deve ser controlada e restrita aos limites especificados pelo fabricante. A umidade relativa da membrana da CaC deve ficar entre 85 e 100%, mas sem que haja condensação (LARMINIE; DICKS, 2003; NEHRIR; WANG, 2009; REVANKAR; MAJUMDAR, 2014).

A umidade relativa da membrana da CaC é um parâmetro fundamental, pois uma membrana muito seca impede que a reação eletroquímica ocorra, eleva a resistência à passagem de corrente elétrica e pode danificar permanentemente a célula. A umidade da membrana

facilita o fluxo de íons e aumenta a taxa da reação, mas por outro lado, uma hidratação excessiva dificulta a difusão dos gases através dela e compromete o desempenho da célula como um todo.

Figura 2.5 – Célula a combustível do tipo PEM: (a) pilha de CaC; (b) imagem termográfica da pilha de CaC em operação



Fonte: Autor.

Alguns controladores de CaC's do tipo PEM utilizam uma técnica que efetua curtos-circuitos controlados entre o anodo e o catodo. Este processo é utilizado no ciclo de inicialização da célula para auxiliar o pré-aquecimento e, durante a sua operação normal, para manter o seu desempenho dentro dos limites pré-estabelecidos. Neste último caso, os curtos-circuitos geram uma sobrecorrente na CaC fazendo com que grande quantidade de hidrogênio reaja com oxigênio e gere água, umidificando a membrana. A membrana mais hidratada melhora o desempenho da célula. Os curtos-circuitos devem ser realizados com certa frequência, dependendo das condições de operação da célula. Para reduzir, ou eliminar, a formação e o acúmulo de água no lado do anodo realizam-se purgas periódicas de hidrogênio para expelir os excessos de água (OWEJAN et al., 2009).

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo é realizada uma revisão sobre o estágio atual de desenvolvimento de plantas AEH2 com reaproveitamento de calor e são relacionadas às principais referências utilizadas nesta tese. Além disso, é feita uma breve descrição sobre os principais métodos de produção, armazenamento e utilização de H₂, destacando as suas principais tecnologias e descrevendo as que são empregadas nesta tese.

3 PLANTA AEH2 EXPERIMENTAL

Este capítulo descreve a planta concebida de geração e armazenamento de energia elétrica utilizando hidrogênio para os fins de pesquisa, realização de experimentos e levantamento de dados desta tese.

3.1 DESCRIÇÃO GERAL DA PLANTA AEH2 EXPERIMENTAL

A Figura 3.1 apresenta a planta AEH2 experimental.

Figura 3.1 – Visão geral da planta AEH2 experimental



Fonte: Autor.

O transporte de H_2 entre os diferentes equipamentos da planta AEH2 é feito através de um barramento que é apresentado na Figura 3.2 e detalhado no diagrama da Figura 3.3.

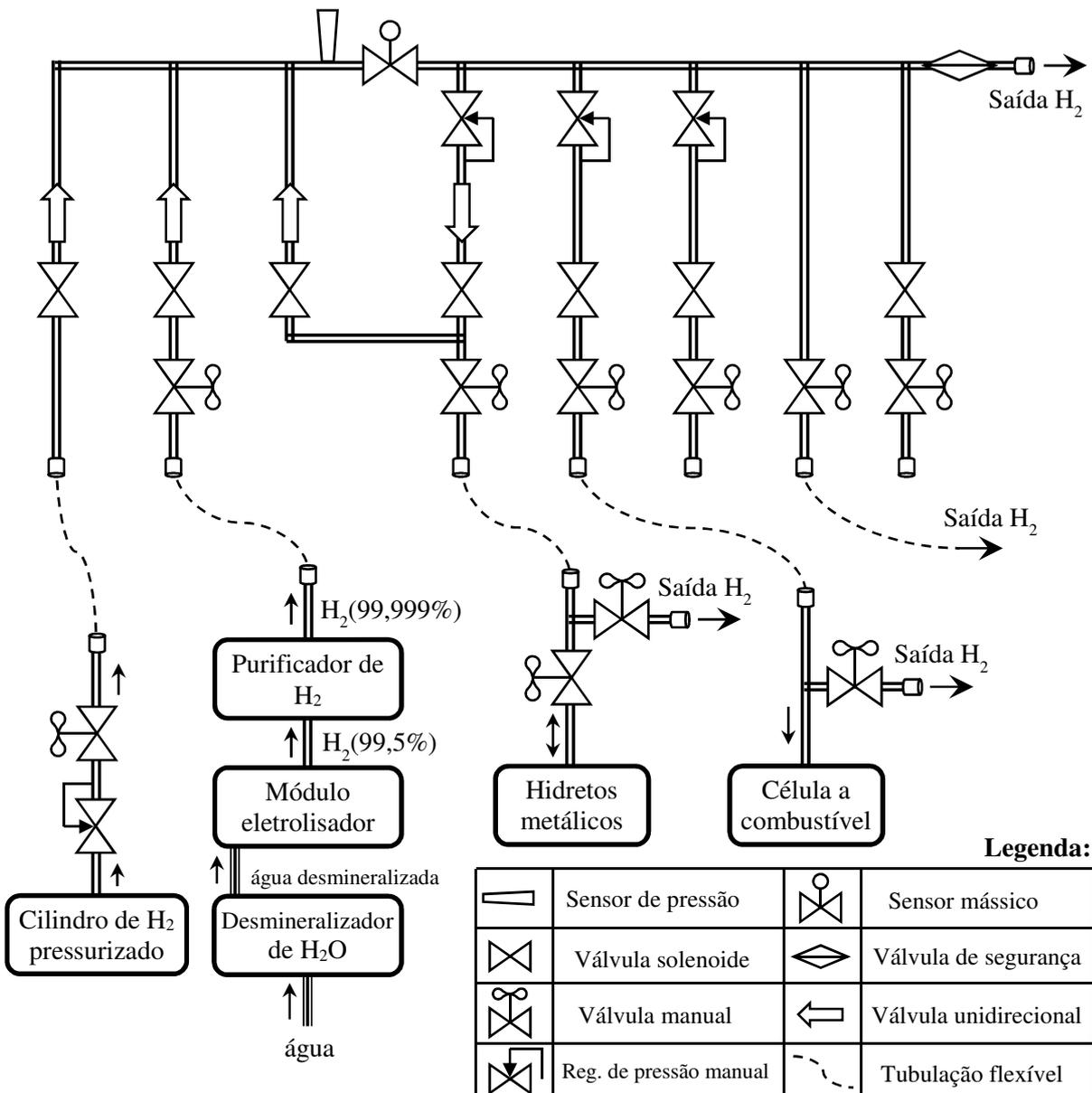
O barramento de H_2 é composto por sensores e válvulas para realizar as medições das grandezas físicas e estabelecer um caminho para o fluxo de hidrogênio. Foi desenvolvido um programa de supervisão e controle no LabVIEW (NATIONAL INSTRUMENTS, 2018) para fazer as leituras dos sensores e o acionamento automático das válvulas.

Figura 3.2 – Barramento de hidrogênio



Fonte: Autor.

Figura 3.3 – Ligação dos componentes da planta AEH2 ao barramento de hidrogênio



Fonte: Adaptação de Gonzatti et al (2016).

Na Figura 3.3 verifica-se que a planta experimental possui três possíveis fontes de hidrogênio (cilindro de H₂ pressurizado, eletrolisador e hidretos metálicos) e dois possíveis consumidores (hidretos metálicos e célula a combustível). O H₂ armazenado sob pressão pode ser injetado na CaC ou transferido para o armazenamento em hidretos metálicos. O hidrogênio gerado pelo ELE pode ser estocado no cilindro de HM's ou utilizado pela CaC. O H₂ armazenado no cilindro de HM's pode ser injetado na CaC. Apesar dos diferentes caminhos para o fluxo de H₂, o sensor mássico permite medir o fluxo de H₂ proveniente de qualquer fonte e destinado a qualquer consumidor, pois está disposto de forma estratégica no barramento (GONZATTI et al., 2016).

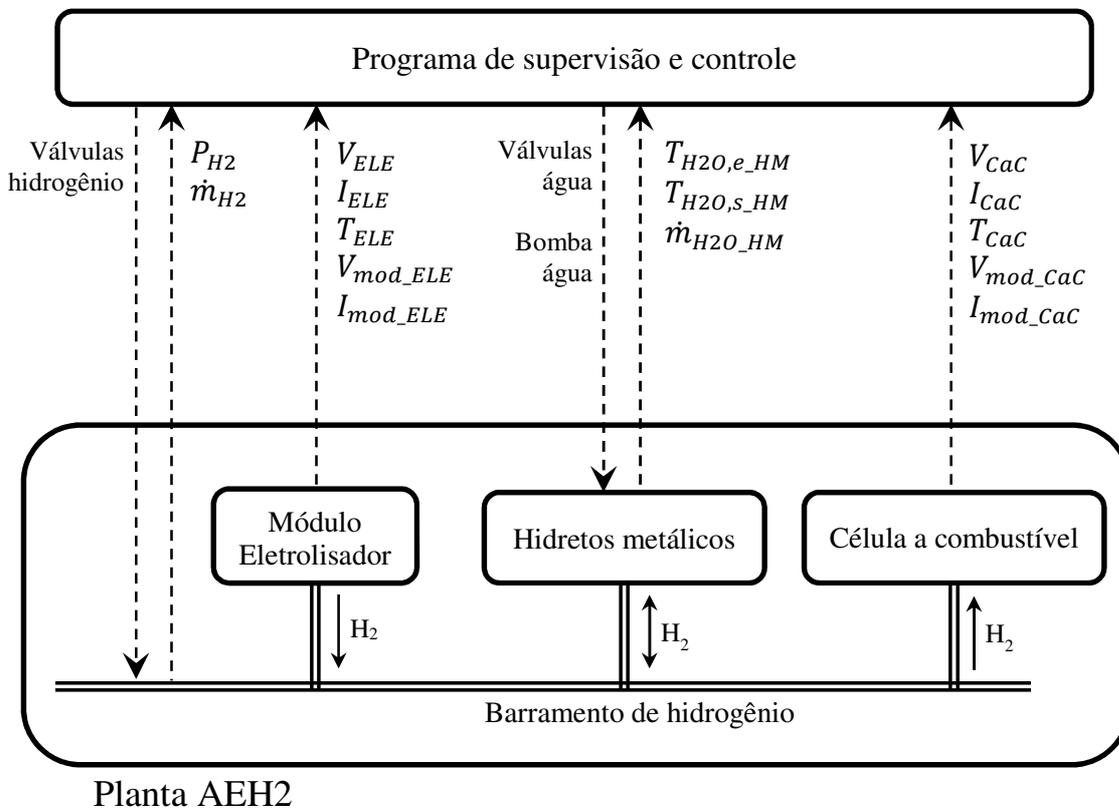
3.2 PROGRAMA DE SUPERVISÃO E CONTROLE DA PLANTA AEH2

O monitoramento e o controle da planta experimental é feito por um programa supervisão desenvolvido na plataforma LabVIEW, a qual proporciona um alto grau de interatividade com as grandezas físicas da planta (NATIONAL INSTRUMENTS, 2018). Assim sendo, pode-se acompanhar e registrar em tempo real a evolução das principais variáveis do processo através de um computador dedicado com uma placa de aquisição de dados apropriada. O programa de supervisão e controle da planta AEH2 foi concebido em Gonzatti (2017).

O fluxo de dados entre o programa de supervisão e a planta AEH2 é apresentado na Figura 3.4. Nesta figura, V_{mod_ELE} é a tensão eficaz de entrada do módulo eletrolisador, I_{mod_ELE} é a corrente eficaz de entrada do módulo eletrolisador, V_{mod_CaC} é a tensão eficaz de saída do módulo de CaC e I_{mod_CaC} é a corrente eficaz de saída do módulo de CaC. Durante a execução do programa, todos os dados coletados/gerados são armazenados em disco para análise *off-line*.

Os sinais de todos os sensores e atuadores do AEH2 são isolados galvanicamente, condicionados e interligados a uma placa de aquisição de dados, modelo USB-5221 da série M-DAQ da National Instruments (NATIONAL INSTRUMENTS, 2015). Essa placa possui 16 entradas analógicas com 16 bits de resolução, 24 entradas/saídas digitais e 2 saídas analógicas, sendo sua programação compatível com o ambiente LabVIEW.

Figura 3.4 – Fluxo de sinais entre o programa de supervisão e controle e a planta AEH2 experimental



Fonte: Autor.

3.3 MÓDULO ELETROLISADOR ALCALINO

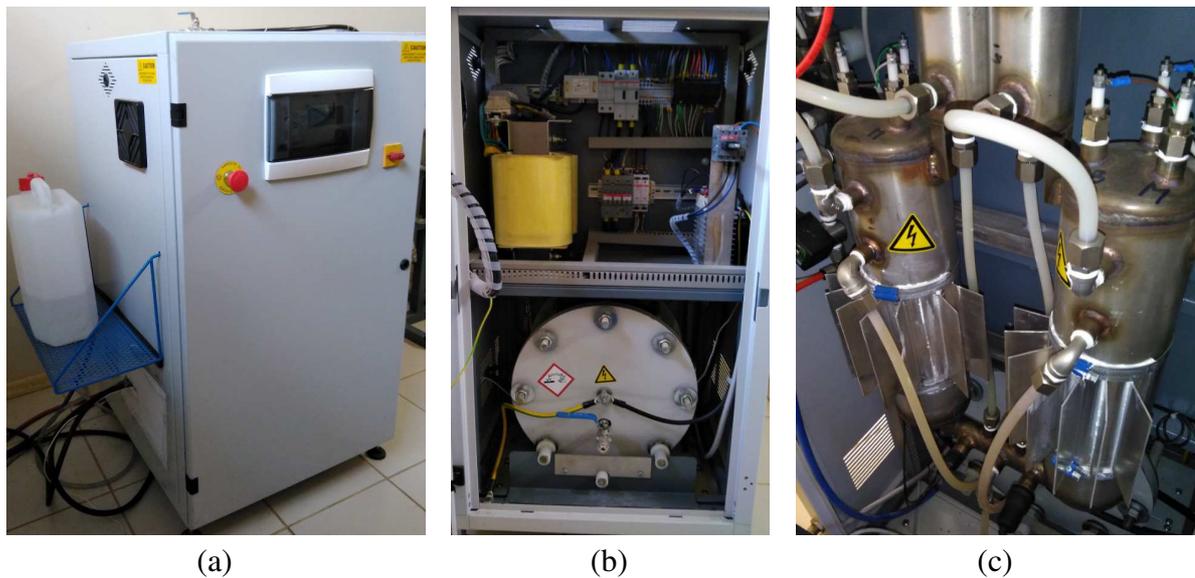
A planta AEH2 é constituída pelo módulo eletrolisador alcalino, modelo HP da Piel-McPhy Energy (MCPHY ENERGY, 2015) apresentado na Figura 3.5. Esse equipamento já possui praticamente todos os componentes necessários para a geração de H_2 : circuitos de controle, válvulas, bomba, pilha eletrolisadora, sistema de resfriamento, elementos de proteção, etc.

Ao longo desta tese, os termos “pilha eletrolisadora”, “eletrolisador” e “eletrolisador alcalino” são empregados indistintamente para se referir à pilha eletrolisadora. Portanto, o módulo de eletrólise, equipamento contendo a pilha eletrolisadora e demais componentes, está referenciado pelo termo “módulo”. Na Figura 3.5a é possível visualizar o módulo eletrolisador que contém a pilha eletrolisadora (elemento cilíndrico na parte inferior da Figura 3.5b).

As especificações técnicas deste módulo são apresentadas na Tabela 3.1. A escolha por este tipo de eletrolisador foi feita devido à sua consolidação tecnológica, baixo custo de

aquisição, baixa temperatura de operação, alto nível de segurança, longa vida útil e fácil disponibilidade comercial.

Figura 3.5 – Módulo eletrolisador utilizado na planta experimental: (a) visão externa do módulo; (b) visão interna, abertura frontal; (c) visão interna, abertura traseira



Fonte: Autor.

Tabela 3.1 – Especificações técnicas do módulo eletrolisador modelo HP

Descrição	Especificação
Alimentação elétrica	220 V _{CA} / 60 Hz
Potência máxima	3.000 W
Temperatura máxima de operação	65 °C
Número de conjuntos anodo/catodo da pilha	30
Consumo máximo de água	0,4 L·h ⁻¹
Pressão máxima de trabalho	15 barg
Produção máxima de hidrogênio	400 NL·h ⁻¹
Pureza do hidrogênio produzido	99,5 ± 0,2%
Massa da pilha eletrolisadora	20 kg

Fonte: McPhy Energy (2015).

Na Tabela 3.1, as taxas de produção de oxigênio e hidrogênio são expressas em $\text{NL}\cdot\text{h}^{-1}$ (litro normal por hora), as quais descrevem o fluxo volumétrico do gás nas condições de temperatura e pressão normais ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1 atm). A pressão máxima de trabalho utiliza a notação barg (*bar gauge*), ou pressão manométrica, que representa o valor da pressão em relação à pressão atmosférica (WINTERBONE; TURAN, 2015).

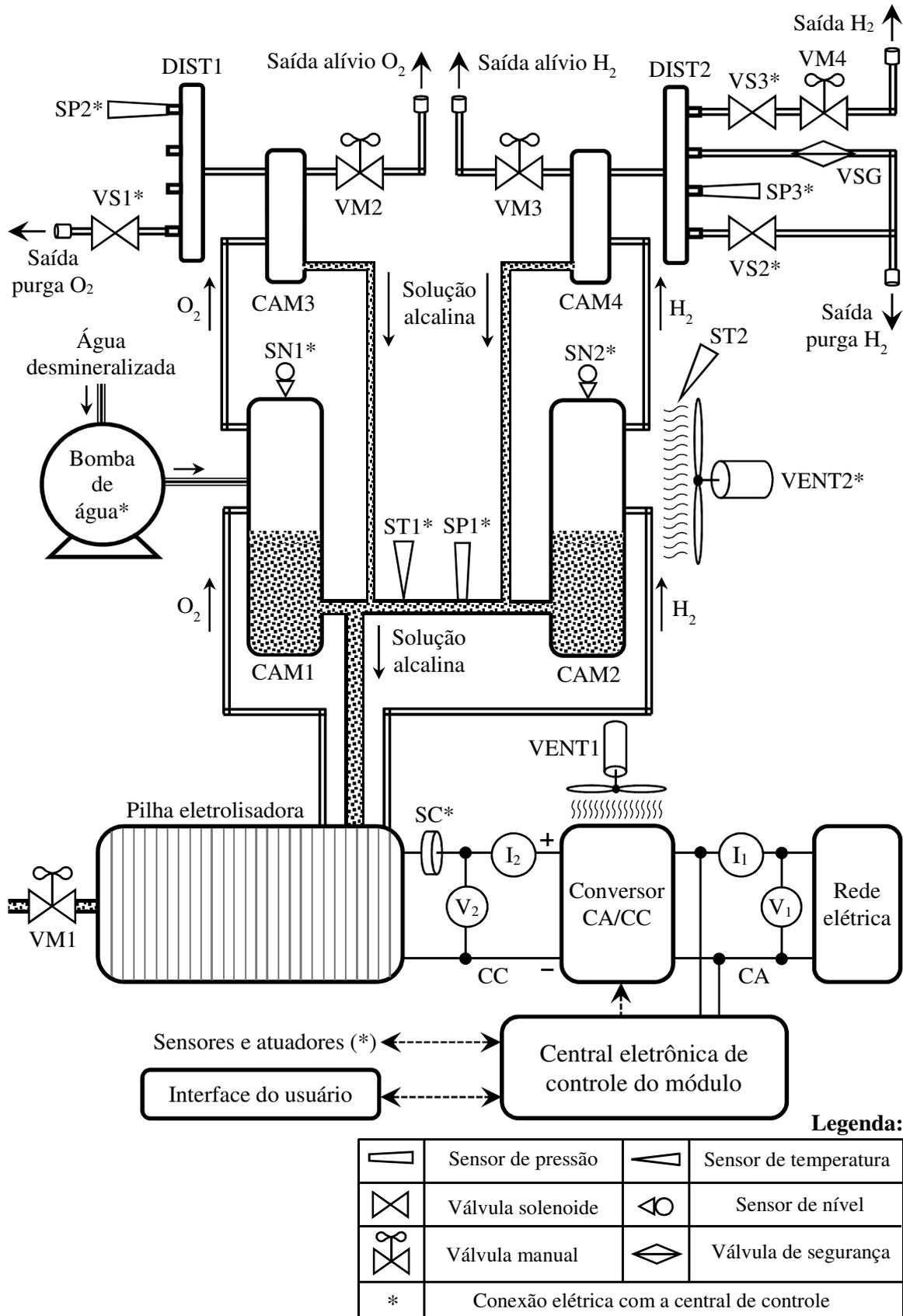
As especificações técnicas apresentadas na Tabela 3.1 são todas as informações fornecidas pelo fabricante do módulo. Uma vez que esse equipamento não é mais fabricado e diante da ausência de documentos relativos à sua operação, levantou-se um diagrama com as interligações entre os principais componentes internos do módulo. A Figura 3.6 apresenta um esquema simplificado da estrutura interna do módulo eletrolisador da planta AEH2 experimental.

Para simplificar os diagramas apresentados nesta tese, como o da Figura 3.6, utiliza-se um asterisco (*) após o nome de referência de um sensor/atuador para denotar que esse componente possui conexão elétrica direta com a central de controle.

Pela Figura 3.6, verifica-se que o módulo eletrolisador é alimentado com corrente alternada (CA) diretamente da rede elétrica ($220\text{ V}_{\text{AC}} / 60\text{ Hz}$) para depois convertê-la em corrente contínua (CC) por meio de um conversor CA/CC. Esse conversor, em essência, trata-se de um retificador monofásico de onda completa, controlado por tiristores, os quais são comandados pela central de controle do módulo eletrolisador. A central eletrônica de controle monitora os sensores (pressão, temperatura, nível e corrente elétrica) e aciona as válvulas, a bomba de água e a ventilação forçada de forma a garantir a operação adequada do módulo eletrolisador. De acordo com os sinais dos sensores e das configurações ajustadas pelo usuário, a central controla a corrente aplicada à pilha eletrolisadora por meio do ajuste do ângulo de disparo dos tiristores do conversor de potência. Para tanto, a malha de controle é fechada com o sinal do sensor de corrente (SC) da pilha.

A pilha eletrolisadora possui uma válvula manual (VM1) que pode inserir/retirar a solução alcalina, porém não há necessidade de reposição do hidróxido de potássio da solução, uma vez que ele não é consumido no processo de eletrólise. No entanto, a água da solução alcalina precisa ser reposta conforme ela vai sendo decomposta em hidrogênio e oxigênio, o que é feito através do acionamento da bomba de água. A pilha eletrolisadora representada no diagrama da Figura 3.6 pode ser vista fisicamente, na forma de um elemento cilíndrico, na parte inferior da Figura 3.5b.

Figura 3.6 – Esquema simplificado da estrutura interna do módulo eletrolisador



Os gases resultantes da eletrólise são conduzidos para as câmaras separadoras de oxigênio (CAM1) e de hidrogênio (CAM2). Essas câmaras são interligadas entre si e com a pilha eletrolisadora, compartilhando da mesma solução alcalina. Desta forma, os gases das câmaras são mantidos separados entre si, evitando que se combinem. Os sensores de nível (SN1 e SN2) das câmaras CAM1 e CAM2 indicam quando há necessidade de reposição de água na solução ou quando o seu nível está muito baixo e o ELE deva ser desligado. Existem ainda mais dois sensores para monitorar as condições físicas de operação da eletrólise: um sensor de temperatura (ST1) e um sensor de pressão (SP1).

As câmaras desumificadoras (CAM3 e CAM4) recebem os gases provenientes das câmaras separadoras e realizam o processo de desumidificação, devolvendo à CAM1 e CAM2 qualquer vestígio de solução advindo dos gases. As câmaras desumificadoras possuem válvulas de alívio manual dos gases (VM2 e VM3). Os gases destas câmaras são, então, conduzidos até as linhas de distribuição de oxigênio (DIST1) e de hidrogênio (DIST2).

Os sensores de pressão (SP2 e SP3) conectados às linhas de distribuição são utilizados para manter semelhantes as pressões de CAM1 e CAM2 e evitar que haja injeção de gás de uma câmara na outra. Se houver um desequilíbrio de pressão, verificado pelos sinais de SP2 e SP3, a central de controle atua em uma das válvulas solenoides (VS1 ou VS2), as quais realizam a purga de cada um dos gases para o exterior para restaurar o equilíbrio de pressão. Em caso de falha do controlador, onde haja uma elevação excessiva da pressão, existe uma válvula de segurança mecânica (VSG) que libera o hidrogênio para o exterior. Somente quando todo o conjunto de câmaras atingir a pressão configurada pelo usuário é que a central aciona a válvula solenoide VS3. A partir de então, pode-se abrir a válvula manual VM4 e liberar o hidrogênio produzido no ELE para purificação, consumo ou armazenamento.

O sistema de resfriamento do módulo eletrolisador possui dois motores para efetuar a ventilação forçada, um que atua sobre o conversor CA/CC e funciona ininterruptamente (VENT1), e outro que atua sobre as câmaras CAM1 e CAM2 (VENT2) que só é acionado pela central eletrônica do módulo para reduzir a temperatura da pilha eletrolisadora.

O acionamento de VENT2 é do tipo ligado/desligado (ON/OFF), sendo isento de controle analógico de velocidade. Portanto, VENT2 opera à máxima potência sempre que a pilha eletrolisadora estiver a uma temperatura superior àquela ajustada pelo usuário. Conforme será demonstrado no Capítulo 4, este sistema de resfriamento não consegue extrair todo o excesso de calor gerado na pilha eletrolisadora, porém, mesmo que ele esteja operante e a temperatura da pilha for superior àquela ajustada no módulo, o processo de eletrólise prosseguirá normalmente desde que a temperatura máxima de operação da pilha (65 °C) não

seja atingida. Nesta última situação, os circuitos de proteção atuam e interrompem o processo de eletrólise para preservar a integridade do equipamento. Portanto, o sistema de resfriamento da pilha eletrolisadora foi subdimensionado e teria de ser modificado para que o módulo pudesse operar continuamente à máxima potência (máxima taxa de geração de H_2).

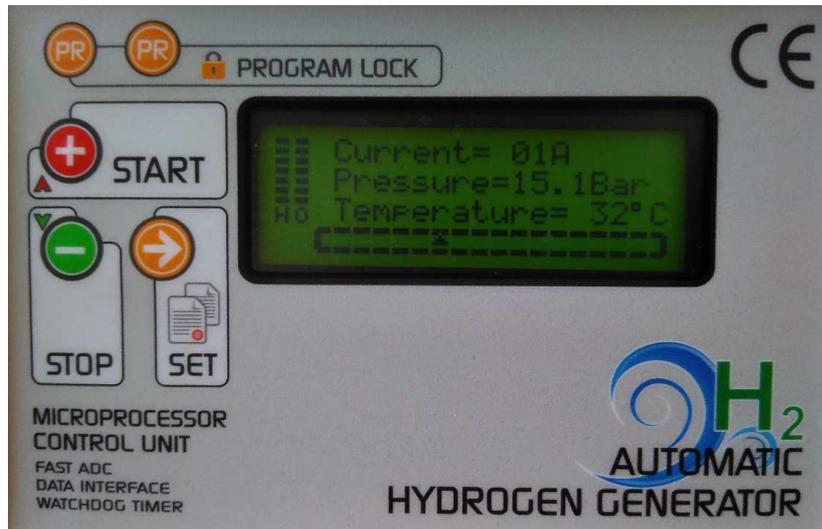
O esquema da Figura 3.6 ilustra VENT2 direcionado unicamente para CAM2 com propósito ilustrativo, uma vez que, em sua disposição real ele abrange os dissipadores de calor de ambas as câmaras (CAM1 e CAM2). A estrutura física das câmaras CAM1, CAM2, CAM3 e CAM4 pode ser vista na Figura 3.5c. Nesta figura, ainda podem ser observados os dissipadores de calor das câmaras principais.

Para possibilitar o levantamento de algumas grandezas de operação do módulo, alguns sensores foram inseridos no circuito. No entanto, como os sensores utilizados são isolados galvanicamente, eles acabam sendo transparentes para a central do módulo e não interferem no funcionamento do equipamento. Os sensores instalados são: um sensor de corrente alternada na alimentação do módulo (I_1), um sensor de tensão alternada na alimentação do módulo (V_1), um sensor de corrente contínua na alimentação da pilha eletrolisadora (I_2), um sensor de tensão contínua na alimentação da pilha (V_2), um sensor de temperatura na saída de ar das câmaras principais (ST2). Além dos sinais destes quatro sensores, ainda é possível capturar o sinal do sensor de temperatura da pilha eletrolisadora (ST1) sem que haja interferência na operação do módulo.

A interface do usuário do módulo eletrolisador é apresentada na Figura 3.7, onde é possível visualizar os valores instantâneos da corrente da pilha eletrolisadora, da pressão interna de hidrogênio e da temperatura da pilha. Conforme mencionado, esse módulo já possui um controlador automático e todos os componentes necessários para geração de hidrogênio. Contudo, o sistema é fechado e muito restritivo, permitindo a configuração de apenas três parâmetros: a corrente elétrica máxima da pilha eletrolisadora, a pressão máxima de hidrogênio e a temperatura máxima de operação da pilha.

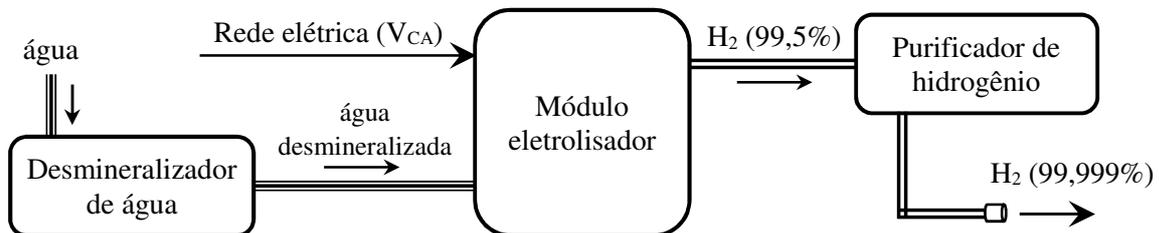
Além do módulo eletrolisador ainda são necessários dois equipamentos auxiliares para garantir a operação adequada dos equipamentos da planta AEH2. A Figura 3.8 apresenta o diagrama da central de produção de hidrogênio, onde é possível identificar o módulo eletrolisador, um desmineralizador de água e um purificador de hidrogênio. Ambos os equipamentos não consomem energia elétrica diretamente, uma vez que são, em essência, filtros. A Figura 3.9 apresenta esses equipamentos.

Figura 3.7 – Interface do usuário do módulo eletrolisador



Fonte: Autor.

Figura 3.8 – Diagrama da central de produção de hidrogênio



Fonte: Autor.

O desmineralizador de água, conectado na entrada do módulo eletrolisador, tem a função de reter os minerais, pois eles poderiam comprometer o desempenho e a operação do processo de eletrólise. O desmineralizador utilizado no AEH2 experimental desta tese é apresentado na Figura 3.9a.

O purificador de hidrogênio, conectado na saída do módulo, eleva o grau de pureza do gás produzido de 99,5% para 99,999%. Esse nível de pureza do hidrogênio é necessário para atender às especificações técnicas da célula a combustível. O purificador de H₂ utilizado na planta experimental desta tese é apresentado na Figura 3.9b.

Figura 3.9 – Equipamentos auxiliares para operação conjunta com o módulo eletrolisador: (a) desmineralizador de água; (b) purificador de hidrogênio



(a)



(b)

Fonte: Autor.

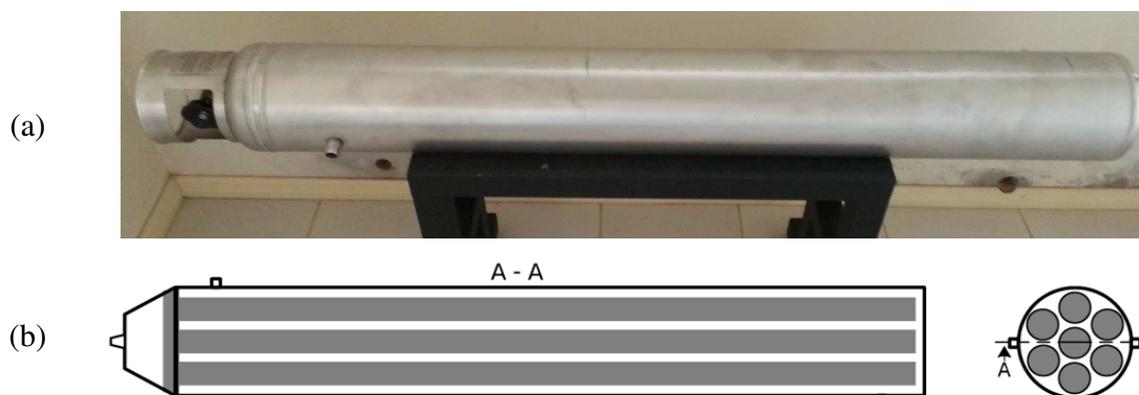
3.4 HIDRETOS METÁLICOS

O armazenador de H_2 utilizado na planta AEH2 é um cilindro com hidretos metálicos, modelo HBOND-7000L da LabTech (LABTECH INTERNATIONAL, 2015), apresentado na Figura 3.10.

Algumas especificações técnicas desse cilindro são apresentadas na Tabela 3.2. A escolha por este método de armazenamento foi pela sua alta eficiência, pela contenção do H_2 por longos períodos, ausência de elementos móveis e o alto nível de segurança proporcionado pelas baixas temperaturas e pressões de operação. Além disso, o armazenamento de hidrogênio na forma de HM permite que a energia adicional requerida pelo armazenador seja suprida diretamente na forma de calor.

A estrutura interna do armazenador é apresentada na Figura 3.10b. Nesta figura, verifica-se que no interior do reservatório principal existem sete cilindros que comportam a liga metálica. O volume interno remanescente do reservatório principal é destinado à circulação forçada de água para realização das trocas térmicas durante os processos de adsorção e dessorção de H_2 .

Figura 3.10 – Cilindro com hidretos metálicos utilizado na planta experimental: (a) visão externa; (b) projeções da estrutura interna



Fonte: Autor.

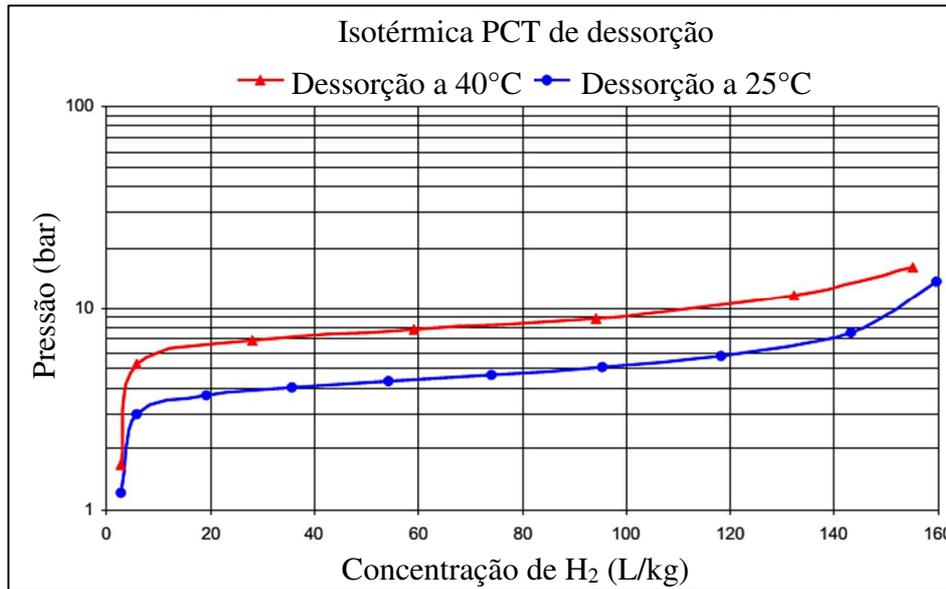
Tabela 3.2 – Especificações técnicas do cilindro com HM's modelo HBOND-7000L

Descrição	Especificação
Composição química	(LaCe)Ni ₅
Massa da liga metálica	46 kg
Massa total	98 kg
Comprimento	1.650 mm
Diâmetro externo	169 mm
Diâmetro dos cilindros internos	50 mm
Capacidade de armazenamento de H ₂	7.140 NL (0,64 kg)
Pureza mínima do H ₂ de entrada	99,9%
Temperatura de carga	20 a 25 °C
Pressão máxima de carga	15 barg
Temperatura de descarga	10 a 30 °C
Pressão de descarga	2 a 10 barg

Fonte: LabTech (2015).

As curvas isotérmicas PCT de dessorção da liga metálica utilizada no cilindro de HM's desta tese são apresentadas na Figura 3.11. Essas curvas fornecem a relação entre a pressão de equilíbrio (quando o hidrogênio não sofre adsorção nem dessorção) e a concentração de H₂ armazenado no cilindro para uma determinada temperatura.

Figura 3.11 – Curva isotérmica PCT de dessorção da liga metálica utilizada no cilindro de HM's



Fonte: Adaptação de LabTech (2015).

Conforme discutido na seção 2.3.2.1, para que as reações de adsorção e dessorção ocorram com taxas adequadas, certa quantidade de calor tem de ser retirada/cedida da liga metálica. Para isso, foi concebido o sistema apresentado na Figura 3.12 para fazer o condicionamento térmico da liga metálica e possibilitar a realização de experimentos de carga e descarga de hidrogênio.

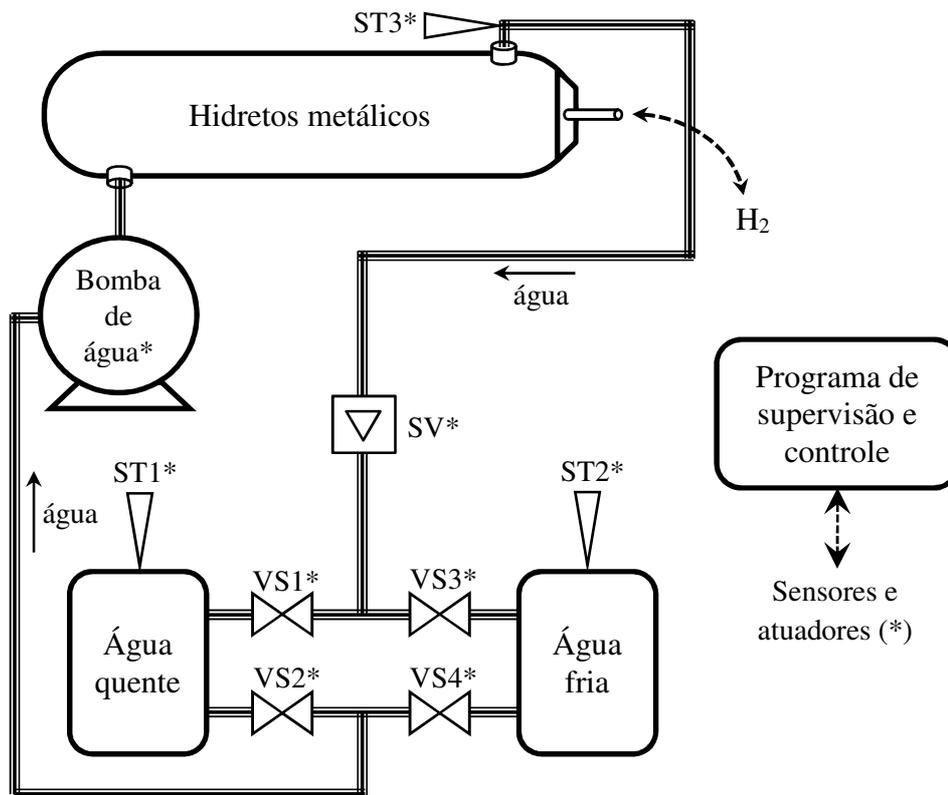
O programa de supervisão e controle é responsável pelo controle de velocidade da bomba de água através do monitoramento do fluxo de água (SF) e das temperaturas do reservatório de água quente (ST1), do reservatório de água fria (ST2) e da saída do cilindro de HM's (ST3). Além disso, o supervisor estabelece o circuito para circulação da água acionando as válvulas solenoides (VS1, VS2, VS3 e VS4) apropriadas. Durante o processo de dessorção de hidrogênio há absorção de calor, portanto as válvulas VS1 e VS2 são acionadas (circuito com água quente) para ceder energia térmica ao HM. Por outro lado, o processo de adsorção é uma reação exotérmica, então as válvulas VS3 e VS4 são acionadas (circuito com água fria) para a remoção do calor gerado nos HM's.

3.5 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM

A planta AEH2 experimental desta tese utiliza um módulo de CaC, modelo Powerbox 3000W Greenhub da Horizon Fuel Cells Technologies, o qual possui internamente uma pilha

de CaC do tipo PEM, modelo H-3000, do mesmo fabricante (HORIZON FUEL CELLS TECHNOLOGIES, 2015). Esse equipamento já possui praticamente todos os componentes necessários para a geração de energia elétrica a partir do H_2 : circuitos de controle, válvulas, pilha de CaC do tipo PEM, sistema de resfriamento, elementos de proteção, etc.

Figura 3.12 – Sistema de condicionamento térmico dos hidretos metálicos



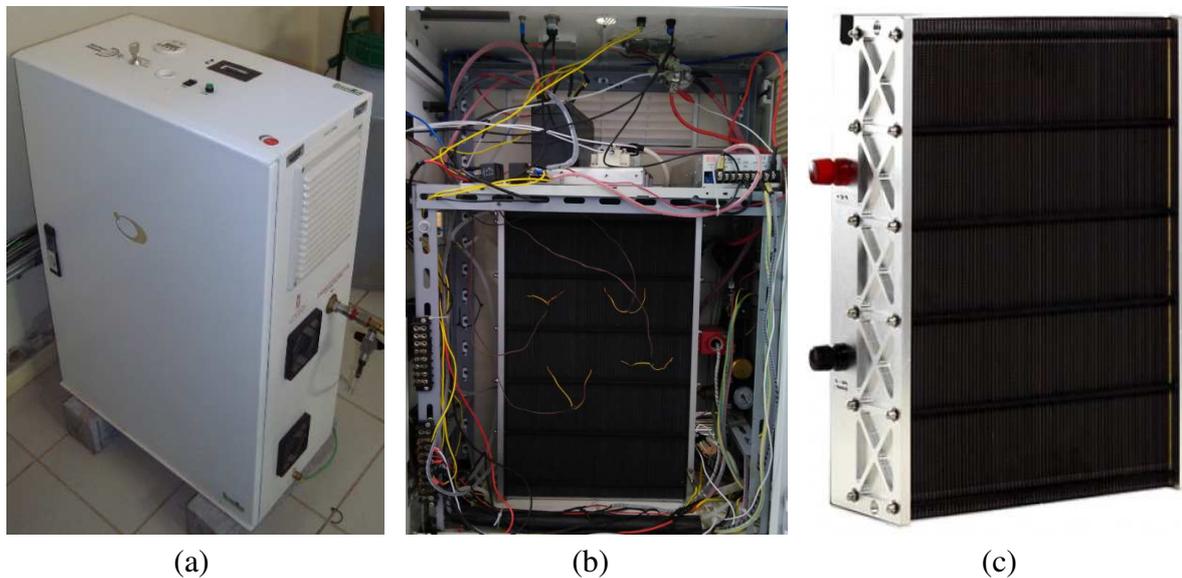
Legenda:

	Sensor de temperatura
	Sensor de fluxo volumétrico
	Válvula solenoide
*	Conexão elétrica com a central de controle

Fonte: Adaptação de Gonzatti et al. (2016).

Ao longo desta tese, os termos “CaC”, “pilha de CaC” e “CaC do tipo PEM” são empregados indistintamente para se referir à pilha de células a combustível do tipo PEM. Portanto, o módulo de CaC, equipamento contendo a pilha de CaC e demais componentes, está referenciado pelo termo “módulo”. Na Figura 3.13a é possível visualizar o módulo de CaC que contém a pilha de CaC do tipo PEM (Figura 3.13b e Figura 3.13c).

Figura 3.13 – Módulo de CaC do tipo PEM utilizado na planta experimental: (a) visão externa do módulo; (b) visão interna do módulo; (c) pilha de CaC utilizada no módulo



Fonte: Autor.

Algumas especificações técnicas deste módulo e da pilha de CaC são apresentadas na Tabela 3.3. A escolha por esse tipo de CaC foi feita pela sua baixa temperatura de operação, uso de H_2 como combustível, níveis de emissões de carbono desprezíveis, longa vida útil e fácil disponibilidade comercial. Além do mais, uma parcela importante da energia das CaC's do tipo PEM é dissipada na forma de calor e tem potencial para ser reaproveitada.

Pelas especificações da Tabela 3.3 e da Tabela 3.1, verifica-se que a taxa máxima de consumo de H_2 pela CaC ($42 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$) é 6,3 vezes maior do que a taxa máxima de geração pelo ELE ($6,67 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$), ou seja, o eletrolisador não consegue produzir hidrogênio suficientemente rápido para atender a demanda máxima da CaC. Diante disso, o ciclo completo de operação da planta experimental tem de ser feito em dois momentos distintos: o ciclo de carga e o ciclo de descarga. O ciclo de carga compreende a utilização de energia elétrica para alimentar o ELE, o qual gera H_2 que é, então, armazenado no cilindro de HM's. O ciclo de descarga utiliza o hidrogênio, previamente armazenado no cilindro de hidretos metálicos, para alimentar a CaC que, por fim, gera energia elétrica.

Para fins de pesquisa e compreensão do funcionamento do módulo e da pilha de CaC, levantou-se um diagrama com as interligações entre os seus principais componentes internos. A Figura 3.14 apresenta um esquema simplificado da estrutura interna do módulo de CaC da planta AEH2 experimental.

Tabela 3.3 – Especificações técnicas do módulo Powerbox 3000W Greenhub e da pilha de CaC

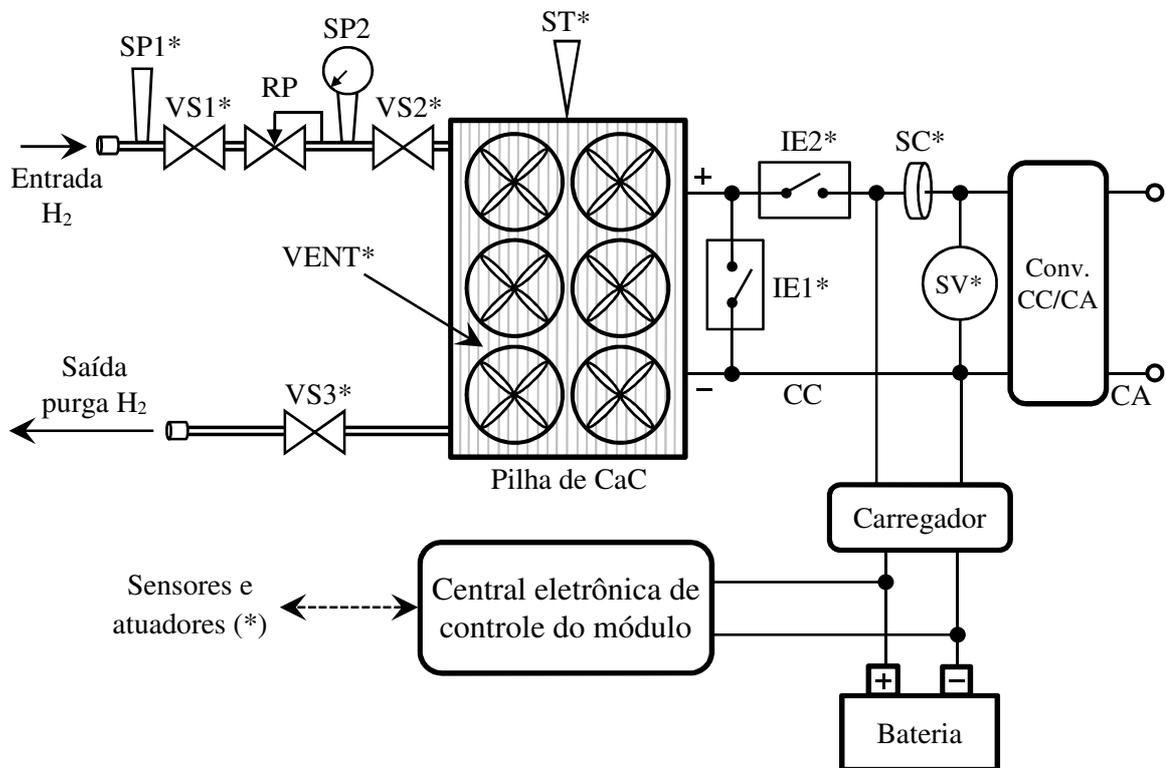
Descrição	Especificação
Potência máxima de saída do módulo	2.550 W
Tensão de saída do módulo	220 V _{CA} / 60 Hz
Pressão do H ₂ de entrada do módulo	7 a 10 bar
Consumo máximo de H ₂ do módulo	42 NL·min ⁻¹
Número de células da pilha	72
Potência máxima da pilha	3.000 W
Operação à máxima potência da pilha	43,2 V @ 70 A
Eficiência à máxima potência da pilha	40% @ 43,2 V
Pressão do H ₂ de entrada da pilha	0,45 a 0,55 bar
Pureza mínima do H ₂ de entrada da pilha	99,995%
Massa da pilha	14 kg
Área da MEA da pilha	230 cm ²
Espessura da MEA da pilha	40 µm
Volume do canal do anodo	1,92 cm ³
Corrente limite da pilha	80 A
Temperatura máxima de operação da pilha	65 °C

Fonte: Horizon Fuel Cells Technologies (2015).

A tensão de saída do módulo é disponibilizada diretamente em corrente alternada (220 V_{AC} / 60Hz), uma vez que ele possui um conversor de potência (CC/CA) que converte a corrente contínua (CC), gerada pela CaC, em corrente alternada (CA). Nesta tese, foi considerada somente a energia em corrente contínua extraída da pilha de CaC, não sendo considerado o conversor CC/CA.

A energia elétrica inicial para alimentação dos circuitos eletrônicos é provida por uma bateria (240 Wh) até a CaC entrar efetivamente em operação. Quando o ciclo de inicialização da pilha for concluído e a pilha estiver disponibilizando potência elétrica em sua saída (IE2 acionado), um carregador utiliza a energia gerada pela CaC para fornecer carga à bateria, se necessário.

Figura 3.14 – Esquema simplificado da estrutura interna do módulo de célula a combustível

**Legenda:**

	Sensor de pressão		Sensor de temperatura
	Válvula solenoide		Reg. de pressão manual
	Interruptor eletrônico		Manômetro
*	Conexão elétrica com a central de controle		

Fonte: Autor.

A central eletrônica de controle monitora os sensores (pressão, temperatura e corrente elétrica) e aciona as válvulas, os interruptores eletrônicos e a ventilação forçada de forma a garantir a operação adequada da pilha de CaC.

A pressão do hidrogênio de entrada (SP1) é constantemente monitorada pela central de controle para verificar se ela está dentro da faixa de operação do regulador de pressão (RP), 7 a 10 bar. Enquanto essa pressão de trabalho estiver sendo respeitada, a primeira válvula de segurança (VS1) é mantida acionada. O acionamento de VS1 libera a passagem do gás através de RP, possibilitando a leitura (SP2) e o ajuste fino do regulador de pressão para um nível adequado à pilha de CaC (0,45 a 0,55 bar). Na sequência, a válvula VS2 é aberta e o hidrogênio flui para a entrada de alimentação da pilha.

A válvula VS3 é acionada pela central de controle quando é necessário efetuar uma purga de H_2 para eliminar um possível excesso de água acumulada no lado do anodo da CaC. Essa formação de água pode ser advinda da realização dos curtos-circuitos de recuperação usados na saída da pilha, o que é feito por meio do acionamento controlado de IE1. A técnica de curto-circuito/purga de hidrogênio visa controlar, de forma indireta, a umidade da membrana da CaC, conforme descrito na seção 2.3.3.1. Esse artifício, quando corretamente aplicado, leva a um ligeiro aumento na tensão de saída da pilha, o que auxilia no reestabelecimento do seu ponto de operação.

Quando o hidrogênio estiver disponível na entrada da CaC, inicia-se o processo de pré-aquecimento da pilha. Dessa forma, a central de controle efetua uma série de curtos-circuitos, intervalados por purgas de H_2 , até que a temperatura da CaC atinja os 20 °C. Durante essa fase de pré-aquecimento a potência elétrica gerada pela pilha não é estável e fica indisponível (IE2 permanece aberto). Com a CaC pré-aquecida, o interruptor IE2 é acionado e a potência elétrica gerada pela pilha é disponibilizada para consumo.

Conforme a potência elétrica gerada pela pilha é consumida, mais hidrogênio se combina com oxigênio para atender à carga da CaC e, conseqüentemente, mais calor é liberado pela reação, conforme (2.7). Esse calor excedente é responsável pela elevação da temperatura da pilha e deve ser removido para que ela não atinja a sua temperatura máxima de operação (65 °C). Para isso, a velocidade dos motores que efetuam a ventilação forçada (VENT) é controlada a partir da observação da temperatura da pilha (ST).

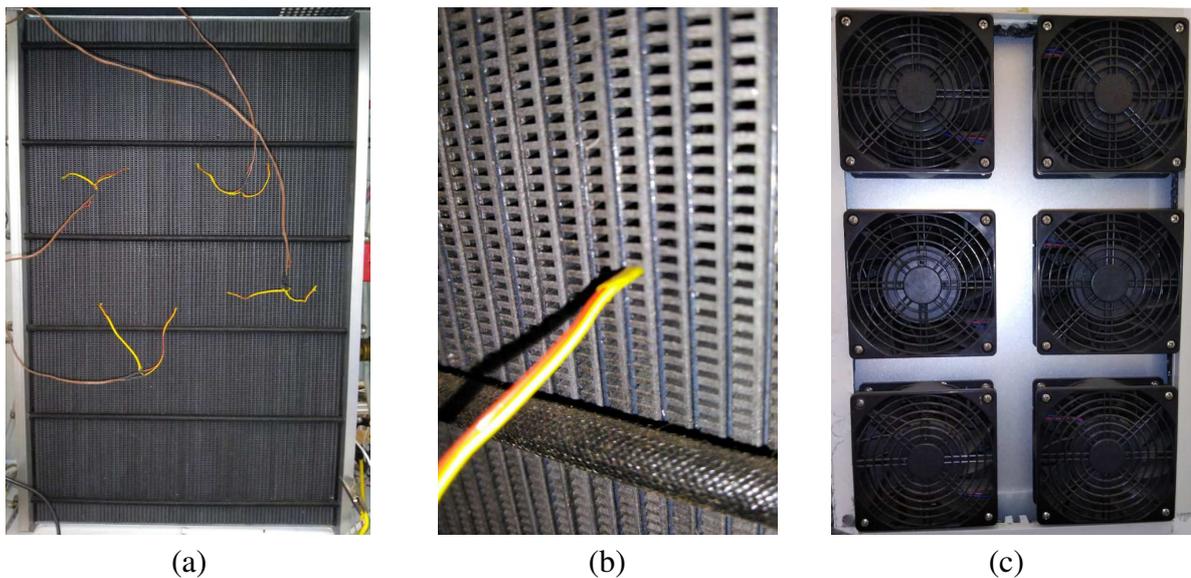
A pilha de CaC utilizada é do tipo PEM com catodo aberto, conforme pode ser visto na Figura 3.13c. As CaC's com catodo aberto recebem o oxigênio da reação diretamente do ar utilizado para a refrigeração. Portanto, a ventilação forçada (VENT) desempenha dois papéis fundamentais na operação da pilha: remoção do excesso de calor gerado na reação e fornecimento da quantidade mínima de oxigênio para que a reação química aconteça (razão estequiométrica do oxigênio).

A grande vantagem das CaC's de catodo aberto é, sem dúvida, o seu preço mais acessível devido à sua menor complexidade mecânica e estrutural. Entretanto, uma de suas limitações, reside justamente na dificuldade de captação e reaproveitamento do calor gerado na pilha, pois a sua estrutura é aberta e com refrigeração a ar (ventilação forçada). Em contrapartida, uma CaC de catodo fechado, apesar de possuir um custo maior, tem a grande vantagem de utilizar refrigeração líquida, normalmente com água, o que facilita a captação do calor e a transferência térmica com outros equipamentos.

A medição da temperatura da CaC (ST) é feita por oito termopares distribuídos pelo corpo da pilha, conforme a Figura 3.15a. A escolha por esse tipo de sensor foi devido às suas dimensões físicas reduzidas, o que permite que ele seja introduzido no interior de um canal do catodo para uma medição mais próxima da temperatura da membrana. O detalhe da instalação dos termopares é apresentado na Figura 3.15b. O circuito responsável pela medição das tensões geradas pelos oito termopares entrega o valor da temperatura média do conjunto. O Apêndice B apresenta uma nova proposta desenvolvida ao longo desta pesquisa para medição da temperatura da célula a combustível utilizando um monitoramento por infravermelho.

Na Figura 3.15c pode-se verificar o sistema de resfriamento da pilha de CaC (VENT), o qual é composto por seis motores para efetuar a ventilação forçada. Os motores estão associados em paralelo e, portanto, seu acionamento é simultâneo.

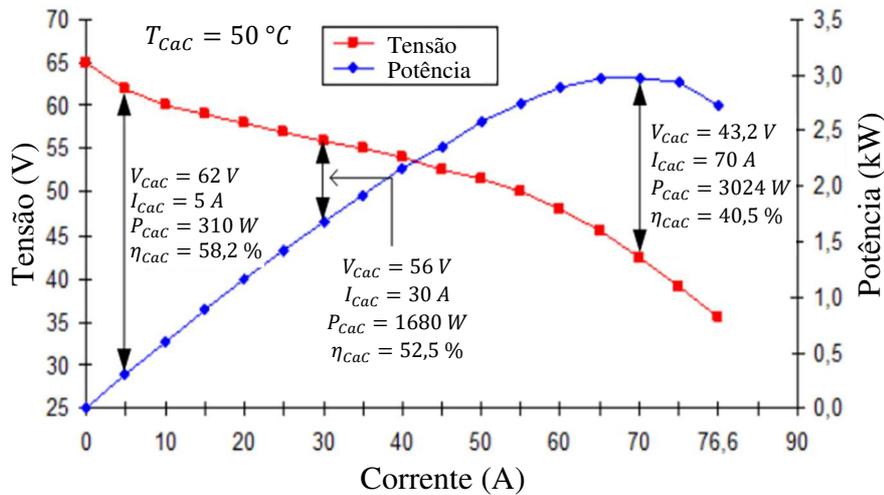
Figura 3.15 – Detalhes da pilha de CaC: (a) distribuição dos sensores de temperatura; (b) detalhe da instalação dos termopares; (c) sistema de ventilação forçada



Fonte: Autor.

As curvas de polarização e de potência desta pilha de CaC, a 50 °C, são apresentadas na Figura 3.16. Essas curvas fornecem a tensão e a potência resultantes para uma dada corrente de operação. As informações de eficiência da pilha (η_{CaC}) são obtidas a partir de sua curva de polarização, como será descrito no Capítulo 6.

Figura 3.16 – Curvas de polarização e de potência, a 50 °C, da pilha de CaC utilizada na planta experimental



Fonte: Adaptação de Horizon Fuel Cells Technologies (2015).

Segundo os dados do fabricante (Figura 3.16), verifica-se que o ponto de máxima potência da CaC (em torno de 3.000 W) ocorre com uma corrente de 70 A, apresentando uma eficiência de 40,5%. A eficiência da pilha é proporcional à sua tensão de saída, ou seja, quanto menor a corrente da CaC, maior é a tensão em sua saída e maior é a sua eficiência.

3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo é feita uma descrição sobre a planta AEH2 experimental utilizada nesta tese e seus principais equipamentos: módulo eletrolisador alcalino, cilindro de hidretos metálicos e célula a combustível. Além disso, foram levantados os esquemas das estruturas internas de cada equipamento e, ainda, é feita uma breve explanação sobre as suas características e modo de operação.

4 MODELAGEM MATEMÁTICA DO ELETROLISADOR ALCALINO

Neste capítulo são apresentadas as equações utilizadas para a modelagem matemática da pilha eletrolisadora utilizada na planta experimental desta tese, bem como a implantação de seu modelo computacional para simulação de sua operação.

4.1 EQUACIONAMENTO MATEMÁTICO

O desenvolvimento matemático das equações do eletrolisador alcalino apresentado nesta tese é baseado em (2.3) e faz as seguintes considerações:

- a) a solução alcalina eletrolítica é composta por hidróxido de potássio;
- b) o eletrolisador opera sempre abaixo de 100 °C;
- c) as células eletrolisadoras (conjunto anodo/catodo) estão associadas em série;
- d) os gases são ideais e com distribuição uniforme;
- e) as fases líquida e gasosa da água são separadas;
- f) a água é um fluido incompressível;
- g) o hidrogênio produzido encontra-se à mesma temperatura da pilha eletrolisadora;
- h) os parâmetros das células eletrolisadoras individuais são utilizados em conjunto para representar a pilha eletrolisadora;
- i) as propriedades termodinâmicas são avaliadas a partir da temperatura média da pilha eletrolisadora, portanto as variações de temperatura ao longo da mesma não são consideradas e, além disso, o seu calor específico total é tomado como constante;
- j) as perdas térmicas por radiação são desprezadas.

4.1.1 Tensão reversível

Para que ocorra a reação de eletrólise expressa em (2.3), uma tensão elétrica mínima deve ser aplicada ao eletrolisador, a tensão reversível. Essa tensão pode ser calculada a partir da variação da energia livre de Gibbs (GREEN; PERRY, 2007):

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{h}_f - T \cdot \Delta \bar{s} \quad (4.1)$$

onde

$\Delta\bar{g}_f$: variação da energia livre de Gibbs molar de formação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$\Delta\bar{h}_f$: variação da entalpia molar de formação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$\Delta\bar{s}$: variação de entropia molar ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

T : temperatura (K).

Para as condições de temperatura e pressão ambientes ($25\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm), a variação da entalpia molar é igual a $285,84\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, a variação de entropia molar é igual a $163,14\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e, conseqüentemente, a variação da energia livre de Gibbs molar de formação é igual a $237,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O processo completo para o cálculo de $\Delta\bar{g}_f$, $\Delta\bar{h}_f$ e $\Delta\bar{s}$ é descrito no Apêndice A.

Assim, a tensão mínima necessária para que a eletrólise da água ocorra pode ser expressa por (4.2) (ULLEBERG, 2003).

$$V_{rev_ELE} = \frac{\Delta\bar{g}_f}{2 \cdot F} \quad (4.2)$$

onde

V_{rev_ELE} : tensão reversível do eletrolisador (V);

F : constante de Faraday ($96.485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

4.1.2 Tensão termoneutra

A energia total necessária para realizar a eletrólise da água é equivalente à variação da entalpia ($\Delta\bar{h}_f$). Portanto, a tensão termoneutra do eletrolisador (V_{tn_ELE}) está relacionada com a demanda total de energia e é obtida por (ULLEBERG, 2003):

$$V_{tn_ELE} = \frac{\Delta\bar{h}_f}{2 \cdot F} \quad (4.3)$$

onde

V_{tn_ELE} : tensão termoneutra do eletrolisador (V).

