



Estudo do Efeito Joule Thomson na Compressão Isentálpica do Hidrogénio

BEATRIZ MIRANDA PEREIRA DOS SANTOS CID

agosto de 2024



Estudo do Efeito Joule-Thomson na Compressão Isentálpica do Hidrogénio

Beatriz Miranda Pereira dos Santos Cid

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre
em Engenharia Mecânica, Área de
Especialização em Energia

Orientador: Leonardo José da Silva Ribeiro

Júri:

Presidente:

Rui Filipe Neves de Araújo Rego, Professor Adjunto, ISEP

Vogais:

Adélio Manuel de Sousa Cavadas, Professor Adjunto, Escola Superior de
Tecnologia e Gestão - IPVC

Leonardo José da Silva Ribeiro, Professor Adjunto, ISEP

Porto, junho de 2024

(Página em branco)

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese aos meus queridos avós, Armindo e Maria Emília, cujo amor e apoio inestimáveis moldaram profundamente a pessoa que sou hoje.

Agradeço por todos os valores que me transmitiram, pela sabedoria que sempre partilharam e pelo exemplo de dedicação e perseverança que me demonstraram ao longo das suas vidas.

As vossas histórias de vida e ensinamentos inspiraram-me a alcançar este marco significativo, e é com imenso orgulho que vos dedico este trabalho.

Que esta tese seja uma pequena homenagem ao vosso legado, e uma forma de expressar o meu apreço por tudo o que fizeram por mim ao longo dos anos.

(Página em branco)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de evidenciar os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que tornaram possível a conclusão desta tese.

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, engenheiro Leonardo Ribeiro, pela orientação e apoio ao longo deste processo. A sua experiência e disponibilidade forneceram uma base importante para o meu trabalho.

À minha família, gostaria de expressar a minha gratidão pelo apoio e encorajamento constantes. Auxiliaram-me nos dias mais desafiadores desta jornada acadêmica, dando-me a força e motivação para enfrentar cada desafio e perseverar na busca dos meus objetivos.

Ao meu namorado, quero agradecer pelo companheirismo constante, compreensão e apoio inabalável. A sua presença ao meu lado tornou esta jornada mais significativa e estou profundamente grata pela sua ajuda e encorajamento ao longo do caminho.

Por último, mas não menos importante, quero agradecer a todos os professores, colegas, amigos e entes queridos que me apoiaram, direta ou indiretamente, ao longo desta jornada. A todos os mencionados e a todos os que de alguma forma contribuíram para este trabalho, o meu mais sincero obrigada. A conclusão desta tese marca não apenas o fim de uma etapa, mas também o início de novas oportunidades e desafios e estou verdadeiramente agradecida por ter tido o privilégio de contar com o vosso apoio ao longo deste bonito percurso.

(Página em branco)

RESUMO

A presente dissertação aborda o estudo do efeito Joule-Thomson durante a compressão isentálpica do hidrogénio. Para tal, é simulado o enchimento de um tanque com hidrogénio gasoso através de diferentes abordagens: considerando um gás ideal; um gás real com fator de compressibilidade segundo quatro autores distintos, individualmente; e um gás real contabilizando tanto o fator de compressibilidade quanto o coeficiente Joule-Thomson, também segundo os mesmos quatro autores. Os autores considerados neste trabalho são Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Paralelamente, estuda-se a variação do fator de compressibilidade em função da pressão e da temperatura conforme as abordagens dos referidos autores. Além disso, amplia-se o estudo do efeito Joule-Thomson através da elaboração de gráficos que ilustram a sua variação em amplas gamas de pressões e temperaturas.

A revisão bibliográfica aborda as propriedades e características mais relevantes do hidrogénio, bem como os métodos mais comuns de produção e armazenamento deste gás. Inclui comparações entre os diversos métodos de produção e armazenamento e destaca o tipo de reservatórios utilizados para o armazenamento gasoso. Descreve também os tipos de compressores utilizados na compressão do hidrogénio e fornece uma visão geral do processo. Adicionalmente, aborda questões de segurança, as diferenças entre gás ideal e real, e os métodos de cálculo utilizados nas simulações. Após a obtenção dos resultados, é realizada uma análise através de gráficos, onde se comparam as evoluções para cada um dos quatro autores, considerando três abordagens: apenas o fator de compressibilidade, tanto o fator de compressibilidade quanto o coeficiente Joule-Thomson, e o comportamento ideal. Além da análise gráfica, os dados das simulações também são examinados. Com base nessas análises combinadas, conclui-se que Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson são os autores cujas equações proporcionam valores de coeficiente Joule-Thomson mais próximos dos valores de referência, com desvios de 7% e 9%, respetivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Efeito Joule-Thomson, Hidrogénio, Compressão

(Página em branco)

ABSTRACT

The present dissertation investigates the study of the Joule-Thomson effect during the isenthalpic compression of hydrogen. To achieve this, the filling of a tank with gaseous hydrogen is simulated using different approaches: considering an ideal gas; a real gas with compressibility factors according to four distinct authors individually; and a real gas considering both compressibility factor and Joule-Thomson coefficient, also according to the same four authors. The authors considered in this study are Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, and Peng-Robinson. Additionally, the variation of compressibility factor with pressure and temperature is studied according to the approaches of these authors. Furthermore, the study of the Joule-Thomson effect is expanded through the creation of graphs illustrating its variation across wide ranges of pressures and temperatures.

The literature review addresses the most relevant properties and characteristics of hydrogen, as well as the most common methods of production and storage of this gas. It includes comparisons between various methods of production and storage, highlighting the types of reservoirs used for gas storage. It also describes the types of compressors used in hydrogen compression and provides an overview of the process. Additionally, it discusses safety issues, the differences between ideal and real gases, and the calculation methods used in simulations.

Following the acquisition of results, an analysis is conducted through graphs comparing the progressions for each of the four authors, considering three approaches: only compressibility factor, both compressibility factor and Joule-Thomson coefficient, and ideal behaviour. In addition to graphical analysis, the simulation data are also examined. Based on these combined analyses, it is concluded that Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson are the authors whose equations provide Joule-Thomson coefficient values closest to the reference values, with deviations of 7% and 9%, respectively.

KEYWORDS: Joule-Thomson effect, Hydrogen, Compression

(Página em branco)

Índice geral

1	Introdução	20
1.1	Enquadramento e motivação	20
1.2	Objetivos	22
1.3	Metodologia	22
1.4	Estrutura do trabalho	23
2	Revisão bibliográfica	25
2.1	Interesse do hidrogénio	25
2.1.1	Não poluente e renovável	25
2.1.2	Seguro	26
2.1.3	Aplicações	28
2.2	Produção	30
2.3	Armazenamento	38
2.3.1	Armazenamento como gás comprimido	44
2.4	Compressores	48
2.5	H_2 como gás real	50
2.5.1	Fator de compressibilidade, Z	51
2.5.2	Equações de estado	52
2.6	Efeito Joule-Thomson	57
2.7	Derivação do coeficiente J.T.	59
3	Desenvolvimento	63
3.1	Estudo 1 - ideal	67
3.1.1	Implementação em Phyton	68
3.2	Estudo 2 - Z_{VDW}	70
3.2.1	Implementação em Phyton	71
3.3	Estudo 3 - Z_{VDW} e $\mu_{JTV_{DW}}$	73
3.3.1	Implementação em Phyton	74
3.4	Estudo 4 - Z_{RK}	77
3.4.1	Implementação em Phyton	78
3.5	Estudo 5 - Z_{RK} e μ_{JTRK}	79
3.5.1	Implementação em Phyton	80
3.6	Estudo 6 - Z_{SRK}	83
3.6.1	Implementação em Phyton	84
3.7	Estudo 7 - Z_{SRK} e μ_{JTSRK}	86
3.7.1	Implementação em Phyton	87
3.8	Estudo 8 - Z_{PR}	90
3.8.1	Implementação em Phyton	91
3.9	Estudo 9 - Z_{PR} e $\mu_{JT_{PR}}$	93

3.9.1	Implementação em Phyton	94
4	Resultados e discussão	98
4.1	Estudo 1 - ideal	98
4.2	Estudo 2 - Z_{VDW}	100
4.3	Estudo 3 - Z_{VDW} e μ_{JTVDW}	101
4.4	Estudo 4 - Z_{RK}	103
4.5	Estudo 5 - Z_{RK} e μ_{JTRK}	104
4.6	Estudo 6 - Z_{SRK}	106
4.7	Estudo 7 - Z_{SRK} e μ_{JTSRK}	107
4.8	Estudo 8 - Z_{PR}	109
4.9	Estudo 9 - Z_{PR} e μ_{JTPR}	110
4.10	Fator de compressibilidade	112
4.11	Coeficiente Joule-Thomson	117
5	Conclusões	125
6	Propostas para futuros trabalhos	128
7	Bibliografia	129
8	Apêndices	137
A	Dados NIST para coef. JT	137
B	Gráficos de VDW do coef. JT para várias pressões	138
C	Gráficos de RK do coef. JT para várias pressões	143
D	Gráficos de SRK do coef. JT para várias pressões	148
E	Gráficos de PR do coef. JT para várias pressões	153
F	Dados NIST para o fator Z	157

Lista de figuras

1	Consumo de energia mundial, 1980-2030	21
2	Consumo mundial de energia por setor final	21
3	Esquema de uma célula de combustível	29
4	Projeto de 4 tipos de reservatórios para armazenamento de H_2 comprimido	45
5	Esquema das diferentes partes dum compressor de diafragma	49
6	Funcionamento de um compressor de diafragma	50
7	Gás ideal vs. Gás real	51
8	Gráfico do fator de compressibilidade	52
9	Experiência de Joule-Thomson	58
10	Esquema do efeito JT no H_2 e no CO_2	59
11	Tanque de enchimento de H_2	63
12	Evolução da temperatura com a pressão para o estudo 1	99
13	Comparação entre os estudos 1, 2 e 3 da evolução da temperatura com a pressão	102
14	Comparação da parte final da evolução da temperatura com a pressão para os estudos 1, 2 e 3	103
15	Comparação entre os estudos 1, 4 e 5 da evolução da temperatura com a pressão	105
16	Comparação entre os estudos 1, 4 e 5 da parte final da evolução da temperatura com a pressão	106
17	Comparação entre os estudos 1, 6 e 7 da parte final da evolução da temperatura com a pressão	108
18	Comparação entre os estudos 1, 6 e 7 da parte final da evolução da temperatura com a pressão	109
19	Comparação entre os estudos 1, 8 e 8 da parte final da evolução da temperatura com a pressão	111
20	Comparação entre os estudos 1, 8 e 9 da parte final da evolução da temperatura com a pressão	112
21	Evolução de Z para Van der Waals	113
22	Evolução de Z para Redlich-Kwong	113
23	Evolução de Z para Soave-Redlich-Kwong	114
24	Evolução de Z para Peng-Robinson	114
25	Evolução de Z para $P_R = 0,077$	115
26	Evolução de Z para $P_R = 0,77$	115
27	Evolução de Z para $P_R = 7,71$	116
28	Evolução de Z para $P_R = 38,57$	116
29	Evolução de Z para $P_R = 77,14$	117

30	Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 1 bar	118
31	Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 10 bares	118
32	Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 50 bares	119
33	Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 100 bares	120
34	Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 300 bares	120
35	Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 500 bares	121
36	Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 700 bares	121
37	Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 1000 bares	122
38	Curvas do coeficiente JT para o hidrogénio, segundo VDW	123
39	Curvas do coeficiente JT para o hidrogénio, segundo RK	123
40	Curvas do coeficiente JT para o hidrogénio, segundo SRK	124
41	Curvas do coeficiente JT para o hidrogénio, segundo PR	124

Lista de tabelas

1	Comparação de propriedades de combustíveis	27
2	Escala de cores do hidrogénio	36
3	Comparação de técnicas de armazenamento de H_2	39
4	Propriedades de alguns hidretos metálicos	42
5	Resumo das equações de estado cúbicas de dois parâmetros	56
6	Parâmetros das equações cúbicas de estado	57
7	Efeito Joule-Thomson durante uma expansão.	58
8	Temperaturas de inversão aproximadas de gases	59
9	Ciclos de enchimento	65
10	Coeficientes da expressão de C_v , C_p e de h	66
11	Condições iniciais e constantes do H_2	67
12	Dados reais ao estudo 1	98
13	Dados reais ao estudo 2	100
14	Dados reais ao estudo 3	101
15	Dados reais ao estudo 4	104
16	Dados reais ao estudo 5	105
17	Dados reais ao estudo 6	107
18	Dados reais ao estudo 7	108
19	Dados reais ao estudo 8	110
20	Dados reais ao estudo 9	110
21	Comparação dos valores do estudo 3, 5, 7 e 9 com os de referência para as mesmas condições	125
22	Valores de referência do fator de compressibilidade	126

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Abreviatura	Descrição
DPEST	Dissertação / Projeto / Estágio
GED	Densidade de energia gravimétrica
VED	Densidade de energia volumétrica
POX	Oxidação parcial
PEC	Célula fotoeletroquímica
PEM	Membrana de troca de protões
JT	Joule-Thomson
PMS	Ponto morto superior
PMI	Ponto morto inferior
MCI	Motor de combustão interna
A/C	Razão ar-combustível
RAT	Reforma autotérmica
PV	Célula fotovoltaica
SWNTs	Nanotubos de carbono de parede única
MWNTs	Nanotubos de carbono de parede múltipla
LM	Liga metálica
LOCHs	Portadores líquidos orgânicos de hidrogénio
DOE	Departamento de energia
CFD	Dinâmica de fluidos computacional
GTI	Gas Technology Institute
JARI	Japan Automobile Research Institute
ISO	International Organization for Standardization
IEC	Comissão Eletrotécnica Internacional
EIGA	Associação Industrial Europeia de Gases
ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Porto

Abreviatura	Descrição
SAE	Sociedade de Engenheiros Automotivos
VDW	Van der Waals
RK	Redlich-Kwong
SRK	Soave-Redlich-Kwong
PR	Peng-Robinson
NIST	National Institute of Standards and Technology
EoS	Equação de estado
ASME	Sociedade Americana de Engenheiros Mecânicos

Símbolo	Descrição	Unidades
H	Hidrogénio atómico	
H_2	Hidrogénio molecular	
H_2O	Água	
CH_4	Metano	
O_2	Oxigénio molecular	
ΔH	Varição de entalpia	J
T_{amb}	Temperatura ambiente	°C
NO_x	Óxido de nitrogénio	
CO_2	Dióxido de carbono	
CH_3OH	Metanol	
C_2H_6O	Etanol	
C_3H_8	Propano	
C_8H_{18}	Gasolina	
CO	Monóxido de carbono	
C	Carbono	
NH_3	Amoníaco	
N_2	Nitrogénio molecular	
μ_{JT}	Coefficiente Joule-Thomson	K/Pa
η_t	Rendimento teórico	%
e^-	Eletrão	
H^+	Protão de hidrogénio	
$C_6H_{12}O_6$	Glicose	
q	Calor específico	J/kg
ω	Trabalho específico	J/kg
s	Entropia específica	J/(kmol.K)
C_v	Calor específico a volume constante	J/(kg.K)
u	Energia interna específica	J/kg ou J/kmol
Δu	Varição de energia interna específica	J/kg ou J/kmol

Símbolo	Descrição	Unidades
<i>He</i>	Hélio atômico	
<i>Ne</i>	Néon atômico	
<i>Ar</i>	Árgon atômico	
<i>Kr</i>	Crípton	
ΔU	Varição de energia interna	J
<i>Q</i>	Calor	J
<i>W</i>	Trabalho	J
<i>U</i>	Energia interna	J
<i>P</i>	Pressão	Pa ou bar
<i>V</i>	Volume	m^3
<i>H</i>	Entalpia	J
<i>d</i>	Derivada total	
<i>T</i>	Temperatura	K
∂	Derivada parcial	
<i>S</i>	Entropia	J/K
<i>C_p</i>	Calor específico a pressão constante	J/(kmol.K)
<i>G</i>	Energia livre de Gibbs	J
<i>R</i>	Constante específica de um gás	J/(kg.K)
<i>Z</i>	Fator de compressibilidade	
<i>T_{inv}</i>	Temperatura de inversão	K
<i>C_xH_y</i>	Hidrocarboneto	
<i>n</i>	Moles	mol
<i>R_u</i>	Constante universal dos gases	J/(kmol.K)
<i>P_R</i>	Pressão reduzida	-
<i>T_R</i>	Temperatura reduzida	-
<i>P_c</i>	Pressão crítica	Pa ou bar
<i>T_c</i>	Temperatura crítica	K
<i>w</i>	Fator de acentricidade	-

Símbolo	Descrição	Unidades
g	Energia livre de Gibbs específica	J/kg ou J/kmol
\dot{m}	Caudal mássico	kg/s
h_e	Entalpia de entrada	J/kg
Δt	Intervalo de tempo	s
T_e	Temperatura de entrada	K
M	Massa molar	kg/kmol
E	Energia	J
t_f	Instante de tempo final	s
m_f	Massa final	kg
P_f	Pressão final	bar
T_f	Temperatura final	K
v_f	Volume molar final	m^3/kg
C_{vf}	Calor específico a volume constante	J/(kg.K)
C_{pf}	Calor específico a pressão constante	J/(kmol.K)
Z_f	Fator de compressibilidade final	-
μ_{JTf}	Coeficiente Joule-Thomson final	K/Pa
T_{lim}	Temperatura limite	K

1 Introdução

O movimento atual em direção a uma produção de energia mais ecológica e mais eficiente causou um interesse crescente em combustíveis e fontes de energia alternativas. A exploração desenfreada dos recursos petrolíferos e a sua excessiva utilização tem conduzido a uma séria poluição do planeta. Além de representar uma ameaça para a saúde de várias espécies, incluindo a humana, essa poluição está a contribuir indiretamente para alterações na atmosfera global [1].

Em adição às preocupações relacionadas ao meio ambiente e à saúde, as reservas mundiais de combustíveis fósseis estão a diminuir de forma acelerada. A humanidade carece de uma fonte de energia que seja sustentável, eficiente e que tenha uma oferta quase inesgotável [1].

Para enfrentar estes desafios e cumprir com o Acordo de Paris sobre as alterações climáticas, tem existido um crescente interesse no desenvolvimento de recursos energéticos renováveis. Mesmo assim, os objetivos de redução das emissões de carbono impostos por este têm sido questionados quanto à sua adequação à redução da pobreza energética. Assim, na busca pela descarbonização, o hidrogénio é considerado um forte candidato como vetor energético para as infraestruturas energéticas das próximas gerações [1]–[3].

A seguinte dissertação foi desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação / Projeto / Estágio (DPEST), lecionada no 2^o semestre do 2^o ano do Mestrado em Engenharia Mecânica no ramo de Energia do Instituto Superior de Engenharia do Porto e tem como principal propósito o estudo do comportamento do hidrogénio durante o processo de compressão isentálpica.

Perceber o seu comportamento é um passo na direção do desenvolvimento de mais sistemas de produção, armazenamento e distribuição de hidrogénio seguros que substituam, em grande parte os sistemas atuais.

1.1 Enquadramento e motivação

É de conhecimento geral que o aumento da procura por energia tem crescido a um ritmo frenético, impulsionado por uma combinação de fatores, como o crescimento populacional, o desenvolvimento industrial e avanços tecnológicos que caracterizam a era atual. Nunca antes existiu tanta necessidade de energia e, conseqüentemente, pressão sobre os recursos do planeta, por isso, esta necessidade tem-se tornado também ela uma preocupação sobre a origem e impacto da mesma.

Para se ter uma ideia da tendência na procura por mais energia, podem

1 INTRODUÇÃO

examinar-se os valores mundiais [1]. Na figura 1 é possível ver-se o consumo mundial médio esperado de energia no intervalo de 1980 a 2030.

Calcula-se que o consumo global de energia cresça a uma taxa anual de 2%

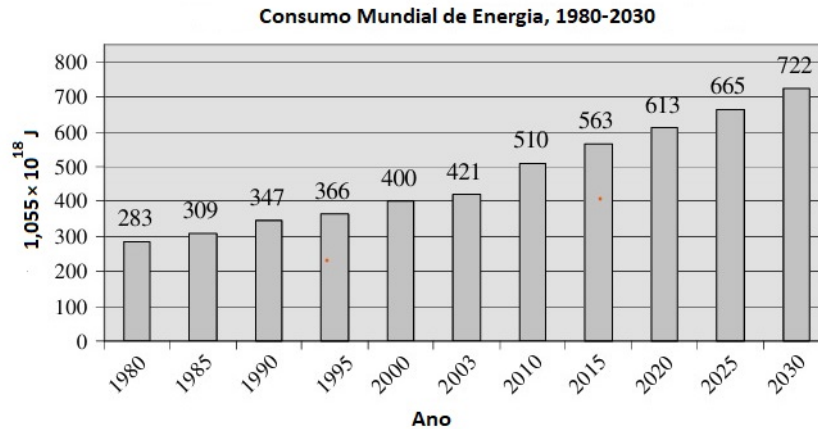


Figura 1: Consumo de energia mundial, 1980-2030, adaptada de [1].

até 2030. Este aumentou de $421 \times 1,055 \times 10^{18}$ J em 2003 para $563 \times 1,055 \times 10^{18}$ J em 2015, e é previsto que alcance $722 \times 1,055 \times 10^{18}$ J em 2030 [1].

O crescimento mais expressivo na procura por energia está previsto ocorrer na Ásia, abrangendo a China e a Índia, com um aumento de 5% ao ano [1]. Através da figura 2 é possível analisar o consumo mundial de energia por setor final de utilização.

A procura de energia para aplicações industriais é a mais elevada entre todos

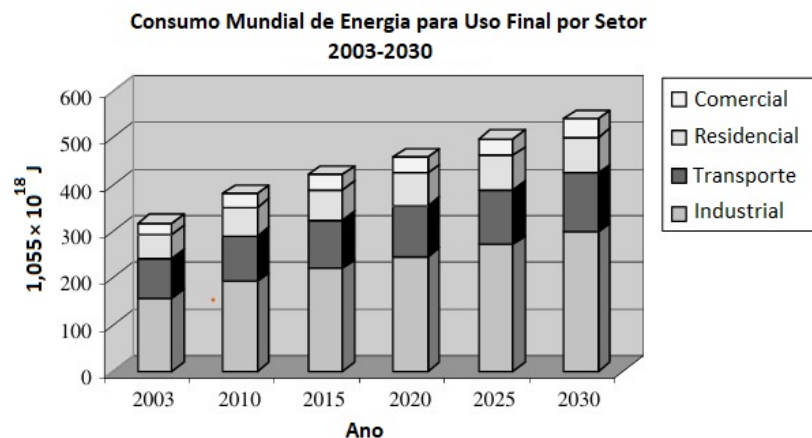


Figura 2: Consumo mundial de energia por setor final, adaptada de [1].

os usos futuros e atuais. O crescimento mais lento é esperado no setor de transporte, cerca de 1,4% ao ano. Isto deve-se ao preço mundial dos combustíveis atuais que está cada dia mais elevado [1]. Aliadas aos preços insustentáveis estão também as consequências negativas do seu uso e o facto deste serem um recurso finito, o que forçará inevitavelmente a sua substituição por outras formas de energia com melhores perspectivas para o futuro.

Um dos motivos para a transição para o hidrogénio como fonte de energia é o facto de os combustíveis fósseis estarem concentrados em locais específicos do mundo, o que frequentemente gera conflitos regionais, que podem desencadear guerras que ameaçam a paz global. Além disso, as leis relacionadas com o controlo das emissões ambientais estão a tornar-se mais restritas em todo o mundo, pressionando para a adoção de alternativas mais limpas. Adicionalmente, o facto da maior parte da eletricidade ser gerada por grandes centrais que queimam combustíveis fósseis e ser transmitida através de linhas de alta tensão ao longo de grandes distâncias, gera perdas significativas de energia. Estas centrais nem sempre operam de maneira contínua e eficiente, sendo que seria mais vantajoso e seguro para a população gerar eletricidade localmente, onde a energia é necessária [1].

1.2 Objetivos

A presente dissertação é realizada com o intuito de analisar o comportamento do hidrogénio gasoso durante o enchimento dos depósitos a alta pressão.

Durante este processo, o H_2 é forçado a passar por uma válvula ou uma membrana porosa, enquanto é mantido isolado termicamente. O efeito Joule-Thomson representa a variação de temperatura em função da variação de pressão desse fluido nestas condições [4], [5].

Para realizar uma avaliação de forma eficaz, os vários valores do coeficiente Joule-Thomson durante o processo de enchimento são determinados através de várias equações de estado distintas. Além do objetivo principal, foi também estudado o fator de compressibilidade Z , através das mesmas equações escolhidas para o estudo do coeficiente JT. Como objetivo final, espera-se a obtenção de gráficos que permitam a fácil comparação das duas grandezas entre autores, bem como com a evolução considerando o hidrogénio um gás perfeito.

1.3 Metodologia

Para a elaboração deste documento, decidiu-se inicialmente, por recolher informações bibliográficas de diversas fontes como artigos científicos, livros e apontamentos universitários, que serviram como base para o desenvolvimento do trabalho. Posteriormente, foram elaborados vários estudos através do software

Jupyter, que simularam o enchimento de um tanque com hidrogénio até que se atingisse uma pressão de 1000 bares. Todos os estudos foram realizados em linguagem *Phyton* para permitir uma manipulação mais simples e expedita.

Logo após, elaboram-se gráficos, também em *Phyton*, que descrevem o comportamento deste fluido nas condições mencionadas anteriormente. De seguida, realizou-se uma análise e comparação dos resultados, através dos valores obtidos para cada situação e através da análise dos gráficos.

Finalmente, e dado que se trata de uma dissertação de carácter científico, optou-se por redigí-la em formato L^AT_EX, assegurando assim a melhor apresentação e qualidade tipográfica possível.

1.4 Estrutura do trabalho

No que diz respeito à configuração da presente dissertação, a decisão foi iniciar com um capítulo introdutório, onde se explicam o enquadramento e a motivação para a escrita sobre este tema, seguido das metodologias adotadas e da estrutura do trabalho, o presente subcapítulo.

Num segundo capítulo, começa o estado de arte, onde são introduzidos todos os conceitos considerados essenciais para o entendimento sobre o desenrolar do trabalho. No subcapítulo 2.1 é evidenciada a importância do hidrogénio, como sendo uma fonte de energia não poluente, renovável, abundante e segura. São também descritas as suas mais variadas aplicações em diversos setores.

Já no subcapítulo 2.2 são descritas as várias formas de produzir hidrogénio, desde as mais amigas do ambiente àquelas que não representam tão boas opções num contexto ecológico. A maior parte dos processos de produção descritos no subcapítulo são classificados através de uma escala de cores.

No subcapítulo 2.3 descrevem-se várias formas de armazenamento de hidrogénio, tanto físicas como químicas. É dado um panorama geral das vantagens e desvantagens de cada método, bem como da utilidade de cada uma, dependendo da aplicação em questão. Dentro deste subcapítulo insere-se um outro, que discrimina o armazenamento do hidrogénio como gás a alta pressão em reservatórios. Aqui são apresentadas as normas de segurança existentes quando se fala neste tipo de armazenamento, bem como pressões típicas utilizadas e tipos de reservatórios existentes.

No subcapítulo 2.4 mostra-se como é feita a compressão do hidrogénio nos reservatórios de armazenamento, salientando-se as razões típicas de compressão e a descrição do processo em si.

No subcapítulo 2.5, distinguem-se as diferenças entre a abordagem do hidrogénio como gás ideal ou real, e a que equações e leis este gás obedece em cada uma das abordagens. Dentro deste subcapítulo insere-se um outro que explica o fator de compressibilidade. A seguir, no capítulo 2.5.2 abordam-se

então outras equações de estado, que são as utilizadas mais tarde na realização dos estudos comparativos. Descreve-se a forma de cálculo dos vários parâmetros destas equações e como estas se podem relacionar com a equação de estado dos gases perfeitos que inclui o parâmetro Z .

No subcapítulo 2.6 é introduzido o conceito do efeito Joule-Thomson, particularmente como surge, em que consiste e a sua importância.

No 2.7 demonstra-se de forma explícita, a sua derivação através de leis termodinâmicas. Demonstra-se também que para um gás ideal, este coeficiente assume o valor nulo, ao contrário do que se constata num gás real.

No terceiro capítulo insere-se todo o desenvolvimento da dissertação, em termos de procedimentos para a obtenção dos resultados requeridos. Começa-se pela descrição do modelo e dos vários métodos abordados para o seu estudo.

Descrevem-se também que pressupostos têm que ser feitos para se poder utilizar o modelo descrito, de que forma é que o enchimento do tanque vai ser abordado matematicamente e que equações são utilizadas na sua resolução. O capítulo 3 é dividido em vários subcapítulos, um para cada estudo descrito, onde dentro desses existe uma parte com a descrição do procedimento e das equações e outra parte onde se mostra a implementação em *Phyton*.

No capítulo número 4 são apresentados os resultados que derivam do capítulo 3 e é discutida e comparada a semelhança das equações utilizadas com valores referência. São apresentados gráficos, que mostram a variação do efeito Joule-Thomson com a temperatura, para várias pressões e onde é possível observar como se comporta o hidrogénio.

São igualmente exibidos outros gráficos que mostram a evolução da temperatura com a evolução da pressão dentro do tanque para 3 tipos de abordagens, bem como outros dois tipos de gráficos que comparam o fator de compressibilidade Z determinado por distintos autores. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais acerca de todo o estudo desenvolvido à volta do tema.

Segue-se o sexto capítulo, onde se propõem trabalhos futuros.

Finalmente, apresenta-se a bibliografia e os apêndices, onde é possível consultar todos os artigos, livros e materiais complementares que auxiliaram ao estudo deste tema e à escrita deste documento.

2 Revisão bibliográfica

O começo da ampla utilização do hidrogénio foi no início do século XX após três grandes descobertas baseadas no potencial químico do mesmo, que incluíam a hidrogenação do carbono, a síntese de amoníaco a alta temperatura e pressão e o processo de quebra de hidrocarbonetos, que permitiu a produção de combustíveis mais leves.

Muitos decisores políticos, especialistas em energia e cientistas acreditam que o hidrogénio representa o combustível do futuro. A energia do hidrogénio verde, devido às suas vantagens renováveis e não poluentes, tem sido altamente valorizada pelos governos de todo o mundo [4].

2.1 Interesse do hidrogénio

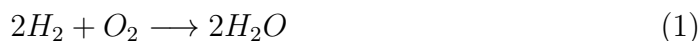
O hidrogénio, identificado por Henry Cavendish em 1766, é um elemento químico cujo número atómico é 1. Cada átomo de hidrogénio possui apenas um próton no seu núcleo atómico e um eletrão. Representado pelo símbolo H, está localizado no primeiro grupo e período da tabela periódica [2], [6].

À temperatura e pressão atmosféricas, dois átomos do elemento unem-se por meio de uma ligação covalente, originando o hidrogénio molecular. Este é um gás incolor, inodoro e insípido, cuja fórmula é H_2 . Na sua maioria na terra, a molécula existe combinada com outros elementos, sendo a água (H_2O), os hidrocarbonetos como o metano (CH_4) e outros compostos orgânicos as suas formas compostas mais comuns. Por outro lado no universo é o elemento mais abundante, sendo o principal combustível das estrelas [6], [7]. O hidrogénio exhibe várias características incomuns quando comparado a outros elementos, que serão discutidas nos seguintes subcapítulos.

2.1.1 Não poluente e renovável

O hidrogénio é considerado um combustível limpo devido a diversas características que o distinguem como uma fonte de energia amiga do ambiente. Ao contrário dos combustíveis fósseis, a sua principal reação de combustão não gera dióxido de carbono, pois o único subproduto da reação é a água [7].

Na equação 1 pode ver-se a principal reação de queima do hidrogénio.



Nesta equação, duas moléculas de hidrogénio reagem com uma molécula de oxigénio para formar duas moléculas de água, libertando energia para o exterior na forma de calor [1].

No entanto, se o hidrogénio for queimado com ar, que é composto

principalmente por nitrogénio e oxigénio, em vez de apenas oxigénio, serão gerados óxidos de nitrogénio, (NO_x), como subprodutos da reação. Estes óxidos são poluentes atmosféricos e contribuem para problemas ambientais, como a formação de *smog* fotoquímico, chuvas ácidas, a destruição da camada de ozono e, conseqüentemente, o aquecimento global [8]. A formação desses óxidos, durante a queima do hidrogénio, está associada às elevadas temperaturas atingidas durante o processo. A quantidade de NO_x gerada pode ser diminuída através da implementação de tecnologias de controlo de emissões durante o processo de combustão [8].

Portanto, só não existe a formação de óxidos de nitrogénio quando a queima é realizada num ambiente controlado, apenas com oxigénio puro, mas tal processo não é viável em termos económicos e de praticidade. É crucial notar que, embora a combustão de hidrogénio possa resultar na geração de NO_x , este ainda é considerado uma alternativa mais limpa quando comparado aos combustíveis fósseis convencionais, uma vez que a sua combustão não emite diretamente dióxido de carbono e outros poluentes, já os combustíveis fósseis sim [1].

2.1.2 Seguro

O hidrogénio é um elemento gasoso único, pois possui o mais baixo peso molecular de todos os gases existentes. Tem a maior condutividade térmica, velocidade do som e velocidade média molecular, além da menor viscosidade e densidade. Tais propriedades fazem com que o H_2 tenha uma maior propensão para fuga através de pequenos orifícios do que outro gás qualquer. Este dispersa 2,8 vezes mais rápido do que o metano e 3,3 vezes mais rápido do que o ar. Além disso, é um gás altamente volátil e inflamável e, portanto, o uso deste levanta preocupações significativas em relação à segurança, tendo que ser manuseado com cautela [9].

O transporte de hidrogénio sob pressões muito elevadas ou temperaturas muito baixas pode introduzir alguns perigos, como qualquer outro combustível que apresenta riscos se não for armazenado e transportado de forma adequada [1], [10]. Os sistemas de manuseamento e transporte precisam de ser projetados com a menor chance possível de fugas e devem ser monitorizados regularmente [9]. No capítulo 2.3.1 são abordados todos os quesitos de segurança recomendados pelas organizações competentes.

A tabela 1 compara propriedades relevantes a nível de segurança de vários combustíveis sendo eles hidrogénio (H_2), metano (CH_4), metanol (CH_3OH), etanol (C_2H_6O), propano (C_3H_8) e gasolina (C_8H_{18}).

O hidrogénio é classificado como um combustível perigoso, o que não é totalmente verdade. Ao contrário da gasolina e da maioria dos hidrocarbonetos,

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1: Comparação de propriedades de combustíveis, adaptado de [1], [11], [12].

Propriedade	H_2	CH_4	CH_3OH	C_2H_6O	C_3H_8	C_8H_{18}
Massa molar (g/mol)	2,016	16,043	32,04	46,063	44,10	107
Massa volúmica (NTP) (kg/m ³)	0,084	0,67	791	789	1,865	751
Ponto de ebulição (°C)	-252,8	-161,5	64,5	78,5	-42,1	27-225
Ponto de inflamabilidade (°C)	<-253	-188	11	13	-104	-43
Limites de flamabilidade no ar (% volume)	4-77	4-16	6-36	4-19	2-10	1-7,6
Coeficiente de difusão no ar (cm ² /s)	0,61	0,16	-	-	0,12	0,05
Energia mínima de ignição no ar (MJ)	0,02	0,30	0,14	1,25	0,26	0,80
Temperatura de auto-ignição no ar (°C)	585	540	385	423	490	230-480
Poder calorífico superior (MJ/kg)	142,0	55,5	22,9	29,8	50,2	47,2
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	119,9	50,0	19,9	27,7	46,3	44,0
Calor específico a pressão constante (NTP) (J/kg.K)	14,33	2,29	2,53	-	2,72	2,23

que queimam numa faixa estreita de proporções ar-combustível (1 a 7,6% em volume para gasolina), o hidrogénio pode inflamar numa ampla gama de concentrações (4 a 75%) [1]. Dentro dessa faixa, as condições são propícias para

a formação de uma mistura que, ao encontrar uma fonte de ignição, entrará em combustão. Neste sentido, o hidrogénio é sim inflamável, mas ao contrário do que é comumente percebido, é menos inflamável do que a gasolina e outros combustíveis fósseis [1]. O limite inferior de flamabilidade no ar é mais elevado para o hidrogénio do que para a gasolina, o que significa que são necessárias concentrações mais elevadas de hidrogénio antes de ocorrer a ignição. A temperatura de auto-ignição no ar, que se traduz na temperatura mínima necessária para iniciar a combustão de uma substância, para o hidrogénio, é a maior de todas. Devido à sua leveza extrema, tem também uma elevada capacidade de difusão. Se ocorrer uma fuga, o gás dispersa-se rapidamente para cima, reduzindo a probabilidade de ignição [1].

A principal preocupação associada ao uso de hidrogénio puro como fonte de combustível é o risco de explosão, em caso de colisão. No entanto, é possível projetar dispositivos de segurança que interrompam o fluxo de hidrogénio em situações dessas [1]. Além disso, devido à sua baixa densidade energética, uma fuga de hidrogénio resulta numa libertação de energia relativamente baixa e, em caso de explosão, este possui a menor energia explosiva por unidade de combustível armazenado. No automóvel, o risco de incêndio ou explosão por hidrogénio é o mesmo que o da gasolina [1].

2.1.3 Aplicações

O hidrogénio tem uma vasta gama de aplicações em diversos setores. Este elemento é amplamente utilizado como matéria-prima na produção de amoníaco, como agente redutor na indústria do aço, bem como na fabricação de vidro e combustíveis sintéticos. O H_2 também é usado em refinarias de petróleo para remover impurezas do petróleo bruto e produzir combustíveis mais limpos [7].

Além disso, é essencial na indústria alimentar, para a hidrogenação de óleos e gorduras [13], [14]. É também utilizado em alguns tipos de soldadura, como frigorigéneo no arrefecimento de geradores de centrais térmicas e na produção de muitas substâncias, como o peróxido de hidrogénio, H_2O_2 , e metanol, CH_3OH .

Uma das principais áreas em que a energia do hidrogénio está a ser explorada é o transporte. Neste setor, ele é maioritariamente utilizado em células de combustível, para veículos e outras aplicações, e em motores de combustão interna.

Neste primeiro, o H_2 é utilizado para gerar eletricidade de forma limpa e eficiente, num processo denominado por *eletrólise reversa*. Uma célula de combustível é um dispositivo eletroquímico que, ao ser alimentado por combustível, converte a energia química dos reagentes diretamente em eletricidade e calor. É formada por dois elétrodos, um ânodo e um cátodo, separados por um eletrólito [1], [13], [15].