A tensão termoneutra é a fronteira que define se o processo de eletrólise absorve ou libera calor. Considerando que a tensão aplicada ao eletrolisador seja superior à tensão reversível (V_{rev_ELE}) então, se ela também for superior a V_{tn_ELE} , o processo de eletrólise libera calor (reação exotérmica), mas se ela for inferior, o processo absorve calor (reação endotérmica) (CARNIELETTO, 2011).

4.1.3 Tensão de uma única célula eletrolisadora

A curva de polarização do eletrolisador pode ser construída através da relação empírica (4.4), a qual é utilizada para modelar o processo eletroquímico de eletrólise (ULLEBERG, 2003).

$$V_{cel_ELE} = V_{rev_ELE} + r_{ELE} \cdot J_{ELE} + s_{ELE} \cdot \log(t_{ELE} \cdot J_{ELE} + 1) \quad (4.4)$$

onde

V_{cel_ELE} : tensão de uma única célula eletrolisadora (V);

r_{ELE} : resistência ôhmica do eletrólito do eletrolisador ($\Omega \cdot m^2$);

J_{ELE} : densidade de corrente do eletrolisador ($A \cdot m^{-2}$);

s_{ELE} : sobretensão nos eletrodos (V);

t_{ELE} : sobretensão nos eletrodos ($m^2 \cdot A^{-1}$).

A densidade de corrente do eletrolisador (J_{ELE}), em (4.4), é expressa por:

$$J_{ELE} = \frac{I_{ELE}}{A_{elet_ELE}} \quad (4.5)$$

onde

I_{ELE} : corrente do eletrolisador (A);

A_{elet_ELE} : área do eletrodo do eletrolisador (m^2).

Os parâmetros r_{ELE} , s_{ELE} e t_{ELE} em (4.4), nesta tese, são modificados de acordo com (4.6), (4.7) e (4.8), de forma a considerar a sua dependência térmica.

$$r_{ELE} = r_1 + r_2 \cdot T_{ELE(C)} + r_3 \cdot T_{ELE(C)}^2 \quad (4.6)$$

$$s_{ELE} = s_1 + s_2 \cdot T_{ELE(C)} + s_3 \cdot T_{ELE(C)}^2 \quad (4.7)$$

$$t_{ELE} = t_1 + \frac{t_2}{T_{ELE(C)}} + \frac{t_3}{T_{ELE(C)}^2} \quad (4.8)$$

onde

$T_{ELE(C)}$: temperatura do eletrolisador (°C);

r_k : coeficientes da resistência ôhmica do eletrólito;

s_k : coeficientes de sobretensão nos eletrodos;

t_k : coeficientes de sobretensão nos eletrodos.

A temperatura do eletrolisador em graus Celsius ($T_{ELE(C)}$) é obtida pela conversão de seu respectivo valor em Kelvin:

$$T_{ELE(C)} = T_{ELE} - 273,15 \quad (4.9)$$

onde

T_{ELE} : temperatura do eletrolisador (K);

4.1.4 Tensão de saída da pilha eletrolisadora

A tensão de saída da pilha eletrolisadora, ou eletrolisador, é determinada por:

$$V_{ELE} = n_{ELE} \cdot V_{cel_ELE} \quad (4.10)$$

onde

V_{ELE} : tensão de saída do eletrolisador (V);

n_{ELE} : número de células eletrolisadoras associadas em série.

4.1.5 Potência elétrica e energia

A potência elétrica utilizada por uma pilha eletrolisadora é calculada por:

$$P_{ELE} = V_{ELE} \cdot I_{ELE} \quad (4.11)$$

onde

P_{ELE} : potência elétrica utilizada pela pilha eletrolisadora (W).

Integrando-se (4.11) obtém-se a energia elétrica utilizada pela pilha eletrolisadora, expressa em Joules (J). Nesta tese, para facilitar a quantificação física e a manipulação das diversas formas de energia, optou-se por convertê-las para watt-hora (Wh), portanto:

$$E_{ELE} = \frac{\int P_{ELE}(t) dt}{3.600} \quad (4.12)$$

onde

E_{ELE} : energia elétrica utilizada pela pilha eletrolisadora (Wh).

4.1.6 Eficiência

A eficiência do eletrolisador pode ser calculada através de (4.13) (PARIZZI, 2008).

$$\eta_{ELE} = \eta_F \cdot \eta_r \cdot \eta_e \quad (4.13)$$

onde

η_{ELE} : eficiência do eletrolisador;

η_F : eficiência de Faraday;

η_r : eficiência reversível;

η_e : eficiência energética.

Na equação (4.13), a eficiência de Faraday (η_F) é definida como sendo a relação entre o valor instantâneo de H_2 produzido e o seu valor máximo teórico. Uma expressão empírica que descreve esse fenômeno é apresentada em (4.14) (ULLEBERG, 2003).

$$\eta_F = \frac{J_{ELE}^2}{f_1 + J_{ELE}^2} \cdot f_2 \quad (4.14)$$

onde f_1 e f_2 são constantes ajustáveis de acordo com a resposta do eletrolisador.

A eficiência reversível (η_r) em (4.13) é definida como sendo a relação entre a energia elétrica que é convertida em energia química ($\Delta\bar{g}_f$) e a energia total disponível no processo ($\Delta\bar{h}_f$), então:

$$\eta_r = \frac{\Delta\bar{g}_f}{\Delta\bar{h}_f} \quad (4.15)$$

A eficiência energética (η_e) em (4.13) é calculada por (CARNIELETTO, 2011):

$$\eta_e = \frac{V_{tn_ELE}}{V_{cel_ELE}} \quad (4.16)$$

4.1.7 Produção de hidrogênio

A produção de hidrogênio em uma pilha eletrolisadora é diretamente proporcional à circulação de corrente elétrica, podendo ser estimada através de (4.17) (LARMINIE; DICKS, 2003).

$$\dot{N}_{H2_ELE} = \eta_F \cdot \frac{n_{ELE} \cdot I_{ELE}}{2 \cdot F} \quad (4.17)$$

onde

\dot{N}_{H2_ELE} : taxa de produção de hidrogênio ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$).

A produção de hidrogênio também pode ser expressa na forma de taxa mássica:

$$\dot{m}_{H2_ELE} = \dot{N}_{H2_ELE} \cdot M_{H2} \quad (4.18)$$

onde

\dot{m}_{H2_ELE} : taxa mássica de produção de hidrogênio pelo eletrolisador ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$);

M_{H2} : massa molar do hidrogênio ($0,002016 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$).

ou, ainda, na forma de taxa volumétrica:

$$q_{H2_ELE} = \frac{\dot{m}_{H2_ELE}}{\rho_{H2_ELE}} \quad (4.19)$$

onde

q_{H2_ELE} : taxa volumétrica de produção de hidrogênio pelo eletrolisador ($m^3 \cdot s^{-1}$);

ρ_{H2_ELE} : densidade do hidrogênio gerado pelo eletrolisador ($kg \cdot m^{-3}$).

A densidade do hidrogênio (ρ_{H2_ELE}) em (4.19) é obtida utilizando a equação de estado dos gases, por meio de (4.20) (GREEN; PERRY, 2007).

$$\rho_{H2_ELE} = \frac{M_{H2} \cdot p_{H2_ELE}}{R \cdot T_{ELE}} \quad (4.20)$$

onde

p_{H2_ELE} : pressão absoluta do hidrogênio no eletrolisador (Pa);

R : constante universal dos gases ($8,3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Integrando-se (4.19) obtém-se o volume total de hidrogênio gerado pelo ELE:

$$v_{H2_ELE} = \int q_{H2_ELE} dt \quad (4.21)$$

onde

v_{H2_ELE} : volume total de hidrogênio gerado pelo eletrolisador (m^3).

4.1.8 Energia obtida do hidrogênio

A densidade de energia por unidade de massa de hidrogênio pode ser estimada por:

$$em_{H2} = \frac{\Delta \bar{h}_f}{M_{H2}} \quad (4.22)$$

onde

em_{H2} : densidade de energia mássica do hidrogênio ($J \cdot kg^{-1}$).

Então, a densidade de energia por unidade de volume de H₂ pode ser estimada por:

$$ev_{H_2} = em_{H_2} \cdot \rho_{H_2} \quad (4.23)$$

onde

ev_{H_2} : densidade de energia volumétrica do hidrogênio (J·m⁻³).

Portanto, a potência e a energia contida no hidrogênio produzido pelo ELE podem ser aproximadas por (4.24) e (4.25), respectivamente.

$$P_{H_2_ELE} = q_{H_2_ELE} \cdot ev_{H_2} \quad (4.24)$$

$$E_{H_2_ELE} = \frac{v_{H_2_ELE} \cdot ev_{H_2}}{3.600} \quad (4.25)$$

onde

$P_{H_2_ELE}$: potência equivalente à taxa de produção de hidrogênio pelo ELE (W);

$E_{H_2_ELE}$: energia equivalente ao volume total de hidrogênio gerado pelo ELE (Wh).

4.1.9 Termodinâmica

A partir da primeira lei da termodinâmica pode-se descrever o calor responsável pela variação da temperatura do eletrolisador como (WINTERBONE; TURAN, 2015):

$$\dot{Q}_{ELE} = m_{ELE} \cdot c_{ELE} \cdot \frac{dT_{ELE}}{dt} \quad (4.26)$$

onde

\dot{Q}_{ELE} : taxa de calor gerado/absorvido pelo eletrolisador (W);

m_{ELE} : massa total do eletrolisador (kg);

c_{ELE} : calor específico total do eletrolisador (J·kg⁻¹·K⁻¹).

O calor gerado/absorvido pelo eletrolisador (\dot{Q}_{ELE}) em (4.26) pode ser aproximado por (ULLEBERG, 2003):

$$\dot{Q}_{ELE} = \dot{Q}_{rea_ELE} - \dot{Q}_{perd_ELE} - \dot{Q}_{troc_ELE} \quad (4.27)$$

onde

\dot{Q}_{rea_ELE} : taxa de calor gerado/absorvido pela reação de eletrólise (W);

\dot{Q}_{perd_ELE} : perdas térmicas do eletrolisador para o ambiente (W);

\dot{Q}_{troc_ELE} : taxa de fluxo de calor entre o eletrolisador e seu trocador térmico (W).

A diferença entre o calor gerado na reação de eletrólise e as perdas térmicas pode ser considerada como sendo a potência térmica útil gerada pela pilha eletrolisadora, pois ela pode ser removida pelo trocador de calor, então:

$$\dot{Q}_{util_ELE} = \dot{Q}_{rea_ELE} - \dot{Q}_{perd_ELE} \quad (4.28)$$

onde

\dot{Q}_{util_ELE} : potência térmica útil gerada pela pilha eletrolisadora (W).

O calor gerado/absorvido pela reação de eletrólise (\dot{Q}_{ELE}) em (4.27) pode ser determinado por (4.29).

$$\dot{Q}_{rea_ELE} = n_{ELE} \cdot I_{ELE} \cdot (V_{cel_ELE} - V_{tn_ELE}) \quad (4.29)$$

Pela equação (4.29) verifica-se que se a tensão de uma célula eletrolisadora for superior à tensão termoneutra há um excesso de potência, o qual é convertido em calor (reação exotérmica). Esse calor excedente tem de ser removido do ELE para que sua temperatura de operação não exceda o limite máximo permissível. A reação de eletrólise somente absorve calor (reação endotérmica) quando a tensão da célula eletrolisadora for inferior à tensão termoneutra, o que ocorre para níveis de densidade de corrente muito baixos que dificilmente ocorrem na prática. De uma forma geral, os eletrolisadores não são projetados para operar abaixo da tensão termoneutra, portanto, durante sua operação normal, a reação é exotérmica.

As perdas térmicas do eletrolisador para o ambiente em (4.27), por simplificação, são estimadas por (VALVERDE-ISORNA et al., 2016; WINTERBONE; TURAN, 2015):

$$\dot{Q}_{perd_ELE} = h_{ELE} \cdot A_{ELE} \cdot (T_{ELE} - T_{amb}) \quad (4.30)$$

onde

h_{ELE} : coeficiente de transferência térmica global do eletrolisador ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$);

A_{ELE} : área da superfície exposta do eletrolisador (m^2);

T_{amb} : temperatura ambiente (K).

Considerando que o trocador de calor do eletrolisador é constituído por um sistema de ventilação forçada, o fluxo de calor (\dot{Q}_{troc_ELE}) em (4.27) pode ser estimado por:

$$\dot{Q}_{troc_ELE} = q_{ar_ELE} \cdot c_{p,ar} \cdot \rho_{ar_ELE} \cdot (T_{ELE} - T_{amb}) \quad (4.31)$$

onde

q_{ar_ELE} : taxa volumétrica de ar do trocador de calor do ELE ($m^3 \cdot s^{-1}$);

$c_{p,ar}$: calor específico do ar à pressão constante ($1.006 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)

ρ_{ar_ELE} : densidade do ar na entrada do trocador de calor do ELE ($kg \cdot m^{-3}$).

A densidade do ar (ρ_{ar}) em (4.31) é obtida pela equação de estado dos gases, por meio de (4.32) (GREEN; PERRY, 2007).

$$\rho_{ar_ELE} = \frac{M_{ar} \cdot p_{ar_ELE}}{R \cdot T_{amb}} \quad (4.32)$$

onde

M_{ar} : massa molar do ar ($0,0289644 kg \cdot mol^{-1}$);

p_{ar_ELE} : pressão absoluta do ar na entrada do trocador de calor do ELE (Pa).

As energias totais são obtidas a partir da integração das respectivas potências térmicas:

$$Q_k = \frac{\int \dot{Q}_k(t) dt}{3.600} \quad (4.33)$$

onde

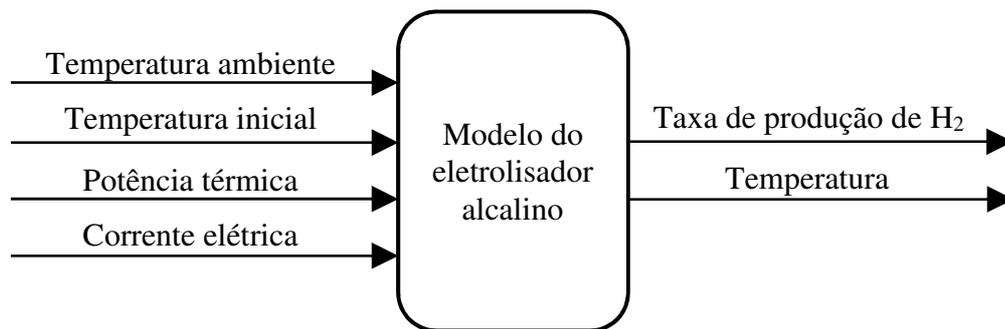
\dot{Q}_k : potência térmica relativa à k (W);

Q_k : energia térmica relativa à potência térmica \dot{Q}_k (Wh).

4.2 REPRESENTAÇÃO DO MODELO

A Figura 4.1 mostra uma representação em blocos simplificada do modelo matemático do eletrolisador alcalino baseado no equacionamento desenvolvido na seção 4.1. Nesta figura, é possível verificar as principais as grandezas físicas de entrada e de saída do modelo.

Figura 4.1 – Representação em blocos simplificada do modelo matemático do eletrolisador alcalino



Fonte: Autor.

O modelo completo do eletrolisador alcalino, desenvolvido no Simulink/Matlab, encontra-se no Apêndice C.

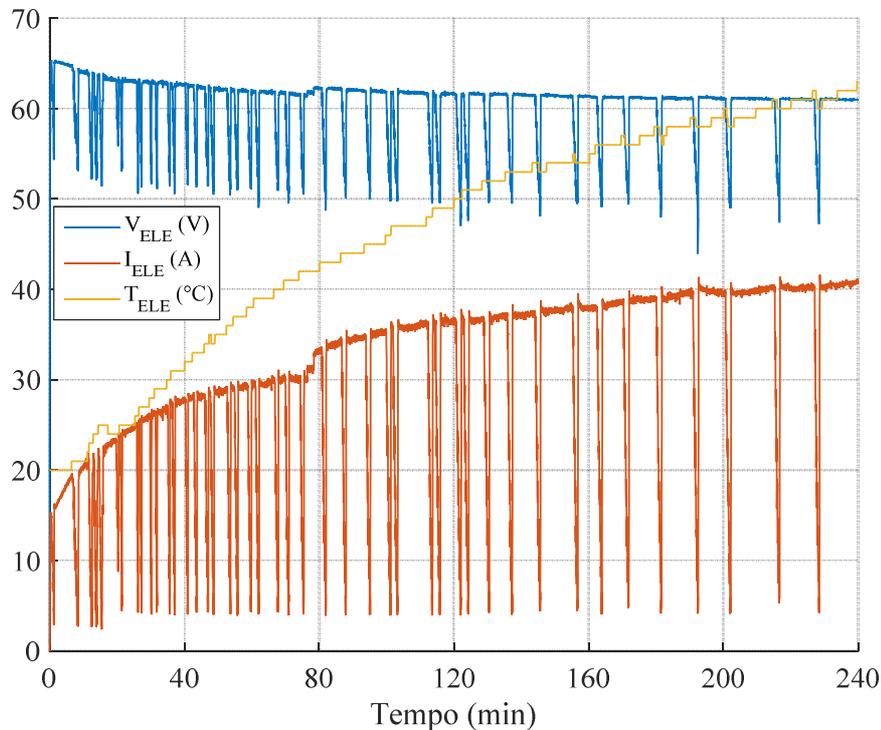
4.3 EXPERIMENTOS PARA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DO MODELO

Alguns experimentos foram conduzidos com o módulo eletrolisador da planta AEH2 experimental para ajustar certos parâmetros e validar o modelo matemático desenvolvido.

4.3.1 Parâmetros da curva de polarização

As equações (4.4), (4.5) (4.6), (4.7) e (4.8) são utilizadas para obtenção da curva de polarização da pilha eletrolisadora levando em consideração sua dependência térmica, o que é feito através do ajuste dos parâmetros r_1 , r_2 , r_3 , s_1 , s_2 , s_3 , t_1 , t_2 e t_3 de acordo com o comportamento da pilha. A Figura 4.2 apresenta alguns dados coletados durante os experimentos conduzidos com a pilha eletrolisadora.

Figura 4.2 – Dados coletados da pilha eletrolisadora para levantamento de sua curva de polarização

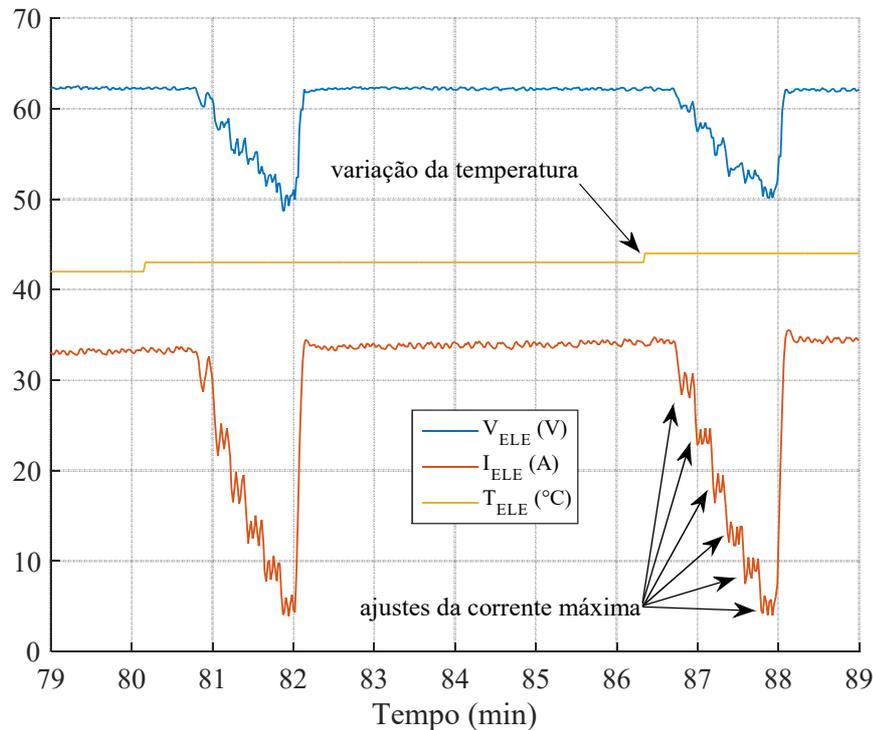


Fonte: Autor.

O experimento da Figura 4.2 foi conduzido durante três horas de operação ininterrupta do módulo eletrolisador. A tensão apresentada (V_{ELE}) é referente à pilha eletrolisadora, a qual é constituída por 30 células associadas em série. A temperatura do módulo partiu dos 20 °C, atingindo em torno de 63 °C quando, por prevenção, o experimento foi interrompido (a temperatura máxima de operação do módulo é 65 °C). Pela figura, verifica-se que o controlador automático do módulo limita a corrente máxima da pilha eletrolisadora em função de sua temperatura, impedindo os altos níveis de corrente em baixas temperaturas.

Para o levantamento da curva de polarização da pilha eletrolisadora são necessários diferentes valores de tensão e corrente em temperaturas distintas. Para tanto, a partir do início do experimento, sempre que a temperatura da pilha sofresse um incremento de 1 °C (variação mínima indicada na interface do módulo) eram ajustados, manualmente, diferentes valores de corrente máxima, de forma decrescente e com intervalos de alguns segundos entre cada novo ajuste. A Figura 4.3 destaca um intervalo de dez minutos do experimento da Figura 4.2 para melhor ilustrar os resultados obtidos com o procedimento de variação da corrente máxima do módulo eletrolisador.

Figura 4.3 – Detalhe do experimento com o eletrolisador

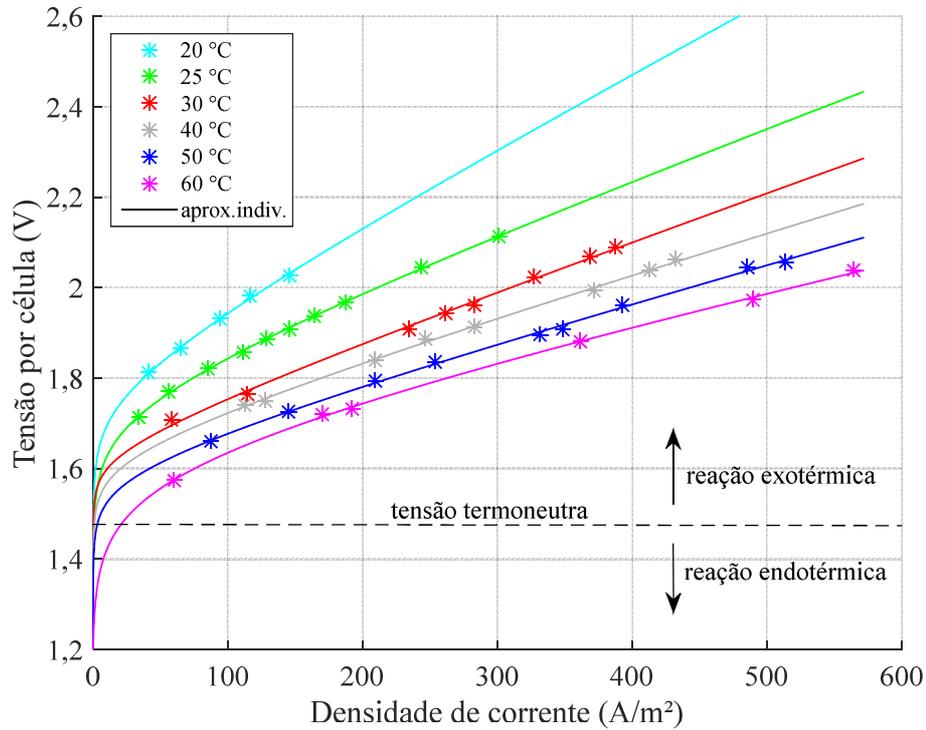


Fonte: Autor.

A Figura 4.4 ilustra os pontos obtidos a partir dos dados de tensão, corrente e temperatura, coletados da pilha eletrolisadora. Os dados apresentados na forma de asteriscos (*) representam os valores médios das medições efetuadas à uma mesma temperatura. Nesta figura, a tensão apresentada é de uma única célula eletrolisadora (V_{cel_ELE}) e a corrente elétrica, na verdade, está expressa na forma de densidade de corrente (J_{ELE}), obtida por (4.5). Conforme mencionado, devido ao controle automático do módulo, que limita a corrente máxima da pilha em função da temperatura, não se consegue obter maiores níveis de densidade de corrente a baixas temperaturas, o que justifica a ausência destes dados no gráfico. Ainda nesta figura, é possível verificar que a tensão da célula eletrolisadora se mantém acima da tensão termoneutra, ou seja, a reação é sempre exotérmica, conforme descrito na seção 4.1.2.

A partir dos dados experimentais da Figura 4.4 e de (4.4) aplica-se o método não linear dos mínimos quadrados com o algoritmo *trust-region* utilizando a ferramenta “*Curve Fitting Toolbox*” do Matlab (MATHWORKS, 2018a). Assim, são encontrados os valores de r_{ELE} , s_{ELE} e t_{ELE} para cada temperatura, considerando a tensão reversível do ELE expressa por (4.2). Deste modo, obtêm-se os ajustes individuais das curvas para cada temperatura, apresentados na Figura 4.4 na forma de linhas contínuas.

Figura 4.4 – Dados coletados e ajustes individuais das curvas para cada temperatura

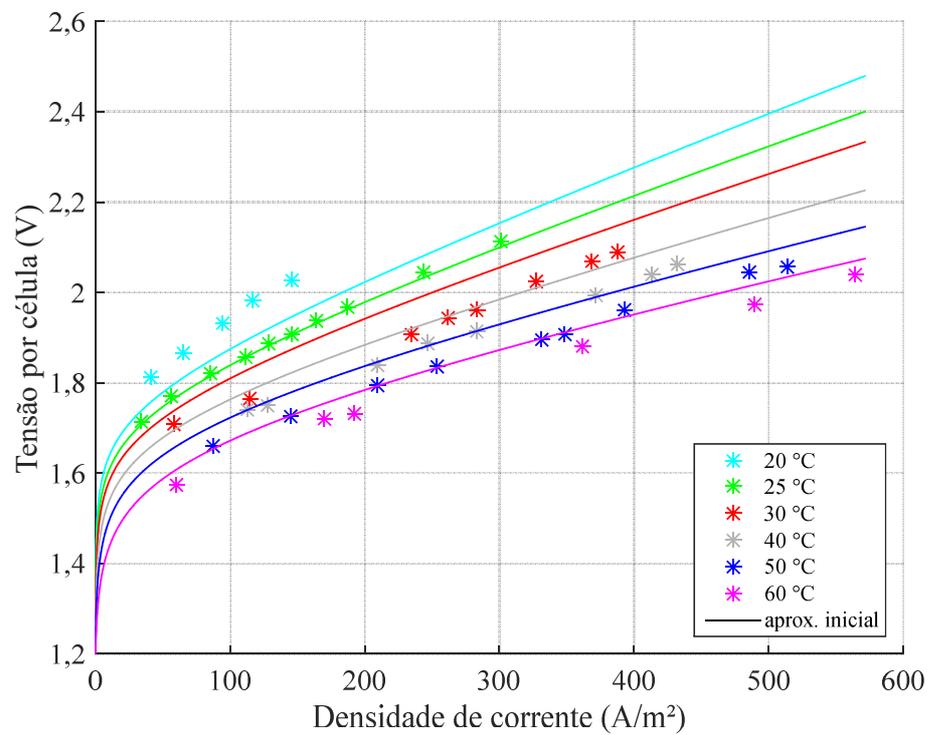


Fonte: Autor.

De maneira semelhante, a partir dos valores encontrados para r_{ELE} e de (4.6), aplica-se novamente o método não linear dos mínimos quadrados para encontrar as aproximações iniciais para os parâmetros r_1 , r_2 e r_3 (r_k). Na sequência, repete-se este processo para os valores de s_{ELE} e t_{ELE} , utilizando (4.7) e (4.8), respectivamente, para encontrar as aproximações iniciais para os parâmetros s_1 , s_2 e s_3 (s_k) e t_1 , t_2 e t_3 (t_k). A Figura 4.5 apresenta as curvas resultantes utilizando os valores das aproximações iniciais destes parâmetros.

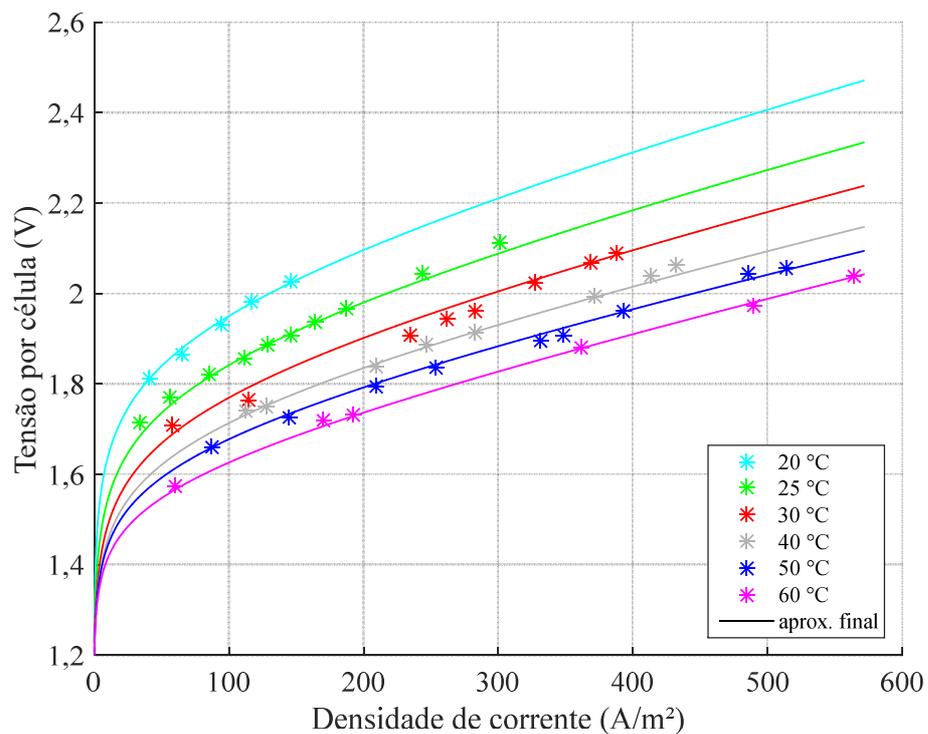
O ajuste final de curvas é efetuado com base em (4.4), (4.6), (4.7) e (4.8) utilizando a função de regressão não linear “*fitnlm*” do Matlab (MATHWORKS, 2018b). Para tanto, leva-se em consideração todos os dados coletados no experimento e tomam-se as aproximações iniciais encontradas anteriormente como sendo os valores iniciais para os parâmetros r_k , s_k e t_k . Assim, obtém-se o ajuste final das curvas apresentadas na Figura 4.6 na forma de linhas contínuas. Os valores finais encontrados para esses parâmetros são apresentados na Tabela 4.1.

Figura 4.5 – Curvas obtidas utilizando as aproximações iniciais dos parâmetros r_k , s_k e t_k



Fonte: Autor.

Figura 4.6 – Ajuste final de curvas utilizando os valores encontrados para r_k , s_k e t_k



Fonte: Autor.

Tabela 4.1 – Parâmetros estimados da curva de polarização do ELE

Parâmetro	Módulo	Unidade
r_1	$9,9351 \cdot 10^{-4}$	$\Omega \cdot m^2$
r_2	$-1,8963 \cdot 10^{-5}$	$\Omega \cdot m^2 \cdot ^\circ C^{-1}$
r_3	$2,1495 \cdot 10^{-7}$	$\Omega \cdot m^2 \cdot ^\circ C^{-2}$
s_1	0,1195	V
s_2	$-3,1804 \cdot 10^{-4}$	$V \cdot ^\circ C^{-1}$
s_3	$-8,8231 \cdot 10^{-6}$	$V \cdot ^\circ C^{-2}$
t_1	6,2178	$m^2 \cdot A^{-1}$
t_2	-355,3438	$m^2 \cdot ^\circ C \cdot A^{-1}$
t_3	6.078,8	$m^2 \cdot ^\circ C^2 \cdot A^{-1}$

Fonte: Autor.

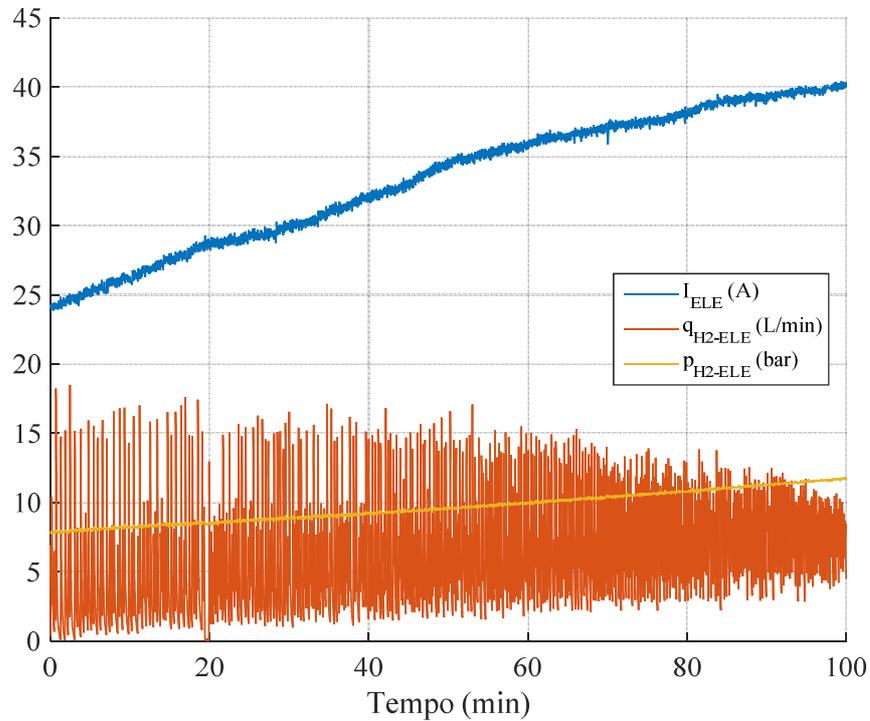
4.3.2 Parâmetros da eficiência de Faraday

Para o cálculo da eficiência da pilha eletrolisadora (4.13) é necessário o ajuste dos parâmetros f_1 e f_2 da eficiência de Faraday (4.14). A Figura 4.7 apresenta alguns dados coletados durante os experimentos conduzidos com a pilha eletrolisadora. Nesta figura, verifica-se uma grande variação da taxa volumétrica de produção de hidrogênio ($q_{H_2_ELE}$), o que é ocasionado pelo princípio de operação do módulo eletrolisador, o qual libera o gás de forma pulsante visando controlar a pressão interna mínima configurada no módulo, conforme descrito na seção 3.3.

Para atenuar e suavizar as variações das grandezas da Figura 4.7 aplica-se um filtro de média móvel com 70 elementos. Os sinais resultantes, após a aplicação do filtro, são apresentados na Figura 4.8.

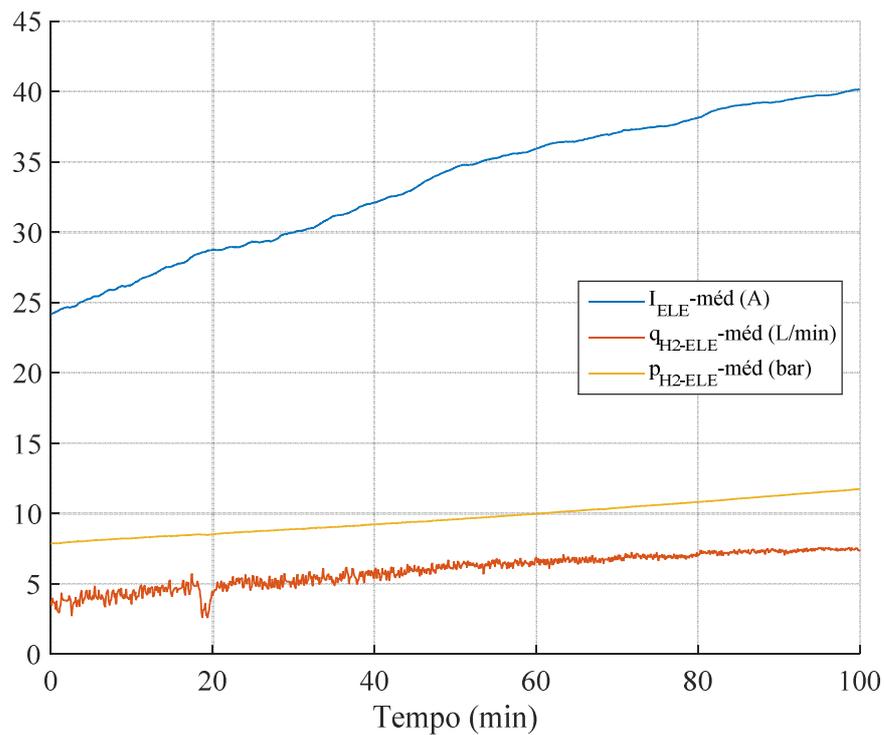
A partir dos dados da Figura 4.8 e com base em (4.14), (4.17), (4.18), (4.19) e (4.20), obtém-se os pontos (nF-exp) apresentados na Figura 4.9, os quais representam os valores da eficiência de Faraday obtidos a partir dos dados coletados no experimento.

Figura 4.7 – Dados coletados da pilha eletrolisadora para ajuste dos parâmetros da eficiência de Faraday



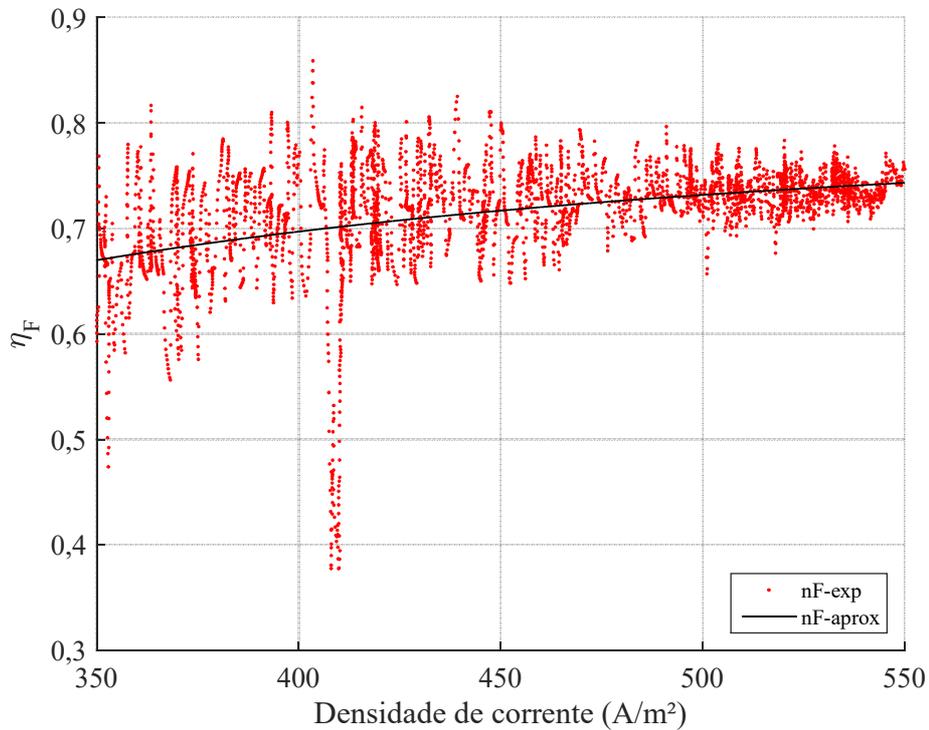
Fonte: Autor.

Figura 4.8 – Sinais da Figura 4.7 após a aplicação de um filtro de média móvel



Fonte: Autor.

Figura 4.9 – Eficiência de Faraday experimental e aproximada



Fonte: Autor.

Utilizando a ferramenta “*Curve Fitting Toolbox*” do Matlab, aplica-se o método não linear dos mínimos quadrados com o algoritmo *trust-region* em (4.14), de forma a encontrar os parâmetros f_1 e f_2 , tomando-se como entrada os valores experimentais da eficiência de Faraday. Ainda na Figura 4.9, mostra-se a curva de aproximação resultante (nF-aprox) utilizando os valores encontrados para f_1 e f_2 apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros estimados da eficiência de Faraday do ELE

Parâmetro	Módulo	Unidade
f_1	24.340	$A^2 \cdot m^{-4}$
f_2	0,7925	–

Fonte: Autor.

4.3.3 Parâmetros do modelo térmico

O ajuste dos parâmetros utilizados na modelagem térmica foi feito a partir dos dados levantados experimentalmente. No entanto, para isso, é necessário ter uma estimativa do calor trocado com a pilha eletrolisadora.

Conforme descrito na seção 3.3, o resfriamento da pilha eletrolisadora é feito por um motor que efetua a ventilação forçada, o qual funciona apenas ligado ou desligado (ON/OFF), sem controle analógico de velocidade. Assim, configurou-se a temperatura máxima da pilha para um valor inferior à sua temperatura inicial, o que faz a ventilação forçada operar continuamente à máxima potência, e efetuou-se a medição da taxa volumétrica de ar (aproximadamente constante). Na sequência, capturaram-se as temperaturas do ar de entrada (temperatura ambiente) e de saída do trocador de calor da pilha eletrolisadora. Com estes dados, pode-se estimar a taxa de fluxo de calor entre a pilha eletrolisadora e seu trocador de calor (\dot{Q}_{troc_ELE}) de acordo com (4.31).

Após encontrar os coeficientes da curva de polarização e da eficiência de Faraday, realizou-se uma aproximação para os valores de c_{ELE} e h_{ELE} , através de vários experimentos com a pilha eletrolisadora. Estes parâmetros foram determinados utilizando a ferramenta de otimização "Response Optimization Tool" do ambiente Simulink/Matlab (MATHWORKS, 2018c). Essa ferramenta minimiza o erro entre o sinal de saída do modelo desenvolvido e o sinal de referência (temperatura levantada experimentalmente) a partir da sintonia dos parâmetros selecionados (VALVERDE-ISORNA et al., 2016). Os valores encontrados para estes parâmetros são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros estimados para o modelo térmico do ELE

Parâmetro	Módulo	Unidade
c_{ELE}	2.200	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
h_{ELE}	6	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

Fonte: Autor.

4.4 SIMULAÇÕES E VALIDAÇÃO DO MODELO

Nesta seção são apresentados os resultados das simulações para verificar o comportamento do modelo do eletrolisador alcalino. A Tabela 4.4 lista os parâmetros que foram considerados para alimentação dos dados do modelo. Os parâmetros utilizados são provenientes das especificações técnicas do módulo eletrolisador ou obtidos através de experimentos, aferição, estimação ou, ainda, baseados em literatura específica.

Tabela 4.4 – Parâmetros considerados para simulação do modelo do eletrolisador

Parâmetro	Módulo	Unidade	Descrição	Fonte
A_{elet_ELE}	0,07	m ²	área do eletrodo	aferição
A_{ELE}	0,4	m ²	área da superfície exposta do eletrolisador	aferição
c_{ELE}	2.200	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	calor específico total do eletrolisador	seção 4.3.3
$c_{p,ar}$	1.006	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	calor específico do ar à pressão constante	(GREEN; PERRY, 2007)
f_1	24.340	A ² ·m ⁻⁴	parâmetro da eficiência de Faraday	seção 4.3.2
f_2	0,7925	–	parâmetro da eficiência de Faraday	seção 4.3.2
F	96.485,3399	C·mol ⁻¹	constante de Faraday	(LARMINIE; DICKS, 2003)
h_{ELE}	6	W·m ⁻² ·K ⁻¹	coeficiente de transferência térmica global do eletrolisador	seção 4.3.3
M_{ar}	28,9644.10 ⁻³	kg·mol ⁻¹	massa molar do ar	(GREEN; PERRY, 2007)
M_{H2}	20,1588.10 ⁻⁴	kg·mol ⁻¹	massa molar do hidrogênio	(GREEN; PERRY, 2007)
m_{ELE}	20	kg	massa total do eletrolisador	(MCPHY ENERGY, 2015)
n_{ELE}	30	–	número de células eletrolisadoras associadas em série	(MCPHY ENERGY, 2015)

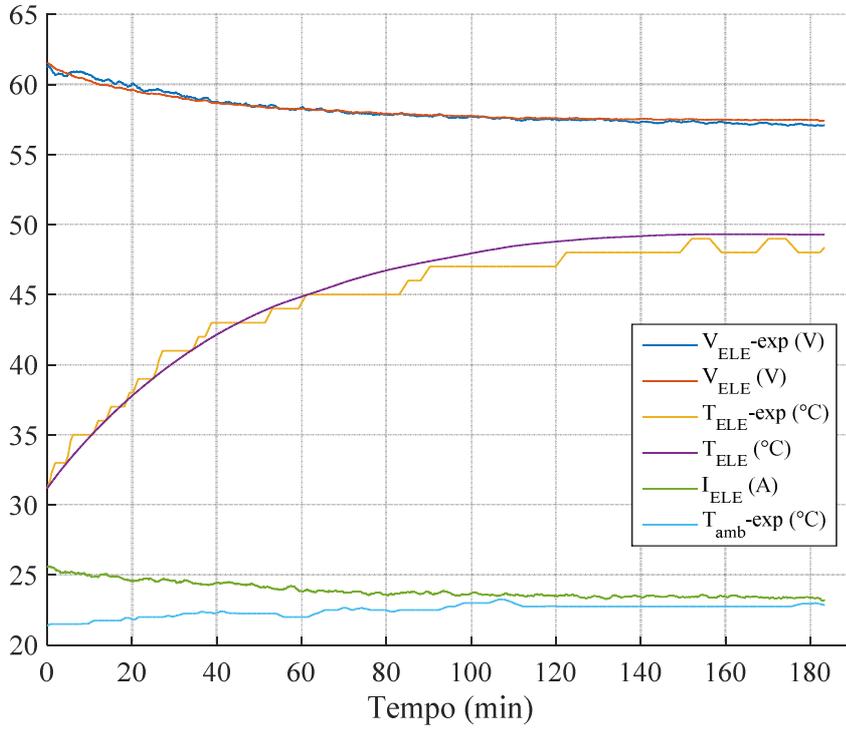
Parâmetro	Módulo	Unidade	Descrição	Fonte
$q_{ar_ELEmáx}$	0,05	$m^3 \cdot s^{-1}$	máxima vazão de ar do trocador de calor do ELE	aferição
R	8,3145	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	constante universal dos gases	(GREEN; PERRY, 2007)
r_1	$9,9351 \cdot 10^{-4}$	$\Omega \cdot m^2$	parâmetro da resistência ôhmica do eletrólito	seção 4.3.1
r_2	$-1,8963 \cdot 10^{-5}$	$\Omega \cdot m^2 \cdot ^\circ C^{-1}$	parâmetro da resistência ôhmica do eletrólito	seção 4.3.1
r_3	$2,1495 \cdot 10^{-7}$	$\Omega \cdot m^2 \cdot ^\circ C^{-2}$	parâmetro da resistência ôhmica do eletrólito	seção 4.3.1
s_1	0,1195	V	coeficiente de sobretensão nos eletrodos	seção 4.3.1
s_2	$-3,1804 \cdot 10^{-4}$	$V \cdot ^\circ C^{-1}$	coeficiente de sobretensão nos eletrodos	seção 4.3.1
s_3	$-8,8231 \cdot 10^{-6}$	$V \cdot ^\circ C^{-2}$	coeficiente de sobretensão nos eletrodos	seção 4.3.1
t_1	6,2178	$m^2 \cdot A^{-1}$	coeficiente de sobretensão nos eletrodos	seção 4.3.1
t_2	-355,3438	$m^2 \cdot ^\circ C \cdot A^{-1}$	coeficiente de sobretensão nos eletrodos	seção 4.3.1
t_3	6.078,8	$m^2 \cdot ^\circ C^2 \cdot A^{-1}$	coeficiente de sobretensão nos eletrodos	seção 4.3.1

Fonte: Autor.

4.4.1 Validação do modelo

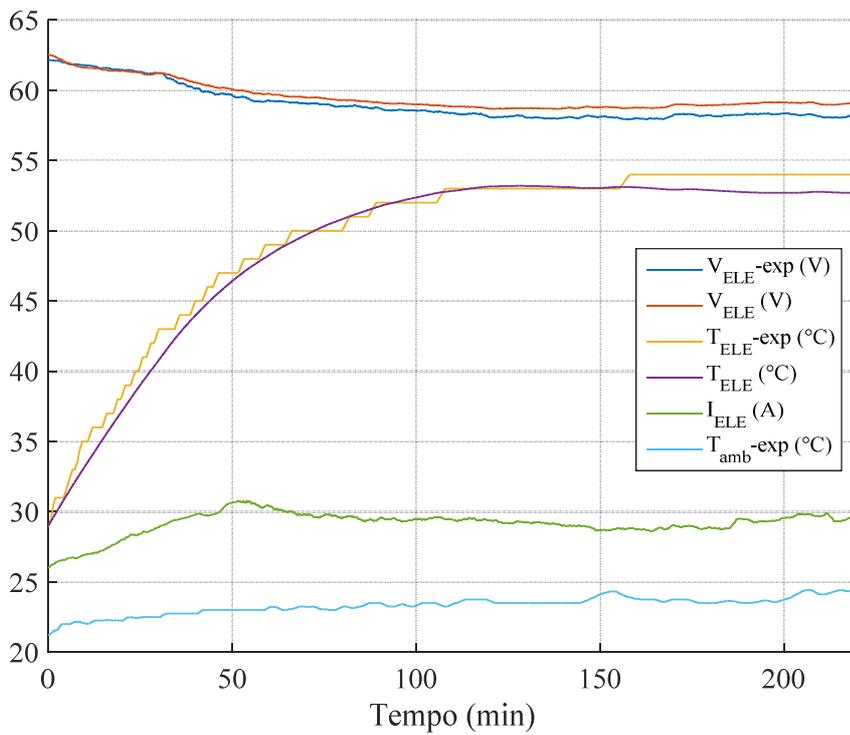
As Figuras 4.10 a 4.12 apresentam os resultados obtidos através de simulação e os dados capturados durante os experimentos com o eletrolisador. Na Figura 4.10, o módulo foi configurado para limitar a corrente máxima da pilha eletrolisadora em 25 A, na Figura 4.11 a corrente foi limitada em 30 A e na Figura 4.12 a corrente não foi limitada. Nestas figuras, a corrente elétrica da pilha eletrolisadora (I_{ELE}) e a temperatura do ambiente (T_{amb}) foram adquiridas experimentalmente e utilizadas como sinais de entrada para alimentar o modelo matemático. Além disto, nestes três experimentos a ventilação forçada permaneceu operando continuamente à máxima potência.

Figura 4.10 – Operação da pilha eletrolisadora com limitação de corrente em 25 A



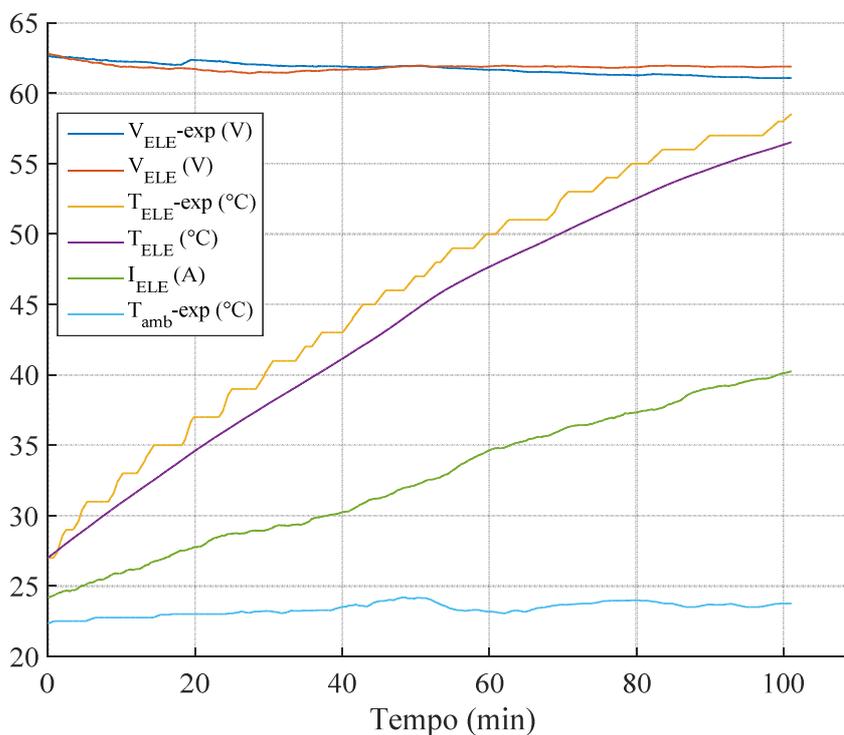
Fonte: Autor.

Figura 4.11 – Operação da pilha eletrolisadora com limitação de corrente em 30 A



Fonte: Autor.

Figura 4.12 – Operação da pilha eletrolisadora sem limitação de corrente



Fonte: Autor.

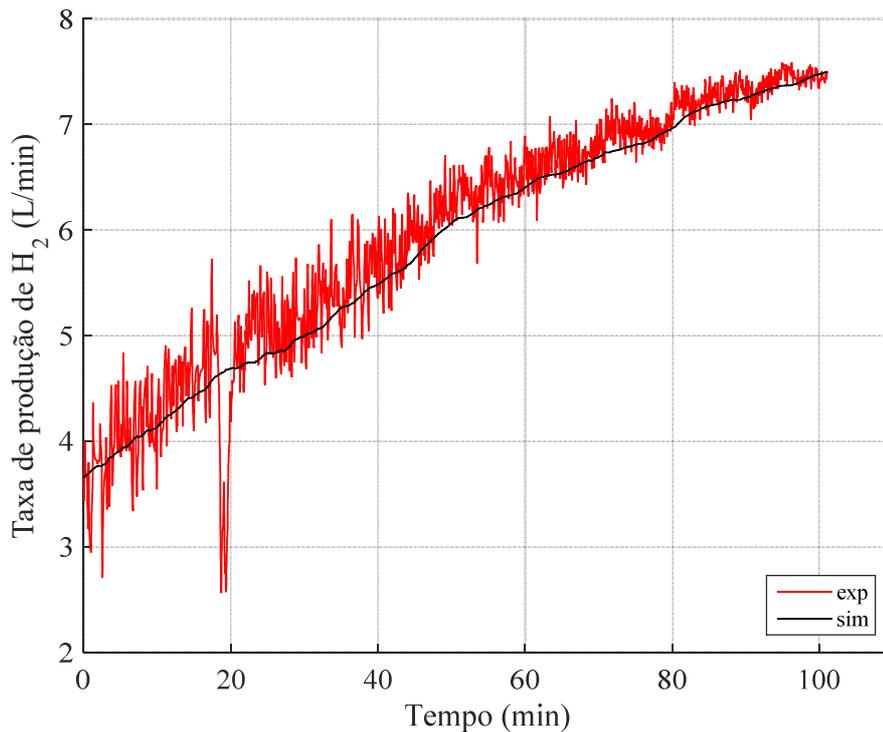
Nos experimentos com limitação de corrente da pilha eletrolisadora (Figuras 4.10 e 4.11), observa-se que a temperatura tende a estabilizar-se em um valor inferior à temperatura máxima de operação da pilha (65 °C). Por outro lado, na Figura 4.12, em que não há limitação da corrente de operação, a temperatura tende a ultrapassar os valores máximos de operação da pilha. Portanto, após cerca de 100 min de operação o experimento foi manualmente interrompido por prevenção.

Pela tendência de variação da temperatura da pilha eletrolisadora, no experimento sem limitação de corrente (Figura 4.12), confirma-se que o sistema de resfriamento foi subdimensionado e não consegue extrair todo o excesso de calor gerado na pilha, conforme descrito na seção 3.3. Neste caso, após mais alguns minutos de funcionamento, o módulo seria desligado pelos circuitos de proteção quando a temperatura máxima de operação (65 °C) fosse atingida. Esta ascensão da temperatura também pode ser constatada no experimento da Figura 4.2. Portanto, o sistema de resfriamento da pilha teria de ser modificado para que ela pudesse operar continuamente à máxima potência (maior taxa de geração de H₂).

As Figuras 4.13 a 4.19 apresentam resultados complementares do experimento realizado sem a limitação de corrente da pilha eletrolisadora (Figura 4.12).

O sinal da taxa de produção de H_2 coletado no experimento apresenta grande oscilação, ocasionada pelo modo de operação do ELE, o qual libera o gás de forma pulsante para controlar a pressão interna da pilha eletrolisadora, conforme descrito na seção 3.3. Apesar disto, o resultado da simulação se mostrou condizente com o experimento.

Figura 4.13 – Taxa de produção de H_2 pelo eletrolisador



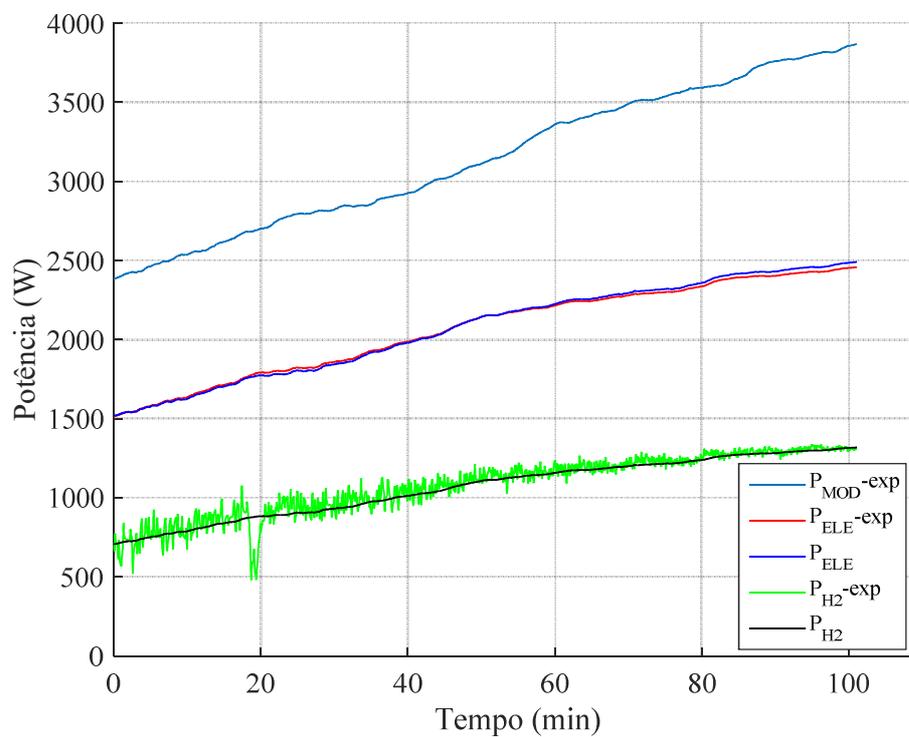
Fonte: Autor.

A Figura 4.14 apresenta a potência elétrica do módulo eletrolisador no experimento (P_{MOD}), informação obtida a partir dos sinais dos sensores instalados na alimentação em corrente alternada do módulo (Figura 3.6). Este sinal de potência não possui equivalente na simulação, uma vez que o modelo desenvolvido se restringe à operação da pilha eletrolisadora.

As potências envolvidas na pilha eletrolisadora são apresentadas na Figura 4.15, onde os sinais na forma “ $\dot{Q}_{a,b}$ ” são representados como “ $dQ_{a,b}$ ”.

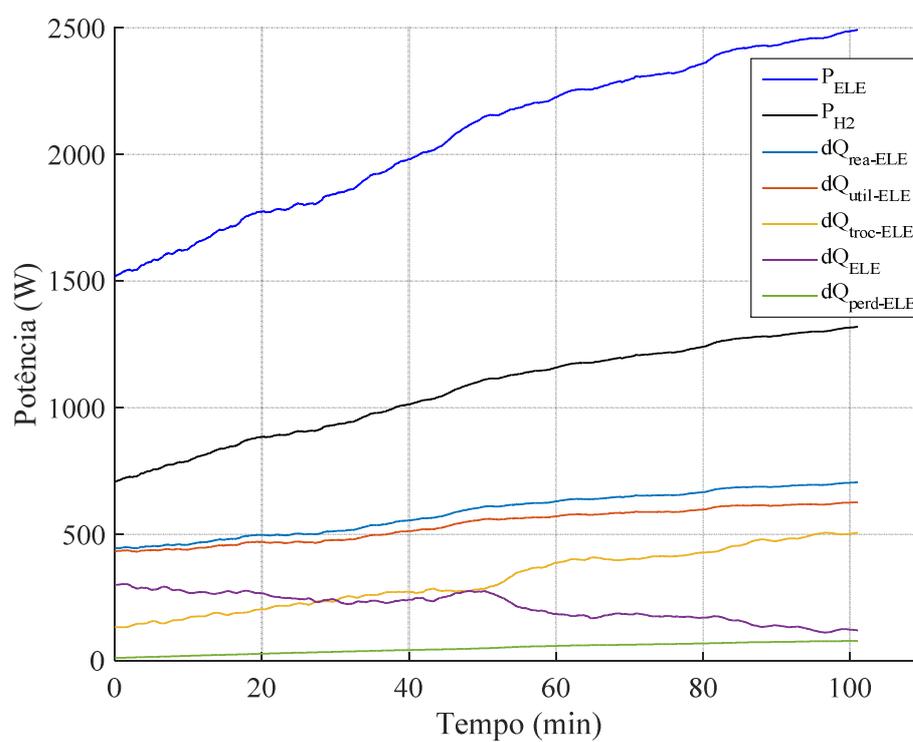
A elevação da temperatura da pilha na Figura 4.12 se deve ao excesso de calor que não é retirado da mesma, o que pode ser verificado na Figura 4.15. A potência extraída pelo trocador de calor (\dot{Q}_{troc_ELE}) é inferior a potência útil (\dot{Q}_{util_ELE}), resultando em calor remanescente (\dot{Q}_{ELE}) que é responsável pela elevação da temperatura da pilha.

Figura 4.14 – Potências envolvidas na operação do módulo eletrolisador



Fonte: Autor.

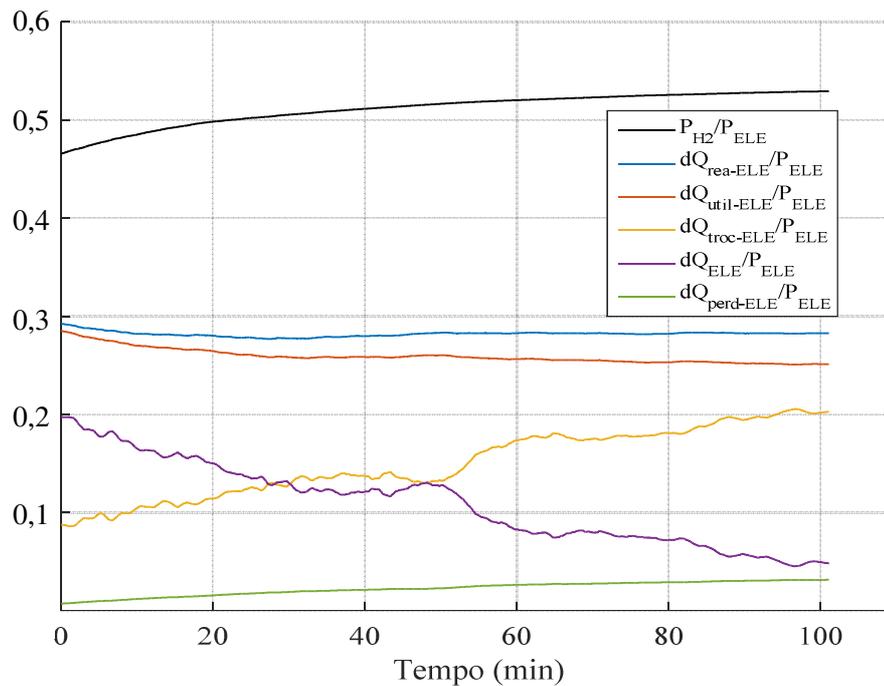
Figura 4.15 – Potências envolvidas na operação da pilha eletrolisadora



Fonte: Autor.