Uma ilustração esquemática de uma célula de combustível, destacando os reagentes/produtos e as direções de fluxo de condução iônica através da célula é apresentada na figura 3.

Durante o processo de *eletrólise reversa*, o hidrogénio sofre oxidação no

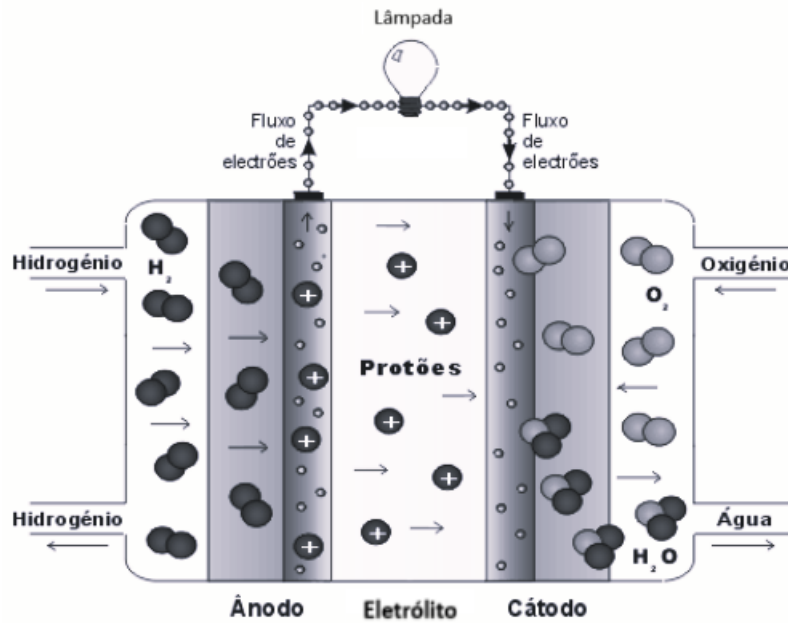
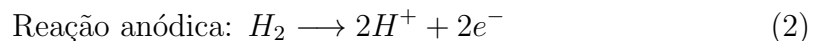
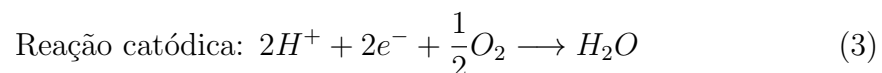


Figura 3: Esquema de uma célula de combustível, adaptada de [15].

ânodo, dividindo-se em elétrons e prótons, como mostra a equação 2 [1], [15].

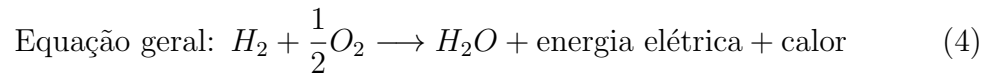


Estes elétrons e prótons formados no ânodo separam-se por vias distintas. Enquanto que os prótons conseguem atravessar o eletrólito e chegar ao cátodo, os elétrons não conseguem e seguem pelo circuito externo que alimenta a fonte consumidora, neste caso a lâmpada e, por fim sim, chegam então ao cátodo. Enquanto isso, o oxigênio entra no cátodo e combinado com os prótons e elétrons que também a ele chegaram, ocorre a reação representada pela equação 3 [1], [15].



Dadas estas reações, pelo cátodo sai um único produto de reação que é a água, além do calor produzido pelo funcionamento da célula. A reação global duma célula de combustível alimentada a H_2 resulta da fusão das equações 2 e 3 e é

mostrada na equação 4 [15].



Estas células são utilizadas em muitas aplicações, como dispositivos portáteis (computadores, câmaras, telemóveis), que cada vez mais necessitam de mais energia e por períodos mais longos. No setor de transporte, são uma opção promissora frente a baterias e motores de combustão interna, oferecendo maior autonomia e tempos de abastecimento mais curtos, embora enfrentem desafios como custos elevados e infraestrutura limitada de abastecimento de hidrogénio [1], [7], [15].

Estes dispositivos destacam-se por serem simples, escaláveis, confiáveis, silenciosos, eficientes e de baixo impacto ambiental [15], [16]. Em contexto estacionário, podem gerar eletricidade e calor suficientes para residências ou estabelecimentos inteiros, colaborando com sistemas descentralizados para reduzir perdas de transmissão e promover produção de energia local [1], [7].

O hidrogénio surgiu como um combustível promissor para os motores de combustão interna devido a diversas vantagens, como menores emissões e a capacidade de adaptação para funcionar nos MCI já existentes com poucas modificações. Este gás possui uma velocidade de chama mais rápida do que os outros hidrocarbonetos convencionais, o que contribui para alcançar uma combustão mais completa e proporcionar uma mistura rápida e eficaz dele próprio com oxigénio. Mas, a principal vantagem do hidrogénio é em relação ao seu peso, daí ser utilizado em veículos espaciais, porque se deseja diminuir a massa transportada. É dos melhores combustíveis em relação a quantidade de energia fornecida por massa, mas não por volume. É devido a estas propriedades que este gás é uma aposta inteligente em veículos de grandes dimensões, como autocarros e foguetões, mas não para automóveis ligeiros, pois nestes o interesse prende-se no aproveitamento máximo de espaço para passageiros [17].

2.2 Produção

A produção global de hidrogénio é da ordem dos milhões de toneladas por ano [18]. Estas quantidades são predominantemente utilizadas no fabrico de outros compostos químicos, no tratamento de produtos petroquímicos e como matéria-prima nas indústrias alimentar, eletrónica e metalúrgica [1]. A maior parte deste gás é hoje obtido principalmente através do metano e de água, num processo onde é requerida uma quantidade considerável de eletricidade, o que levanta uma preocupação quanto à origem da mesma e, por conseguinte, à sustentabilidade

ambiental do hidrogénio produzido [19].

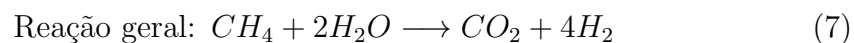
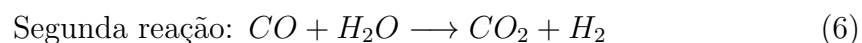
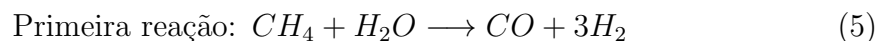
Superar este desafio torna-se possível com a utilização de energia solar ou eólica para gerar a eletricidade necessária [1].

Os processos de produção de hidrogénio classificam-se em vários tipos [7], [20]:

- Processos termoquímicos - usam calor e reações químicas para libertar hidrogénio de materiais orgânicos, como combustíveis fósseis (gás natural e carvão), biomassa e água;
- Processos eletrolíticos - utilizam eletricidade para dividir a água em hidrogénio e oxigénio;
- Processos fotoelétricos - usam a energia de fotões do sol para decompor a água;
- Processos biológicos - envolvem o uso de microorganismos ou enzimas para produzir hidrogénio, por meio de reações biológicas.

Os métodos mais frequentemente utilizados para a produção de hidrogénio serão explicados nos parágrafos que se seguem [1].

A **reforma de gás natural com vapor** é a abordagem mais económica e amplamente utilizada na produção em grande escala de hidrogénio [1]. Neste processo, o gás natural é utilizado como matéria-prima para a geração de hidrogénio e como combustível para os queimadores, pois como se trata de uma reação endotérmica ($\Delta H > 0$), é necessário calor para que a mesma aconteça [21]–[23]. O gás natural, na maior parte dos casos metano (CH_4), reage primeiro com o vapor, a alta pressão e temperatura, na presença de um catalisador, geralmente Ni/Al_2O_3 , para produzir monóxido de carbono (CO) e hidrogénio (H_2), como se pode ver na equação 5. De seguida, como ilustrado na equação 6, o monóxido de carbono reage com vapor de água para produzir mais hidrogénio e, conseqüentemente, dióxido de carbono (CO_2) [1], [23].

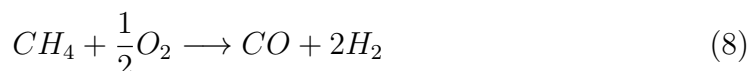


Na fase final do processo, chamada "absorção por variação de pressão", o dióxido de carbono é removido e resta apenas hidrogénio puro, como produto final [10], [23].

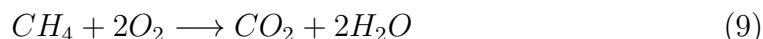
O gás natural, embora seja a opção mais económica como matéria-prima na produção de hidrogénio, apresenta um custo duas a três vezes superior ao da

produção de gasolina a partir do petróleo bruto [1].

Durante a **oxidação parcial**, POX, o gás natural, em vez de reagir com vapor de água como na reforma de gás natural com vapor, reage com uma quantidade limitada de oxigénio (O_2) a alta temperatura, que não é suficiente para oxidar completamente os hidrocarbonetos [20]. Esta reação resulta na produção de hidrogénio (H_2) e monóxido de carbono (CO), como se mostra na equação 8 [20].



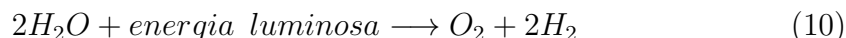
O uso de uma quantidade de oxigénio inferior à estequiométrica é devido ao facto de que, nas situações em que ocorre oxidação total, se forma dióxido de carbono e água, que não são os produtos desejados (ver equação 9) [20].



A eficiência de conversão deste método é inferior em comparação com a reforma com vapor utilizando a mesma quantidade de combustível, pois enquanto que o primeiro origina quatro moles de hidrogénio por cada uma de gás natural, no segundo apenas se produzem duas. Por esta razão, a reforma com vapor ainda mantém a sua predominância na produção comercial de hidrogénio [1], [10]. Contudo, a oxidação parcial é um processo mais rápido e exotérmico ($\Delta H < 0$), o que significa que liberta calor, que pode ser aproveitado noutras aplicações [20].

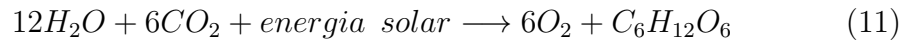
A **reforma autotérmica**, RAT, é um processo que utiliza o calor de uma reação exotérmica, como a oxidação parcial, para sustentar a reação endotérmica de reforma com vapor, fornecendo ar, vapor, e a matéria-prima reativa, como metano, metanol ou etanol para produzir H_2 . A principal característica da RAT é o baixo requisito energético, pois ao selecionar adequadamente a proporção oxigénio/combustível, não é necessário calor externo para se dar a reação.

A **biofotólise** pode ser definida como um processo de produção de hidrogénio impulsionada por fotões, no qual a divisão da água é obtida utilizando cianobactérias e algas. É dividida em biofotólise direta e biofotólise indireta. A direta consiste numa reação fotossintética e utiliza microalgas na presença de energia solar, como se mostra na equação 10 [13].



Já a biofotólise indireta é um processo de dois passos, em que o primeiro é a fotossíntese, ilustrada na equação 11, enquanto que no segundo passo são gerados

H_2 e CO_2 , como na equação 12 [13].



Em sistemas que utilizam a fermentação, microorganismos como bactérias degradam matéria orgânica para produzir hidrogénio. O processo ocorre em condições anaeróbicas para que se evite a produção de dióxido de carbono e se maximize a produção de hidrogénio [10].

Num processo denominado por **fermentação no escuro**, o hidrogénio é produzido a partir de materiais orgânicos, como açúcares, aminoácidos, resíduos, entre outros, sem luz, e na presença de organismos anaeróbicos. Este método é considerado uma alternativa promissora aos métodos tradicionais, devido aos baixos custos de produção, uma vez que utiliza material residual, o que também promove uma geração de energia económica [10]. Contudo, o rendimento do processo pode variar entre largos intervalos, pois depende de uma série de fatores, como o pH do meio, a temperatura, a pressão, o tempo de retenção hidráulica, o tipo de organismo e a composição do substrato [13].

A **gasificação do carvão**, um dos métodos mais antigos para gerar hidrogénio, envolve a conversão do carvão num gás denominado "gás síntese" rico em hidrogénio. Este contém, além de hidrogénio, monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono e outras impurezas, dependendo das condições específicas de gasificação e pode ser utilizado como combustível, processado para extrair hidrogénio e outros produtos químicos, ou queimado para a produção de eletricidade [1]. A gasificação do carvão consiste na interação do carvão com um agente gasoso, comumente vapor de água, oxigénio ou uma combinação de ambos, em condições de elevada temperatura e pressão, e na presença de um catalisador [24].

No contexto da produção de hidrogénio, o gás síntese passa por etapas adicionais para remover impurezas, resultando em hidrogénio purificado [25], [26].

Este processo pode ser representado por uma série de reações químicas complexas [24]. A equação que se segue representa a reação geral simplificada para a gasificação do carvão utilizando vapor de água como agente gasoso.



Esta equação ilustra a reação de um átomo de carbono (C) presente no carvão com uma molécula de vapor de água (H_2O), resultando na formação de monóxido de carbono (CO) e hidrogénio (H_2) [26]. Contudo, a gasificação do carvão constitui um procedimento mais intrincado, abrangendo diversas etapas,

que podem ser consultadas em [24]. Em circunstâncias mais detalhadas, as equações químicas incorporam reações secundárias, originando outros produtos gasosos, tais como metano, dióxido de carbono e compostos orgânicos [24]. A equação 13 representa uma simplificação que visa ilustrar o conceito fundamental subjacente ao processo [26].

Diversos tipos de biomassa são usados para a produção de hidrogénio, incluindo resíduos agrícolas e outros materiais orgânicos. Processos biológicos, como pirólise, gasificação, fermentação, digestão anaeróbica e técnicas de processamento metabólico são exploradas para a obtenção de hidrogénio a partir da biomassa. No entanto, é válido salientar que esses métodos ainda não atingiram competitividade em relação às técnicas tradicionais [1].

Na **pirólise** de biomassa, esta é aquecida na ausência de oxigénio ou em condições de baixa oxigenação, o que resulta na decomposição térmica dos materiais orgânicos e na produção de um gás síntese composto por hidrogénio, monóxido de carbono, metano e outros gases [27].

A **gasificação** de biomassa é um processo que ocorre na presença de oxigénio e vapor de água, embora em quantidades insuficientes para evitar a combustão total e fomentar a produção de hidrogénio. Vários tipos de biomassa podem ser utilizados como matérias-primas potenciais para a produção de hidrogénio através da gasificação, incluindo algas, resíduos alimentares e resíduos sólidos urbanos. As elevadas temperaturas no reator desencadeiam a sua decomposição térmica, originando reações químicas que resultam também num gás de síntese composto por hidrogénio, monóxido de carbono e outros componentes [7], [21].

A produção sustentável de hidrogénio por meio da decomposição da água em **células fotoeletroquímicas** (PEC) apresenta um potencial a longo prazo, caracterizado por um impacto ambiental reduzido. Nestas células, os semicondutores utilizados assemelham-se aos utilizados na geração de eletricidade solar fotovoltaica. Estes semicondutores são submersos num eletrólito à base de água, onde a energia solar impulsiona o processo de eletrólise, dividindo a água em hidrogénio e oxigénio, em semelhança à eletrólise convencional da água [7], [20].

A **eletrólise** da água é um processo eletroquímico que consiste na aplicação de uma corrente elétrica à água, resultando na sua separação em gases individuais, hidrogénio e oxigénio. A eletrólise pode ser realizada de diversas formas, descritas em [28], mas geralmente a implementação desta técnica ocorre numa célula eletrolítica, composta por dois elétrodos, sendo um o ânodo e outro

o cátodo, fabricados a partir de materiais condutores. Estes elétrodos encontram-se separados por um eletrólito [29]. A equação 14 representa a reação química geral para a eletrólise da água:



No cátodo (+), ocorre a deposição de hidrogénio, enquanto no ânodo (-) ocorre a deposição de oxigénio. Em termos de volume, observa-se uma deposição exatamente duas vezes maior de hidrogénio do que de oxigénio. Geralmente é introduzido algum tipo de eletrólito, como ácido sulfúrico, hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, com o intuito de aprimorar a condutibilidade da água. Vale ressaltar que, quando pura, a água não apresenta a condutibilidade ideal, e a adição desse eletrólito, apesar de melhorar a eficiência do processo, acarreta em impactos ambientais [29].

Após as reações, o hidrogénio passa por um processo de purificação, compressão e armazenamento para futura aplicação. Quanto ao oxigénio, este é geralmente libertado na atmosfera ou armazenado para outras finalidades [29]. Esta técnica é empregue quando é necessário hidrogénio extremamente puro. Os benefícios ambientais do uso da eletrólise dependem do método usado para produzir a eletricidade que quebra a água [1].

A presença de depósitos naturais de hidrogénio puro na terra é extremamente escassa. O hidrogénio, na sua maioria, encontra-se combinado para formar água e hidrocarbonetos e, por isso, são necessários procedimentos para quebrar as ligações químicas a fim de obter este gás, conforme abordado nos parágrafos anteriores. O problema começa precisamente nesta questão, pois é necessária energia para o fazer [19].

Dado que a produção de hidrogénio requer a utilização de outra forma de energia, este é classificado como um vetor energético e não como uma fonte de energia, como ocorre com a solar ou eólica [30]. Desde produzi-lo na sua forma purificada, comprimí-lo, transportá-lo a, posteriormente, libertá-lo onde ele é necessário, todos esses passos requerem energia [19].

A sustentabilidade ambiental do hidrogénio depende largamente da origem da eletricidade utilizada no seu método de produção [19]. Este apenas mantém o seu carácter limpo se as tecnologias utilizadas na sua produção também assim o forem. Se a energia utilizada for nuclear ou renovável, como a eólica, solar ou biomassa, então o hidrogénio produzido será praticamente isento de poluentes [1].

Muitas fontes concordam que o impacto ambiental da produção do hidrogénio deve ser o critério mais importante para a classificação das diferentes opções de produção do mesmo, pois a força motriz para a atual utilização repentina do hidrogénio é a necessidade de descarbonizar o planeta [31]. Para

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

monitorizar isso, utiliza-se uma escala de cores, que representa uma ferramenta que avalia o método de produção de hidrogénio.

Em termos de emissões diretas de CO_2 da produção de hidrogénio, vários métodos são considerados caminhos de zero carbono. No entanto, se as emissões do ciclo de vida das energias forem levadas em consideração, nenhuma fica isenta de impacto ambiental associado. Na tabela 2 são ilustradas as várias categorias da produção de hidrogénio tendo em conta a origem da energia utilizada, bem como as emissões diretas de CO_2 nas várias produções.

Nesta escala, o hidrogénio que ocorre naturalmente classifica-se como **branco**.

Tabela 2: Escala de cores do hidrogénio, adaptada de [7], [13], [19], [31]–[33].

Cor	Origem	$kg CO_{2eq.}/kg H_2$
Preto	Carvão	18 - 25
Castanho	Lenhite	18 - 25
Cinzento	Reforma de gás natural, reforma autotérmica	7,5 - 13
Turquesa	Pirólise de gás natural	1,9 - 4,8
Azul	Gás natural com captura de carbono	0,2 - 4,8
Amarelo	Mistura de fontes de energia	-
Rosa	Eletrólise com energia nuclear ou bioenergias	0
Verde	Eletrólise com energias renováveis	0
Branco	De ocorrência natural, extraído	0

O hidrogénio obtido a partir da água, utilizando energia proveniente do carvão ou da lenhite, é categorizado como **preto** e **castanho**, respetivamente. Esses processos resultam na emissão de dióxido de carbono e metano, que são ambos gases de efeito estufa [19], [32].

A obtenção de hidrogénio **cinzento** ocorre através da reação entre metano e água. Nesse processo, há a emissão de dióxido de carbono, e é comum que parte do metano escape para a atmosfera [7], [19].

Atualmente, cerca de 95% do hidrogénio é produzido por uma destas formas, utilizando combustíveis fósseis, o que liberta em média cerca de 830 milhões de toneladas de dióxido de carbono por ano. Representa 2% das emissões totais globais, igualando as emissões por tráfego aéreo [19].

Tal como o cinzento, o hidrogénio **azul** é produzido a partir de gás natural, mas o dióxido de carbono é armazenado debaixo do solo e o objetivo é que não escape para a atmosfera [7], [19], [32].

Num estudo realizado em 2021 sobre as emissões de dióxido de carbono e de metano, ao comparar as produções de hidrogénio cinzento e azul, foi revelado que, neste último, as emissões eram apenas ligeiramente inferiores. A escala de medida utilizada foi unidades de CO_2 equivalente, sendo que o hidrogénio

cinzento registou o valor de 550 g/kWh , enquanto que o hidrogénio azul o valor de 486 g/kWh . Estes valores aproximam-se dos valores obtidos usando gás natural diretamente para a produção de eletricidade. A elevada taxa de emissões do hidrogénio azul deve-se ao facto de nem todo o dióxido de carbono ser capturado e armazenado, como seria suposto. Adicionalmente, o processo de armazenamento do dióxido de carbono também implica o consumo de energia, contribuindo para as emissões desse gás [19].

O impacto ambiental do hidrogénio **amarelo** ou laranja, como referm alguns autores, depende principalmente da mistura de energias que é feita. Em alguns países com misturas de energia muito limpas, como a Costa Rica, a Islândia ou o Paraguai, as emissões do hidrogénio amarelo podem chegar a valores muito baixos. Em contraste, na China, as emissões deste são comparáveis às dos combustíveis fósseis [31].

Quando se utiliza energia proveniente de fontes renováveis como a solar para realizar a eletrólise da água e produzir hidrogénio, este passa a classificar-se como **verde** [7]. De todos, este é o método mais promissor em termos de emissões, embora nenhum processo esteja isento de desvantagens.

Por exemplo, o uso de energia solar por meio de painéis fotovoltaicos tem sido continuamente reconhecido como uma fonte de energia completamente limpa, mas esta perceção é geralmente baseada apenas numa fração do ciclo de vida de um painel - na geração de eletricidade, após a sua fabricação e instalação. No entanto, é importante considerar que, durante o processo de fabricação e preparação para funcionamento dos mesmos, uma série de atividades é realizada e uma série de materiais são utilizados. Durante a extração, transporte e produção desses materiais e produtos químicos, podem ser emitidos gases de efeito estufa. É relevante destacar que, o fabrico das células solares fotovoltaicas exige temperaturas elevadas, superiores a $1900 \text{ }^\circ\text{C}$, geralmente alcançadas através da queima de combustíveis fósseis, que libertam poluentes indesejados [34], [35].

Os próprios materiais dos quais são feitas as células fotovoltaicas, após a sua vida útil, possuem uma reciclagem algo complexa e nem sempre possível [34]. Com o aumento célere do número de instalações deste tipo, a quantidade de resíduos tem também escalado para valores consideráveis. A expectativa de vida típica duma célula fotovoltaica (PV) é de aproximadamente 25 anos. Previsões sugerem que até 2050, o mercado global irá gerar cerca de 60 a 78 milhões de toneladas de resíduos de PV. Preocupantemente, apenas cerca de 10% dos módulos de PV descartados em todo o mundo são atualmente reciclados e reutilizados, sendo a maioria abandonada ou depositada em aterros. Este método de eliminação de resíduos pode levar à infiltração no solo de substâncias perigosas, como chumbo e cádmio, representando potenciais ameaças para os ecossistemas e para a saúde humana [36].

Outro fator que faz com que este método não seja a total solução para a produção sustentável de H_2 é o facto de existirem flutuações de radiação solar e, desta forma, a produção de hidrogénio poder tornar-se ineficiente. Ainda não existem dados sobre o mesmo processo, mas com energia eólica, mas é razoável concluir que as flutuações seriam ainda mais acentuadas, uma vez que o vento é menos constante do que a radiação do sol. Devido à sua eficiência limitada, estes métodos também implicam custos elevados [19], [32].

A utilização de energia nuclear para produzir hidrogénio **rosa** pode apresentar uma solução para este problema, embora surjam desafios significativos, tais como a geração de resíduos radioativos e o risco associado a acidentes nucleares, que podem ter consequências devastadoras para o meio ambiente e a saúde humana. Adicionalmente, a construção de instalações nucleares é dispendiosa e complexa, o que requer elevados padrões de segurança para uma operação segura. O urânio, utilizado como combustível nos reatores, é um recurso finito. Além destes fatores, a aceitação pública da energia nuclear é limitada, influenciada por eventos históricos [19].

Um dos problemas menos mencionado relacionado à utilização do hidrogénio põem-se na origem da água para a eletrólise e outros processos que necessitem dela [19]. A quantidade de água necessária, a sua disponibilidade e o nível de pureza requerido representam um desafio quando o acesso à água doce é limitado ou a água não está disponível próximo ao local de produção de hidrogénio. Por exemplo, a maioria dos países onde se espera que o hidrogénio azul seja implementado depende da dessalinização da água do mar. No fabrico de hidrogénio verde são necessários cerca de 9 kg de água para produzir 1 kg de hidrogénio, teoricamente e de acordo com a estequiometria, já o hidrogénio cinzento, por sua vez, necessita de 7 kg [31]. Este recurso atualmente classifica-se como não renovável e, apesar de não ser a maior questão a ter em conta quando se pensa numa transição para o hidrogénio, não deve de todo ser tomada como irrelevante [19], [33].

2.3 Armazenamento

Ao selecionar um combustível, uma das considerações mais importantes é ter a energia armazenada num sistema eficiente, seguro e económico. Um dos desafios substanciais a serem superados para viabilizar comercialmente o hidrogénio como combustível é o estabelecimento de uma infraestrutura para a distribuição e armazenamento de mesmo. Atualmente, essa infraestrutura é praticamente inexistente [1].

O armazenamento de hidrogénio pode ser realizado de várias maneiras, incluindo gasosa, líquida e sólida. Além disso, é possível armazená-lo em diversos produtos químicos e substâncias, como amoníaco, hidrocarbonetos e hidretos

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

metálicos. Atualmente, os principais métodos de armazenamento de hidrogénio podem ser divididos em armazenamento do tipo físico ou do tipo químico [37].

O primeiro inclui as tecnologias de armazenamento gasoso a alta pressão, de armazenamento líquido a baixa temperatura e de armazenamento misto, enquanto que o químico inclui a tecnologia de armazenamento sólido, por exemplo em hidretos, entre outros tipos de armazenamento [37].

A densidade energética do hidrogénio (v%) é baixa em comparação com outros combustíveis, exigindo assim um grande volume do mesmo para armazenar uma quantidade substancial de energia. Ao armazenar hidrogénio sob pressão ou ao convertê-lo para o estado líquido, é possível alcançar uma redução significativa na densidade volumétrica [1].

Na tabela 3 comparam-se propriedades do H_2 quando armazenado de cinco formas diferentes.

O armazenamento **gasoso** a alta pressão envolve aumentar a pressão para

Tabela 3: Comparação de técnicas de armazenamento de H_2 , adaptada de [1].

	H_2 comprimido (350 bar)	H_2 comprimido (700 bar)	H_2 líquido	Hidretos químicos	Hidretos metálicos
VED (gH_2/L) / (MJ/L)	12,5 / 1,5	24,2 / 2,9	37,0 / 4,4	>22,0 / >2,5	67,0 / 8,0
Eficiência de armazenamento (m%)	2,7	3,3	5,0	4,0	1,0
GED (MJ/kg)	7,2-9,0	5,4-7,2	7,2-16,2	4,3-5,8	0,4-1,8
Temperatura (°C)	25	25	-253	25	25
Pressão (bar)	350	700	4	–	50
Custo do sistema (€/kWh)	11	15	6	7	15

comprimir o hidrogénio gasoso e guardá-lo num reservatório, sendo esta a técnica mais amplamente empregue para o armazenar, especialmente em quantidades pequenas. Comparada a outras tecnologias, esta destaca-se pela sua facilidade e praticidade, ausência de requisitos de pureza, tempo ilimitado de armazenamento, ou seja, poder permanecer armazenado indefinidamente enquanto as condições adequadas forem mantidas e pelos custos e consumos energéticos mais baixos. Além disso, apresenta uma carga e descarga rápidas, os

tanques onde este é armazenado são de projeto relativamente simples e pelo facto de esta tecnologia ser a mais amplamente utilizada, a sua aplicação torna-se continuamente mais segura [12], [37], [38].

No entanto, as altas pressões a que o H_2 é submetido podem causar problemas de segurança se não forem adequadamente aplicadas e é necessária uma gestão do calor gerado pela sua compressão. Além disso, a capacidade de armazenamento e transporte é principalmente limitada pelo volume do recipiente, o que dificulta o armazenamento em larga escala. No capítulo 2.3.1 é discutido como é feito este tipo de armazenamento através de compressores até ser atingida uma pressão adequada para armazenamento e posterior transporte [1], [37], [38].

O hidrogénio gasoso, além de poder ser armazenado em reservatórios a alta pressão acima do solo, também pode ser armazenado debaixo do mesmo. O armazenamento **subterrâneo** de hidrogénio é uma estratégia que envolve a inserção do gás em cavidades geológicas. Atualmente, esta é a melhor opção para o seu armazenamento em grande escala e a longo prazo. Cavernas de sal, minas abandonadas, poços de petróleo, de gás e aquíferos podem ser escolhidos como espaços de armazenamento para o H_2 , embora o impacto da infiltração subterrânea no armazenamento de hidrogénio esteja atualmente sob investigação [1], [13], [37], [39].

Este tipo de armazenamento apresenta várias vantagens. Em primeiro lugar, a segurança do armazenamento é aumentada, já que as instalações subterrâneas são menos suscetíveis a incêndios, ataques terroristas e ações militares. Além disso, a gestão de espaço é otimizada, uma vez que os tanques tradicionais, à superfície, ocupam áreas extensas para armazenar as mesmas quantidades de gás. Em termos económicos, os custos de construção de instalações subterrâneas são significativamente menores do que os das instalações à superfície com capacidade comparável. Além disso, a disponibilidade de estruturas geológicas adequadas é comum em muitos países e em áreas extensas, facilitando ainda mais a implementação deste método [40].

A energia do hidrogénio pode ser convertida para o estado **líquido**, a temperaturas de cerca de 20 K, e armazenada liquefeita em reservatórios criogénicos. Esta forma de armazenar H_2 visa otimizar a densidade energética e reduzir significativamente o volume ocupado pelo gás. Atualmente, este é o único método utilizado para armazenar grandes quantidades de hidrogénio [1].

Em comparação com os tanques de armazenamento no estado gasoso, estes reservatórios demonstram uma notável superioridade em termos de densidade energética, atingindo valores cerca de 848 vezes maiores [41]. Os desafios atuais associados a tanques de armazenamento de hidrogénio na forma líquida incluem

as perdas por evaporação do gás, o isolamento térmicos dos mesmos, a exigência energética do processo de liquefação e as considerações de volume, de peso e de custo dos tanques [1].

A etapa de liquefação do hidrogénio, que requer temperaturas extremamente baixas, próximas do zero absoluto, é tanto demorada quanto energeticamente intensiva. Para se ter uma ideia, cerca de 40% da energia é perdida durante o processo [37]. Além disso, este método de armazenamento requer isolamento eficaz para prevenir o congelamento dos materiais circundantes [1].

A evaporação lenta do hidrogénio líquido ao longo do tempo, mesmo em condições de isolamento térmico eficaz, precisa de ser eliminada para garantir segurança, minimizar perdas e assim otimizar a eficiência do armazenamento e reduzir os custos [1]. Esta evaporação não representa apenas perdas de energia devidas ao processo de liquefação, mas também à perda do próprio hidrogénio, visto que eventualmente será necessário libertá-lo para prevenir o aumento desenfreado de pressão no interior do tanque e possíveis fugas não calculadas [42]. Estas perdas são afetadas não só pelo isolamento térmico, mas também pelo projeto e tamanho dos tanques de armazenamento, podendo chegar a valores de 0,4% num só dia [38].

Novas pesquisas estão a ser conduzidas num conceito de tanque híbrido com **armazemamento misto**, que combina armazenamento gasoso a alta pressão e líquido criogénico. Neste caso, as temperaturas não atingem valores tão baixos como no caso do hidrogénio líquido, o que resulta numa menor penalização energética para a liquefação e perdas por evaporação mais reduzidas, quando comparado com os tanques convencionais de hidrogénio líquido [1].

Ao contrário do armazenamento físico de hidrogénio, o armazenamento químico geralmente envolve o uso de um meio que se combina com o hidrogénio para formar um composto estável. A libertação da energia do hidrogénio ocorre por meio do aquecimento ou decomposição desse composto quando o H_2 é utilizado. Em comparação com o armazenamento físico, o armazenamento químico ainda é menos maduro, geralmente restrito a ambientes de laboratório e projetos de demonstração [37].

O armazenamento sólido de H_2 é alcançado ao vincular o hidrogénio a materiais sólidos por meio de absorção, armazenando-o diretamente nos materiais para formar compostos. O armazenamento de hidrogénio em **nanofibras de carbono** é uma área de pesquisa promissora, que visa melhorar a eficiência e a densidade de armazenamento do H_2 . Os nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas na ordem dos nanómetros e possuem uma grande área superficial, onde o hidrogénio é absorvido através de forças de Van der Waals e interações físicas, formando uma camada densa deste gás [9], [12], [43], [44].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este tipo de armazenamento enfrenta uma série de desafios e limitações. Apesar de promissor, ainda não atingiu níveis de eficiência desejáveis para aplicações práticas em larga escala. Um das principais desvantagens é a capacidade limitada de absorção de hidrogénio por parte das nanofibras de carbono. Embora apresentem uma área superficial elevada, a quantidade de hidrogénio que podem armazenar ainda é relativamente baixa em comparação com outras tecnologias.

Outra questão importante é a reversibilidade da absorção e libertação de hidrogénio. A capacidade das nanofibras de carbono de reter e libertar o hidrogénio de forma rápida e eficiente é fundamental para sua viabilidade como método de armazenamento. No entanto, alguns estudos indicam que a libertação de hidrogénio pode ser um processo lento e incompleto, o que compromete a utilidade prática desses materiais. Além disso, os custos de produção são também um importante fator a ter em consideração. A fabricação de nanofibras de carbono requer processos complexos e custosos, o que pode dificultar a adoção generalizada desta tecnologia [9], [12], [43], [44].

Ao contrário dos materiais nanoestruturados, os **hidretos metálicos** são sistemas de armazenamento químico nos quais o hidrogénio é armazenado em materiais no estado sólido, por meio de um processo de absorção. Certos materiais, como metais, compostos intermetálicos e ligas, têm a capacidade de absorver hidrogénio sob pressão moderada e baixas temperaturas, formando compostos sólidos de metal-hidrogénio reversíveis. Na tabela 4 mostra-se a capacidade de armazenamento de alguns desses compostos.

Os hidretos metálicos são materiais ideais para o armazenamento de

Tabela 4: Propriedades de alguns hidretos metálicos, adaptada de [1]

Nome	Fórmula	% H_2	ρ [kg/L]	Volume/ kg H_2 [L]
Hidreto de Lítio	LiH	12,68	0,82	6,5
Hidreto de Berílio	BeH ₂	18,28	0,67	8,2
Hidreto de Sódio	NaH	4,3	0,92	25,9
Hidreto de Alumínio	AlH ₃	10,8	1,3	7,1
Hidreto de Potássio	KH	2,51	1,47	27,1
Hidreto de Cálcio	CaH ₂	5,0	1,9	1,1

hidrogénio no estado sólido, pois permitem a absorção/desabsorção a temperaturas moderadas, conseguem alcançar uma boa densidade de

armazenamento em massa e em volume, e têm boa resistência ao oxigénio e boa reversibilidade. A maioria dos metais elementares forma facilmente hidretos metálicos, embora apenas um número seletivo de ligas apresente percentagem de hidrogénio armazenado apelativa para exploração [42], [45].

Por exemplo, o paládio pode absorver até 900 vezes o seu próprio volume em hidrogénio à temperatura ambiente e pressão atmosférica [37]. A equação 15 representa a formação de um hidreto metálico, em que LM simboliza a liga metálica.



Recentemente, descobriu-se uma forma inovadora para o transporte de H_2 , os **portadores líquidos orgânicos de hidrogénio**. Os LOHCs são substâncias onde o hidrogénio não existe na forma molecular, mas está ligado covalentemente a uma substância transportadora líquida [38]. Estes transportadores permitem a libertação do hidrogénio quando é necessária energia, através da desidrogenação, sem que o transportador líquido seja consumido no processo, podendo ser recarregado e reutilizado em ciclos posteriores. Existem várias substâncias químicas potenciais para os LOHCs, como metilciclohexano, tolueno e uma variedade de cicloalcanos [44].

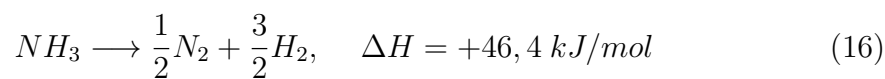
As principais vantagens dos LOHCs incluem alta densidade gravimétrica e volumétrica, facilidade de armazenamento e transporte à temperatura ambiente e baixo risco operacional [38].

No entanto, o sistema de LOHCs apresenta algumas desvantagens, como alta pressão de hidrogénio e altas temperaturas de operação de hidrogenação/desidrogenação, que requerem diferentes catalisadores [44].

O hidrogénio pode ser utilizado posteriormente, enquanto que a molécula transportadora deve ser armazenada separadamente para ser reciclada ou recarregada com hidrogénio. Obstáculos desse tipo de abordagem são a necessidade de dois tanques, bem como a perda de energia para a desidrogenação/hidrogenação da molécula transportadora [46].

O amoníaco é um gás incolor com um cheiro forte e asfixiante, fácil de reconhecer e altamente tóxico. A sua fórmula molecular é NH_3 , o que indica imediatamente o seu potencial como transportador de hidrogénio [9].

O uso do **amoníaco líquido** como transportador de hidrogénio envolve a fabricação do composto a partir de gás natural e nitrogénio atmosférico, a compressão do gás resultante na forma líquida e, em seguida, no seu ponto de uso, a dissociação do amoníaco em nitrogénio e hidrogénio como se mostra representada na equação 16 [9].



O NH_3 destaca-se como uma das opções mais compactas para o armazenamento de hidrogénio. Em termos de espaço necessário para armazenar 1 kg de hidrogénio, este supera praticamente todos os outros métodos concorrentes. Curiosamente, é cerca de 1,7 vezes mais eficiente do que o hidrogénio líquido. Este facto decorre devido ao H_2 líquido apresentar uma densidade muito baixa, ou seja existe um espaçamento significativo entre as moléculas de hidrogénio, mesmo na forma líquida. Esta estratégia oferece também as vantagens de se poder transportar e armazenar hidrogénio de forma eficiente em condições mais seguras e práticas e o facto de já existirem infraestruturas para o seu manuseio e transporte em larga escala [9].

Qualquer método de armazenamento de H_2 apresenta as suas vantagens e desvantagens, por isso é importante ter as ferramentas certas para analisar o potencial de cada um deles e decidir de forma consciente, que aplicações fazem sentido para cada um. O amoníaco e o hidrogénio líquido possuem o maior conteúdo de hidrogénio em termos de massa, enquanto os hidretos metálicos e químicos têm a maior densidade energética a nível volumétrico. O hidrogénio líquido e o amoníaco têm as desvantagens das questões de segurança e consumo intensivo de energia. O método de gás comprimido é uma tecnologia madura, mas sua densidade energética volumétrica é baixa, em comparação com as outras tecnologias. Os hidretos químicos e metálicos têm as vantagens de boa densidade volumétrica e exigem alta temperatura para armazenar o hidrogénio. Materiais absorventes e à base de carbono têm alta capacidade de armazenamento, mas a tecnologia não é madura [38].

Com o desenvolvimento da indústria do hidrogénio, surgem requisitos mais exigentes para a construção da infraestrutura adequada e para a elaboração de estratégias sofisticadas de controlo das mesmas [4]. Para que a aceitação generalizada do hidrogénio ocorra, é crucial elaborar e/ou seguir códigos e normas de regulamentação internacional que abranjam a construção, manutenção e operação de instalações e equipamentos de hidrogénio. No capítulo 2.3.1 são apresentadas algumas normas de segurança que devem ser seguidas quando se fala no armazenamento do hidrogénio em tanques de gás comprimido. A padronização destes requisitos contribui ativamente para fortalecer a confiança dos consumidores na sua utilização [1].

2.3.1 Armazenamento como gás comprimido

Como já discutido no capítulo anterior, o hidrogénio pode ser armazenado no estado gasoso, a elevada pressão, para reduzir o seu considerável volume [38]. Os sistemas de armazenamento mais comuns operam com pressões em torno de 200 bar para tanques de aço e podem ultrapassar os 1000 bar com materiais

compósitos [1]. Contudo, este método enfrenta algumas limitações, nomeadamente o baixo GED [38]. A razão para este valor ser baixo deve-se ao elevado peso e volume dos tanques. Portanto, uma solução chave de melhorar esse processo é escolhendo cuidadosamente materiais mais leves que mantenham a integridade estrutural a altas pressões [42].

Os critérios para a escolha do material do reservatório devem considerar que a molécula de H_2 é muito pequena, o que faz com que a permeação do mesmo através das paredes de um tanque não seja negligenciável. Depois, se o material do tanque for metálico, pequenas bolhas de H_2 podem aparecer presas dentro das paredes do mesmo, podendo evoluir para fissuras. Por fim, em tanques feitos de ligas metálicas contendo carbono, bolhas de CH_4 podem aparecer presas dentro das paredes do tanque, devido a uma reação entre o H_2 e carbono. Como resultado, as paredes podem rachar, e tal fenómeno denomina-se por fragilização pelo hidrogénio. Essa fragilização pode ser evitada com a adição de outros elementos [12].

Uma fuga de H_2 em tanques a alta pressão pode ser muito prejudicial porque o H_2 libertado pode auto inflamar numa ampla faixa, gerando uma chama invisível, o que agrava o problema. Esses riscos são contornados com válvulas de alívio e dispositivos de retenção de chama instalados nos tanques [12].

A principal solução encontrada para contornar os problemas do seu grande peso são tanques construídos com materiais poliméricos, que apresentam uma eficiência volumétrica cerca de 80% maior do que os tanques convencionais [42].

A fim de classificar o armazenamento de hidrogénio como gás comprimido, são identificados quatro tipos de reservatórios na figura 4 [38].

Cada tipo possui uma aplicação específica. Os tanques de pressão

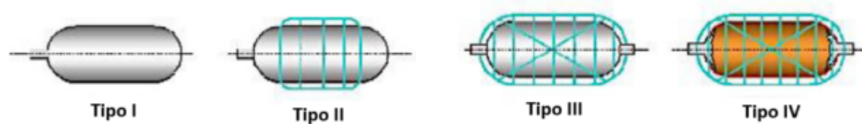


Figura 4: Projeto de 4 tipos de recipientes para armazenamento de H_2 comprimido, adaptada de [40].

geralmente são cilíndricos. Os reservatórios do tipo I, feitos inteiramente de metal, são os mais pesados, enquanto que os do tipo II são cilindros compósitos envoltos numa capa de metal. O hidrogénio é armazenado sob pressões de 175–200 bar no tipo I e de 260–300 bares no tipo II. Embora adequados para utilização industrial, estes tipos de reservatórios são impraticáveis para veículos devido ao seu elevado peso, que resulta numa baixa densidade de armazenamento de hidrogénio e nos problemas de fissuração induzidos pelo

mesmo [38].

No caso dos reservatórios do tipo III, estes são cilindros compósitos totalmente envolvidos por um revestimento metálico que impede a penetração do hidrogénio. Esta solução resolve o problema da fissuração induzida pelo H_2 , uma vez que o revestimento metálico é fabricado em alumínio. Os reservatórios do tipo III, mais leves (25%–75% em comparação com os do tipo I e tipo II), são adequados para aplicações veiculares e suportam pressões até 450 bares [38].

Já os reservatórios do tipo IV, os mais leves, são cilindros compósitos totalmente envolvidos com um revestimento polimérico que funciona como barreira de penetração. Estes recipientes destacam-se pela sua durabilidade quando sujeitos a cargas repetidas, facilidade de fabrico e longa vida útil. São especialmente indicados para veículos e suportam pressões elevadas até 1000 bar. No entanto, o uso de fibras de carbono, responsáveis por 75% do custo dos tanques, acaba por encarecer o processo [38].

A segurança é a premissa básica para a utilização generalizada do hidrogénio. Os potenciais riscos do armazenamento de H_2 gasoso a alta pressão incluem explosão do recipiente, fuga de gás, aumento de temperatura no processo de enchimento rápido e fragilização por hidrogénio. Atualmente, as pesquisas estão principalmente focadas na fragilização por hidrogénio de metais à temperatura ambiente, no aumento de temperatura no processo de enchimento rápido e nos potenciais riscos após fugas acidentais de hidrogénio [47].

Este gás, especialmente puro e a alta pressão, à temperatura ambiente, é considerado ter efeitos significativamente prejudiciais nas propriedades mecânicas dos metais. A invasão por átomos de hidrogénio promove processos plásticos localizados e acelera a taxa de propagação de fissuras no metal. A fragilização por hidrogénio introduz uma série de complexidades para além do processo normal de fratura, no qual as interações de hidrogénio dissolvido e deformação plástica têm amplas implicações em muitos aspetos. Portanto, este ainda é um dos temas mais controversos de todos os fenómenos relacionados com a fratura até agora [47].

Os testes mecânicos desempenham um papel importante na seleção de materiais com boa compatibilidade com o hidrogénio gasoso a alta pressão. Alguns exemplos de materiais já utilizados e testados são aços ao carbono e de baixa liga, ligas de cromo e molibdénio, aços austeníticos e ligas de alumínio [47].

O enchimento rápido de hidrogénio a alta pressão resulta num aumento de temperatura dentro do recipiente devido ao calor libertado pela compressão [47].

Recentemente, Dicken et al. e Liu YL et al. testaram a distribuição de temperatura, com dezenas de sensores, enquanto faziam o enchimento com H_2 , em recipientes do tipo III. Também estudaram os fatores de influência do

aumento de temperatura no processo de enchimento rápido, como a pressão inicial no recipiente, a temperatura inicial dentro do recipiente e a taxa de enchimento [47].

Investigações experimentais e numéricas mostraram que o aumento máximo de temperatura durante o processo de enchimento depende principalmente da taxa de enchimento em massa, da pressão inicial e da temperatura ambiente. O *Gas Technology Institute*, GTI e o *Japan Automobile Research Institute*, JARI concentraram o seu estudo no aumento e distribuição de temperatura afetados pelo material do revestimento e demonstraram que os recipientes do tipo III com revestimento de alumínio têm um aumento de temperatura menor e uma distribuição de temperatura mais uniforme em comparação com os recipientes do tipo IV com revestimento polimérico. Os resultados mostraram uma diferença de temperatura de até 28 °C[47].

Várias normas, como a "ISO/TS 15869:2009", exigem que a temperatura média do hidrogénio não atinja valores inferiores a -40 °C e superiores a 85 °C, para qualquer tipo de recipiente. O calor difunde-se rapidamente nos recipientes do tipo III e a temperatura interna torna-se uniforme logo após o término do enchimento. É razoável utilizar a temperatura média como critério de temperatura [47], [48].

O aumento de temperatura será mais significativo no enchimento rápido de hidrogénio a pressões maiores. No entanto, há poucos dados experimentais. É urgente desenvolver métodos para controlar a temperatura. Uma otimização da estratégia de enchimento e um pré-arrefecimento valem a pena considerar para garantir que as temperaturas de enchimento rápido não ultrapassem o valor considerado limite.

Os governos identificaram o desenvolvimento de códigos e normas como um dos principais requisitos para a aceitação generalizada do hidrogénio. Estes contribuem para superar as barreiras tecnológicas à comercialização, para o investimento dos fabricantes na construção de infraestruturas para utilização de hidrogénio e para a aceitação pública, fornecendo meios sistemáticos e precisos de avaliar e comunicar o risco associado ao uso do mesmo. Os códigos e normas publicados são principalmente elaborados pela Organização Internacional de Normalização, ISO e por comités de padronização nacionais e associações internacionais [47].

Com o esforço dos comités mencionados, grandes progressos foram feitos no trabalho de padronização. Para sistemas de armazenamento de hidrogénio de alta pressão, diversos padrões internacionais foram publicados e elaborados [47] tais como:

- ISO/TS 15869: "Gaseous Hydrogen Blends and Hydrogen Fuel Cell Land Vehicles Fuel Tanks"

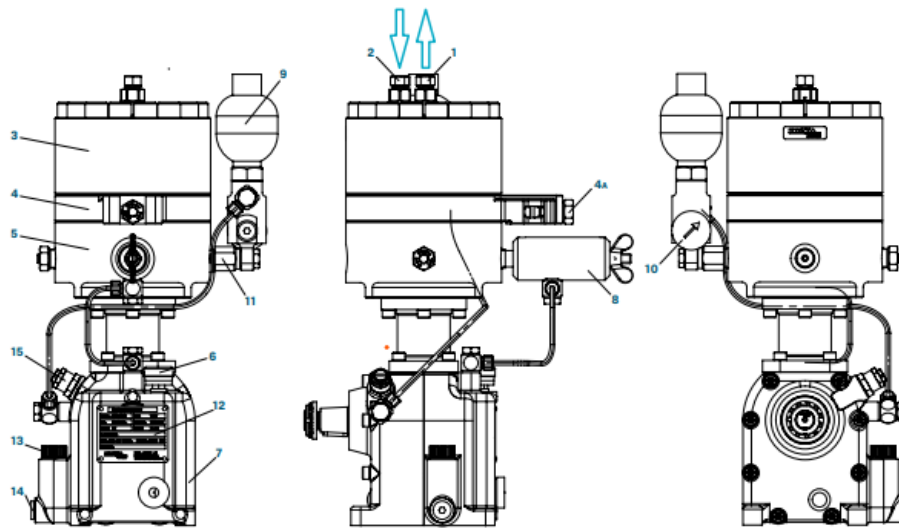
- JARI S 001: “Japanese Regulation for Containers of Compressed Hydrogen Vehicle Fuel Devices”
- SAE J2579: “Technical Information Report for Fuel Systems in Fuel Cell and Other Hydrogen Vehicles”
- ADR: “International regulation for transport of dangerous goods”
- DIN EN 12245: “Transportable Gas Cylinder”
- ISO 11119-3: “Transportable Gas Cylinder”
- EC 79: “Fuel Tanks”
- UNR134: “Fuel Tanks”

2.4 Compressores

Os compressores utilizados para fazer a compressão do hidrogénio são os de diafragma. Na imagem 6 pode ver-se um esquema ilustrativo dum compressor deste tipo e das suas diferentes partes.

A cabeça do compressor é normalmente feita de um material anti-corrosivo, como aço inoxidável. Este deve ser um material compatível com a natureza do H_2 , porquanto é essencial que não sofra fragilização pelo mesmo. Estes compressores são fabricados extremamente robustos para que sejam capazes de lidar com as altas pressões de funcionamento. O diafragma é em tripla sanduíche, com total separação entre o gás e a parte hidráulica do compressor, para mitigar a possibilidade de contaminação. O parafuso de drenagem e a bomba de compensação de óleo garantem um volume de óleo ideal na parte hidráulica do aparelho, ou seja, entre o pistão e o diafragma. O indicador de rotura do diafragma está projetado para que, caso a rotura se dê, ocorra a desativação automática do sistema. Estes dois indicadores de falha são continuamente monitorizados. É também de extrema importância que o compressor seja fabricado com tolerâncias rigorosas, para assim garantir que não existem fugas de hidrogénio [50], [51].

O princípio de funcionamento dos compressores de hidrogénio envolve a compressão do gás a partir de uma pressão mínima de entrada até uma pressão máxima de saída. O processo é geralmente realizado por várias etapas e a razão típica de compressão ou seja, a razão entre a pressão de saída e de entrada do gás numa etapa, ronda os 5/6. Tipicamente as primeira etapas da compressão são efetuadas em compressores de baixas pressões (baixa pressão de entrada do gás) e as etapas seguintes são realizadas em compressores de pressões mais altas (consideráveis pressões de entrada do gás) [50].



PARTS			
1	Válvula de entrega de gás	8	Válvula de segurança de óleo
2	Válvula de entrada de gás	9	Acumulador de membrana
3	Cabeça	10	Medidor de pressão de óleo
4	Indicador de rotura do diafragma	11	Válvula de sucção de óleo
4a	Pino	12	Placa de especificações
5	Base da cabeça	13	Vareta medidora de óleo / enchimento de óleo
6	Filtro de ar	14	Parafuso de drenagem de óleo
7	Manivela	15	Válvula de regulação de óleo

Figura 5: Esquema das diferentes partes dum compressor de diafragma, adaptada de [49].

O processo ocorre numa câmara de dupla concavidade, onde o gás é comprimido por uma membrana oscilante. Esta membrana é movimentada pela pressão de um fluido hidráulico, normalmente óleo, que, por sua vez, é movimentado através duma manivela ativada por um motor elétrico. A membrana atua como uma vedação hermética, separando a câmara de gás da unidade de acionamento. Isto garante que o gás não escape para o exterior e que não haja contacto com o fluido hidráulico [49], [51]. O processo pode ser melhor compreendido através da imagem 6.

Das diversas vantagens deste tipo de compressores destacam-se a estanqueidade máxima durante o processo e a pureza do H_2 devido à ausência de óleo na compressão do gás [49]. Portanto, um compressor de diafragma é o tipo ideal para esta aplicação, pois não há peças móveis ou lubrificação na câmara de compressão. Estes proporcionam hidrogénio quase puro e são geralmente arrefecidos por sistemas simples a ar ou água. Além disso os

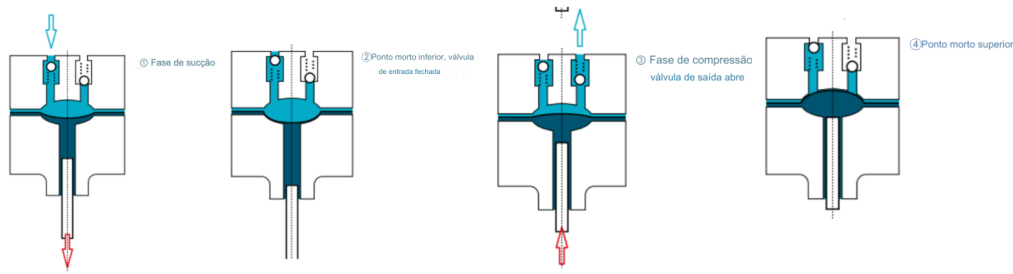


Figura 6: Funcionamento de um compressor de diafragma, adaptada de [49].

compressores de diafragma são projetados para operação contínua, de baixo ruído e altamente eficiente, além de possuírem longas vidas úteis [50], [52].

2.5 H_2 como gás real

Um modelo microscópico comumente empregue de gás perfeito ou ideal é aquele em que as moléculas de gás consistem em esferas rígidas, (ou seja, indeformáveis), redondas e infinitesimalmente pequenas que ocupam um volume negligenciável, (em comparação com o volume ocupado pelo gás), e não exercem forças umas sobre as outras, exceto em colisões. Este modelo ignora tanto o volume finito que as moléculas de facto ocupam, quanto as forças intermoleculares reais que as moléculas exercem umas sobre as outras a longa distância [53].

As assunções descritas no parágrafo anterior são válidas se, em média, as moléculas estiverem distantes umas das outras, ou seja, pouca interação a longa distância, e se não ocuparem uma grande parte do volume total ocupado pelo gás. Portanto, pressupõem-se que este modelo é válido para gases com baixa densidade, o que corresponde a condições de baixa pressão e alta temperatura, em comparação com os seus valores críticos (conceitos explicados no capítulo 2.5.1) [53].

Qualquer equação que relacione a pressão, temperatura e volume específico de uma substância é chamada de equação de estado. Relações que envolvam outras propriedades de uma substância em estados de equilíbrio também são referidas como equações de estado. Existem várias equações, algumas simples e outras muito complexas, mas a equação de estado mais simples e amplamente conhecida é a dos gases perfeitos, mostrada na equação 17.

$$PV = nR_u T \quad (17)$$

Esta equação prevê o comportamento P-V-T de um gás com bastante precisão, mas o modelo de gás ideal é um modelo hipotético, que aproxima o

comportamento de um gás real a um gás ideal dentro de uma região devidamente selecionada [54], [55].

2.5.1 Fator de compressibilidade, Z

A equação de estados dos gases perfeitos é muito simples e, portanto, muito conveniente. No entanto, como ilustrado na figura 7, os gases desviam-se significativamente do comportamento de gás ideal em estados próximos à região de saturação e ao ponto crítico. Esse desvio de comportamento de gás ideal a

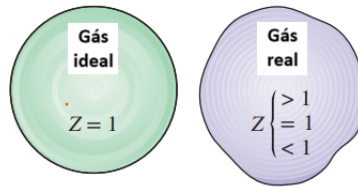


Figura 7: Gás ideal vs. Gás real, adaptada de [54]

uma determinada temperatura e pressão pode ser considerado com a introdução de um fator de correção adimensional chamado fator de compressibilidade, simbolizado por Z e definido como na equação 18 ou como na equação 19, onde $V_{ideal} = \frac{nR_u T}{P}$ [54] e $V_{real} = \frac{ZnR_u T}{P}$.

$$Z = \frac{PV}{nR_u T} \quad (18) \quad Z = \frac{V_{real}}{V_{ideal}} \quad (19)$$

Para gases ideais, $Z = 1$ e para gases reais, Z pode ser maior ou menor do que a unidade (figura 7). Quanto mais distante Z estiver de 1, mais o gás se desvia do comportamento de gás ideal [54].

Como já dito anteriormente, diferentes gases comportam-se de diferentes formas para dadas temperaturas e pressões, mas a temperaturas e pressões normalizadas já se comportam de forma muito semelhante. A normalização é feita de acordo com as equações 20 e 21 [54].

$$P_R = \frac{P}{P_c} \quad (20) \quad T_R = \frac{T}{T_c} \quad (21)$$

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Aqui, P_R designa-se por pressão reduzida e T_R por temperatura reduzida. O fator de compressibilidade é, portanto, determinado como uma função da P_R e da T_R . O gráfico generalizado do fator de compressibilidade, que pode ser visto na figura 8 é uma representação do comportamento de alguns gases numa ampla faixa de pressões e temperaturas [54], [56].

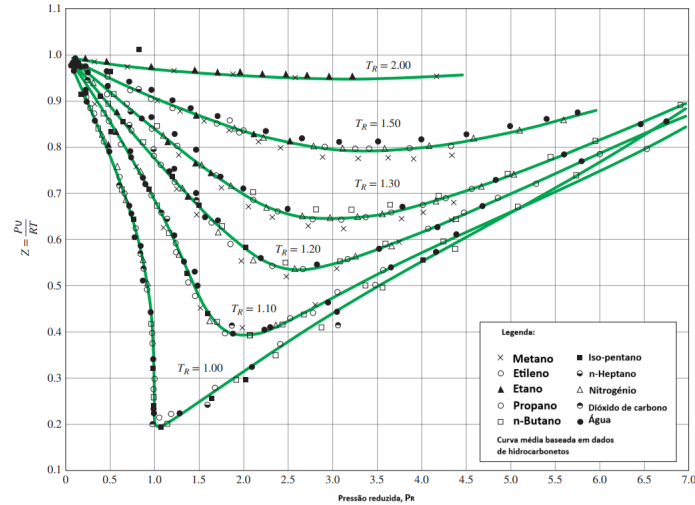


Figura 8: Gráfico do fator de compressibilidade, adaptada de [54]

A partir da figura 8, pode observar-se que o fator de compressibilidade muda com a pressão e a temperatura. Também se percebe que o menor fator de compressibilidade ocorre no ponto crítico ($P_R = 1$ e $T_R = 1$). Isso indica que um gás real se desvia significativamente do comportamento de gás perfeito quanto mais próximo estiver desse seu ponto [56].

Como o objetivo da presente dissertação se prende no estudo do comportamento do hidrogénio no enchimento de um tanque a alta pressão de forma isentálpica, é então necessário considerar as interações moleculares do H_2 . Para isso, serão utilizadas várias equações de estado de diferentes autores na determinação do fator Z .

2.5.2 Equações de estado

Como já referido anteriormente, as EoSs (equações de estado) são correlações semi-empíricas que inter-relacionam pressão, temperatura e volume para calcular o comportamento termodinâmico de um fluido. Uma forma geral de uma EoS cúbica foi sugerida por Daridon et al., em 1992 com base no trabalho de Schmidt

e Wenzel e é apresentada na equação 22 [57]–[59]:

$$P = \frac{R_u T}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v^2 + ebv + fb^2} \quad (22)$$

onde R_u é a constante universal dos gases, v denota o volume molar, "e" e "f" representam parâmetros da EoS generalizada, e $\alpha(T)$ é uma componente introduzida para capturar o efeito da temperatura, especialmente ao redor da região crítica.

A função $\alpha(T)$ tem sido extensivamente avaliada por pesquisadores para desenvolver formalismos precisos para diferentes tipos de fluidos com um alto nível de consenso. A constante "a" representa as forças intermoleculares de atração entre as moléculas e a constante "b" define o somatório dos volumes ocupados pelas moléculas do gás. Ambas são função da temperatura crítica e pressão crítica, de acordo com as seguintes equações [57], [59]:

$$a = \Omega_a \frac{R_u^2 T_c^2}{P_c} \quad (23) \quad b = \Omega_b \frac{R_u T_c}{P_c} \quad (24)$$

onde Ω_a e Ω_b representam constantes adimensionais, correspondentes à equação de estado específica desenvolvida.

As equações de estado dos autores que se seguem não possuem Z na sua fórmula. Por esse motivo, e como parte dos objetivos da presente dissertação é a avaliação dos valores do fator de compressibilidade a diferentes pressões e temperaturas para esses vários autores, relacionaram-se as equações 17 e 22, de modo a tornar possível a determinação de Z segundo os mesmos. As equações de estado foram então manipuladas de forma a que pudessem ser apresentadas em ordem a Z . Nestas novas equações Z representa o mesmo desvio que os parâmetros a , b e $\alpha(T)$ introduzem.

Van der Waals - A equação de estado de Van der Waals foi proposta em 1873 e possui duas constantes (a e b), que são determinadas a partir do comportamento de uma substância no ponto crítico [54]. É dada por:

$$P = \frac{R_u T}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v^2} \quad (25)$$

em que $\alpha(T)$ é 1 e a e b tomam os valores das equações 23 e 24, com [4], [57]:

$$\Omega_a = 0,421875 \quad (26) \quad \Omega_b = 0,12500 \quad (27)$$

Van der Waals pretendia melhorar a equação de estado dos gases perfeitos ao incluir dois dos efeitos não considerados na mesma: as forças de atração intermoleculares e o volume ocupado pelas próprias moléculas. Numa sala à pressão e temperatura atmosféricas, o somatório dos volumes ocupados pelas moléculas do gás é de cerca de um milésimo do volume da sala. À medida que a pressão aumenta, o somatório dos volumes ocupados pelas moléculas torna-se uma parte cada vez mais significativa do volume total [54].

A precisão da equação de estado de Van der Waals é frequentemente inadequada, mas pode ser melhorada ao usar valores de a e b baseados no comportamento real do gás numa faixa mais ampla, em vez de um único ponto. Apesar das suas limitações, esta equação tem um valor histórico, pois foi uma das primeiras tentativas de modelar o comportamento de gases reais [54].

A partir das equações 25 e 18 é possível chegar à equação de Van der Waals expressa na sua forma cúbica em termos de Z , que é dada por [60]:

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (28)$$

com

$$A = \frac{a\alpha(T)P}{R_u^2 T^2} \quad (29) \quad B = \frac{bP}{R_u T} \quad (30)$$

Redlich-Kwong - A equação de estado de Redlich-Kwong é uma equação empírica. Formulada por Otto Redlich e Joseph Neng Shun Kwong em 1949, é uma modificação da equação de estado de Van der Waals. É expressa por [61], [62]:

$$P = \frac{R_u T}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v + b)} \quad (31)$$

em que a e b tomam os valores das equações 23 e 24, com [4], [63]:

$$\Omega_a = 0,427480 \quad (32) \quad \Omega_b = 0,08664 \quad (33)$$

e

$$\alpha(T) = \frac{1}{\sqrt{T_R}} \quad (34)$$

A partir das equações 31 e 18 é possível chegar à equação de Redlich-Kwong expressa na sua forma cúbica em termos de Z , que é dada por [4], [60], [61]:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (35)$$

com

$$A = \frac{a\alpha(T)P}{R_u^2 T^{2,5}} \quad (36) \qquad B = \frac{bP}{R_u T} \quad (37)$$

Em geral, considera-se que esta equação fornece resultados satisfatórios acima da temperatura crítica para qualquer pressão.

Soave-Redlich-Kwong - A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong é um dos modelos de gases reais mais precisos para descrever gases e líquidos reais. É uma modificação da equação de estado de Redlich-Kwong, considerando que o parâmetro que representa o efeito das forças atrativas é uma função da temperatura. Desta forma, a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong permite estudar o comportamento de um grande número de substâncias químicas em diversos estados. A nova equação é então dada por [64]:

$$P = \frac{R_u T}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v + b)} \quad (38)$$

em que a e b assumem os mesmos valores da equação de Redlich-Kwong e $\alpha(T)$ é dado por [4], [64]:

$$\alpha(T) = \left[1 + k_1(1 - \sqrt{T_R}) \right]^2 \quad (39) \qquad k_1 = 0,48 + 1,57w - 0,176w^2 \quad (40)$$

O fator de acentricidade, w , do ponto de vista das interações moleculares, pode ser considerado como o desvio da função potencial intermolecular desse composto, em relação à das moléculas simples esféricas. O fator de acentricidade é próximo de zero para moléculas esféricas e significativamente maior que zero para moléculas de cadeia longa [65].

A partir das equações 38 e 18 é possível chegar à equação de Soave-Redlich-Kwong expressa na sua forma cúbica em termos de Z , que é dada por [4], [60], [61]:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (41)$$

com

$$A = \frac{a\alpha(T)P}{R_u^2 T^2} \quad (42) \qquad B = \frac{bP}{R_u T} \quad (43)$$

Peng-Robinson - À semelhança da equação de Soave-Redlich-Kwong, a equação de estado de Peng-Robinson oferece uma aproximação ligeiramente melhor abaixo da temperatura crítica ao adicionar outro parâmetro, w , o fator de acentricidade [66], [67]. A equação é dada por:

$$P = \frac{R_u T}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (44)$$

em que a e b tomam os valores das equações 23 e 24, com [4], [63]:

$$\Omega_a = 0,457240 \quad (45) \quad \Omega_b = 0,07780 \quad (46)$$

e $\alpha(T)$ é dado por:

$$\alpha(T) = \left[1 + k_2(1 - \sqrt{T_R})\right]^2 \quad (47)$$

em que

$$k_2 = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2 \quad (48)$$

A partir das equações 44 e 18 é possível chegar à equação de Peng-Robinson expressa na sua forma cúbica em termos de Z , que é dada por [60], [66], [68], [69]:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (49)$$

com

$$A = \frac{a\alpha(T)P}{R_u^2 T^2} \quad (50) \quad B = \frac{bP}{R_u T} \quad (51)$$

Um resumo das equações descritas é apresentado nas tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Resumo das equações de estado cúbicas, adaptada de [62].

Nome	Ano	Equação
Van der Waals	1873	$P = \frac{R_u T}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v^2}$
Redlich-Kwong	1949	$P = \frac{R_u T}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v + b)}$
Soave-Redlich-Kwong	1972	$P = \frac{R_u T}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v + b)}$
Peng-Robinson	1976	$P = \frac{R_u T}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v + b) + b(v - b)}$

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De modo a facilitar os cálculos e partir das quatro equações de estado mencionadas acima, a equação de estado generalizada (equação 22), pode ser reformulada como uma equação cúbica generalizada em ordem a Z [57], [58]:

$$Z^3 - (1 + B - eB)Z^2 + (A + fB^2 - eB - eB^2)Z - AB - fB^2 - fB^3 = 0 \quad (52)$$

onde os coeficientes A , e , B e f estão listados na tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros das equações cúbicas de estado, adaptada de [4], [57], [59], [62]

Eq.	Ω_a	Ω_b	$\alpha(T)$	e	f	A	B
VDW	0, 421875	0, 12500	1	0	0	$\frac{a\alpha(T)p}{R^2T^2}$	$\frac{bp}{RT}$
RK	0, 427480	0, 08664	$1/\sqrt{T/T_c}$	1	0	$\frac{a\alpha(T)p}{R^2T^{2,5}}$	$\frac{bp}{RT}$
SRK	0, 427480	0, 08664	$\left[1 + k1(1 - \sqrt{T/T_c})\right]^2$	1	0	$\frac{a\alpha(T)p}{R^2T^2}$	$\frac{bp}{RT}$
PR	0, 457240	0, 07780	$\left[1 + k2(1 - \sqrt{T/T_c})\right]^2$	2	-1	$\frac{a\alpha(T)p}{R^2T^2}$	$\frac{bp}{RT}$
$k1 = 0, 480 + 1, 574w - 0, 176w^2$							
$k2 = 0, 37464 + 1, 54226w - 0, 26992w^2$							
$T_{cH_2} = 33, 145 \text{ K}, \quad P_{cH_2} = 1296400 \text{ Pa}$							
$w_{H_2} = -0, 219, \quad M_{H_2} = 2, 01588 \text{ g/mol}$							

2.6 Efeito Joule-Thomson

A variação de temperatura com a variação de pressão de um gás, durante uma expansão adiabática e isentálpica é conhecida como efeito Joule-Thomson [4].

Foi observado pela primeira vez quando se realizou a experiência de Joule-Thomson, que consistiu num cilindro isolado, onde se inseriu um gás num compartimento a estado inicial 1, separado de outro compartimento, através de uma membrana porosa, que não permitia que o gás circulasse livremente. A única forma possível de fazer o gás passar dum compartimento para o outro era ao aplicar-lhe trabalho. Aplicando uma força ao pistão, visível na figura 9, o gás expandiu de um compartimento para o outro, atingindo um estado final 2 [5], [70].

O efeito Joule-Thomson é expresso pelo coeficiente Joule-Thomson, μ_{JT} . O coeficiente Joule-Thomson pode ser negativo ou positivo, ou seja, pode resultar

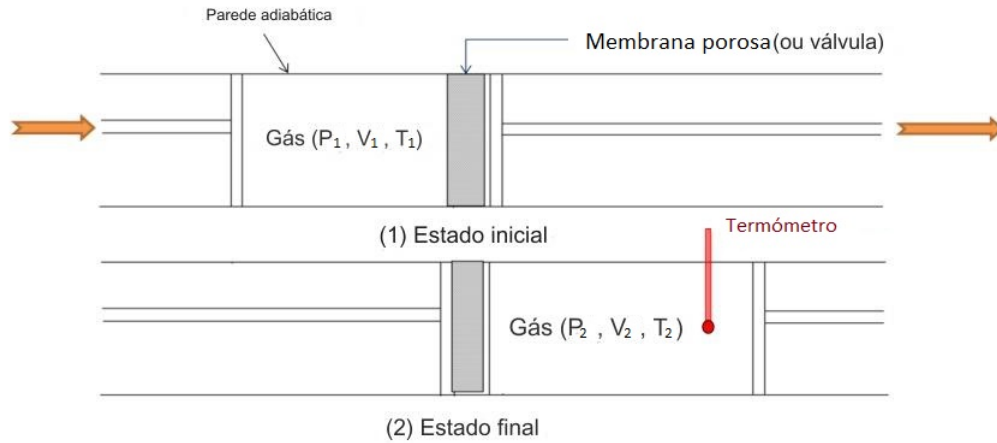


Figura 9: Experiência de Joule-Thomson, adaptada de [5].

em arrefecimento ou aquecimento, dependendo da temperatura e pressão iniciais e da temperatura de inversão do gás, como se mostra na tabela 7.

Existe, para todos os gases, uma temperatura característica, à qual o

Tabela 7: Efeito Joule-Thomson durante uma expansão, adaptada de [5].

Temperatura inicial	μ_{JT}	∂P	∂T	Efeito
Abaixo da T_{inv}	Positivo	Sempre negativa	Negativo	Arrefecimento
T_{inv}	Zero	Sempre negativa	Nulo	Sem efeito
Acima da T_{inv}	Negativo	Sempre negativa	Positivo	Aquecimento

coeficiente Joule-Thomson se torna zero, chamada temperatura de inversão, T_{inv} . Se o processo de expansão dum gás começar acima da sua temperatura de inversão existirá efeito de aquecimento. Se por outro lado se começar a expansão do gás abaixo dessa temperatura, então este processo causará arrefecimento [5].

Para a maioria dos gases, a temperatura de inversão é mais alta do que a temperatura ambiente ($T_{amb} \approx 298,15$ K), como se pode ver pela tabela 8, de modo a que o arrefecimento começa imediatamente [5].

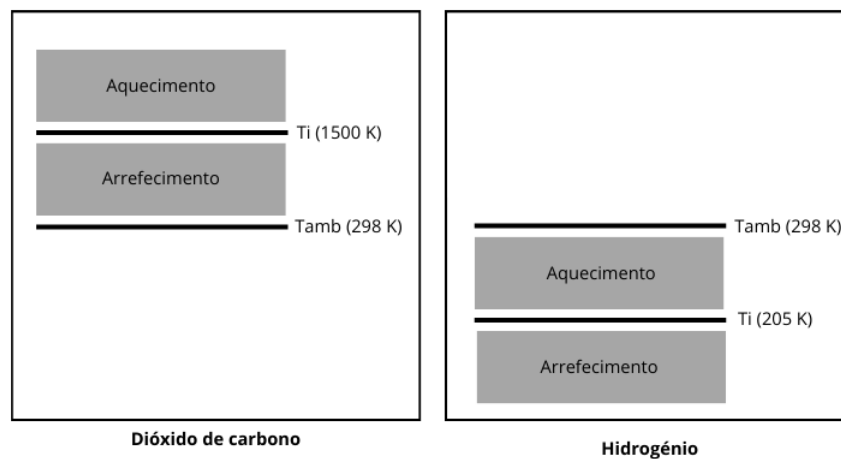
A expansão da maioria dos gases causa arrefecimento quando o coeficiente Joule-Thomson é positivo e a temperatura do gás está abaixo da temperatura de inversão. No entanto, à pressão atmosférica, como o a temperatura de inversão do hidrogénio muito é baixa, cerca de 200 K, este aquecerá durante uma expansão de isentálpica à temperatura ambiente, ao contrário da maioria dos

Tabela 8: Temperaturas de inversão de gases, adaptada de [71], [72].

Gás	<i>He</i>	H_2	N_2	<i>CO</i>	O_2	CH_4	CO_2
Temperatura de inversão [K]	55	205	620	647	798	1008	1500

gases, como o CO_2 , que arrefece nestas mesmas condições. Na figura 10 pode ver-se um esquema do funcionamento de uma expansão isentálpica para o hidrogénio e o dióxido de carbono, para que se perceba melhor este fenómeno.

No contexto do hidrogénio, o efeito Joule-Thomson pode acarretar

Figura 10: Esquema do efeito JT no H_2 e no CO_2 .

implicações significativas na eficácia e desempenho do sistema. A incerteza na temperatura durante a hidrogenação resulta numa imprecisão na determinação da taxa de enchimento, impactando assim este procedimento [4]. Por isso, é importante ter o conhecimento adequado sobre este fenómeno para que se possa melhorar a eficiência destes processos.