A Figura 4.16 expressa os sinais normalizados da Figura 4.15 em relação à potência elétrica de entrada da pilha eletrolisadora (P_{ELE}) de forma a ilustrar o balanço de energia da pilha.

Figura 4.16 – Balanço de energia da pilha eletrolisadora



Fonte: Autor.

Pela Figura 4.16, verifica-se que praticamente metade da potência fornecida à pilha é utilizada para geração de hidrogênio e em torno de 28% é convertida em calor. Este calor tem de ser removido da pilha para que ela não exceda a sua temperatura máxima de operação.

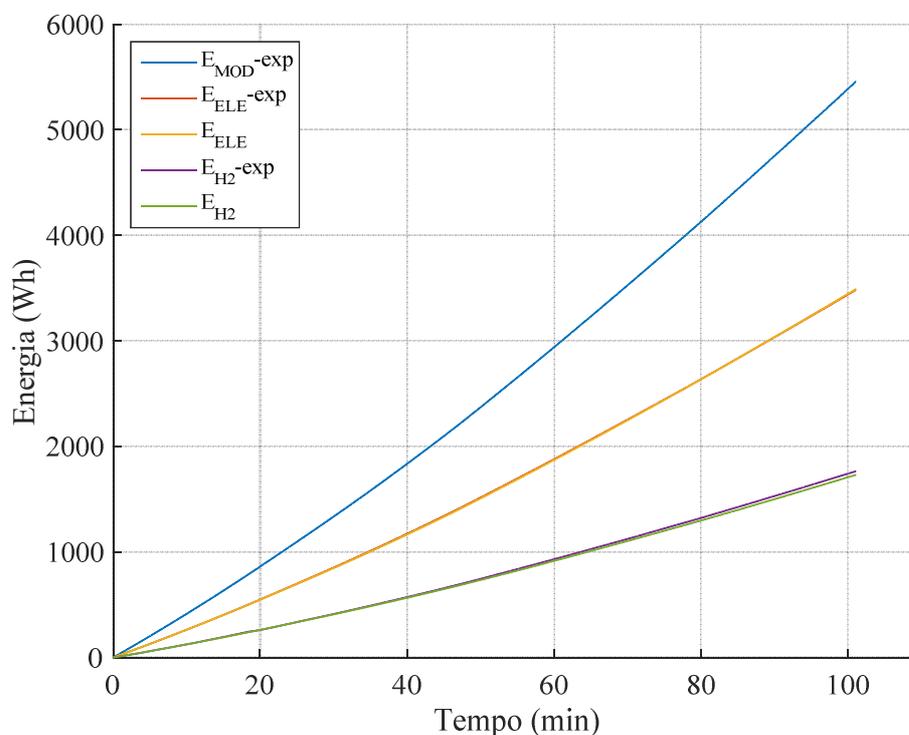
Integrando-se os sinais da Figura 4.14 e Figura 4.15, obtêm-se as energias correspondentes, apresentadas na Figura 4.17 e na Figura 4.18, respectivamente.

A partir da Figura 4.17, pode-se estimar a eficiência total do módulo eletrolisador (η_{MOD}) como sendo a relação entre as suas energias de saída e de entrada, ou seja, a relação entre a energia contida no H_2 produzido (E_{H_2}) e a energia elétrica consumida pelo módulo (E_{MOD}). A Figura 4.19 apresenta as eficiências estimadas do módulo e da pilha eletrolisadora.

De acordo com a Figura 4.18, ao término do experimento a energia total utilizada pela pilha eletrolisadora foi de 3.492 Wh, sendo 1.732 Wh utilizados para geração de hidrogênio e 985 Wh convertidos em calor. Dessa energia térmica, 82 Wh foram trocados com o ambiente e

542 Wh foram removidos pelo sistema de resfriamento, restando 361 Wh que elevam a temperatura da pilha.

Figura 4.17 – Energias envolvidas na operação do módulo eletrolisador

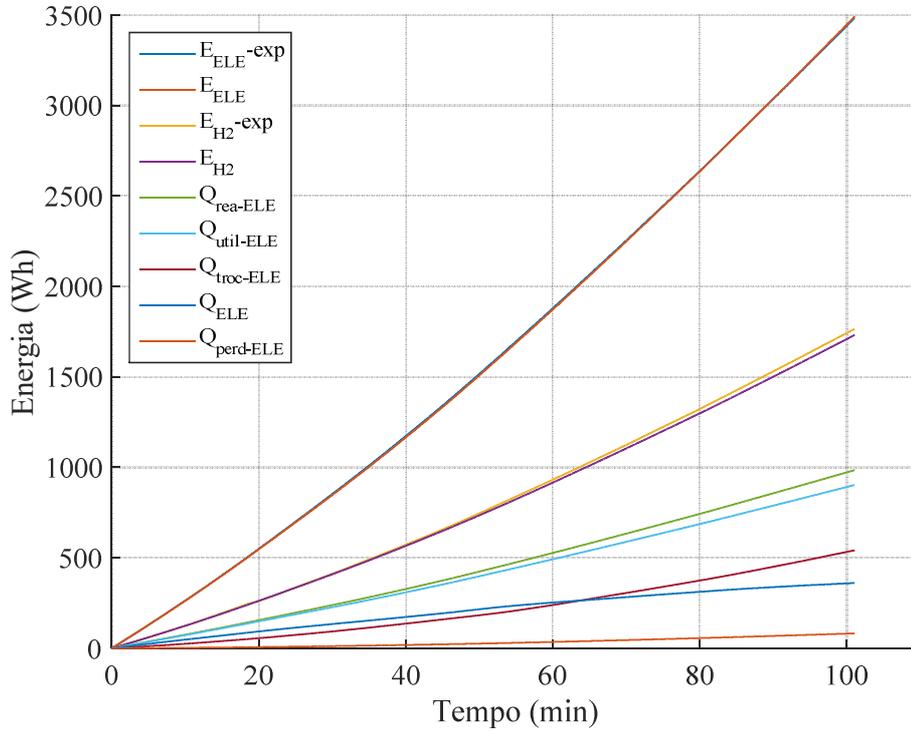


Fonte: Autor.

Pela Figura 4.19 fica nítido o efeito da temperatura nas eficiências do eletrolisador. No início do experimento, com a pilha eletrolisadora a 27 °C, o módulo eletrolisador apresentou uma eficiência de 29% enquanto a pilha operava com eficiências de 46%. No entanto, ao término do experimento, para uma temperatura de 58 °C, o módulo atingiu uma eficiência em torno de 32% enquanto a pilha eletrolisadora alcançou níveis de eficiência próximos a 51%.

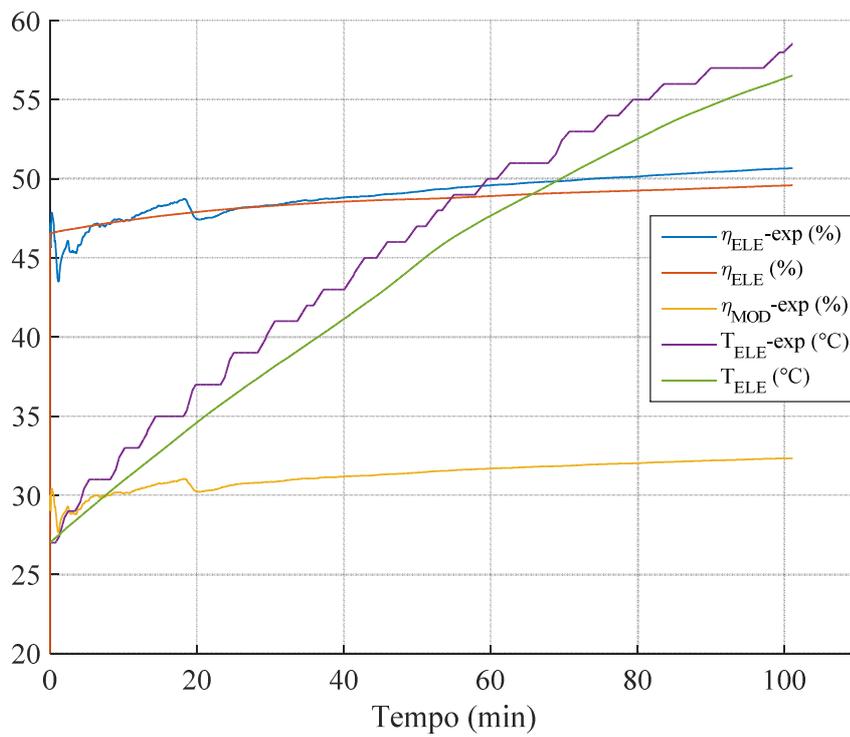
Os resultados obtidos a partir das simulações se mostraram bem próximos aos dados levantados experimentalmente. Assim, o modelo foi considerado apropriado para a pesquisa desta tese.

Figura 4.18 – Energias envolvidas na operação da pilha eletrolisadora



Fonte: Autor.

Figura 4.19 – Eficiências do módulo e da pilha eletrolisadora



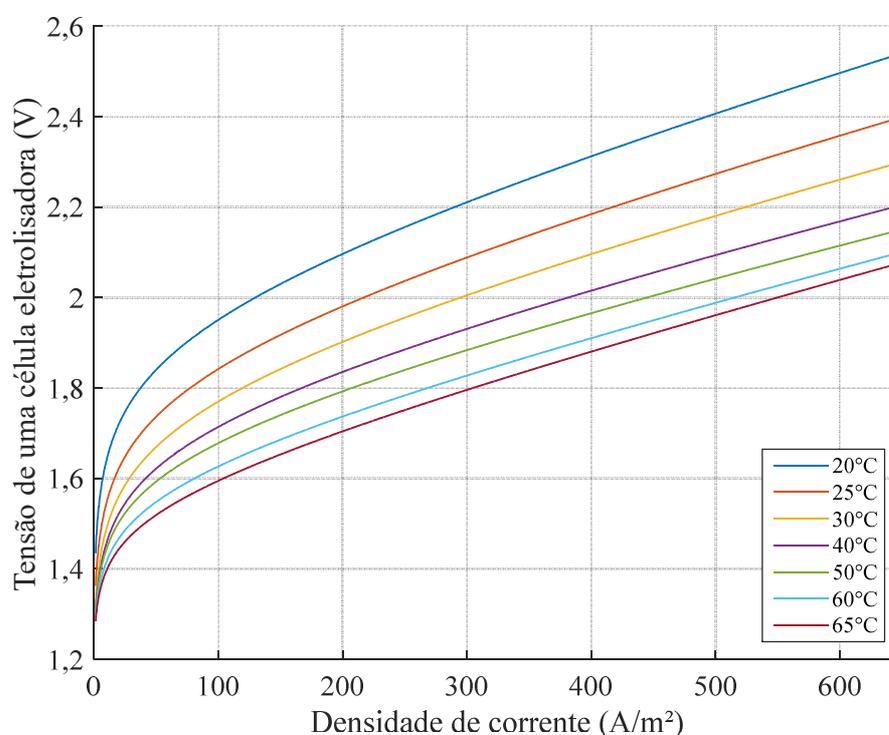
Fonte: Autor.

4.4.2 Influência da temperatura de operação

Nesta seção são apresentadas as simulações do comportamento de algumas grandezas físicas da pilha eletrolisadora em função da temperatura.

A Figura 4.20 apresenta as curvas de polarização da pilha eletrolisadora para diferentes temperaturas. A tensão está expressa em relação a uma única célula eletrolisadora e o eixo das abcissas comporta a densidade de corrente.

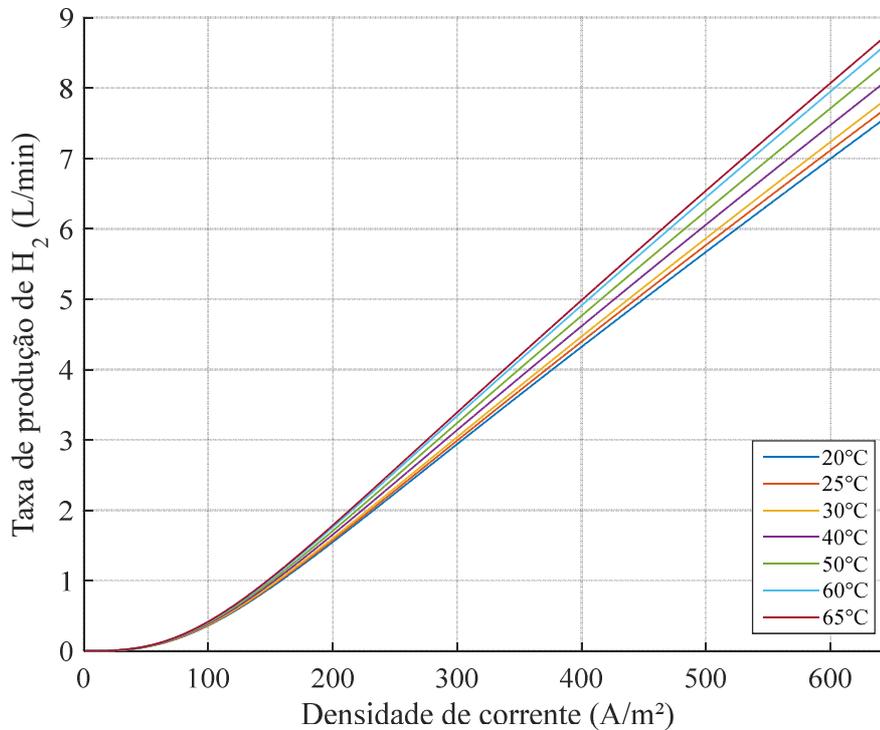
Figura 4.20 – Curva de polarização da pilha eletrolisadora em função da temperatura



Fonte: Autor.

A Figura 4.21 apresenta a taxa de produção de hidrogênio em função da densidade de corrente para diferentes temperaturas. Nesta figura, observa-se que a taxa de produção de H_2 aumenta com maiores níveis de densidade de corrente e, também, com a elevação da temperatura.

Figura 4.21 – Taxa de produção de hidrogênio em função da densidade de corrente para diferentes temperaturas



Fonte: Autor.

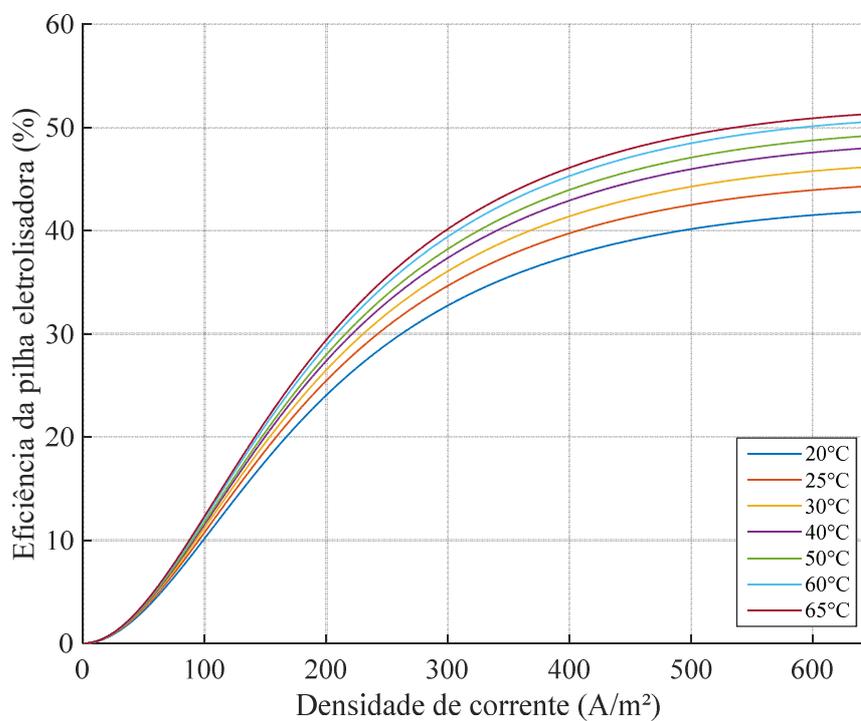
A Figura 4.22 apresenta os níveis de eficiência da pilha eletrolisadora em função da densidade de corrente para diferentes temperaturas. Através deste gráfico, verifica-se que os maiores níveis de eficiência da pilha são obtidos em altas temperaturas e densidades de corrente. Portanto, para um melhor aproveitamento da energia é desejável que o eletrolisador opere nestas condições.

A Figura 4.23 apresenta a potência consumida pela pilha eletrolisadora em função da densidade de corrente para diferentes temperaturas. Pela figura, é possível notar que os níveis de potência diminuem com a elevação da temperatura, devido ao aumento da eficiência da pilha eletrolisadora (Figura 4.22).

4.4.3 Operação da pilha eletrolisadora sem resfriamento

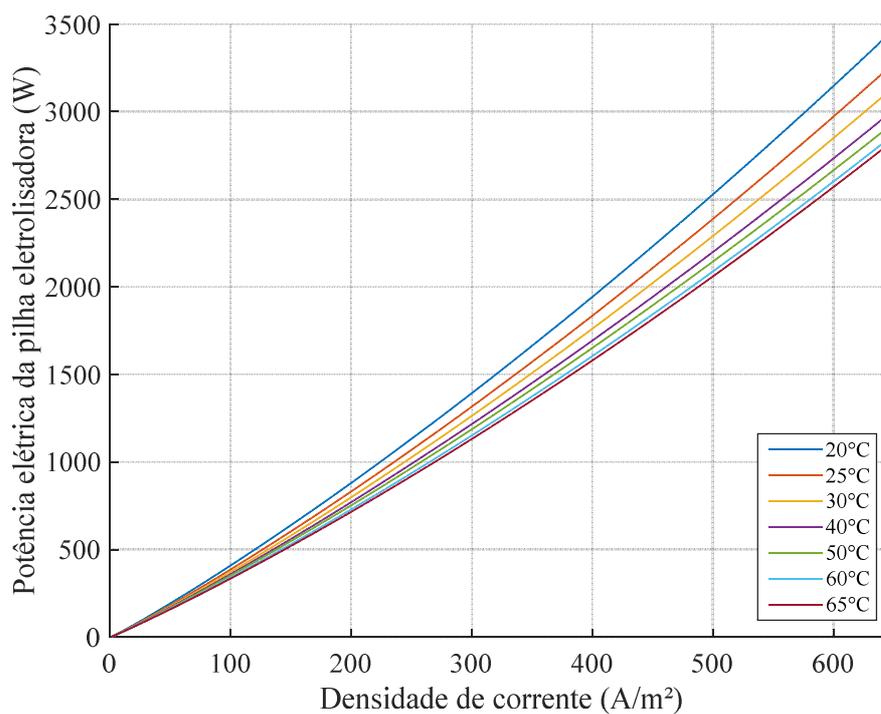
Para fins de comparação, considerou-se que a corrente da pilha eletrolisadora possui comportamento similar à Figura 4.12, ou seja, não há limitação de corrente máxima, mas ela aumenta de forma gradativa em função da temperatura (característica do sistema de controle do módulo eletrolisador, descrita na seção 4.3.1).

Figura 4.22 – Eficiência da pilha eletrolisadora em função da densidade de corrente para diferentes temperaturas



Fonte: Autor.

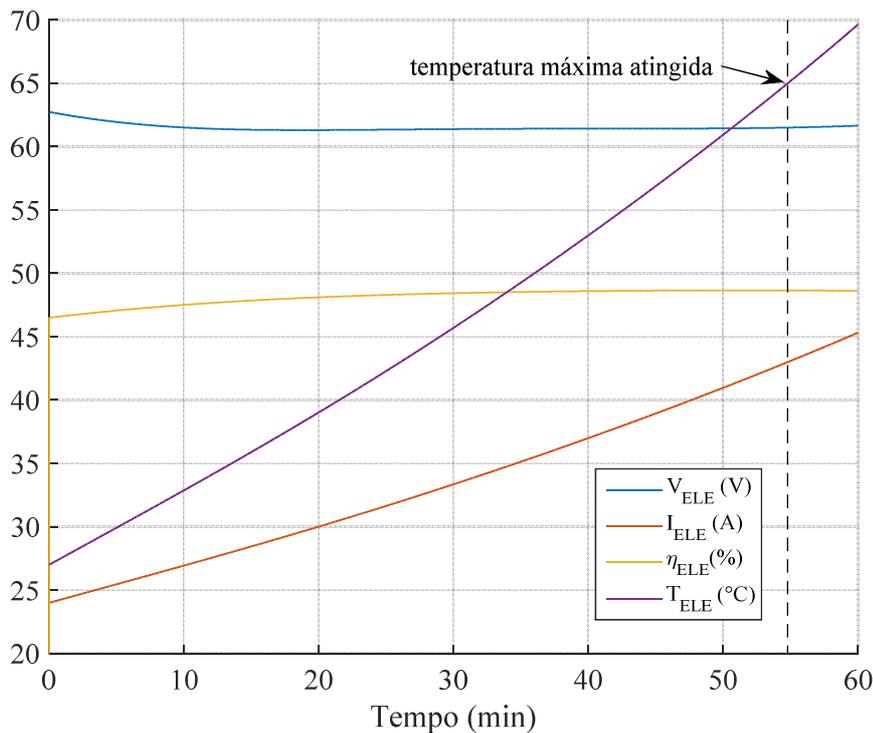
Figura 4.23 – Potência da pilha eletrolisadora em função da densidade de corrente para diferentes temperaturas



Fonte: Autor.

As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam os resultados das simulações da pilha eletrolisadora operando sem a ação do trocador de calor, considerando a temperatura inicial do eletrolisador igual a 27 °C e a temperatura ambiente igual a 23 °C.

Figura 4.24 – Operação da pilha eletrolisadora sem resfriamento

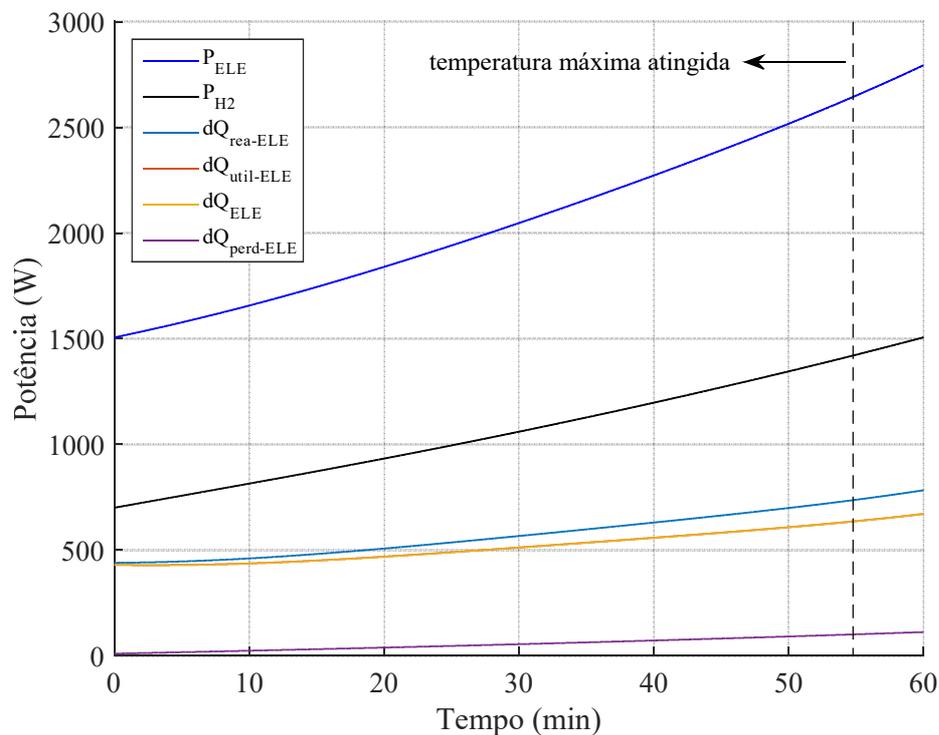


Fonte: Autor.

Uma vez que não estão sendo levadas em consideração as trocas térmicas para o resfriamento da pilha, a sua temperatura máxima de operação rapidamente é atingida, o que ocorre próximo aos 55 min da simulação (Figura 4.24). Nesta situação, o processo de eletrólise deveria ser interrompido para não comprometer o desempenho e a integridade física da pilha.

Na Figura 4.25, confirma-se que somente as perdas térmicas para o ambiente estão removendo calor da pilha. Assim, grande parte da energia térmica gerada na reação de eletrólise está sendo convertida em calor que é dissipado na pilha, ocasionando a rápida elevação de sua temperatura.

Figura 4.25 – Potências envolvidas na operação da pilha eletrolisadora sem resfriamento



Fonte: Autor.

4.4.4 Operação da pilha eletrolisadora com o máximo reaproveitamento de calor

De forma a evitar que a pilha eletrolisadora atinja a sua temperatura máxima de operação é imprescindível a extração do calor excedente. Um sistema de ventilação forçada, como o utilizado no módulo eletrolisador, pode realizar essa função quando dimensionado corretamente. Contudo, isto pode ser feito por um trocador de calor com um líquido refrigerante, o qual promoveria o controle da temperatura da pilha eletrolisadora e, ao mesmo tempo, conduziria o calor excedente para um barramento ou outro equipamento, onde poderia ser reaproveitado.

Uma vez que essa energia térmica é removida do eletrolisador e reaproveitada, ela pode ser incluída na energia total disponível na saída da pilha, o que aumenta a eficiência do eletrolisador. Algumas simulações foram realizadas para avaliar o reaproveitamento dessa energia. Para tanto, considerou-se que a corrente da pilha eletrolisadora aumenta de forma gradativa em função da temperatura (Figura 4.12), a temperatura inicial do eletrolisador igual a 27 °C e a temperatura ambiente igual a 23 °C. Além disso, foi considerado um sistema de trocas térmicas ideal, sem perdas e sem atrasos, para avaliação e quantificação da energia total produzida pela pilha eletrolisadora.

A temperatura máxima de operação da pilha eletrolisadora é 65 °C. Então, para garantir uma pequena margem de segurança, considerou-se que o sistema de trocas térmicas remove todo o excesso de calor da pilha sempre que a sua temperatura seja superior a 60 °C, e se ela for inferior não há trocas de calor.

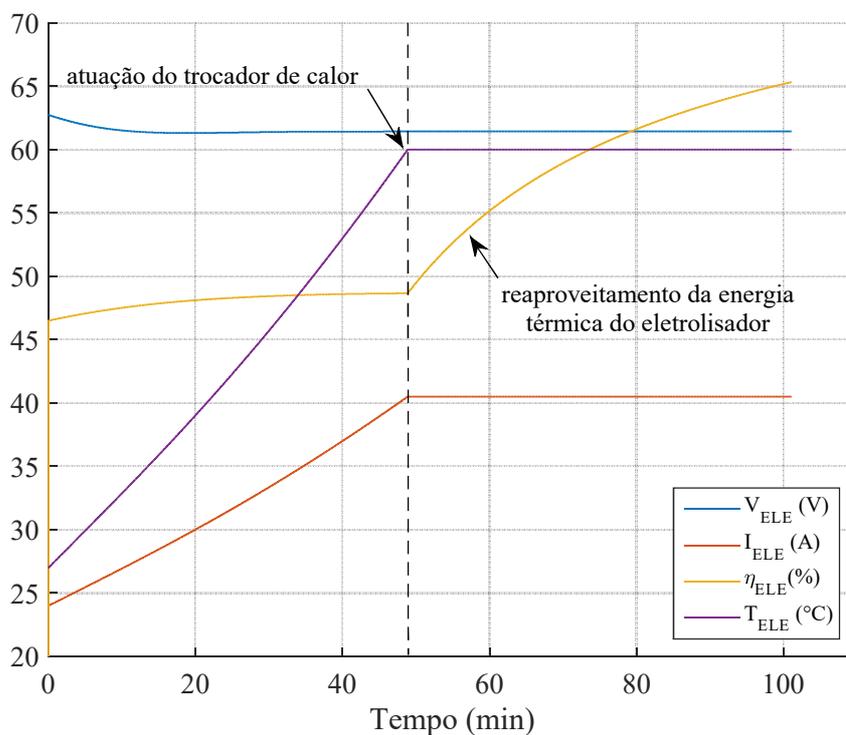
As Figuras 4.26 a 4.28 apresentam os resultados da simulação nas condições descritas. Através destes resultados, verifica-se que a temperatura de 60 °C é atingida aos 49 min da simulação, quando o trocador de calor entra em funcionamento. Após isto, a temperatura não sofre mais elevação, visto que todo o calor excedente gerado na pilha eletrolisadora é removido. A corrente elétrica fica limitada em 40,5 A, uma vez que ela é dependente da temperatura. Antes do trocador de calor entrar em operação, a energia total aproveitável na saída da pilha é equivalente à quantidade de energia contida no H₂ produzido. No entanto, quando o trocador de calor entra em ação, toda a energia removida por ele é considerada reaproveitada e, então, incluída à energia total disponível na saída da pilha ($E_{tot,s_ELE} = E_{H_2_ELE} + Q_{troc_ELE}$), o que leva a um aumento da eficiência do eletrolisador. Na Figura 4.27, é possível verificar a diferença da potência total disponível na saída da pilha eletrolisadora ($P_{tot,s_ELE} = P_{H_2_CaC} + \dot{Q}_{troc_ELE}$) com o reaproveitamento de calor.

Ao término da simulação da operação do eletrolisador (100 min), a energia total utilizada pela pilha eletrolisadora foi de 3754 Wh, sendo 2453 Wh aproveitáveis na saída da pilha (E_{tot,s_ELE}), 403 Wh utilizados para aquecimento do eletrolisador até 60 °C e 115 Wh perdidos em trocas térmicas com o ambiente. A eficiência da pilha eletrolisadora atingiu 65%, sendo que ela tende a 78% em regime permanente. Comparando-se esses resultados com aqueles apresentados na Figura 4.12, verifica-se um aumento líquido de 14% na eficiência da pilha para essas condições de operação, considerando um trocador térmico ideal com eficiência (η_{troc_ELE}) de 100%.

De forma a se obter resultados mais próximos a uma situação prática, simulou-se a operação da pilha eletrolisadora com reaproveitamento de sua energia térmica utilizando diferentes níveis de eficiência para o trocador de calor (50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100%). A Figura 4.29 apresenta estes resultados.

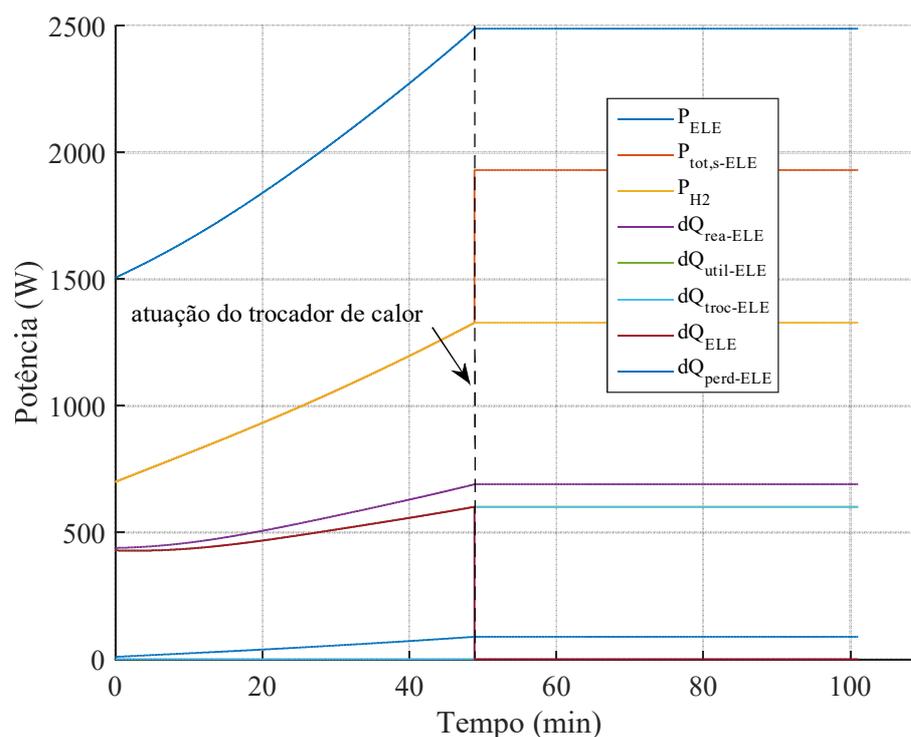
Pela Figura 4.29, verifica-se que o reaproveitamento da energia térmica excedente gerada na pilha eletrolisadora, mesmo com pequenos níveis de eficiência do seu trocador de calor, contribui significativamente para o aumento de sua eficiência final. No caso de somente metade do calor excedente ser efetivamente reaproveitado, a eficiência final do eletrolisador atinge 64,5%, ou seja, um ganho líquido de 16% em relação à operação sem reaproveitamento da energia térmica.

Figura 4.26 – Operação da pilha eletrolisadora com o máximo reaproveitamento de calor



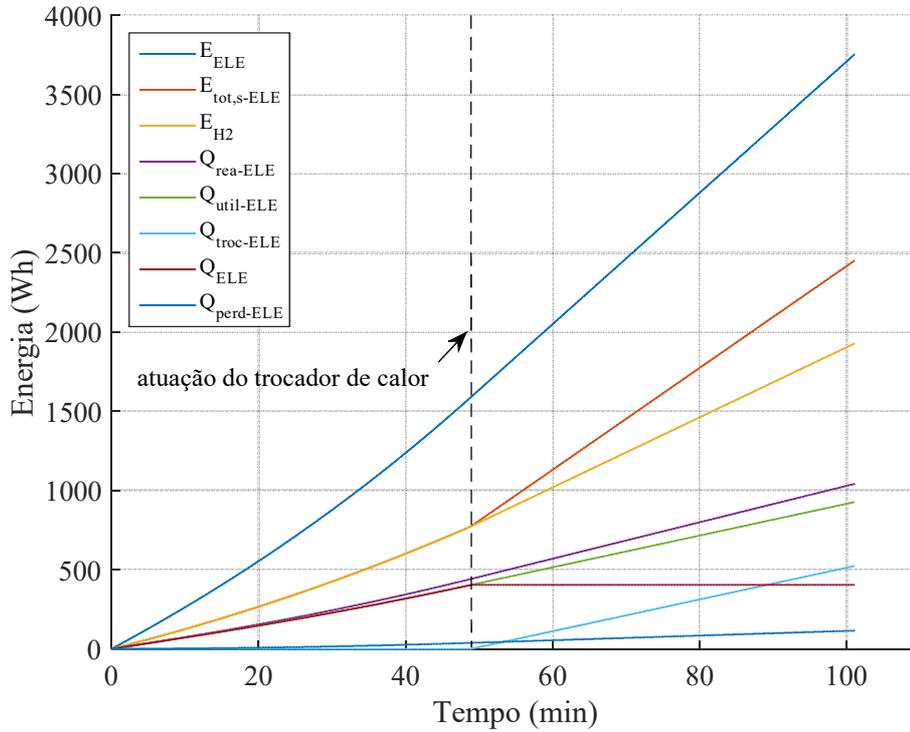
Fonte: Autor.

Figura 4.27 – Potências envolvidas na operação da pilha eletrolisadora com o máximo reaproveitamento de calor



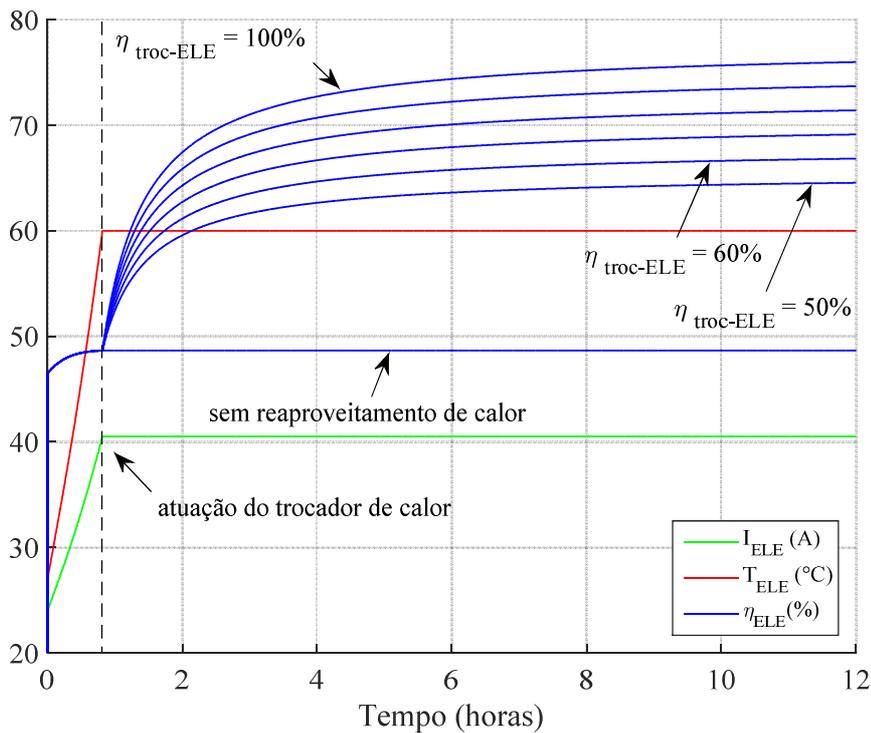
Fonte: Autor.

Figura 4.28 – Energias envolvidas na operação da pilha eletrolisadora com o máximo reaproveitamento de calor



Fonte: Autor.

Figura 4.29 – Operação da pilha eletrolisadora com diferentes níveis de eficiência do reaproveitamento do calor



Fonte: Autor.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo é realizado o desenvolvimento matemático das equações que regem a operação do eletrolisador alcalino utilizado nesta tese. A partir do equacionamento é implantado o modelo do eletrolisador no ambiente Simulink/Matlab para simulação de seu comportamento. Alguns experimentos foram conduzidos para determinação de parâmetros e validação do modelo computacional desenvolvido. Ao final do capítulo algumas simulações são realizadas para se verificar a operação do eletrolisador para diferentes temperaturas e, também, considerando o reaproveitamento do calor excedente gerado na reação de eletrólise.

5 MODELAGEM MATEMÁTICA DO HIDRETO METÁLICO

Neste capítulo são apresentadas as equações utilizadas para a modelagem matemática do cilindro de hidretos metálicos (armazenador de H₂) utilizado na planta experimental desta tese, bem como a implantação de seu modelo computacional para simulação de sua operação. O equacionamento matemático é baseado no trabalho realizado por Gonzatti (2017).

5.1 EQUACIONAMENTO MATEMÁTICO

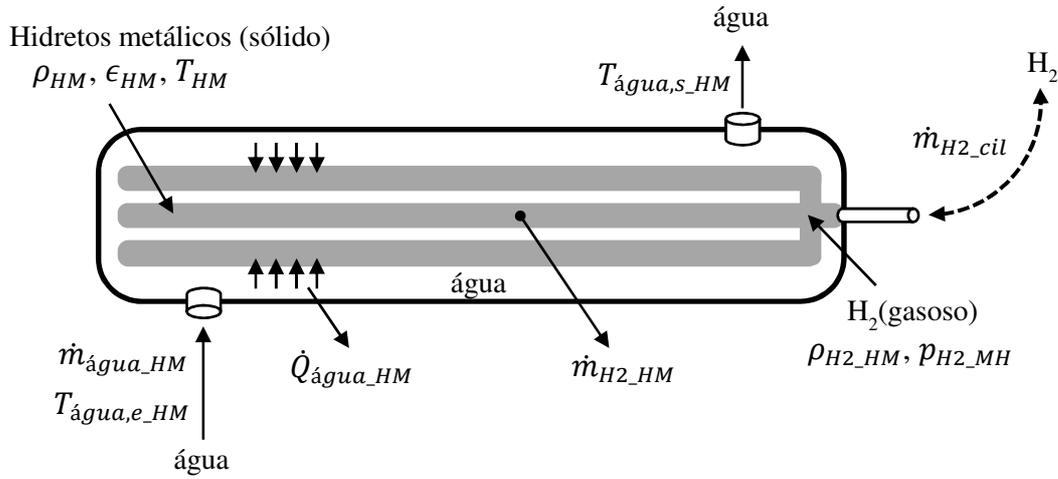
O desenvolvimento matemático das equações do armazenador de hidrogênio em hidretos metálicos apresentado nesta tese faz as seguintes considerações:

- a) a liga metálica do armazenador é a LaNi₅;
- b) o hidrogênio é um gás ideal e com distribuição uniforme;
- c) a água é um fluido incompressível;
- d) o hidrogênio adsorvido/dessorvido do armazenador encontra-se à mesma temperatura da liga metálica;
- e) as propriedades termodinâmicas são avaliadas a partir da temperatura e pressão médias do cilindro de HM's, portanto as variações dessas grandezas físicas ao longo do mesmo não são consideradas e, além disso, o seu calor específico total é tomado como constante;
- f) as perdas térmicas por radiação são desprezadas.

5.1.1 Esquema utilizado para a modelagem do cilindro de HM's

As principais grandezas envolvidas na modelagem matemática dos processos de adsorção e dessorção de hidrogênio pelos HM's são apresentadas na Figura 5.1. As equações desenvolvidas são válidas tanto para o processo de adsorção quanto para dessorção de hidrogênio, com alteração de apenas alguns parâmetros, os quais são descritos na próxima seção.

Figura 5.1 – Esquema utilizado para a modelagem do cilindro de HM's



Fonte: Adaptação de Cho et al. (2013).

5.1.2 Equações da continuidade para o hidrogênio e para os HM's

A equação da continuidade para o hidrogênio gasoso é expressa por (CHO et al., 2013):

$$\left(\frac{v_{tub_{HM}}}{v_{HM}} - 1 + \epsilon_{HM} \right) \cdot \frac{\partial \rho_{H_2_{HM}}}{\partial t} = \dot{m}'_{H_2_{HM}} - \dot{m}'_{H_2_{cil}} \quad (5.1)$$

onde

$v_{tub_{HM}}$: volume total dos tubos que contêm os HM's (m³);

v_{HM} : volume total da liga metálica do HM (m³);

ϵ_{HM} : porosidade do HM;

$\rho_{H_2_{HM}}$: densidade do hidrogênio (kg·m⁻³);

$\dot{m}_{H_2_{HM}}$: taxa mássica de H₂ que se associa/desassocia do HM (kg·s⁻¹);

$\dot{m}_{H_2_{cil}}$: taxa mássica de H₂ que entra/sai do cilindro (kg·s⁻¹);

' : indica uma grandeza expressa em relação ao volume de HM (v_{HM}).

A equação da continuidade para o hidreto metálico é dada por (CHO et al., 2013):

$$(1 - \epsilon_{HM}) \cdot \frac{\partial \rho_{HM}}{\partial t} = -\dot{m}'_{H_2_{HM}} \quad (5.2)$$

onde

ρ_{HM} : densidade do HM ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

5.1.3 Equação da energia

Considerando que a temperatura dos HM's seja igual em toda sua extensão, pode-se escrever a equação da energia como (CHO et al., 2013):

$$\begin{aligned} \left(\frac{v_{tub_HM}}{v_{HM}} - 1 + \epsilon_{HM} \right) c_{p,H2} \frac{\partial \rho_{H2_HM} T_{HM}}{\partial t} + (1 - \epsilon_{HM}) c_{p,HM} \frac{\partial \rho_{HM} T_{HM}}{\partial t} \\ = -\dot{m}'_{H2_HM} \Delta H_d + \dot{Q}'_{\acute{a}gua_HM} \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde

$c_{p,H2}$: calor específico do H₂ à pressão constante ($14.890 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

$c_{p,HM}$: calor específico do HM à pressão constante ($419 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

T_{HM} : temperatura do HM (K);

ΔH_d : variação da entalpia de dessorção do H₂ ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$);

ΔH_a : variação da entalpia de adsorção do H₂ ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$);

$\dot{Q}'_{\acute{a}gua_HM}$: taxa de fluxo de calor entre a água e o HM (W).

5.1.4 Equação de estado

A equação de estado que relaciona a pressão e a temperatura do gás hidrogênio é dada por (5.4) (GREEN; PERRY, 2007).

$$p_{H2_HM} = \rho_{H2_HM} \cdot R_{H2} \cdot T_{HM} \quad (5.4)$$

onde

p_{H2_HM} : pressão do H₂ no HM (Pa).

A constante específica do hidrogênio R_{H2} ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) pode ser calculada por:

$$R_{H2} = \frac{R}{M_{H2}} \quad (5.5)$$

A taxa mássica de hidrogênio que sofre adsorção ou dessorção é dada, respectivamente, por (5.6) e (5.7) (MACDONALD; ROWE, 2006).

$$\dot{m}'_{H2_ads} = -k_{ads} \cdot \exp\left(\frac{-E_{ads}}{R \cdot T_{HM}}\right) \cdot \ln\left(\frac{p_{H2_HM}}{p_{eq}}\right) \cdot (\rho_{HMsat} - \rho_{HM}) \quad (5.6)$$

$$\dot{m}'_{H2_des} = -k_{des} \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{R \cdot T_{HM}}\right) \cdot \left(\frac{p_{H2_HM} - p_{eq}}{p_{eq}}\right) \cdot (\rho_{HM} - \rho_{HM0}) \quad (5.7)$$

onde

\dot{m}_{H2_ads} : taxa mássica de H₂ que sofre adsorção (kg·s⁻¹);

\dot{m}_{H2_des} : taxa mássica de H₂ que sofre dessorção (kg·s⁻¹);

k_{ads} : constante para a taxa de adsorção de H₂ (s⁻¹);

k_{des} : constante para a taxa de dessorção de H₂ (s⁻¹);

E_{ads} : energia de ativação para a adsorção (J·mol⁻¹);

E_{des} : energia de ativação para a dessorção (J·mol⁻¹);

p_{eq} : pressão de equilíbrio (Pa);

ρ_{HMsat} : densidade de saturação do HM (kg·m⁻³);

ρ_{HM0} : densidade do HM vazio (kg·m⁻³).

O volume real ocupado pela liga metálica (v_{HM}), devido à sua porosidade, pode ser estimado por:

$$v_{HM} = \frac{m_{HM}}{\rho_{HM0} \cdot \epsilon_{HM}} \quad (5.8)$$

onde

m_{HM} : massa da liga metálica (kg).

5.1.5 Pressão de equilíbrio

A pressão de equilíbrio (p_{eq}) a uma dada temperatura define a pressão em que a quantidade de hidrogênio adsorvida e dessorvida são iguais, sendo representada por (SATHEESH; MUTHUKUMAR, 2010):

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p_0}\right) = \frac{\Delta\bar{s}_d}{R} - \frac{\Delta\bar{h}_d}{R \cdot T_{HM}} + (\phi_1 \pm \phi_2) \cdot \tan\left[\alpha_1 \cdot \pi \cdot \left(\frac{H_a}{H_{a,m\acute{a}x}} - \alpha_2\right)\right] \pm \frac{\beta}{2} \quad (5.9)$$

onde

$\Delta\bar{s}_d$: variação da entropia molar de dessorção do H₂ (J·mol⁻¹·K⁻¹);

$\Delta\bar{h}_d$: variação da entalpia molar de dessorção do H₂ (J·mol⁻¹);

$\phi_1, \phi_2, \alpha_1, \alpha_2, \beta$: constantes que representam matematicamente as curvas PCT do HM;

H_a : quantidade de hidrogênio armazenado no HM;

$H_{a,m\acute{a}x}$: quantidade máxima de hidrogênio que pode ser armazenado no HM;

\pm : utiliza-se “+” para a adsorção e “-” para a dessorção.

Na equação (5.9), o termo $\frac{H_a}{H_{a,m\acute{a}x}}$ pode ser calculado através de (CHO et al., 2013):

$$\frac{H_a}{H_{a,m\acute{a}x}} = \frac{\rho_{HM} - \rho_{HM0}}{\rho_{HMsat} - \rho_{HM0}} \quad (5.10)$$

Considera-se que o volume da liga metálica não sofre variação, ou que seu valor seja desprezível, durante os processos de adsorção ou dessorção. Desta forma, é possível determinar a densidade da liga metálica quando ela se encontra saturada, de acordo com (5.11)

$$\rho_{HMsat} = \rho_{HM0} \cdot (1 + \dot{H}_{a,m\acute{a}x} \cdot \rho_{H2_L_HM}) \quad (5.11)$$

onde

$\dot{H}_{a,m\acute{a}x}$: volume máximo de hidrogênio armazenado pela liga metálica (L·kg⁻¹);

$\rho_{H2_L_HM}$: densidade do hidrogênio no HM (kg·L⁻¹).

Pode-se reescrever (5.9) isolando a pressão de equilíbrio e substituindo algumas grandezas por constantes, obtendo-se (5.12). Essa expressão representa matematicamente as curvas do diagrama PCT da liga utilizada para a formação do HM.

$$p_{eq} = p_0 \cdot \exp\left\{a - \frac{b}{T_{HM}} + (\phi_1 \pm \phi_2) \cdot \tan\left[\alpha_1 \cdot \pi \cdot \left(\frac{H_a}{H_{a,m\acute{a}x}} - \alpha_2\right)\right] \pm \frac{\beta}{2}\right\} \quad (5.12)$$

onde

a, b : constantes que representam matematicamente as curvas PCT do HM;

p_0 : pressão de referência (Pa).

Isolando-se o termo $\frac{H_a}{H_{a,máx}}$ em (5.12), obtém-se:

$$\frac{H_a}{H_{a,máx}} = \alpha_2 + \frac{1}{\alpha_1 \cdot \pi} \cdot \tan^{-1} \left[\frac{\ln \left(\frac{p_{eq}}{p_0} \right) - a + \frac{b}{T_{HM}} \mp \frac{\beta}{2}}{\Phi_1 \pm \Phi_2} \right] \quad (5.13)$$

5.1.6 Trocas térmicas

Conforme discutido nas seções anteriores, percebe-se que a temperatura tem importante influência nos processos de adsorção e dessorção, portanto é fundamental equacionar as trocas térmicas. Para tal, consideraram-se as trocas térmicas entre o sólido e a água que circula pelo interior do cilindro. As equações (5.14) e (5.15) descrevem a temperatura da água após as trocas térmicas com a liga (CHO et al., 2013).

$$T_{\text{água},s_HM} = T_{HM} + (T_{\text{água},e_HM} - T_{HM}) \cdot \beta \quad (5.14)$$

$$\beta = \exp \left(\frac{-h_{HM} \cdot A_{tub_HM}}{\dot{m}_{\text{água},HM} \cdot c_{p,\text{água}}} \right) \quad (5.15)$$

onde

$T_{\text{água},s_HM}$: temperatura da água na saída do cilindro de HM (K);

$T_{\text{água},e_HM}$: temperatura da água na entrada do cilindro de HM (K);

h_{HM} : coeficiente de transferência térmica global do HM ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$);

A_{tub_HM} : área externa total dos tubos que comportam os HM's (m^2);

$\dot{m}_{\text{água},HM}$: taxa mássica de água que circula pelo cilindro ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$);

$c_{p,\text{água}}$: calor específico da água ($1.860 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

A potência térmica transferida da água para o HM é expressa por (5.16) e (5.17) (CHO et al., 2013).

$$\dot{Q}'_{\acute{a}gua_HM} = \frac{\dot{Q}_{\acute{a}gua_HM}}{v_{HM}} \quad (5.16)$$

$$\dot{Q}_{\acute{a}gua_HM} = \dot{m}_{\acute{a}gua_HM} \cdot c_{p,\acute{a}gua} \cdot (T_{\acute{a}gua,e_HM} - T_{HM}) \cdot (1 - \beta) \quad (5.17)$$

5.1.7 Temperatura da liga metálica

Para definir a temperatura da liga metálica, substitui-se (5.1) e (5.2) em (5.3), obtendo-se (5.18).

$$T_{HM} = T_{HM,i} + \int \frac{-\dot{m}'_{H2_HM} \Delta H_d + \dot{Q}'_{\acute{a}gua_HM} - T_{HM} [c_{p,H2} (\dot{m}'_{H2_HM} \mp \dot{m}'_{H2_cil}) - c_{p,HM} \dot{m}'_{H2_HM}]}{\rho_{H2_HM} \cdot c_{p,H2} \left(\frac{v_{tub_HM}}{v_{HM}} - 1 + \epsilon_{HM} \right) + c_{p,HM} \cdot \rho_{HM} (1 - \epsilon_{HM})} dt \quad (5.18)$$

A temperatura inicial do HM ($T_{HM,i}$) é a própria temperatura da água, uma vez que a liga metálica e a água encontram-se inicialmente em equilíbrio térmico. A densidade da liga metálica (ρ_{HM}) é calculada a partir de (5.2)

$$\rho_{HM} = \rho_{HM,i} + \int -\frac{\dot{m}'_{H2_HM}}{1 - \epsilon_{HM}} dt \quad (5.19)$$

Por meio de (5.10) e (5.13), obtém-se (5.20) que permite calcular a densidade inicial do HM ($\rho_{HM,i}$).

$$\rho_{HM,i} = \rho_{HM0} + \left\{ \alpha_2 + \frac{1}{\alpha_1 \pi} \tan^{-1} \left[\frac{\ln \left(\frac{p_{eq}}{p_0} \right) - a + \frac{b}{T_{HM}} \mp \frac{\beta}{2}}{\phi_1 \pm \phi_2} \right] \right\} (\rho_{HMsat} - \rho_{HM0}) \quad (5.20)$$

O cálculo da densidade do hidrogênio livre no interior do cilindro é feito por (5.21), obtida a partir de (5.1).

$$\rho_{H_2_{HM}} = \rho_{H_2_{HM},i} + \int \frac{\dot{m}'_{H_2_{HM}} \mp \dot{m}'_{H_2_{cil}}}{\frac{v_{tub_{HM}}}{v_{HM}} - 1 + \epsilon_{HM}} dt \quad (5.21)$$

A partir da equação de estado (5.4), obtém-se (5.22) que permite determinar a densidade inicial do hidrogênio ($\rho_{H_2_{HM},i}$).

$$\rho_{H_2_{HM},i} = \frac{p_{H_2_{HM},i}}{R_{H_2} \cdot T_{HM,i}} \quad (5.22)$$

onde a pressão e a temperatura são os valores iniciais.

5.1.8 Temperatura da água para as trocas térmicas

Inicialmente, considera-se que o HM está conectado através de um circuito fechado com um reservatório contendo água para realizar as trocas térmicas. Portanto, se esse reservatório não possuir um sistema de controle de temperatura, conforme ocorrem as trocas térmicas com o HM a temperatura da água vai sendo alterada. Então, é necessário estimar a temperatura da água no depósito em função do tempo.

A potência térmica transferida para a água ($\dot{Q}_{\acute{a}gua_{HM}}$) é determinada por (5.23).

$$\dot{Q}_{\acute{a}gua_{HM}} = \dot{m}_{\acute{a}gua_{HM}} \cdot c_{p,\acute{a}gua} \cdot (T_{\acute{a}gua,s_{HM}} - T_{\acute{a}gua,res}) \quad (5.23)$$

onde

$T_{\acute{a}gua,res}$: temperatura da água no reservatório para as trocas térmicas (K).

A potência térmica que a água do reservatório recebe ($\dot{Q}_{\acute{a}gua,res}$) pode ser estimada por (5.24).

$$\dot{Q}_{\acute{a}gua,res} = m_{\acute{a}gua,res} \cdot c_{p,\acute{a}gua} \cdot \dot{\Delta T} \quad (5.24)$$

onde

$m_{\acute{a}gua,res}$: massa de água contida no reservatório para as trocas térmicas (kg);

$\dot{\Delta T}$: taxa de variação da temperatura da água do reservatório ($K \cdot s^{-1}$).

Considerando as duas taxas de transferência de calor iguais, pode-se estimar a temperatura da água do reservatório, durante o processo de dessorção de hidrogênio, por:

$$T_{\text{água,res}} = T_{\text{água,res},i} + \int \frac{\dot{m}_{\text{água_HM}} \cdot (T_{\text{água,s_HM}} - T_{\text{água,res}})}{m_{\text{água_res}}} dt \quad (5.25)$$

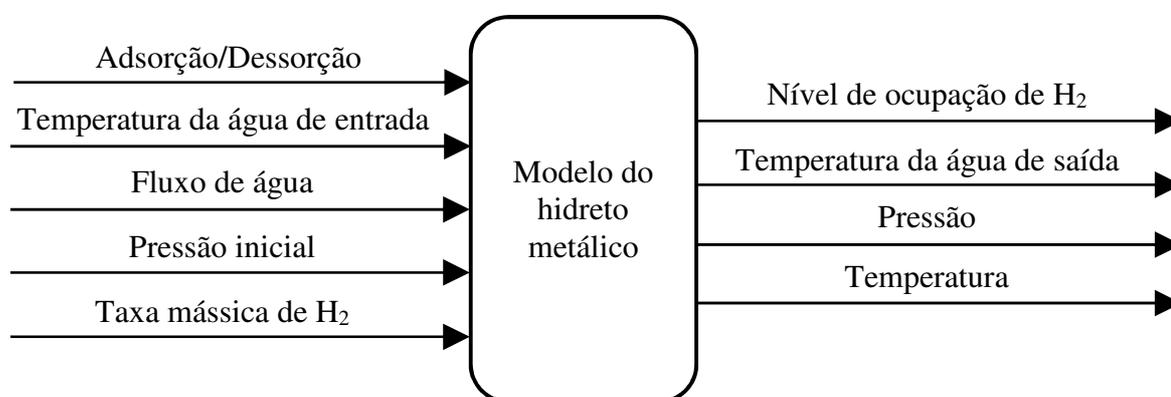
onde

$T_{\text{água,res},i}$: temperatura inicial da água no reservatório para as trocas térmicas (K).

5.2 REPRESENTAÇÃO DO MODELO

A Figura 5.2 mostra uma representação em blocos simplificada do modelo matemático do cilindro de hidretos metálicos baseado no equacionamento desenvolvido na seção 5.1. Nesta figura, é possível verificar as principais grandezas físicas de entrada e de saída do modelo.

Figura 5.2 – Representação em blocos simplificada do modelo do hidreto metálico



Fonte: Autor.

O modelo completo do HM, desenvolvido no Simulink/Matlab, encontra-se no Apêndice D.

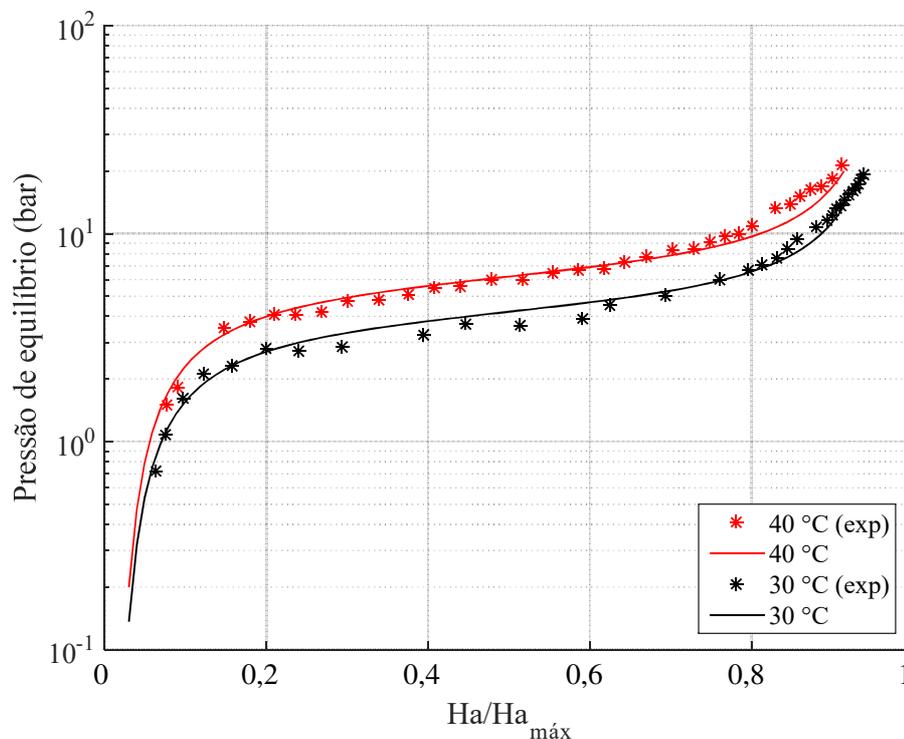
5.3 EXPERIMENTOS PARA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DO MODELO

Alguns experimentos foram conduzidos com o cilindro de hidretos metálicos da planta AEH2 experimental para ajustar certos parâmetros e validar o modelo matemático desenvolvido.

5.3.1 Diagrama PCT

Para determinar os parâmetros de (5.12), que determinam o diagrama PCT, é realizada uma aproximação das curvas isotérmicas experimentais, conforme Figura 5.3. Para o levantamento dessa curva foi realizada a descarga do H₂ fazendo-se a medição de sua vazão. Em certos momentos, uma válvula era fechada para interromper o fluxo de H₂ e algum tempo era aguardado para que a liga metálica atingisse o equilíbrio térmico com a água, estabilizando a pressão e, assim, obtendo-se o seu valor de equilíbrio para uma determinada temperatura.

Figura 5.3 – Curva PCT do hidreto utilizado para o processo de dessorção



Com os dados da Figura 5.3 foi realizada uma aproximação dos parâmetros de (5.12) a partir de valores encontrados na literatura. Os valores utilizados para esses parâmetros são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Parâmetros da pressão de equilíbrio

Parâmetro	Módulo	Fonte
a	13,7	curva experimental
b	3.704	curva experimental
α_1	1	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
α_2	0,5	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
β	0,11414	curva experimental
ϕ_1	0,33	curva experimental
ϕ_2	0,008584	(LEEPHAKPREEDA, 2012)

Fonte: Autor.

5.4 SIMULAÇÕES E VALIDAÇÃO DO MODELO

Nesta seção são realizadas simulações para verificar o comportamento do modelo desenvolvido para o hidreto metálico. A Tabela 5.2 lista os parâmetros que foram considerados para alimentação dos dados do modelo. Os parâmetros utilizados são provenientes das especificações técnicas dos HM's ou obtidos através de experimentos, aferição, estimação ou, ainda, baseados em literatura específica.

Para avaliar a resposta do modelo foi realizado um experimento de dessorção de hidrogênio. A temperatura da água foi controlada em torno de 35,5 °C com uma taxa volumétrica constante de 10 L·min⁻¹ e considerando que no final do processo o cilindro de HM ficou retendo 500 L de H₂ (valor constatado através da observação de ensaios de carga e descarga de H₂). Os resultados desse experimento são apresentados na Figura 5.4. A vazão de H₂ diminuiu durante o processo de dessorção (devido à queda de pressão), pois ela não foi controlada durante o experimento. Contudo, para comparar com o modelo desenvolvido considerou-se uma vazão média de 24 L·min⁻¹. A diferença entre as temperaturas da água de entrada e de saída ficou em torno de 1 °C.