2.7 Derivação do coeficiente J.T.

Partindo da primeira lei da termodinâmica é possível chegar ao coeficiente Joule-Thomson.

$$\Delta u = q - \omega \quad (53) \quad u = h - Pv \quad (54)$$

Desenvolvendo as equações 53 e 54 obtém-se:

$$Tds - Pdv = dh - Pdv - vdP \Leftrightarrow \quad (55)$$

$$\Leftrightarrow Tds - \cancel{Pdv} = dh - \cancel{Pdv} - vdP \Leftrightarrow \quad (56)$$

$$\Leftrightarrow dh = Tds + vdP \quad (57)$$

Como o objetivo é determinar $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$, que é o coeficiente Joule-Thomson, μ_{JT} , ou seja, a variação da temperatura com a pressão num processo onde a entalpia é constante, escolheu-se s como função de estado. P e T são as variáveis de estado independentes. Então $s = s(P, T)$, de modo que:

$$dh = T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP \right] + vdP \quad (58)$$

O calor específico a pressão constante é dado por:

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \quad (59)$$

Sustituindo esta expressão na equação 58 obtém-se:

$$dh = C_p dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T + v \right] dP \quad (60)$$

Partindo da equação fundamental da energia de Gibbs tem-se que:

$$g = h - Ts \Leftrightarrow \quad (61)$$

$$\Leftrightarrow g = u + Pv - Ts \quad (62)$$

Derivando a equação de cima, o resultado é:

$$dg = du + Pdv + vdP - Tds - sdT \Leftrightarrow \quad (63)$$

$$\Leftrightarrow dg = \cancel{Tds} - \cancel{Pdv} + \cancel{Pdv} + vdP - \cancel{Tds} - sdT \quad (64)$$

Simplificando a equação, tem-se:

$$dg = vdP - sdT \Leftrightarrow \quad (65)$$

$$\Leftrightarrow vdP - sdT = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T dP, \quad \text{com } g = g(T, s) \quad (66)$$

Conclui-se que:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v \quad (67)$$

e

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (68)$$

Substituindo na equação 60 obtém-se:

$$dh = C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v\right] dP \quad (69)$$

Como se trata de um processo onde não há variação da entalpia, $dh = 0$ e:

$$C_p dT = \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v\right] dP \Leftrightarrow \quad (70)$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v\right] = \mu_{JT} \Leftrightarrow \quad (71)$$

$$\Leftrightarrow \mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[-T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - v\right] \quad (72)$$

Para uma mol de gás ideal, a equação de estado dos gases perfeitos fica:

$$Pv = R_u T \Leftrightarrow v = \frac{R_u T}{P} \quad (73)$$

Derivando a equação tem-se:

$$\partial v = \frac{R_u}{P} \partial T \Leftrightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R_u}{P} \quad (74)$$

Substituindo este resultado na expressão para o coeficiente J.T. obtém-se:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \underbrace{\left[T \frac{R_u}{P} - v\right]}_0 \Leftrightarrow \mu_{JT} = 0 \quad (75)$$

Conclui-se assim que, para gases ideais não existe efeito de Joule-Thomson.

Para gases reais o cenário já não é o mesmo, pois estes estão sujeitos ao fator de compressibilidade, Z , abordado no capítulo 2.5.1, que é função da pressão e

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

temperatura. Para uma mol de gás, a equação de estado dos gases perfeitos aplicada desta vez aos reais reescreve-se de acordo com 76. Para gases perfeitos, o fator Z toma o valor de 1.

$$Pv = ZR_uT \Leftrightarrow v = \frac{ZR_uT}{P} \quad (76)$$

Derivando a equação tem-se:

$$\partial v = \frac{R_u}{P} \partial(ZT) \Leftrightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R_u}{P} \frac{\partial(ZT)}{\partial T} \quad (77)$$

Desenvolvendo os membros, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R_u}{P} \left(T \frac{\partial Z}{\partial T} + Z \frac{\partial T}{\partial T} \right) \Leftrightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R_uT}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) + \frac{ZR_u}{P} \quad (78)$$

Substituindo esta expressão na equação 71 tem-se:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{R_uT^2}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) + \underbrace{\frac{ZR_uT}{P}}_v - \cancel{\mathcal{X}} \right] \Leftrightarrow \mu_{JT} = \frac{R_uT^2}{PC_p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \quad (79)$$

3 Desenvolvimento

Como foi já dito, o objetivo da presente dissertação é o estudo do efeito Joule-Thomson durante os processos de compressão e expansão isentálpicas de hidrogénio, ou seja, como evolui a temperatura, com a evolução da pressão, numa compressão/expansão isentálpica e adiabática. De forma a permitir o seu estudo, foi elaborado um modelo teórico que replica o enchimento real de um tanque com hidrogénio. Na figura 11, pode ver-se um esquema do tanque.

Neste modelo, hidrogénio gasoso é bombeado para um tanque com volume V .

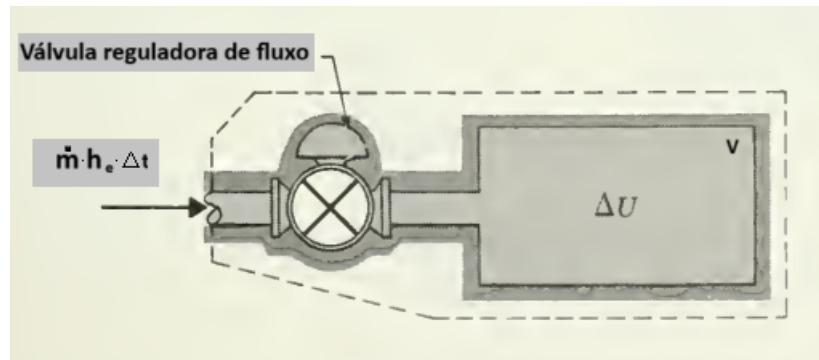


Figura 11: Tanque de enchimento de H_2 , adaptada de [53].

A temperatura de entrada do gás é T_e , a taxa de entrada de massa é \dot{m} e a entalpia de entrada é h_e . Estas três propriedades são constantes durante todo o enchimento.

De forma a permitir a adoção deste modelo teórico, é necessário considerar alguns pressupostos tais como:

- **Fluxo constante (mas regime não estacionário):** O gás entra continuamente no tanque, mas o estado interno do tanque não é necessariamente constante ao longo do tempo;
- **Estado uniforme interno (mistura interna perfeita):** Assume-se que o gás dentro do tanque está completamente misturado, ou seja, a temperatura, pressão e composição são uniformes em todo o seu volume;
- **Volume de controlo adiabático:** Não há troca de calor entre o tanque e o ambiente externo;
- **Estado de equilíbrio no tanque a cada instante:** Assume-se que o gás dentro do tanque atinge o equilíbrio em todos os instantes, ou seja, não há gradientes de temperatura ou pressão dentro dele;

- **Energia cinética do gás na entrada desprezável:** A velocidade do gás na entrada do tanque é considerada insignificante;
- **Estado estacionário e fluxo unidimensional na entrada:** As propriedades do gás na entrada, como temperatura e pressão, são constantes ao longo do tempo, mas diferentes do que ocorre dentro do tanque. O fluxo do gás na entrada é unidimensional, ou seja, a direção do fluxo é sempre a mesma.

O hidrogénio, como qualquer outro gás, quando submetido a condições extremas, como alta pressão ou baixas temperaturas apresenta um comportamento que se desvia do comportamento de um gás perfeito, como foi abordado no capítulo 2.5. Por esse motivo e de forma a enriquecer este estudo, o mesmo realiza-se várias vezes alterando as formas de cálculo do fator de compressibilidade, Z , e do coeficiente Joule-Thomson, μ_{JT} , de acordo com vários autores. Os autores escolhidos foram Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Neste estudo teremos então resultados para 9 ciclos de enchimento distintos:

- 1 - Enchimento considerando um gás perfeito, ou seja, sem introdução do fator de compressibilidade nem do coeficiente Joule-Thomson;
- 2 - Enchimento considerando um gás real de acordo com VDW, mas sem efeito Joule-Thomson, ou seja, introdução do fator de compressibilidade calculado pelas equações de VDW;
- 3 - Enchimento considerando um gás real de acordo com VDW e considerando o efeito Joule-Thomson, ou seja, introdução do fator de compressibilidade e efeito Joule-Thomson calculados pelas equações de VDW;
- 4 - Enchimento considerando um gás real de acordo com RK, mas sem efeito Joule-Thomson, ou seja, introdução do fator de compressibilidade calculado pelas equações de RK;
- 5 - Enchimento considerando um gás real de acordo com RK e considerando o efeito Joule-Thomson, ou seja, introdução do fator de compressibilidade e efeito Joule-Thomson calculados pelas equações de RK;
- 6 - Enchimento considerando um gás real de acordo com SRK, mas sem efeito Joule-Thomson, ou seja, introdução do fator de compressibilidade calculado pelas equações de SRK;

3 DESENVOLVIMENTO

- 7 - Enchimento considerando um gás real de acordo com SRK e considerando o efeito Joule-Thomson, ou seja, introdução do fator de compressibilidade e efeito Joule-Thomson calculados pelas equações de SRK;
- 8 - Enchimento considerando um gás real de acordo com PR, mas sem efeito Joule-Thomson, ou seja, introdução do fator de compressibilidade calculado pelas equações de PR;
- 9 - Enchimento considerando um gás real de acordo com PR e considerando o efeito Joule-Thomson, ou seja, introdução do fator de compressibilidade e efeito Joule-Thomson calculados pelas equações de PR;

Um resumo dos ciclos é apresentado na tabela 9.

O balanço de energia, realizado ao longo de um intervalo de tempo, desde

Tabela 9: Ciclos de enchimento

Estudo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Z_{VDW}		✓	✓						
Z_{RK}				✓	✓				
Z_{SRK}						✓	✓		
Z_{PR}								✓	✓
$\mu_{JT_{VDW}}$			✓						
$\mu_{JT_{RK}}$					✓				
$\mu_{JT_{SRK}}$							✓		
$\mu_{JT_{PR}}$									✓

o início do enchimento, t , até um instante de tempo posterior $t + \Delta t$, é:

$$\underbrace{\dot{m} \cdot h \cdot \Delta t}_{entra} - \underbrace{0}_{sai} = \Delta U \quad (80)$$

Sabe-se que:

$$\Delta U = m_{t+\Delta t} \cdot u_{t+\Delta t} - m_t \cdot u_t \quad (81)$$

O balanço de massa no volume de controlo também é necessário. Durante o mesmo período de tempo:

$$\underbrace{\dot{m} \cdot \Delta t}_{entra} - \underbrace{0}_{sai} = m_{t+\Delta t} - m_t \quad (82)$$

Resolvendo para $m_{t+\Delta t}$ e substituindo no balanço de energia:

$$\dot{m} \cdot h \cdot \Delta t = (m_t + \dot{m} \cdot \Delta t) \cdot u_{t+\Delta t} - m_t \cdot u_t \quad (83)$$

3 DESENVOLVIMENTO

Reescrevendo a equação tem-se:

$$m_{t+\Delta t} \cdot C_{v_{t+\Delta t}} \cdot T_{t+\Delta t} = m_t \cdot C_{v_t} \cdot T_t + \dot{m} \cdot h \cdot \Delta t \quad (84)$$

em que o C_v se calcula através da equação 85, retirada de [11] e os coeficientes são os da tabela 10.

$$C_v = R_u \cdot (a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4 - 1) \quad (85)$$

Tabela 10: Coeficientes da expressão de C_v , C_p e de h , retirada de [11]

a_1	3,298124
a_2	$8,24944 \cdot 10^{-4}$
a_3	$-8,14302 \cdot 10^{-7}$
a_4	$-9,47543 \cdot 10^{-11}$
a_5	$4,13487 \cdot 10^{-13}$

Como se pretende perceber como evolui a temperatura do gás com a evolução da pressão, ao longo tempo, a expressão para $T_{t+\Delta t}$ pode ser calculada a partir da equação 86.

$$T_{t+\Delta t} = \frac{m_t \cdot C_{v_t} \cdot T_t + \dot{m} \cdot h \cdot \Delta t}{m_{t+\Delta t} \cdot C_{v_{t+\Delta t}}} \quad (86)$$

Como o objetivo é a obtenção de $T_{t+\Delta t}$ através da equação 86 e esta depende de $C_{v_{t+\Delta t}}$ que por sua vez é calculado com $T_{t+\Delta t}$, outra assunção tem que ser feita: A de que $C_{v_{t+\Delta t}} = C_{v_t}$. O possível erro cometido revela-se quase desprezável, pois o C_v tende a tornar-se constante à medida que se vai dando o enchimento. Mais, quanto menor for o \dot{m} e o intervalo de tempo considerado, Δt , menor será também o erro cometido com esta aproximação.

Como as condições de entrada de gás no tanque se mantêm constantes ao longo do tempo, a entalpia específica à entrada também se manterá constante ao longo de todo o processo, visto que o seu valor é função apenas da temperatura de entrada e da constante do gás, R , para o hidrogénio, como se pode ver na equação 87, retirada de [11]. Para todos os estudos, h vai ser calculada sempre de acordo com esta equação.

$$h = R \cdot (a_1 + a_2 T_i + a_3 T_i^2 + a_4 T_i^3 + a_5 T_i^4) \cdot T_i \quad (87)$$

Os coeficientes para a expressão do cálculo da entalpia são os da tabela 10.

Para a abordagem deste problema, foram elaborados ciclos de enchimento

teóricos em linguagem *Phyton*. Cada ciclo representa um estudo dos listados na tabela 9. Em todos os ciclos, o gás no tanque está inicialmente a uma pressão P_i e temperatura T_i . O ciclo termina quando a pressão dentro do tanque atinge 1000 bares. As condições iniciais dos modelos e algumas propriedades constantes apresentam-se na tabela 11.

Segundo [53], é esperado que a temperatura durante o enchimento do tanque

Tabela 11: Condições iniciais e constantes do H_2

Propriedade	Unidade	Valor
V	m^3	1
P_i	Pa	101325
T_i	K	298,15
T_e	K	298,15
\dot{m}	kg/s	0,05
Δt	s	3
R	$J/(kg.K)$	4124,510
R_u	$J/(kmol.K)$	8314,517
M_{H_2}	$kg/kmol$	2,01588
P_{cH_2}	Pa	1296400
T_{cH_2}	K	33,145
w_{H_2}	-	-0,219

convirja para um valor limite dado pela equação 88:

$$T_{lim} = \frac{C_{p_i}}{C_{v_i}} \cdot T_i \quad (88)$$

Como todos os ciclos começam com as mesmas condições iniciais, é esperado que todos eles convirjam para o mesmo valor de temperatura, 417,41 K.

3.1 Estudo 1 - ideal

Como o tanque no início não está a vácuo, existe uma massa de hidrogénio inicialmente presente lá dentro. O primeiro passo deste estudo é o cálculo dos

valores iniciais dentro do tanque. A massa inicial calcula-se através da equação 89,

$$m_i = \frac{P_i \cdot V \cdot M}{R_u \cdot T_i} \quad (89)$$

o volume específico inicial através da equação 90 e o calor específico a volume constante através da equação 85, para o valor da temperatura inicial.

$$v_i = \frac{R_u \cdot T_i}{P_i} \quad (90)$$

Após isto, inicia-se o ciclo de enchimento do tanque, que pára apenas quando a pressão no seu interior atingir 1000 bares.

Os valores de entrada do ciclo são os valores iniciais calculados anteriormente. A partir daí, o ciclo começa com o incremento de massa no tanque que é dado pela expressão 91:

$$m_{t+\Delta t} = m_t + \dot{m} \cdot \Delta t \quad (91)$$

Tendo o valor da massa no instante $t + \Delta t$, o cálculo da temperatura em $t + \Delta t$, faz-se através da equação 86. De seguida calcula-se o novo C_v através da equação 85, com a nova temperatura obtida, que será o valor a utilizar no ciclo seguinte. Recalcula-se também a que pressão ficou o tanque após a entrada de massa, através da equação 92,

$$P_{t+\Delta t} = \frac{m_{t+\Delta t} \cdot R_u \cdot T_{t+\Delta t}}{M \cdot V} \quad (92)$$

o volume específico através da equação 93,

$$v_{t+\Delta t} = \frac{R_u \cdot T_{t+\Delta t}}{P_{t+\Delta t}} \quad (93)$$

e realiza-se o incremento de tempo através da equação 94.

$$t_{t+\Delta t} = t_t + \Delta t \quad (94)$$

Após isto, o processo repete-se até à condição de limite de pressão mencionada.

3.1.1 Implementação em Phyton

```
1 # Ciclo ideal -----
2
3 import sympy as sp
4 import numpy as np
5
6 # Constantes e parâmetros iniciais do tanque
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
7 mdot = 0.05      # kg/s, caudal mássico
8 t = 3.0          # s, intervalo de tempo entre medições
9 R = 8314.517     # J/(kmol.K), constante universal dos gases
10 M = 2.01588     # kg/kmol, massa molar do hidrogénio
11 V = 1           # m^3, volume do tanque
12 P_i = 101325    # Pa, pressão inicial do tanque
13 T_i = 298.15    # K, temperatura inicial do tanque
14 w = -0.219      # -, Fator de acentricidade
15 Tc = 33.145     # K, Temperatura crítica
16 Pc = 1296400    # Pa, Pressão crítica
17
18 # Cálculo dos valores iniciais
19 m_i = (P_i * V * M) / (R * T_i) # Massa inicial, kg
20 v_i = (R * T_i) / P_i          # Volume molar inicial, m^3/kmol
21
22 # Cv inicial, J/kg.K
23 Cv_i = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
24 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.0000000000004134872 * (T_i)**4 - 1)
25
26 # Entalpia específica inicial, J/kg
27 h = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
28 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.0000000000004134872 * (T_i)**4) * T_i
29
30 # Variáveis iniciais
31 time = 0
32 P = P_i
33 T = T_i
34 m = m_i
35 Cv = Cv_i
36 v = v_i
37
38 # Simulação do enchimento do tanque
39 while P < 100000000: # 1000 bar
40     # Armazenar valores do ciclo anterior
41     m_old = m
42     T_old = T
43     Cv_old = Cv
44     v_old = v
45
46     # Incremento de massa a cada intervalo de tempo
47     m += mdot * t
48
49     # Cálculo da nova temperatura
50     T = ((m_old * Cv_old * T_old) + (mdot * t * h)) / (m * Cv_old)
51
52     # Atualização do Cv para a nova temperatura
53     Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
54 - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.0000000000004134872 * (T)**4 - 1)
55
56     # Recálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
57     P = (m * R * T) / (M * V)
58
59     # Recálculo do volume específico com base na nova massa e temperatura
60     v = (R * T) / P
61
62     # Incremento de tempo
```

3.2 Estudo 2 - Z_{VDW}

À semelhança do estudo 1, o tanque no início não está a vácuo, pois existe uma massa de hidrogénio inicialmente presente lá dentro. Mas ao contrário do estudo 1, este considera o hidrogénio como um gás real e não um gás ideal e, por isso, a massa inicial não pode ser calculada através da equação 89, pois agora é necessário incluir o fator de compressibilidade, Z , segundo Van der Waals na sua determinação. Como o cálculo de Z só depende da pressão e da temperatura iniciais, o primeiro passo prende-se na sua determinação.

O cálculo inicial de Z de Van der Waals é feito através da equação 95,

$$Z_i^3 - (1 + B_i)Z_i^2 + (A_i)Z_i - (A_iB_i) = 0 \quad (95)$$

onde os parâmetros A_i e B_i são calculados com as propriedades iniciais da tabela 11, pelas seguintes expressões:

$$A_i = \frac{a\alpha(T)_i P_i}{R_u^2 T_i^2} \quad (96) \quad B_i = \frac{bP_i}{R_u T_i} \quad (97)$$

Os valores de a e b são calculados pelas equações 23 e 24, respetivamente e os valores de Ω_a , Ω_b e $\alpha(T)$ podem ser consultados no capítulo 2.5.2, na secção referente a Van der Waals, ou simplesmente na tabela 6.

Resolvendo o polinómio da equação 95, 3 raízes são obtidas, geralmente 1 de carácter real e as outras 2 complexas, ou então 3 reais. Segundo [60] a escolha de Z deve cair sobre a única raiz real quando assim o é, ou então, quando são 3 reais, sobre a que tiver menor energia livre de Gibbs. Como neste caso, o polinómio origina 1 real e 2 complexas, a escolha passa pela única raiz real.

Tendo o valor de Z para as condições iniciais, prossegue-se com o cálculo das outras propriedades iniciais no tanque. A massa inicial calcula-se através da equação 98,

$$m_i = \frac{P_i \cdot V \cdot M}{Z \cdot R_u \cdot T_i} \quad (98)$$

o volume específico inicial através da equação 99,

$$v_i = \frac{Z \cdot R_u \cdot T_i}{P_i} \quad (99)$$

e o calor específico a volume constante através da equação 85, para o valor da temperatura inicial. Após isto, inicia-se o ciclo de enchimento do tanque, que pára apenas quando a pressão no seu interior atingir 1000 bares.

Os valores de entrada no ciclo são os valores iniciais calculados anteriormente. A partir daí, o ciclo começa com o incremento de massa no tanque que é dado pela expressão 91.

Tendo o valor da massa no instante $t + \Delta t$, o cálculo da temperatura em $t + \Delta t$, faz-se através da equação 86. De seguida calcula-se o novo C_v através da equação 85, com a nova temperatura obtida, que será o valor a utilizar no ciclo seguinte. Recalcula-se também a pressão a que ficou o tanque após a entrada de massa, através da equação 100,

$$P_{t+\Delta t} = \frac{Z \cdot m_{t+\Delta t} \cdot R_u \cdot T_{t+\Delta t}}{M \cdot V} \quad (100)$$

e o cálculo do volume específico é feito através da equação 101,

$$v_{t+\Delta t} = \frac{Z \cdot R_u \cdot T_{t+\Delta t}}{P_{t+\Delta t}} \quad (101)$$

Ainda dentro o ciclo, volta a fazer-se o cálculo de Z através das mesmas equações utilizadas no início, mas desta vez, para os novos valores de pressão e temperatura obtidos.

O Z resultante deste processo vai ser utilizado no Δt seguinte no cálculo da pressão e do volume específico correspondentes. Por fim realiza-se o incremento de tempo através da equação 94 e o processo repete-se até à condição de limite de pressão mencionada.

3.2.1 Implementação em Phyton

```
1 # Ciclo Z de Van der Waals -----
2
3 import sympy as sp
4 import numpy as np
5
6 # Constantes e parâmetros iniciais do tanque
7 mdot = 0.05 # kg/s, caudal mássico
8 t = 3.0 # s, intervalo de tempo entre medições
9 R = 8314.517 # J/(kmol.K), constante universal dos gases
10 M = 2.01588 # kg/kmol, massa molar do hidrogénio
11 V = 1 # m^3, volume do tanque
12 P_i = 101325 # Pa, pressão inicial do tanque
13 T_i = 298.15 # K, temperatura inicial do tanque
14 w = -0.219 # -, Fator de acentricidade
15 Tc = 33.145 # K, Temperatura crítica
16 Pc = 1296400 # Pa, Pressão crítica
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
17
18 # Entalpia específica inicial, J/kg
19 h = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
20 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.0000000000004134872 * (T_i)**4) * T_i
21
22 # Cálculo dos parâmetros da equação Z de Van der Waals
23 omega_a_vdw = 0.421875
24 omega_b_vdw = 0.125
25 alpha_vdw = 1
26 a_vdw = (omega_a_vdw * R**2 * Tc**2) / Pc
27 b_vdw = (omega_b_vdw * R * Tc) / Pc
28 A_vdw = (a_vdw * alpha_vdw * P_i) / (R**2 * T_i**2)
29 B_vdw = (b_vdw * P_i) / (R * T_i)
30
31 # Cálculo inicial de Z_vdw
32 # [Z**3 -(1 + B_vdw)*Z**2 + A_vdw*Z - (A_vdw*B_vdw)= 0]
33 coefs = [1, -(1 + B_vdw), (A_vdw), -(A_vdw * B_vdw)]
34 roots = np.roots(coefs)
35 real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
36 Z_vdw = max(real_roots)
37
38 # Cálculo dos valores iniciais
39 m_i_vdw = (P_i * V * M) / (Z_vdw * R * T_i) # Massa inicial, kg
40 v_i_vdw = (Z_vdw * R * T_i) / P_i # Volume molar inicial, m^3/kmol
41
42 # Cv inicial, J/kg.K
43 Cv_i_vdw = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
44 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.0000000000004134872 * (T_i)**4 - 1)
45
46 # Variáveis iniciais
47 time = 0
48 P = P_i
49 T = T_i
50 m = m_i_vdw
51 Cv = Cv_i_vdw
52 v = v_i_vdw
53
54 # Simulação do enchimento do tanque
55 while P < 100000000: # 1000 bar
56     # Armazenar valores do ciclo anterior
57     m_old = m
58     T_old = T
59     Cv_old = Cv
60
61     # Incremento de massa a cada intervalo de tempo
62     m += mdot * t
63
64     # Cálculo da nova temperatura
65     T = ((m_old * Cv_old * T_old) + (mdot * t * h)) / (m * Cv_old)
66
67     # Atualização do Cv para a nova temperatura, J/kg.K
68     Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
69     - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.0000000000004134872 * (T)**4 - 1)
70
71     # Recálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
72     P = (Z_vdw * m * R * T) / (M * V)
73
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
74 # Recálculo do volume específico com base na nova massa, temperatura e Z
75 v = (Z_vdw * R * T) / P
76
77 # Recálculo dos parâmetros da equação Z
78 A_vdw = (a_vdw * alpha_vdw * P) / (R**2 * T**2)
79 B_vdw = (b_vdw * P) / (R * T)
80
81 # Recálculo de Z a cada etapa
82 coefs = [1, -(1 + B_vdw), (A_vdw), (- A_vdw * B_vdw)]
83 roots = np.roots(coefs)
84 real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
85 Z_vdw = max(real_roots)
86
87 # Incremento de tempo
88 time += t
```

3.3 Estudo 3 - Z_{VDW} e μ_{JTVDW}

Este estudo é feito de forma muito semelhante ao 2, acrescentando-se apenas o efeito do coeficiente Joule-Thomson. Para isso, realizam-se todos os primeiros passos à semelhança do estudo 2, até ao cálculo do calor específico a volume constante inicial.

Neste ponto, acrescenta-se o cálculo do calor específico a pressão constante inicial, que vai ser uma grandeza necessária ao cálculo de coeficiente Joule-Thomson. Este determina-se através de equação 102, em que os coeficientes da equação são os da tabela 10.

$$C_{p_i} = R_u (a_1 + a_2 \cdot T_i + a_3 \cdot T_i^2 + a_4 \cdot T_i^3 + a_5 \cdot T_i^4) \quad (102)$$

Após isto, faz-se o cálculo do coeficiente Joule-Thomson inicial, através da equação 72. Dois dos parâmetros necessários ao cálculo deste coeficiente são os valores das derivadas parciais da equação da pressão, (equação 25), segundo Van der Waals. Os mesmos são obtidos através das equações 103 e 104.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{P_c R_u}{P_c v - 0,125 R_u T_c} \quad (103)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{P_c^2 R_u T_i}{(P_c v - 0,125 R_u T_c)^2} + \frac{0,84375 R_u^2 T_c^2}{P_c v^3} \quad (104)$$

Com o valor o coeficiente Joule-Thomson calculado, inicia-se o ciclo de enchimento do tanque, que pára apenas quando a pressão no seu interior atingir 1000 bares.

Este realiza-se em tudo igual até à fase de cálculo do volume específico. A partir desse ponto e tendo já o valor da temperatura em $t + \Delta t$, faz-se um recálculo da temperatura, através da equação 105, considerando o efeito Joule-Thomson.

$$T_{\mu_{JT}} = T_{t+\Delta t} + \mu_{JT} \cdot (P_{t+\Delta t} - P_t) \quad (105)$$

3 DESENVOLVIMENTO

Após a obtenção desta temperatura atualizada, os cálculos do calor específico a pressão constante, calor específico a volume constante, pressão, volume específico, fator de compressibilidade e coeficiente Joule-Thomson são refeitos através das mesmas equações, mas para os novos valores das propriedades. O coeficiente Joule-Thomson calculado no final de cada Δt é o que vai ser aplicado ao Δt seguinte.

Aqui é cometido um pequeno erro pelo facto de se utilizar o μ_{JT} de t em $t + \Delta t$, pois o correto seria utilizar uma média entre os coeficientes JT entre t e Δt , contudo, essa abordagem não é possível e o erro é tanto desprezável quanto menor for o valor de Δt e de \dot{m} .

Por fim realiza-se o incremento de tempo através da equação 94 e o processo repete-se até à condição de limite de pressão mencionada.

3.3.1 Implementação em Phyton

```
1 # Ciclo Z e JT de Van der Waals -----
2 import sympy as sp
3 import numpy as np
4
5 # Constantes e parâmetros iniciais do tanque
6 mdot = 0.05 # kg/s, caudal mássico
7 t = 3.0 # s, intervalo de tempo entre medições
8 R = 8314.517 # J/(kmol.K), constante universal dos gases
9 M = 2.01588 # kg/kmol, massa molar do hidrogénio
10 V = 1 # m3, volume do tanque
11 P_i = 101325 # Pa, pressão inicial do tanque
12 T_i = 298.15 # K, temperatura inicial do tanque
13 w = -0.219 # -, Fator de acentricidade
14 Tc = 33.145 # K, Temperatura crítica
15 Pc = 1296400 # Pa, Pressão crítica
16
17 # Entalpia específica inicial, J/kg
18 h = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
19 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4) * T_i
20
21 # Cálculo dos parâmetros da equação Z Van der Waals
22 omega_a_vdw = 0.421875
23 omega_b_vdw = 0.125
24 alpha_vdw = 1
25 a_vdw = (omega_a_vdw * R**2 * Tc**2) / Pc
26 b_vdw = (omega_b_vdw * R * Tc) / Pc
27 A_vdw = (a_vdw * alpha_vdw * P_i) / (R**2 * T_i**2)
28 B_vdw = (b_vdw * P_i) / (R * T_i)
29
30 # Cálculo inicial de Z_vdw
31 # [Z**3 -(1 + B_vdw)*Z**2 + A_vdw*Z - (A_vdw*B_vdw)]
32 coefs = [1, -(1 + B_vdw), A_vdw, -A_vdw * B_vdw]
33 roots = np.roots(coefs)
34 real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
35 Z_vdw = max(real_roots)
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
36
37 # Cálculo dos valores iniciais
38 m_i_vdw = (P_i * V * M) / (Z_vdw * R * T_i) # Massa inicial, kg
39 v_i_vdw = (Z_vdw * R * T_i) / P_i          # Volume molar inicial, m^3/kmol
40
41 # Cv inicial, J/kg.K
42 Cv_i_vdw = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
43 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.0000000000004134872 * (T_i)**4 - 1)
44
45 # Cp inicial, J/kmol.K
46 Cp_i = R * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
47 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.0000000000004134872 * (T_i)**4)
48
49 # Cálculo do coeficiente JT inicial
50 var_T, var_v = sp.symbols('var_T var_v')
51 expr_P = ((R * var_T) / (var_v - b_vdw)) - ((a_vdw * alpha_vdw) / (var_v**2))
52 derivada_T = sp.diff(expr_P, var_T)
53 derivada_v = sp.diff(expr_P, var_v)
54
55 JT_i_expr = (1/Cp_i) * (-T_i * (derivada_T / derivada_v) - v_i_vdw)
56
57 JT_i_calc = JT_i_expr.subs({
58     var_T: T_i,
59     var_v: v_i_vdw})
60
61 JT_i = JT_i_calc.evalf()
62
63 # Variáveis iniciais
64 time = 0
65 P = P_i
66 T = T_i
67 m = m_i_vdw
68 Cv = Cv_i_vdw
69 v = v_i_vdw
70 Cp = Cp_i
71 JT = JT_i
72 P = P_i
73
74 # Simulação do enchimento do tanque
75 while P < 100000000: # 1000 bar
76     # Armazenar valores do ciclo anterior
77     m_old = m
78     T_old = T
79     Cv_old = Cv
80     P_old = P
81     JT_old = JT
82
83     # Incremento de massa a cada intervalo de tempo
84     m += mdot * t
85
86     # Cálculo da nova temperatura
87     T = ((m_old * Cv_old * T_old) + (mdot * t * h)) / (m * Cv_old)
88
89     # Atualização do Cv para a nova temperatura, J/kg.K
90     Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
91 - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.0000000000004134872 * (T)**4 - 1)
92
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
93 Cp = R * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
94 - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.000000000004134872 * (T)**4)
95
96 # Cálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
97 P = (Z_vdw * m * R * T) / (M * V)
98
99 # Cálculo do volume específico com base na nova massa, temperatura e Z
100 v = (Z_vdw * R * T) / P
101
102 # Cálculo da nova temperatura considerando o efeito JT
103 T_new = T + JT_old*(P-P_old)
104
105 # Atualização do Cp para a nova temperatura
106 Cp = R * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_new) - 0.0000008143015 * (T_new)**2
107 - 0.00000000009475434 * (T_new)**3 + 0.000000000004134872 * (T_new)**4)
108
109 # Atualização do Cv para a nova temperatura
110 Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_new) - 0.0000008143015 * (T_new)**2
111 - 0.00000000009475434 * (T_new)**3 + 0.000000000004134872 * (T_new)**4 - 1)
112
113 # Cálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
114 P = (Z_vdw * m * R * T_new) / (M * V)
115
116 # Cálculo do volume específico com base na nova massa, temperatura e Z
117 v = (Z_vdw * R * T_new) / P
118
119 # Cálculo dos parâmetros da equação Z
120 A_vdw = (a_vdw * alpha_vdw * P) / (R**2 * T_new**2)
121 B_vdw = (b_vdw * P) / (R * T_new)
122
123 # Cálculo de Z a cada etapa
124 coefs = [1, -(1 + B_vdw), A_vdw, -A_vdw * B_vdw]
125 roots = np.roots(coefs)
126 real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
127 Z_vdw = max(real_roots)
128
129 # Cálculo do coeficiente JT
130 var_T, var_v = sp.symbols('var_T var_v')
131 expr_P = ((R * var_T) / (var_v - b_vdw)) - ((a_vdw * alpha_vdw) / (var_v**2))
132 derivada_T = sp.diff(expr_P, var_T)
133 derivada_v = sp.diff(expr_P, var_v)
134
135 JT_expr = (1/Cp) * (-var_T * (derivada_T / derivada_v) - var_v)
136
137 JT_calc = JT_expr.subs({
138     var_T: T_new,
139     var_v: v})
140
141 JT = JT_calc.evalf()
142
143 # Incremento de tempo
144 time += t
```

3.4 Estudo 4 - Z_{RK}

Pelo mesmo motivo do estudo 2, neste estudo a massa inicial também não pode ser calculada através da equação 89, pois é necessário incluir o fator de compressibilidade, Z , segundo Redlich-Kwong na sua determinação. Como o cálculo de Z só depende da pressão e da temperatura iniciais, o primeiro passo prende-se na sua determinação.

O cálculo inicial de Z de Redlich-Kwong é feito através da equação 106,

$$Z_i^3 - Z_i^2 + (A_i - B_i - B_i^2)Z_i - (A_i B_i) = 0 \quad (106)$$

onde os parâmetros A_i e B_i são calculados com as propriedades iniciais da tabela 11, pelas seguintes expressões:

$$A_i = \frac{a\alpha(T)_i P_i}{R_u^2 T_i^{2,5}} \quad (107) \quad B_i = \frac{b P_i}{R_u T_i} \quad (108)$$

E $\alpha(T)_i$ é calculado através a equação 109,

$$\alpha(T)_i = \frac{1}{\sqrt{T_{Ri}}} \quad (109)$$

onde T_{Ri} é a temperatura reduzida inicial.

Os valores de a e b são calculados pelas equações 23 e 24, respetivamente e os valores de Ω_a e Ω_b podem ser consultados no capítulo 2.5.2, na secção referente a Redlich-Kwong, ou simplesmente na tabela 6.

Resolvendo o polinómio da equação 106, obtém-se o valor de Z inicial.

Tendo esse valor, prossegue-se com o cálculo das outras propriedades iniciais no tanque. A massa inicial, volume específico inicial e calor específico a volume constante inicial calculam-se da mesma forma que no estudo 2, mas agora com o fator de compressibilidade de Redlich-Kwong, através das equações 98, 99 e 85 respetivamente, para os valores iniciais das propriedades.

Após isto, inicia-se o ciclo de enchimento do tanque, que pára apenas quando a pressão no seu interior atingir 1000 bares.

Os valores de entrada no ciclo são os valores iniciais calculados anteriormente. A partir daí, o ciclo começa com o incremento de massa no tanque, que é dado pela expressão 91.

Tendo o valor da massa no instante $t + \Delta t$, o cálculo da temperatura em $t + \Delta t$, faz-se através da equação 86. De seguida calcula-se o C_v em $t + \Delta t$ com a temperatura em $t + \Delta t$ obtida, através da equação 85, e que será o valor a utilizar no ciclo seguinte. Recalcula-se também a pressão a que ficou o tanque após a

3 DESENVOLVIMENTO

entrada de massa da mesma forma que no estudo 2, através da equação 100. O cálculo do volume específico é feito da mesma forma que no estudo anterior, através da equação 101.

Ainda dentro do ciclo, volta a fazer-se o cálculo de Z através das mesmas equações utilizadas no início, mas desta vez, para os novos valores de pressão e temperatura obtidos. O Z resultante deste processo vai ser utilizado no ciclo seguinte no cálculo da pressão e do volume específico.

Por fim, realiza-se o incremento de tempo através da equação 94 e o processo repete-se até à condição de limite de pressão mencionada.

3.4.1 Implementação em Python

```
1 # Ciclo Z de Redlich-Kwong-----
2
3 import sympy as sp
4 import numpy as np
5
6 # Constantes e parâmetros iniciais do tanque
7 mdot = 0.05 # kg/s, caudal mássico
8 t = 3.0 # s, intervalo de tempo entre medições
9 R = 8314.517 # J/(kmol.K), constante universal dos gases
10 M = 2.01588 # kg/kmol, massa molar do hidrogénio
11 V = 1 # m3, volume do tanque
12 P_i = 101325 # Pa, pressão inicial do tanque
13 T_i = 298.15 # K, temperatura inicial do tanque
14 w = -0.219 # -, Fator de acentricidade
15 Tc = 33.145 # K, Temperatura crítica
16 Pc = 1296400 # Pa, Pressão crítica
17
18 # Entalpia específica inicial, J/kg
19 h = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
20 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4) * T_i
21
22 # Cálculo e parâmetros da equação Z de Redlich-Kwong
23 omega_a_rk = 0.427480
24 omega_b_rk = 0.08664
25 alpha_rk = 1 / ((T_i / Tc)**0.5)
26 a_rk = omega_a_rk * (R**2 * Tc**2) / Pc
27 b_rk = omega_b_rk * (R * Tc) / Pc
28 A_rk = (a_rk * alpha_rk * P_i) / (R**2 * T_i**2.5)
29 B_rk = (b_rk * P_i) / (R * T_i)
30
31 # Cálculo inicial de Z_rk
32 # [Z**3 Z**2 + (A_rk B_rk B_rk**2)Z (A_rk*B_rk)]
33 coefs = [1, -1, (A_rk - B_rk - B_rk**2), (-A_rk * B_rk)]
34 roots = np.roots(coefs)
35 real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
36 Z_rk = max(real_roots)
37
38 # Cálculo dos valores iniciais rk
39 m_i_rk = (P_i * V * M) / (Z_rk * R * T_i) # Massa inicial, kg
40 v_i_rk = (Z_rk * R * T_i) / P_i # Volume molar inicial, m3/kmol
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
41
42 # Cv inicial, J/kg.K
43 Cv_i_rk = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
44 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4 - 1)
45
46 # Variáveis iniciais
47 time = 0
48 P = P_i
49 T = T_i
50 m = m_i_rk
51 Cv = Cv_i_rk
52 v = v_i_rk
53
54 # Simulação do enchimento do tanque
55 while P < 100000000: # 1000 bar
56     # Armazenar valores do ciclo anterior
57     m_old = m
58     T_old = T
59     Cv_old = Cv
60
61     # Incremento de massa a cada intervalo de tempo
62     m += mdot * t
63
64     # Cálculo da nova temperatura
65     T = ((m_old * Cv_old * T_old) + (mdot * t * h)) / (m * Cv_old)
66
67     # Atualização do Cv para a nova temperatura, J/kg.K
68     Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
69     - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.000000000004134872 * (T)**4 - 1)
70
71     # Recálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
72     P = (Z_rk * m * R * T) / (M * V)
73
74     # Recálculo do volume específico com base na nova massa, temperatura
75     v = (Z_rk * R * T) / P
76
77     # Recálculo dos parâmetros da equação Z
78     A_rk = (a_rk * alpha_rk * P) / (R**2 * T**2.5)
79     B_rk = (b_rk * P) / (R * T)
80
81     # Recálculo de Z a cada etapa
82     coefs = [1, - 1, (A_rk - B_rk - B_rk**2), (- A_rk * B_rk)]
83     roots = np.roots(coefs)
84     real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
85     Z_rk = max(real_roots)
86
87     # Incremento de tempo
88     time += t
```

3.5 Estudo 5 - Z_{RK} e μ_{JTRK}

Este estudo é feito de forma muito semelhante ao 4, acrescentando-se apenas o efeito do coeficiente Joule-Thomson. Para isso, realizam-se todos os primeiros passos à semelhança do estudo 4, até ao cálculo do calor específico a volume

constante inicial.

Neste ponto, acrescenta-se o cálculo do calor específico a pressão constante inicial, que vai ser uma grandeza necessária ao cálculo de coeficiente Joule-Thomson. Este determina-se através de equação 102, em que os coeficientes da equação são os da tabela 10.

Após isto, faz-se o cálculo do coeficiente Joule-Thomson inicial, através da equação 72. Dois dos parâmetros necessários ao cálculo deste coeficiente são os valores das derivadas parciais da equação da pressão, 38, segundo Redlich-Kwong. Os mesmos são obtidos através das equações 110 e 111.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{P_c R_u}{P_c v - 0,08664 R T_c} + \frac{0,21374 R_u^2 T_c^{2,5}}{v T_i^{1,5} (P_c v + 0,08664 R_u T_c)} \quad (110)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{P_c^2 R_u T_i}{(P_c v - 0,08664 R_u T_c)^2} + \frac{0,42748 R_u^2 T_c^{2,5} (2 P_c v + 0,08664 R_u T_c)}{v^2 T_i^{0,5} (P_c v + 0,08664 R_u T_c)^2} \quad (111)$$

Após isto, inicia-se o ciclo de enchimento do tanque, que pára apenas quando a pressão no seu interior atingir 1000 bares.

Este realiza-se em tudo igual até à fase de cálculo do volume específico. A partir desse ponto e tendo já o valor da temperatura em $t + \Delta t$, faz-se um recálculo da temperatura, através da equação 105, considerando o efeito Joule-Thomson.

Após a obtenção desta temperatura atualizada, os cálculos do calor específico a pressão constante, calor específico a volume constante, pressão, volume específico, fator de compressibilidade e coeficiente Joule-Thomson são refeitos através das mesmas equações, mas para os novos valores das propriedades. O coeficiente Joule-Thomson calculado no final de cada Δt é o que vai ser aplicado ao Δt seguinte.

Por fim realiza-se o incremento de tempo através da equação 94 e o processo repete-se até à condição de limite de pressão mencionada.

3.5.1 Implementação em Phyton

```
1 # Ciclo Z e JT de Redlich-Kwong -----
2 import sympy as sp
3 import numpy as np
4
5 # Constantes e parâmetros iniciais do tanque
6 mdot = 0.05 # kg/s, caudal mássico
7 t = 3.0 # s, intervalo de tempo entre medições
8 R = 8314.517 # J/(kmol.K), constante universal dos gases
9 M = 2.01588 # kg/kmol, massa molar do hidrogénio
10 V = 1 # m^3, volume do tanque
11 P_i = 101325 # Pa, pressão inicial do tanque
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
12 T_i = 298.15 # K, temperatura inicial do tanque
13 w = -0.219 # -, Fator de acentricidade
14 Tc = 33.145 # K, Temperatura crítica
15 Pc = 1296400 # Pa, Pressão crítica
16
17 # Entalpia específica inicial, J/kg
18 h = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
19 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4) * T_i
20
21 # Cálculo dos parâmetros da equação Z Redlich-Kwong
22 omega_a_rk = 0.427480
23 omega_b_rk = 0.08664
24 alpha_rk = 1 / ((T_i / Tc)**0.5)
25 a_rk = omega_a_rk * (R**2 * Tc**2) / Pc
26 b_rk = omega_b_rk * (R * Tc) / Pc
27 A_rk = (a_rk * alpha_rk * P_i) / (R**2 * T_i**2.5)
28 B_rk = (b_rk * P_i) / (R * T_i)
29
30 # Cálculo inicial de Z_rk
31 # [Z**3 Z**2 + (A_rk B_rk B_rk**2)Z (A_rk*B_rk)]
32 coefs = [1, -1, (A_rk - B_rk - B_rk**2), (-A_rk * B_rk)]
33 roots = np.roots(coefs)
34 real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
35 Z_rk = max(real_roots)
36
37 # Cálculo dos valores iniciais
38 m_i_rk = (P_i * V * M) / (Z_rk * R * T_i) # Massa inicial, kg
39 v_i_rk = (Z_rk * R * T_i) / P_i # Volume molar inicial, m^3/kmol
40
41 # Cv inicial, J/kg.K
42 Cv_i_rk = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
43 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4 - 1)
44
45 # Cp inicial, J/kmol.K
46 Cp_i = R * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
47 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4)
48
49 # Cálculo do coeficiente JT inicial
50 var_T, var_v = sp.symbols('var_T var_v')
51 expr_P = ((R * var_T) / (var_v - b_rk)) -
52 - ((a_rk * alpha_rk) / (var_v * (var_v + b_rk)))
53 derivada_T = sp.diff(expr_P, var_T)
54 derivada_v = sp.diff(expr_P, var_v)
55
56 JT_i_expr = (1/Cp_i) * (-T_i * (derivada_T / derivada_v) - v_i_rk)
57
58 JT_i_calc = JT_i_expr.subs({
59     var_T: T_i,
60     var_v: v_i_rk})
61
62 JT_i = JT_i_calc.evalf()
63
64 # Variáveis iniciais
65 time = 0
66 P = P_i
67 T = T_i
68 m = m_i_rk
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
69 Cv = Cv_i_rk
70 v = v_i_rk
71 Cp = Cp_i
72 JT = JT_i
73 P = P_i
74
75 # Simulação do enchimento do tanque
76 while P < 100000000: # 1000 bar
77     # Armazenar valores do ciclo anterior
78     m_old = m
79     T_old = T
80     Cv_old = Cv
81     P_old = P
82     JT_old = JT
83
84     # Incremento de massa a cada intervalo de tempo
85     m += mdot * t
86
87     # Cálculo da nova temperatura
88     T = ((m_old * Cv_old * T_old) + (mdot * t * h)) / (m * Cv_old)
89
90     # Atualização do Cv para a nova temperatura, J/kg.K
91     Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
92     - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.000000000004134872 * (T)**4 - 1)
93
94     Cp = R * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
95     - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.000000000004134872 * (T)**4)
96
97     # Cálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
98     P = (Z_rk * m * R * T) / (M * V)
99
100     # Cálculo do volume específico com base na nova massa e temperatura
101     v = (Z_rk * R * T) / P
102
103     # Cálculo da nova temperatura considerando o efeito JT
104     T_new = T + JT_old*(P-P_old)
105
106     # Atualização do Cp para a nova temperatura
107     Cp = R * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_new) - 0.0000008143015 * (T_new)**2
108     - 0.00000000009475434 * (T_new)**3 + 0.000000000004134872 * (T_new)**4)
109
110     # Atualização do Cv para a nova temperatura
111     Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_new) - 0.0000008143015 * (T_new)**2
112     - 0.00000000009475434 * (T_new)**3 + 0.000000000004134872 * (T_new)**4 - 1)
113
114     # Cálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
115     P = (Z_rk * m * R * T_new) / (M * V)
116
117     # Cálculo do volume específico com base na nova massa, temperatura e Z
118     v = (Z_rk * R * T_new) / P
119
120     # Cálculo dos parâmetros da equação Z
121     alpha_rk = 1 / ((T_new / Tc)**0.5)
122     A_rk = (a_rk * alpha_rk * P) / (R**2 * T_new**2.5)
123     B_rk = (b_rk * P) / (R * T_new)
124
125     # Cálculo de Z a cada etapa
```

```
126     coefs = [1, -1, (A_ark - B_ark - B_ark**2), (-A_ark * B_ark)]
127     roots = np.roots(coefs)
128     real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
129     Z_ark = max(real_roots)
130
131     # Cálculo do coeficiente JT
132     var_T, var_v = sp.symbols('var_T var_v')
133     expr_P = ((R * var_T) / (var_v - b_ark)) -
134     - ((a_ark * alpha_ark) / (var_v * (var_v + b_ark)))
135     derivada_T = sp.diff(expr_P, var_T)
136     derivada_v = sp.diff(expr_P, var_v)
137
138     JT_expr = (1/Cp) * (-var_T * (derivada_T/derivada_v) - var_v)
139
140     JT_calc = JT_expr.subs({
141         var_T: T_new,
142         var_v: v})
143
144     JT = JT_calc.evalf()
145
146     # Incremento de tempo
147     time += t
```

3.6 Estudo 6 - Z_{SRK}

Pelo mesmo motivo do estudo 2, neste estudo a massa inicial também não pode ser calculada através da equação 89, pois é necessário incluir o fator de compressibilidade, Z , segundo Soave-Redlich-Kwong na sua determinação. Como o cálculo de Z só depende da pressão e da temperatura iniciais, o primeiro passo prende-se na sua determinação.

O cálculo inicial de Z de Soave-Redlich-Kwong é feito através da equação 112,

$$Z_i^3 - Z_i^2 + (A_i - B_i - B_i^2)Z_i - (A_i B_i) = 0 \quad (112)$$

onde os parâmetros A_i e B_i são calculados com as propriedades iniciais da tabela 11, pelas seguintes expressões:

$$A_i = \frac{a\alpha(T)_i P_i}{R_u^2 T_i^2} \quad (113) \quad B_i = \frac{b P_i}{R_u T_i} \quad (114)$$

Os valores de a e b são calculados pelas equações 23 e 24, respetivamente e os valores de Ω_a e Ω_b podem ser consultados no capítulo 2.5.2, na secção referente a Soave-Redlich-Kwong, ou simplesmente na tabela 6. O parâmetro w pode ser consultado na tabela 6.

O parâmetro $\alpha(T)_i$ é calculado através a equação 115.

$$\alpha(T)_i = \left[1 + k_2 \left(1 - \sqrt{T_{Ri}}\right)\right]^2 \quad (115) \quad k_1 = 0,48 + 1,57w - 0,176w^2 \quad (116)$$

Resolvendo o polinómio da equação 112, obtém-se o valor de Z inicial.

Tendo esse valor, prossegue-se com o cálculo das outras propriedades iniciais no tanque. A massa inicial, volume específico inicial e calor específico a volume constante inicial calculam-se da mesma forma que no estudo 2, através das equações 98, 99 e 85 respetivamente, para os valores iniciais das propriedades.

Após isto, inicia-se o ciclo de enchimento do tanque, que pára apenas quando a pressão no seu interior atingir 1000 bar.

Os valores de entrada no ciclo são os valores iniciais calculados anteriormente. A partir daí, o ciclo começa com o incremento de massa no tanque que é dado pela expressão 91.

Tendo o valor da massa no instante $t + \Delta t$, o cálculo da temperatura em $t + \Delta t$, faz-se através da equação 86. De seguida calcula-se o novo C_v através da equação 85, com a nova temperatura obtida, que será o valor a utilizar no ciclo seguinte. Recalcula-se também a pressão a que ficou o tanque após a entrada de massa da mesma forma que no estudo 2, através da equação 100 e o volume específico calcula-se da mesma forma que no estudo anterior, através da equação 101. Ainda dentro o ciclo, volta a fazer-se o cálculo de Z através das mesmas equações utilizadas no início, mas desta vez, para os novos valores de pressão e temperatura obtidos. O Z resultante deste processo vai ser utilizado no ciclo seguinte no cálculo da pressão e do volume específico.

Por fim, realiza-se o incremento de tempo através da equação 94 e o processo repete-se até à condição de limite de pressão mencionada.

3.6.1 Implementação em Python

```
1 # Ciclo Z de Soave-Redlich-Kwong-----
2
3 import sympy as sp
4 import numpy as np
5
6 # Constantes e parâmetros iniciais do tanque
7 mdot = 0.05 # kg/s, caudal mássico
8 t = 3.0 # s, intervalo de tempo entre medições
9 R = 8314.517 # J/(kmol.K), constante universal dos gases
10 M = 2.01588 # kg/kmol, massa molar do hidrogénio
11 V = 1 # m³, volume do tanque
12 P_i = 101325 # Pa, pressão inicial do tanque
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
13 T_i = 298.15 # K, temperatura inicial do tanque
14 w = -0.219 # -, Fator de acentricidade
15 Tc = 33.145 # K, Temperatura crítica
16 Pc = 1296400 # Pa, Pressão crítica
17
18 # Entalpia específica inicial, J/kg
19 h = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
20 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4) * T_i
21
22 # Cálculo e parâmetros da equação Z de Soave-Redlich-Kwong
23 omega_a_srk = 0.427480
24 omega_b_srk = 0.08664
25 k1 = 0.48 + 1.57*w - 0.176*w**2
26 alpha_srk = (1+k1*(1-(T_i / Tc)**0.5))**2
27 a_srk = omega_a_srk * (R**2 * Tc**2) / Pc
28 b_srk = omega_b_srk * (R * Tc) / Pc
29 A_srk = (a_srk * alpha_srk * P_i) / (R**2 * T_i**2)
30 B_srk = (b_srk * P_i) / (R * T_i)
31
32 # Cálculo inicial de Z_srk
33 # [Z**3 Z**2 + (A_srk B_srk B_srk**2)Z (A_srk * B_srk) = 0]
34 coefs = [1, - 1, (A_srk - B_srk - B_srk**2), (- A_srk * B_srk)]
35 roots = np.roots(coefs)
36 real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
37 Z_srk = max(real_roots)
38
39 # Cálculo dos valores iniciais
40 m_i_srk = (P_i * V * M) / (Z_srk * R * T_i) # Massa inicial, kg
41 v_i_srk = (Z_srk * R * T_i) / P_i # Volume molar inicial, m^3/kmol
42
43 # Cv inicial, J/kg.K
44 Cv_i_srk = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
45 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4 - 1)
46
47 # Variáveis iniciais
48 time = 0
49 P = P_i
50 T = T_i
51 m = m_i_srk
52 Cv = Cv_i_srk
53 v = v_i_srk
54
55 # Simulação do enchimento do tanque
56 while P < 100000000: # 1000 bar
57     # Armazenar valores do ciclo anterior
58     m_old = m
59     T_old = T
60     Cv_old = Cv
61
62     # Incremento de massa a cada intervalo de tempo
63     m += mdot * t
64
65     # Cálculo da nova temperatura
66     T = ((m_old * Cv_old * T_old) + (mdot * t * h)) / (m * Cv_old)
67
68     ## Atualização do Cv para a nova temperatura, J/kg.K
69     Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
```

3 DESENVOLVIMENTO

```

70 - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.000000000004134872 * (T)**4 - 1)
71
72 # Recálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
73 P = (Z_srk * m * R * T) / (M * V)
74
75 # Recálculo do volume específico com base na nova massa, temperatura e Z
76 v = (Z_srk * R * T) / P
77
78 # Cálculo dos parâmetros da equação Z
79 alpha_srk = (1+k1*(1-(T / Tc)**0.5))**2
80 A_srk = (a_srk * alpha_srk * P) / (R**2 * T**2)
81 B_srk = (b_srk * P) / (R * T)
82
83 # Recálculo de Z a cada etapa
84 coefs = [1, - 1, (A_srk - B_srk - B_srk**2), (- A_srk * B_srk)]
85 roots = np.roots(coefs)
86 real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
87 Z_srk = max(real_roots)
88
89 # Incremento de tempo
90 time += t

```

3.7 Estudo 7 - Z_{SRK} e μ_{JTSRK}

Este estudo é feito de forma muito semelhante ao 6, acrescentando-se apenas o efeito do coeficiente Joule-Thomson. Para isso, realizam-se todos os primeiros passos à semelhança do estudo 6, até ao cálculo do calor específico a volume constante inicial.

Neste ponto, acrescenta-se o cálculo do calor específico a pressão constante inicial, que vai ser uma grandeza necessária ao cálculo de coeficiente Joule-Thomson. Este determina-se através de equação 102, em que os coeficientes da equação são os da tabela 10.

Após isto, faz-se o cálculo do coeficiente Joule-Thomson inicial, através da equação 72. Dois dos parâmetros necessários ao cálculo deste coeficiente são os valores das derivadas parciais da equação da pressão, 31, segundo Soave-Redlich-Kwong. Os mesmos são obtidos através das equações 117 e 118.

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v &= \frac{P_c R_u}{P_c v - 0,08664 R_u T_c} - \frac{0,85496 R_u^2 T_c^{1,5} (0,088 w^2 - 0,785 w - 0,24)}{v T_i^{0,5} (P_c v + 0,08664 R_u T_c)} \\
 &\cdot \frac{\left(\frac{0,176 w^2 T_i^{0,5} - 0,48 T_i^{0,5} - 1,57 w T_i^{0,5}}{T_c^{0,5}} + 1,57 w + 1,48 - 0,176 w^2\right)}{v T_i^{0,5} (P_c v + 0,08664 R_u T_c)} \quad (117)
 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{P_c^2 R_u T_i}{(P_c v - 0,08664 R_u T_c)^2} + \frac{0,42748 R_u^2 T_c^2 (2 P_c v + 0,08664 R_u T_c)}{v^2 (P_c v + 0,08664 R_u T_c)^2} \cdot \frac{\left(\frac{0,176 w^2 T_i^{0,5} - 1,57 w T_i^{0,5} - 0,48 T_i^{0,5}}{T_c^{0,5}} - 0,176 w^2 + 1,57 w + 1,48\right)^2}{v^2 (P_c v + 0,08664 R_u T_c)^2} \quad (118)$$

Após isto, inicia-se o ciclo de enchimento do tanque, que pára apenas quando a pressão no seu interior atingir 1000 bar.

Este realiza-se em tudo igual até à fase de cálculo do volume específico. A partir desse ponto e tendo já o valor da temperatura em $t + \Delta t$, faz-se um recálculo da temperatura, através da equação 105, considerando o efeito Joule-Thomson.

Após a obtenção desta temperatura atualizada, os cálculos do calor específico a pressão constante, calor específico a volume constante, pressão, volume específico, fator de compressibilidade e coeficiente Joule-Thomson são refeitos através das mesmas equações, mas para os novos valores das propriedades. O coeficiente Joule-Thomson calculado no final de cada Δt é o que vai ser aplicado ao Δt seguinte.

Por fim realiza-se o incremento de tempo através da equação 94 e o processo repete-se até à condição de limite de pressão mencionada.

3.7.1 Implementação em Python

```

1 # Ciclo Z e JT de Soave-Redlich_Kwong -----
2 import sympy as sp
3 import numpy as np
4
5 # Constantes e parâmetros iniciais do tanque
6 mdot = 0.05 # kg/s, caudal mássico
7 t = 3.0 # s, intervalo de tempo entre medições
8 R = 8314.517 # J/(kmol.K), constante universal dos gases
9 M = 2.01588 # kg/kmol, massa molar do hidrogénio
10 V = 1 # m³, volume do tanque
11 P_i = 101325 # Pa, pressão inicial do tanque
12 T_i = 298.15 # K, temperatura inicial do tanque
13 w = -0.219 # -, Fator de acentricidade
14 Tc = 33.145 # K, Temperatura crítica
15 Pc = 1296400 # Pa, Pressão crítica
16
17 # Entalpia específica inicial, J/kg
18 h = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
19 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4) * T_i
20
21 # Cálculo dos parâmetros da equação Z Soave-Redlich-Kwong
22 omega_a_srk = 0.427480
23 omega_b_srk = 0.08664

```

3 DESENVOLVIMENTO

```
24 k1 = 0.48 + 1.57*w - 0.176*w**2
25 alpha_srkr = (1+k1*(1-(T_i / Tc)**0.5))**2
26 a_srkr = omega_a_srkr * (R**2 * Tc**2) / Pc
27 b_srkr = omega_b_srkr * (R * Tc) / Pc
28 A_srkr = (a_srkr * alpha_srkr * P_i) / (R**2 * T_i**2)
29 B_srkr = (b_srkr * P_i) / (R * T_i)
30
31 # Cálculo inicial de Z_rkr
32 # [Z**3 Z**2 + (A_srkr B_srkr B_srkr**2)Z (A_srkr*B_srkr)]
33 coefs = [1, - 1, (A_srkr - B_srkr - B_srkr**2), (- A_srkr * B_srkr)]
34 roots = np.roots(coefs)
35 real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
36 Z_srkr = max(real_roots)
37
38 # Cálculo dos valores iniciais
39 m_i_srkr = (P_i * V * M) / (Z_srkr * R * T_i) # Massa inicial, kg
40 v_i_srkr = (Z_srkr * R * T_i) / P_i # Volume molar inicial, m^3/kmol
41
42 # Cv inicial, J/kg.K
43 Cv_i_srkr = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
44 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4 - 1)
45
46 # Cp inicial, J/kmol.K
47 Cp_i = R * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
48 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4)
49
50 # Cálculo do coeficiente JT inicial
51 var_T, var_v = sp.symbols('var_T var_v')
52 expr_P = ((R * var_T) / (var_v - b_srkr)) -
53 - ((a_srkr * alpha_srkr) / (var_v * (var_v + b_srkr)))
54 derivada_T = sp.diff(expr_P, var_T)
55 derivada_v = sp.diff(expr_P, var_v)
56
57 JT_i_expr = (1/Cp_i) * (-T_i * (derivada_T / derivada_v) - v_i_srkr)
58
59 JT_i_calc = JT_i_expr.subs({
60     var_T: T_i,
61     var_v: v_i_srkr})
62
63 JT_i = JT_i_calc.evalf()
64
65 # Variáveis iniciais
66 time = 0
67 P = P_i
68 T = T_i
69 m = m_i_srkr
70 Cv = Cv_i_srkr
71 v = v_i_srkr
72 Cp = Cp_i
73 JT = JT_i
74 P = P_i
75
76 # Simulação do enchimento do tanque
77 while P < 100000000: # 1000 bar
78     # Armazenar valores do ciclo anterior
79     m_old = m
80     T_old = T
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
81 Cv_old = Cv
82 P_old = P
83 JT_old = JT
84
85 # Incremento de massa a cada intervalo de tempo
86 m += mdot * t
87
88 # Cálculo da nova temperatura
89 T = ((m_old * Cv_old * T_old) + (mdot * t * h)) / (m * Cv_old)
90
91 # Atualização do Cv para a nova temperatura, J/kg.K
92 Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
93 - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.000000000004134872 * (T)**4 - 1)
94
95 Cp = R * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
96 - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.000000000004134872 * (T)**4)
97
98 # Cálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
99 P = (Z_srck * m * R * T) / (M * V)
100
101 # Cálculo do volume específico com base na nova massa, temperatura e Z
102 v = (Z_srck * R * T) / P
103
104 # Cálculo da nova temperatura considerando o efeito JT
105 T_new = T + JT_old*(P-P_old)
106
107 # Atualização do Cp para a nova temperatura
108 Cp = R * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_new) - 0.0000008143015 * (T_new)**2
109 - 0.00000000009475434 * (T_new)**3 + 0.000000000004134872 * (T_new)**4)
110
111 # Atualização do Cv para a nova temperatura
112 Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_new) - 0.0000008143015 * (T_new)**2
113 - 0.00000000009475434 * (T_new)**3 + 0.000000000004134872 * (T_new)**4 - 1)
114
115 # Cálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
116 P = (Z_srck * m * R * T_new) / (M * V)
117
118 # Cálculo do volume específico com base na nova massa, temperatura e Z
119 v = (Z_srck * R * T_new) / P
120
121 alpha_srck = (1 + k1 * (1 - (T_new / Tc)**0.5))**2
122 A_srck = (a_srck * alpha_srck * P) / (R**2 * T_new**2)
123 B_srck = (b_srck * P) / (R * T_new)
124
125 # Cálculo de Z a cada etapa
126 coefs = [1, -1, (A_srck - B_srck - B_srck**2), (-A_srck * B_srck)]
127 roots = np.roots(coefs)
128 real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
129 Z_srck = max(real_roots)
130
131 # Cálculo do coeficiente JT
132 var_T, var_v = sp.symbols('var_T var_v')
133 expr_P = ((R * var_T) / (var_v - b_srck)) -
134 - ((a_srck * alpha_srck) / (var_v * (var_v + b_srck)))
135 derivada_T = sp.diff(expr_P, var_T)
136 derivada_v = sp.diff(expr_P, var_v)
137
```

```
138 JT_expr = (1/Cp) * (-var_T * (derivada_T/derivada_v) - var_v)
139
140 JT_calc = JT_expr.subs({
141     var_T: T_new,
142     var_v: v})
143
144 JT = JT_calc.evalf()
145
146 # Incremento de tempo
147 time += t
```

3.8 Estudo 8 - Z_{PR}

Pelo mesmo motivo do estudo 2, neste estudo a massa inicial também não pode ser calculada através da equação 89, pois é necessário incluir o fator de compressibilidade, Z , segundo Peng-Robinson na sua determinação. Como o cálculo de Z só depende da pressão e da temperatura iniciais, o primeiro passo prende-se na sua determinação.

O cálculo inicial de Z de Peng-Robinson é feito através da equação 119,

$$Z_i^3 - (1 - B_i)Z_i^2 + (A_i - 2B_i - 3B_i^2)Z_i - (A_iB_i - B_i^2 - B_i^3) = 0 \quad (119)$$

onde os parâmetros A_i e B_i são calculados com as propriedades iniciais da tabela 11, pelas seguintes expressões:

$$A_i = \frac{a\alpha(T)_i P_i}{R_u^2 T_i^2} \quad (120) \quad B_i = \frac{bP_i}{R_u T_i} \quad (121)$$

Os valores de a e b são calculados pelas equações 23 e 24, respetivamente e os valores de Ω_a e Ω_b podem ser consultados no capítulo 2.5.2, na secção referente a Peng-Robinson, ou simplesmente na tabela 6.

O parâmetro $\alpha(T)_i$ é calculado através a equação 122. O valor de w pode ser consultado na tabela 6.

$$\alpha(T)_i = \left[1 + k1 \left(1 - \sqrt{T_{Ri}} \right) \right]^2 \quad (122) \quad k2 = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2 \quad (123)$$

Resolvendo o polinómio da equação 119, obtém-se o valor de Z inicial.

Tendo esse valor, prossegue-se com o cálculo das outras propriedades iniciais no tanque. A massa inicial, volume específico inicial e calor específico a volume constante inicial calculam-se da mesma forma que no estudo 2, através das equações 98, 99 e 85 respetivamente, para os valores iniciais das propriedades.

Após isto, inicia-se o ciclo de enchimento do tanque, que pára apenas quando a pressão no seu interior atingir 1000 bar.

Os valores de entrada no ciclo são os valores iniciais calculados anteriormente. A partir daí, o ciclo começa com o incremento de massa no tanque que é dado pela expressão 91.

Tendo o valor da massa no instante $t + \Delta t$, o cálculo da temperatura em $t + \Delta t$, faz-se através da equação 86. De seguida calcula-se o novo C_v através da equação 85, com a nova temperatura obtida, que será o valor a utilizar no ciclo seguinte. Recalcula-se também a pressão a que ficou o tanque após a entrada de massa da mesma forma que no estudo 2, através da equação 100 e o volume específico é feito da mesma forma que no estudo anterior, através da equação 101.

Ainda dentro o ciclo, volta a fazer-se o cálculo de Z através das mesmas equações utilizadas no início, mas desta vez, para os novos valores de pressão e temperatura obtidos. O Z resultante deste processo vai ser utilizado no ciclo seguinte no cálculo da pressão e do volume específico.

Por fim, realiza-se o incremento de tempo através da equação 94 e o processo repete-se até à condição de limite de pressão mencionada.

3.8.1 Implementação em Python

```
1 # Ciclo Z de Peng-Robinson-----
2
3 import sympy as sp
4 import numpy as np
5
6 # Constantes e parâmetros iniciais do tanque
7 mdot = 0.05 # kg/s, caudal mássico
8 t = 3.0 # s, intervalo de tempo entre medições
9 R = 8314.517 # J/(kmol.K), constante universal dos gases
10 M = 2.01588 # kg/kmol, massa molar do hidrogénio
11 V = 1 # m3, volume do tanque
12 P_i = 101325 # Pa, pressão inicial do tanque
13 T_i = 298.15 # K, temperatura inicial do tanque
14 w = -0.219 # -, Fator de acentricidade
15 Tc = 33.145 # K, Temperatura crítica
16 Pc = 1296400 # Pa, Pressão crítica
17
18 # Entalpia específica inicial, J/kg
19 h = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
20 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.0000000000004134872 * (T_i)**4) * T_i
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
21
22 # Cálculo dos parâmetros da equação Z de Peng-Robinson
23 omega_a_pr = 0.457240
24 omega_b_pr = 0.07780
25 k2 = 0.37464 + 1.54226*w - 0.26992*w**2
26 alpha_pr = (1+k2*(1-(T_i / Tc)**0.5))**2
27 a_pr = omega_a_pr * (R**2 * Tc**2) / Pc
28 b_pr = omega_b_pr * (R * Tc) / Pc
29 A_pr = (a_pr * alpha_pr * P_i) / (R**2 * T_i**2)
30 B_pr = (b_pr * P_i) / (R * T_i)
31
32 # Cálculo de Z_pr
33 # [Z**3 (1 - B_pr)*Z**2 + (A_pr - 2*B_pr - 3*B_pr**2)*Z (A_pr*B_pr - B_pr**2 - B_pr**3)]
34 coefs = [1, -(1 - B_pr), (A_pr - 2*B_pr - 3*B_pr**2), - A_pr*B_pr + B_pr**2 + B_pr**3]
35 roots = np.roots(coefs)
36 real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
37 Z_pr = max(real_roots)
38
39 # Cálculo dos valores iniciais
40 m_i_pr = (P_i * V * M) / (Z_pr * R * T_i) # Massa inicial, kg
41 v_i_pr = (Z_pr * R * T_i) / P_i # Volume molar inicial, m^3/kmol
42
43 # Cv inicial, J/kg.K
44 Cv_i_pr = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
45 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4 - 1)
46
47 # Variáveis iniciais
48 time = 0
49 P = P_i
50 T = T_i
51 m = m_i_pr
52 Cv = Cv_i_pr
53 v = v_i_pr
54
55 # Simulação do enchimento do tanque
56 while P < 100000000: # 1000 bar
57     # Armazenar valores do ciclo anterior
58     m_old = m
59     T_old = T
60     Cv_old = Cv
61
62     # Incremento de massa a cada intervalo de tempo
63     m += mdot * t
64
65     # Cálculo da nova temperatura
66     T = ((m_old * Cv_old * T_old) + (mdot * t * h)) / (m * Cv_old)
67
68     # Atualização do Cv para a nova temperatura, J/kg.K
69     Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
70 - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.000000000004134872 * (T)**4 - 1)
71
72     # Recálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
73     P = (Z_pr * m * R * T) / (M * V)
74
75     # Recálculo do volume específico com base na nova massa, temperatura e Z
76     v = (Z_pr * R * T) / P
77
```

3 DESENVOLVIMENTO

```

78     # Recálculo dos parâmetros da equação Z
79     alpha_pr = (1+k2*(1-(T / Tc)**0.5))**2
80     A_pr = (a_pr * alpha_pr * P) / (R**2 * T**2)
81     B_pr = (b_pr * P) / (R * T)
82
83     # Recálculo de Z a cada etapa
84     coefs = [1, -(1 - B_pr), (A_pr - 2*B_pr - 3*B_pr**2), - A_pr*B_pr + B_pr**2 + B_pr**3]
85     roots = np.roots(coefs)
86     real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
87     Z_pr = max(real_roots)
88
89     # Incremento de tempo
90     time += t

```

3.9 Estudo 9 - Z_{PR} e μ_{JTPR}

Este estudo é feito de forma muito semelhante ao 8, acrescentando-se apenas o efeito do coeficiente Joule-Thomson. Para isso, realizam-se todos os primeiros passos à semelhança do estudo 8, até ao cálculo do calor específico a volume constante inicial.

Neste ponto, acrescenta-se o cálculo do calor específico a pressão constante inicial, que vai ser uma grandeza necessária ao cálculo de coeficiente Joule-Thomson. Este determina-se através de equação 102, em que os coeficientes da equação são os da tabela 10.

Após isto, faz-se o cálculo do coeficiente Joule-Thomson inicial, através da equação 72. Dois dos parâmetros necessários ao cálculo deste coeficiente são os valores das derivadas parciais da equação da pressão, 44, segundo Peng-Robinson. Os mesmos são obtidos através das equações 124 e 125.

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v &= \frac{7,39R_u T_i^{0,5} \left(0,011R_u T_c (P_c v - 0,078R_u T_c) + v \left(v + \frac{0,078R_u T_c}{P_c}\right)\right)}{7,39v^3 T_i^{0,5} + 0,00017R_u^3 T_c^3 T_i^{0,5} - 0,018R_u^2 v T_c^2 T_i^{0,5} + 0,21R_u v^2 T_c T_i^{0,5} -} \\
 &\quad - \frac{0,91R_u^2 T_c^{1,5} (0,13w^2 - 0,77w - 0,19)}{7,39v^3 T_i^{0,5} + 0,00017R_u^3 T_c^3 T_i^{0,5} - 0,018R_u^2 v T_c^2 T_i^{0,5} + 0,21R_u v^2 T_c T_i^{0,5}} \cdot \\
 &\quad \cdot \frac{\left(0,27w^2 \frac{T_i^{0,5}}{T_c^{0,5}} - 1,54w \frac{T_i^{0,5}}{T_c^{0,5}} - 0,37 \frac{T_i^{0,5}}{T_c^{0,5}} + 1,54w + 1,37 - 0,27w^2\right)}{7,39v^3 T_i^{0,5} + 0,00017R_u^3 T_c^3 T_i^{0,5} - 0,018R_u^2 v T_c^2 T_i^{0,5} + 0,21R_u v^2 T_c T_i^{0,5}} \cdot \\
 &\quad \cdot \frac{(P_c v - 0,078R_u T_c)}{7,39v^3 T_i^{0,5} + 0,00017R_u^3 T_c^3 T_i^{0,5} - 0,018R_u^2 v T_c^2 T_i^{0,5} + 0,21R_u v^2 T_c T_i^{0,5}}
 \end{aligned} \tag{124}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T &= \frac{5,877R_uT_c \left(\left(1 - \left(\frac{T_i}{T_c}\right)^{0,5}\right) \cdot k2 + 1 \right)^2}{v \left(v - \frac{0,0778R_uT_c}{P_c}\right) \left(v + \frac{0,0778R_uT_c}{P_c}\right)^2} + \\
&+ \frac{5,877R_uT_c \left(\left(1 - \left(\frac{T_i}{T_c}\right)^{0,5}\right) \cdot k2 + 1 \right)^2}{v \left(v - \frac{0,0778R_uT_c}{P_c}\right)^2 \left(v + \frac{0,0778R_uT_c}{P_c}\right)} + \frac{5,877R_uT_c \left(\left(1 - \left(\frac{T_i}{T_c}\right)^{0,5}\right) \cdot k2 + 1 \right)^2}{v^2 \left(v - \frac{0,0778R_uT_c}{P_c}\right) \left(v + \frac{0,0778R_uT_c}{P_c}\right)} - \\
&\quad - \frac{R_uT}{\left(v - \frac{0,0778R_uT_c}{P_c}\right)^2} \quad (125)
\end{aligned}$$

Após isto, inicia-se o ciclo de enchimento do tanque, que pára apenas quando a pressão no seu interior atingir 1000 bar.

Este realiza-se em tudo igual até à fase de cálculo do volume específico. A partir desse ponto e tendo já o valor da temperatura em $t + \Delta t$, faz-se um recálculo da temperatura, através da equação 105, considerando o efeito Joule-Thomson.

Após a obtenção desta temperatura atualizada, os cálculos do calor específico a pressão constante, calor específico a volume constante, pressão, volume específico, fator de compressibilidade e coeficiente Joule-Thomson são refeitos através das mesmas equações, mas para os novos valores das propriedades. O coeficiente Joule-Thomson calculado no final de cada Δt é o que vai ser aplicado ao Δt seguinte.

Por fim realiza-se o incremento de tempo através da equação 94 e o processo repete-se até à condição de limite de pressão mencionada.