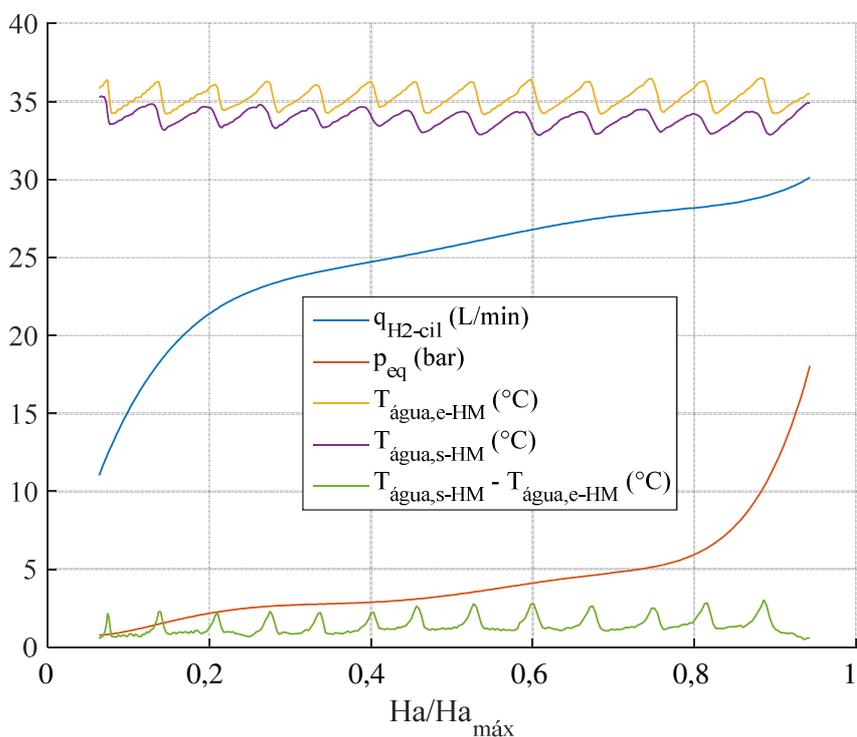
Tabela 5.2 – Parâmetros considerados para simulação do modelo do hidreto metálico

Parâmetro	Módulo	Unidade	Descrição	Fonte
ϵ_{HM}	0,5	–	porosidade do HM	(CHO et al., 2013)
ΔH_a	$1,5118 \cdot 10^7$	$J \cdot kg^{-1}$	variação da entalpia de adsorção do H ₂	Apêndice A
ΔH_d	$1,5278 \cdot 10^7$	$J \cdot kg^{-1}$	variação da entalpia de dessorção do H ₂	Apêndice A
$\Delta \bar{h}_a$	30.478	$J \cdot mol^{-1}$	variação da entalpia molar de adsorção do H ₂	(LEEPHAKPRE EDA, 2012)
$\Delta \bar{h}_d$	30.800	$J \cdot mol^{-1}$	variação da entalpia molar de dessorção do H ₂	(LEEPHAKPRE EDA, 2012)
ρ_{HM0}	8.400	$kg \cdot m^{-3}$	densidade do HM vazio	(CHO et al., 2013)
ρ_{HMsat}	8.517,5	$kg \cdot m^{-3}$	densidade de saturação do HM	Equação (5.11)
A_{tub_HM}	1,3744	m ²	área externa total dos tubos que comportam os HM's	(LABTECH INTERNATIONAL, 2015)
$c_{p,água}$	1.860	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	calor específico da água à pressão constante	(GREEN; PERRY, 2007)
$c_{p,H2}$	14.890	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	calor específico do hidrogênio à pressão constante	(GREEN; PERRY, 2007)
$c_{p,HM}$	419	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	calor específico do HM à pressão constante	(CHO et al., 2013)
E_{ads}	21.179,6	$J \cdot mol^{-1}$	energia de ativação para a adsorção	(LEEPHAKPRE EDA, 2012)
E_{des}	16.420	$J \cdot mol^{-1}$	energia de ativação para a dessorção	(LEEPHAKPRE EDA, 2012)
h_{HM}	25	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	coeficiente de transferência térmica global do HM	(CHO et al., 2013)
$\dot{H}_{a_máx}$	167	$L \cdot kg^{-1}$	Volume máximo de hidrogênio armazenado no HM	(LABTECH INTERNATIONAL, 2015)
k_{ads}	59,187	s ⁻¹	constante para a taxa de adsorção de H ₂	(LEEPHAKPRE EDA, 2012)
k_{des}	9,57	s ⁻¹	constante para a taxa de dessorção de H ₂	(LEEPHAKPRE EDA, 2012)

Parâmetro	Módulo	Unidade	Descrição	Fonte
m_{HM}	47	kg	Massa do HM	(LABTECH INTERNATIONAL, 2015)
M_{H_2}	0,002016	kg·mol ⁻¹	massa molar do hidrogênio	(GREEN; PERRY, 2007)
p_0	101.325	Pa	pressão de referência	(LEEPHAKPREEDA, 2012)
R	8,3145	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	constante universal dos gases	(GREEN; PERRY, 2007)
v_{tub_HM}	0,0172	m ³	volume total dos tubos com os HM's	(LABTECH INTERNATIONAL, 2015)

Fonte: Autor.

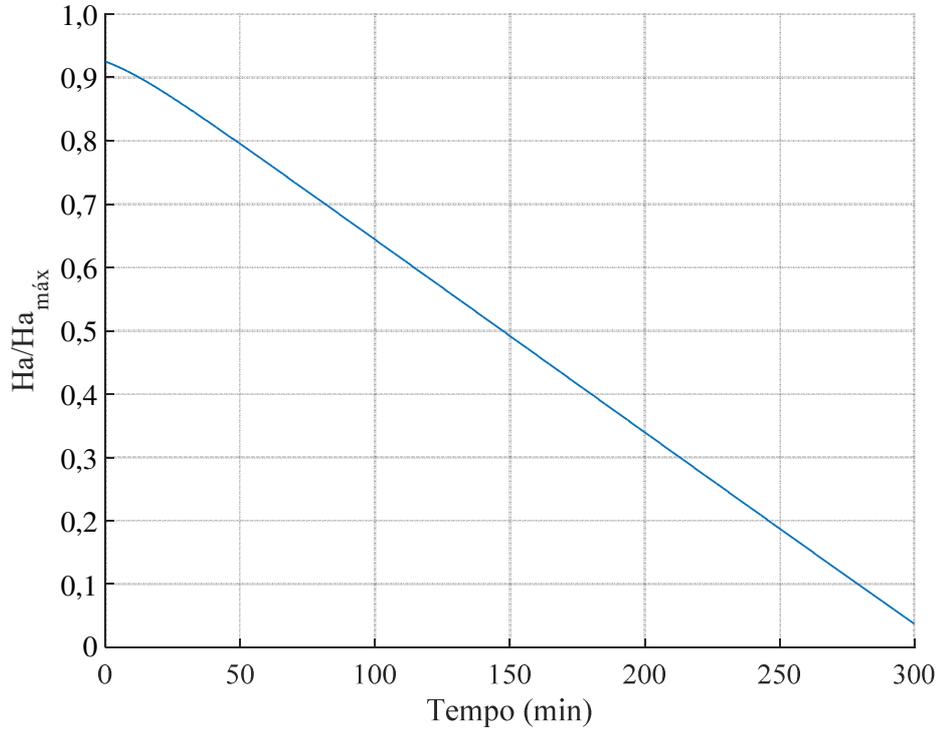
Figura 5.4 – Resultados experimentais do processo de dessorção de H₂



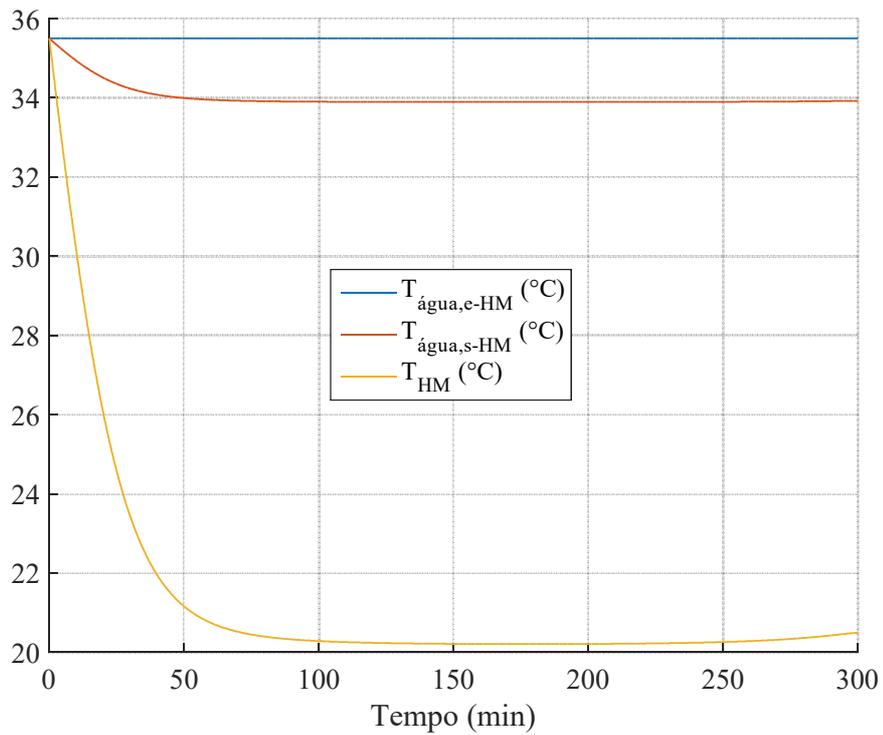
Fonte: Autor.

As Figuras 5.5 a 5.10 apresentam os resultados das simulações do processo de dessorção de H₂ do cilindro de HM. A quantidade de energia térmica trocada entre a liga metálica e o trocador de calor é apresentada na Figura 5.10.

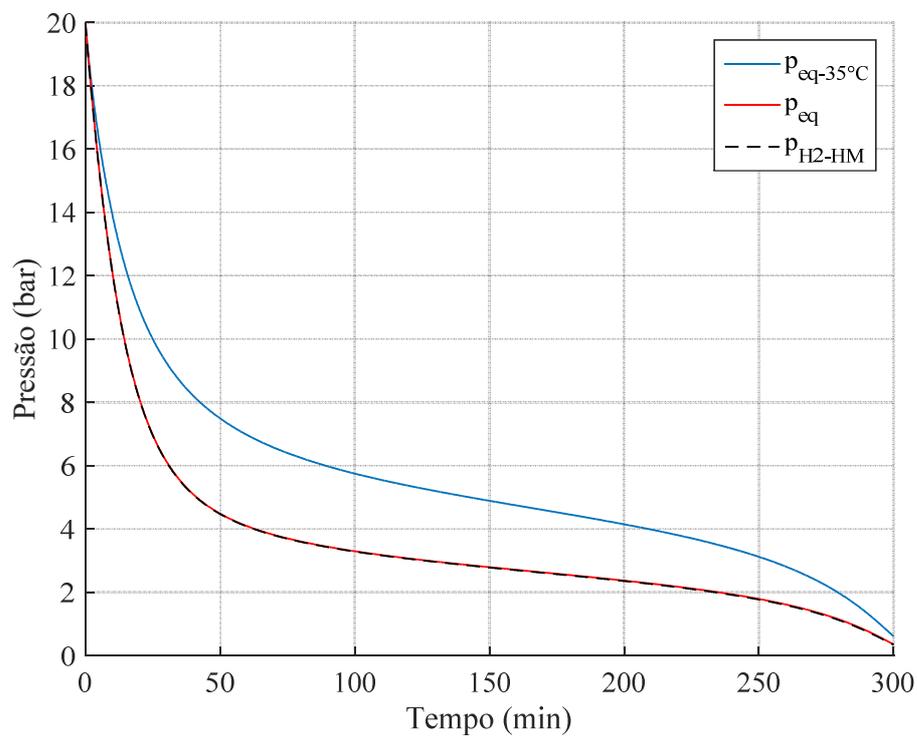
Figura 5.5 – Simulação da concentração de hidrogênio durante o processo de dessorção



Fonte: Autor.

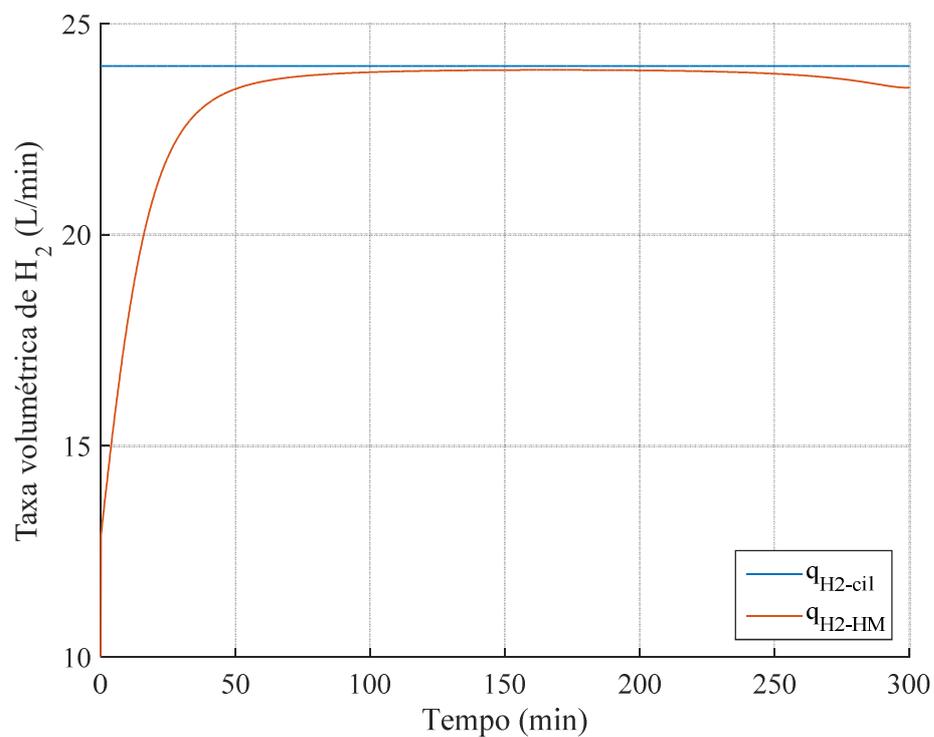
Figura 5.6 – Simulação das trocas térmicas com a água durante o processo de dessorção de H_2 

Fonte: Autor.

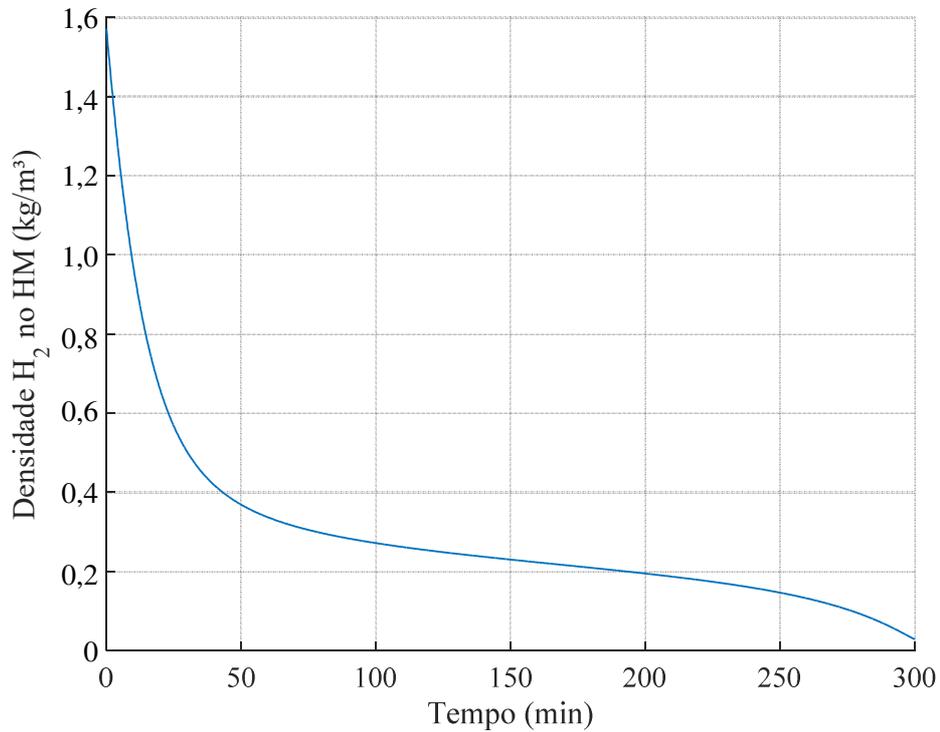
Figura 5.7 – Simulação das pressões durante o processo de dessorção de H₂

Fonte: Autor.

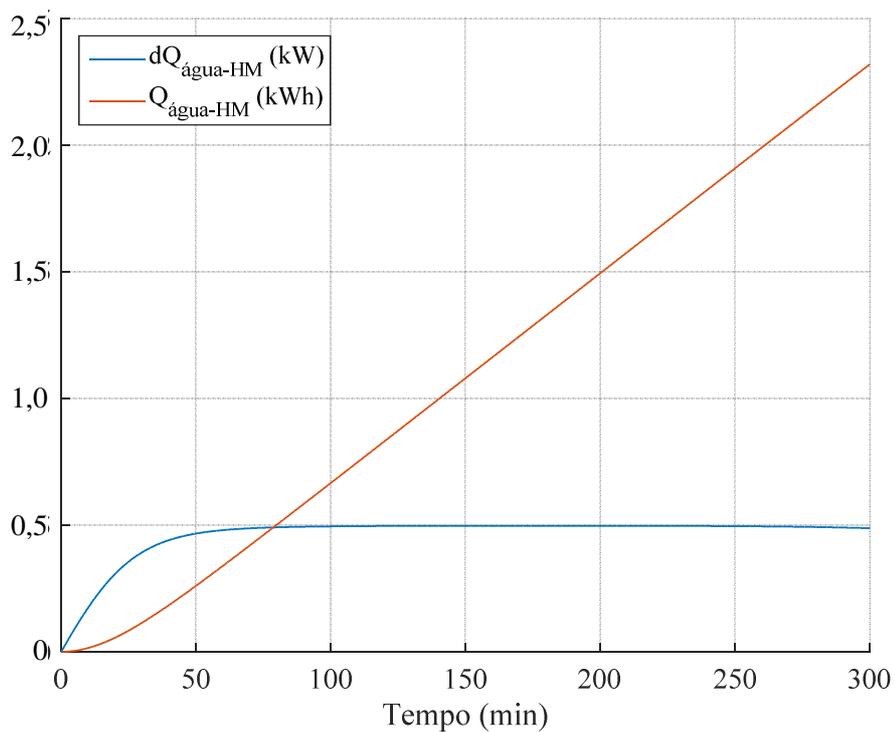
Figura 5.8 – Simulação do fluxo de hidrogênio durante o processo de dessorção



Fonte: Autor.

Figura 5.9 – Simulação da densidade do H_2 interno ao cilindro de HM durante a dessorção

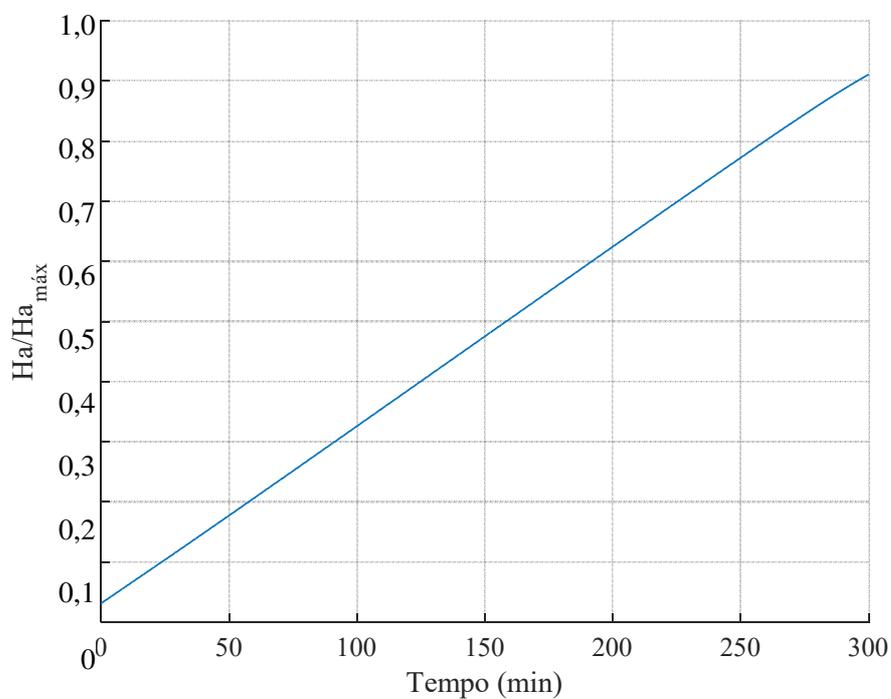
Fonte: Autor.

Figura 5.10 – Simulação da energia térmica trocada entre a liga metálica e a água durante o processo de dessorção de H_2 

Fonte: Autor.

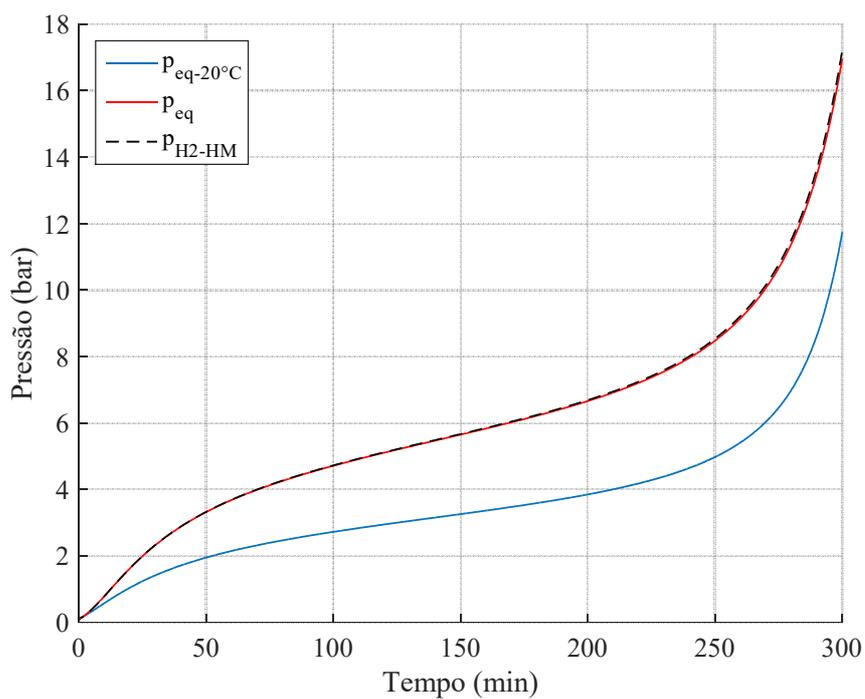
As Figuras 5.11 a 5.15 apresentam os resultados de simulações do processo de adsorção de H_2 do cilindro de HM.

Figura 5.11 – Simulação da concentração de hidrogênio durante o processo de adsorção

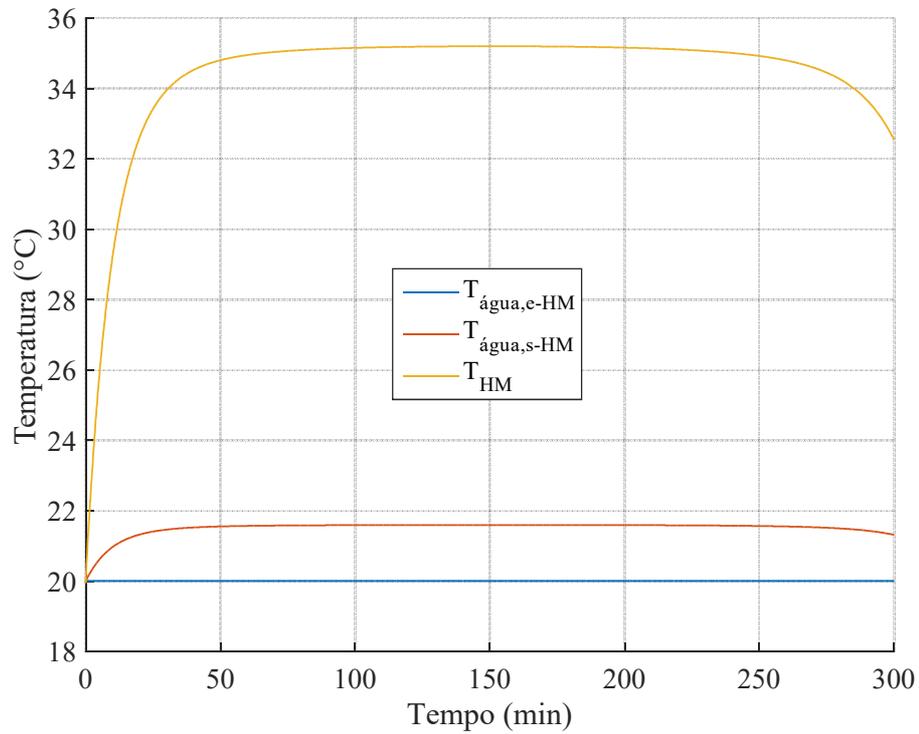


Fonte: Autor.

Figura 5.12 – Simulação das pressões durante o processo de adsorção de H_2

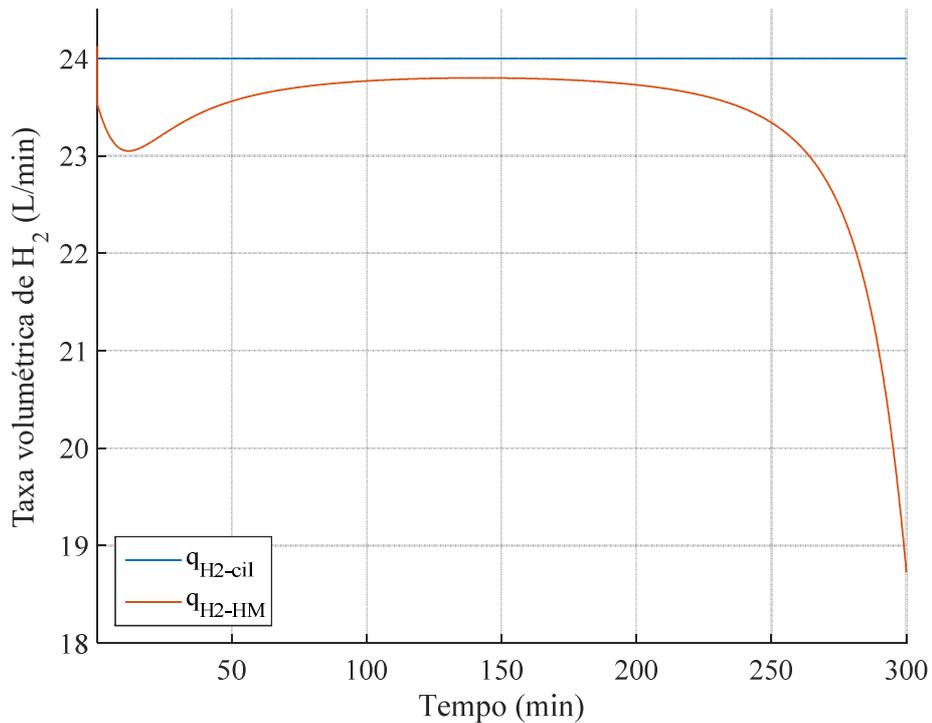


Fonte: Autor.

Figura 5.13 – Simulação das trocas térmicas com a água durante o processo de adsorção de H₂

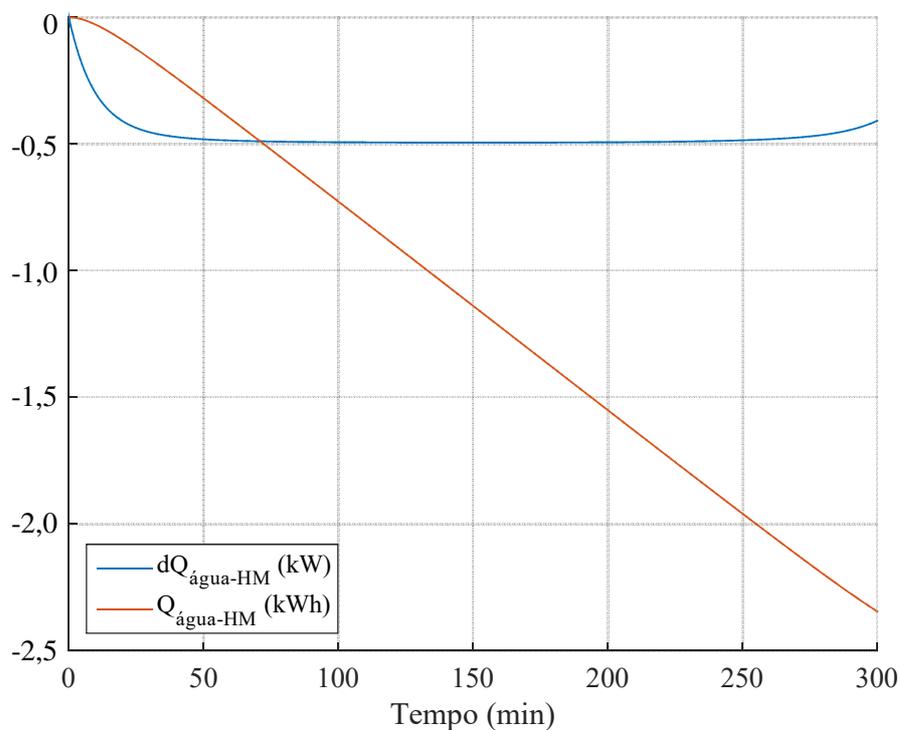
Fonte: Autor.

Figura 5.14 – Simulação do fluxo de hidrogênio durante o processo de adsorção



Fonte: Autor.

Figura 5.15 – Simulação da energia térmica trocada entre a liga metálica e a água durante o processo de adsorção de H_2



Fonte: Autor.

5.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo é realizado o desenvolvimento matemático das equações que regem o cilindro de hidretos metálicos utilizado nesta tese. A partir do equacionamento é implantado o modelo do armazenador de H_2 no ambiente Simulink/Matlab para simulação de seu comportamento. Alguns experimentos foram conduzidos para determinação de parâmetros e validação do modelo computacional desenvolvido. Ao final do capítulo algumas simulações são realizadas para se verificar o comportamento do HM durante a dessorção e adsorção de hidrogênio.

6 MODELAGEM MATEMÁTICA DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Neste capítulo são apresentadas as equações utilizadas para a modelagem matemática da pilha de célula a combustível do tipo PEM utilizada na planta experimental desta tese, bem como a implantação de seu modelo computacional para simulação de sua operação.

6.1 EQUACIONAMENTO MATEMÁTICO

O desenvolvimento matemático das equações da pilha de CaC do tipo PEM apresentada nesta tese é baseada em (2.7) e faz as seguintes considerações:

- a) a CaC é alimentada com hidrogênio e ar;
- b) o ar de entrada é composto, aproximadamente, por 21% de oxigênio e 78% de nitrogênio, sendo isento de dióxido de carbono;
- c) a CaC possui catodo aberto e não é dotada de um circuito de recirculação de hidrogênio;
- d) o resfriamento da CaC é feito por ventilação forçada;
- e) a CaC encontra-se sempre abaixo de 100 °C e, portanto, o produto da reação é água no estado líquido;
- f) o controle da pilha de CaC garante os níveis apropriados de umidade da membrana, independente da carga;
- g) os parâmetros das células individuais são utilizados em conjunto para representar a pilha;
- h) os gases são ideais e com distribuição uniforme;
- i) a pressão ao longo dos canais de difusão dos gases é constante;
- j) as propriedades termodinâmicas são avaliadas a partir da temperatura média da pilha de CaC, portanto as variações de temperatura ao longo da mesma não são consideradas e, além disso, o seu calor específico total é tomado como constante;
- k) as perdas térmicas por radiação são desprezadas.

6.1.1 Tensão de circuito aberto

A quantidade de energia produzida em um processo eletroquímico pode ser determinada a partir da variação da energia livre de Gibbs de formação, isto é, pela diferença entre a energia livre de Gibbs de formação dos produtos e dos reagentes (REVANKAR; MAJUMDAR, 2014):

$$\Delta\bar{g}_f = \bar{g}_{f_{prod}} - \bar{g}_{f_{reag}} \quad (6.1)$$

onde

$\bar{g}_{f_{prod}}$: energia livre de Gibbs molar de formação dos produtos ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$\bar{g}_{f_{reag}}$: energia livre de Gibbs molar de formação dos reagentes ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Assim, para uma CaC do tipo PEM alimentada com H_2 puro e baseada em (2.7), tem-se:

$$\Delta\bar{g}_f = \bar{g}_{f_{\text{H}_2\text{O}}} - \bar{g}_{f_{\text{H}_2}} - \bar{g}_{f_{\text{O}_2}} \quad (6.2)$$

onde

$\bar{g}_{f_{\text{H}_2\text{O}}}$: energia livre de Gibbs molar de formação da água ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$\bar{g}_{f_{\text{H}_2}}$: energia livre de Gibbs molar de formação do hidrogênio ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$\bar{g}_{f_{\text{O}_2}}$: energia livre de Gibbs molar de formação do oxigênio ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

O valor de $\Delta\bar{g}_f$ depende da temperatura e da pressão dos reagentes de acordo com a seguinte expressão (KUNUSCH; PULESTON; MAYOSKY, 2012):

$$\Delta\bar{g}_f = \Delta\bar{g}_f^0 - R \cdot T_{CaC} \cdot \ln \left[\frac{pp_{\text{H}_2} \cdot (pp_{\text{O}_2})^{1/2}}{pp_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \quad (6.3)$$

onde

$\Delta\bar{g}_f^0$: variação da energia de Gibbs à pressão de trabalho padrão de 1 atm ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

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

pp_{H_2} : pressão parcial de hidrogênio (atm);

pp_{O_2} : pressão parcial de oxigênio (atm);

$pp_{\text{H}_2\text{O}}$: pressão parcial do vapor de água (atm).

O termo $\Delta\bar{g}_f^0$ em (6.3) varia com a temperatura. O processo completo para o cálculo de $\Delta\bar{g}_f$ é descrito no Apêndice A.

Se o processo eletroquímico for reversível (ou sem perdas), então toda a energia de Gibbs será convertida em energia elétrica através do circuito externo. Neste caso ideal, para cada mol de hidrogênio existem dois mols de elétrons fluindo pelo circuito. Assim, pode-se considerar:

$$\Delta\bar{g}_f = -2 \cdot F \cdot V_{rev_CaC} \quad (6.4)$$

onde

V_{rev_CaC} : tensão reversível de circuito aberto da CaC (V).

O sinal negativo em (6.4) indica que a reação é exotérmica ($\bar{g}_{f_reag} > \bar{g}_{f_prod}$).

Combinando-se (6.3) e (6.4), obtém-se:

$$V_{rev_CaC} = -\frac{\Delta\bar{g}_f^0}{2 \cdot F} + \frac{R \cdot T_{CaC}}{2 \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{pp_{H_2} \cdot (pp_{O_2})^{1/2}}{pp_{H_2O}} \right] \quad (6.5)$$

A tensão reversível de circuito aberto em (6.5) também é conhecida como a tensão de Nernst da CaC. No entanto, em uma CaC real a tensão de circuito aberto é inferior àquela estimada em (6.5). Isso é devido ao primeiro termo ($-\Delta\bar{g}_f^0/2F$), o qual varia com a temperatura e difere de seu valor nas condições padrão (1,229 V a 25 °C e 1 atm) de acordo com a expressão (KUNUSCH; PULESTON; MAYOSKY, 2012):

$$-\frac{\Delta\bar{g}_f^0}{2F} = 1,229 + (T_{CaC} - T_{ref}) \cdot \left(\frac{\Delta\bar{s}^0}{2F} \right) \quad (6.6)$$

onde

T_{ref} : temperatura de referência padrão (298,15 K);

$\Delta\bar{s}^0$: variação de entropia à pressão de trabalho padrão de 1 atm ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Utilizando as relações termodinâmicas padrão e levando em consideração as mudanças de entropia (LARMINIE; DICKS, 2003; REVANKAR; MAJUMDAR, 2014), a partir de (6.5) e (6.6) chega-se na equação modificada da tensão de Nernst (V_{Nernst}):

$$V_{Nernst} = 1,229 - 8,5 \cdot 10^{-4} \cdot (T_{CaC} - 298,15) + \frac{R \cdot T_{CaC}}{2 \cdot F} \cdot \ln [pp_{H_2} \cdot (pp_{O_2})^{1/2}] \quad (6.7)$$

A expressão (6.7) pode ser utilizada para a determinação do potencial de equilíbrio termodinâmico em circuito aberto para uma CaC do tipo PEM, baseada em (2.7), alimentada com hidrogênio puro e com água no estado líquido como subproduto. A tensão de Nernst é, portanto, dependente da temperatura e da pressão dos reagentes.

6.1.2 Pressões parciais

As pressões parciais de hidrogênio e oxigênio em (6.7) são determinadas por (6.8) e (6.9), respectivamente (NJOYA; TREMBLAY; DESSAINT, 2009).

$$pp_{H_2} = (1 - U_{H_2}) \cdot x_{H_2} \cdot p_{H_2_CaC} \quad (6.8)$$

$$pp_{O_2} = (1 - U_{O_2}) \cdot x_{O_2} \cdot p_{ar_CaC} \quad (6.9)$$

onde

U_{H_2} : taxa de conversão de hidrogênio na CaC;

U_{O_2} : taxa de conversão de oxigênio na CaC;

x_{H_2} : proporção de hidrogênio no combustível de entrada da CaC;

x_{O_2} : proporção de oxigênio no ar de entrada da CaC;

$p_{H_2_CaC}$: pressão absoluta do hidrogênio de entrada da CaC (atm);

p_{ar_CaC} : pressão absoluta do ar de entrada da CaC (atm).

sendo

$$U_{H_2} = \frac{R \cdot T_{CaC} \cdot I_{CaC}}{202.650 \cdot F \cdot p_{H_2_CaC} \cdot q_{H_2_CaC} \cdot x_{H_2}} \quad (6.10)$$

$$U_{O_2} = \frac{R \cdot T_{CaC} \cdot I_{CaC}}{405.300 \cdot F \cdot p_{ar_CaC} \cdot q_{ar} \cdot x_{O_2}} \quad (6.11)$$

onde

I_{CaC} : corrente da CaC (A);

$q_{H_2_CaC}$: taxa volumétrica de consumo de hidrogênio pela CaC ($m^3 \cdot s^{-1}$);

q_{ar_CaC} : taxa volumétrica de consumo de ar pela CaC ($m^3 \cdot s^{-1}$).

6.1.3 Consumo de hidrogênio e oxigênio

A taxa volumétrica de hidrogênio em (6.10) pode ser determinada por:

$$q_{H_2_CaC} = \frac{\dot{m}_{H_2_CaC}}{\rho_{H_2_CaC}} \quad (6.12)$$

onde

$\dot{m}_{H_2_CaC}$: taxa mássica de consumo de hidrogênio pela CaC ($kg \cdot s^{-1}$);

$\rho_{H_2_CaC}$: densidade do hidrogênio na entrada da CaC ($kg \cdot m^{-3}$).

A densidade do hidrogênio em (6.12) pode ser obtida por (4.20), mas utilizando os termos relacionados à célula a combustível.

A taxa mássica de consumo de hidrogênio em (6.12) é calculada através de (LARMINIE; DICKS, 2003):

$$\dot{m}_{H_2_CaC} = 1,05 \cdot 10^{-8} \cdot n_{CaC} \cdot I_{CaC} \quad (6.13)$$

onde

n_{CaC} : número de células da pilha de CaC.

A taxa volumétrica de ar em (6.11) pode ser determinada por:

$$q_{ar_CaC} = \frac{\dot{m}_{ar\lambda_CaC}}{\rho_{ar_CaC}} \quad (6.14)$$

onde

$\dot{m}_{ar\lambda_{CaC}}$: taxa mássica de utilização de ar pela CaC ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$);

$\rho_{ar_{CaC}}$: densidade do ar na entrada da CaC ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

A densidade do ar em (6.14) pode ser obtida por (4.20), mas utilizando os termos relacionados à célula a combustível e considerando a massa molar do (M_{ar}) igual a $0,0289644 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A taxa mássica de consumo de oxigênio de uma CaC é calculada por (LARMINIE; DICKS, 2003):

$$\dot{m}_{O_2_{CaC}} = 8,29 \cdot 10^{-8} \cdot n_{CaC} \cdot I_{CaC} \quad (6.15)$$

onde

$\dot{m}_{O_2_{CaC}}$: taxa mássica de consumo de oxigênio pela CaC ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$).

A equação (6.15) precisa ser modificada, uma vez que o oxigênio utilizado na CaC é derivado do ar (LARMINIE; DICKS, 2003). Então, considerando a proporção de oxigênio no ar de 0,209, obtém-se:

$$\dot{m}_{ar_{CaC}} = 1,24 \cdot 10^{-5} \cdot M_{ar} \cdot n_{CaC} \cdot I_{CaC} \quad (6.16)$$

onde

$\dot{m}_{ar_{CaC}}$: taxa mássica de consumo de ar pela CaC ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$).

Entretanto, a equação (6.16) representa a quantidade mínima de ar necessária para que a reação ocorra e atenda à corrente exigida pela carga da CaC (I_{CaC}). Na prática, a quantidade de ar injetada na CaC deve ser superior a esse valor para fornecer mais oxigênio do que o mínimo necessário para a reação, tipicamente duas vezes. Assim, a taxa mássica de utilização de ar em (6.14) é determinada por:

$$\dot{m}_{ar\lambda_{CaC}} = 1,24 \cdot 10^{-5} \cdot \lambda \cdot M_{ar} \cdot n_{CaC} \cdot I_{CaC} \quad (6.17)$$

onde

λ : razão estequiométrica de oxigênio para reação da CaC ($\lambda \geq 2$).

6.1.4 Perdas por ativação

As perdas por ativação (V_{ativ}) são resultado da resistência ao transporte dos íons nas regiões entre o eletrólito e os eletrodos. Essas perdas são dependentes da temperatura, da corrente da célula e das concentrações dos gases reagentes. A combinação das perdas do anodo e do catodo pode ser determinada a partir de (6.18) e (6.19) (MANN et al., 2000).

$$V_{ativ} = \xi_1 + \xi_2 \cdot T_{cac} + \xi_3 \cdot T_{cac} \cdot \ln(C_{O_2}) + \xi_4 \cdot T_{cac} \cdot \ln(I_{cac}) \quad (6.18)$$

$$\xi_2 = \xi_{21} + \xi_{22} \cdot \ln(A_{memb}) + \xi_{23} \cdot \ln(C_{H_2}) \quad (6.19)$$

onde

ξ_k : coeficientes paramétricos das perdas por ativação da CaC;

A_{memb} : área da membrana da CaC (cm²);

C_{H_2} : concentração de hidrogênio na região anodo/eletrólito da CaC (mol·cm⁻³);

C_{O_2} : concentração de oxigênio na região catodo/eletrólito da CaC (mol·cm⁻³).

As concentrações C_{H_2} e C_{O_2} em (6.18) e (6.19) podem ser estimadas, respectivamente, por (6.20) e (6.21) (REVANKAR; MAJUMDAR, 2014).

$$C_{H_2} = \frac{pp_{H_2}}{1,09 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{77}{T_{cac}}\right)} \quad (6.20)$$

$$C_{O_2} = \frac{pp_{O_2}}{5,08 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-498}{T_{cac}}\right)} \quad (6.21)$$

6.1.5 Perdas ôhmicas

As perdas ôhmicas (V_{ohm}) são consequência da resistência ao fluxo de elétrons através do material dos eletrodos e suas interconexões, assim como da resistência ao fluxo de íons através do eletrólito. Essas perdas dependem de fatores construtivos da célula, da umidade da

membrana e, principalmente, da corrente de operação da célula. As perdas ôhmicas podem ser expressas como:

$$V_{ohm} = R_{ohm} I_{CaC} \quad (6.22)$$

onde

R_{ohm} : resistência ôhmica da CaC (Ω).

A resistência ôhmica em (6.22) é definida como:

$$R_{ohm} = R_{cont} + R_{memb} \quad (6.23)$$

onde

R_{cont} : resistência elétrica dos contatos elétricos da CaC (Ω);

R_{memb} : resistência elétrica da membrana da CaC (Ω).

Sendo que a resistência da membrana de (6.23) é determinada por:

$$R_{memb} = \frac{\rho_{memb} \cdot l_{memb}}{A_{memb}} \quad (6.24)$$

onde

ρ_{memb} : resistividade elétrica da membrana da CaC ($\Omega \cdot \text{cm}$);

l_{memb} : espessura da membrana da CaC (cm).

A resistividade elétrica da membrana em (6.24) pode ser estimada por (MANN et al., 2000):

$$\rho_{memb} = \frac{181,6 \cdot \left[1 + 0,03 \cdot J_{CaC} + 0,062 \cdot \left(\frac{T_{CaC}}{303,15} \right)^2 \cdot J_{CaC}^{2,5} \right]}{(\psi - 0,634 - 3 \cdot J_{CaC}) \cdot \exp \left[4,18 \cdot \left(\frac{T_{CaC} - 303,15}{T_{CaC}} \right) \right]} \quad (6.25)$$

onde

J_{CaC} : densidade de corrente da CaC ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$);

ψ : parâmetro relacionado à preparação da membrana da CaC ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

O parâmetro ψ é influenciado pelo processo de preparação da membrana, umidade relativa, razão estequiométrica do gás no anodo e pelo tempo de utilização da membrana. Esse parâmetro varia de 14 a 23.

A densidade de corrente da CaC (J_{CaC}) em (6.25) é expressa por:

$$J_{CaC} = \frac{I_{CaC}}{A_{memb}} \quad (6.26)$$

6.1.6 Perdas por concentração

As perdas por concentração (V_{conc}) estão associadas às mudanças na concentração dos gases reagentes na superfície dos eletrodos à medida que eles vão sendo utilizados nas reações eletroquímicas. Estas perdas são dependentes das características físicas e da corrente da célula. As perdas por concentração podem ser determinadas por (6.27) (NEHRIR; WANG, 2009).

$$V_{conc} = -\frac{R \cdot T_{CaC}}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(1 - \frac{I_{CaC}}{I_{lim_CaC}} \right) \quad (6.27)$$

onde

I_{lim_CaC} : corrente limite da CaC (A).

6.1.7 Comportamento dinâmico

Nas células a combustível ocorre um fenômeno conhecido como Dupla Camada de Carga (CDL – *Charge Double Layer*). A camada de carga na região do eletrodo/eletrólito atua como um armazenador de cargas elétricas, se comportando como se fosse um capacitor. Se a corrente se altera, algum tempo será necessário para a carga/descarga da CDL. Esse atraso afeta os potenciais de ativação e concentração, mas não interfere na tensão ôhmica que responde imediatamente às variações da corrente elétrica.

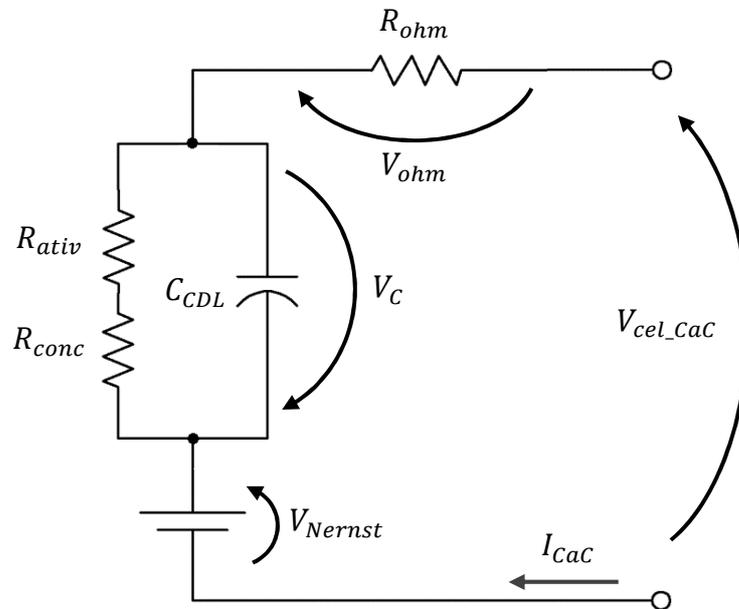
Um circuito elétrico pode ser utilizado para modelar o comportamento dinâmico da CaC, conforme ilustra a Figura 6.1 (LARMINIE; DICKS, 2003; REVANKAR; MAJUMDAR, 2014). Nesse circuito, V_{cel_CaC} é a tensão de saída de uma única célula e C_{CDL} é a capacitância equivalente da CaC devido ao efeito da CDL. Além disso, R_{ativ} e R_{conc} são as resistências

elétricas equivalentes às perdas por ativação e concentração e são determinadas por (6.28) e (6.29), respectivamente.

$$R_{ativ} = \frac{V_{ativ}}{I_{CaC}} \quad (6.28)$$

$$R_{conc} = \frac{V_{conc}}{I_{CaC}} \quad (6.29)$$

Figura 6.1 – Circuito elétrico equivalente da CaC incluindo seu comportamento dinâmico



Fonte: Autor.

Pela Figura 6.1, a tensão sobre o capacitor (V_C) pode ser calculada como:

$$V_C = \left(I_{CaC} - C_{CDL} \cdot \frac{dV_C}{dt} \right) \cdot (R_{ativ} + R_{conc}) \quad (6.30)$$

onde

C_{CDL} : capacitância equivalente da CaC devido ao efeito da CDL (F).

6.1.8 Tensão de uma única célula a combustível

A tensão de saída de uma única célula (V_{cel_CaC}) incluindo o seu comportamento dinâmico é expressa através de (6.31).

$$V_{cel_CaC} = V_{Nernst} - V_C - V_{ohm} \quad (6.31)$$

6.1.9 Tensão de saída da pilha de CaC

A tensão de saída de uma pilha de CaC com n_{CaC} células associadas em série é determinada por:

$$V_{CaC} = n_{CaC} \cdot V_{cel_CaC} \quad (6.32)$$

onde

V_{CaC} : tensão de saída da pilha de CaC (V).

6.1.10 Potência elétrica e energia

A potência elétrica gerada pela pilha de CaC é calculada por:

$$P_{CaC} = V_{CaC} \cdot I_{CaC} \quad (6.33)$$

onde

P_{ELE} : potência elétrica gerada pela CaC (W).

Integrando-se (6.33) e fazendo a conversão de unidades, obtém-se a energia elétrica gerada pela CaC:

$$E_{CaC} = \frac{\int P_{CaC}(t) dt}{3.600} \quad (6.34)$$

onde

E_{CaC} : energia elétrica gerada pela CaC (Wh).

6.1.11 Eficiência

O cálculo da eficiência máxima de uma célula a combustível baseada em (2.7), alimentada com hidrogênio puro e com água no estado líquido como subproduto pode ser determinada através de (6.35) (LARMINIE; DICKS, 2003).

$$\eta_{CaC} = \mu_{H_2} \cdot \frac{V_{cel_CaC}}{1,481} \quad (6.35)$$

onde

η_{CaC} : eficiência da CaC;

μ_{H_2} : coeficiente de utilização de hidrogênio pela CaC.

Em (6.35), a tensão de 1,481 V representa a máxima tensão que pode ser obtida utilizando o HHV (*Higher Heating Value* – Poder Calorífico Superior) para a entalpia do hidrogênio, e o coeficiente de utilização de H₂ (μ_{H_2}) representa a parcela de combustível que vai para CaC e reage quimicamente (considera-se 0,95 para CaC's sem recirculação de H₂).

O HHV e o LHV (*Lower Heating Value* – Poder Calorífico Inferior) estão relacionados com os valores para a entalpia molar de formação do hidrogênio quando o produto da reação da CaC é água nos estados líquido e gasoso (vapor), respectivamente. A diferença entre o HHV e o LHV é o valor da entalpia molar de vaporização da água, ou seja, o calor latente da água.

6.1.12 Termodinâmica

A temperatura de uma CaC do tipo PEM tem influência direta no seu desempenho. Se a temperatura da CaC for muito alta, pode ocorrer o ressecamento da membrana, provocando um encurtamento de sua vida útil ou danificando-a permanentemente. Por outro lado, se a temperatura for muito baixa, a velocidade da reação química é comprometida e a eficiência da CaC é reduzida. Portanto, o calor da pilha de CaC tem de ser gerenciado adequadamente para garantir que a sua temperatura de operação fique dentro de limites adequados.

A partir da primeira lei da termodinâmica, pode-se descrever o calor responsável pela variação da temperatura da pilha de CaC como (WINTERBONE; TURAN, 2015):

$$\dot{Q}_{CaC} = m_{CaC} \cdot c_{CaC} \frac{dT_{CaC}}{dt} \quad (6.36)$$

onde

\dot{Q}_{CaC} : taxa de calor gerado/absorvido pela pilha de CaC (W);

m_{CaC} : massa total da pilha de CaC (kg);

c_{CaC} : calor específico total da pilha de CaC ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$).

O calor gerado/absorvido pela pilha de CaC pode ser expresso por (NEHRIR; WANG, 2009):

$$\dot{Q}_{CaC} = \dot{Q}_{rea_CaC} - P_{CaC} - \dot{Q}_{perd_CaC} - \dot{Q}_{troc_CaC} \quad (6.37)$$

onde

\dot{Q}_{rea_CaC} : potência total liberada pela reação química da CaC (W);

\dot{Q}_{perd_CaC} : perdas térmicas da CaC para o ambiente (W);

\dot{Q}_{troc_CaC} : taxa de fluxo de calor entre a CaC e seu trocador térmico (W).

A energia térmica útil, que pode ser extraída da CaC pelo trocador de calor, pode ser considerada como:

$$\dot{Q}_{util_CaC} = \dot{Q}_{rea_CaC} - P_{CaC} - \dot{Q}_{perd_CaC} \quad (6.38)$$

onde

\dot{Q}_{util_CaC} : potência térmica útil gerada pela pilha de CaC (W).

A potência total gerada pela reação ilustrada na Figura 2.4 é igual à variação da entalpia molar de formação de (2.7). Assim, a taxa de calor liberado pela reação química (\dot{Q}_{rea_CaC}) é diretamente proporcional à quantidade de hidrogênio consumido, podendo ser expressa por (WINTERBONE; TURAN, 2015):

$$\dot{Q}_{rea_CaC} = -\Delta\bar{h}_f \cdot \dot{N}_{H2_CaC} \quad (6.39)$$

onde

\dot{N}_{H2_CaC} : taxa de consumo de hidrogênio pela CaC ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$).

O processo completo para o cálculo de $\Delta\bar{h}_f$ é descrito no Apêndice A.

O consumo de hidrogênio em (6.39) é dependente da corrente da pilha e do seu número de células, sendo determinado por (LARMINIE; DICKS, 2003):

$$\dot{N}_{H2_CaC} = \frac{I_{CaC} \cdot n_{CaC}}{2 \cdot F} \quad (6.40)$$

As perdas térmicas da pilha de CaC (\dot{Q}_{perd_CaC}) para o ambiente em (6.37), por simplificação, são estimadas por (VALVERDE-ISORNA et al., 2016; WINTERBONE; TURAN, 2015):

$$\dot{Q}_{perd_CaC} = h_{CaC} \cdot A_{CaC} \cdot (T_{CaC} - T_{amb}) \quad (6.41)$$

onde

h_{CaC} : coeficiente de transferência térmica global da CaC ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$);

A_{CaC} : área da superfície exposta da CaC (m^2).

Considerando que o trocador de calor da CaC é constituído por um sistema de ventilação forçada, o fluxo de calor (\dot{Q}_{troc_CaC}) em (6.37) pode ser estimado por:

$$\dot{Q}_{troc_CaC} = q_{ar_CaC} \cdot c_{p,ar} \cdot \rho_{ar_CaC} \cdot (T_{CaC} - T_{amb}) \quad (6.42)$$

onde

q_{ar_CaC} : taxa volumétrica de ar do trocador de calor da CaC ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$);

ρ_{ar_CaC} : densidade do ar na entrada do trocador de calor da CaC ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

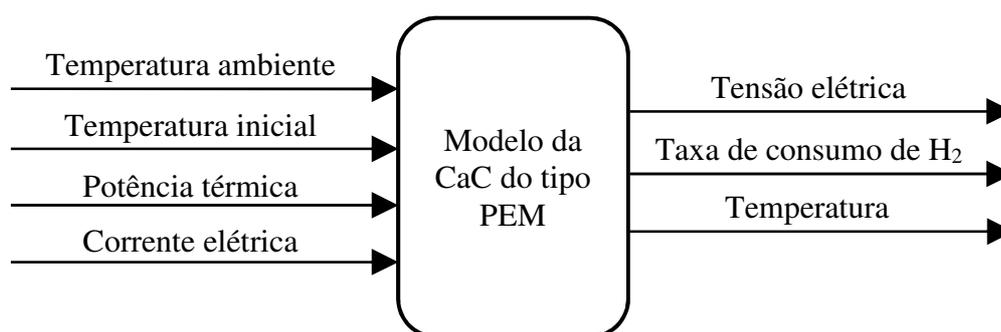
A densidade do ar (ρ_{ar_CaC}) obtida por (4.32).

As energias totais são obtidas a partir da integração das respectivas potências térmicas, conforme (4.33).

6.2 REPRESENTAÇÃO DO MODELO

A Figura 6.2 mostra uma representação em blocos simplificada do modelo matemático da pilha de CaC do tipo PEM baseado no equacionamento desenvolvido na seção 6.1. Nesta figura, é possível verificar as principais as grandezas físicas de entrada e de saída do modelo.

Figura 6.2 – Representação em blocos simplificada do modelo da pilha de CaC



Fonte: Autor.

O modelo completo da pilha de CaC, desenvolvido no Simulink/Matlab, encontra-se no Apêndice E.

6.3 EXPERIMENTOS PARA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DO MODELO

Nesta seção são realizadas simulações para verificar o comportamento do modelo desenvolvido para a pilha de CaC. A Tabela 6.1 lista os parâmetros que foram considerados para alimentação dos dados do modelo. Os parâmetros utilizados são provenientes das especificações técnicas da CaC ou obtidos através de experimentos, aferição, estimação ou, ainda, baseados em literatura específica.

6.3.1 Curva de polarização

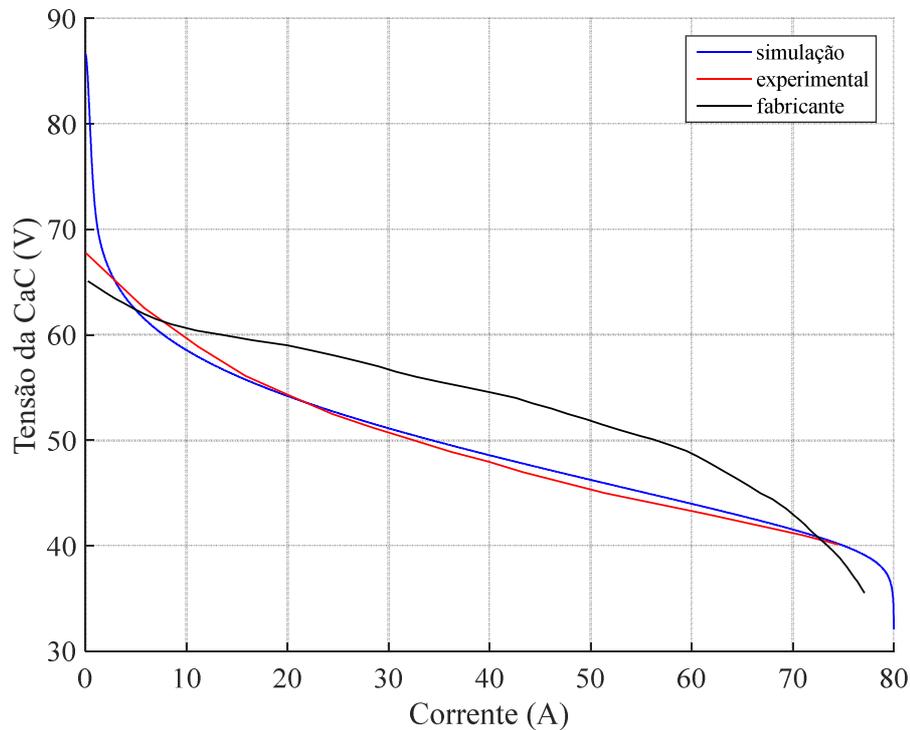
Inicialmente foram realizados experimentos com a pilha de CaC para levantamento de sua curva de operação. Com esses dados, a curva de resposta resultante foi confrontada com os dados informados pelo fabricante (Figura 3.16) e com os resultados obtidos com o modelo desenvolvido. As Figuras 6.3 e 6.4 apresentam todos esses dados de tensão e corrente da pilha de CaC operando a 50 °C.

Tabela 6.1 – Parâmetros considerados para simulação do modelo da pilha de CaC do tipo PEM

Parâmetro	Módulo	Unidade	Descrição	Fonte
λ	2	–	razão estequiométrica do oxigênio	consideração
μ_{H_2}	0,95	–	coeficiente de utilização de hidrogênio	(LARMINIE; DICKS, 2003)
ψ	14	A·cm ⁻²	parâmetro relacionado à preparação da membrana	(MANN et al., 2000)
ξ_1	-0,944	V	coeficiente paramétrico das perdas por ativação	(MANN et al., 2000)
ξ_{21}	0,00286	V·K ⁻¹	coeficiente paramétrico das perdas por ativação	(MANN et al., 2000)
ξ_{22}	0,0002	V·cm ⁻²	coeficiente paramétrico das perdas por ativação	(MANN et al., 2000)
ξ_{23}	4,3·10 ⁻⁵	V·cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	coeficiente paramétrico das perdas por ativação	(MANN et al., 2000)
ξ_3	7,22·10 ⁻⁵	V·cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	coeficiente paramétrico das perdas por ativação	(MANN et al., 2000)
ξ_4	-1,93·10 ⁻⁴	V·K ⁻¹ ·A ⁻¹	coeficiente paramétrico das perdas por ativação	(MANN et al., 2000)
A_{CaC}	0,5737	m ²	área da superfície exposta da pilha	aferição
A_{memb}	212,52	cm ²	área da membrana	(HORIZON FUEL CELLS TECHNOLOGIES, 2015)
F	96.485,3399	C·mol ⁻¹	constante de Faraday	(LARMINIE; DICKS, 2003)
C_{CDL}	5,5	F	capacitância equivalente da CaC devido à CDL	consideração

Parâmetro	Módulo	Unidade	Descrição	Fonte
$c_{p,ar}$	1.006	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	calor específico do ar à pressão constante	(GREEN; PERRY, 2007)
$I_{CaC_{lim}}$	80	A	corrente limite da CaC	(HORIZON FUEL CELLS TECHNOLOGIES, 2015)
l_{memb}	0,004	cm	espessura da membrana	(HORIZON FUEL CELLS TECHNOLOGIES, 2015)
M_{ar}	0,0289644	$kg \cdot mol^{-1}$	massa molar do ar	(GREEN; PERRY, 2007)
M_{H_2}	0,002016	$kg \cdot mol^{-1}$	massa molar do hidrogênio	(GREEN; PERRY, 2007)
m_{CaC}	14	kg	massa total da pilha	(HORIZON FUEL CELLS TECHNOLOGIES, 2015)
n_{CaC}	72	–	número de células da pilha	(HORIZON FUEL CELLS TECHNOLOGIES, 2015)
P_{ar}	1,1	atm	pressão absoluta do ar de entrada	consideração
P_{comb}	1,5	atm	pressão absoluta do combustível de entrada	(HORIZON FUEL CELLS TECHNOLOGIES, 2015)
$q_{ar_CaC_{máx}}$	0,147	$m^3 \cdot s^{-1}$	máxima vazão de ar do trocador de calor da CaC	aferição
R	8,3145	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	constante universal dos gases	(GREEN; PERRY, 2007)
R_{cont}	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Ω	resistência dos contatos elétricos da CaC	(HORIZON FUEL CELLS TECHNOLOGIES, 2015)
T_{ref}	298,15	K	temperatura de referência padrão	(KUNUSCH; PULESTON; MAYOSKY, 2012)
x_{H_2}	0,99995	–	proporção de hidrogênio no combustível de entrada	consideração
x_{O_2}	0,2095	–	proporção de oxigênio no ar de entrada	(LARMINIE; DICKS, 2003)

Figura 6.3 – Tensão da pilha de CaC a 50 °C



Fonte: Autor.

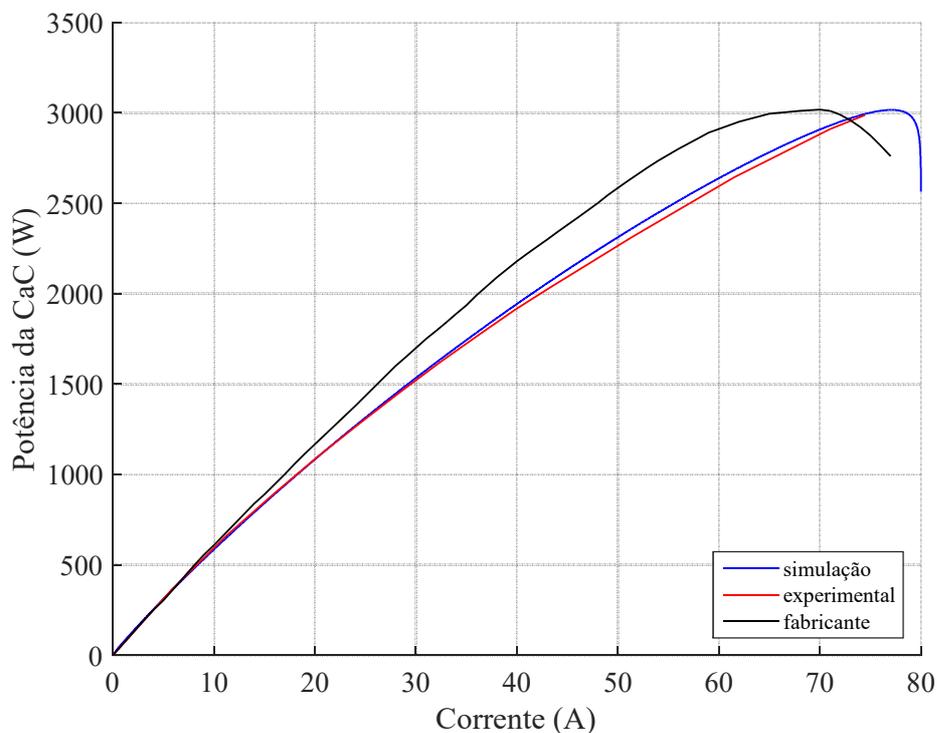
Apesar das divergências da curva fornecida pelo fabricante da CaC, os resultados das simulações se mostraram bastante próximos dos valores experimentais. As simulações contemplam a operação da CaC até a corrente limite de 80 A, porém, em uma situação real isto não é comum de ocorrer. Normalmente, a operação de uma CaC se limita ao seu ponto de máxima potência (nesta situação, seria uma corrente em torno de 76 A, a qual resultaria uma potência máxima de 3 kW, com tensão de 39,5 V e eficiência de 35%, aproximadamente), visto que além deste ponto há quedas na potência e na eficiência, conforme verifica-se pela simulação.

6.3.2 Parâmetros do modelo térmico

A partir dos parâmetros apresentados na Tabela 6.1, realizou-se uma aproximação para os valores de c_{CaC} e h_{CaC} , através de uma série de experimentos com a pilha de CaC. Estes parâmetros foram determinados utilizando a ferramenta de otimização "*Response Optimization Tool*" do ambiente Simulink/Matlab (MATHWORKS, 2018c). Essa ferramenta minimiza o erro entre o sinal de saída do modelo desenvolvido e o sinal de referência (temperatura levantada

experimentalmente) a partir da sintonia dos parâmetros selecionados (VALVERDE-ISORNA et al., 2016). Os valores encontrados para estes parâmetros são apresentados na Tabela 6.2.

Figura 6.4 – Potência da pilha de CaC a 50 °C



Fonte: Autor.

As Figuras 6.5 a 6.7 apresentam alguns dos experimentos realizados para a aproximação de c_{CaC} e h_{CaC} . Essas figuras apresentam, além dos dados experimentais, os resultados das simulações utilizando os valores da Tabela 6.2.

No início dos experimentos das Figuras 6.5 a 6.7, o sistema de resfriamento da CaC estava operando à plena potência, então, desligou-se o mesmo e aplicou-se uma carga (1 kW, 2 kW ou 3 kW). Essa carga permaneceu aplicada até que uma região qualquer da pilha atingisse uma temperatura próxima aos 55 °C (ao atingir 65 °C ela se danifica permanentemente). Nesse momento, a carga foi desativada e o sistema de resfriamento foi acionado à máxima potência até que a temperatura retornasse aos níveis iniciais. Portanto, a aproximação de c_{CaC} e h_{CaC} foi feita a partir dos dados coletados e da estimativa de calor retirado da pilha, de acordo com (6.42).

Os dados experimentais apresentam oscilação nos níveis de tensão e na taxa de consumo de hidrogênio, o que é ocasionado pelos curtos-circuitos e purgas que são efetuados na pilha, conforme descrito na seção 3.5, mas que não são implantados no modelo desta tese. Os

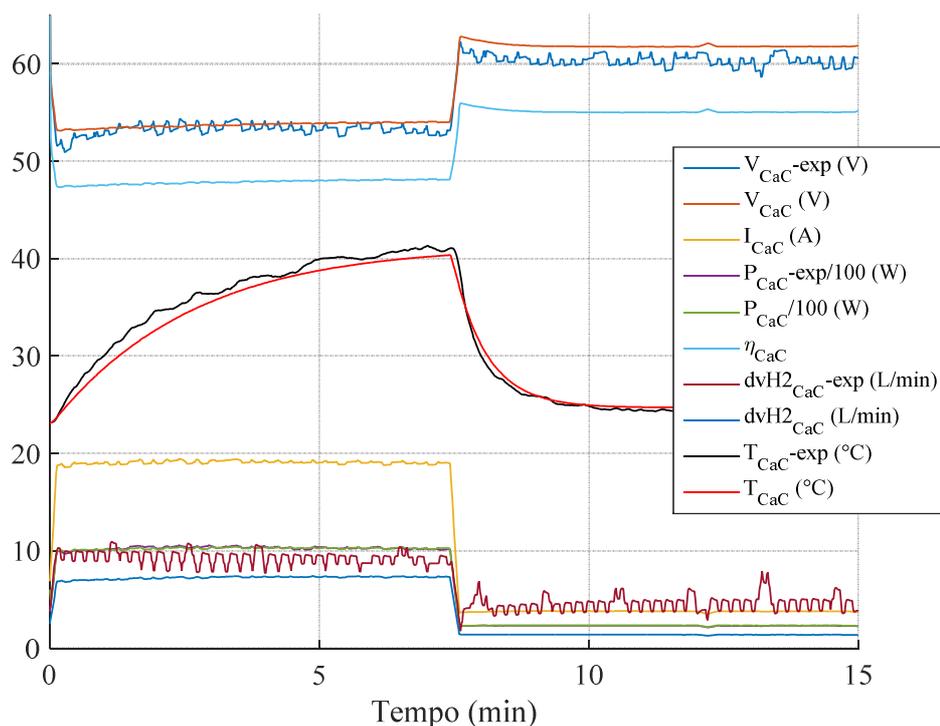
resultados obtidos a partir das simulações se mostraram bem próximos aos dados levantados experimentalmente. Assim, o modelo foi considerado apropriado para a pesquisa desta tese.

Tabela 6.2 – Parâmetros estimados para o modelo térmico da CaC

Parâmetro	Módulo	Unidade
c_{CaC}	650	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
h_{CaC}	90	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

Fonte: Autor.

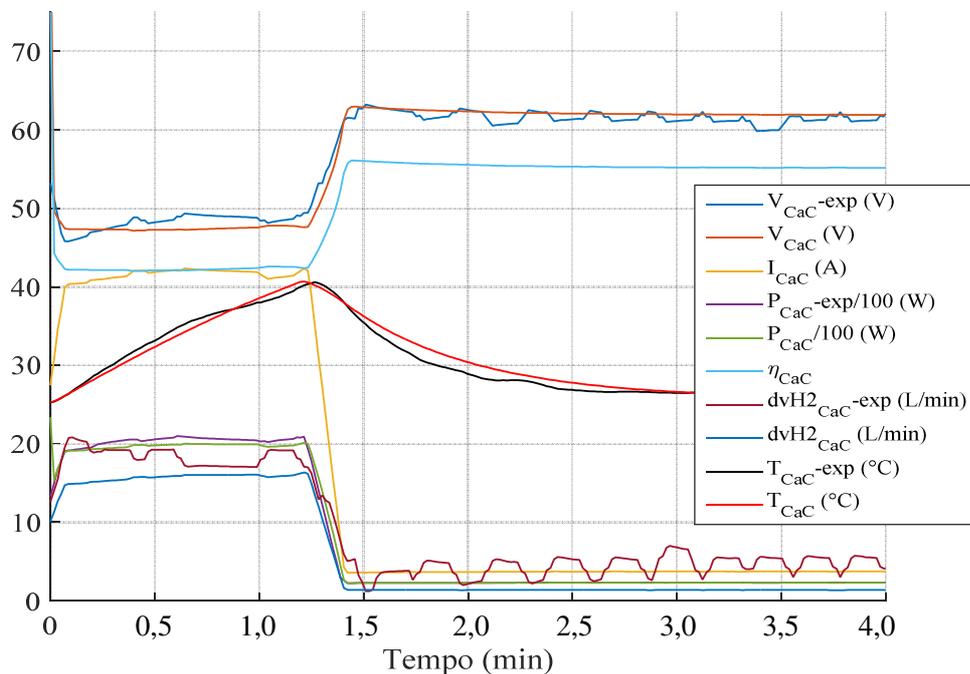
Figura 6.5 – Resposta da CaC para uma entrada em degrau com carga de 1 kW



Fonte: Autor.

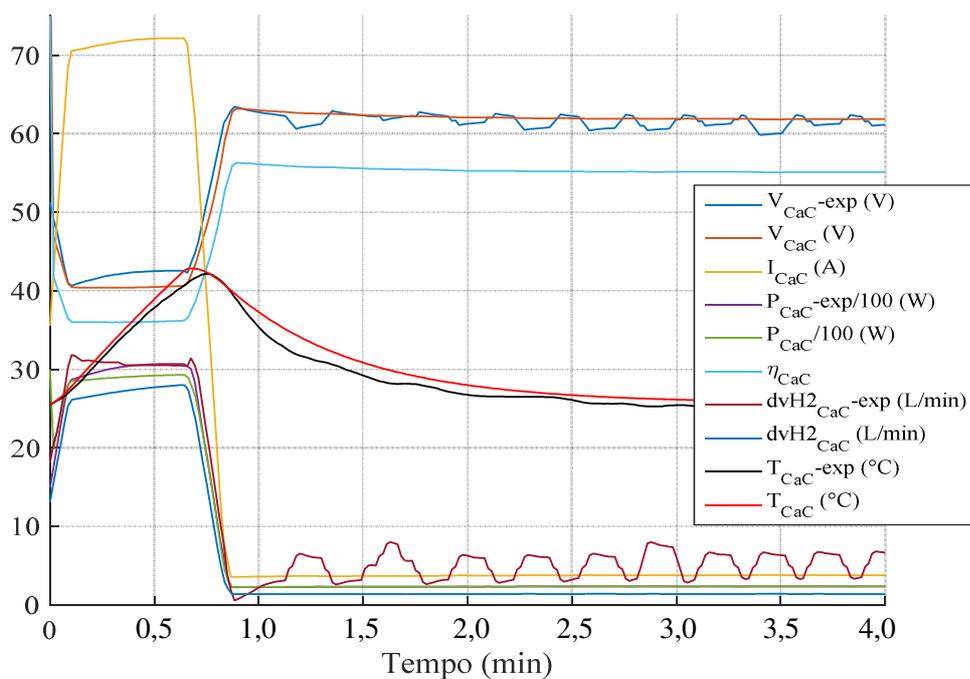
Como a temperatura máxima de operação da CaC é crítica e sua distribuição é variável e não uniforme, nos experimentos das Figuras 6.5, 6.6 e 6.7, utilizou-se uma câmera térmica para efetuar o monitoramento da temperatura ao longo do corpo da pilha. As Figuras 6.8 e 6.9 apresentam, respectivamente, a distribuição de temperatura na CaC antes e após a aplicação de carga nos experimentos.

Figura 6.6 – Resposta da CaC para uma entrada em degrau com carga de 2 kW



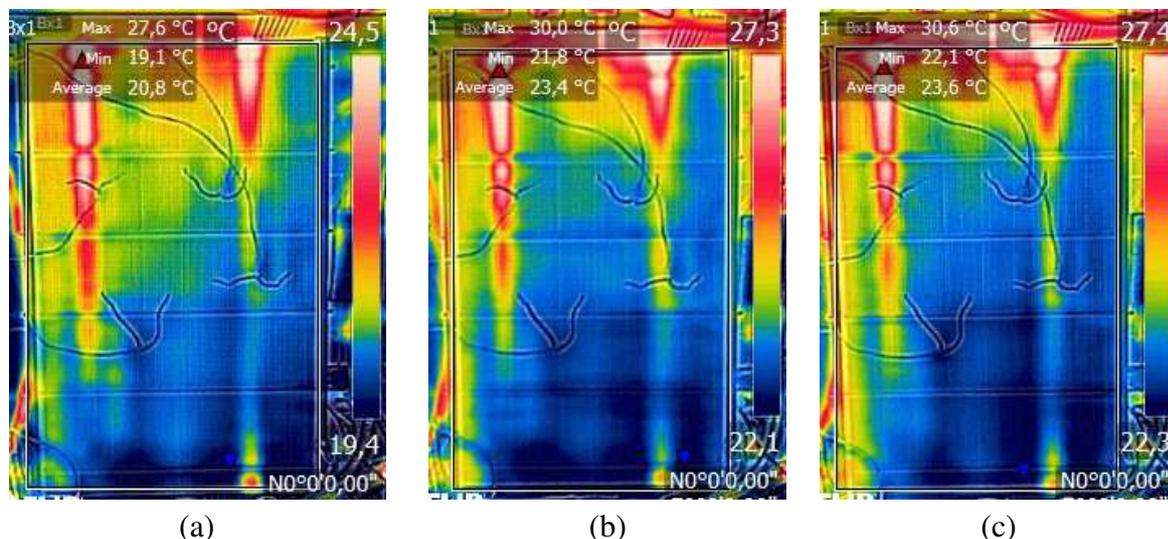
Fonte: Autor.

Figura 6.7 – Resposta da CaC para uma entrada em degrau com carga de 3 kW



Fonte: Autor.

Figura 6.8 – Distribuição de temperatura na pilha de CaC antes da aplicação da carga: (a) experimento com carga de 1 kW; (b) experimento com carga de 2 kW; (c) experimento com carga de 3 kW



Fonte: Autor.

Apesar de a temperatura máxima ser monitorada por uma câmera térmica, os valores considerados para o ajuste dos parâmetros térmicos foram aqueles provenientes dos sensores e apresentados nas Figuras 6.5, 6.6 e 6.7. Conforme mencionado na seção 3.5, o sinal de temperatura adquirido é, na verdade, o valor médio dos oito pontos da pilha nos quais estão instalados os termopares. O Apêndice B apresenta uma nova proposta desenvolvida para medição da temperatura ao longo de toda a CaC utilizando um monitoramento por infravermelho.

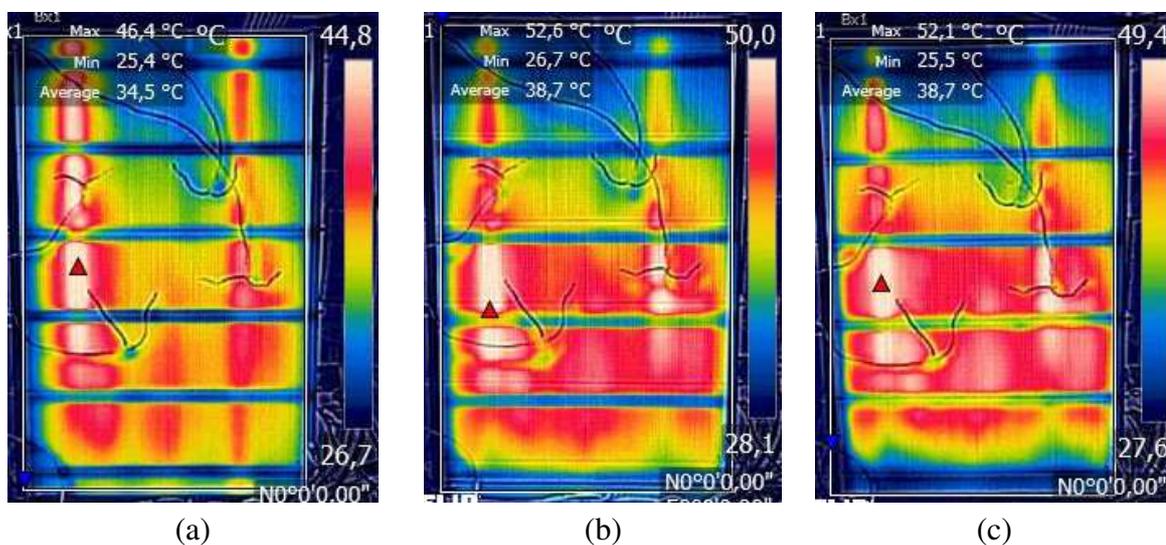
6.4 SIMULAÇÕES E VALIDAÇÃO DO MODELO

Nesta seção são mostrados os resultados das simulações para verificar o comportamento do modelo da célula a combustível do tipo PEM.

6.4.1 Influência da temperatura de operação

Nesta seção são apresentadas simulações do comportamento de algumas grandezas físicas da pilha de CaC em função da temperatura.

Figura 6.9 – Distribuição de temperatura na pilha de CaC após a aplicação da carga: (a) experimento com carga de 1 kW; (b) experimento com carga de 2 kW; (c) experimento com carga de 3 kW



Fonte: Autor.

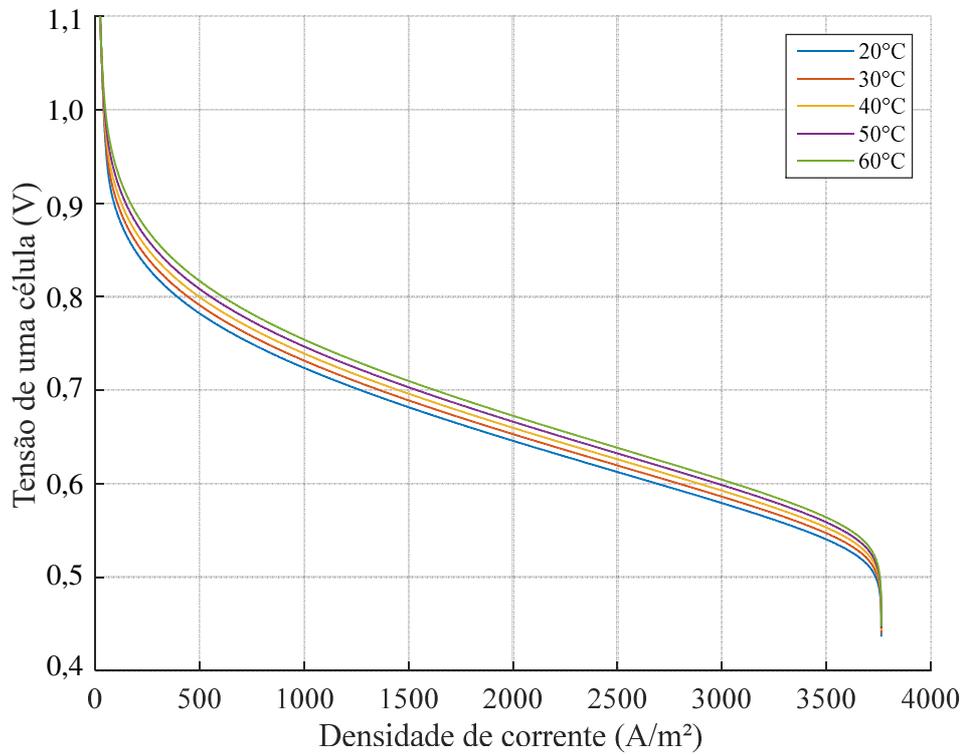
A Figura 6.10 apresenta as curvas de polarização da CaC para diferentes temperaturas. A tensão está expressa em relação a uma única célula e o eixo das abcissas comporta a densidade de corrente.

A Figura 6.11 mostra os níveis da taxa de consumo de hidrogênio em função da densidade de corrente para diferentes temperaturas. Nesta figura, observa-se que a taxa de consumo de H_2 aumenta com maiores níveis de densidade de corrente e, também, com a elevação da temperatura.

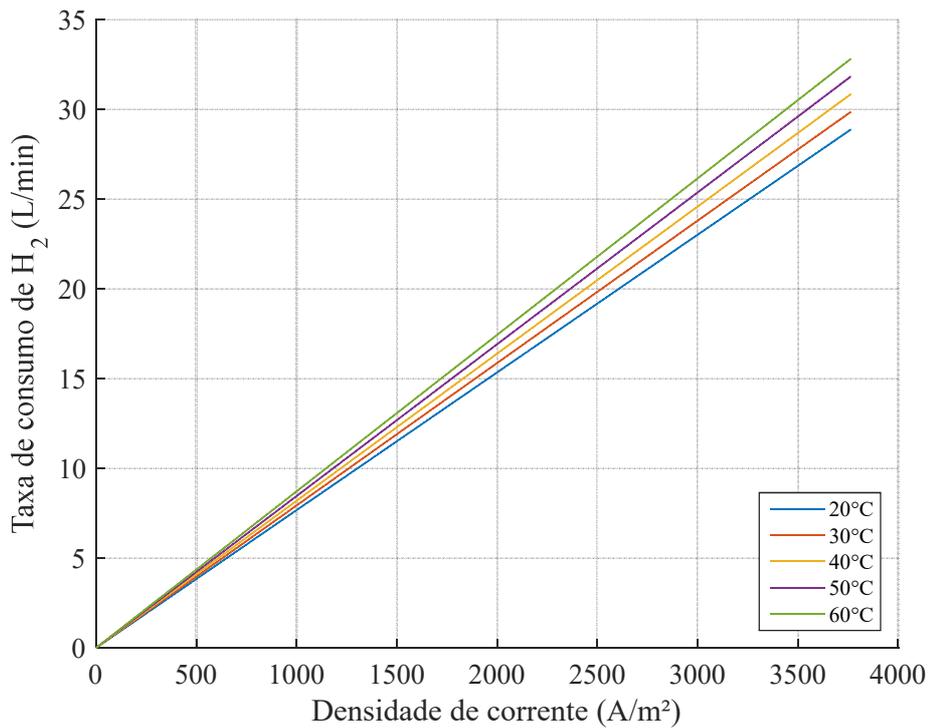
A Figura 6.12 apresenta os níveis de eficiência da CaC em função da densidade de corrente para diferentes temperaturas. Através deste gráfico, verifica-se que quanto maior for a carga imposta à pilha, menor será a sua eficiência, ou seja, altos níveis de eficiência somente são atingidos com pequenas densidades de corrente. No entanto, para um mesmo ponto de operação, quanto maior a temperatura, maior será a eficiência da pilha. Portanto, para um melhor aproveitamento do H_2 é desejável que a CaC opere com maiores temperaturas e que, quando possível, ela seja superdimensionada em relação à sua carga.

Na Figura 6.13 tem-se a potência gerada pela CaC em função da densidade de corrente para diferentes temperaturas. Por esta figura, nota-se que o nível de potência aumenta com a densidade de corrente, mas que há um ponto de máxima potência. A operação além do ponto de máxima potência, com maiores densidades de corrente, não é utilizada na prática.

Figura 6.10 – Tensão de uma única CaC em função da temperatura

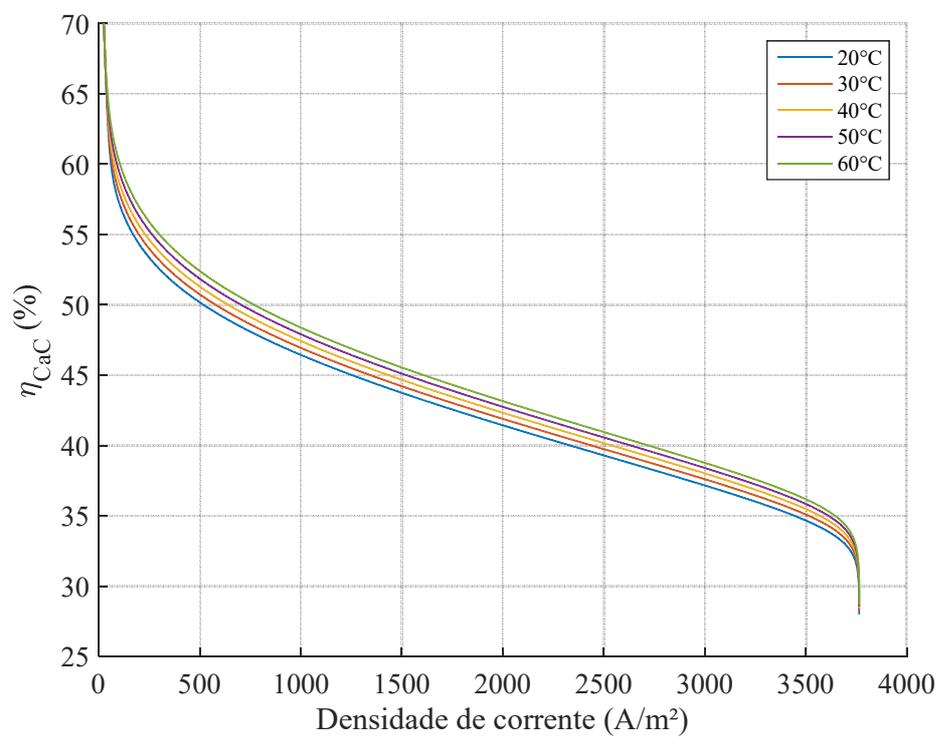


Fonte: Autor.

Figura 6.11 – Taxa de consumo de H₂ da pilha de CaC em função da temperatura

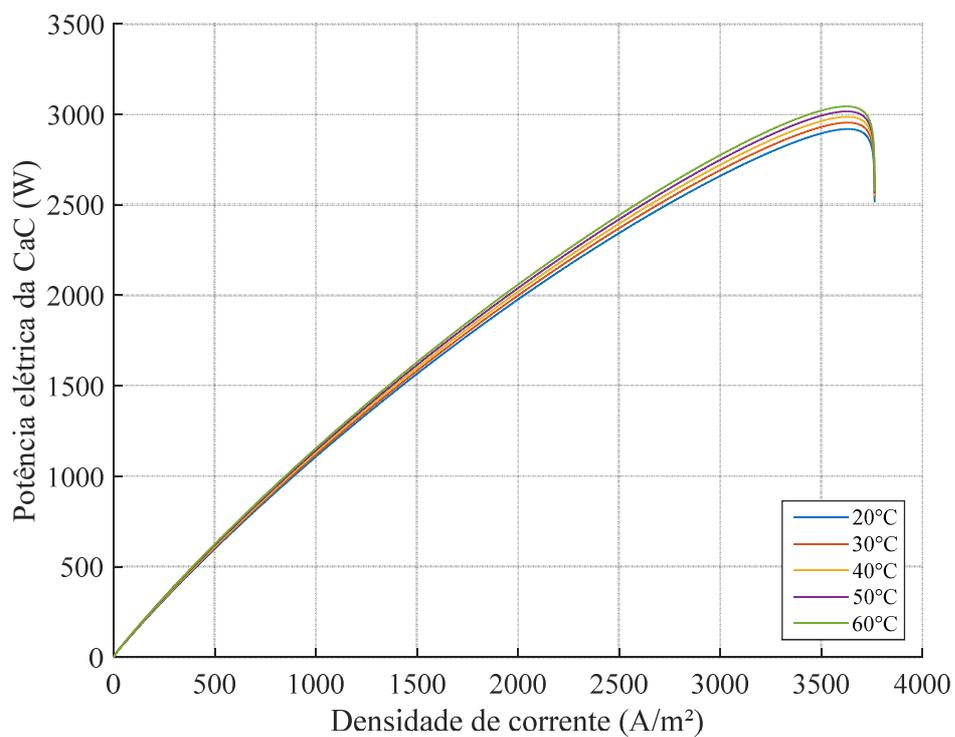
Fonte: Autor.

Figura 6.12 – Eficiência da pilha de CaC em função da temperatura



Fonte: Autor.

Figura 6.13 – Potência elétrica da pilha de CaC em função da temperatura



Fonte: Autor.

6.4.2 Operação da pilha de CaC à máxima potência e sem resfriamento

As Figuras 6.14 a 6.16 apresentam os resultados das simulações da CaC operando à máxima potência (70 A) e sem a ação do trocador de calor, considerando as temperaturas iniciais da pilha e do ambiente iguais a 25 °C. Nessas figuras, os sinais na forma “ $\dot{Q}_{a,b}$ ” são representados como “ $dQ_{a,b}$ ”.

Uma vez que não estão sendo consideradas as trocas térmicas para resfriamento da pilha, a temperatura máxima de operação rapidamente é atingida, o que ocorre próximo aos 106 segundos da simulação. Neste caso, a CaC seria danificada permanentemente. Essa rápida elevação da temperatura demonstra claramente a necessidade da extração do calor da pilha para preservar sua integridade física.

Na Figura 6.15, confirma-se que somente as perdas térmicas para o ambiente estão removendo calor da CaC. Assim, grande parte da energia térmica está sendo convertida em calor que é dissipado na pilha, ocasionando a rápida elevação de sua temperatura.

A Figura 6.16 expressa os sinais normalizados da Figura 6.15 em relação à potência total gerada na reação da CaC (\dot{Q}_{rea_CaC}) de forma a ilustrar o balanço de energia da pilha.

Figura 6.14 – Operação da pilha de CaC sem resfriamento

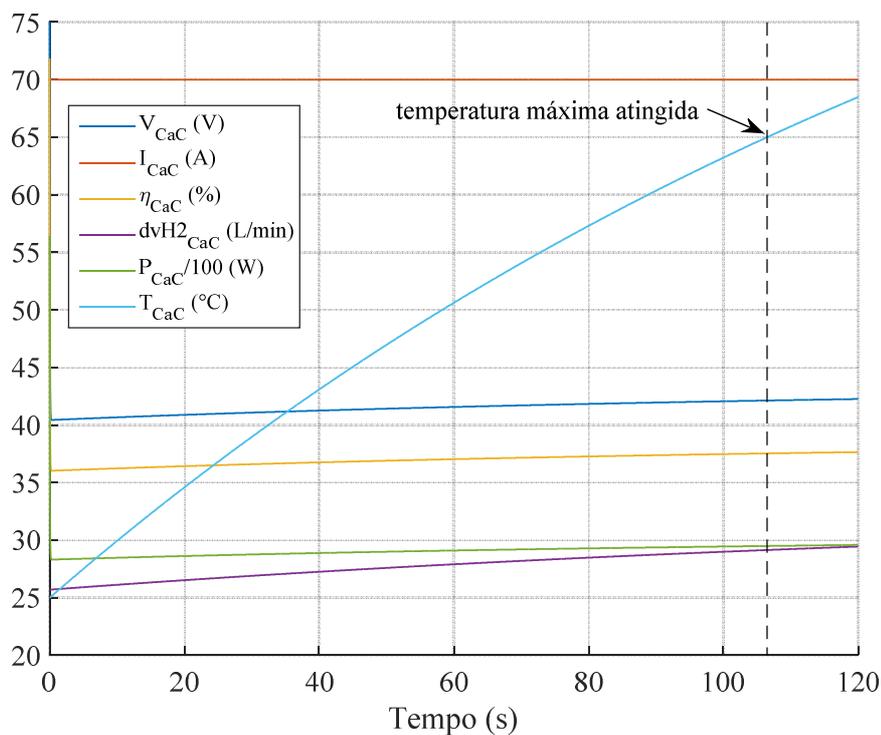
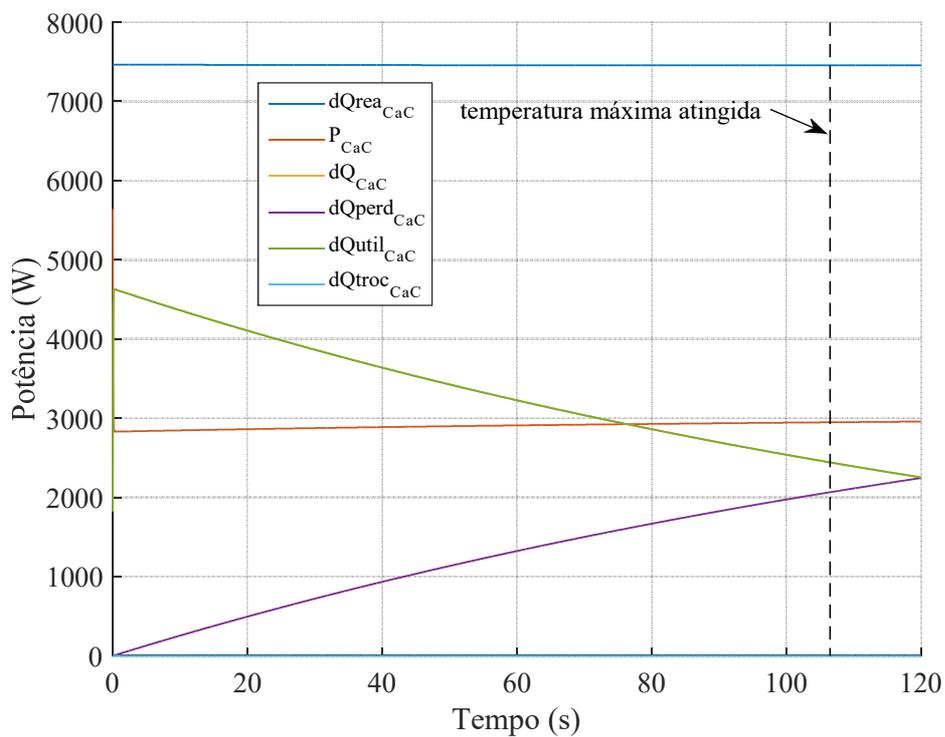
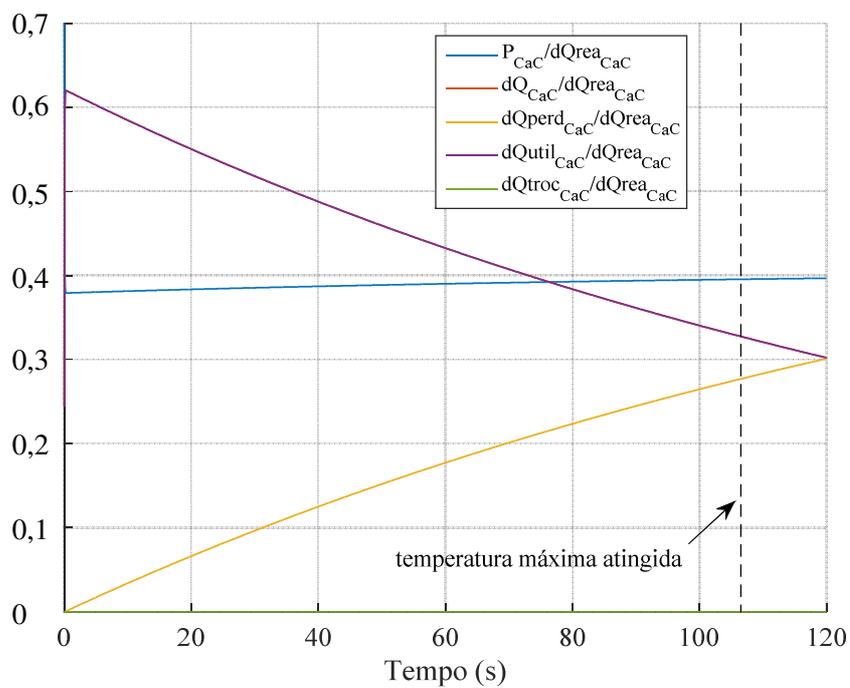


Figura 6.15 – Potências envolvidas na operação da pilha de CaC sem resfriamento



Fonte: Autor.

Figura 6.16 – Balanço de energia da pilha de CaC



Fonte: Autor.

Pela Figura 6.16, verifica-se que em torno de 40% da energia da reação química é convertida em energia elétrica pela CaC, considerando que a pilha esteja operando à plena potência (menor eficiência). Nesse caso, no mínimo 32% da energia da reação química é dissipada na em energia térmica e convertida em calor que pode ser reaproveitado.

6.4.3 Operação da pilha de CaC com o máximo reaproveitamento de calor

Para evitar que a pilha de CaC atinja a sua temperatura máxima de operação é imprescindível a extração do calor excedente gerado pela reação química. A CaC utilizada nesta tese possui catodo aberto (seção 3.5), então, sua refrigeração é feita através de ventilação forçada. Por outro lado, se fosse utilizado um trocador de calor com líquido refrigerante para efetuar o resfriamento e o controle de temperatura da pilha, o excesso de calor removido poderia ser conduzido para um barramento ou outro equipamento, onde poderia ser reaproveitado.

Uma vez que essa energia térmica é removida da CaC e reaproveitada, ela pode ser incluída à energia total disponível na saída da pilha, o que aumenta a sua eficiência. Algumas simulações foram realizadas para avaliar o reaproveitamento dessa energia. Para tanto, considerou-se a operação contínua da CaC à máxima potência (70 A) e a temperatura inicial da pilha e do ambiente iguais a 25 °C. Além disso, foi considerado um sistema de trocas térmicas ideal, sem perdas e sem atrasos, para avaliação e quantificação da energia total produzida pela CaC.

A temperatura máxima de operação da pilha é 65 °C. Para garantir uma pequena margem de segurança, considerou-se que o sistema de trocas térmicas remove todo o excesso de calor da pilha sempre que a sua temperatura seja superior a 60 °C, se ela for inferior não há trocas de calor.

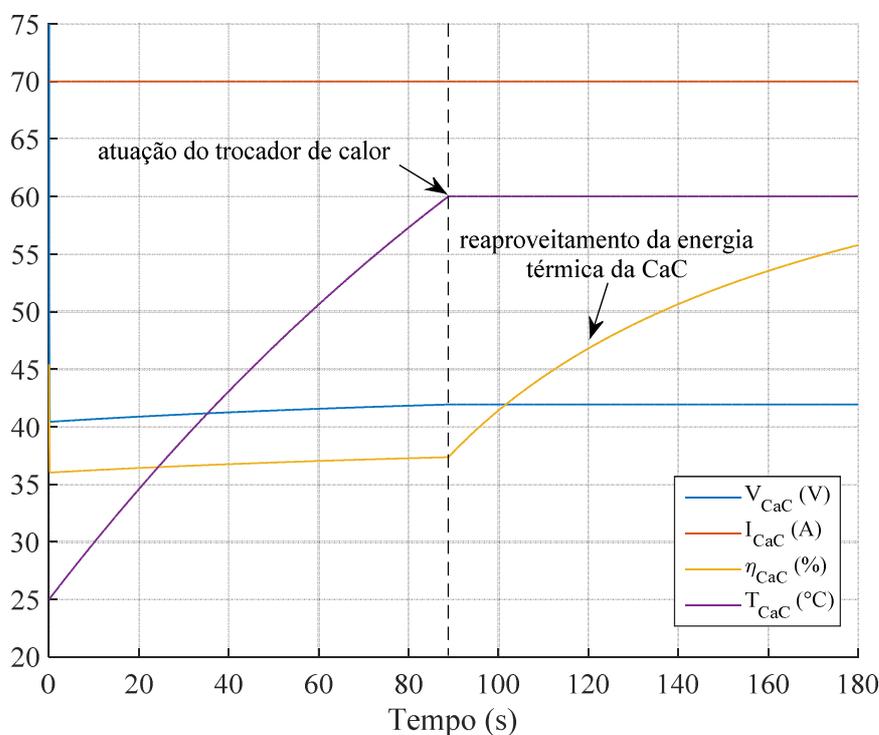
As Figuras 6.17 a 6.19 apresentam os resultados da simulação nas condições descritas. Através destes resultados, verifica-se que a temperatura de 60 °C é atingida aos 89 s da simulação, quando o trocador de calor entra em funcionamento. Após isto, a temperatura não sofre mais elevação, visto que todo o calor excedente gerado na pilha é removido. Antes do trocador de calor entrar em operação, a energia total aproveitável na saída da CaC é equivalente à quantidade de energia elétrica fornecida à carga. No entanto, quando o trocador de calor entra em ação, toda a energia removida por ele é considerada reaproveitada e, então, incluída à energia total disponível na saída da CaC ($E_{tot,s,CaC} = E_{CaC} + Q_{troc,CaC}$), o que leva a um

aumento da eficiência da CaC. Na Figura 6.18, é possível verificar a diferença da potência total disponível na saída da pilha ($P_{tot,s_CaC} = P_{CaC} + \dot{Q}_{troc_CaC}$) com o reaproveitamento de calor.

Ao término da simulação da operação da CaC (180 s), a energia total aproveitável na saída da pilha (E_{tot,s_CaC}) foi de 214 Wh, sendo 145 Wh disponibilizados diretamente na forma de energia elétrica (E_{CaC}) e 69 Wh correspondente ao reaproveitamento de calor (Q_{troc_CaC}). A energia utilizada para elevar a temperatura da pilha até 60 °C foi de 88 Wh. A eficiência da CaC atingiu 56%, sendo que ela tende a 76% em regime permanente. Comparando-se esses resultados com aqueles apresentados na Figura 6.14, verifica-se um aumento líquido de 18,5% na eficiência da CaC para essas condições de operação, considerando um trocador térmico ideal com eficiência (η_{troc_CaC}) de 100%.

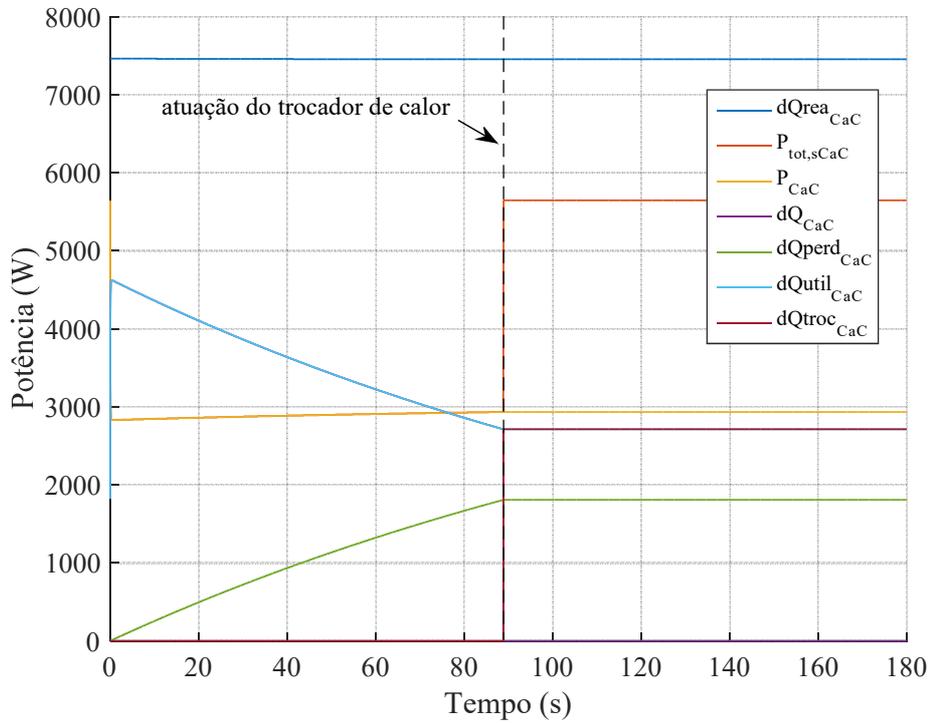
De forma a se obter resultados mais próximos a uma situação prática, simulou-se a operação da pilha de CaC com reaproveitamento de sua energia térmica utilizando diferentes níveis de eficiência para o trocador de calor (50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100%). A Figura 6.20 apresenta estes resultados.

Figura 6.17 – Operação da pilha de CaC com o máximo reaproveitamento de calor



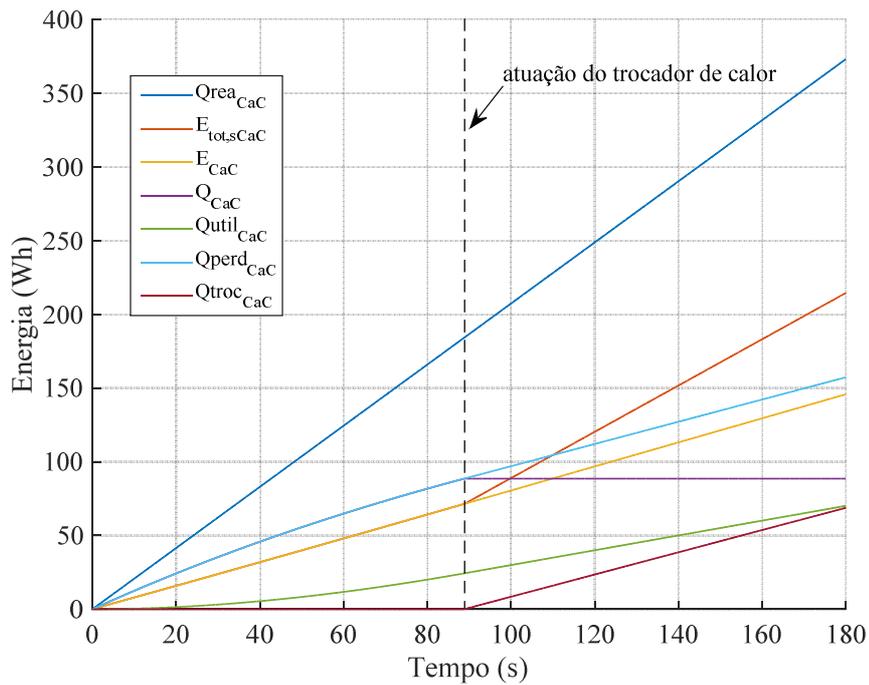
Fonte: Autor.

Figura 6.18 – Potências envolvidas na operação da pilha de CaC com o máximo reaproveitamento de calor



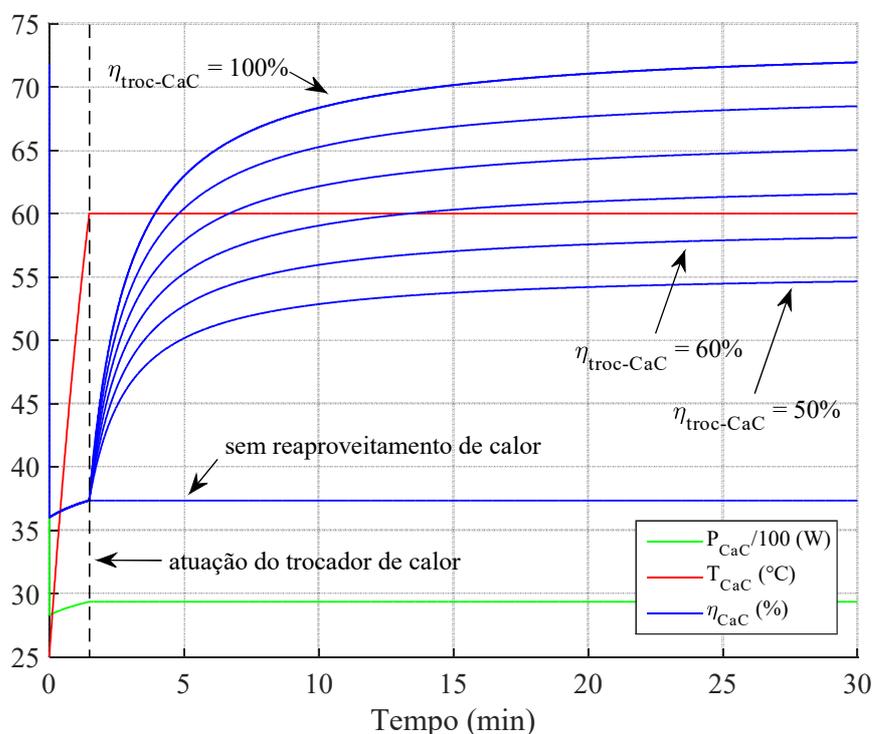
Fonte: Autor.

Figura 6.19 – Energias envolvidas na operação da pilha de CaC com o máximo reaproveitamento de calor



Fonte: Autor.

Figura 6.20 – Operação da pilha de CaC com diferentes níveis de eficiência do reaproveitamento do calor



Fonte: Autor.

Pela Figura 6.20, verifica-se que o reaproveitamento da energia térmica excedente gerada na CaC, mesmo com pequenos níveis de eficiência do seu trocador de calor, promove um aumento substancial de sua eficiência final. No caso de somente metade do calor excedente ser efetivamente reaproveitado, níveis de 54,5% de eficiência da CaC são alcançados após 30 min de operação, ou seja, um ganho líquido de 17% em relação à operação sem reaproveitamento da energia térmica.

6.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo apresenta o desenvolvimento matemático das equações que regem a pilha de CaC do tipo PEM utilizada nesta tese. A partir do equacionamento é implantado o modelo da pilha de CaC no ambiente Simulink/Matlab para simulação de seu comportamento. Alguns experimentos foram conduzidos para determinação dos parâmetros e validação do modelo computacional desenvolvido. Ao final do capítulo algumas simulações são apresentadas para se verificar a operação isolada da CaC para diferentes temperaturas e, também, considerando o reaproveitamento do calor excedente gerado na reação eletroquímica.

7 INTEGRAÇÃO E SIMULAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS DO AEH2

Neste capítulo é feita a interligação entre os modelos desenvolvidos nos Capítulos 4, 5 e 6. Os valores dos parâmetros utilizados nos modelos são os mesmos dos equipamentos da planta experimental, descritos no Capítulo 3. A partir da simulação da operação dos equipamentos da planta considerando o reaproveitamento de calor pode-se avaliar o seu impacto na eficiência total da planta AEH2.

A Figura 7.1 apresenta uma proposta para a integração térmica entre os componentes da planta AEH2 experimental de forma a possibilitar efetuar as diferentes trocas de calor entre cada equipamento.

Pelas especificações das Tabelas 3.1 e 3.3, verifica-se que a taxa máxima de consumo de hidrogênio pela CaC ($42 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$) é 6,3 vezes maior do que a taxa máxima de geração de H_2 pelo ELE ($6,67 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$), ou seja, o ELE não consegue produzir H_2 suficientemente rápido para atender a demanda máxima da CaC. Diante disso, o ciclo completo de operação da planta experimental tem de ser feito em dois momentos distintos: o ciclo de carga e o ciclo de descarga. O ciclo de carga compreende a utilização de energia elétrica para alimentar o ELE, o qual gera H_2 que é, então, armazenado no cilindro de hidretos metálicos. O ciclo de descarga utiliza o hidrogênio, previamente armazenado no cilindro de HM's, para alimentar a CaC que, por fim, gera energia elétrica.

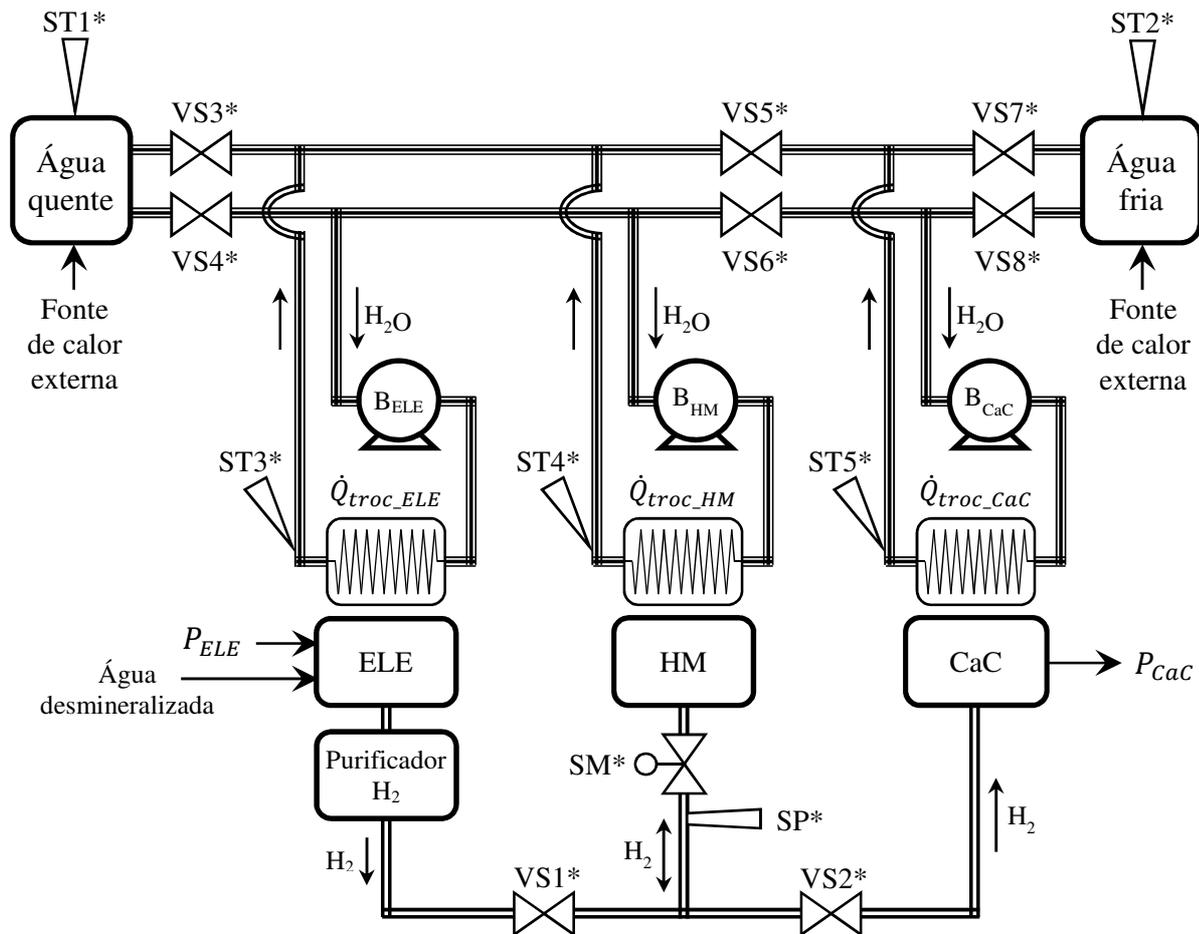
7.1 CICLO DE CARGA DO CILINDRO DE HM

O ciclo de carga foi simulado através da interligação dos modelos do ELE e do HM, conforme Figura 7.2. Nesta figura, o sinal da taxa de produção de H_2 do modelo do ELE é repassado ao modelo do HM que o utiliza para o processo de adsorção. O ELE foi considerado operando à plena potência, sendo que a sua corrente máxima definida em função de sua temperatura (Figura 4.2), conforme descrito na seção 4.3.1. Além disso, a bomba de água do trocador de calor do HM também foi considerada operando continuamente à máxima potência, nesse caso, 120 W. Ainda na Figura 7.2, verifica-se alguns parâmetros e condições iniciais considerados para a simulação.

As Figuras 7.3 a 7.8 apresentam os resultados da simulação do ciclo de carga. Na Figura 7.3 observa-se que a pressão de equilíbrio atinge 15 bar após 16 horas de operação ininterrupta do ELE à máxima potência, o que resulta na produção de 7190 L de H_2 . A Figura 7.4 ilustra a

taxa de ocupação de H_2 na liga metálica, a qual atinge níveis superiores a 91% ao término da simulação.

Figura 7.1 – Esquema proposto para realizar as trocas térmicas entre os equipamentos da planta AEH2



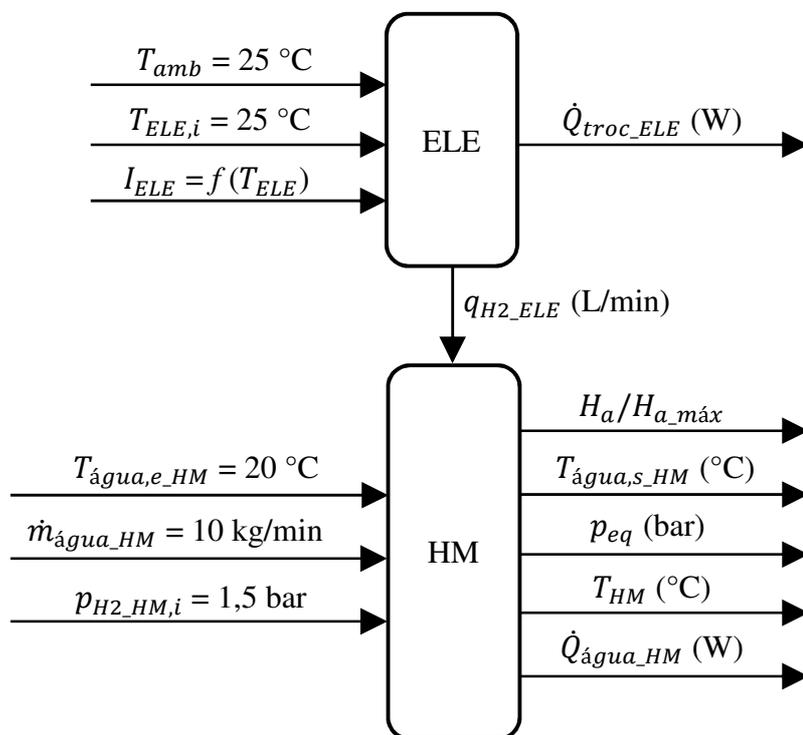
Legenda:

	Sensor de pressão		Sensor de temperatura
	Sensor mássico		Válvula solenoide
	Regulador de pressão manual		
*	Conexão elétrica com a central de controle		

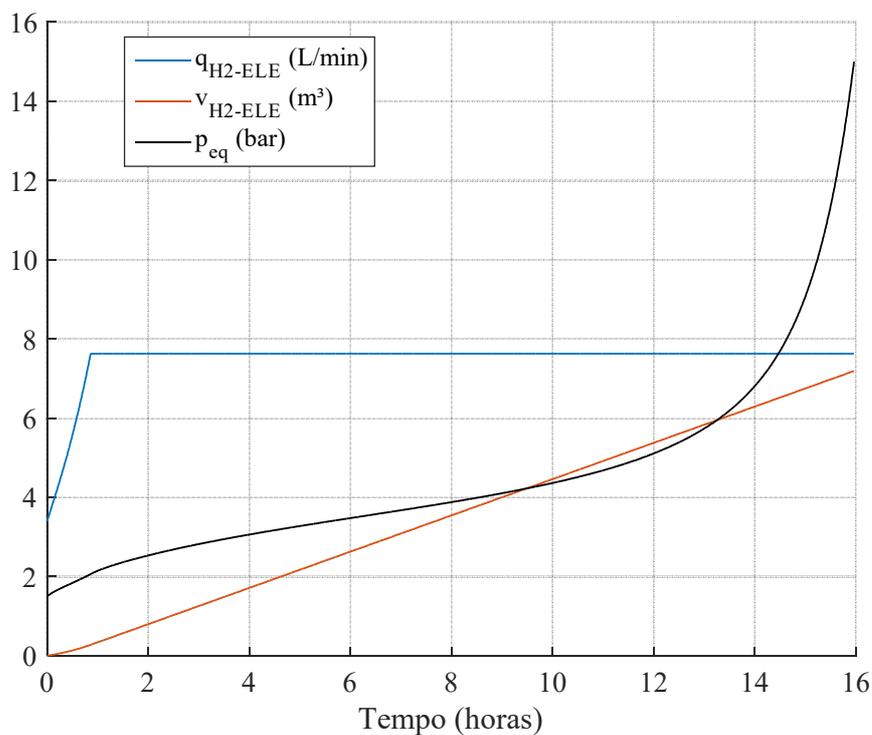
Fonte: Autor.

Na Figura 7.5 verifica-se que as trocas térmicas com a liga metálica elevam a temperatura da água em $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, aproximadamente. A temperatura da liga metálica permanece dentro da faixa nominal para realizar a adsorção de H_2 , 20 a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabela 3.2).

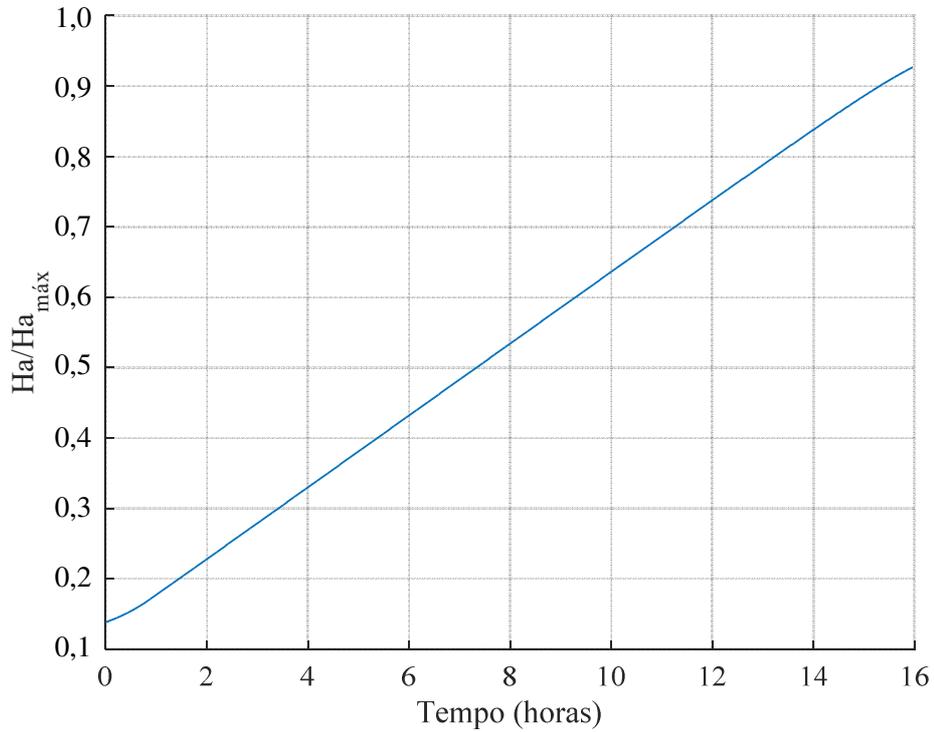
Figura 7.2 – Conexão entre os modelos para simulação do ciclo de carga



Fonte: Autor.