3.9.1 Implementação em Phyton

```

1 # Ciclo Z e JT de Peng-Robinson-----
2 import sympy as sp
3 import numpy as np
4
5 # Constantes e parâmetros iniciais do tanque
6 mdot = 0.05 # kg/s, caudal mássico
7 t = 3.0 # s, intervalo de tempo entre medições
8 R = 8314.517 # J/(kmol.K), constante universal dos gases
9 M = 2.01588 # kg/kmol, massa molar do hidrogénio
10 V = 1 # m³, volume do tanque
11 P_i = 101325 # Pa, pressão inicial do tanque
12 T_i = 298.15 # K, temperatura inicial do tanque
13 w = -0.219 # -, Fator de acentricidade
14 Tc = 33.145 # K, Temperatura crítica
15 Pc = 1296400 # Pa, Pressão crítica
16
17 # Entalpia específica inicial, J/kg

```

3 DESENVOLVIMENTO

```
18 h = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
19 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4) * T_i
20
21 # Cálculo dos parâmetros da equação Z de Peng-Robinson
22 omega_a_pr = 0.457240
23 omega_b_pr = 0.07780
24 k2 = 0.37464 + 1.54226*w - 0.26992*w**2
25 alpha_pr = (1+k2*(1-(T_i / Tc)**0.5))**2
26 a_pr = omega_a_pr * (R**2 * Tc**2) / Pc
27 b_pr = omega_b_pr * (R * Tc) / Pc
28 A_pr = (a_pr * alpha_pr * P_i) / (R**2 * T_i**2)
29 B_pr = (b_pr * P_i) / (R * T_i)
30
31 # Cálculo inicial de Z_pr
32 # [Z**3 (1 - B_pr)*Z**2 + (A_pr - 2*B_pr - 3*B_pr**2)*Z (A_pr*B_pr - B_pr**2 - B_pr**3)]
33 coefs = [1, -(1 - B_pr), (A_pr - 2*B_pr - 3*B_pr**2), -(A_pr*B_pr - B_pr**2 - B_pr**3)]
34 roots = np.roots(coefs)
35 real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
36 Z_pr = max(real_roots)
37
38 # Cálculo dos valores iniciais
39 m_i_pr = (P_i * V * M) / (Z_pr * R * T_i) # Massa inicial, kg
40 v_i_pr = (Z_pr * R * T_i) / P_i # Volume molar inicial, m^3/kmol
41
42 # Cv inicial, J/kg.K
43 Cv_i_pr = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
44 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4 - 1)
45
46 # Cp inicial, J/kmol.K
47 Cp_i = R * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_i) - 0.0000008143015 * (T_i)**2
48 - 0.00000000009475434 * (T_i)**3 + 0.000000000004134872 * (T_i)**4)
49
50 # Cálculo do coeficiente JT inicial
51 var_T, var_v = sp.symbols('var_T var_v')
52 expr_P = ((R * var_T) / (var_v - b_pr)) -
53 - ((a_pr * alpha_pr) / (var_v * (var_v + b_pr) + b_pr * (var_v - b_pr)))
54 derivada_T = sp.diff(expr_P, var_T)
55 derivada_v = sp.diff(expr_P, var_v)
56
57 JT_i_expr = (1/Cp_i) * (-T_i * (derivada_T/derivada_v) - v_i_pr)
58
59 JT_i_calc = JT_i_expr.subs({
60     var_T: T_i,
61     var_v: v_i_pr})
62
63 JT_i = JT_i_calc.evalf()
64
65 # Variáveis iniciais
66 time = 0
67 P = P_i
68 T = T_i
69 m = m_i_pr
70 Cv = Cv_i_pr
71 v = v_i_pr
72 Cp = Cp_i
73 JT = JT_i
74 P = P_i
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
75
76 # Simulação do enchimento do tanque
77 while P < 100000000: # 1000 bar
78     # Armazenar valores do ciclo anterior
79     m_old = m
80     T_old = T
81     Cv_old = Cv
82     P_old = P
83     JT_old = JT
84
85     # Incremento de massa a cada intervalo de tempo
86     m += mdot * t
87
88     # Cálculo da nova temperatura
89     T = ((m_old * Cv_old * T_old) + (mdot * t * h)) / (m * Cv_old)
90
91     # Atualização do Cv para a nova temperatura, J/kg.K
92     Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
93     - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.0000000000004134872 * (T)**4 - 1)
94
95     # Cp inicial, J/kmol.K
96     Cp = R * (3.298124 + 0.0008249441 * (T) - 0.0000008143015 * (T)**2
97     - 0.00000000009475434 * (T)**3 + 0.0000000000004134872 * (T)**4)
98
99     # Cálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
100    P = (Z_pr * m * R * T) / (M * V)
101
102    # Cálculo do volume específico com base na nova massa, temperatura e Z
103    v = (Z_pr * R * T) / P
104
105    # Cálculo da nova temperatura considerando o efeito JT
106    T_new = T + JT_old*(P-P_old)
107
108    # Atualização do Cv para a nova temperatura
109    Cv = R/M * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_new) - 0.0000008143015 * (T_new)**2
110    - 0.00000000009475434 * (T_new)**3 + 0.0000000000004134872 * (T_new)**4 - 1)
111
112    # Atualização do Cp para a nova temperatura
113    Cp = R * (3.298124 + 0.0008249441 * (T_new) - 0.0000008143015 * (T_new)**2
114    - 0.00000000009475434 * (T_new)**3 + 0.0000000000004134872 * (T_new)**4)
115
116    # Cálculo da pressão com base na nova massa e temperatura
117    P = (Z_pr * m * R * T_new) / (M * V)
118
119    # Cálculo do volume específico com base na nova massa, temperatura e Z
120    v = (Z_pr * R * T_new) / P
121
122    # Parâmetros da equação Z
123    alpha_pr = (1+k2*(1-(T_new / Tc)**0.5))**2
124    A_pr = (a_pr * alpha_pr * P) / (R**2 * T_new**2)
125    B_pr = (b_pr * P) / (R * T_new)
126
127    # Cálculo de Z a cada etapa
128    coefs = [1, -(1 - B_pr), (A_pr - 2*B_pr - 3*B_pr**2), - A_pr*B_pr + B_pr**2 + B_pr**3]
129    roots = np.roots(coefs)
130    real_roots = roots.real[abs(roots.imag) == 0]
131    Z_pr = max(real_roots)
```

3 DESENVOLVIMENTO

```
132
133     # Cálculo do coeficiente JT
134     var_T, var_v = sp.symbols('var_T var_v')
135     expr_P = ((R * var_T) / (var_v - b_pr)) -
136     - ((a_pr * alpha_pr) / (var_v * (var_v + b_pr) + b_pr * (var_v - b_pr)))
137     derivada_T = sp.diff(expr_P, var_T)
138     derivada_v = sp.diff(expr_P, var_v)
139
140     JT_expr = (1/Cp) * (-var_T * (derivada_T/derivada_v) - var_v)
141
142     JT_calc = JT_expr.subs({
143         var_T: T_new,
144         var_v: v})
145
146     JT = JT_calc.evalf()
147
148     # Incremento de tempo
149     time += t
```

4 Resultados e discussão

De forma a facilitar a mostra e análise de resultados, este capítulo divide-se em 11 partes, 9 delas para cada um dos estudos mencionados em 3 e outras duas que exploram os resultados do estudo dos parâmetros Z e μ_{JT} mais detalhadamente, sem ligação com o enchimento do reservatório.

4.1 Estudo 1 - ideal

Nesta simulação, o hidrogénio foi considerado como gás ideal. Algumas informações retiradas do ciclo apresentam-se na tabela 12.

Tabela 12: Dados relativos ao estudo 1

Propriedade	Nome	Valor	Unidade
t_f	Duração do ciclo	1173	<i>s</i>
m_f	Massa no instante final	58,732	<i>kg</i>
P_f	Pressão final	1000,760	<i>bar</i>
T_f	Temperatura final	413,1235	<i>K</i>
v_f	Volume molar final	0,0343	<i>m³/kmol</i>
C_{vf}	Calor específico a volume constante final	10333,190	<i>J/(kg.K)</i>

Na figura 12 pode ver-se a evolução da temperatura com a pressão dentro do tanque, conforme este vai sendo enchido com hidrogénio gasoso. A análise desta relação, temperatura com a pressão, é crucial para entender o comportamento termodinâmico do gás sob compressão, que tem implicações diretas na eficiência e segurança do processo de armazenamento.

No início do processo, o tanque está em condições atmosféricas padrão, com uma pressão de 101325 Pa, aproximadamente 1 bar, e uma temperatura de aproximadamente 298,15 K. À medida que o hidrogénio começa a ser introduzido no tanque, observa-se um aumento na pressão e na temperatura. Este comportamento é esperado devido à compressão adiabática do gás, onde a introdução de massa adicional de hidrogénio faz diminuir os valores do volume específico e aumentar a pressão e a temperatura do gás dentro do tanque.

O caudal mássico constante de 0,05 kg/s introduz uma quantidade fixa de energia a cada intervalo de tempo de 3 s. Isto resulta em incrementos discretos

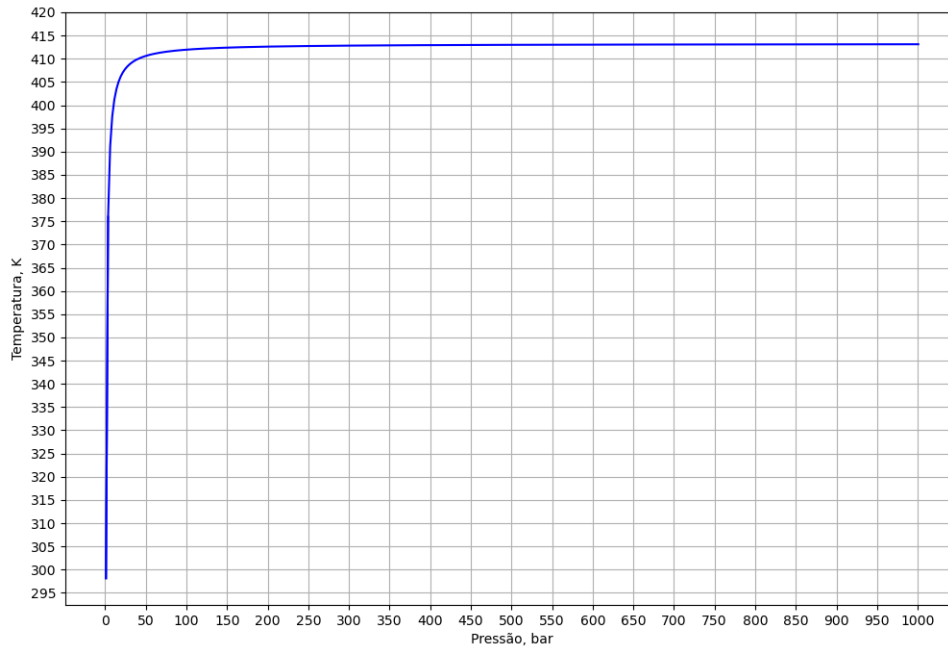


Figura 12: Evolução da temperatura com a pressão para o estudo 1

na massa do gás dentro do tanque, que por sua vez aumentam a temperatura e a pressão a passos relativamente pequenos. A simulação mostra que, com o tempo, esses incrementos acumulativos resultam num aumento significativo tanto na pressão quanto na temperatura. Pode também observar-se através da evolução da figura 12 e da tabela 12 que a temperatura converge para o valor de 413,1235 K, muito próximo do valor esperado e referido em [53], com um erro inferior a 1%.

O aumento substancial dos valores de pressão e temperatura destaca a importância de se considerarem os limites operacionais e de segurança do tanque de armazenamento. Para evitar que a temperatura ultrapasse o limite seguro, é necessário implementar um sistema de arrefecimento que controle a temperatura do gás dentro do tanque.

Como foi referido no capítulo 2.3.1, a temperatura dentro do tanque não pode exceder os 85 °C (358,15 K). Por esse motivo, na equação 126 faz-se o cálculo da energia necessária para arrefecer o hidrogénio da temperatura final atingida durante a simulação até a temperatura máxima permitida de 358,15 K.

$$E = m_f \cdot C_{vf} \cdot |(T_f - T_i)| \quad (126)$$

O resultado deste cálculo é de aproximadamente 33,156 MJ. Este valor representa a quantidade de energia térmica que deve ser removida do sistema para garantir que a temperatura do hidrogénio não ultrapasse o limite seguro.

4.2 Estudo 2 - Z_{VDW}

Nesta simulação, como já referido anteriormente, o hidrogénio foi considerado como gás real e o fator de compressibilidade utilizado foi calculado através das equações de Van der Waals. Algumas das informações retiradas do ciclo apresentam-se na tabela 13.

Tabela 13: Dados relativos ao estudo 2

Propriedade	Nome	Valor	Unidade
t_f	Duração do ciclo	690	s
m_f	Massa no instante final	34,582	kg
P_f	Pressão final	1003,433	bar
T_f	Temperatura final	413,037	K
v_f	Volume molar final	0,0583	$m^3/kmol$
C_{vf}	Calor específico a volume constante final	10333,111	J/kg.K
Z_f	Fator de compressibilidade final	1,709	-

Ao comparar os valores desta tabela com os da 12, consegue perceber-se que a simulação com a equação de Van der Waals atingiu a pressão de 1000 bares em menos tempo, indicando que o comportamento não ideal do gás é mais acentuado quanto mais alta for a pressão.

Também se constata que a massa de hidrogénio necessária para atingir a mesma pressão é significativamente menor nesta simulação. Isto era esperado, pois a equação de Van der Waals leva em conta as forças intermoleculares e o volume finito das moléculas, o que leva o gás a desviar-se do comportamento ideal.

Mais, a pressão final na presente simulação é ligeiramente maior. Esse aumento é devido ao efeito de compressibilidade do gás, que foi considerado real, e que não é considerado no modelo ideal.

Por outro lado, as temperaturas finais são muito similares em ambas, o que indica que a energia interna do sistema se comporta de maneira parecida. Como de esperar, o volume molar é maior na simulação com a equação de Van der Waals, pois este modelo ajusta o volume disponível para as moléculas de gás, o que resulta num volume molar mais realista a altas pressões.

O C_v é praticamente igual em ambas as simulações, o que mostra que as

propriedades térmicas do hidrogénio não são significativamente afetadas pelos efeitos de compressibilidade a altas pressões.

Para este estudo faz-se também o cálculo da energia necessária para arrefecer o hidrogénio da temperatura final atingida durante a simulação até a temperatura máxima permitida de 358,15 K, através da mesma equação. O resultado deste cálculo é de aproximadamente 19,613 MJ. Este valor representa a quantidade de energia térmica que deve ser removida do sistema para garantir que a temperatura do hidrogénio não ultrapasse o limite seguro.

4.3 Estudo 3 - Z_{VDW} e μ_{JTVDW}

Nesta simulação, como já referido anteriormente, o hidrogénio foi considerado como gás real e o fator de compressibilidade utilizado foi calculado através das equações de Van der Waals. Foi também calculado e considerado o efeito Joule-Thomson durante este enchimento, segundo o mesmo autor. Algumas das informações retiradas do ciclo apresentam-se na tabela 14.

Na figura 13, pode comparar-se visualmente a evolução destes 3 primeiros

Tabela 14: Dados relativos ao estudo 3

Propriedade	Nome	Valor	Unidade
t_f	Duração do ciclo	690	s
m_f	Massa no instante final	34,582	kg
P_f	Pressão final	1001,363	bar
T_f	Temperatura final	412,241	K
v_f	Volume molar final	0,0585	$m^3/kmol$
C_{vf}	Calor específico a v. constante final	10332,387	J/(kg.K)
C_{pf}	Calor específico a p. constante final	29143,369	J/(kmol.K)
Z_f	Fator de compressibilidade final	1,709	-
μ_{JTf}	Coefficiente Joule-Thomson final	$-8,257 \cdot e^{-7}$	K/Pa

ciclos abordados, permitindo assim que se observe as alterações que cada propriedade acarreta, aquando do seu acrescento.

Para permitir uma melhor leitura, optou-se por gerar o gráfico da figura 14 com foco na parte final da evolução, de modo a que as diferenças entre os 3 estudos se tornassem mais evidentes ao olhar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

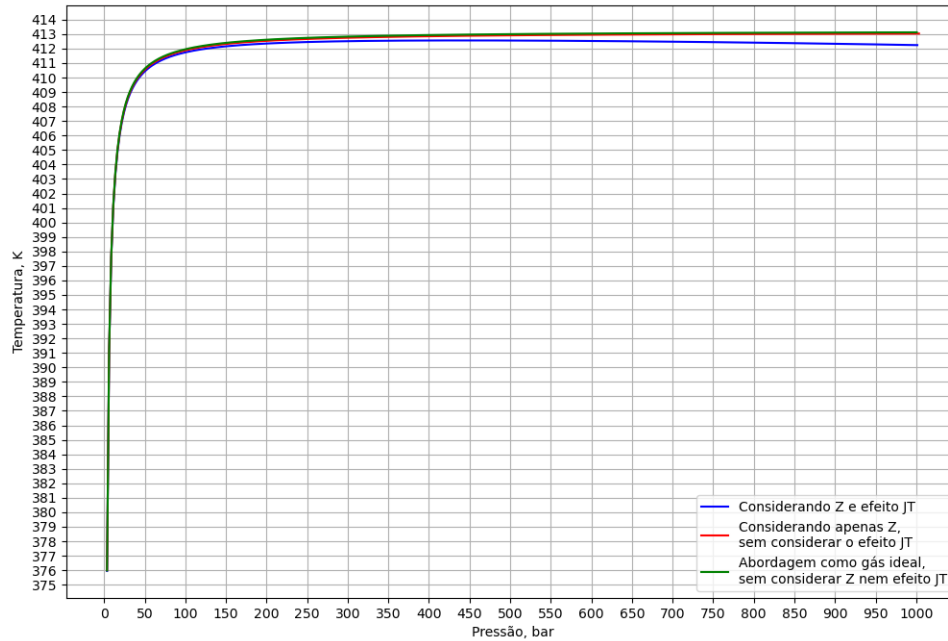


Figura 13: Comparação entre os estudos 1, 2 e 3 da evolução da temperatura com a pressão

Analisando os gráficos e comparando os valores desta tabela com os das tabelas 12 e 13, consegue perceber-se que, tanto o estudo 2 como o 3 atingiram a pressão de 1000 bares na mesma quantidade de tempo, significativamente mais rápidos que o estudo de acordo com o modelo de gás ideal.

Também se constata que a introdução do coeficiente JT não altera a massa necessária para atingir a pressão, em comparação com o modelo que apenas considera o fator de compressibilidade.

Mais, a pressão final no modelo que considera apenas Z é ligeiramente maior quando comparada ao modelo que também inclui o coeficiente JT. Esta diferença pode ser explicada pela natureza dos ajustes feitos pelo coeficiente, que leva em conta o efeito do arrefecimento do gás ao passar pelo processo de compressão.

A temperatura final do estudo 3 é ligeiramente mais baixa comparada à do estudo 2. Este resultado condiz com o esperado teoricamente, pois neste último, o coeficiente JT é considerado, o que leva em conta o efeito do arrefecimento do gás.

O C_v deste estudo, tal como a temperatura, também apresenta um valor inferior relativamente ao estudo 2, pois é uma propriedade que é calculada apenas com o valor da temperatura.

O fator de compressibilidade é semelhante nos dois casos, apresentando apenas uma ligeira diferença, que indica que a consideração do coeficiente

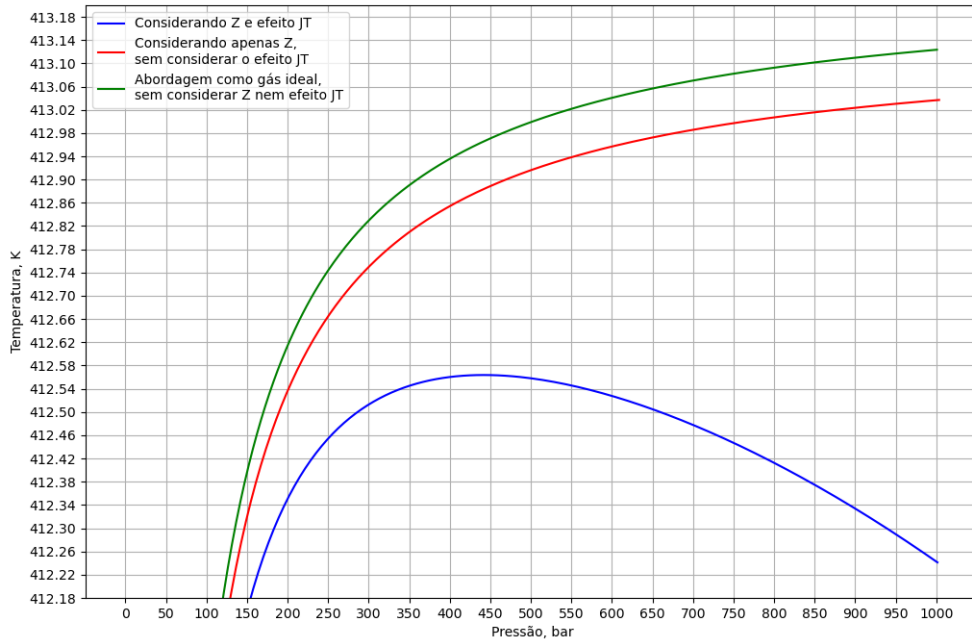


Figura 14: Comparação da parte final da evolução da temperatura com a pressão para os estudos 1, 2 e 3

Joule-Thomson refina o modelo, proporcionando um ajuste mais preciso na previsão do comportamento real do gás, especialmente sob alta pressão.

Neste estudo, também se faz o cálculo da energia necessária para arrefecer o hidrogénio da temperatura final atingida durante a simulação até a temperatura máxima permitida de 358,15 K, através da mesma equação. O resultado deste cálculo é de aproximadamente 19,327 MJ. Este valor representa a quantidade de energia térmica que deve ser removida do sistema para garantir que a temperatura do hidrogénio não ultrapasse o limite seguro.

4.4 Estudo 4 - Z_{RK}

Nesta simulação, como já referido anteriormente, o hidrogénio foi considerado como gás real e o fator de compressibilidade utilizado foi calculado através das equações de Redlich-KWong. Algumas das informações retiradas do ciclo apresentam-se na tabela 15.

Neste estudo, podem ser feitas as mesmas comparações e tiradas as mesmas conclusões que foram realizadas no estudo 2. A mesma análise pode ser aplicada, e assim, pode inferir-se que as conclusões obtidas na comparação com o modelo do estudo 2 são igualmente aplicáveis à comparação com presente modelo, o que proporciona uma compreensão abrangente dos efeitos da não

Tabela 15: Dados relativos ao estudo 4

Propriedade	Nome	Valor	Unidade
t_f	Último instante do ciclo	765	s
m_f	Massa no instante final	38,332	kg
P_f	Pressão final	1000,697	bar
T_f	Temperatura final	413,0577	K
v_f	Volume molar final	0,0526	$m^3/kmol$
C_{v_f}	Calor específico a volume constante final	10333,130	J/kg.K
Z_f	Fator de compressibilidade final	1,536	-

idealidade do gás em diferentes cenários de simulação.

Para este estudo faz-se também o cálculo da energia necessária para arrefecer o hidrogénio da temperatura final atingida durante a simulação até a temperatura máxima permitida de 358,15 K, através da mesma equação. O resultado deste cálculo é de aproximadamente 21,748 MJ. Este valor representa a quantidade de energia térmica que deve ser removida do sistema para garantir que a temperatura do hidrogénio não ultrapasse o limite seguro.

4.5 Estudo 5 - Z_{RK} e μ_{JTRK}

Nesta simulação, como já referido anteriormente, o hidrogénio foi considerado como gás real e o fator de compressibilidade utilizado foi calculado através das equações de Redlich-Kwong. Foi também calculado e considerado o efeito Joule-Thomson durante este enchimento, segundo o mesmo autor. Algumas das informações retiradas do ciclo apresentam-se na tabela 16.

Na figura 15, pode comparar-se visualmente a evolução dos estudos 1, 4 e 5, permitindo assim que se observe as alterações que cada propriedade acarreta, aquando do seu acrescento.

Para permitir uma melhor leitura, optou-se por gerar o gráfico da figura 16 com foco na parte final da evolução, de modo a que as diferenças entre os 3 estudos se tornassem mais evidentes ao olhar.

Analisando ambos os gráficos e comparando os valores desta tabela com os da 12 e da 15, conseguem fazer-se as mesmas comparações. A mesma análise pode ser aplicada, o que permite inferir que podem ser tiradas as mesmas conclusões das do estudo 3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 16: Dados relativos ao estudo 5

Propriedade	Nome	Valor	Unidade
t_f	Duração do ciclo	768	s
m_f	Massa no instante final	38,482	kg
P_f	Pressão final	1005,887	bar
T_f	Temperatura final	412,648	K
v_f	Volume molar final	0,0524	$m^3/kmol$
C_{vf}	Calor específico a V. constante final	10332,758	J/(kg.K)
C_{pf}	Calor específico a P. constante final	29144,117	J/(kmol.K)
Z_f	Fator de compressibilidade final	1,539	-
μ_{JTf}	Coefficiente Joule-Thomson final	$-5,952 \cdot e^{-7}$	K/Pa

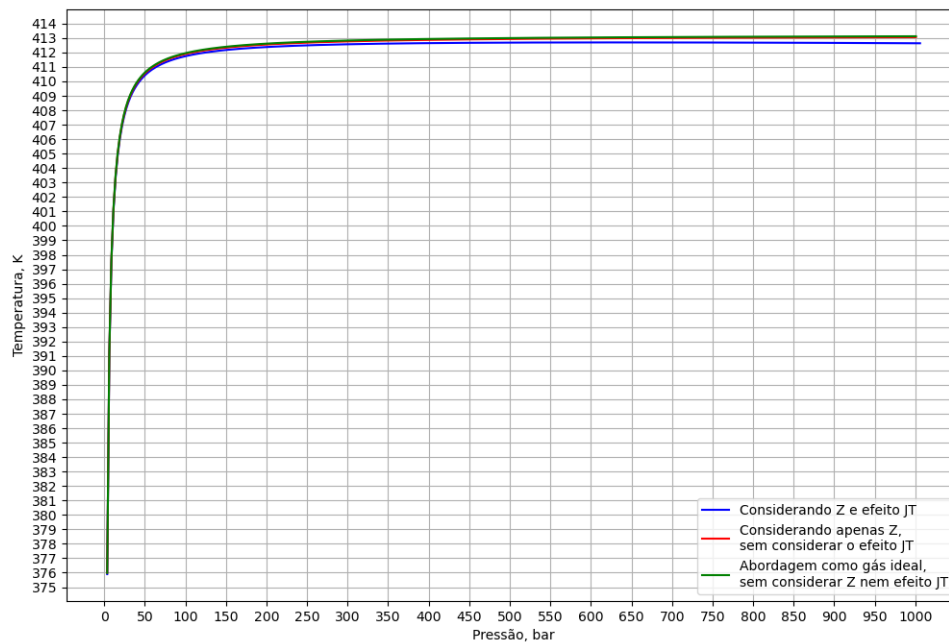


Figura 15: Comparação entre os estudos 1, 4 e 5 da evolução da temperatura com a pressão

Neste estudo, também se faz o cálculo da energia necessária para arrefecer o hidrogénio da temperatura final atingida durante a simulação até a temperatura

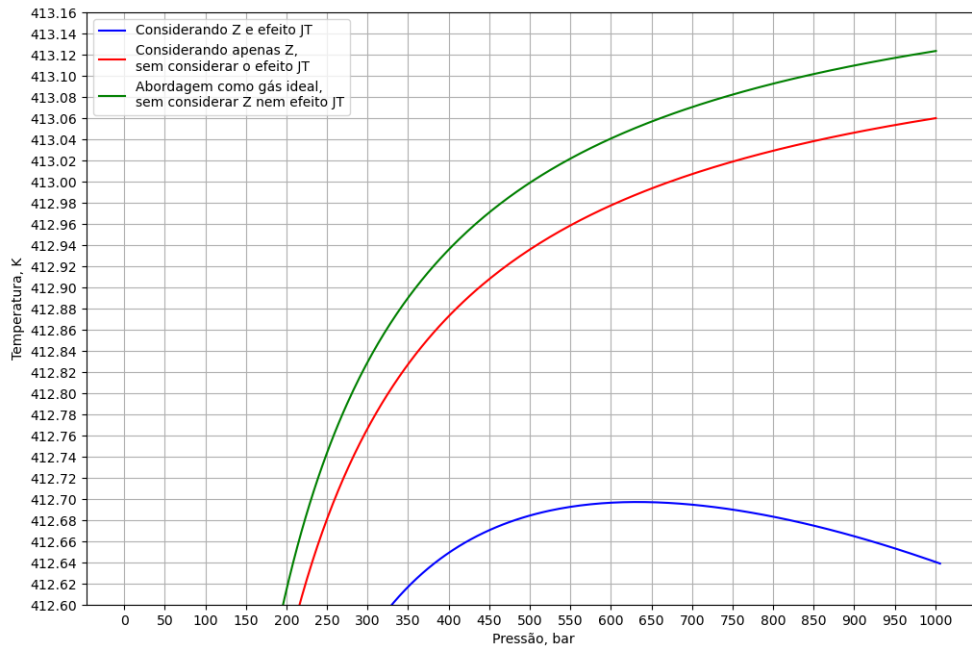


Figura 16: Comparação entre os estudos 1, 4 e 5 da parte final da evolução da temperatura com a pressão

máxima permitida de 358,15 K, através da mesma equação. O resultado deste cálculo é de aproximadamente 21,666 MJ. Este valor representa a quantidade de energia térmica que deve ser removida do sistema para garantir que a temperatura do hidrogénio não ultrapasse o limite seguro.

4.6 Estudo 6 - Z_{SRK}

Nesta simulação, como já referido anteriormente, o hidrogénio foi considerado como gás real e o fator de compressibilidade utilizado foi calculado através das equações de Soave-Redlich-Kwong. Algumas das informações retiradas do ciclo apresentam-se na tabela 17.

Neste estudo, podem ser feitas as mesmas comparações e tiradas as mesmas conclusões que foram realizadas no estudo 2 e 4. A mesma análise pode ser aplicada, e assim, pode inferir-se que as conclusões obtidas na comparação com os modelos dos estudos 2 e 4 são igualmente aplicáveis à comparação com presente modelo, o que proporciona uma compreensão abrangente dos efeitos da não idealidade do gás em diferentes cenários de simulação.

Para este estudo faz-se também o cálculo da energia necessária para arrefecer o hidrogénio da temperatura final atingida durante a simulação até a temperatura máxima permitida de 358,15 K, através da mesma equação. O

Tabela 17: Dados relativos ao estudo 6

Propriedade	Nome	Valor	Unidade
t_f	Último instante do ciclo	780	s
m_f	Massa no instante final	39,0824	kg
P_f	Pressão final	1000,596	bar
T_f	Temperatura final	413,0614	K
v_f	Volume molar final	0,0516	m^3/kg
C_{v_f}	Calor específico a volume constante final	10333,134	J/kg.K
Z_f	Fator de compressibilidade final	1,506	-

resultado deste cálculo é de aproximadamente 22,176 MJ. Este valor representa a quantidade de energia térmica que deve ser removida do sistema para garantir que a temperatura do hidrogénio não ultrapasse o limite seguro.

4.7 Estudo 7 - Z_{SRK} e μ_{JTSRK}

Nesta simulação, o hidrogénio foi considerado como gás real e o fator de compressibilidade utilizado foi calculado através das equações de Soave-Redlich-Kwong. Foi também calculado e considerado o efeito Joule-Thomson durante este enchimento, segundo o mesmo autor. Algumas das informações retiradas do ciclo apresentam-se na tabela 18.

Na figura 17, pode comparar-se visualmente a evolução dos estudos 1, 6 e 7, permitindo assim que se observe as alterações que cada propriedade acarreta, aquando do seu acréscimo.

Para permitir uma melhor leitura, optou-se por gerar o gráfico da figura 18 com foco na parte final da evolução, de modo a que as diferenças entre os 3 estudos se tornassem mais evidentes ao olhar.

Analisando ambos os gráficos e comparando os valores desta tabela com os da 12 e da 17, conseguem fazer-se as mesmas comparações. A mesma análise pode ser aplicada, o que permite inferir que podem ser tiradas as mesmas conclusões das do estudo 5.

Neste estudo, também se faz o cálculo da energia necessária para arrefecer o hidrogénio da temperatura final atingida durante a simulação até a temperatura máxima permitida de 358,15 K, através da mesma equação. O resultado deste cálculo é de aproximadamente 22,097 MJ. Este valor representa a quantidade de

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 18: Dados relativos ao estudo 7

Propriedade	Nome	Valor	Unidade
t_f	Duração do ciclo	783	s
m_f	Massa no instante final	39,232	kg
P_f	Pressão final	1005,562	bar
T_f	Temperatura final	412,678	K
v_f	Volume molar final	0,0514	$m^3/kmol$
C_{vf}	Calor específico a V. constante final	10332,785	J/(kg.K)
C_{pf}	Calor específico a P. constante final	29144,172	J/(kmol.K)
Z_f	Fator de compressibilidade final	1,509	-
μ_{JTf}	Coefficiente Joule-Thomson final	$-5,679 \cdot e^{-7}$	K/Pa

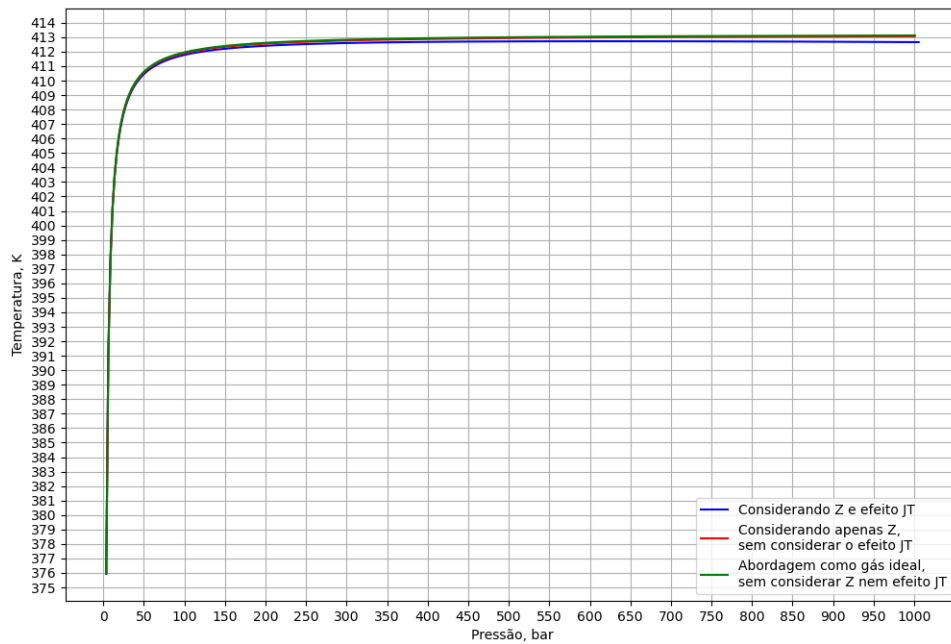


Figura 17: Comparação entre os estudos 1, 6 e 7 da parte final da evolução da temperatura com a pressão

energia térmica que deve ser removida do sistema para garantir que a temperatura do hidrogénio não ultrapasse o limite seguro.

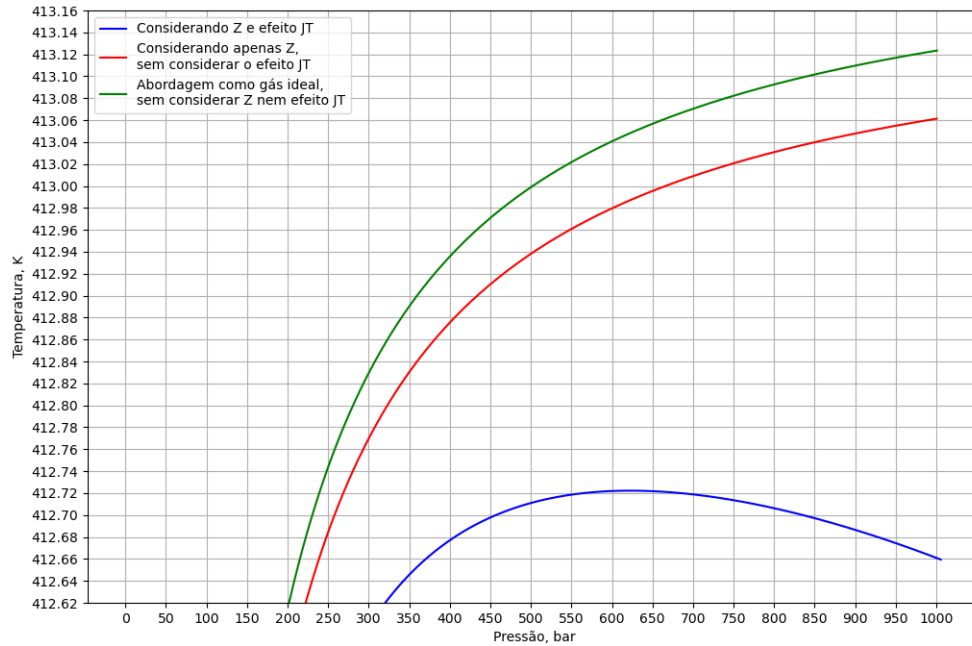


Figura 18: Comparação entre os estudos 1, 6 e 7 da parte final da evolução da temperatura com a pressão

4.8 Estudo 8 - Z_{PR}

Nesta simulação, o hidrogénio foi considerado como gás real e o fator de compressibilidade utilizado foi calculado através das equações de Peng-Robinson. Algumas das informações retiradas do ciclo apresentam-se na tabela 19.

Neste estudo, podem ser feitas as mesmas comparações e tiradas as mesmas conclusões que foram realizadas no estudo 2, 4 e 6. A mesma análise pode ser aplicada, e assim, pode inferir-se que as conclusões obtidas na comparação com os modelos dos estudos 2, 4 e 6 são igualmente aplicáveis à comparação com presente modelo, o que proporciona uma compreensão abrangente dos efeitos da não idealidade do gás em diferentes cenários de simulação.

Para este estudo faz-se também o cálculo da energia necessária para arrefecer o hidrogénio da temperatura final atingida durante a simulação até a temperatura máxima permitida de 358,15 K, através da mesma equação. O resultado deste cálculo é de aproximadamente 23,542 MJ. Este valor representa a quantidade de energia térmica que deve ser removida do sistema para garantir que a temperatura do hidrogénio não ultrapasse o limite seguro.

Tabela 19: Dados relativos ao estudo 8

Propriedade	Nome	Valor	Unidade
t_f	Último instante do ciclo	828	s
m_f	Massa no instante final	41,482	kg
P_f	Pressão final	1004,645	bar
T_f	Temperatura final	413,0721	K
v_f	Volume molar final	0,0486	m^3/kg
C_{vf}	Calor específico a volume constante final	10333,144	J/kg.K
Z_f	Fator de compressibilidade final	1,424	-

4.9 Estudo 9 - Z_{PR} e μ_{JTPR}

Nesta simulação, como já referido anteriormente, o hidrogénio foi considerado como gás real e o fator de compressibilidade utilizado foi calculado através das equações de Peng-Robinson. Foi também calculado e considerado o efeito Joule-Thomson durante este enchimento, segundo o mesmo autor. Algumas das informações retiradas do ciclo apresentam-se na tabela 20.