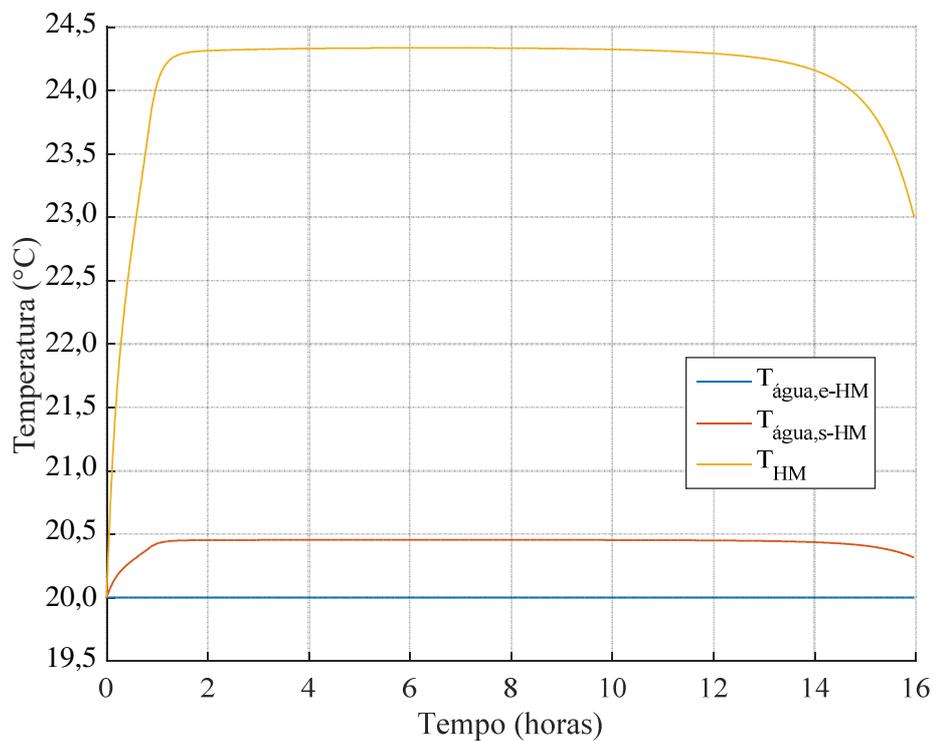
Figura 7.3 – Pressão de equilíbrio e armazenamento de H₂ durante o ciclo de carga

Fonte: Autor.

Figura 7.4 – Concentração de H_2 na liga metálica durante o ciclo de carga

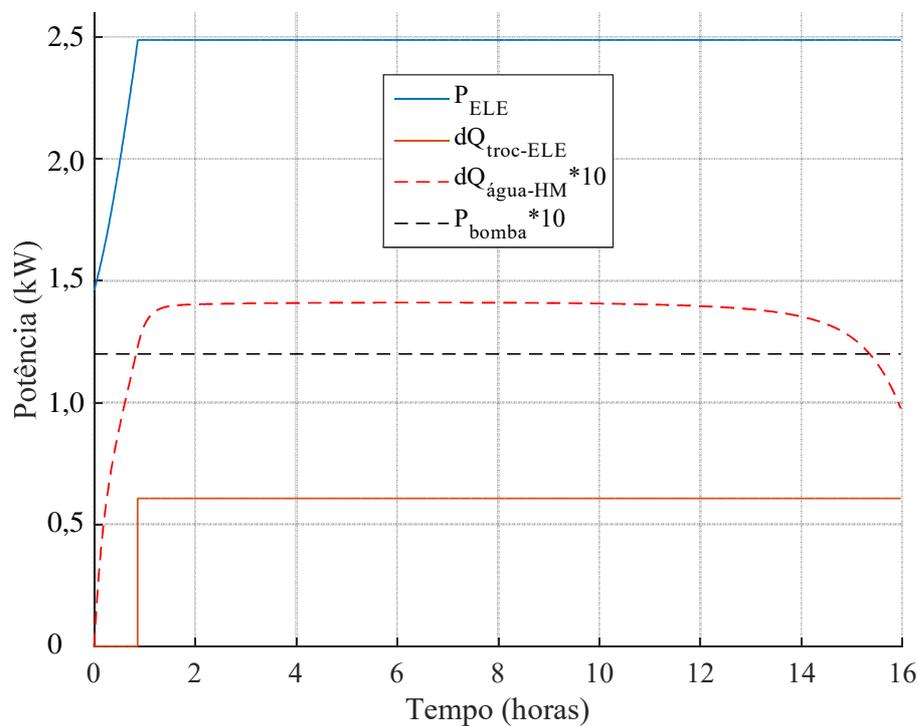
Fonte: Autor.

Figura 7.5 – Temperaturas envolvidas durante o ciclo de carga



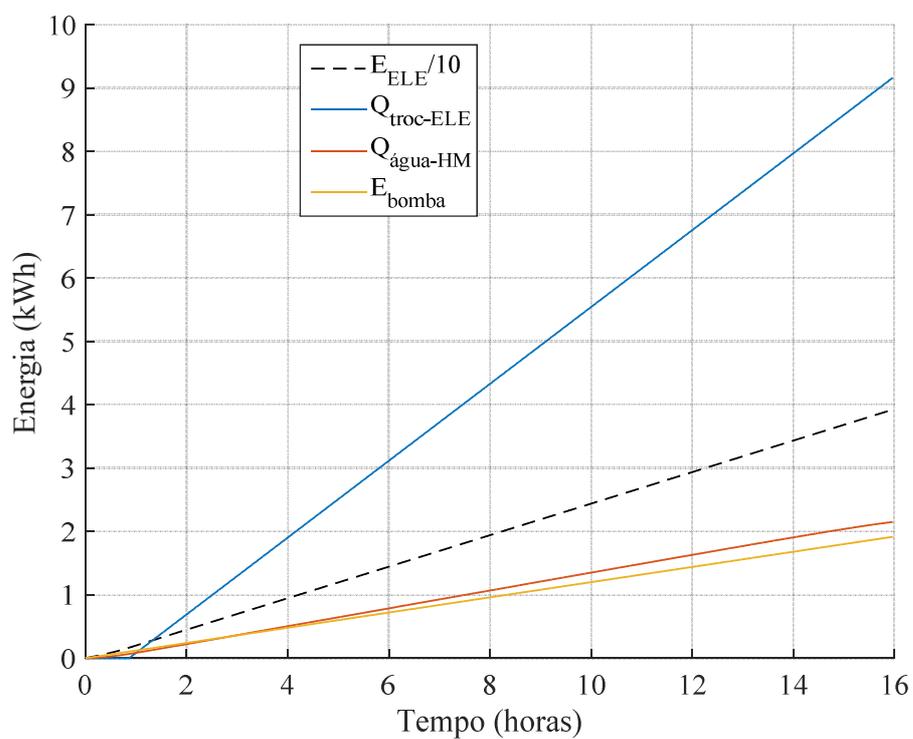
Fonte: Autor.

Figura 7.6 – Potências envolvidas durante o ciclo de carga



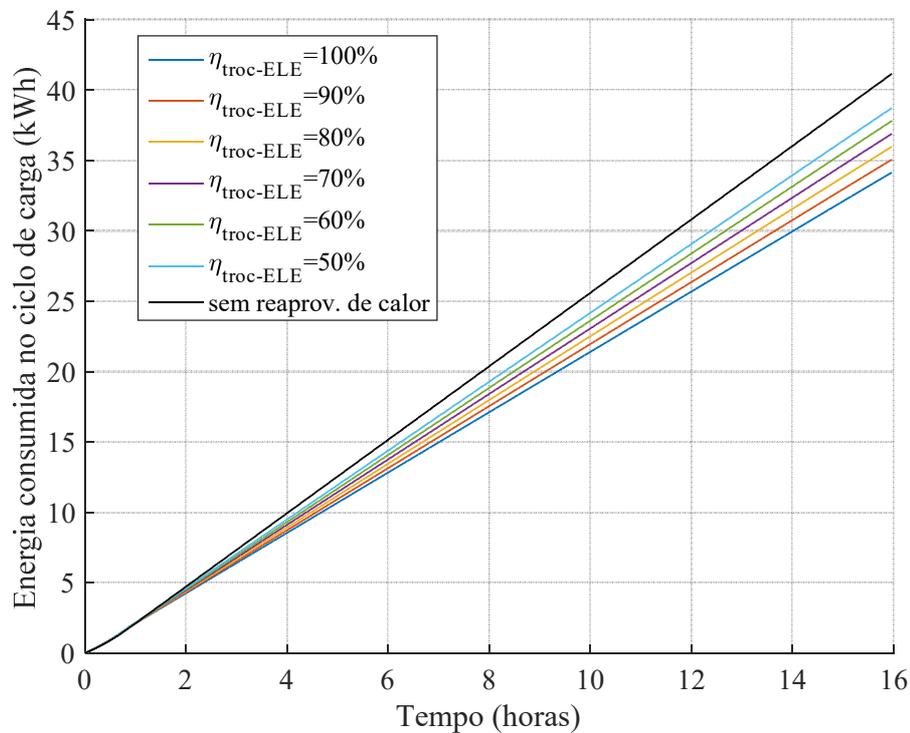
Fonte: Autor.

Figura 7.7 – Energias envolvidas durante o ciclo de carga



Fonte: Autor.

Figura 7.8 – Energia total consumida no ciclo de carga em função da variação da eficiência do trocador de calor do ELE



Fonte: Autor.

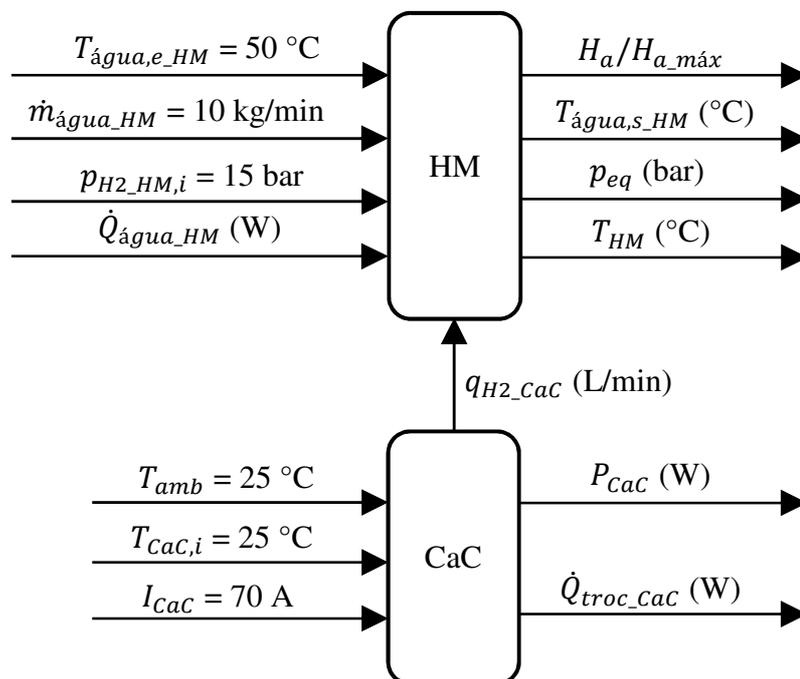
As Figuras 7.6 e 7.7 apresentam, respectivamente, as potências e as energias envolvidas no ciclo de carga da planta AEH2. A Figura 7.8 apresenta a energia total consumida no ciclo de carga em função da variação da eficiência do trocador de calor do eletrolisador.

7.2 CICLO DE DESCARGA DO CILINDRO DE HM

O ciclo de descarga foi simulado através da interligação dos modelos da CaC e do HM, conforme Figura 7.9. Nesta figura, o sinal da taxa de consumo de H_2 do modelo da CaC é repassado ao modelo do HM que o utiliza para o processo de dessorção. A CaC foi considerada operando continuamente à máxima potência, assim como a bomba de água do trocador de calor do HM (120 W). Na Figura 7.9 são apresentados alguns parâmetros e condições iniciais considerados para a simulação.

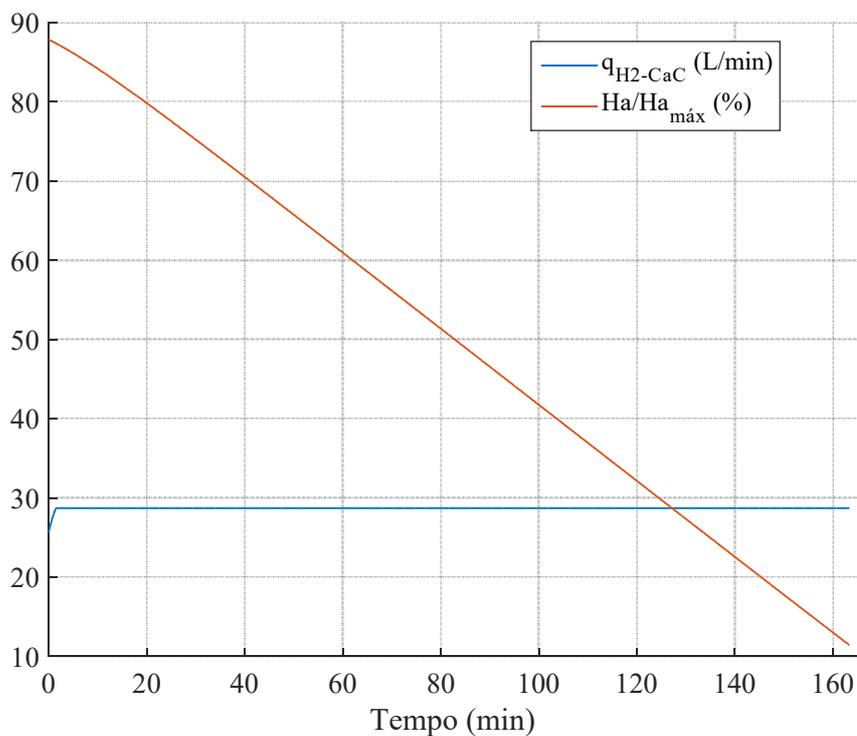
As Figuras 7.10 a 7.14 apresentam os resultados da simulação do ciclo de descarga. Na Figura 7.10 observa-se que o cilindro se descarrega até 10% de sua capacidade após 160 min (2,7 horas) de operação ininterrupta da CaC à máxima potência.

Figura 7.9 – Conexão entre os modelos para simulação do ciclo de descarga



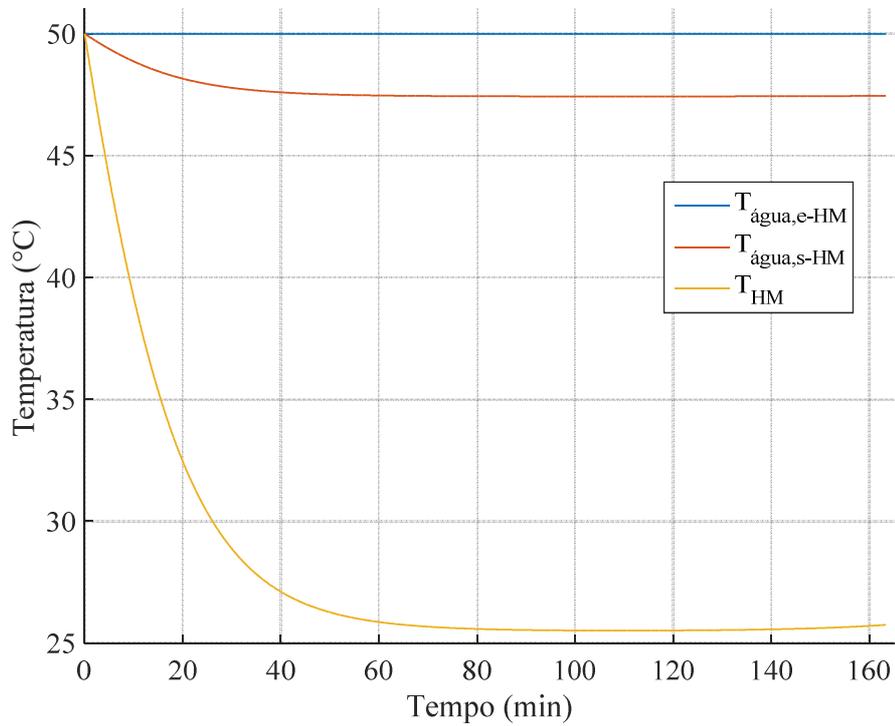
Fonte: Autor.

Figura 7.10 – Taxa de consumo de H_2 pela CaC e sua concentração na liga metálica durante o ciclo de descarga



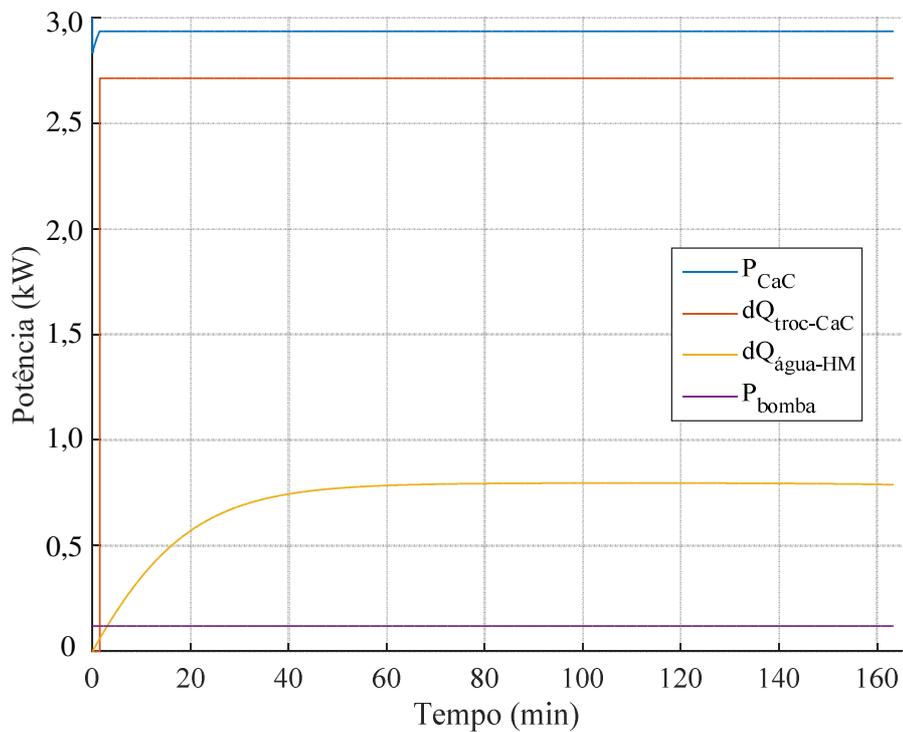
Fonte: Autor.

Figura 7.11 – Temperaturas envolvidas durante o ciclo de descarga



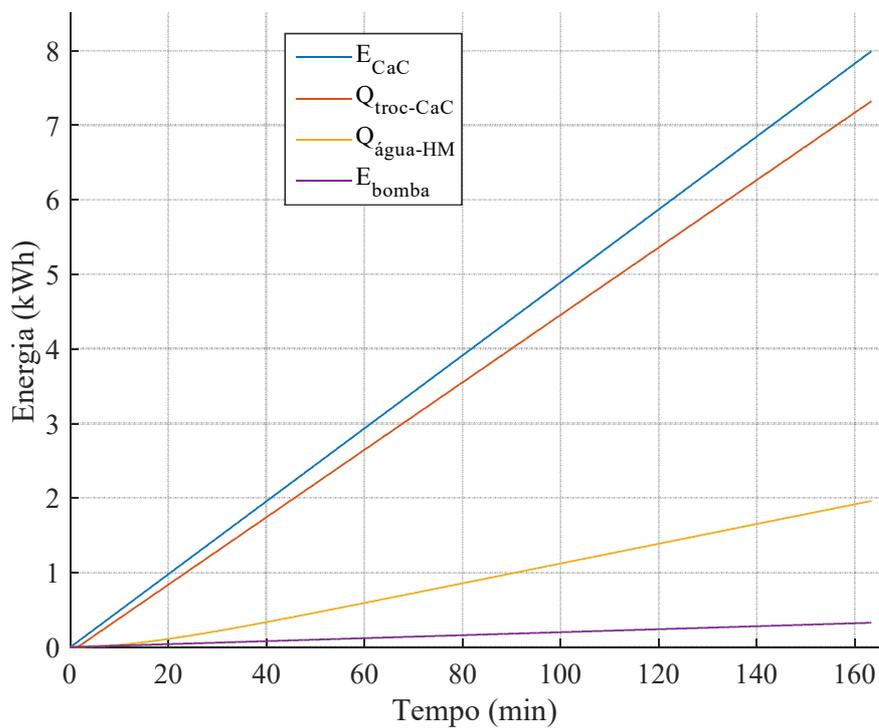
Fonte: Autor.

Figura 7.12 – Potências envolvidas durante o ciclo de descarga



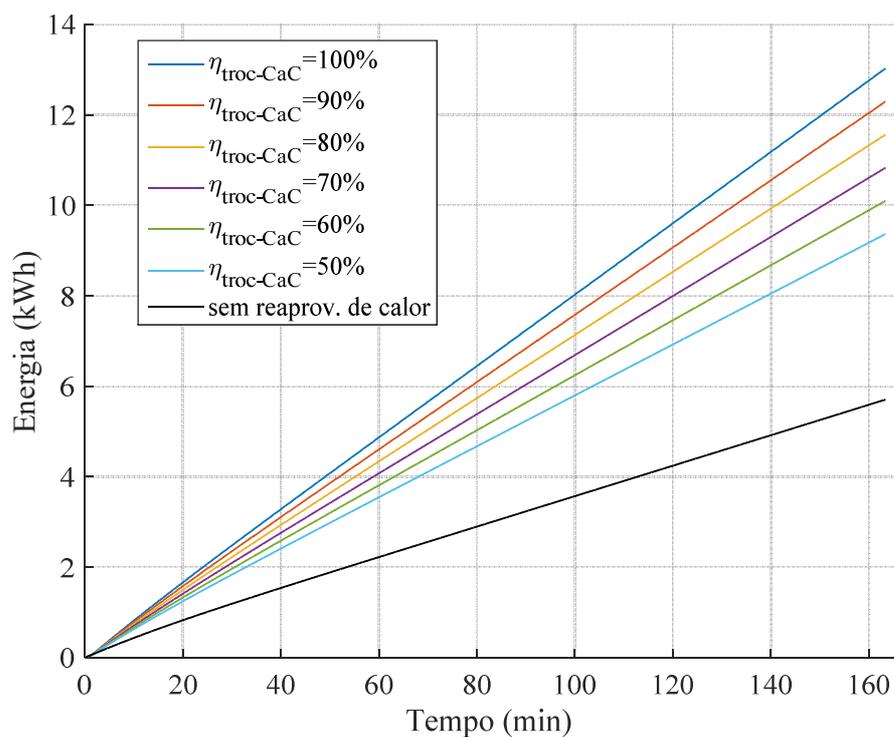
Fonte: Autor.

Figura 7.13 – Energias envolvidas durante o ciclo de descarga



Fonte: Autor.

Figura 7.14 – Energia total produzida no ciclo de descarga em função da variação da eficiência do trocador de calor da CaC



Fonte: Autor.

Através da Figura 7.11 verifica-se que as trocas térmicas com a liga metálica reduzem a temperatura da água em 2,5 °C, aproximadamente. A temperatura da liga metálica permanece dentro da faixa nominal para realizar a dessorção de H₂, 10 a 30 °C (Tabela 3.2).

As Figuras 7.12 e 7.13 apresentam, respectivamente, as potências e as energias envolvidas no ciclo de descarga da planta AEH2. A Figura 7.14 apresenta a energia total consumida no ciclo de descarga em função da variação da eficiência do trocador de calor da célula a combustível.

7.3 IMPACTO DO REAPROVEITAMENTO DE CALOR NA EFICIÊNCIA DA TOTAL DA PLANTA AEH2

A partir dos dados obtidos nas simulações da operação dos ciclos de carga e descarga da planta AEH2, verifica-se que o reaproveitamento do calor excedente dos equipamentos da planta tem efeito positivo na eficiência de cada ciclo. A partir dos dados apresentados nas Figuras 7.8 e 7.14 obtém-se a Tabela 7.1 que relaciona a eficiência total da planta em função do nível de eficiência considerado para os trocadores de calor dos equipamentos.

Tabela 7.1 – Eficiência total da planta AEH2 em função da variação do reaproveitamento de calor nos equipamentos

Eficiência dos trocadores de calor	Eficiência total da planta AEH2
100%	38,2%
90%	35,1%
80%	32,1%
70%	29,4%
60%	26,7%
50%	24,2%
Sem reaproveitamento de calor	13,9%

Fonte: Autor.

Pela Tabela 7.1 verifica-se que a eficiência total da planta em operação normal, sem o reaproveitamento térmico, fica em torno de 13,9%. Em uma situação ideal, em que todo o calor excedente gerado pelos equipamentos possa ser capturado e reaproveitado, a planta atingiria

uma eficiência de 38,2% no ciclo completo. No entanto, em uma situação real, com um nível de reaproveitamento de calor inferior a 100%, o aumento na eficiência total da planta é menor. No caso de somente metade do excesso de calor ser efetivamente reaproveitado, a eficiência final da planta AEH2 atinge 24,2%, ou seja, um ganho líquido de 10,3% em relação à operação sem reaproveitamento da energia térmica.

7.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo apresenta a integração dos modelos matemáticos desenvolvidos para os equipamentos da planta AEH2 experimental. A partir das simulações são avaliados os comportamentos dos modelos durante os ciclos de carga e descarga, considerando o reaproveitamento do calor excedente gerado pelos componentes da planta. Ao final do capítulo é feita uma análise da eficiência total do AEH2 em função da variação do nível de reaproveitamento da energia térmica dos equipamentos.

8 CONCLUSÃO

Diante do crescente consumo mundial de energia e das questões climáticas, ressalta-se a importância no desenvolvimento de sistemas com baixas emissões de carbono e de alto rendimento energético. Nesse contexto, os AEH2's se destacam pela elevada densidade de potência, baixa taxa de auto descarga e utilização de hidrogênio como vetor energético. No entanto, esses armazenadores apresentam uma baixa eficiência global, principalmente devido ao calor gerado pelos seus componentes e às perdas no processo de condicionamento de H₂.

Esta tese aborda o aumento da eficiência elétrica de um AEH2 composto por eletrolisador alcalino, hidretos metálicos e célula a combustível do tipo PEM, através do estudo da geração e troca de calor em seus componentes, assim como do desempenho do sistema como um todo.

A estrutura interna de cada componente da planta experimental foi levantada, assim como, foi realizada uma descrição completa sobre os seus componentes e sua operação, o que se mostrou fundamental para melhor compreender a operação destes dispositivos e o comportamento das principais variáveis do AEH2. Por conseguinte, foram realizados o equacionamento e a modelagem matemática dos componentes do AEH2 baseados nos componentes da planta experimental. Os modelos computacionais obtidos foram validados através do levantamento de dados e da realização de experimentos com os componentes da planta.

A partir dos modelos desenvolvidos foi possível verificar o comportamento de cada componente frente às diferentes condições de operação. Desse modo, verificou-se que tanto o eletrolisador quanto a célula a combustível apresentam maiores níveis de eficiências quando operando em temperaturas mais elevadas. Por outro lado, a eficiência da CaC diminui com o aumento da carga.

Os modelos desenvolvidos para esta tese permitiram, ainda, estimar o potencial de geração e trocas de calor nos equipamentos. No caso do eletrolisador, verificou-se que se metade da energia dissipada na forma de calor for reaproveitada, a sua eficiência total terá um ganho líquido de 16% (aumenta de 48,5% para 64,5%). Da forma semelhante, na CaC, verificou-se que se metade do calor excedente for reaproveitado, a sua eficiência total terá um ganho líquido de 17% (aumenta de 37,5% para 54,5%). Se for considerado um trocador de calor ideal, os níveis de eficiência atingidos seriam 78% e 76% para o ELE e a CaC, respectivamente.

A interligação entre os modelos desenvolvidos permitiu simular a operação conjunta dos equipamentos da planta levando em consideração o reaproveitamento do calor excedente e, assim, avaliar o seu impacto na eficiência total do AEH2. A eficiência total da planta

experimental em operação normal, sem o reaproveitamento térmico, fica em torno de 13,9%. Os resultados das simulações demonstraram que, em uma situação ideal, em que todo o calor excedente gerado pelos equipamentos fosse capturado e reaproveitado, a planta atingiria uma eficiência de 38,2%. No caso de somente metade da energia na forma de calor ser efetivamente reaproveitada, a eficiência final da planta AEH2 atingiria 24,2%, ou seja, um ganho líquido de 10,3% em relação à operação sem reaproveitamento da energia térmica.

As trocas térmicas não foram incluídas por dependerem de trocadores de calor especiais para uma adaptação prática dos equipamentos da planta experimental, visto que tanto o eletrolisador quanto a célula a combustível possuem uma estrutura aberta e com refrigeração a ar, o que dificulta a captação e a transferência de calor entre os equipamentos. No entanto, a presente pesquisa é extensível e aplicável a tais componentes com refrigeração líquida.

A distribuição de temperatura ao longo de uma pilha de CaC é variável e não uniforme, além de possuir um valor máximo que tem que ser evitado para garantir a sua integridade física e operacional. Para auxiliar nesse controle, foi desenvolvido um novo método para monitoramento da distribuição de temperatura ao longo da CaC, o qual utiliza um sensor infravermelho matricial para gerar uma imagem termográfica da pilha em tempo real. Com isso, foi possível melhorar o nível de controle da temperatura da CaC, o que contribui para o aumento de sua eficiência.

8.1 PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES

- Descrição completa da estrutura interna e do princípio de funcionamento dos componentes de uma planta AEH2;
- Desenvolvimento de um modelo matemático de cada componente de uma planta de armazenamento de energia utilizando hidrogênio e com aproveitamento de calor;
- Levantamentos experimentais de operação de uma planta AEH2 para estimativa dos seus ganhos em eficiência;
- Integração dos modelos desenvolvidos e simulação dos ciclos de carga e descarga do cilindro de hidretos metálicos;
- Diretivas para aumento da eficiência total de uma planta AEH2 através do reaproveitamento do calor excedente gerado pelos seus componentes;
- Informações detalhadas e levantamento de dados para servirem de base para futuras pesquisas na área de AEH2 com aproveitamento de calor;
- Disseminação do conhecimento e desenvolvimento da tecnologia de utilização do hidrogênio como vetor energético;

8.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

- Avaliação da viabilidade técnica e econômica da adaptação de trocadores de calor com refrigeração líquida para realizar as trocas térmicas entre os componentes do AEH2;

- Implementação das modificações necessárias na planta experimental para utilizar as informações térmicas geradas pelo sistema com o sensor infravermelho matricial, como forma de gerar sinais úteis para o controle da temperatura máxima de operação da pilha de CaC;

- Desenvolver um sistema para acionamento individual dos motores da ventilação forçada da célula a combustível a partir das informações térmicas do sensor infravermelho matricial, o que permitirá efetuar um controle de temperatura em seis regiões distintas da CaC, melhor distribuindo a temperatura e contribuindo para o aumento de sua eficiência e a segurança operacional da célula a combustível;

- Estudos sobre a utilização da energia geotérmica como forma de balancear as trocas de calor entre os diversos componentes de um AEH2.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIYEJINA, A.; SASTRY, M. K. S. PEMFC Flow Channel Geometry Optimization: A Review. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, v. 9, n. 1, 2012.

BHANDARI, R.; TRUDEWIND, C. A.; ZAPP, P. Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis - A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 85, p. 151-163, 2014.

BOSSI, C. et al. Characterisation of a 3kW PEFC power system coupled with a metal hydride H₂ storage. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 1, p. 122-129, set. 2007.

BOTZUNG, M. et al. Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 1, p. 98-104, jan. 2008.

BP P.L.C. **BP Energy Outlook 2035**. London. 2015. Disponível em: <<https://www.bp.com>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

CARMO, M. et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 12, p. 4901-4934, 2013.

CARNIELETTO, R. **Aproveitamento de Energia Vertida Turbinável para Produção de Hidrogênio e Geração Distribuída**. 2011. 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica)– Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

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.

COLLEGE OF THE DESERT. Module 1: Hydrogen Properties. **Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies**, p. 41, 2001a.

COLLEGE OF THE DESERT. Module 3: Hydrogen Use In Internal Combustion Engines. **Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies**, p. 29, 2001b.

DESSLER, A. J. The Hindenburg Hydrogen Fire: Fatal Flaws in the Addison Bain Incendiary-Paint Theory. **Lunar and Planetary Laboratory. University of Arizona**. 2004. Disponível em: <spot.colorado.edu/~dziadeck/zf/LZ129fire.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2018.

DI PROFIO, P. et al. Comparison of hydrogen hydrates with existing hydrogen storage technologies: Energetic and economic evaluations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 22, p. 9173-9180, nov. 2009.

DINCER, I.; ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 11094-11111, set. 2015.

DUTTA, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1148-1156, jul. 2014.

FARRET, F. A. **Aproveitamento de Pequenas Fontes de Energia Elétrica**. 3. ed. Santa Maria: Editora UFSM, 2014.

FØRDE, T. et al. Thermal integration of a metal hydride storage unit and a PEM fuel cell stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 16, p. 6730-6739, ago. 2009.

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, jan. 2016.

GONZATTI, F. **Concepção, Automação, Controle e Análise de uma Planta Armazenadora de Energia Utilizando Hidrogênio**. 2017. 162 p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica)– Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2007.

HORIZON FUEL CELLS TECHNOLOGIES. **GreenHub 3000**. Disponível em: <<http://www.horizonfuelcell.com>>. Acesso em: 17 fev. 2018.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key World Energy Statistics 2014**. Paris. 2014. Disponível em: <https://www.oecd-ilibrary.org/energy/key-world-energy-statistics-2014_key_energ_stat-2014-en>. Acesso em: 17 jan. 2017.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Technology Roadmap: Hydrogen and Fuel Cells**. Paris. 2015. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapHydrogenandFuelCells.pdf>>. Acesso em: 17 jan. 2017.

KABZA, A. **Fuel Cell Formulary**. Disponível em: <<http://www.kabza.de>>. Acesso em: 20 fev. 2018.

KANG, K. et al. Modeling and simulations of fuel cell systems for combined heat and power generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1-10, dez. 2015.

KUNUSCH, C.; PULESTON, P.; MAYOSKY, M. **Sliding-Mode Control of PEM Fuel Cells**. London: Springer, 2012.

LABTECH INTERNATIONAL. **HBond - 7000L**. Disponível em: <<http://www.labtech-hydrogen.com/index.php?page=HS3>>. Acesso em: 17 fev. 2018.

LACKO, R. et al. Stand-alone renewable combined heat and power system with hydrogen technologies for household application. **Energy**, v. 77, p. 164-170, dez. 2014.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.

LEEPHAKPREEDA, T. Mathematical Modeling of Pneumatic Artificial Muscle Actuation via Hydrogen Driving Metal Hydride-LaNi₅. **Journal of Bionic Engineering**, v. 9, n. 1, p. 110-118, 2012.

LINARDI, M. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. São Paulo: Artliber, 2010.

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

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.

MANN, R. F. et al. Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 173-180, 2000.

MATHWORKS. **Curve Fitting Toolbox**. Disponível em: <<https://www.mathworks.com/products/curvefitting.html>>. Acesso em: 5 jan. 2018a.

MATHWORKS. **Fit nonlinear regression model.** Disponível em: <<https://www.mathworks.com/help/stats/fitnlm.html>>. Acesso em: 5 jan. 2018b.

MATHWORKS. **Response Optimization Tool.** Disponível em: <<https://www.mathworks.com/help/sldo/ref/responseoptimizationtool-app.html>>. Acesso em: 5 jan. 2018c.

MCPHY ENERGY. **HP Electrolyzer.** Disponível em: <<http://www.mcphy.com>>. Acesso em: 5 jan. 2018.

MEENA, N. et al. Need and Comparison of Energy Storage Technologies: A Review. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 9, n. 2, p. 177-184, 2014.

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 981-989, jan. 2012.

MILLER, T.; EDMONDS, M. Energy Storage can Enable Wider Deployment of Distributed Generation. In: 22ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRICITY DISTRIBUTION, CIRED 2013. **Anais...** Stockholm: 2013. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/6683598/>>. Acesso em: 27 jan. 2018.

MUHICH, C. L. et al. Efficient Generation of H₂ by Splitting Water with an Isothermal Redox Cycle. **Science**, v. 341, n. 6145, p. 540-542, 2013.

NATIONAL INSTRUMENTS. **DAQ M Series.** Disponível em: <<http://www.ni.com/dataacquisition/mseries>>. Acesso em: 5 jan. 2018.

NATIONAL INSTRUMENTS. **O que é o LabVIEW?** Disponível em: <<http://www.ni.com/pt-br/shop/labview.html>>. Acesso em: 5 jan. 2018.

NEHRIR, M. H.; WANG, C. **Modeling and Control of Fuel Cells: Distributed Generation Applications.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

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. A generic fuel cell model for the simulation of fuel cell vehicles. In: IEEE VEHICLE POWER AND PROPULSION CONFERENCE. **Anais...** Dearborn: 2009. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5289692>>. Acesso em: 27 jan. 2018.

NYMAND, M.; ANDERSEN, M. A. E. High-Efficiency Isolated Boost DC–DC Converter for High-Power Low-Voltage Fuel-Cell Applications. **IEEE Transactions on Industrial Electronics**, v. 57, n. 2, p. 505-514, fev. 2010.

OWEJAN, J. P. et al. Water management studies in PEM fuel cells, Part I: Fuel cell design and in situ water distributions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 8, p. 3436-3444, 2009.

OZAKI, M. et al. Comparative study of large-scale hydrogen storage technologies: Is hydrate-based storage at advantage over existing technologies? **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 7, p. 3327-3341, fev. 2014.

PANASONIC. **Grid-EYE / High performance type (AMG8833)**. Disponível em: <<https://eu.industrial.panasonic.com/products/sensors-optical-devices/sensors-automotive-and-industrial-applications/infrared-array/series/grid-eye-high-performance-type-amg8833/ADI8005/model/AMG8833>>. Acesso em: 15 fev. 2018.

PARIZZI, J. B. **Utilização Avançada da Capacidade Excedente de Sistemas de Transmissão CCAT para Produção de Oxigênio e Hidrogênio**. 208 p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica)– Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

PEARSON, G. et al. Performance Comparison of Hydrogen Fuel Cell and Hydrogen Internal Combustion Engine Racing Cars. In: 3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE AUTOMOTIVE TECHNOLOGIES. **Anais...** Greenville: 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-19053-7_11>. Acesso em: 27 jan. 2018.

PEDRAZZI, S.; ZINI, G.; TARTARINI, P. Modelling and simulation of a wind-hydrogen CHP system with metal hydride storage. **Renewable Energy**, v. 46, p. 14-22, out. 2012.

PÉREZ-HERRANZ, V.; PÉREZ-PAGE, M.; BENEITO, R. Monitoring and control of a hydrogen production and storage system consisting of water electrolysis and metal hydrides. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 912-919, fev. 2010.

RASHID, M. M. et al. Hydrogen Production by Water Electrolysis : A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**, v. 4, n. 3, p. 80-93, 2015.

REVANKAR, S.; MAJUMDAR, P. **Fuel Cells: Principles, Design and Analysis**. Boca Raton: CRC Press, 2014.

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.

SOUAHLIA, A. et al. Experimental study and characterization of metal hydride containers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 8, p. 4952-4957, abr. 2011.

TANGE, M. et al. Experimental study of hydrogen storage with reaction heat recovery using metal hydride in a totalized hydrogen energy utilization system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 18, p. 11767-11776, set. 2011.

ULLEBERG, O. Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, n. 1, p. 21-33, 2003.

UNITED NATIONS. **Adoption of the Paris Agreement**. Conference of the Parties. 2015. Disponível em: <<http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109r01.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2017.

UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. **Fuel Cell Handbook**. 7. ed. Morgantown: EG&G Technical Services, 2004.

URSUA, A.; GANDIA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. **Proceedings of the IEEE**, v. 100, n. 2, p. 410-426, 2012.

VALVERDE-ISORNA, L. et al. Modelling the performance of wind-hydrogen energy systems: Case study the Hydrogen Office in Scotland/UK. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1313-1332, 2016.

WINTERBONE, D.; TURAN, A. **Advanced Thermodynamics for Engineers**. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015.

YU, M. et al. Combined Hydrogen, Heat and Power (CHHP) pilot plant design. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 12, p. 4881-4888, abr. 2013.

ZAKERI, B.; SYRI, S. Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 569-596, 2015.

ZHENG, C. et al. An optimization design for 5-kW centralized PV inverter to achieve 99% efficiency. In: 2013 Twenty-Eighth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC). **Anais...** Long Beach: 2013. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/articleDetails.jsp?arnumber=6520720>>. Acesso em: 27 jan. 2018.

APÊNDICE A – CÁLCULO DA VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

A energia livre de Gibbs é definida como a diferença entre a entalpia e a energia transferida devido a mudança de entropia, conforme (A.1) (GREEN; PERRY, 2007).

$$G = H - T \cdot S \quad (\text{A.1})$$

onde

G : energia livre de Gibbs (J);

H : entalpia (J);

S : entropia ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$);

T : temperatura (K).

Reescrevendo-se (A.1) em termos da variação de energia:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{A.2})$$

onde

ΔG : variação da energia livre de Gibbs (J);

ΔH : variação da entalpia (J);

ΔS : variação de entropia ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$).

De forma similar, a energia livre de Gibbs molar de formação pode ser expressa por:

$$\bar{g}_f = \bar{h}_f - T \cdot \bar{s} \quad (\text{A.3})$$

onde

\bar{g}_f : energia livre de Gibbs molar de formação ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$);

\bar{h}_f : entalpia molar de formação ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$);

\bar{s} : entropia molar ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Reescrevendo-se (A.3) em termos da variação de energia:

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{h}_f - T \cdot \Delta \bar{s} \quad (\text{A.4})$$

onde

$\Delta\bar{g}_f$: variação da energia livre de Gibbs molar de formação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$\Delta\bar{h}_f$: variação da entalpia molar de formação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$\Delta\bar{s}$: variação de entropia molar ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Sendo que $\Delta\bar{g}_f$ é a diferença entre as energias de Gibbs dos produtos e dos reagentes (GREEN; PERRY, 2007). Então:

$$\Delta\bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{prod} - (\bar{g}_f)_{reag} \quad (\text{A.5})$$

onde

$(\bar{g}_f)_{prod}$: energia livre de Gibbs molar de formação dos produtos ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$(\bar{g}_f)_{reag}$: energia livre de Gibbs molar de formação dos reagentes ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

De forma semelhante, $\Delta\bar{h}_f$ e $\Delta\bar{s}$, são expressos por (A.6) e (A.7).

$$\Delta\bar{h}_f = (\bar{h}_f)_{prod} - (\bar{h}_f)_{reag} \quad (\text{A.6})$$

$$\Delta\bar{s} = (\bar{s})_{prod} - (\bar{s})_{reag} \quad (\text{A.7})$$

onde

$(\bar{h}_f)_{prod}$: entalpia molar de formação dos produtos ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$(\bar{h}_f)_{reag}$: entalpia molar de formação dos reagentes ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$(\bar{s})_{prod}$: entropia molar dos produtos ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

$(\bar{s})_{reag}$: entropia molar dos reagentes ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Assim, a partir de (A.5), pode-se escrever (A.8) para um eletrolisador alcalino baseado em (2.3) e (A.9) para uma célula a combustível do tipo PEM baseada em (2.7).

$$\Delta\bar{g}_f = \left[(\bar{g}_f)_{H_2} + \frac{1}{2}(\bar{g}_f)_{O_2} \right] - (\bar{g}_f)_{H_2O} \quad (\text{A.8})$$

$$\Delta \bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{H_2O} - \left[(\bar{g}_f)_{H_2} + \frac{1}{2} (\bar{g}_f)_{O_2} \right] \quad (\text{A.9})$$

Os valores de \bar{h}_f e \bar{s} dos produtos e dos reagentes em (A.6) e (A.7) variam com a temperatura e podem ser calculados através de (A.10) e (A.11) (LARMINIE; DICKS, 2003).

$$\bar{h}_{f,T} = \bar{h}_{f,298,15} + \int_{298,15}^T \bar{c}_{p,k} dT \quad (\text{A.10})$$

$$\bar{s}_T = \bar{s}_{298,15} + \int_{298,15}^T \frac{1}{T} \bar{c}_{p,k} dT \quad (\text{A.11})$$

onde

$\bar{h}_{f,T}$: entalpia molar de formação à temperatura T (J·mol⁻¹);

$\bar{h}_{f,298,15}$: entalpia molar de formação à temperatura de 298,15 K (J·mol⁻¹);

\bar{s}_T : entropia molar à temperatura T (J·mol⁻¹·K⁻¹);

$\bar{s}_{298,15}$: entropia molar à temperatura de 298,15 K (J·mol⁻¹·K⁻¹);

$\bar{c}_{p,k}$: calor específico molar do elemento k à pressão constante (J·mol⁻¹·K⁻¹).

Os valores de $\bar{h}_{f,298,15}$ e $\bar{s}_{298,15}$, em (A.10) e (A.11), são obtidos a partir de tabelas termodinâmicas e são apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Valores para $\bar{h}_{f,T}$ e \bar{s}_T à 298,15 K e 1 atm

	$\bar{h}_{f,298,15}$ (J·mol ⁻¹)	$\bar{s}_{298,15}$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
H ₂ O (líquido)	-285,838	70,05
H ₂ O (vapor)	-241,827	188,83
H ₂	0	130,59
O ₂	0	205,14

Fonte: Green e Perry (2007).

O calor específico molar (\bar{c}_p), em (A.10) e (A.11), pode ser determinado através de (A.12), (A.13), (A.14) e (A.15) (LARMINIE; DICKS, 2003).

$$\bar{c}_{p,H2O(líq)} = 741,03 - 7,9178 \cdot T + 0,0353 \cdot T^2 - 7 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 5 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (\text{A.12})$$

$$\bar{c}_{p,H2O(vapor)} = 143,05 - 58,040 \cdot T^{0,25} + 8,2751 \cdot T^{0,5} - 0,036989 \cdot T \quad (\text{A.13})$$

$$\bar{c}_{p,H2(vapor)} = 56,505 - 22222,6 \cdot T^{-0,75} + 116500 \cdot T^{-1} - 560700 \cdot T^{-1,5} \quad (\text{A.14})$$

$$\bar{c}_{p,O2(vapor)} = 37,432 + 2,0102 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,5} - 178570 \cdot T^{-1,5} + 2368800 \cdot T^{-2} \quad (\text{A.15})$$

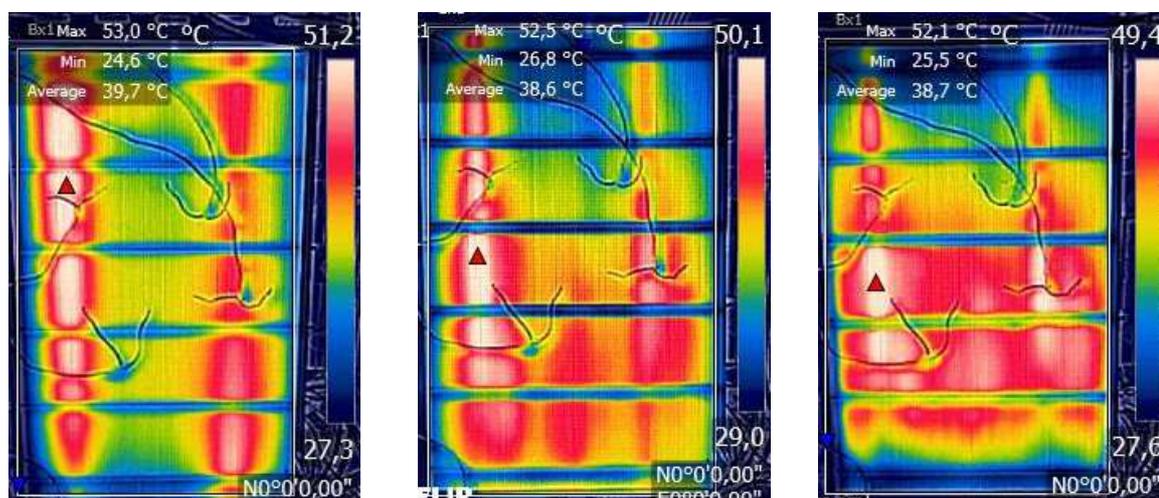
As equações (A.12), (A.13), (A.14) e (A.15) são utilizadas em (A.10) e (A.11), resultando em funções que podem ser integradas e avaliadas para uma dada temperatura. Na sequência, os valores de \bar{h}_f e \bar{s} são substituídos em (A.6) e (A.7) e, finalmente, os valores de $\Delta\bar{h}_f$ e $\Delta\bar{s}$ são utilizados em (A.4) para se obter $\Delta\bar{g}_f$.

APÊNDICE B – MONITORAMENTO DA TEMPERATURA DA CaC POR INFRAVERMELHO

A temperatura de operação da pilha de CaC é um fator crítico e seu valor máximo (no caso desta tese, 65 °C) deve-se ser evitado para preservar a funcionalidade e a integridade física da pilha, conforme descrito na seção 3.5. Por outro lado, maiores níveis de eficiência da CaC são obtidos em maiores temperaturas (Figura 6.12). Então, é desejável que a pilha opere com altas temperaturas, mas que não extrapole o seu valor máximo.

Uma característica que dificulta o monitoramento da temperatura da CaC é que a sua distribuição ao longo do corpo da pilha é variável e não uniforme. A Figura B.1 ilustra imagens termográficas da pilha operando em diferentes condições, onde é possível identificar diferentes regiões da pilha atingindo temperaturas máximas semelhantes.

Figura B.1 – Imagens termográficas da pilha de CaC com diferentes regiões da pilha atingindo temperaturas máximas semelhantes



Fonte: Autor.

No controlador da CaC da planta experimental desta tese, a medição da temperatura é feita por meio de oito termopares distribuídos pelo corpo da pilha. A escolha por esse tipo de sensor foi devido às suas dimensões físicas reduzidas, o que permite que ele seja introduzido no interior de um canal do catodo para uma medição mais próxima da temperatura da membrana (Figura 3.15b). No entanto, o termopar precisa ser eletricamente isolado para não fechar um curto-circuito entre o anodo e o catodo da célula, o que não é um processo simples, uma vez que o isolante utilizado não pode ocupar volume e não deve ser isolante térmico. O circuito

responsável pela medição das tensões geradas pelos oito termopares entrega o valor da temperatura média do conjunto.

O controlador da CaC visa manter o valor máximo da temperatura média da pilha (sinais dos termopares) em torno de 40 °C, o que garante uma margem de segurança para que nenhuma região da pilha atinja a temperatura máxima (65 °C). Em contrapartida, dependendo dos pontos monitorados pelos termopares e da distribuição de temperatura ao longo da pilha, pode ser que a temperatura máxima esteja bem próxima à temperatura média, havendo margem para elevar temperatura da pilha e obter maiores níveis de eficiência.

O sistema de controle de temperatura da CaC aciona o sistema de ventilação forçada para remover o excesso de calor gerado na pilha e reduzir sua temperatura. Esse sistema de ventilação forçada é composto por seis motores que propulsionam o ar para a pilha (Figura 3.15c). Como o controle da temperatura da pilha é feito a partir de seu valor médio, o acionamento dos seis motores é feito de forma conjunta, simultaneamente. Essa ventilação uniforme remove o calor de toda a pilha, tanto das regiões com temperaturas elevadas como das regiões com temperaturas mais baixas. O resfriamento das regiões com temperaturas baixas implica na redução do nível de eficiência da pilha.

Portanto, para melhorar a precisão da medição da temperatura máxima da pilha é necessário aumentar o número de pontos inspecionados. Assim, desenvolveu-se um sistema para monitoramento da temperatura da CaC por infravermelho. O sensoriamento por esse método não requer contato físico e permite a medição da temperatura ao longo de toda a pilha.

O componente eletrônico utilizado para efetuar a medição foi o sensor infravermelho matricial AMG8833, fabricado pela Panasonic (PANASONIC, 2018). As principais especificações técnicas desse componente são apresentadas na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Especificações técnicas do sensor AMG8833

Descrição	Especificação
Número de <i>pixels</i>	64 (8x8)
Taxa de amostragem	1 ou 10 quadros/s
Resolução	0,25 °C
Campo de visão	60 °
Temperatura de operação	0 a 80 °C

O sensor infravermelho AMG8833 possui operação análoga à uma câmera térmica, mas com um número limitado de *pixels* para medição (64 *pixels* dispostos em uma matriz 8x8), porém, apresenta a grande vantagem do baixo custo (adquirido por US\$ 50,00 no primeiro semestre de 2017).

O tamanho limitado da matriz com as temperaturas (8x8) pode levar à uma redução na precisão da medição. A Figura B.2a mostra a foto de alguns objetos com diferentes temperaturas e a Figura B.2b apresenta a respectiva imagem termográfica realizada com uma câmera térmica. A Figura B.3a apresenta a imagem térmica lida pelo sensor infravermelho quando os objetos estão dispostos sobre a quinta coluna de *pixels* da matriz e a Figura B.3b apresenta a imagem térmica resultante quando os mesmos objetos estão dispostos na fronteira entre a quarta e a quinta coluna de *pixels*.

A partir das leituras efetuadas pelo sensor, Figuras B.3a e B.3b, verifica-se que quando duas regiões com temperaturas distintas estiverem cobertas por um único *pixel*, o valor lido será a temperatura média. Em contrapartida, se essas regiões forem cobertas por *pixels* distintos, serão detectadas duas regiões com temperaturas diferentes. Essa característica de operação está relacionada ao princípio físico do sensor, ao número limitado de *pixels* e à ausência de um ajuste de foco que poderia atenuar esse efeito. Portanto, o sinal proveniente do sensor tem de ser manipulado digitalmente de forma a contornar esse efeito e possibilitar que o mesmo possa ser utilizado para o monitoramento da temperatura da pilha de CaC.

Figura B.2 – Objetos com diferentes temperaturas: (a) imagem real; (b) imagem termográfica

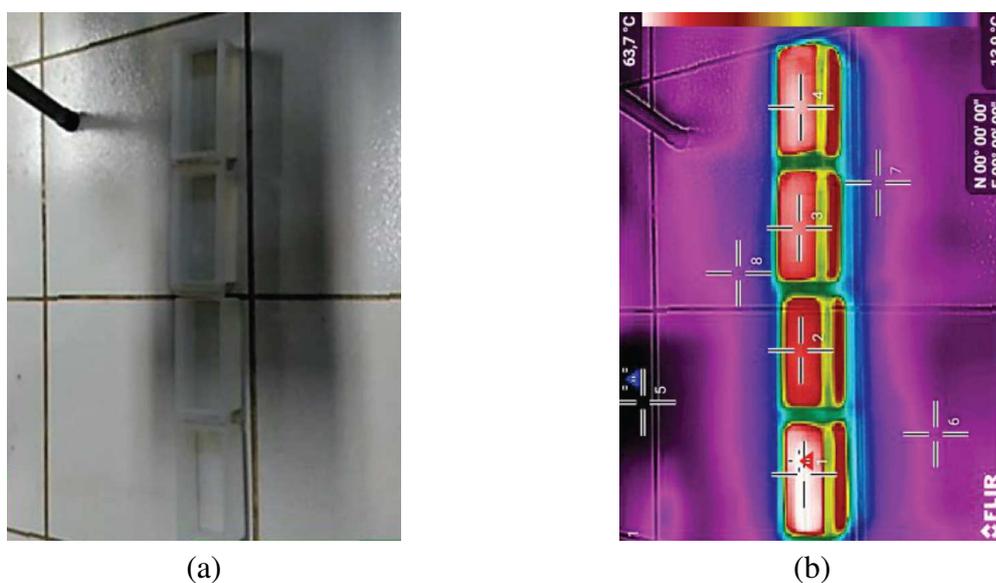
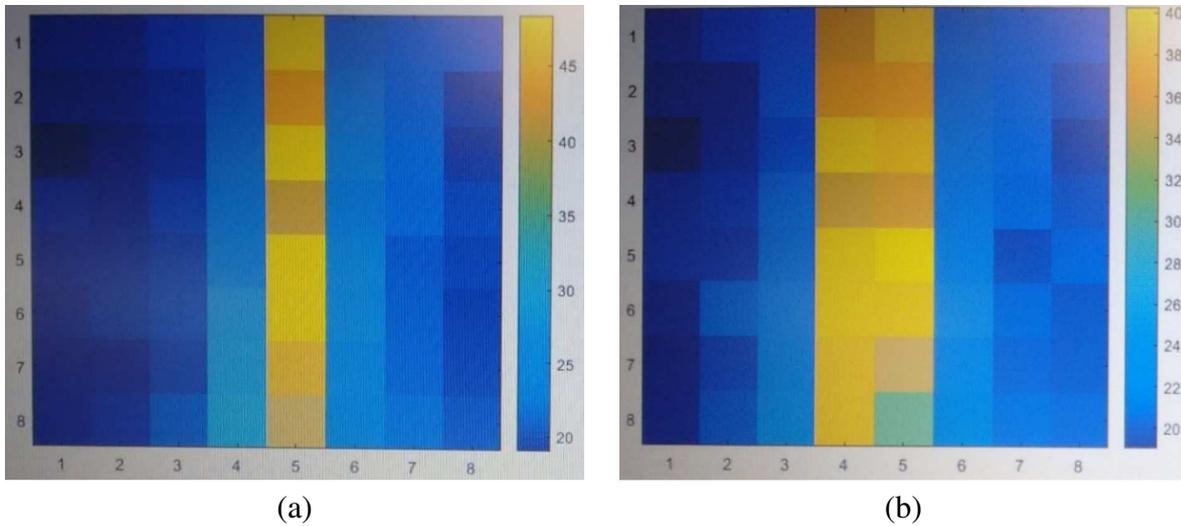


Figura B.3 – Imagens térmicas das leituras efetuadas pelo sensor infravermelho: (a) objetos dispostos sobre a quinta coluna de *pixels*; (b) objetos dispostos na fronteira entre a quarta e a quinta coluna de *pixels*



Fonte: Autor.

A Figura B.4 apresenta uma matriz 8x8 gerada pelo sensor infravermelho.

Figura B.4 – Matriz 8x8 gerada a partir dos 64 *pixels* do sensor infravermelho

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	31,5	36	36	34,75	35	36,5	34,25	31
2	31,75	37,25	37,25	36	35,25	36	34,75	31,75
3	31,5	37,75	37,25	36,5	36	36,75	35,75	31,5
4	32,25	37,5	37,75	37	36,25	37,25	35,25	32,5
5	31,5	38,75	38,75	37,75	37,5	37,5	36,25	33,5
6	31,25	37,5	37,75	36,75	36,5	36,75	35,75	32
7	29,75	37,25	38,25	37	37,25	37	35,75	31,5
8	30	36	37	36,5	36,25	36	35,5	30,5

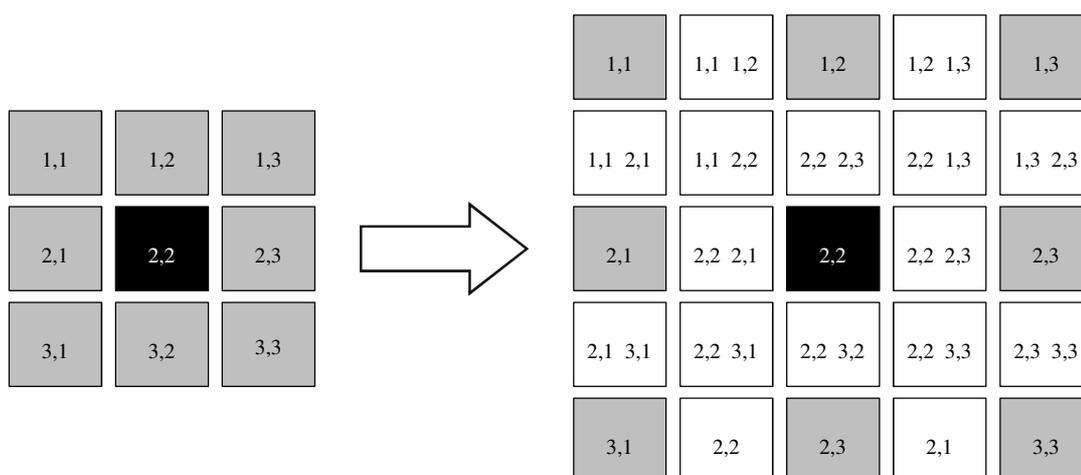
29,75 Mínimo
 Máximo 38,75

Fonte: Autor.

O primeiro procedimento consiste em realizar uma interpolação na matriz 8x8 (Figura B.4) de forma a aumentar o número de pontos de medição. A técnica consiste em interpolar os valores da matriz, ou seja, criar um novo *pixel* intermediário a partir do valor médio dos *pixels* vizinhos. As exceções são os *pixels* das bordas externas da matriz 8x8, os

quais não possuem todos os vizinhos, e os *pixels* dos quatro cantos extremos que são apenas importados para a nova matriz. Dessa forma, a interpolação a partir de um *pixel* da matriz original, envolve a análise dos 8 *pixels* adjacentes e resulta um total de 25 *pixels*, conforme ilustra a Figura B.5. Essa mesma metodologia é aplicada em todos os 64 *pixels* da matriz 8x8, gerando uma nova matriz 20x20 (400 *pixels*). A Figura B.6 apresenta a matriz resultante da aplicação do processo de interpolação à matriz da Figura B.4.

Figura B.5 – Interpolação de uma matriz 3x3 para uma 5x5



Fonte: Autor.

A interpolação apenas gera novos *pixels* intermediários, ou seja, os valores de temperatura dos novos *pixels* ficam compreendidos entre as temperaturas mínima e máxima da matriz original. Porém, a partir de experimentos verificou-se que as temperaturas máximas e mínimas da câmera térmica (utilizada como instrumento de referência) eram significativamente mais afastadas daquelas indicadas pelo sensor infravermelho.

Portanto, após a interpolação aplica-se uma técnica similar a um efeito de contraste. Esta etapa consiste em ajustar o valor de cada *pixel*, multiplicando-o pela diferença entre o seu valor e a média das temperaturas da matriz interpolada, buscando diminuir a diferença entre os valores indicados pela câmera térmica e pelo sensor infravermelho. Ao aplicar este contraste, amplia-se a diferença de cada *pixel* em relação à média, fazendo com que os pontos quentes fiquem ainda mais quentes e os frios ainda mais frios, porém, os *pixels* com valores próximos à temperatura média sofrem pouca variação. Esse processo é ilustrado na Figura B.7.

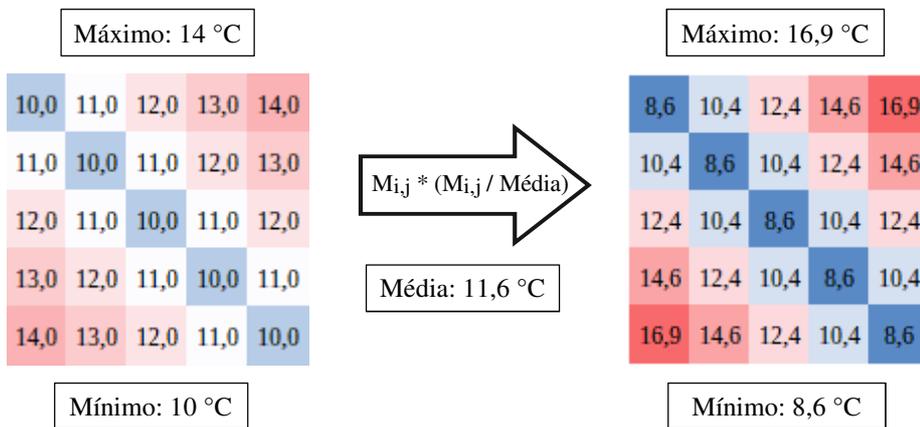
Figura B.6 – Matriz de 20x20 (400 pontos) interpolada de uma 8x8 (64 pontos)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	31,5	33,8	36,0	36,0	36,0	36,0	35,4	35,4	34,8	34,9	34,9	35,0	35,8	35,8	36,5	35,4	35,4	34,3	32,6	31,0
2	31,6	34,4	36,6	36,6	36,6	36,6	36,0	36,0	35,4	35,5	35,0	35,1	35,9	35,5	36,3	35,1	35,6	34,5	32,9	31,4
3	31,8	34,5	37,3	37,3	37,3	37,3	36,6	36,6	36,0	35,6	35,6	35,3	35,6	35,6	36,0	35,4	35,4	34,8	33,3	31,8
4	31,6	34,4	37,5	37,3	37,5	37,3	36,9	36,6	36,3	36,0	35,9	35,6	36,0	36,0	36,4	35,9	35,8	35,3	33,1	31,6
5	31,6	34,8	37,5	37,5	37,3	37,3	36,6	36,9	36,3	35,9	36,0	35,6	36,0	36,0	36,4	35,8	35,9	35,3	33,8	31,6
6	31,5	34,6	37,8	37,5	37,5	37,3	36,9	36,9	36,5	36,3	36,3	36,0	36,4	36,4	36,8	36,3	36,3	35,8	33,6	31,5
7	31,9	35,0	37,6	37,8	37,4	37,5	37,1	37,1	36,8	36,4	36,5	36,1	36,6	36,5	37,0	36,0	36,5	35,5	34,1	32,0
8	31,9	34,5	37,6	37,4	37,8	37,5	37,1	37,1	36,8	36,5	36,4	36,1	36,5	36,6	37,0	36,5	36,0	35,5	33,4	32,0
9	32,3	34,9	37,5	37,6	37,6	37,8	37,4	37,4	37,0	36,6	36,6	36,3	36,8	36,8	37,3	36,3	36,3	35,3	33,9	32,5
10	31,9	34,5	38,1	38,1	38,3	38,3	37,8	37,9	37,4	37,3	37,0	36,9	36,9	37,4	37,4	36,8	36,4	35,8	34,4	33,0
11	31,9	35,5	38,1	38,3	38,1	38,3	37,9	37,8	37,4	37,0	37,3	36,9	37,4	36,9	37,4	36,4	36,8	35,8	34,4	33,0
12	31,5	35,1	38,8	38,8	38,8	38,8	38,3	38,3	37,8	37,6	37,6	37,5	37,5	37,5	37,5	36,9	36,9	36,3	34,9	33,5
13	31,4	35,0	38,1	38,3	38,1	38,3	37,8	37,8	37,3	37,1	37,1	37,0	37,1	37,0	37,1	36,6	36,5	36,0	34,1	32,8
14	31,4	34,5	38,1	38,1	38,3	38,3	37,8	37,8	37,3	37,1	37,1	37,0	37,0	37,1	37,1	36,5	36,6	36,0	34,6	32,8
15	31,3	34,4	37,5	37,6	37,6	37,8	37,3	37,3	36,8	36,6	36,6	36,5	36,6	36,6	36,8	36,3	36,3	35,8	33,9	32,0
16	30,5	33,6	37,4	37,9	37,5	38,0	37,4	37,5	36,9	37,0	36,8	36,9	36,8	37,0	36,9	36,3	36,4	35,8	33,6	31,8
17	30,5	34,3	37,4	37,5	37,9	38,0	37,5	37,4	36,9	36,8	37,0	36,9	37,0	36,8	36,9	36,4	36,3	35,8	33,9	31,8
18	29,8	33,5	37,3	37,8	37,8	38,3	37,6	37,6	37,0	37,1	37,1	37,3	37,1	37,1	37,0	36,4	36,4	35,8	33,6	31,5
19	29,9	33,6	36,6	37,1	37,1	37,6	37,4	37,0	36,8	36,6	36,9	36,8	36,6	36,6	36,5	36,3	35,9	35,6	33,1	31,0
20	30,0	33,0	36,0	36,5	36,5	37,0	36,8	36,8	36,5	36,4	36,4	36,3	36,1	36,1	36,0	35,8	35,8	35,5	33,0	30,5

29,75 Mínimo
 38,75 Máximo

Fonte: Autor.

Figura B.7 – Amplitude dos valores dos *pixels* modificada pela sua diferença em relação à temperatura média da matriz



Fonte: Autor.

Antes de aplicar o contraste aos dados da matriz, verifica-se se o valor de cada *pixel* é maior ou menor do que a temperatura média da matriz interpolada. No caso em que o valor do *pixel* é maior do que a média, ele é multiplicado por um fator (SUP), e caso ele seja menor, ele é multiplicado por outro fator (INF). Com isso, a matriz de temperaturas gerada pelo sensor infravermelho aproxima-se ainda mais da leitura efetuada pela câmera térmica. Os fatores SUP

e INF foram obtidos através de vários experimentos com a pilha de CaC, comparando os resultados das leituras efetuadas pela câmara térmica com os fornecidos pelo sensor infravermelho. Dessa forma, obtém-se uma equação para cada um desses fatores. A calibração realizada com esse procedimento somente é válida para essas mesmas condições de operação (faixa de excursão da temperatura da CaC, distância entre o sensor e a pilha, etc.), qualquer alteração física no monitoramento implica na necessidade de uma nova calibração destes fatores.

A Figura B.8 apresenta a matriz final obtida após a aplicação de todas as etapas desenvolvidas (interpolação, contraste e fator de ajuste) na matriz da Figura B.4.

Figura B.8 – Matriz gerada após o tratamento dos valores dos *pixels*

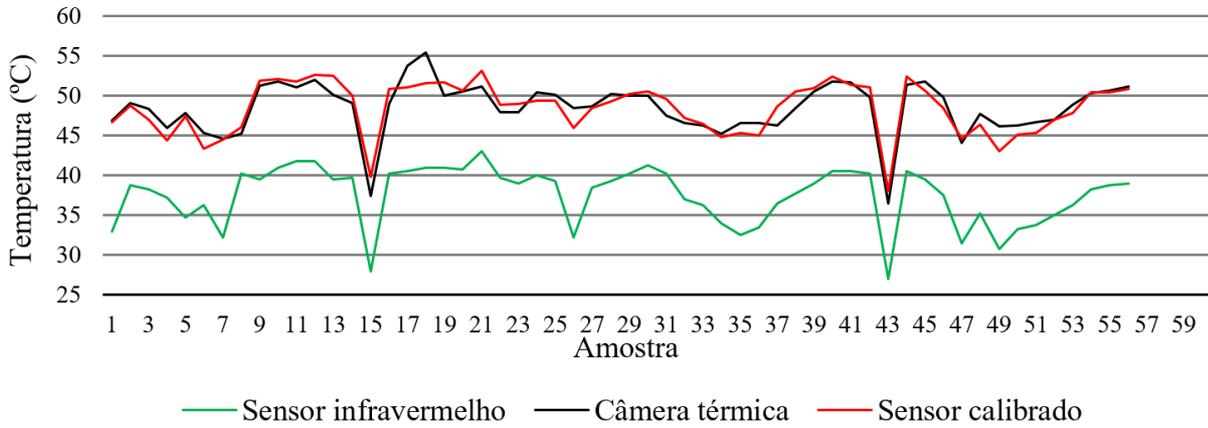
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	23,7	27,2	39,1	39,1	39,1	39,1	29,8	29,8	28,8	29,0	29,0	29,2	30,5	30,5	40,2	29,8	29,8	28,0	25,4	22,9
2	23,8	28,2	40,5	40,5	40,5	40,5	39,1	39,1	29,8	30,0	29,2	29,4	30,7	30,0	39,6	29,4	30,3	28,4	25,8	23,5
3	24,0	28,4	41,9	41,9	41,9	41,9	40,5	40,5	39,1	30,3	30,3	29,6	30,3	30,3	39,1	29,8	29,8	28,8	26,4	24,0
4	23,8	28,2	42,4	41,9	42,4	41,9	41,0	40,5	39,6	39,1	30,7	30,3	39,1	39,1	39,9	30,7	30,5	29,6	26,2	23,8
5	23,8	28,8	42,4	42,4	41,9	41,9	40,5	41,0	39,6	30,7	39,1	30,3	39,1	39,1	39,9	30,5	30,7	29,6	27,2	23,8
6	23,7	28,6	43,0	42,4	42,4	41,9	41,0	41,0	40,2	39,6	39,6	39,1	39,9	39,9	40,7	39,6	39,6	30,5	27,0	23,7
7	24,2	29,2	42,7	43,0	42,1	42,4	41,6	41,6	40,7	39,9	40,2	39,4	40,5	40,2	41,3	39,1	40,2	30,0	27,8	24,4
8	24,2	28,4	42,7	42,1	43,0	42,4	41,6	41,6	40,7	40,2	39,9	39,4	40,2	40,5	41,3	40,2	39,1	30,0	26,6	24,4
9	24,8	29,0	42,4	42,7	42,7	43,0	42,1	42,1	41,3	40,5	40,5	39,6	40,7	40,7	41,9	39,6	39,6	29,6	27,4	25,2
10	24,2	28,4	43,9	43,9	44,1	44,1	43,0	43,3	42,1	41,9	41,3	41,0	41,0	42,1	42,1	40,7	39,9	30,5	28,2	26,0
11	24,2	30,0	43,9	44,1	43,9	44,1	43,3	43,0	42,1	41,3	41,9	41,0	42,1	41,0	42,1	39,9	40,7	30,5	28,2	26,0
12	23,7	29,4	45,3	45,3	45,3	45,3	44,1	44,1	43,0	42,7	42,7	42,4	42,4	42,4	42,4	41,0	41,0	39,6	29,0	26,8
13	23,5	29,2	43,9	44,1	43,9	44,1	43,0	43,0	41,9	41,6	41,6	41,3	41,6	41,3	41,6	40,5	40,2	39,1	27,8	25,6
14	23,5	28,4	43,9	43,9	44,1	44,1	43,0	43,0	41,9	41,6	41,6	41,3	41,3	41,6	41,6	40,2	40,5	39,1	28,6	25,6
15	23,3	28,2	42,4	42,7	42,7	43,0	41,9	41,9	40,7	40,5	40,5	40,2	40,5	40,5	40,7	39,6	39,6	30,5	27,4	24,4
16	22,2	27,0	42,1	43,3	42,4	43,6	42,1	42,4	41,0	41,3	40,7	41,0	40,7	41,3	41,0	39,6	39,9	30,5	27,0	24,0
17	22,2	28,0	42,1	42,4	43,3	43,6	42,4	42,1	41,0	40,7	41,3	41,0	41,3	40,7	41,0	39,9	39,6	30,5	27,4	24,0
18	21,1	26,8	41,9	43,0	43,0	44,1	42,7	42,7	41,3	41,6	41,6	41,9	41,6	41,6	41,3	39,9	39,9	30,5	27,0	23,7
19	21,3	27,0	40,5	41,6	41,6	42,7	42,1	41,3	40,7	40,5	41,0	40,7	40,5	40,5	40,2	39,6	30,7	30,3	26,2	22,9
20	21,5	26,0	39,1	40,2	40,2	41,3	40,7	40,7	40,2	39,9	39,9	39,6	39,4	39,4	39,1	30,5	30,5	30,0	26,0	22,2

21,10 Mínimo Máximo 45,30

Fonte: Autor.

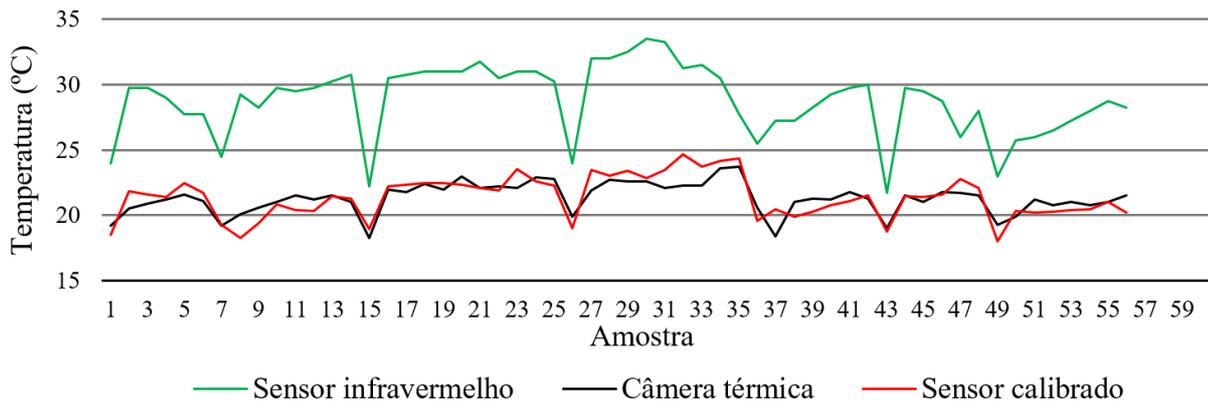
As Figuras B.9, B.10 e B.11 ilustram, respectivamente, as temperaturas máximas, mínimas e médias da CaC, capturadas pela câmara térmica e pelo sensor infravermelho e, ainda, os valores resultantes após a calibração e o tratamento dos dados do sensor (interpolação, contraste e fator de ajuste).

Figura B.9 – Temperaturas máximas da pilha de CaC



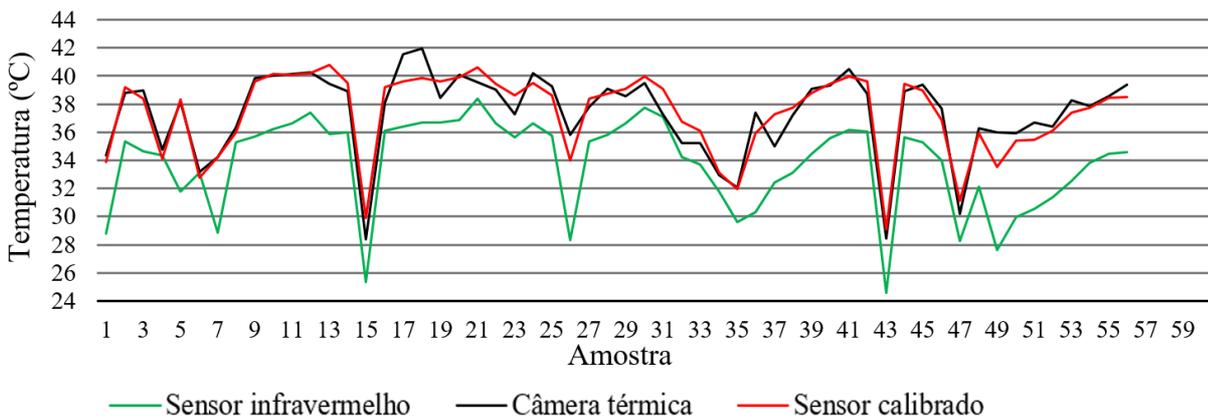
Fonte: Autor.

Figura B.10 – Temperaturas mínimas da pilha de CaC



Fonte: Autor.

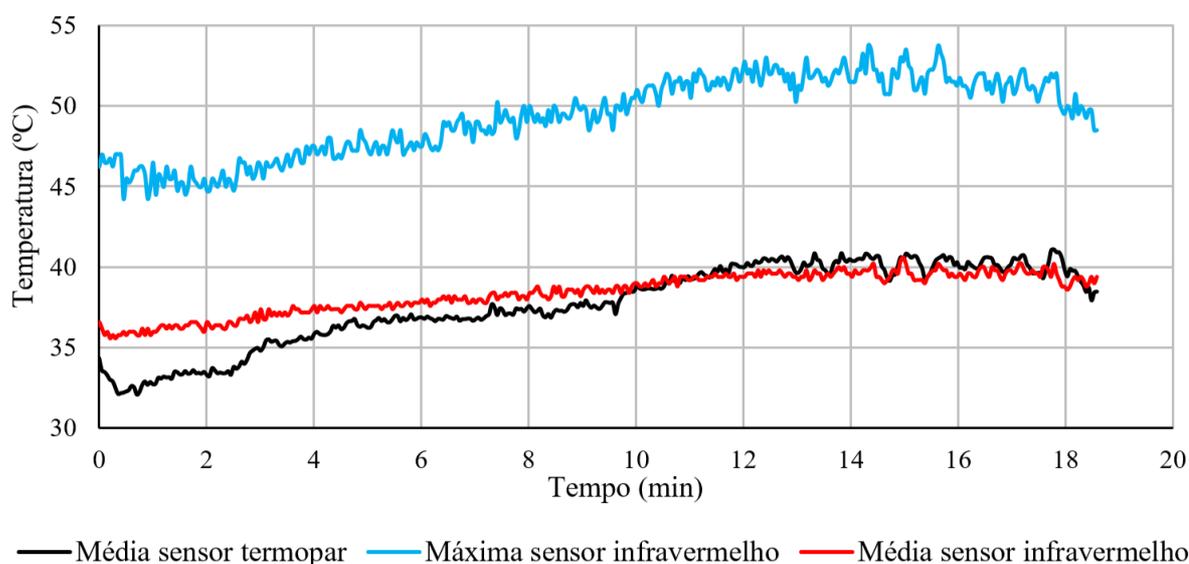
Figura B.11 – Temperaturas médias da pilha de CaC



Fonte: Autor.

A Figura B.12 apresenta os dados obtidos em um experimento com o novo sistema de monitoramento da temperatura da CaC e, também, os valores das temperaturas medidas pelo atual sistema de medição de temperatura utilizando o conjunto de termopares. Como o arranjo de termopares informa o valor médio da temperatura da pilha, o gráfico apresenta as temperaturas máximas somente para o sensor infravermelho.

Figura B.12 – Temperaturas da pilha de CaC em operação



Fonte: Autor.

No início da operação da pilha de CaC verifica-se que as temperaturas medidas pelos termopares divergem em maior amplitude do que no restante do experimento, atingindo 2,8 °C de diferença. Isto deve-se, principalmente, à dinâmica da distribuição da temperatura ao longo da pilha e à disposição dos termopares, conforme demonstrado na Figura B.1.

Por fim, a Figura B.13a ilustra o gabinete da pilha de CaC com o suporte de sustentação do sensor infravermelho. A Figura B.13b apresenta os detalhes de instalação do sensor infravermelho ao seu suporte e, na Figura B.13c, são apresentados os circuitos eletrônicos desenvolvidos para realizar o monitoramento da temperatura da CaC. Um display gráfico de 128x64 foi utilizado para apresentar a leitura atual da temperatura da pilha.

O sistema de monitoramento por infravermelho desenvolvido mostrou-se ser uma solução de baixo custo, sem a necessidade de contato físico e que permite acompanhar a distribuição da temperatura ao longo da CaC. O sensor consegue identificar as regiões da pilha que estão com temperaturas mais elevadas, diferentemente do que ocorre com o sinal proveniente dos termopares. Além disso, da forma como é feito o monitoramento, pode-se

utilizar os dados de temperatura para realizar o acionamento individualizado dos seis motores da ventilação forçada, o que possibilitaria um melhor controle do resfriamento e da distribuição da temperatura ao longo da CaC. A distribuição uniforme da temperatura sobre a pilha permite elevar a sua temperatura de referência para o controle, fazendo com que ela opere com maiores níveis de eficiência.

Figura B.13 – Instalação do sensor infravermelho no módulo de CaC: (a) módulo de CaC com o sensor infravermelho instalado; (b) detalhe do sensor infravermelho em seu suporte; (c) circuitos eletrônicos e display gráfico com a temperatura da CaC



(a)



(b)



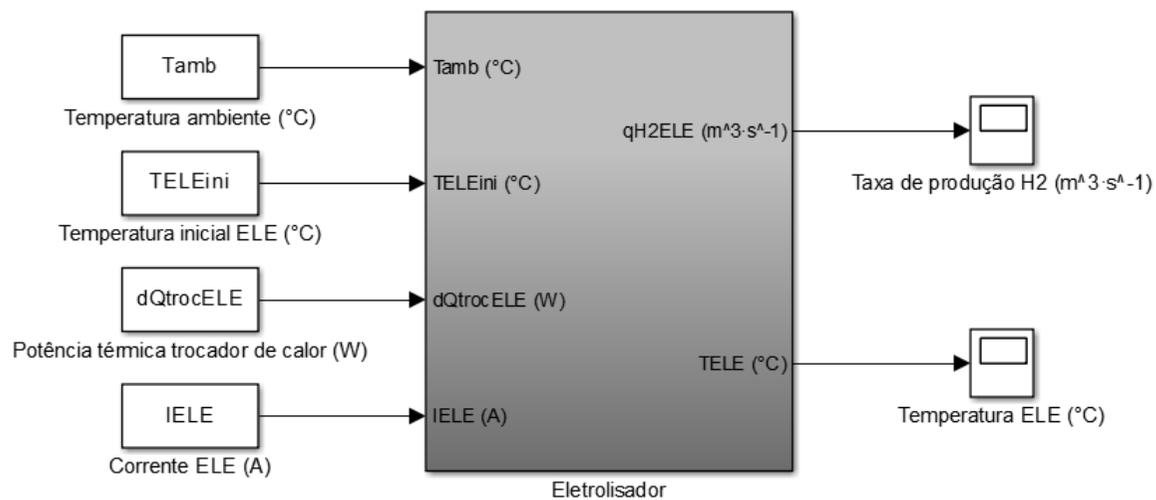
(c)

Fonte: Autor.

Até o presente momento, o sinal de temperatura utilizado para controle é proveniente dos termopares e os motores do sistema de ventilação são acionados simultaneamente.

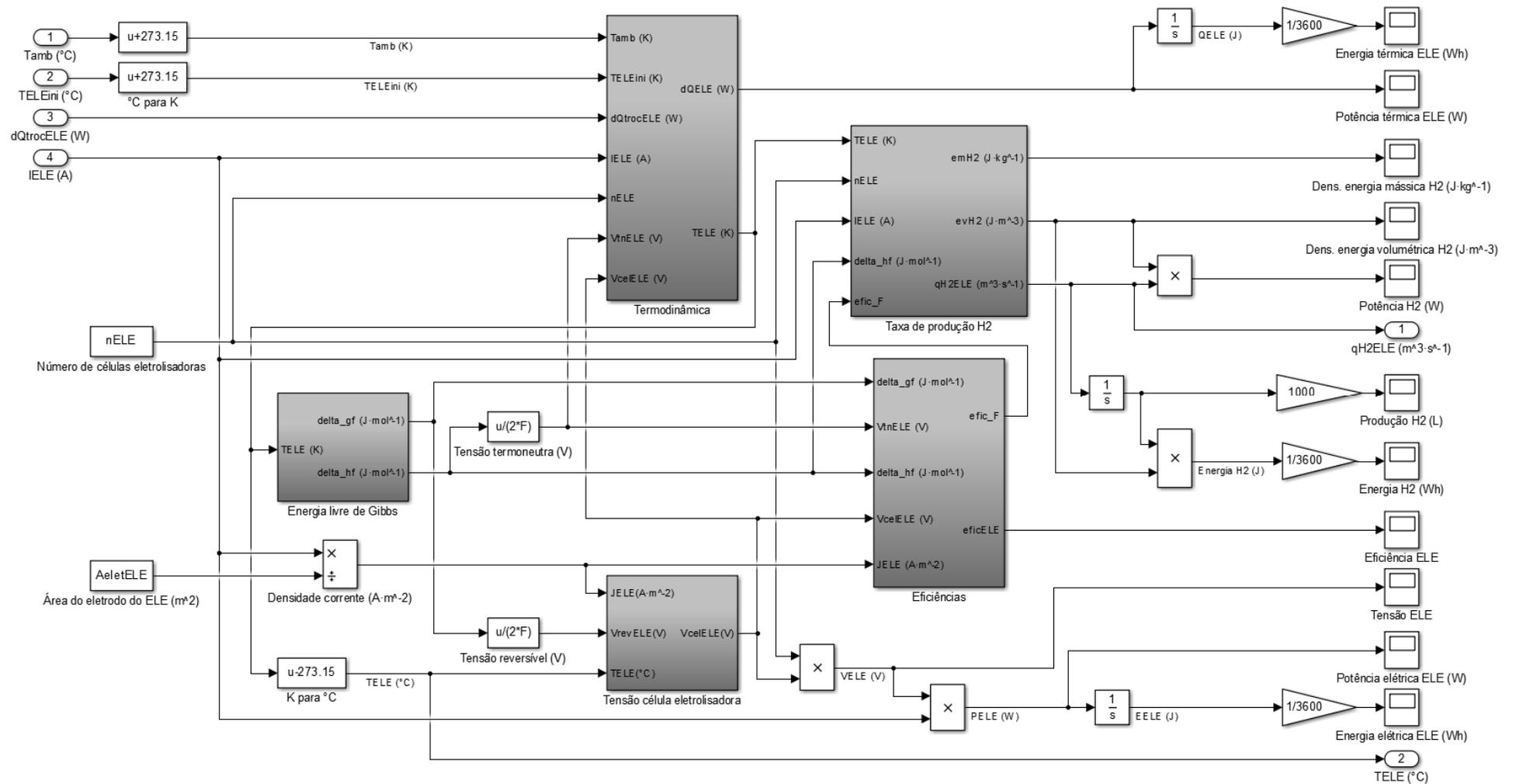
APÊNDICE C – MODELO DO ELETROLISADOR ALCALINO DESENVOLVIDO NO SIMULINK/MATLAB

Figura C.1 – Diagrama externo do modelo do eletrolisador alcalino



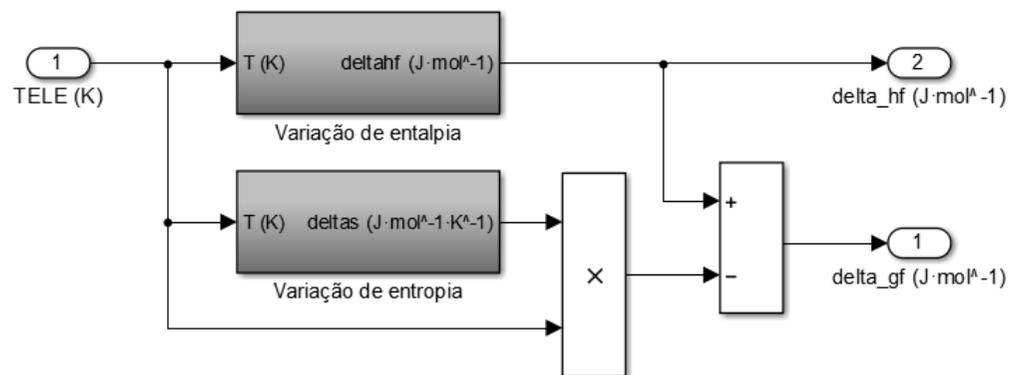
Fonte: Autor.

Figura C.2 – Bloco “Eletrolisador”



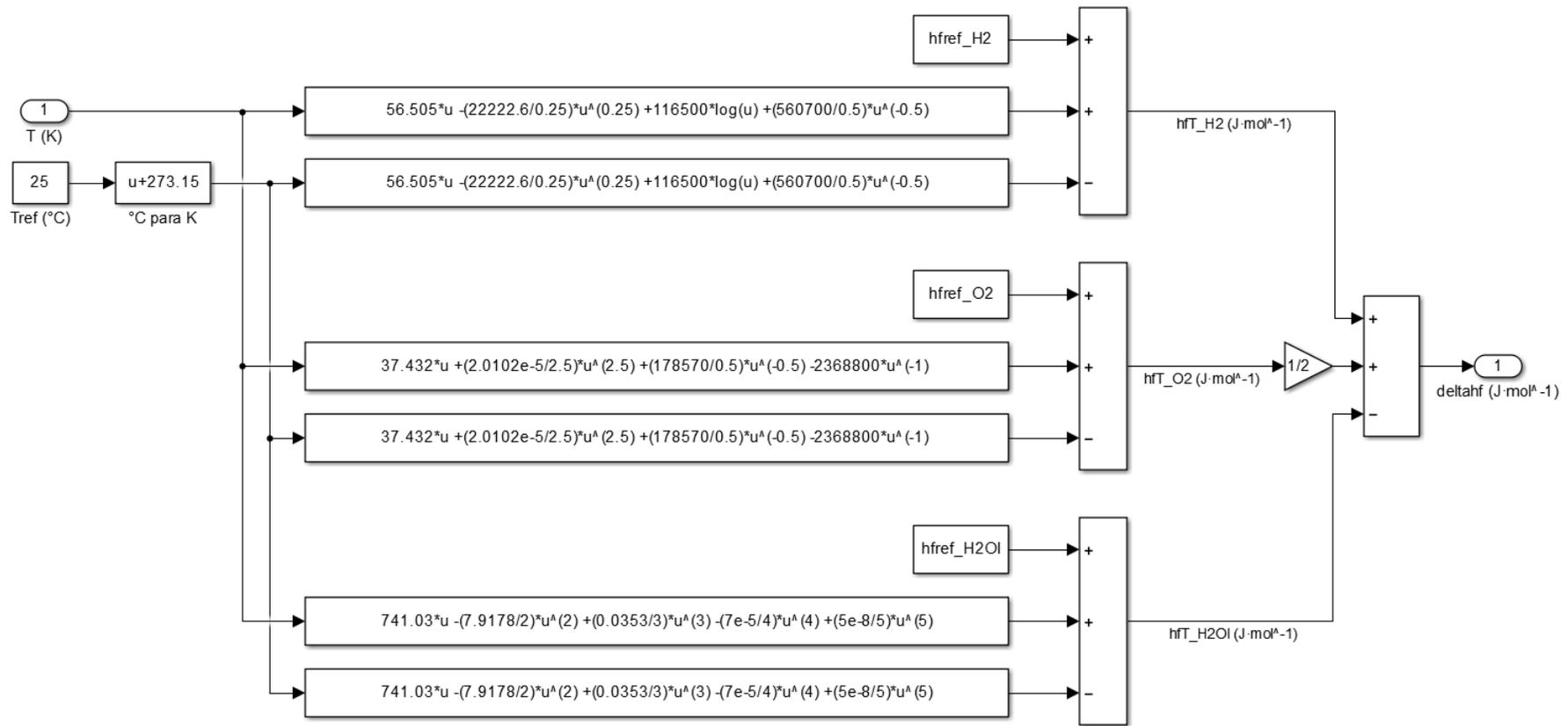
Fonte: Autor.

Figura C.3 – Bloco “Eletrolisador → Energia livre de Gibbs”



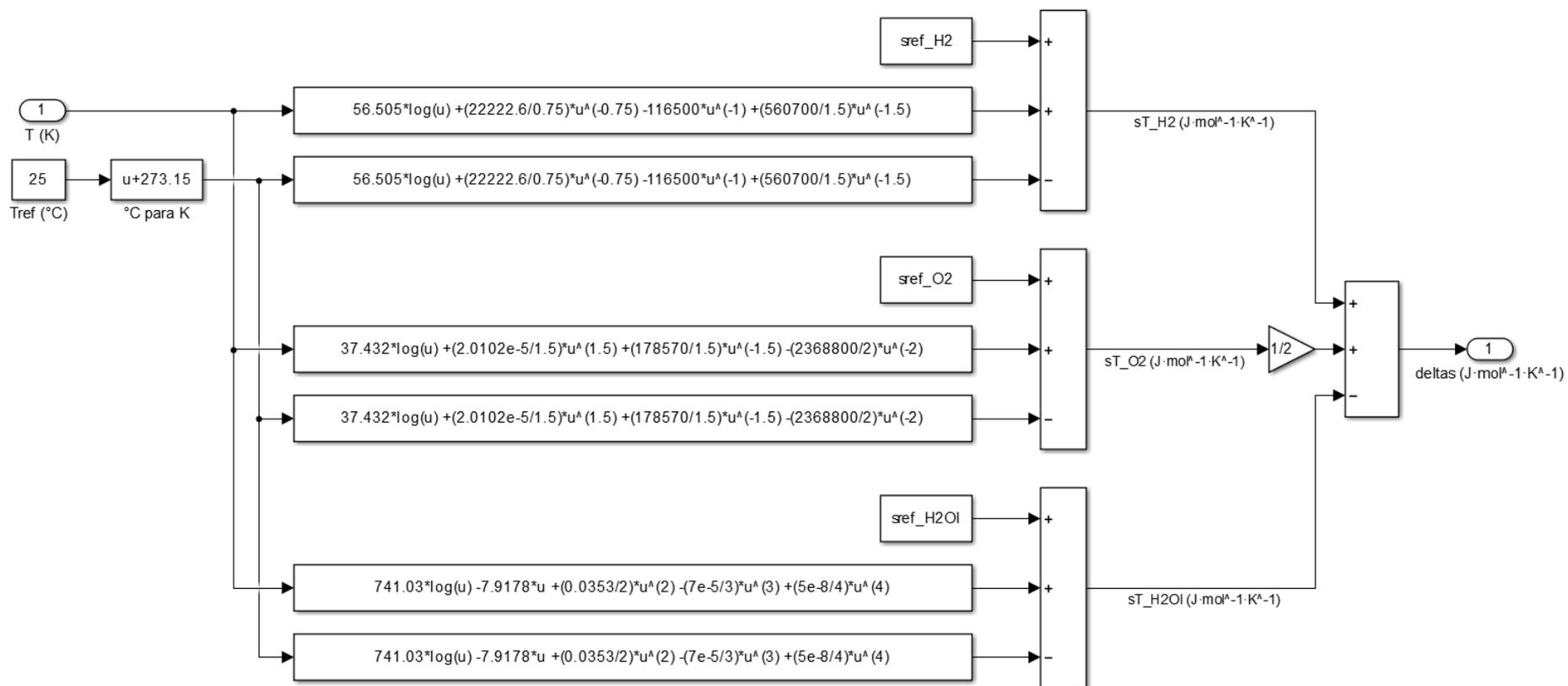
Fonte: Autor.

Figura C.4 – Bloco “Eletrolisador → Energia livre de Gibbs → Variação de entalpia”



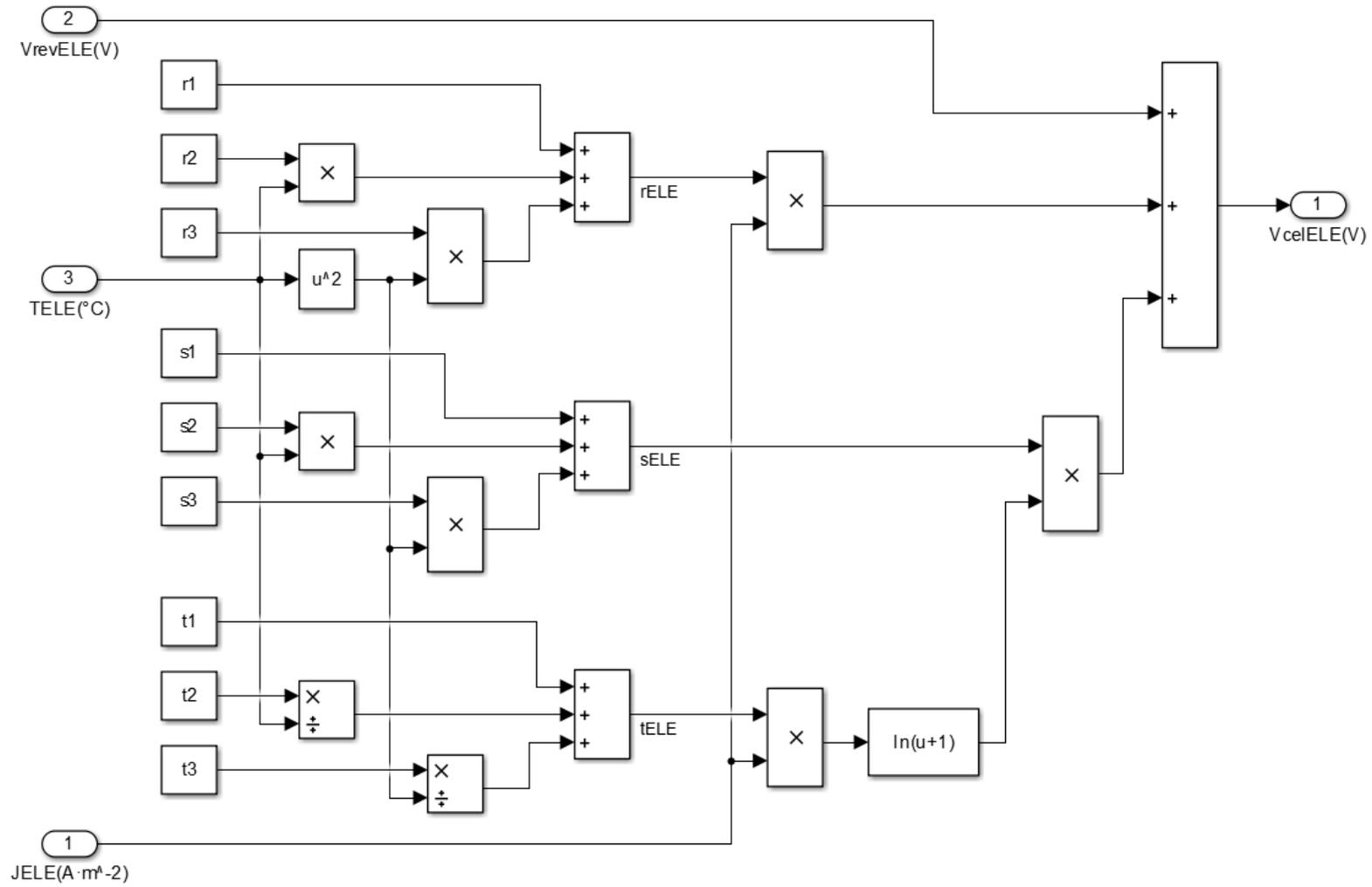
Fonte: Autor.

Figura C.5 – Bloco “Eletrolisador → Energia livre de Gibbs → Variação de entropia”



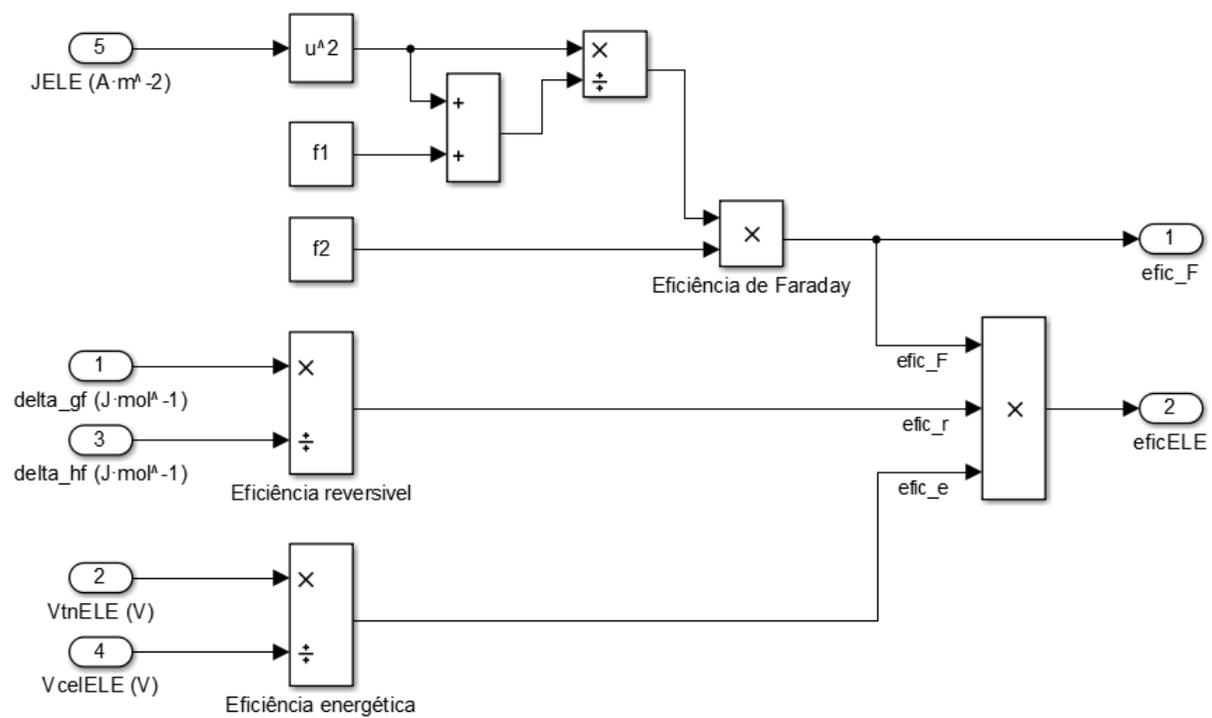
Fonte: Autor.

Figura C.6 – Bloco “Eletrolisador → Tensão célula eletrolisadora”



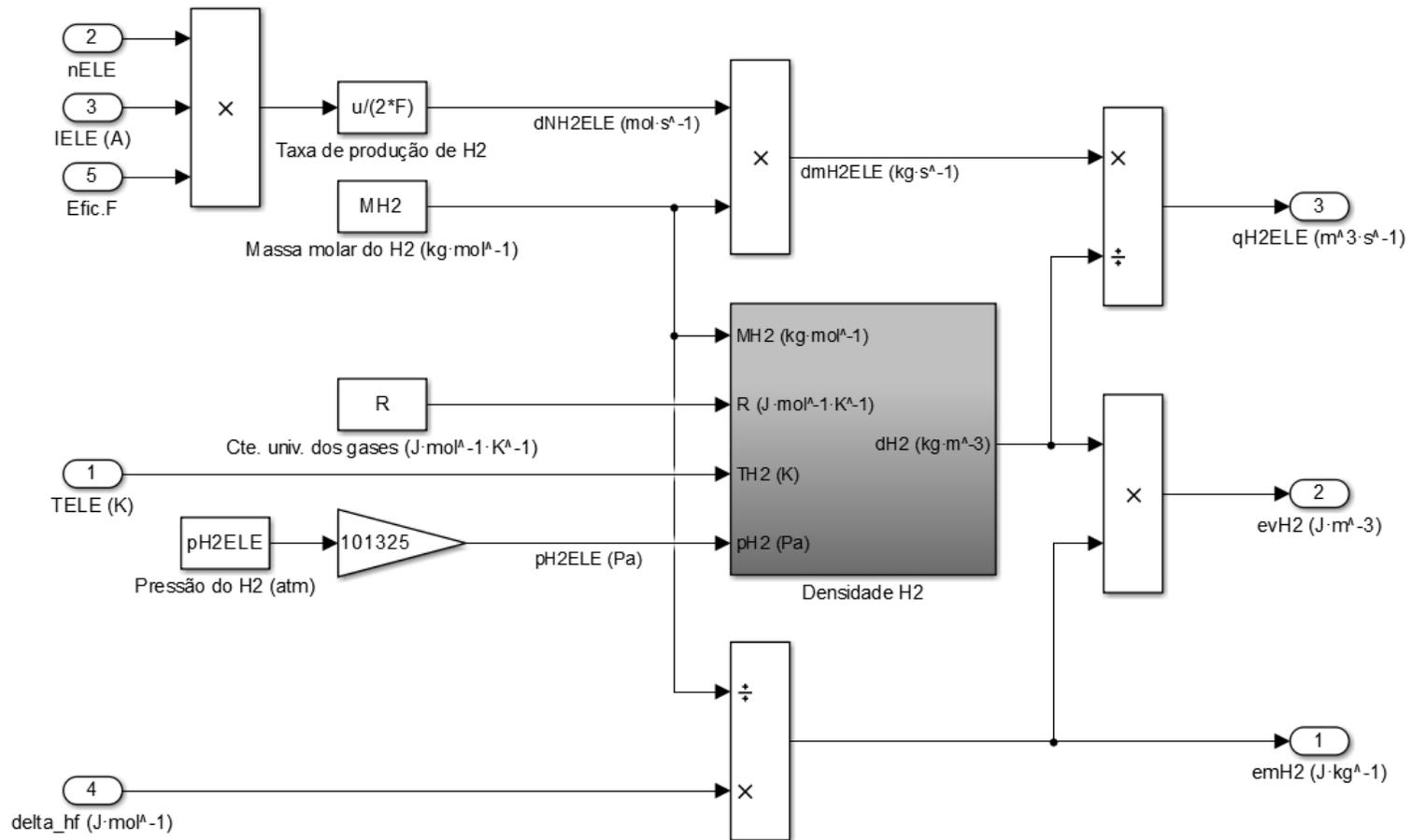
Fonte: Autor.

Figura C.7 – Bloco “Eletrolisador → Eficiências”



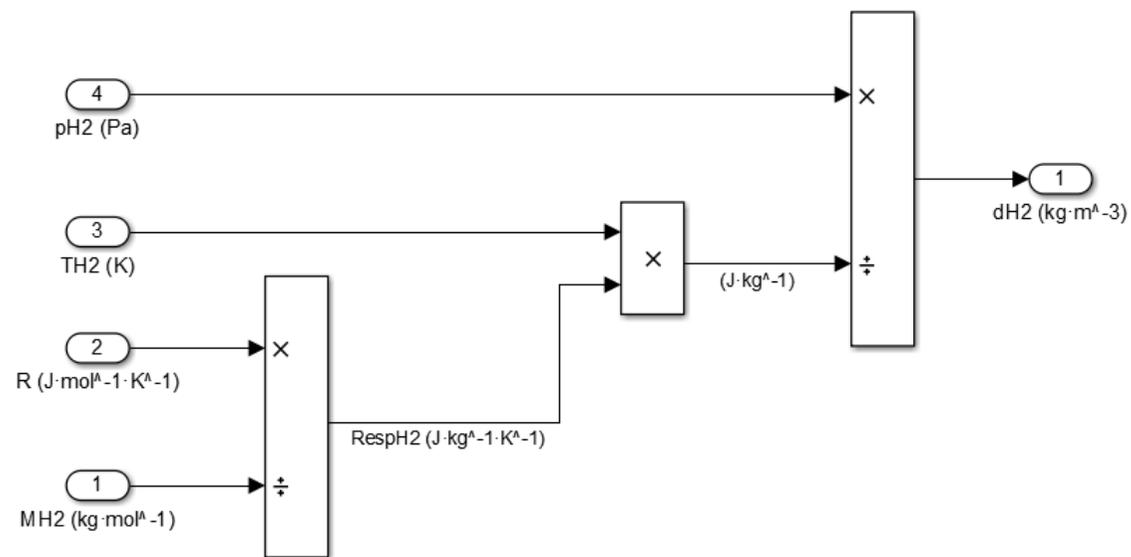
Fonte: Autor.

Figura C.8 – Bloco “Eletrolisador → Taxa de produção H2”



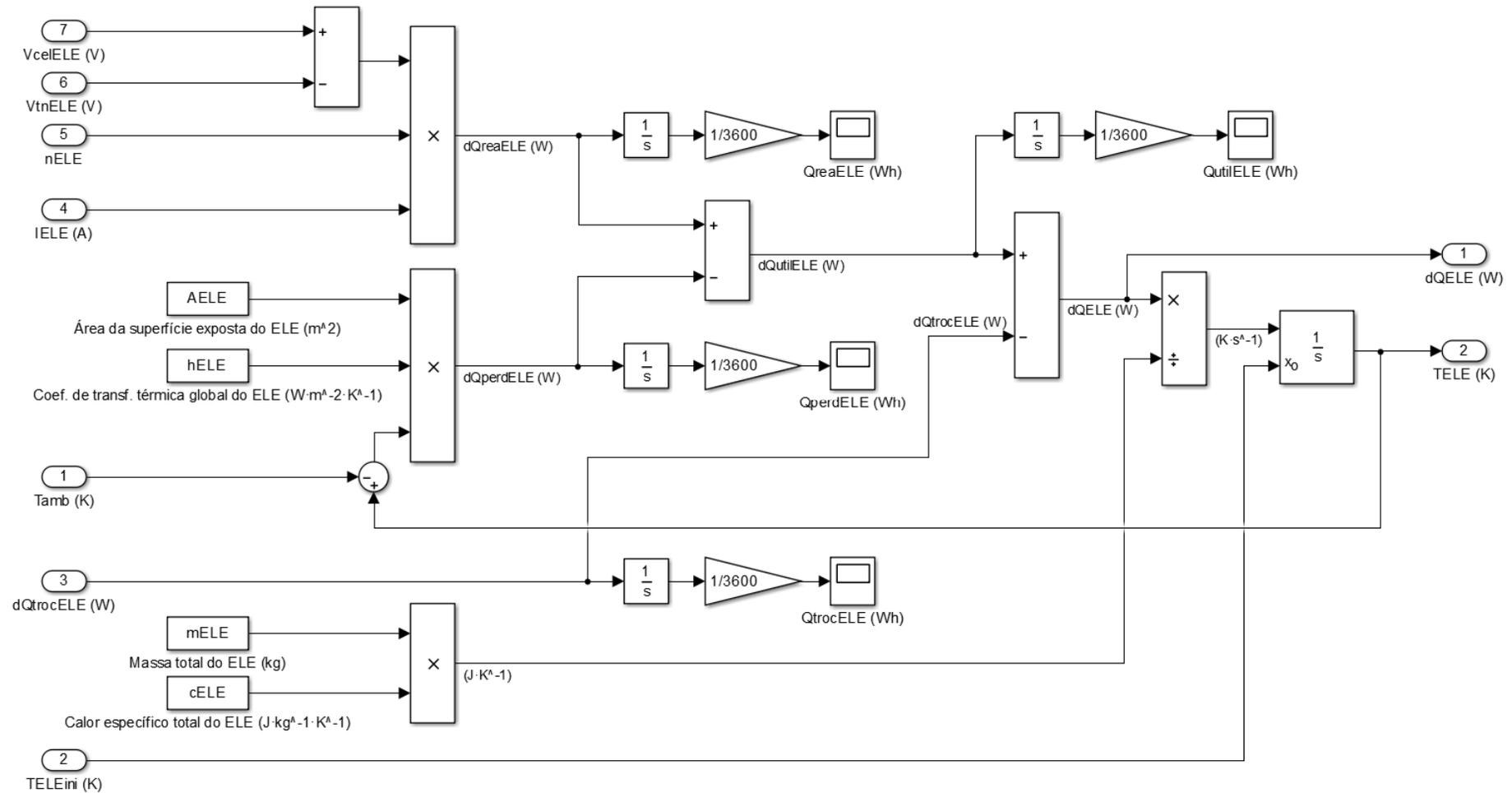
Fonte: Autor.

Figura C.9 – Bloco “Eletrolisador → Taxa de produção H2 → Densidade H2”



Fonte: Autor.

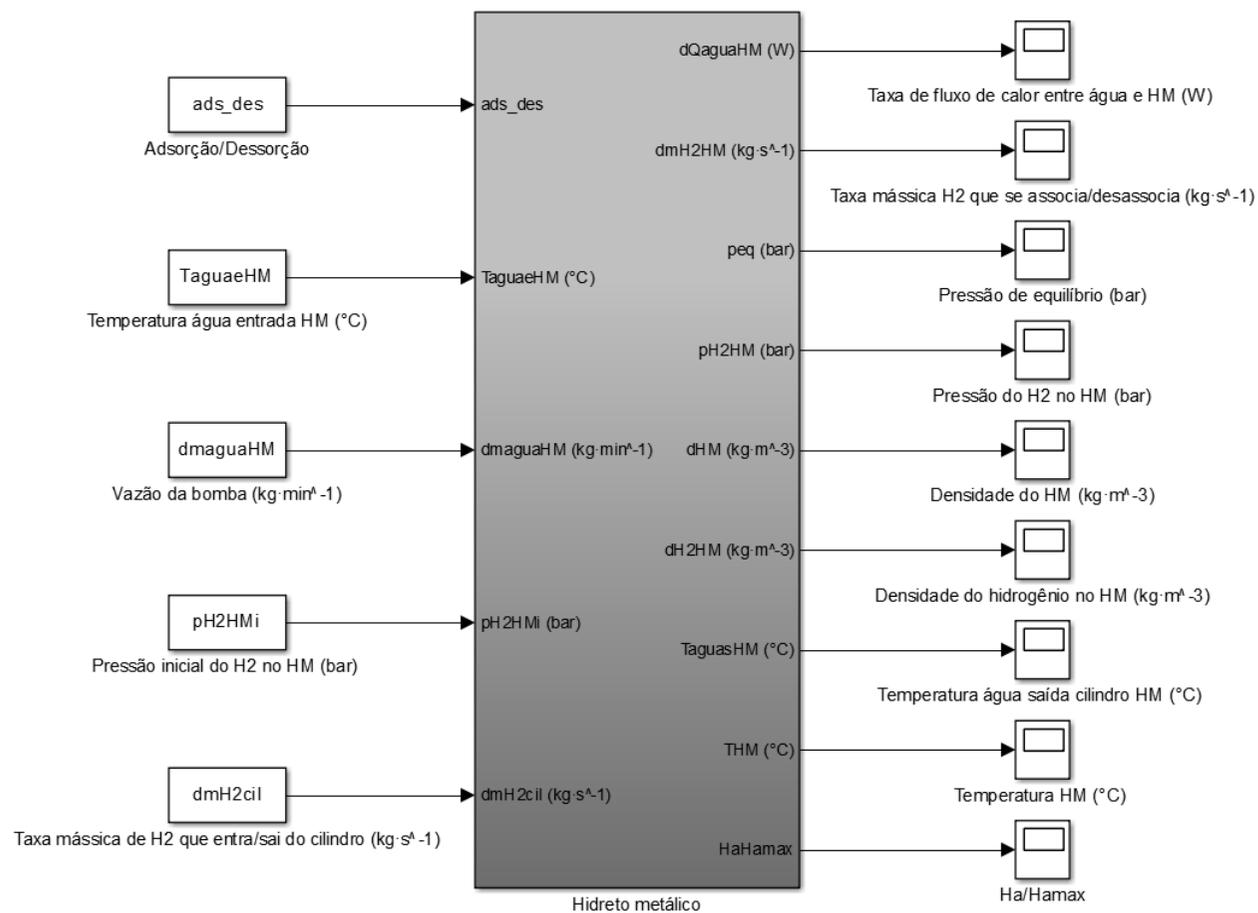
Figura C.10 – Bloco “Eletrolisador → Termodinâmica”



Fonte: Autor.

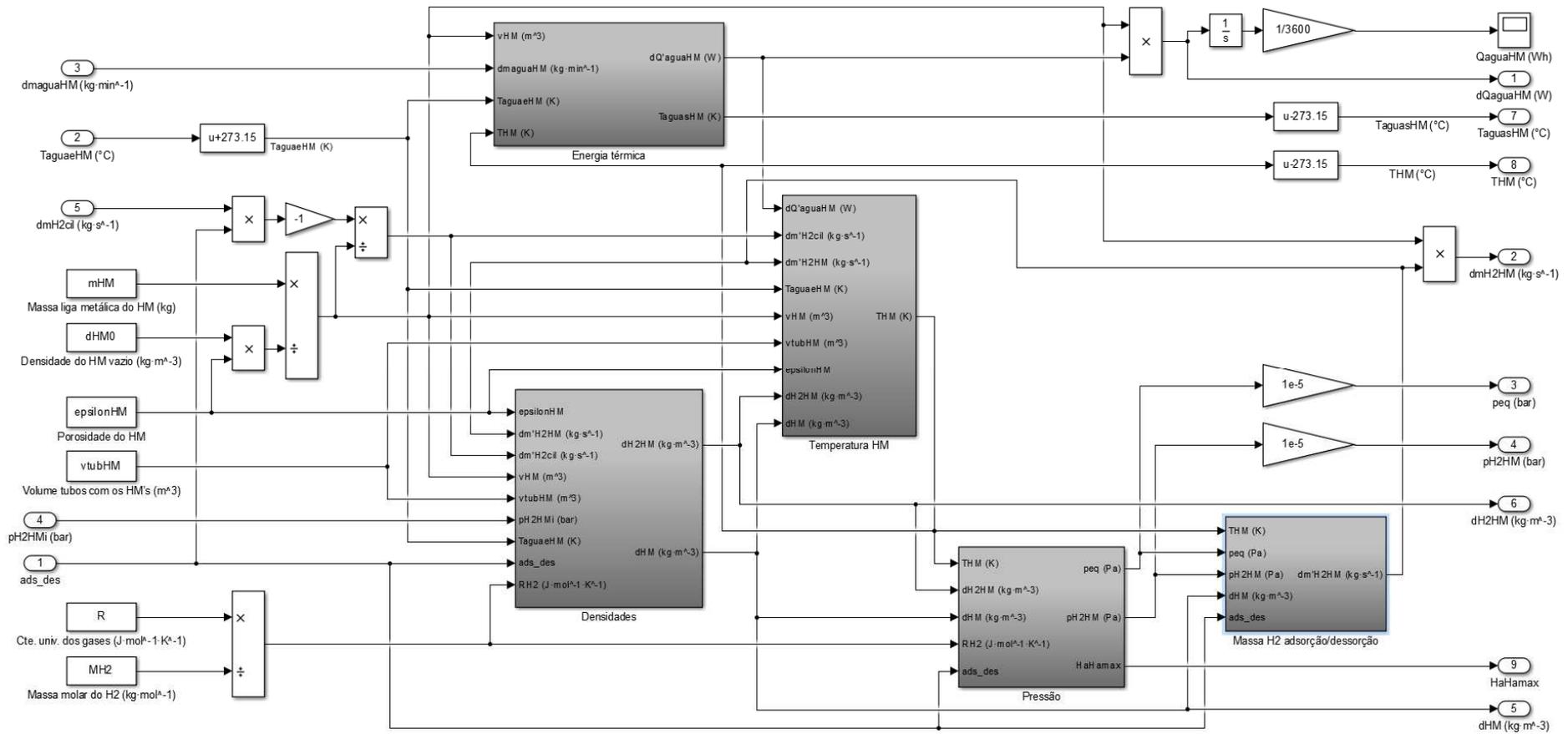
APÊNDICE D – MODELO DO CILINDRO DE HIDRETOS METÁLICOS DESENVOLVIDO NO SIMULINK/MATLAB

Figura D.1 – Diagrama externo do modelo do hidreto metálico



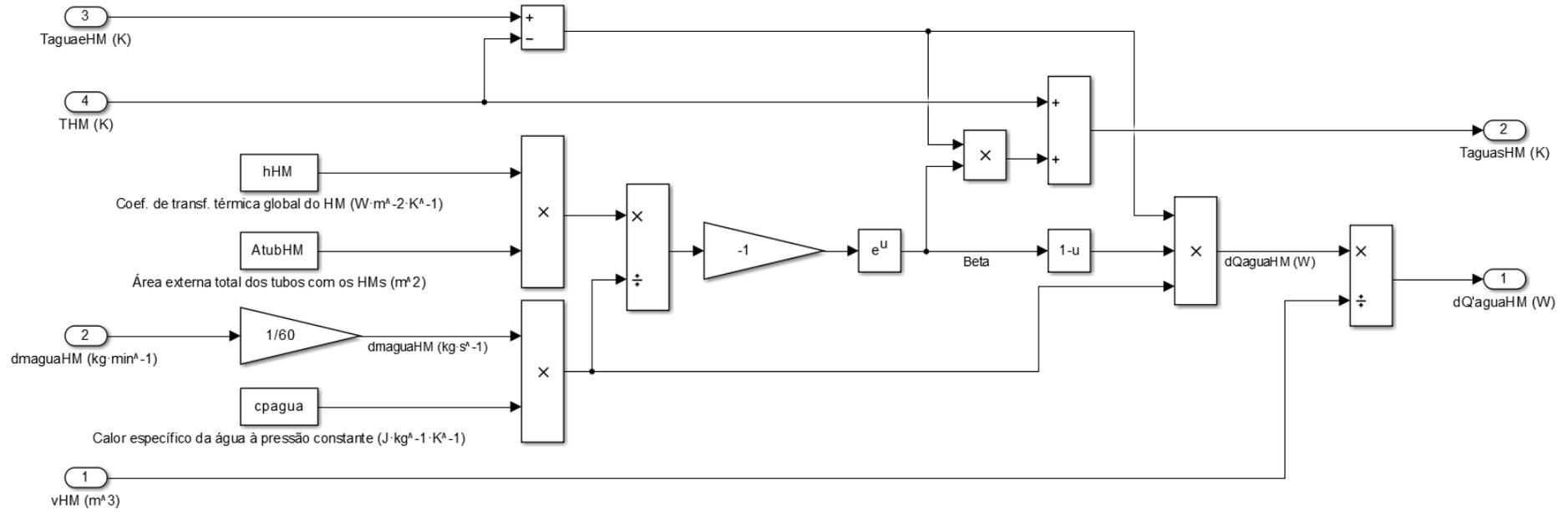
Fonte: Autor.

Figura D.2 – Bloco “Hidreto metálico”



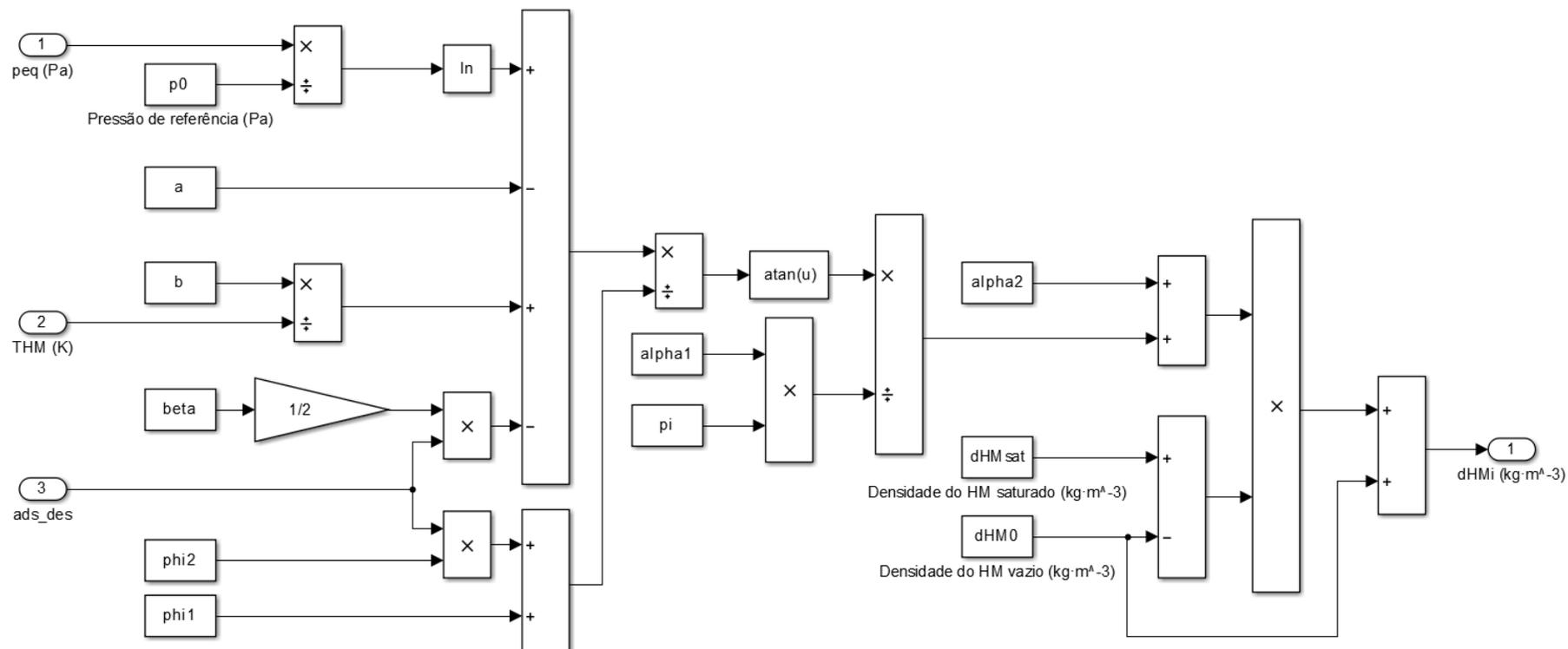
Fonte: Autor.