Tabela 20: Dados relativos ao estudo 9

Propriedade	Nome	Valor	Unidade
t_f	Duração do ciclo	828	s
m_f	Massa no instante final	41,482	kg
P_f	Pressão final	1003,889	bar
T_f	Temperatura final	412,781	K
v_f	Volume molar final	0,0486	$m^3/kmol$
C_{vf}	Calor específico a V. constante final	10332,879	J/(kg.K)
C_{pf}	Calor específico a P. constante final	29144,361	J/(kmol.K)
Z_f	Fator de compressibilidade final	1,424	-
μ_{JTf}	Coefficiente Joule-Thomson final	$-4,815 \cdot e^{-7}$	K/Pa

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 19, pode comparar-se visualmente a evolução dos estudos 1, 8 e 9, permitindo assim que se observe as alterações que cada propriedade acarreta, aquando do seu acrescento.

Para permitir uma melhor leitura, optou-se por gerar o gráfico da figura 20 com

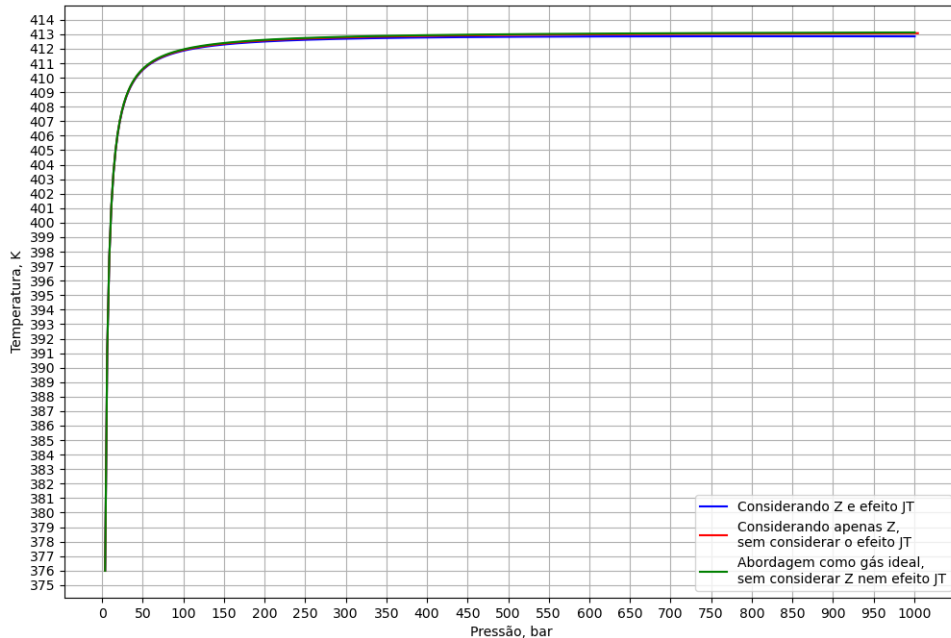


Figura 19: Comparação entre os estudos 1, 8 e 9 da parte final da evolução da temperatura com a pressão

foco na parte final da evolução, de modo a que as diferenças entre os 3 estudos se tornassem mais evidentes ao olhar.

Analisando ambos os gráficos e comparando os valores desta tabela com os da 12 e da 19, conseguem fazer-se as mesmas comparações. A mesma análise pode ser aplicada, o que permite inferir que podem ser tiradas as mesmas conclusões das do estudo 7.

Neste estudo, também se faz o cálculo da energia necessária para arrefecer o hidrogénio da temperatura final atingida durante a simulação até a temperatura máxima permitida de 358,15 K, através da mesma equação. O resultado deste cálculo é de aproximadamente 23,415 MJ. Este valor representa a quantidade de energia térmica que deve ser removida do sistema para garantir que a temperatura do hidrogénio não ultrapasse o limite seguro.

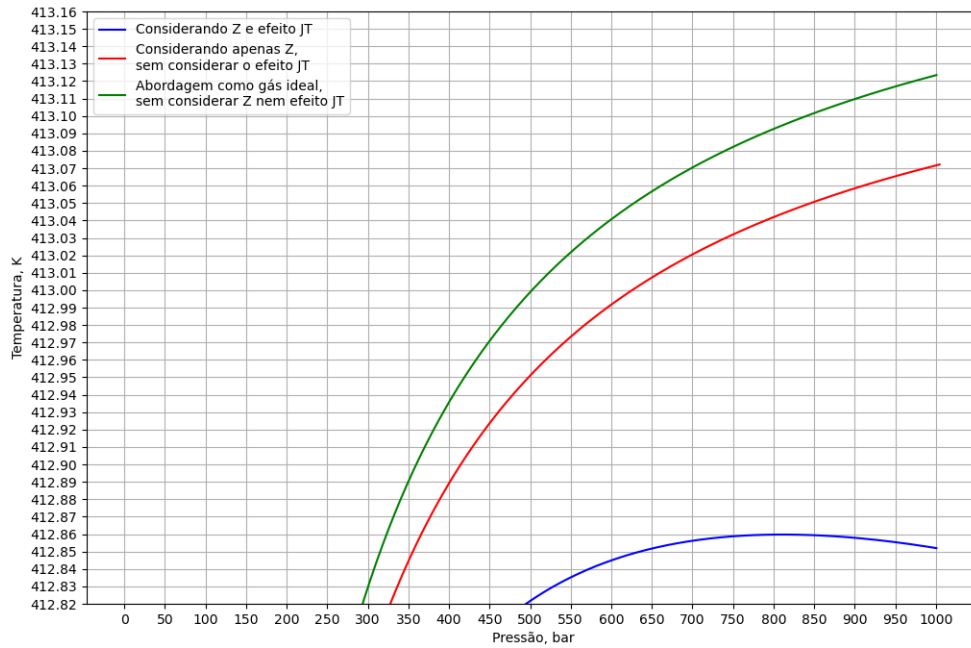


Figura 20: Comparação entre os estudos 1, 8 e 9 da parte final da evolução da temperatura com a pressão

4.10 Fator de compressibilidade

Para se analisar como varia o fator de compressibilidade, elaboraram-se 4 gráficos para os 4 diferentes autores, que mostram a evolução de Z , com a pressão reduzida, P_R e a temperatura reduzida, T_R .

Foram escolhidos os valores de temperatura, $T = [15; 25; 35; 45; 55; 65; 75; 85]$ °C, que correspondem aos valores de $T_R = [8,69; 9,00; 9,30; 9,60; 9,90; 10,20; 10,50; 10,81]$ e os valores de pressão, $P = [1, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000]$ bar, que correspondem aos valores de $P_R = [0,07; 0,4; 0,8; 1,9; 3,9; 5,8; 7,7; 15,4; 23,1; 30,9; 38,6; 46,3; 54,0; 61,7; 69,4; 77,1]$.

O gráfico relativo a Van der Waals pode ser observado na figura 21. A evolução de Z segundo Redlich-Kwong pode ser observada na figura 22. O gráfico que representa a evolução de Z segundo Soave-Redlich-Kwong é apresentado na figura 23. A 24 figura apresenta o gráfico de Z segundo Peng-Robinson.

Para que fosse possível comparar a evolução de Z entre os diferentes autores num só gráfico, escolheram-se várias pressões, $P = [1, 10, 100, 500, 1000]$ bar, que correspondem às pressões reduzidas, $P_R = [0,077; 0,77; 7,71; 38,57; 77,14]$ e elaborou-se um gráfico para cada uma delas, onde se mostra a variação do fator de compressibilidade com a variação da temperatura reduzida. O intervalo de

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

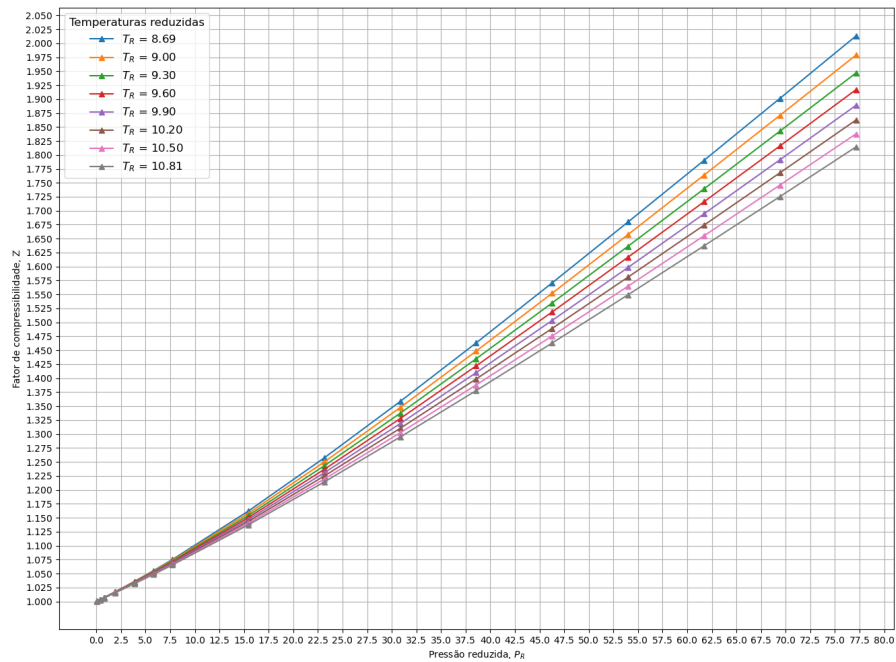


Figura 21: Evolução de Z para Van der Waals

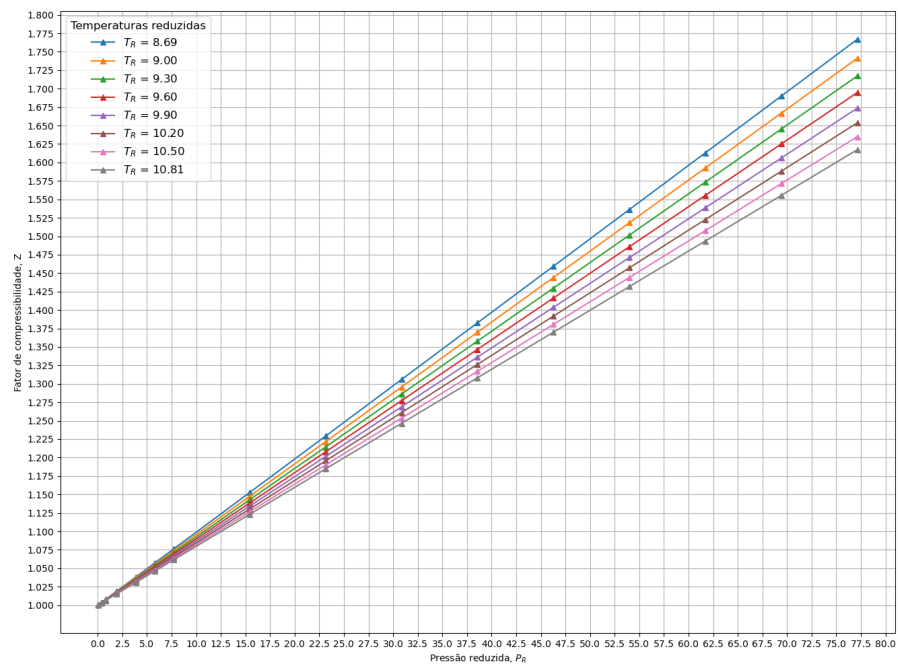


Figura 22: Evolução de Z para Redlich-Kwong

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

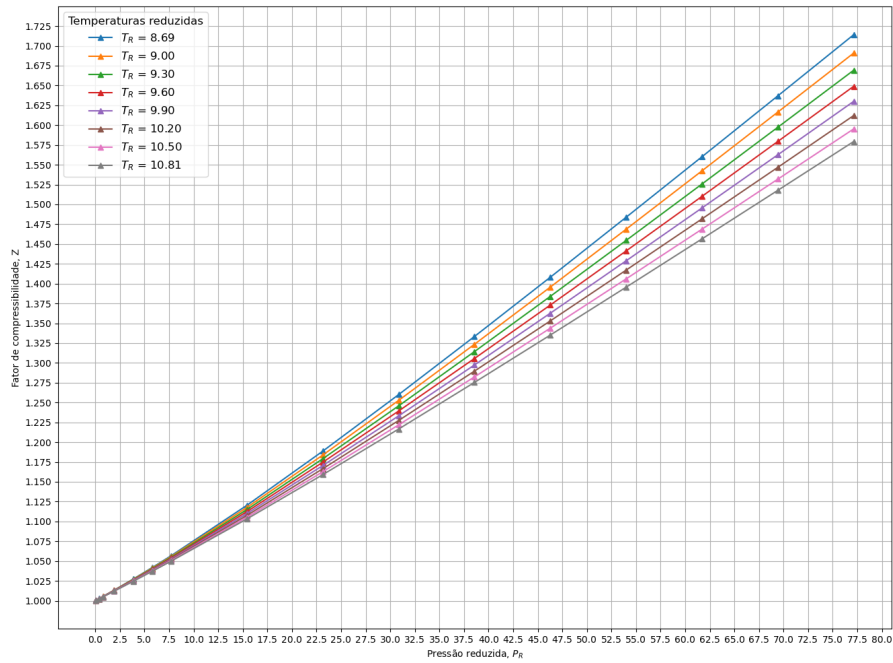


Figura 23: Evolução de Z para Soave-Redlich-Kwong

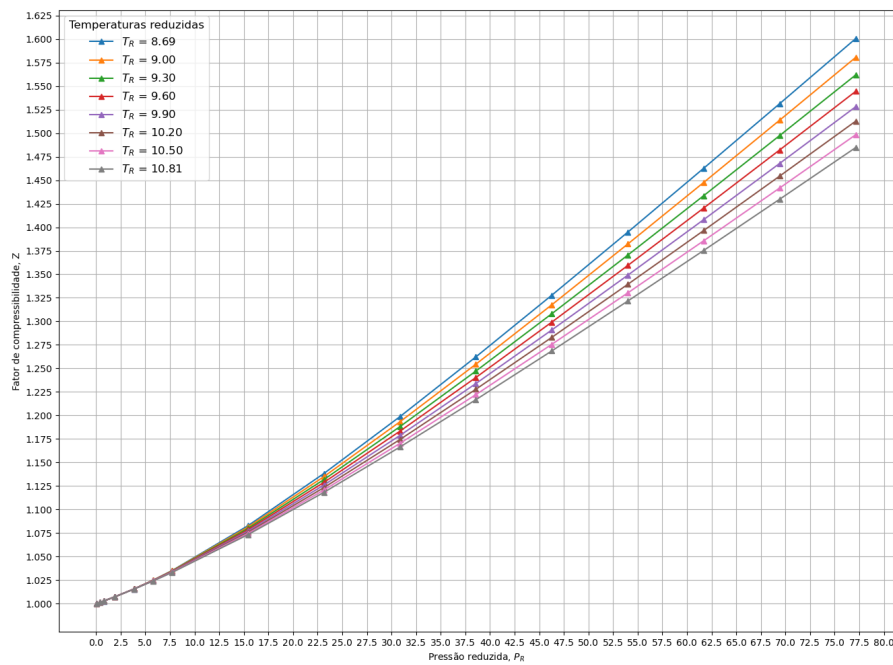


Figura 24: Evolução de Z para Peng-Robinson

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

utilizado para a temperatura reduzida, T_R , foi de 0,7 a 12,46, com incrementos de 5 K entre os valores.

O gráfico da figura 25, mostra a evolução de Z para uma pressão de 1 bar, ou seja, $P_R = 0,077$.

A evolução de Z para 10 bar, ou seja, $P_R = 0,77$ apresenta-se na figura 26.

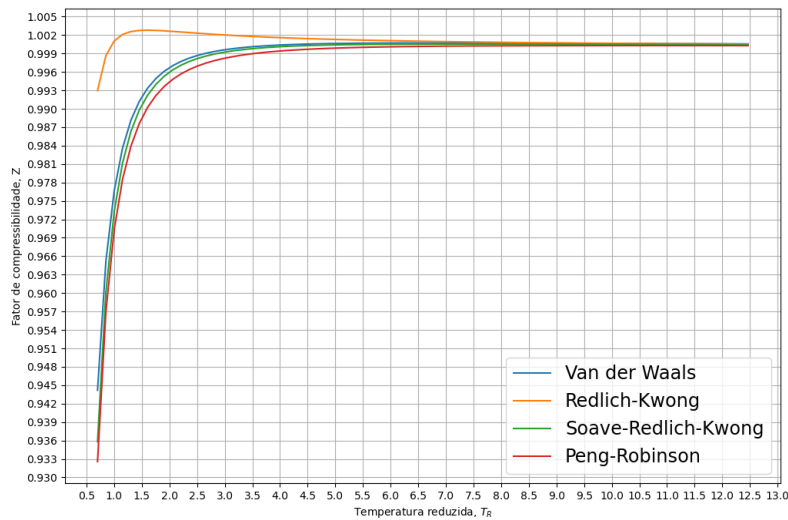


Figura 25: Evolução de Z para $P_R = 0,077$

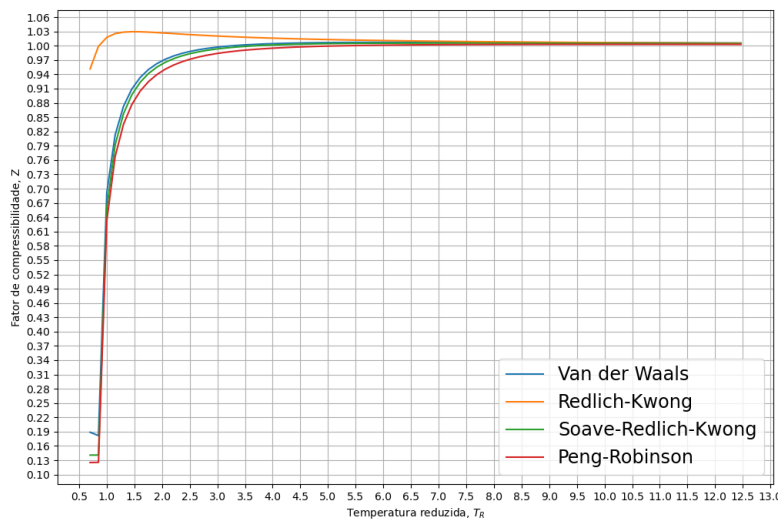


Figura 26: Evolução de Z para $P_R = 0,77$

O gráfico da figura 27, mostra a evolução de Z para uma pressão de 100 bar,

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

ou seja, $P_R = 7,71$.

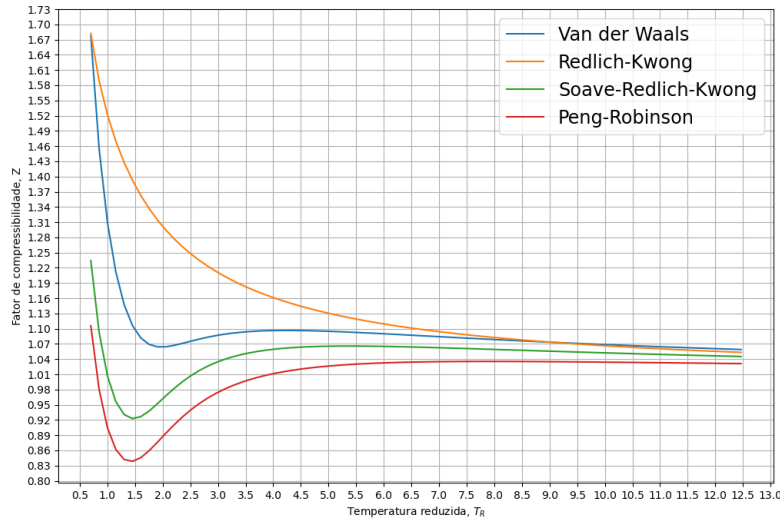


Figura 27: Evolução de Z para $P_R = 7,71$

A evolução de Z para 500 bar, ou seja, $P_R = 38,57$ é apresentada pelo gráfico da figura 28.

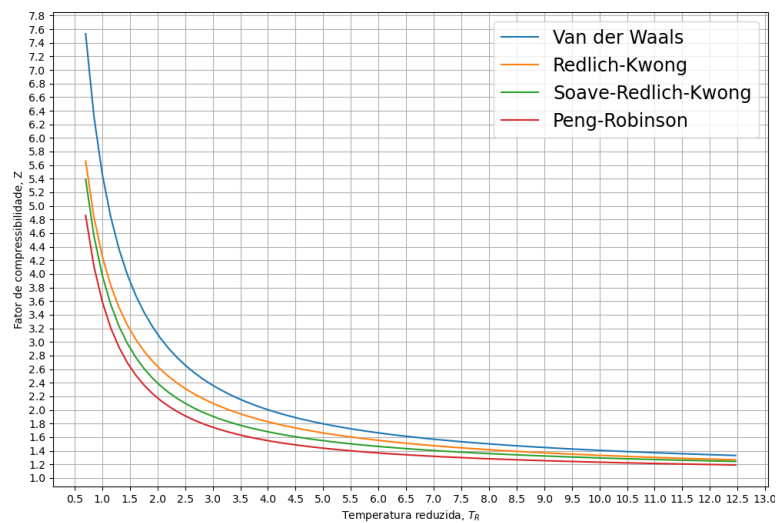
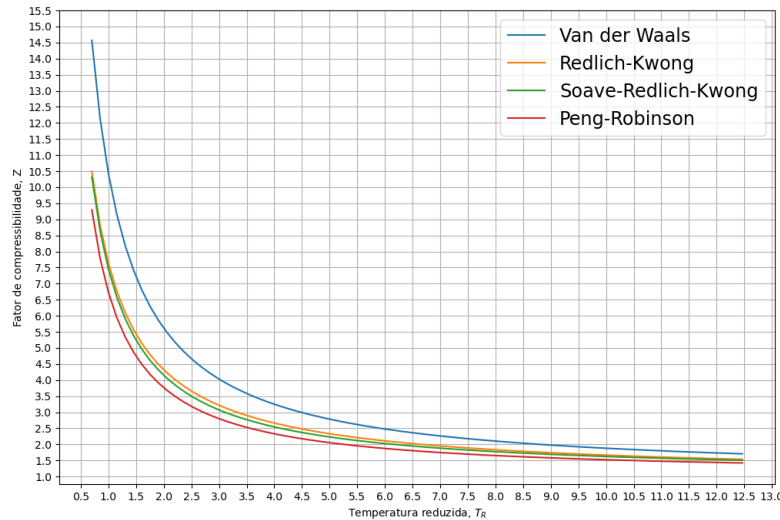


Figura 28: Evolução de Z para $P_R = 38,57$

Por fim, o gráfico da figura 29, mostra a evolução de Z para uma pressão de 1000 bar, ou seja, $P_R = 77,14$.

Figura 29: Evolução de Z para $P_R = 77,14$

4.11 Coeficiente Joule-Thomson

Para se comparar a variação do coeficiente Joule-Thomson entre os 4 autores escolhidos (Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson) com os valores do NIST, considerados referência, elaboraram-se 8 gráficos para 8 pressões diferentes, que mostram a variação deste coeficiente com a temperatura, T , de 225 a 360 K.

Foram escolhidos os seguintes valores de pressão: $P = [1; 10; 50; 100; 300; 500; 700; 1000]$ bar. O gráfico da figura 30, mostra a evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 1 bar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

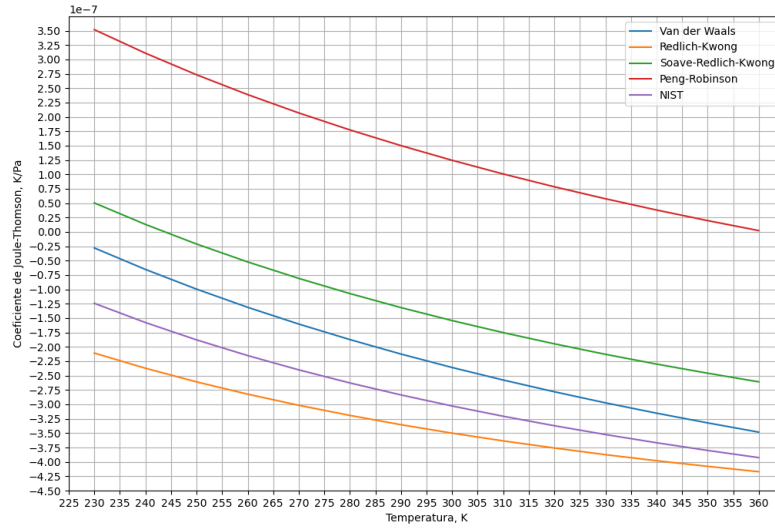


Figura 30: Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 1 bar

Para este caso pode observar-se que o autor que melhor replica o comportamento de referência, NIST, é Redlich-Kwong.

O gráfico da figura 31, mostra a evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 10 bares.

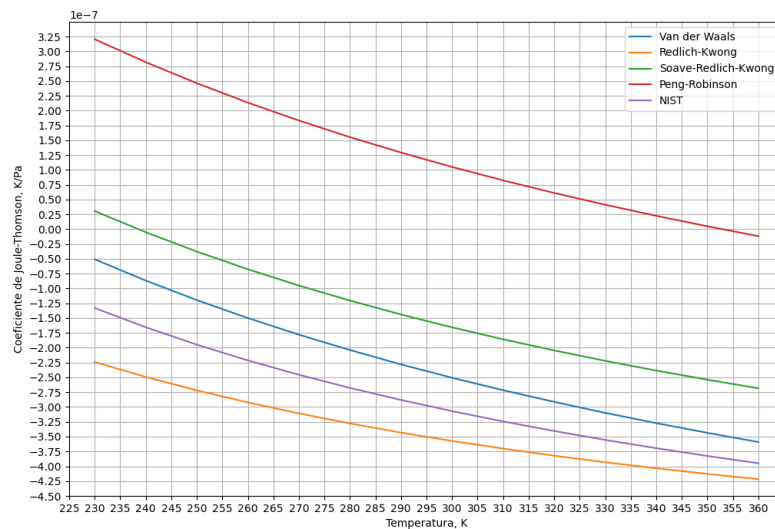


Figura 31: Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 10 bares

Para este caso pode observar-se que o autor que melhor replica o

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

comportamento de referência, NIST, é novamente Redlich-Kwong.

O gráfico da figura 32, mostra a evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 50 bares.

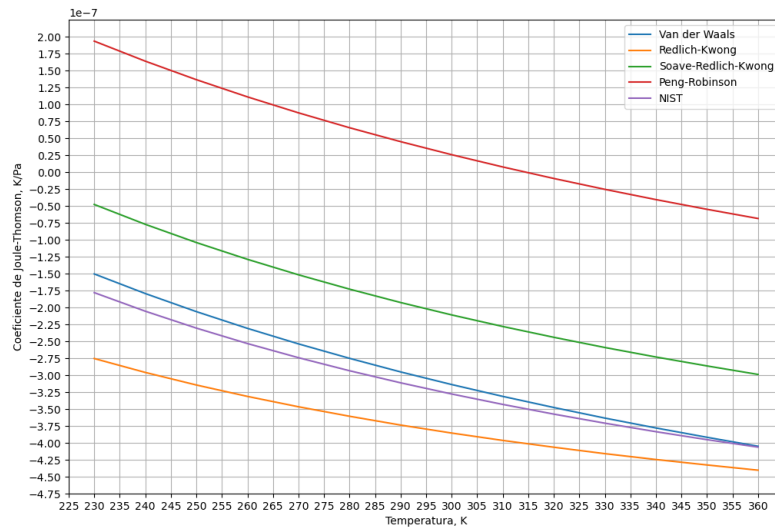


Figura 32: Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 50 bares

Diferente das duas pressões anteriores, para este valor de pressão pode observar-se que o autor que melhor replica o comportamento de referência, NIST, é Van der Waals.

O gráfico da figura 33, mostra a evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 100 bares.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

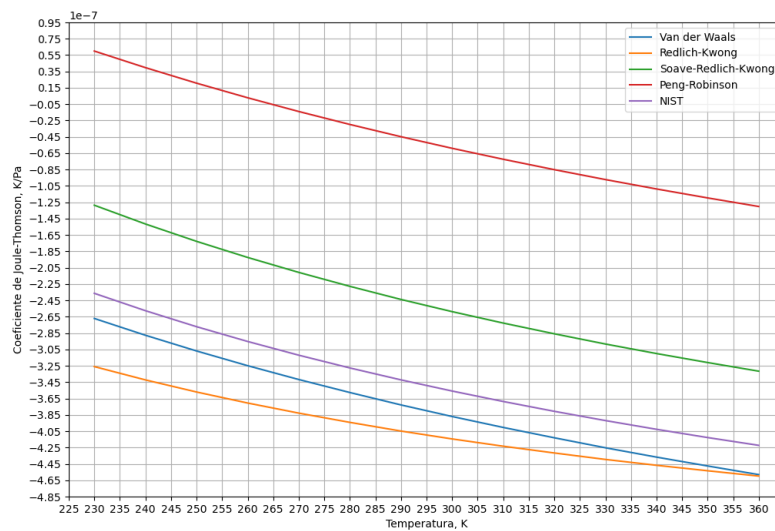


Figura 33: Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 100 bares

Para este caso pode observar-se que o autor que melhor replica o comportamento de referência, NIST, é novamente Van der Waals.

O gráfico da figura 34, mostra a evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 300 bares.

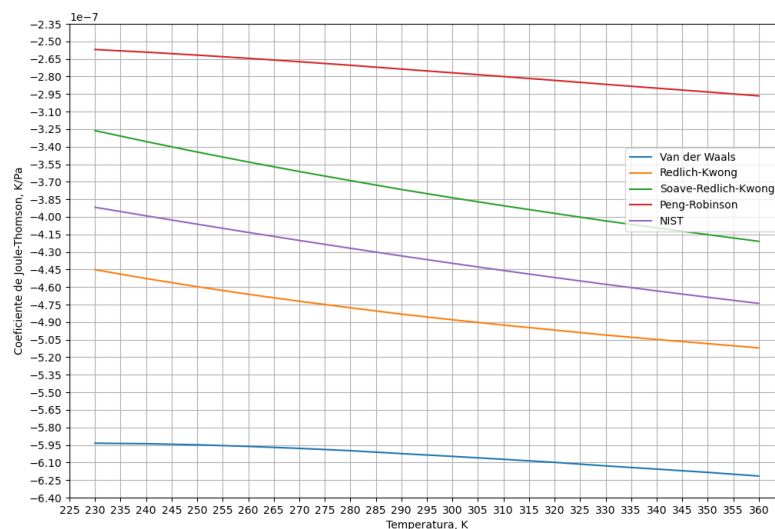


Figura 34: Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 300 bares

Para este caso pode observar-se que o autor que melhor replica o comportamento de referência, NIST, é Redlich-Kwong.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico da figura 35, mostra a evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 500 bares.

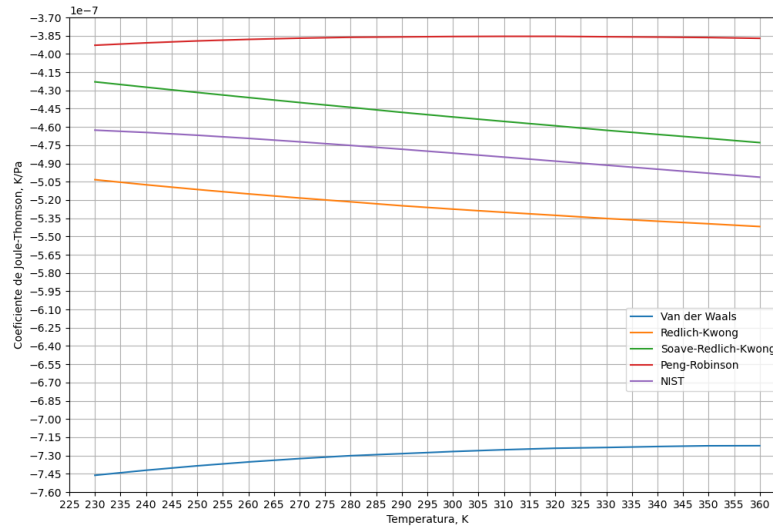


Figura 35: Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 500 bares

Para este caso pode observar-se que o autor que melhor replica o comportamento de referência, NIST, é Soave-Redlich-Kwong.

O gráfico da figura 36, mostra a evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 700 bares.

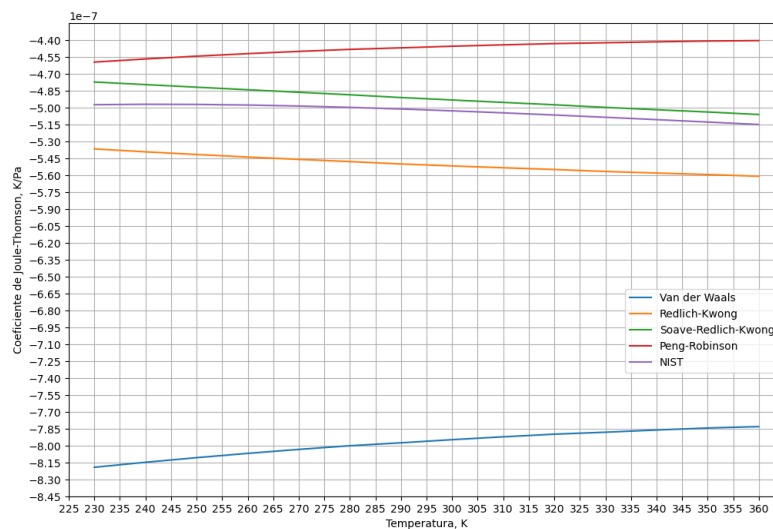


Figura 36: Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 700 bares

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para este caso pode observar-se que o autor que melhor replica o comportamento de referência, NIST é, novamente, Soave-Redlich-Kwong.

O gráfico da figura 37, mostra a evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 1000 bares.

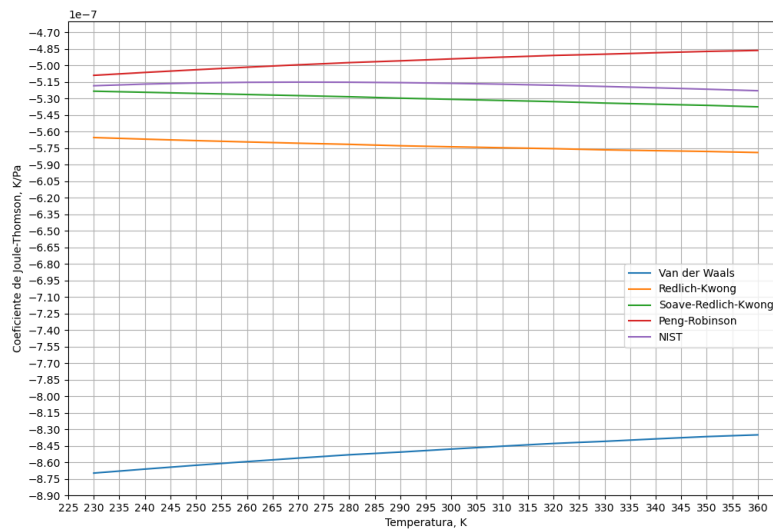


Figura 37: Evolução do coeficiente Joule-Thomson com a temperatura, para a pressão de 1000 bares

Por fim, neste último valor de pressão o autor que melhor replica o comportamento de referência, NIST, é Soave-Redlich-Kwong.

Os valores utilizados para elaboração das linhas correspondentes a NIST podem ser consultados no anexo A.

Os cilindros de armazenamento de hidrogénio, conforme o aumento de pressão, terão também um aumento de temperatura. Se a temperatura for muito alta, as propriedades do material do cilindro serão danificadas, levando a acidentes de segurança. A SAE estipulou no padrão técnico SAE-J2579 para tanques de armazenamento de hidrogénio que a temperatura do mesmo no tanque não deve ser inferior a 233,15 K nem superior a 358,15 K, como dito no capítulo 2.3.1. Portanto, foram elaborados 4 gráficos da evolução do coeficiente JT, um para cada autor mencionado nesta dissertação, onde o mesmo foi calculado pelas respetivas equações de estado, e onde a faixa de pressão varia de 1 a 1000 bares e a de temperatura entre 225 K e 360 K.

As curvas do coeficiente JT para o hidrogénio a várias pressões, de acordo com a equação de estado de Van der Waals são mostradas na figura 38. As curvas para cada pressão separadamente podem ser consultadas no anexo B.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

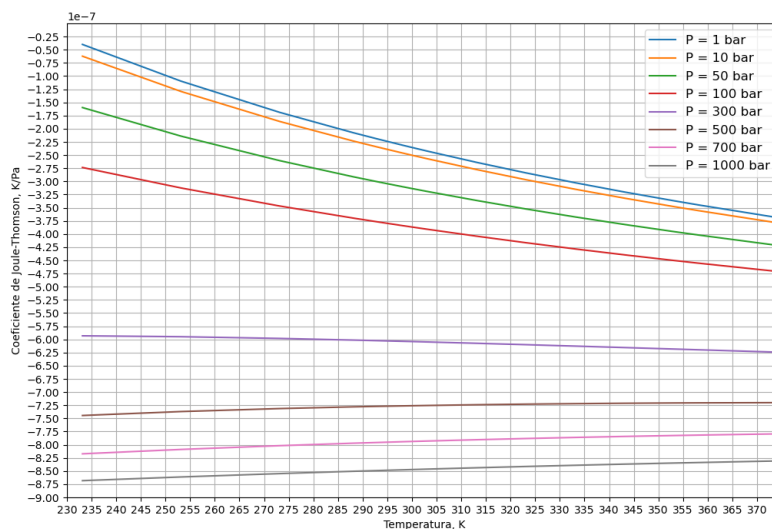


Figura 38: Curvas do coeficiente JT para o hidrogênio, segundo VDW

As curvas do coeficiente JT para o hidrogênio a várias pressões, de acordo com a equação de estado de Redlich-Kwong são mostradas na figura 39. As curvas para cada pressão separadamente podem ser consultadas no anexo C.