Figura D.3 – Bloco “Hidreto metálico → Energia térmica”



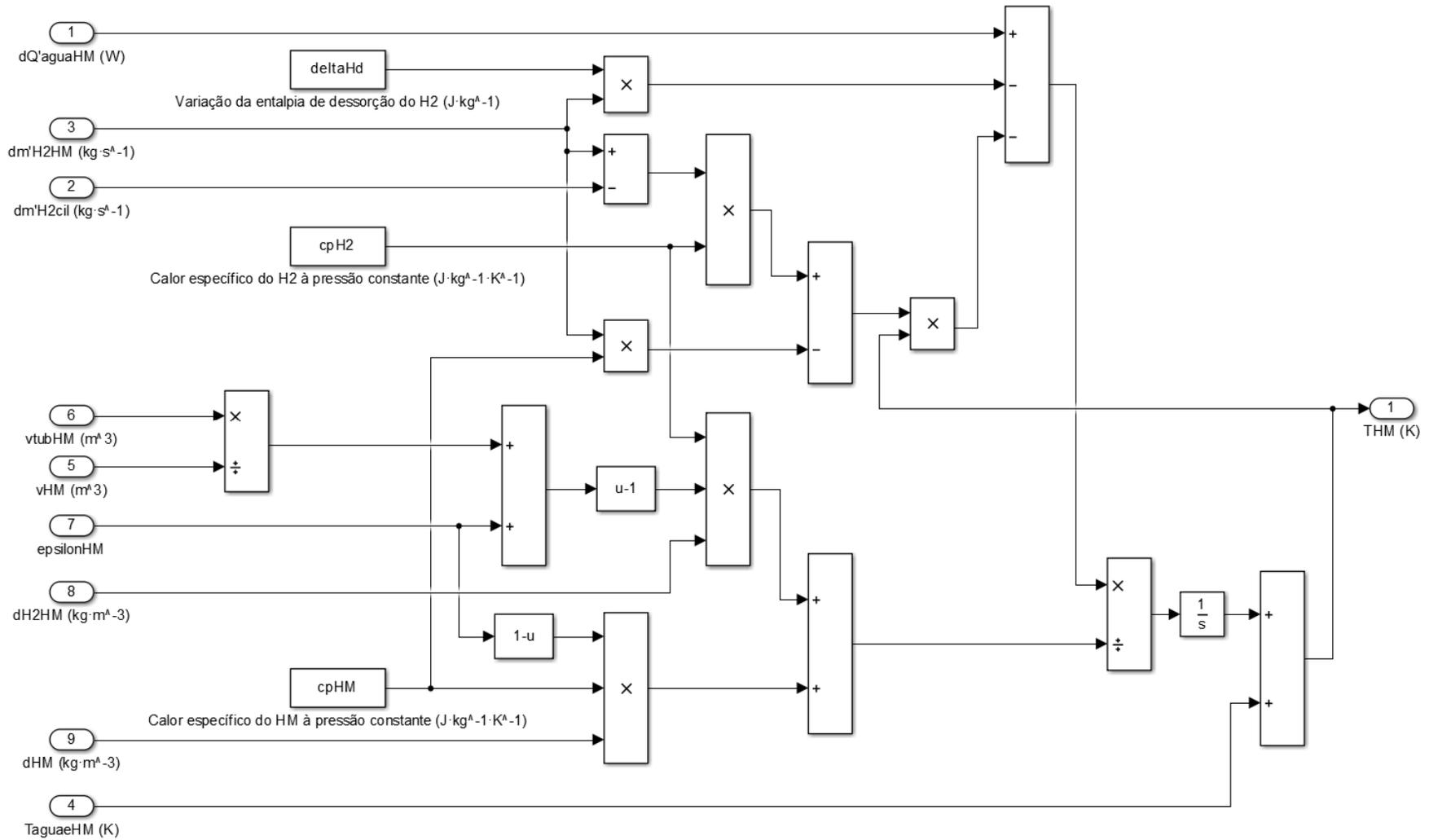
Fonte: Autor.

Figura D.5 – Bloco “Hidreto metálico → Densidades → Densidade inicial HM”



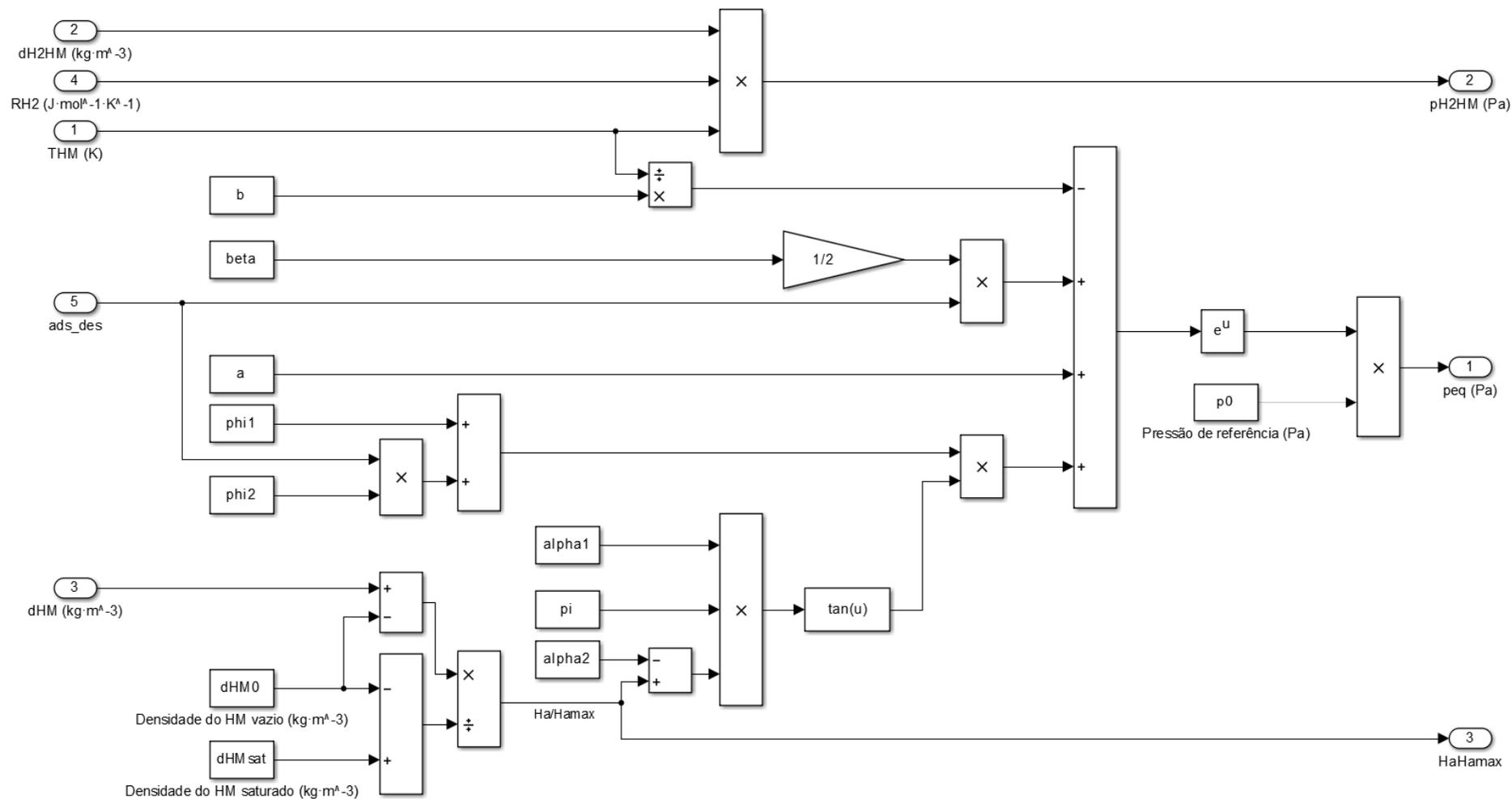
Fonte: Autor.

Figura D.6 – Bloco “Hidreto metálico → Temperatura HM”



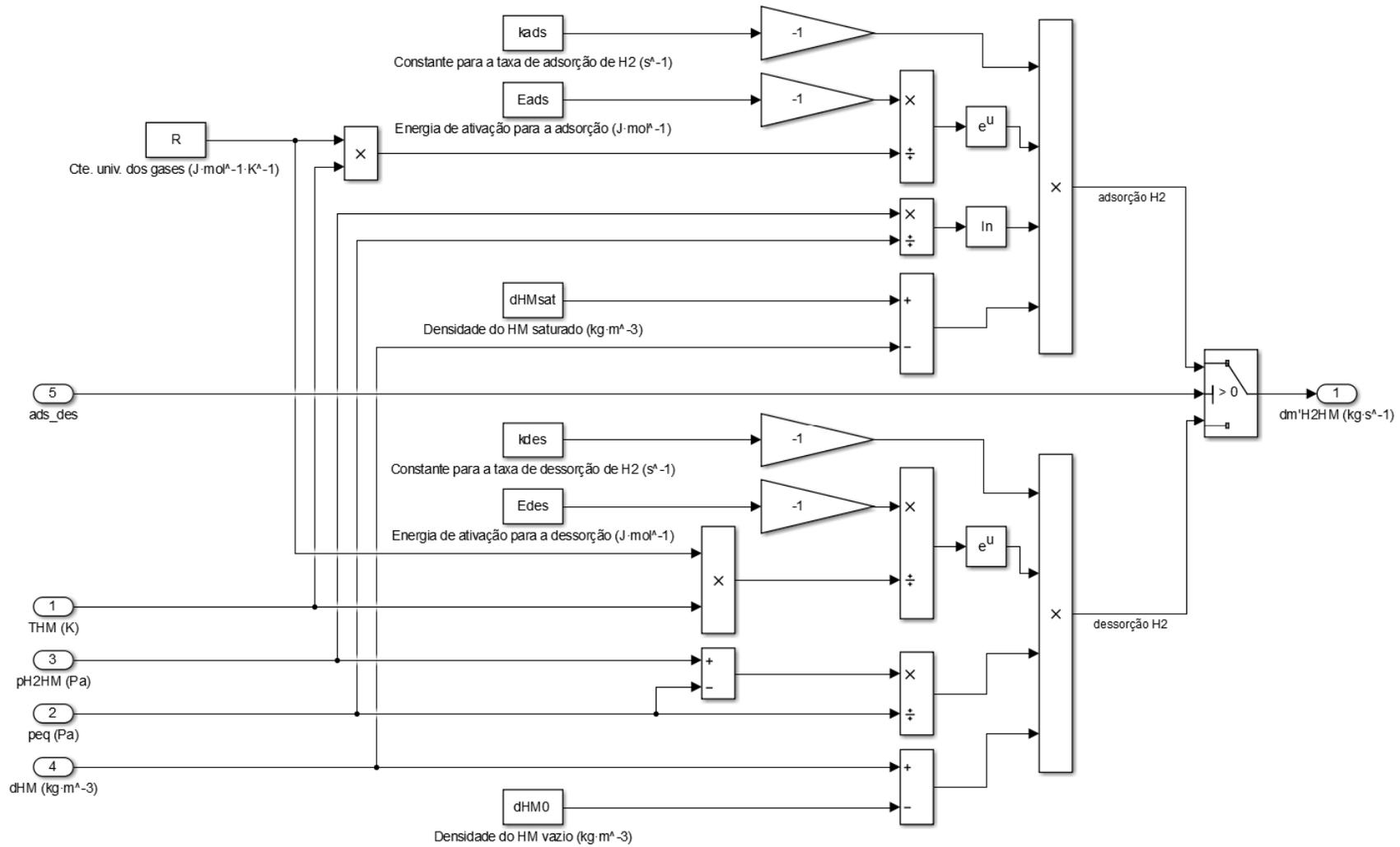
Fonte: Autor.

Figura D.7 – Bloco “Hidreto metálico → Pressão”



Fonte: Autor.

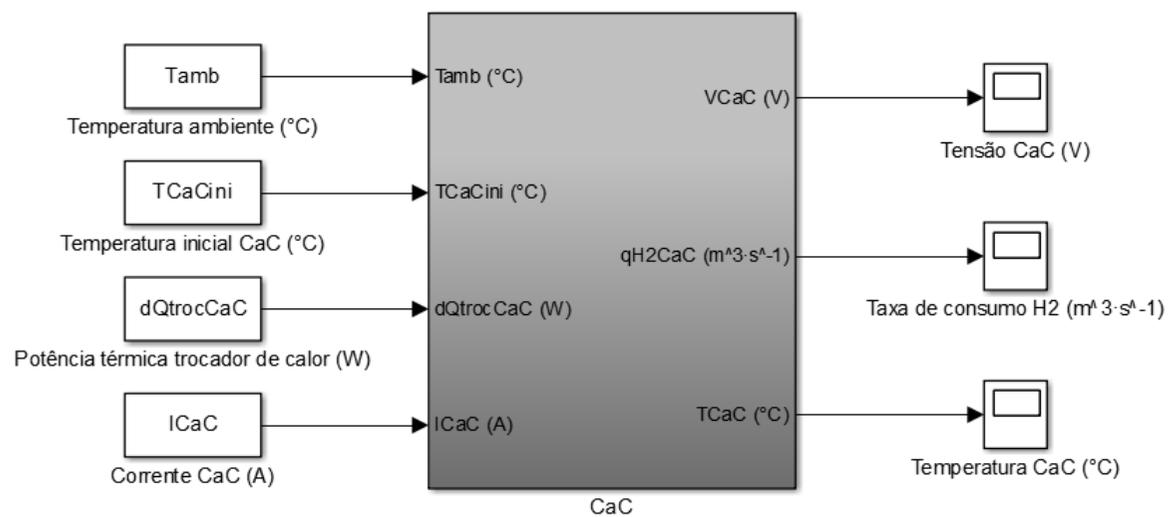
Figura D.8 – Bloco “Hidreto metálico → Massa H2 adsorção/dessorção”



Fonte: Autor.

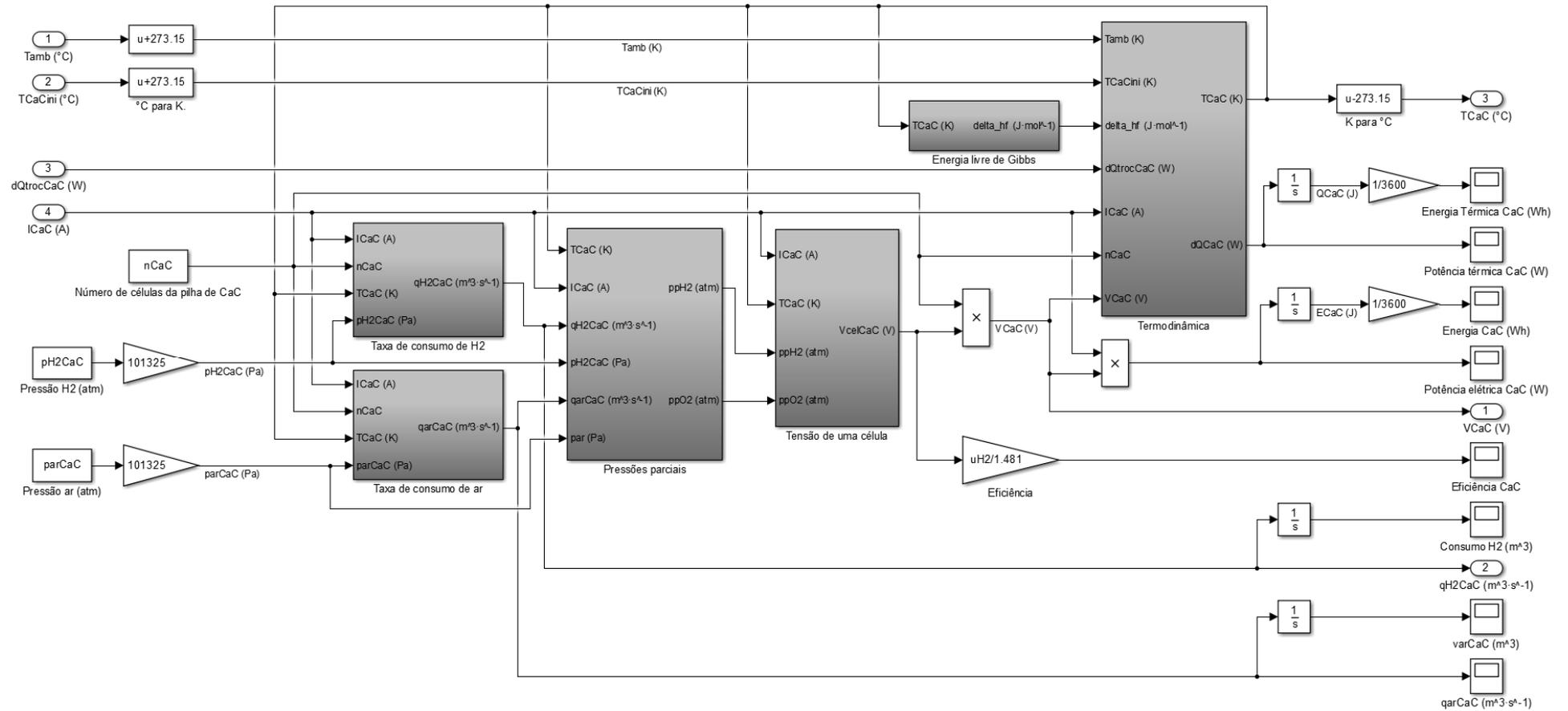
APÊNDICE E – MODELO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM DESENVOLVIDO NO SIMULINK/MATLAB

Figura E.1 – Diagrama externo do modelo da célula a combustível do tipo PEM



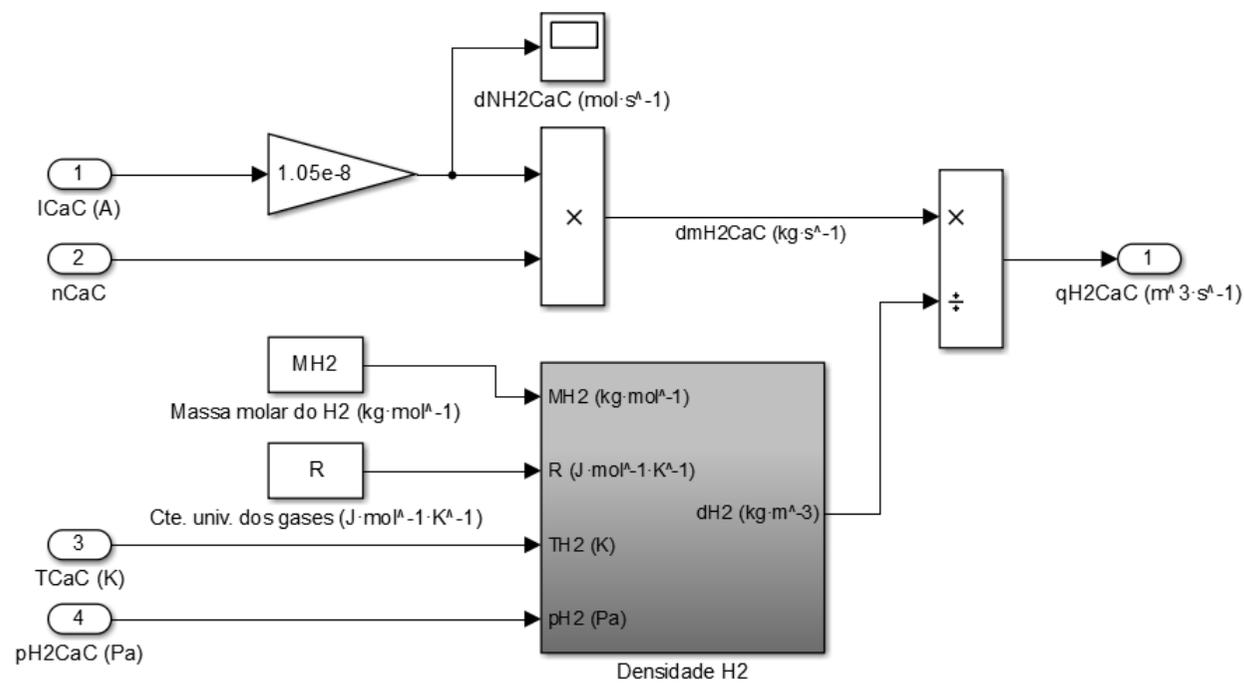
Fonte: Autor.

Figura E.2 – Bloco “CaC”



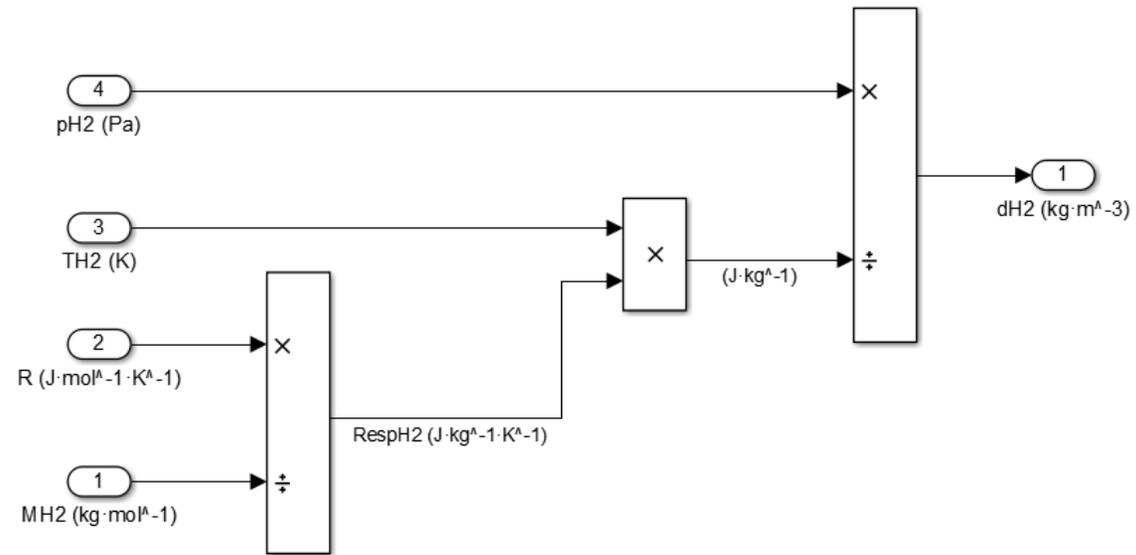
Fonte: Autor.

Figura E.3 – Bloco “CaC → Taxa de consumo de H2”



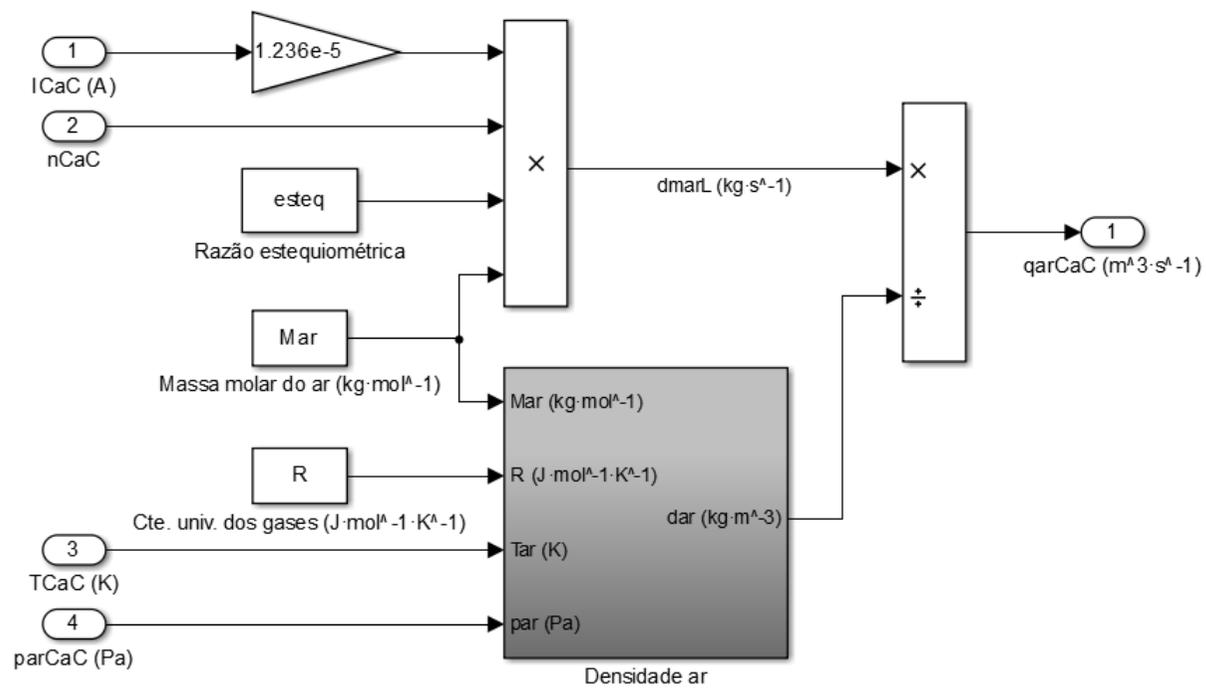
Fonte: Autor.

Figura E.4 – Bloco “CaC → Taxa de consumo de H2 → Densidade H2”



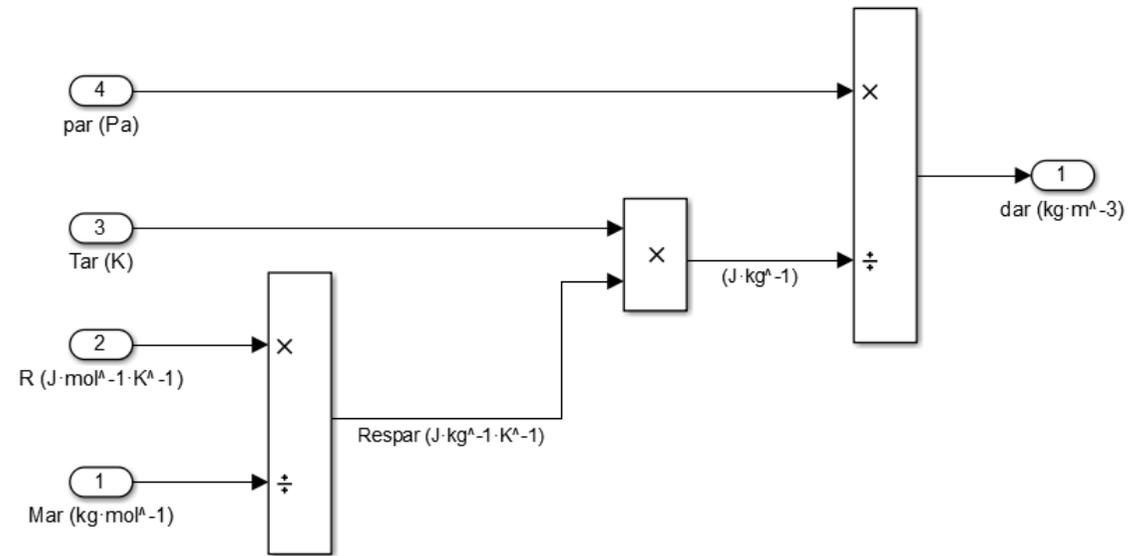
Fonte: Autor.

Figura E.5 – Bloco “CaC → Taxa de consumo de ar”



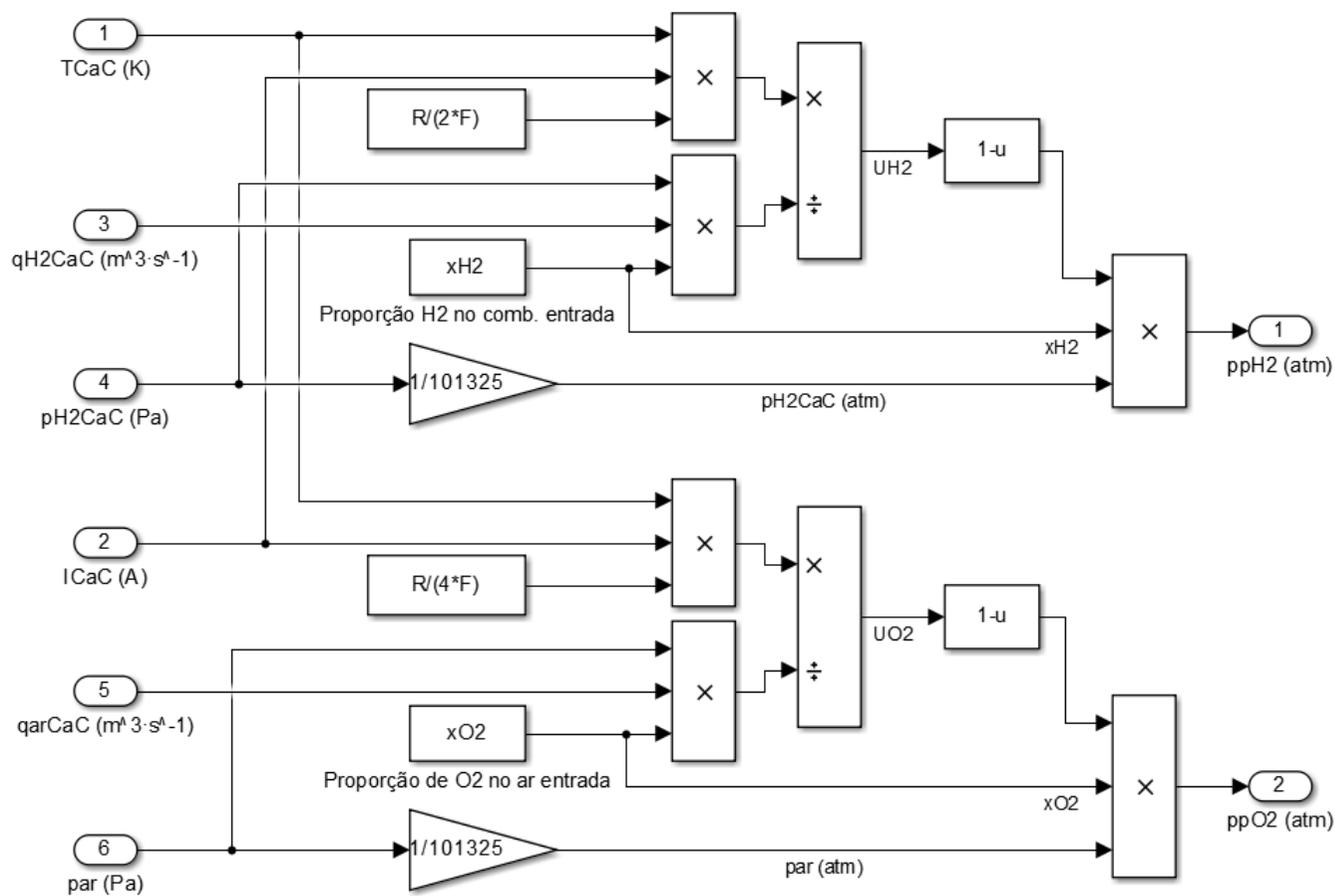
Fonte: Autor.

Figura E.6 – Bloco “CaC → Taxa de consumo de ar → Densidade ar”



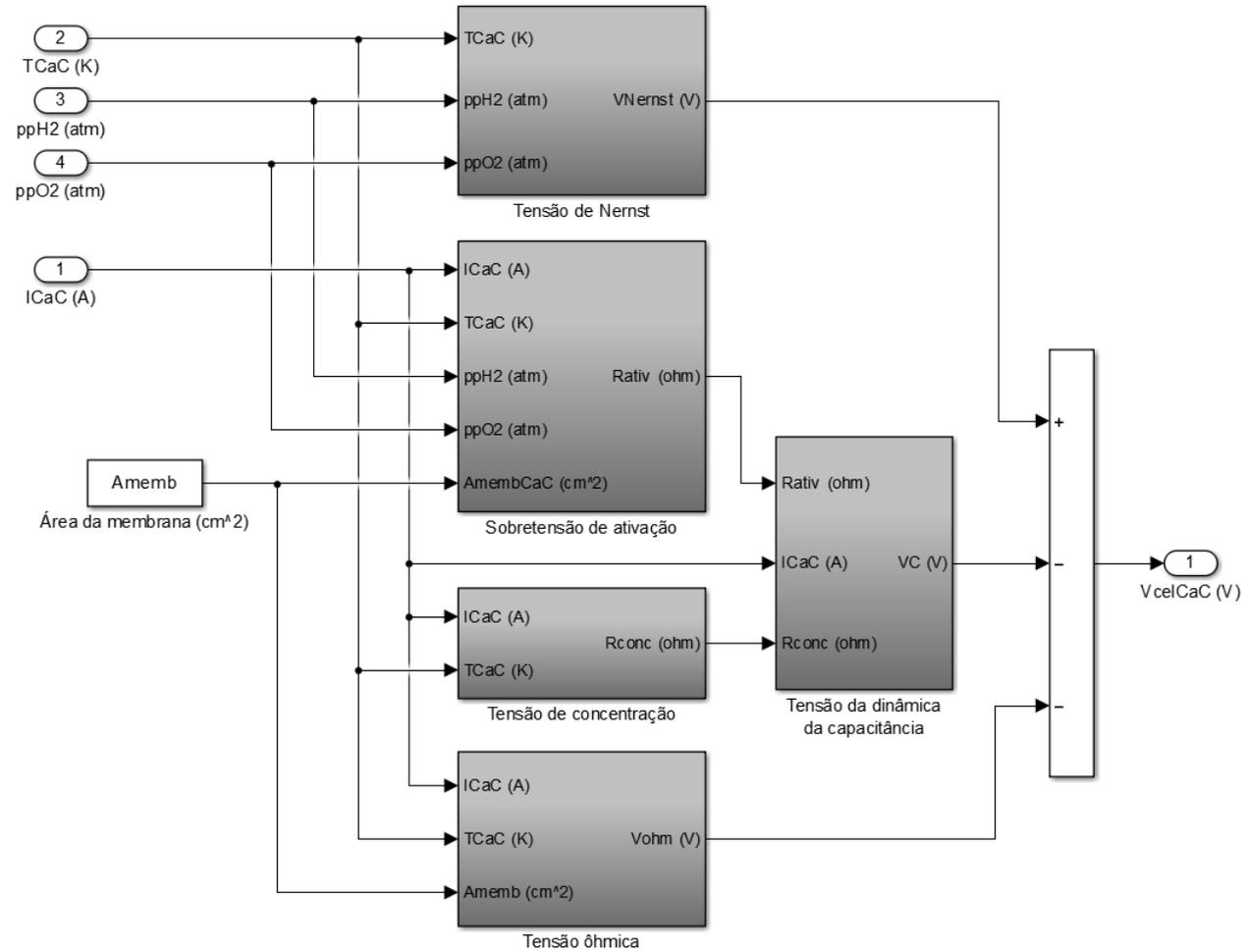
Fonte: Autor.

Figura E.7 – Bloco “CaC → Pressões parciais”



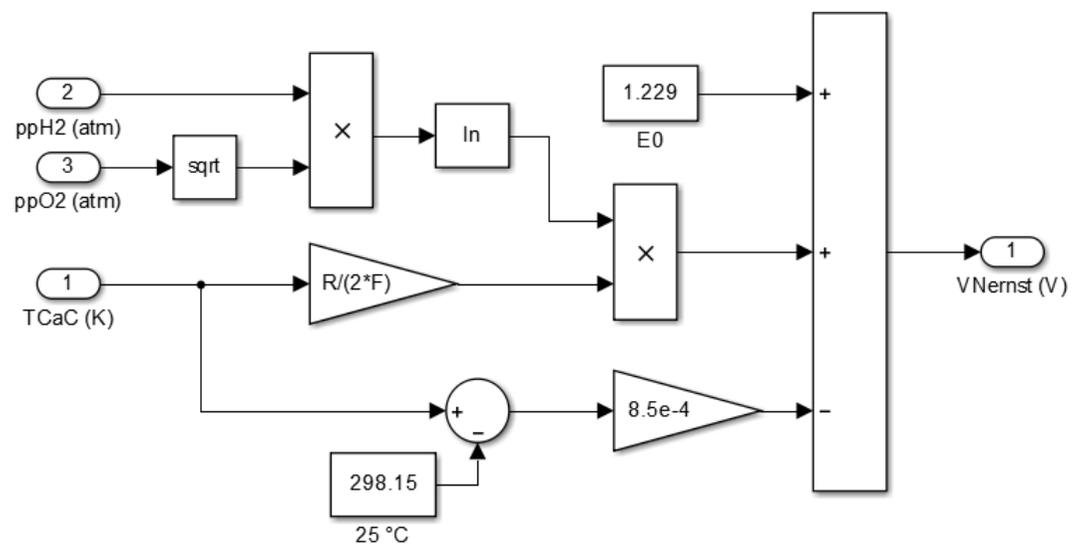
Fonte: Autor.

Figura E.8 – Bloco “CaC → Tensão de uma célula”



Fonte: Autor.

Figura E.9 – Bloco “CaC → Tensão de uma célula → Tensão de Nernst”



Fonte: Autor.

Figura E.10 – Bloco “CaC → Tensão de uma célula → Sobretensão de ativação”

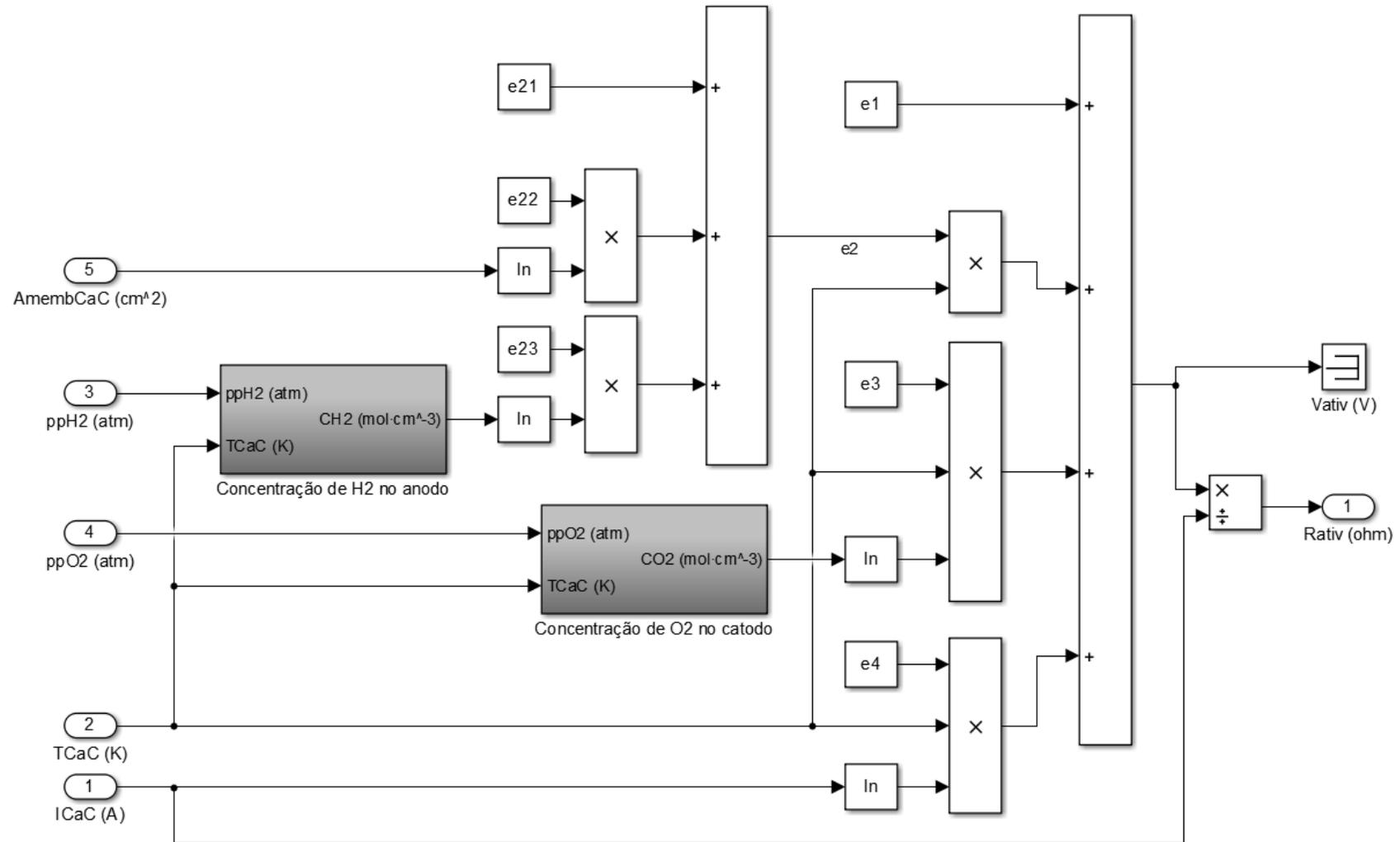
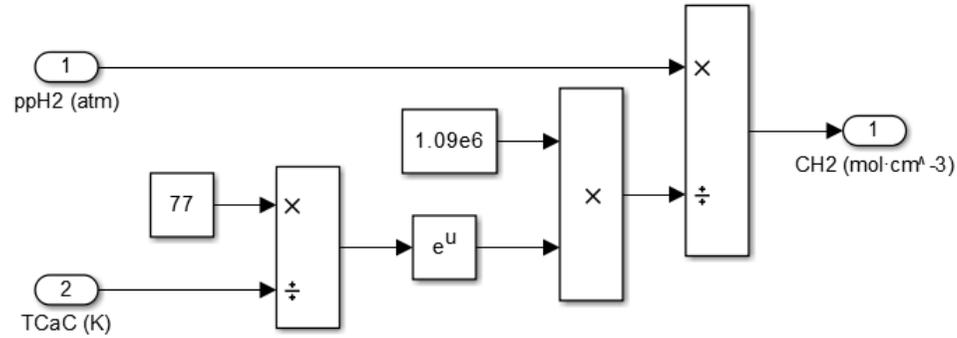
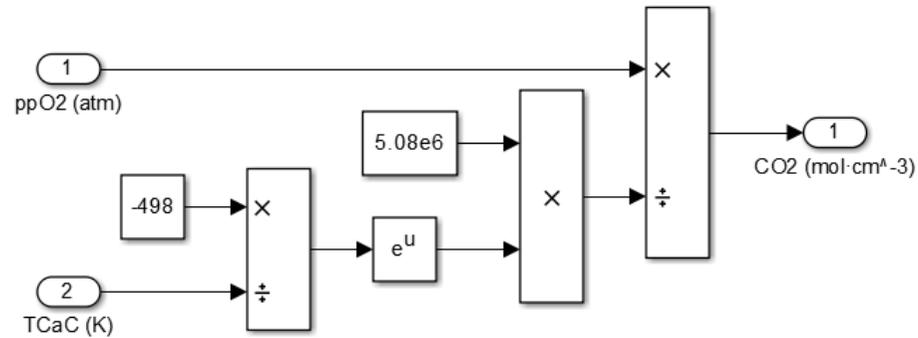


Figura E.11 – Bloco “CaC → Tensão de uma célula → Sobretensão de ativação → Concentração de H2 no anodo”



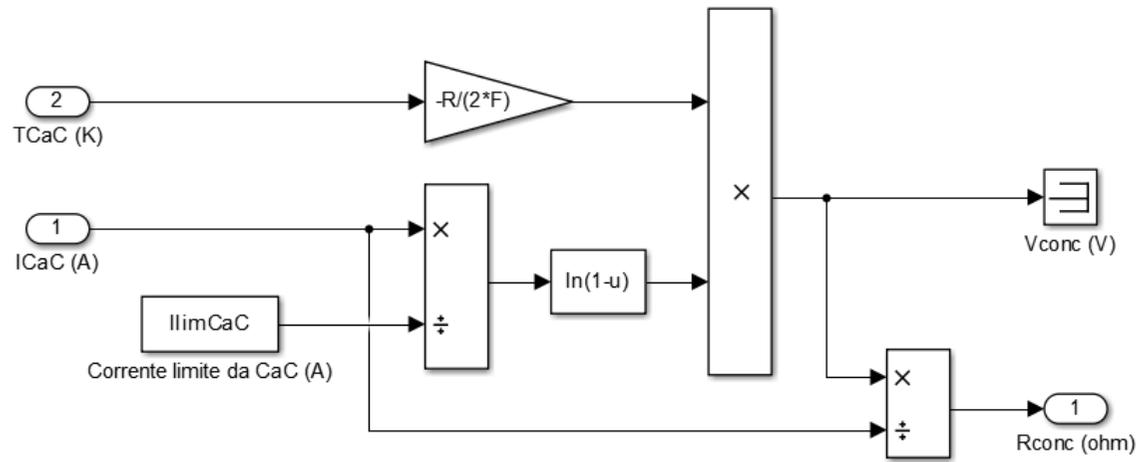
Fonte: Autor.

Figura E.12 – Bloco “CaC → Tensão de uma célula → Sobretensão de ativação → Concentração de O2 no anodo”



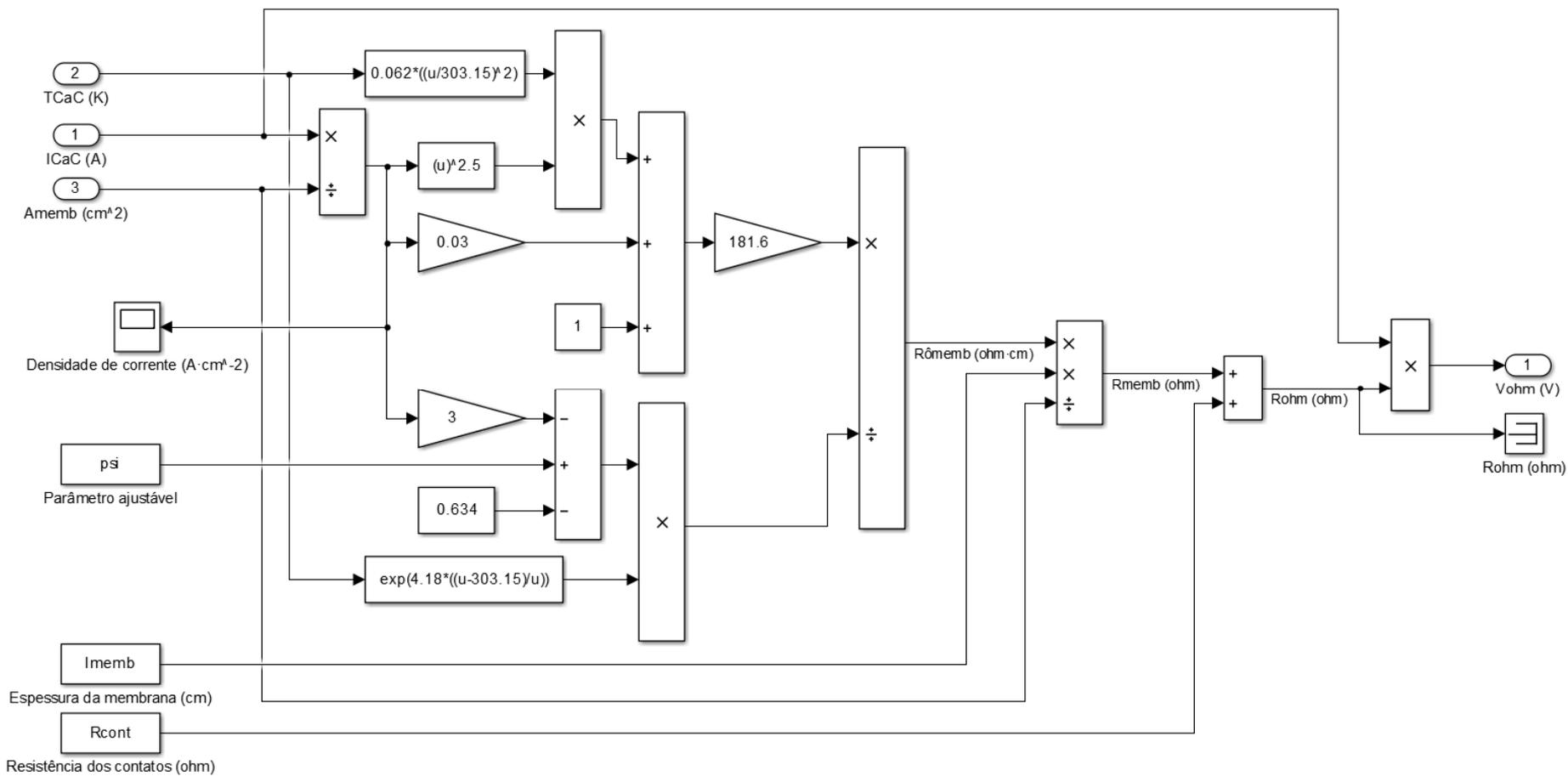
Fonte: Autor.

Figura E.13 – Bloco “CaC → Tensão de uma célula → Tensão de concentração”



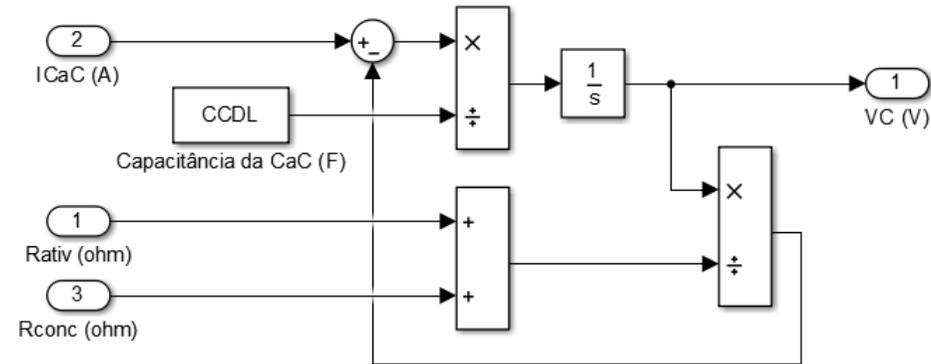
Fonte: Autor.

Figura E.14 – Bloco “CaC → Tensão de uma célula → Tensão ôhmica”



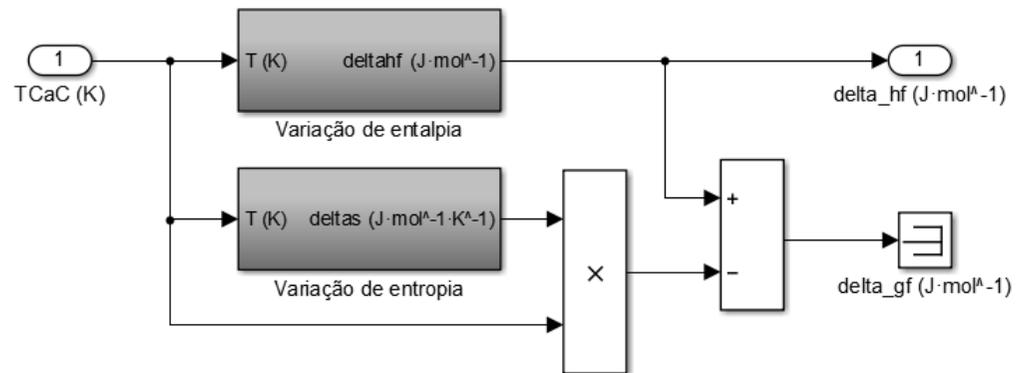
Fonte: Autor.

Figura E.15 – Bloco “CaC → Tensão de uma célula → Tensão da dinâmica da capacitância”



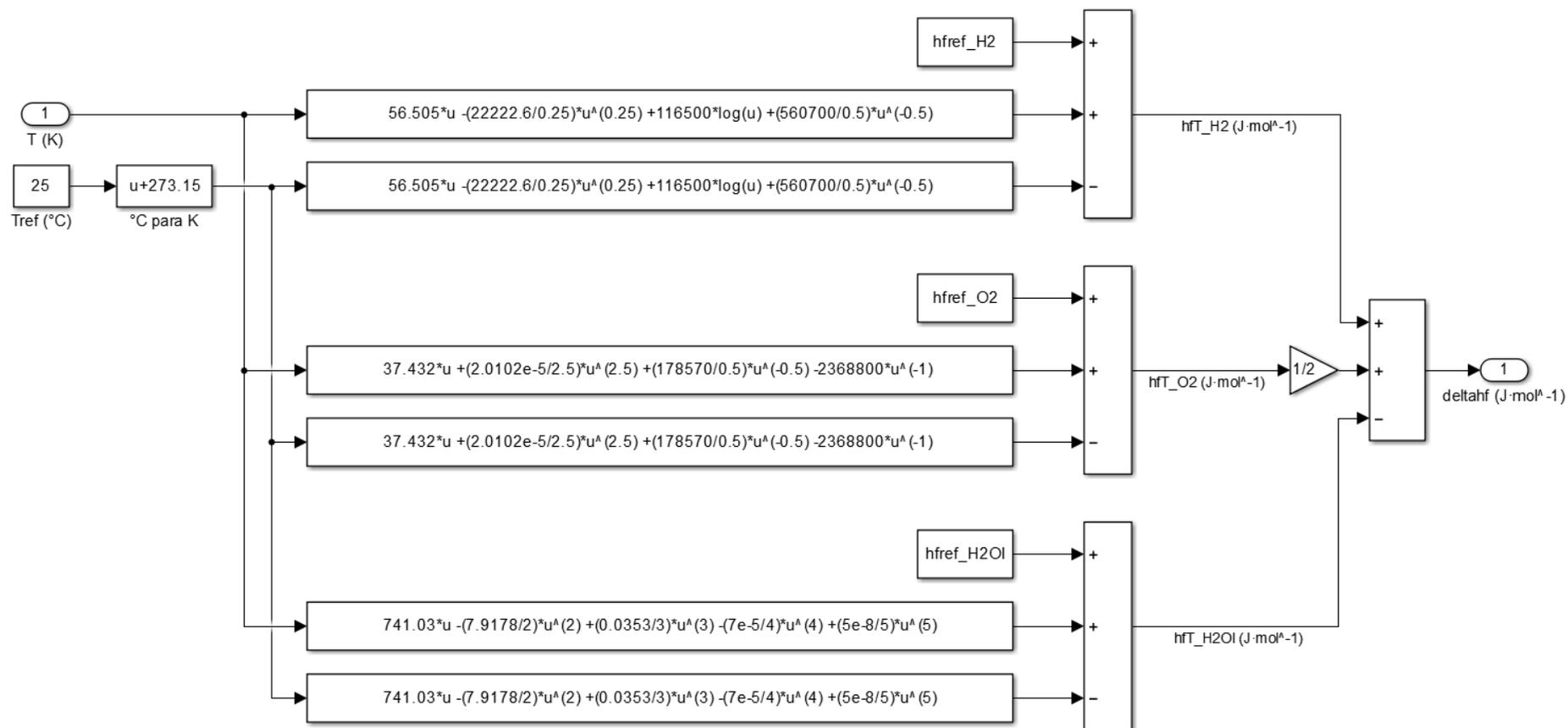
Fonte: Autor.

Figura E.16 – Bloco “CaC → Energia livre de Gibbs”



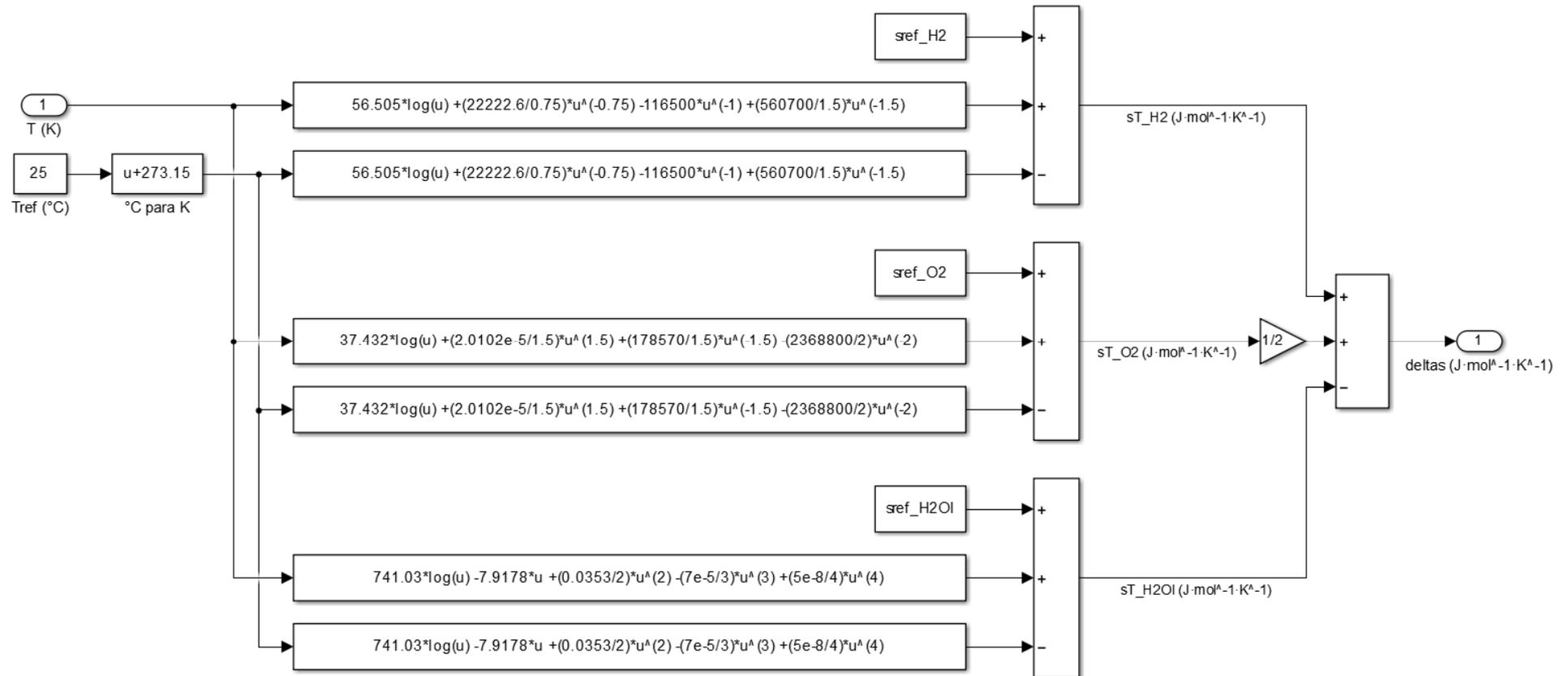
Fonte: Autor.

Figura E.17 – Bloco “CaC → Energia livre de Gibbs → Variação de entalpia”



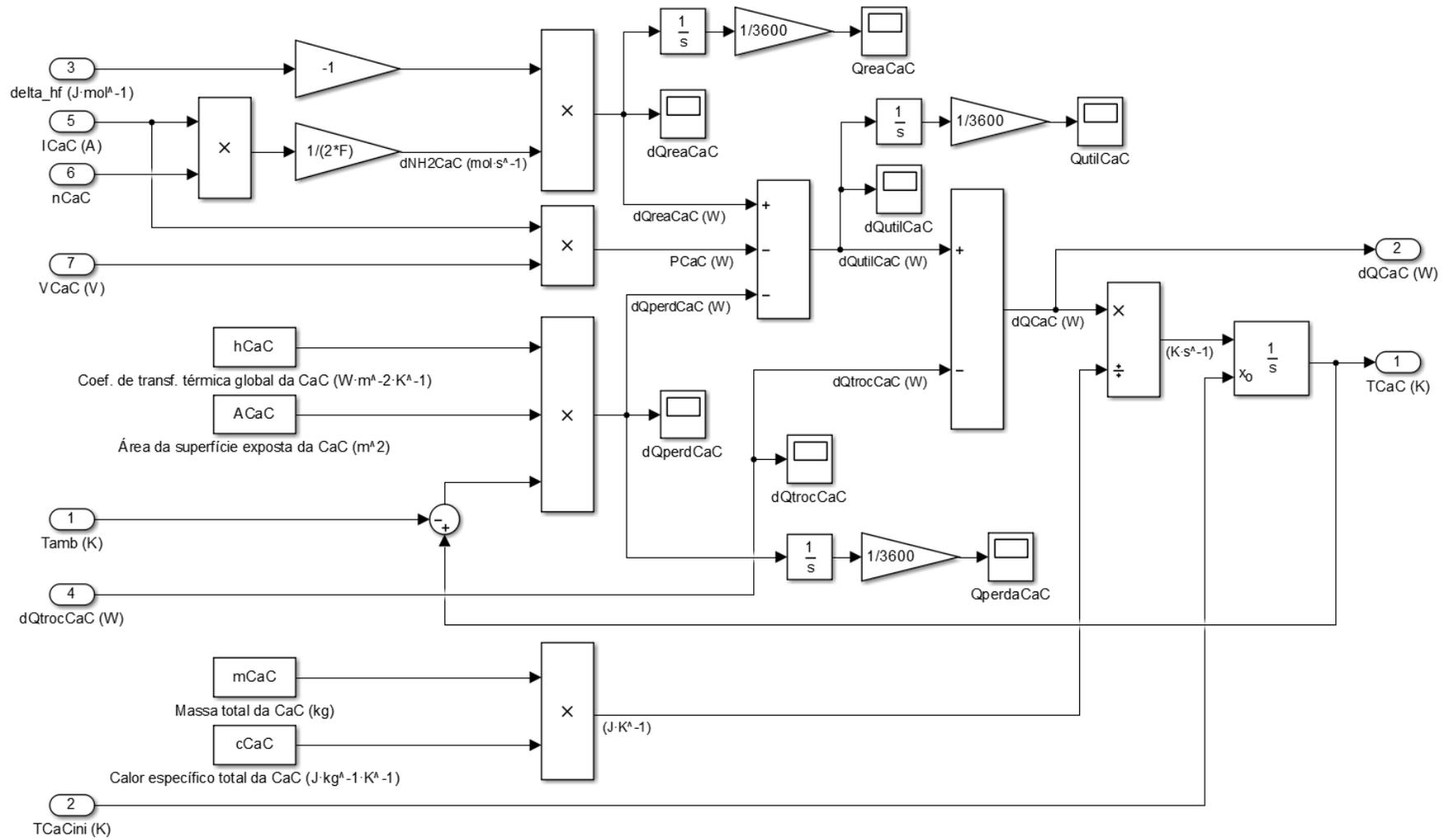
Fonte: Autor.

Figura E.18 – Bloco “CaC → Energia livre de Gibbs → Variação de entropia”



Fonte: Autor.

Figura E.19 – Bloco “CaC → Energia livre de Gibbs → Termodinâmica”



Fonte: Autor.