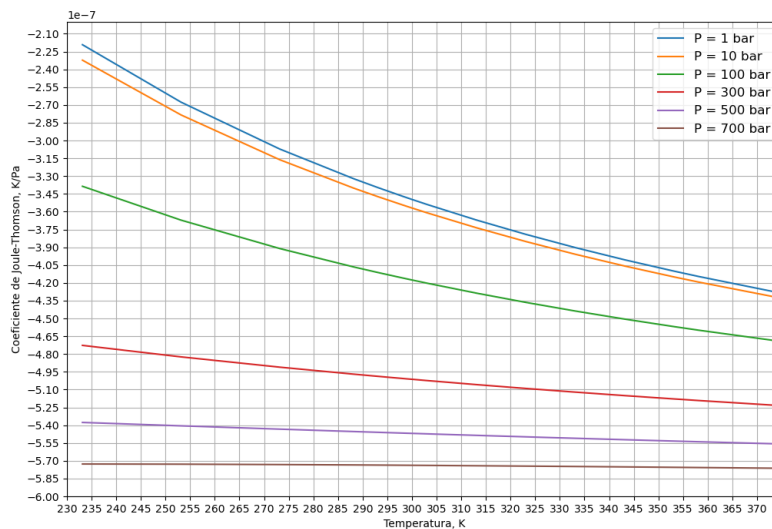


Figura 39: Curvas do coeficiente JT para o hidrogênio, segundo RK

As curvas do coeficiente JT para o hidrogênio a várias pressões, de acordo com a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong são mostradas na figura 40.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas para cada pressão separadamente podem ser consultadas no anexo D.

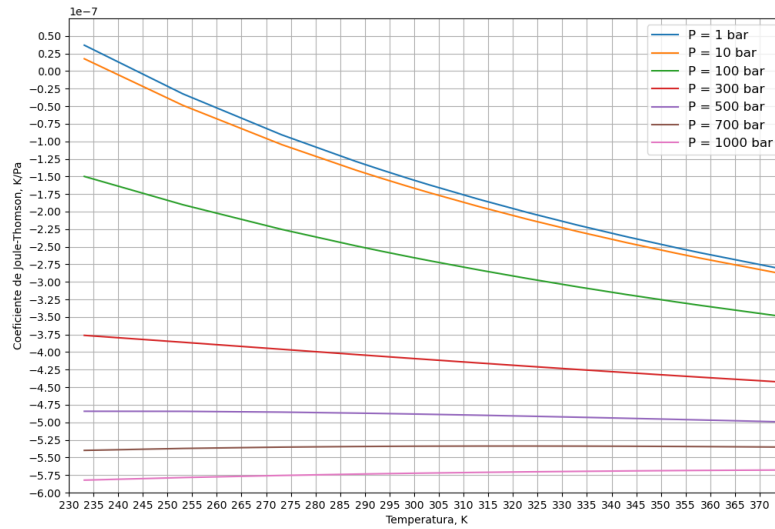


Figura 40: Curvas do coeficiente JT para o hidrogênio, segundo SRK

As curvas do coeficiente JT para o hidrogênio a várias pressões, de acordo com a equação de estado de Peng-Robinson são mostradas na figura 41. As curvas para cada pressão separadamente podem ser consultadas no anexo E.

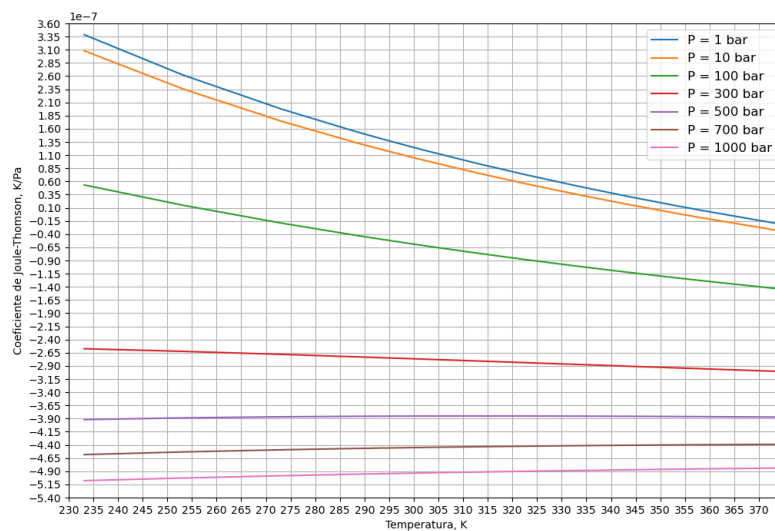


Figura 41: Curvas do coeficiente JT para o hidrogênio, segundo PR

5 Conclusões

Através dos resultados do capítulo 4, elaborou-se a tabela 21 onde se reúnem os valores finais para os estudos que envolveram o coeficiente JT, (3, 5, 7 e 9), de modo a facilitar as conclusões a serem tiradas.

Tabela 21: Comparação dos valores do estudo 3, 5, 7 e 9 com os e referência para as mesmas condições

Propriedade	$NIST_3$	Estudo 3	Erro percentual
μ_{JTf}	$-5,301 \cdot e^{-7}$	$-8,257 \cdot e^{-7}$	55,76 %
Propriedade	$NIST_5$	Estudo 5	Erro percentual
μ_{JTf}	$-5,306 \cdot e^{-7}$	$-5,952 \cdot e^{-7}$	12,17 %
Propriedade	$NIST_7$	Estudo 7	Erro percentual
μ_{JTf}	$-5,306 \cdot e^{-7}$	$-5,679 \cdot e^{-7}$	7,030 %
Propriedade	$NIST_9$	Estudo 9	Erro percentual
μ_{JTf}	$-5,307 \cdot e^{-7}$	$-4,815 \cdot e^{-7}$	9,27 %

Com base nos resultados apresentados na tabela, pode observar-se que os valores calculados nos estudos 3, 5, 7 e 9 apresentam relativamente boa concordância com os valores de referência fornecidos pelo NIST para as mesmas condições de pressão e temperatura.

O maior desvio percentual no coeficiente Joule-Thomson, para a pressão final (1000 bares) foi observado no estudo 3, feito com as equações de Van der Waals. Este apresentou um erro considerável de 55,76%, o que sugere uma menor precisão deste modelo a elevadas pressões para essa propriedade, como era de esperar. No estudo 5, elaborado com as equações de Redlich-Kwong, houve uma melhoria significativa na precisão do coeficiente Joule-Thomson, com um erro de 12,17%.

Os estudos 7 e 9, elaborados com as equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson respetivamente, mostraram erros percentuais ainda menores, com o estudo 7 apresentando o menor deles, (7,03%). Estes resultados indicam que estes modelos têm uma melhor capacidade de previsão na forma como o hidrogénio gasoso a alta pressão se comporta.

Alguns dos erros que podem estar na origem destes desvios percentuais são o facto de não se ter utilizado uma média dos valores dos coef. JT entre instantes

5 CONCLUSÕES

de tempo. Nestas simulações o valor do coef. JT calculado em t foi aquele utilizado no passo seguinte, $t + \Delta t$. Outro fator que pode ter tido uma influência significativa nos resultados é o facto de os valores dos fatores de compressibilidade serem, mesmo que em pequena quantidade, distintos dos valores considerados padrão. Isto faz com que os valores das propriedades calculadas não estejam em total concordância com os reais e, conseqüentemente, o coeficiente Joule-Thomson também não.

Através da análise dos gráficos das figuras 38, 39, 40 e 41 pode observar-se que, para a mesma pressão, o coeficiente JT diminui com o aumento da temperatura. É também possível reparar que, para a mesma pressão, quanto maior a temperatura do hidrogénio, menor é o coeficiente JT e menor será a diminuição de temperatura após a compressão. Mais, para a mesma temperatura, o coeficiente JT também diminui com o aumento da pressão. Quanto maior a pressão, menor a diminuição de temperatura após a compressão.

Também se consegue perceber que o modelo que mais se aproxima dos valores de referência vai mudando de acordo com a pressão a que o hidrogénio se encontra e à medida que a sua temperatura vai mudando, ou seja, não existe um autor que detenha sempre a melhor aproximação para todas as pressões e temperaturas a que hidrogénio pode estar submetido.

Relativamente ao estudo incidente no fator de compressibilidade Z , a observação dos gráficos das figuras 21, 22, 23 e 24 permite inferir que os valores são bastante próximos dos de referência apresentados na tabela 22.

Tabela 22: Valores de referência do fator de compressibilidade, adaptada de [73]

T [K]	Pressão [bar]											
	1	10	20	40	60	80	100	200	400	600	800	1000
20	0,02	0,17	0,33	0,64	0,94	1,23	1,52	2,84	-	-	-	-
40	0,98	0,83	0,63	0,52	0,66	0,81	0,96	1,65	2,88	3,99	5,03	6,02
60	1,00	0,96	0,92	0,86	0,85	0,88	0,94	1,35	2,16	2,90	3,60	4,26
80	1,00	0,98	0,98	0,97	0,97	0,98	1,01	1,26	1,83	2,39	2,91	3,40
100	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,03	1,05	1,23	1,66	2,10	2,51	2,90
200	1,00	1,01	1,01	1,03	1,04	1,06	1,07	1,16	1,35	1,56	1,75	1,94
300	1,00	1,01	1,01	1,02	1,04	1,05	1,06	1,12	1,25	1,38	1,51	1,64
400	1,00	1,00	1,01	1,02	1,03	1,04	1,05	1,10	1,20	1,29	1,39	1,48
500	1,00	1,00	1,01	1,02	1,02	1,03	1,04	1,08	1,16	1,24	1,31	1,39
600	1,00	1,00	1,01	1,01	1,02	1,03	1,03	1,07	1,13	1,20	1,26	1,32
800	1,00	1,00	1,01	1,01	1,02	1,02	1,03	1,05	1,10	1,15	1,19	1,24
1000	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01	1,02	1,02	1,04	1,08	1,12	1,15	1,19
2000	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01	1,01	1,02	1,04	1,06	1,07	1,08

Esta tabela foi retirada e adaptada da literatura [73]. Para consultar a tabela com os valores originais, ou seja, com todos os algarismos significativos pode recorrer-se ao anexo F.

Nas figuras 25, 26, 27, 28 e 29 o estudo é feito para uma gama de temperaturas maior. A tabela 22 não possui alguns dos valores do fator de compressibilidade para certas temperaturas e pressões que são apresentados nestas figuras, mas pela observação da tendência dos que existem, é razoável concluir-se que o estudo apresenta bons resultados desta propriedade.

Pode notar-se que, para a pressão de 1 bar e 10 bar, ou seja $P_R = 0,077$ e $P_R = 0,77$ respetivamente, Redlich-Kwong é a equação que apresenta maior desvio comparativamente aos valores das restantes e aos de referência. Mas à medida que a pressão vai aumentando, a equação de Redlich-Kwong troca de posição com a de Van der Waals, que passa a ser a que apresenta os valores mais desfazados em relação às restantes equações e aos de referência.

De um modo geral, a manipulação matemática que foi feita para possibilitar a determinação do fator Z segundo os autores escolhidos permitiu a obtenção de resultados confiáveis.

6 Propostas para futuros trabalhos

Para dar continuidade ao presente estudo, uma proposta interessante seria a análise detalhada dos coeficientes Joule-Thomson, utilizando outras equações de equações de estado, diferentes das da presente dissertação, incluindo equações modificadas ou mais complexas que considerem interações moleculares mais precisas.

Outra área que merece atenção futura é o estudo do comportamento térmico e de pressão de misturas de gases no armazenamento de energia, similar ao que foi realizado neste trabalho com o hidrogénio puro. Analisar de que forma a adição de gases inertes ou de outros combustíveis afeta a dinâmica de aquecimento e arrefecimento.

Outra linha de pesquisa promissora seria investigar o comportamento térmico e de pressão de tanques de armazenamento de hidrogénio, utilizando materiais avançados de alta resistência. O desenvolvimento de novos materiais pode contribuir significativamente para a melhoria da segurança e eficiência dos cilindros, especialmente em cenários de alta pressão.

Por fim, outro possível caminho a explorar é a investigação de métodos de carga de hidrogénio, mais avançados do que os atuais e que minimizem o aumento de temperatura dentro do tanque. Estudos comparativos que avaliem a eficácia de diferentes técnicas de enchimento podem identificar abordagens que reduzam o risco de sobreaquecimento e prolonguem a vida útil dos depósitos. Além disso, integrar sensores avançados de temperatura e pressão com algoritmos de controlo preditivo pode proporcionar um sistema de enchimento mais seguro e eficiente, ajustando automaticamente os parâmetros operacionais em tempo real, para manter o hidrogénio dentro das faixas de temperatura e pressão recomendadas.

7 Bibliografia

- [1] C. Spiegel, *Designing and Building Fuel Cells Library of Congress Cataloging-in-Publication Data*. 2007, p. 417, ISBN: 0-07-148977-0.
- [2] J. A. Okolie, B. R. Patra, A. Mukherjee, S. Nanda, A. K. Dalai, and J. A. Kozinski, “Futuristic applications of hydrogen in energy, biorefining, aerospace, pharmaceuticals and metallurgy,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 13, pp. 8885–8905, 2021, ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.014>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921000276>.
- [3] G. Pinto, J. Monteiro, A. Baptista, L. Ribeiro, and J. Leite, “Study of the permeation flowrate of an innovative way to store hydrogen in vehicles,” *Energies*, vol. 14, no. 19, pp. 1–17, 2021, ISSN: 19961073. DOI: [10.3390/en14196299](https://doi.org/10.3390/en14196299).
- [4] J. Q. Li, Y. Chen, Y. B. Ma, J. T. Kwon, H. Xu, and J. C. Li, “A study on the Joule-Thomson effect of during filling hydrogen in high pressure tank,” *Case Studies in Thermal Engineering*, vol. 41, no. October 2022, p. 102678, 2023, ISSN: 2214157X. DOI: [10.1016/j.csite.2022.102678](https://doi.org/10.1016/j.csite.2022.102678). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.csite.2022.102678>.
- [5] A. Gang, “Study of joule-thomson cooling effect due to leakage in compressed gas pressure vessels,” 2014.
- [6] H. Rodríguez, *Recapitulando: As propriedades do hidrogénio*, 2023. [Online]. Available: https://www.nationalgeographic.pt/ciencia/propriedades-hidrogenio%7B%5C_%7D4407 (visited on 12/10/2023).
- [7] Q. Hassan, I. D. Azzawi, A. Z. Sameen, and H. M. Salman, “Hydrogen Fuel Cell Vehicles: Opportunities and Challenges,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 15, no. 15, 2023, ISSN: 20711050. DOI: [10.3390/su151511501](https://doi.org/10.3390/su151511501).
- [8] C. T. Bowman, “Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions: Technology driven by regulation,” *Symposium (International) on Combustion*, vol. 24, no. 1, pp. 859–878, 1992, ISSN: 00820784. DOI: [10.1016/S0082-0784\(06\)80104-9](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80104-9).
- [9] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. 2003, ISBN: 047084857X. DOI: [10.1002/9781118878330](https://doi.org/10.1002/9781118878330).

-
- [10] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, “A comparative overview of hydrogen production processes,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 597–611, 2017, ISSN: 18790690. DOI: [10.1016/j.rser.2016.09.044](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044). [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
- [11] S. Turns, “An introduction to combustion,”
- [12] A. Baptista, C. Pinho, G. Pinto, L. Ribeiro, J. Monteiro, and T. Santos, “Assessment of an innovative way to store hydrogen in vehicles,” *Energies*, vol. 12, no. 9, 2019, ISSN: 19961073. DOI: [10.3390/en12091762](https://doi.org/10.3390/en12091762).
- [13] M. G. Rasul, M. A. Hazrat, M. A. Sattar, M. I. Jahirul, and M. J. Shearer, “The future of hydrogen: Challenges on production, storage and applications,” *Energy Conversion and Management*, vol. 272, no. July, p. 116326, 2022, ISSN: 01968904. DOI: [10.1016/j.enconman.2022.116326](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116326). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116326>.
- [14] J. Manna, P. Jha, R. Sarkhel, C. Banerjee, A. K. Tripathi, and M. R. Nouni, “Opportunities for green hydrogen production in petroleum refining and ammonia synthesis industries in India,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 77, pp. 38212–38231, 2021, ISSN: 03603199. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2021.09.064](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.064). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.064>.
- [15] L. Ribeiro, “Noções sobre Células de Combustível,” vol. 2, no. 1996, pp. 1–29, 2008.
- [16] S. Mekhilef, R. Saidur, and A. Safari, *Comparative study of different fuel cell technologies*, 2012. DOI: [10.1016/j.rser.2011.09.020](https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.020).
- [17] L. Walter, “Hydrogen Use in Internal Combustion Engines,” *Hydrogen Fuel Cell Engines*, 3–1 to 3–23, 2001.
- [18] UNEP, *The Hydrogen Economy*, ISBN: 9280726579.
- [19] S. Hossenfelder, *Hydrogen Will Not Save Us. Here’s Why*. 2023. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=Zklo4Z1SqkE%7B%5C%7Dlist=LL%7B%5C%7Dindex=9%7B%5C%7Dab%7B%5C%7Dchannel=SabineHossenfelder>.
- [20] JAES Company, *How to produce hydrogen efficiently? (PART 1) Discovering the fuel of the future - steam reforming*, 2021. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=v8wEaV01bqU%7B%5C%7Dlist=LL%7B%5C%7Dindex=6%7B%5C%7Dab%7B%5C%7Dchannel=JAESCompany> (visited on 12/06/2023).

-
- [21] M. Martino, C. Ruocco, E. Meloni, P. Pullumbi, and V. Palma, “Main hydrogen production processes: An overview,” *Catalysts*, vol. 11, no. 5, 2021, ISSN: 20734344. DOI: [10.3390/catal11050547](https://doi.org/10.3390/catal11050547).
- [22] S. Srinivasan, R. Mosdale, P. Stevens, and C. Yang, “Fuel cells: Reaching the era of clean and efficient power generation in the twenty-first century,” *Annual Review of Energy and the Environment*, vol. 24, pp. 281–328, 1999, ISSN: 10563466. DOI: [10.1146/annurev.energy.24.1.281](https://doi.org/10.1146/annurev.energy.24.1.281).
- [23] M. A. GmbH, *Hydrogen generation by steam reforming (Mahler AGS GmbH)*, 2019. [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=xAjHJ49VOUM%7B%5C%7Dab%7B%5C_%7Dchannel=MahlerAGSGmbH.
- [24] G. J. Stiegel and M. Ramezan, “Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future,” *International Journal of Coal Geology*, vol. 65, no. 3, pp. 173–190, 2006, ISSN: 0166-5162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.05.002>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516205001217>.
- [25] P. F. Coal, “Facts 1.008 1,” pp. 1–2, 1800.
- [26] M. Di Domenico, “Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio,” 2013.
- [27] A. Demirbaş and G. Arin, “An overview of biomass pyrolysis,” *Energy Sources*, vol. 24, no. 5, pp. 471–482, 2002, ISSN: 00908312. DOI: [10.1080/00908310252889979](https://doi.org/10.1080/00908310252889979).
- [28] E. Zoulias, E. Varkaraki, N. Lymberopoulos, C. N. Christodoulou, and G. N. Karagiorgis, “A review on alkaline water electrolysis,” *Tcjst*, vol. 4, no. 2, pp. 41–71, 2004. [Online]. Available: <http://hydrogenoman.com/docs/click%20on%20the%20attached.pdf>.
- [29] OMV, *Electrolysis: Producing hydrogen from water*, 2016. [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=38ULHoKWZag%7B%5C%7Dab%7B%5C_%7Dchannel=OMV.
- [30] H. Souto and T. Nogueira, “ART6_DEE_NeutroATerra-28_2021,” pp. 47–53,
- [31] J. Incer-Valverde, A. Korayem, G. Tsatsaronis, and T. Morosuk, ““Colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity,” *Energy Conversion and Management*, vol. 291, no. May, p. 117294, 2023, ISSN: 01968904. DOI: [10.1016/j.enconman.2023.117294](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117294). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117294>.
- [32] L. Veiga, “Hidrogênio Verde e sua Implementação no Sistema Elétrico Nacional,” pp. 18–20, 2022. [Online]. Available: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/144576/2/587806.pdf>.

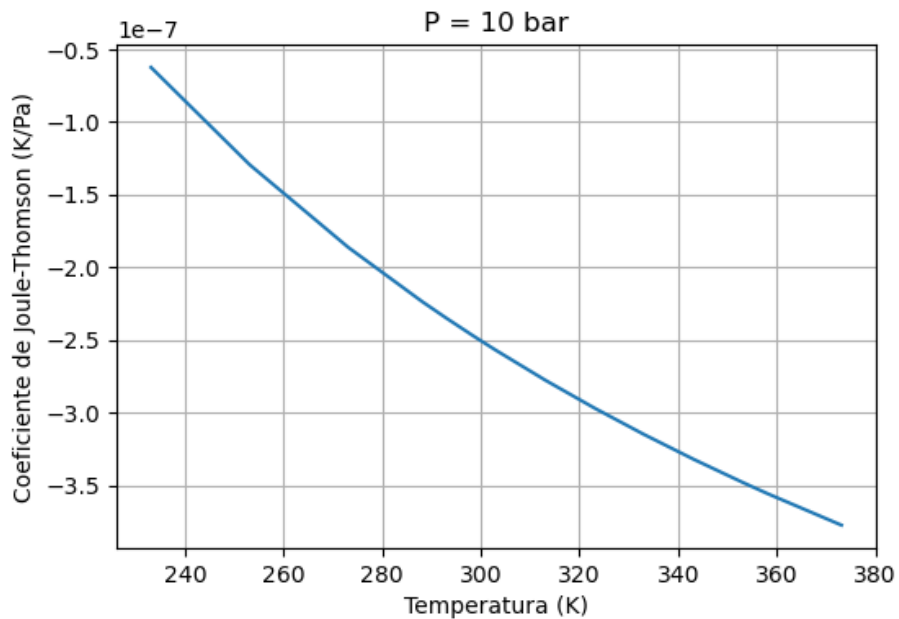
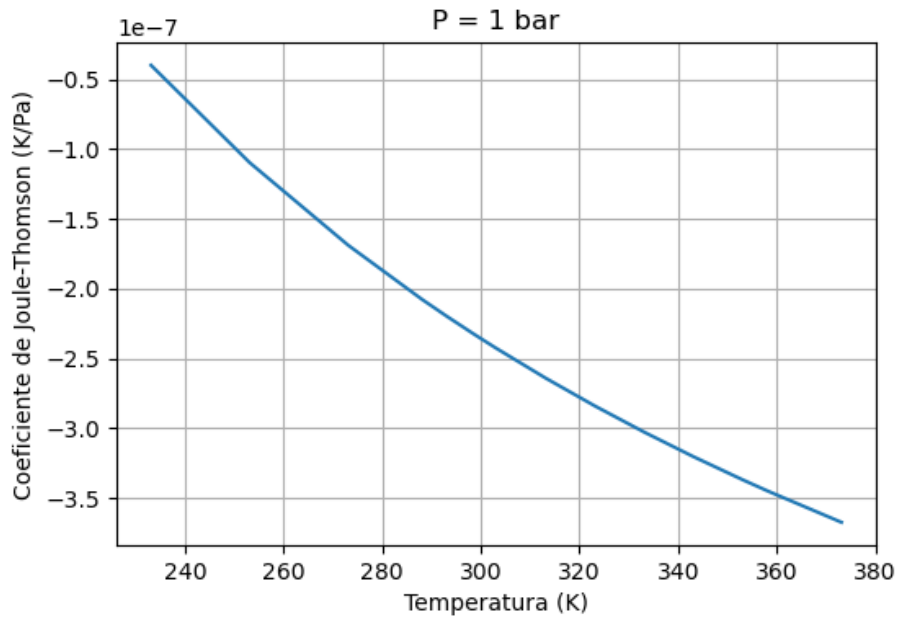
-
- [33] M. Noussan, P. P. Raimondi, R. Scita, and M. Hafner, “The role of green and blue hydrogen in the energy transition—a technological and geopolitical perspective,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 13, no. 1, pp. 1–26, 2021, ISSN: 20711050. DOI: [10.3390/su13010298](https://doi.org/10.3390/su13010298).
- [34] C. Rosa Adriano, “Estudo do Balanço Energético e do Passivo Ambiental Resultante da Fabricação do Módulo Fotovoltaico,” p. 248, 2008.
- [35] G. L. S. R. de Jesus and R. B. Rodrigues, “Estudo De Emissão De Gases Poluentes Na Atmosfera Devido a Fabricação De Células Fotovoltaicas Na Produção De Placas Solares,” *Innovate: Engenharia de computação 2*, pp. 24–29, 2023. DOI: [10.22533/at.ed.0852316102](https://doi.org/10.22533/at.ed.0852316102).
- [36] J. Wang, Y. Feng, and Y. He, “The research progress on recycling and resource utilization of waste crystalline silicon photovoltaic modules,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 270, no. 1, p. 112804, 2024, ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2024.112804](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112804). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112804>.
- [37] L. Ge, B. Zhang, W. Huang, *et al.*, “A review of hydrogen generation, storage, and applications in power system,” *Journal of Energy Storage*, vol. 75, no. July 2023, p. 109307, 2024, ISSN: 2352152X. DOI: [10.1016/j.est.2023.109307](https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109307). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109307>.
- [38] G. AlZohbi, A. Almoaikel, and L. AlShuhail, “An overview on the technologies used to store hydrogen,” *Energy Reports*, vol. 9, no. S11, pp. 28–34, 2023, ISSN: 23524847. DOI: [10.1016/j.egy.2023.08.072](https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.08.072). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.08.072>.
- [39] D. Zivar, S. Kumar, and J. Foroozesh, “Underground hydrogen storage: A comprehensive review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 45, pp. 23436–23462, 2021, ISSN: 03603199. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2020.08.138](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.138). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.138>.
- [40] R. Tarkowski, “Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 105, no. January, pp. 86–94, 2019, ISSN: 18790690. DOI: [10.1016/j.rser.2019.01.051](https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051).
- [41] M. Aziz, “Liquid Hydrogen: A Review on Liquefaction, Storage, Transportation, and Safety,” 2021.
- [42] F. E. B. da Silva, *Armazenamento de hidrogénio no estado líquido*, 2022.

-
- [43] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, and N. M. Rodriguez, “Hydrogen storage in platelet graphite nanofibers,” *Separation and Purification Technology*, vol. 58, no. 1, pp. 219–223, 2007, ISSN: 13835866. DOI: [10.1016/j.seppur.2007.07.032](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.032).
- [44] N. A. Rusman and M. Dahari, “A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 28, pp. 12 108–12 126, 2016, ISSN: 03603199. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2016.05.244](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.244). [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.244>.
- [45] N. Klopčič, I. Grimmer, F. Winkler, M. Sartory, and A. Trattner, “A review on metal hydride materials for hydrogen storage,” *Journal of Energy Storage*, vol. 72, no. May, 2023, ISSN: 2352152X. DOI: [10.1016/j.est.2023.108456](https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108456).
- [46] C. Drawer, J. Lange, and M. Kaltschmitt, “Metal hydrides for hydrogen storage – Identification and evaluation of stationary and transportation applications,” *Journal of Energy Storage*, vol. 77, no. November 2023, p. 109 988, 2024, ISSN: 2352152X. DOI: [10.1016/j.est.2023.109988](https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109988). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109988>.
- [47] J. Zheng, X. Liu, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, and J. Yang, “Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 1048–1057, 2012, ISSN: 03603199. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2011.02.125](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.125). [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.125>.
- [48] ISO, *Gaseous hydrogen and hydrogen blends — Land vehicle fuel tanks*, 2009.
- [49] N. Swiss, “Hydrogen Compressors,”
- [50] Mehrer, *Mehrer Diaphragm Compressors*, 2017. [Online]. Available: <https://www.hofer-hochdrucktechnik.de/en/products/diaphragm-compressors>.
- [51] SERA, *Hydrogen Compressors*.
- [52] Howden, *Pure hydrogen delivered at 1000Bar*.
- [53] W. C. Reynolds and H. Perkins, “Engineering Thermodynamics,”
- [54] Y. A. Çengel, M. A. Boles, and M. Kanoğlu, *Thermodynamics An Engineering Approach*. 2023, pp. 372–386, ISBN: 3683683.
- [55] L. Yang, W. Jing, and G. Zeng-Yuan, “Re-recognition of the ideal gas and real gas,” *arXiv preprint arXiv:2303.01305*, 2023.

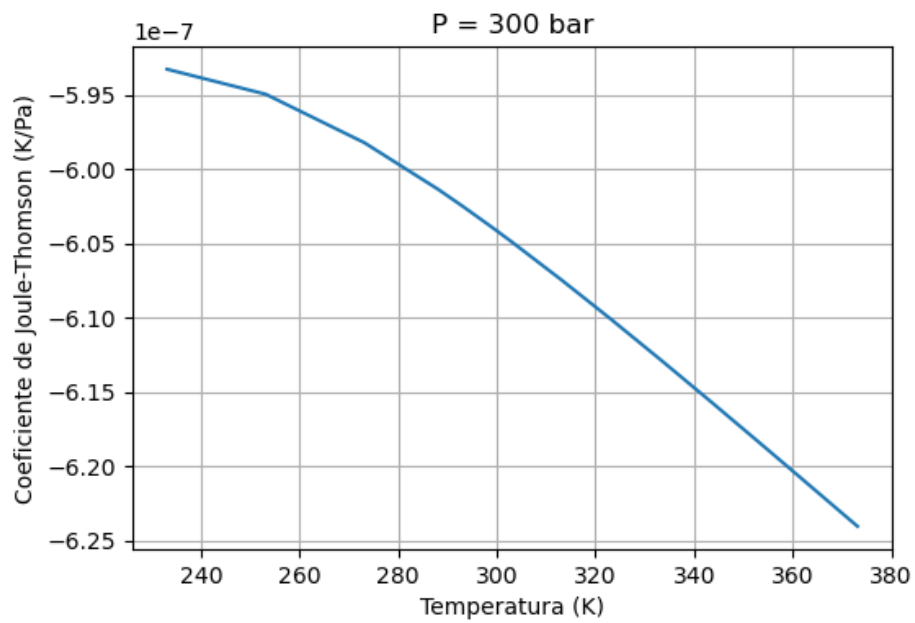
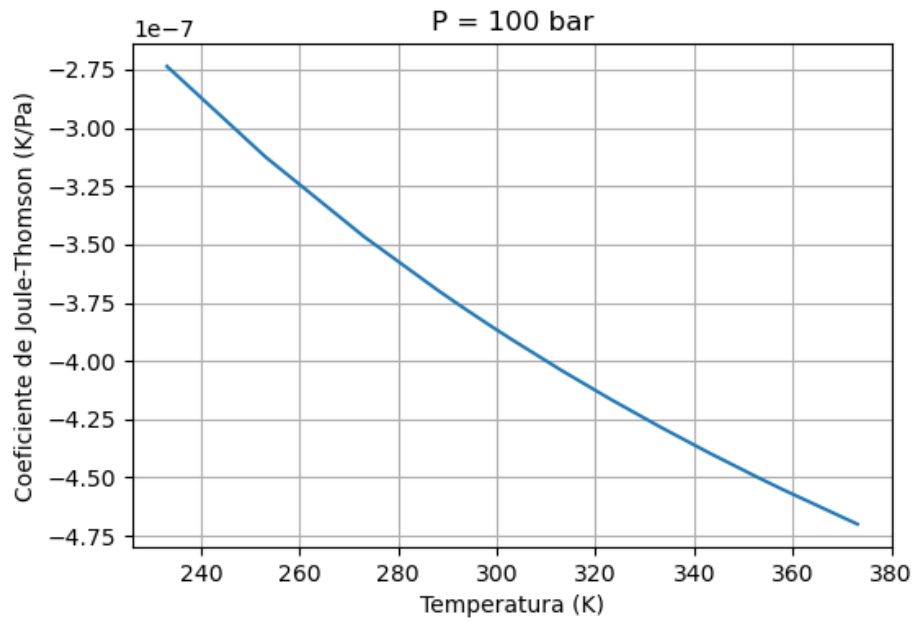
-
- [56] C. Yu Yan, "Introduction to engineering thermodynamics," in 2007, p. 617, ISBN: 9780471737599.
- [57] A. Alanazi, S. Bawazeer, M. Ali, A. Keshavarz, and H. Hoteit, "Thermodynamic modeling of hydrogen–water systems with gas impurity at various conditions using cubic and PC-SAFT equations of state," *Energy Conversion and Management: X*, vol. 15, no. June, p. 100257, 2022, ISSN: 25901745. DOI: [10.1016/j.ecmx.2022.100257](https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100257). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100257>.
- [58] L. Bai, Y. Wang, M. He, Y. Zhang, and X. Liu, "A Cubic Equation of State with a Repulsion Term," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 578, no. October 2023, p. 114014, 2024, ISSN: 03783812. DOI: [10.1016/j.fluid.2023.114014](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.114014). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.114014>.
- [59] A. Alanazi, M. Ali, S. Bawazeer, N. Yekeen, and H. Hoteit, "Evaluation of cubic, PC-SAFT, and GERG2008 equations of state for accurate calculations of thermophysical properties of hydrogen-blend mixtures," *Energy Reports*, vol. 8, pp. 13876–13899, 2022, ISSN: 23524847. DOI: [10.1016/j.egyr.2022.10.257](https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.10.257). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.10.257>.
- [60] T. Trummler, M. Glatzle, A. Doehring, N. Urban, and M. Klein, "Thermodynamic modeling for numerical simulations based on the generalized cubic equation of state," *Physics of Fluids*, vol. 34, no. 11, 2022, ISSN: 10897666. DOI: [10.1063/5.0122277](https://doi.org/10.1063/5.0122277).
- [61] D. Larsen, "Physical chemistry," *Encyclopedia of Earth Sciences Series*, p. 555, 2008, ISSN: 1871756X. DOI: [10.5005/jp/books/10642_2](https://doi.org/10.5005/jp/books/10642_2).
- [62] J. L. Daridon, H. Saint-Guirons, B. LaGourette, P. Xans, and C. Leibovici, "A generalized process for phase equilibrium calculation with cubic equations of state," *International Journal of Thermophysics*, vol. 14, no. 5, pp. 1101–1108, 1993, ISSN: 0195928X. DOI: [10.1007/BF00505678](https://doi.org/10.1007/BF00505678).
- [63] E. Markočič and Ž. Knez, "Redlich-Kwong equation of state for modelling the solubility of methane in water over a wide range of pressures and temperatures," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 408, pp. 108–114, 2016, ISSN: 03783812. DOI: [10.1016/j.fluid.2015.08.021](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.08.021).
- [64] A. Sánchez and S. Villalobos, "Geometric model of real gases described by the Redlich-Kwong-Soave equation of state," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 372, 2023, ISSN: 01677322. DOI: [10.1016/j.molliq.2022.121167](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121167).

-
- [65] S. Tahami, H. Ghasemitabar, and K. Movagharnejad, "Estimation of the acentric factor of organic compounds via a new group contribution method," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 499, p. 112 246, 2019, ISSN: 03783812. DOI: [10.1016/j.fluid.2019.112246](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112246). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112246>.
- [66] J. Li, X. Fan, Y. Wang, B. Yu, S. Sun, and D. Sun, "A POD-DEIM reduced model for compressible gas reservoir flow based on the Peng-Robinson equation of state," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 79, no. February, 2020, ISSN: 18755100. DOI: [10.1016/j.jngse.2020.103367](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103367).
- [67] B. Zohuri, *Properties of Pure Substances*. 2018, pp. 53–79, ISBN: 9780128145197. DOI: [10.1016/b978-0-12-814519-7.00002-1](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814519-7.00002-1).
- [68] J. R. Elliot and C. T. Lira, *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. Prentice Hall, 2012, vol. 1, pp. 1–8, ISBN: 9780136068549. arXiv: [arXiv:1011.1669v3](https://arxiv.org/abs/1011.1669v3).
- [69] T. Wlodek, M. Laciak, K. Kurowska, and L. Wegrzyn, "Thermodynamic Analysis Of Hydrogen Pipeline Transportation – Selected Aspects," vol. 33, no. May, pp. 379–396, 2016.
- [70] S. Stuart, *Joule-Thomson effect*, 2020. [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=b9sxqoifksQ&list=LL%7B%5C%7Dindex=2%7B%5C%7Dt=45s%7B%5C%7Dab%7B%5C_%7Dchannel=PhysicalChemistry.
- [71] R. C. Hendricks, I. Peller, and A. K. Baron, "Joule Thomson Inversion Curves and Related Coefficients," *NASA Technical Note*, no. July, pp. 1–32, 1972.
- [72] L. Kelvin, T. Um, and P. Prin, "Gazeta de física," vol. 14, pp. 121–127, 1991.
- [73] R. Perry H., *Perry's Chemical Engineers Handbook*. 1957, vol. 54, pp. 785–786, ISBN: 0070498415. DOI: [10.14219/jada.archive.1957.0109](https://doi.org/10.14219/jada.archive.1957.0109).

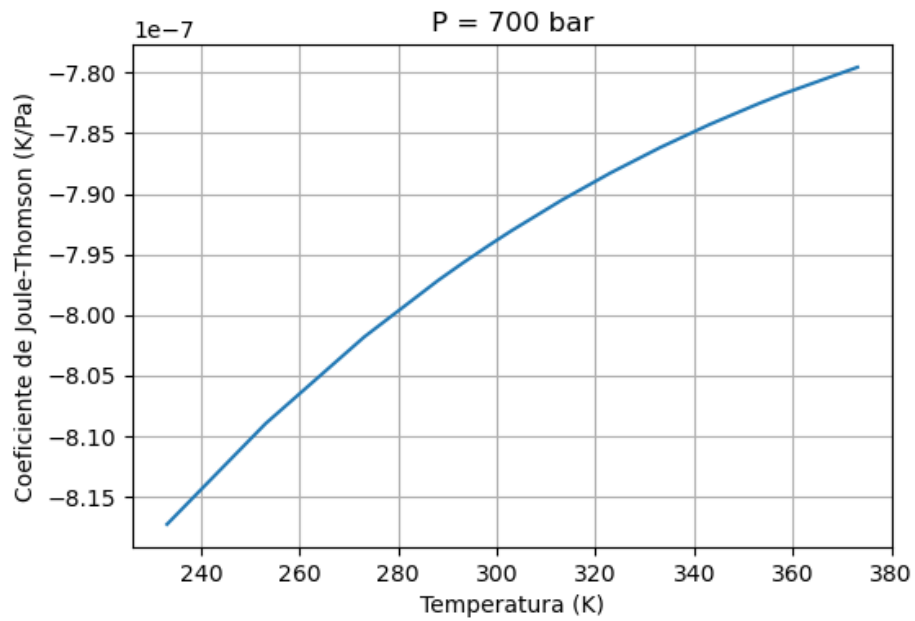
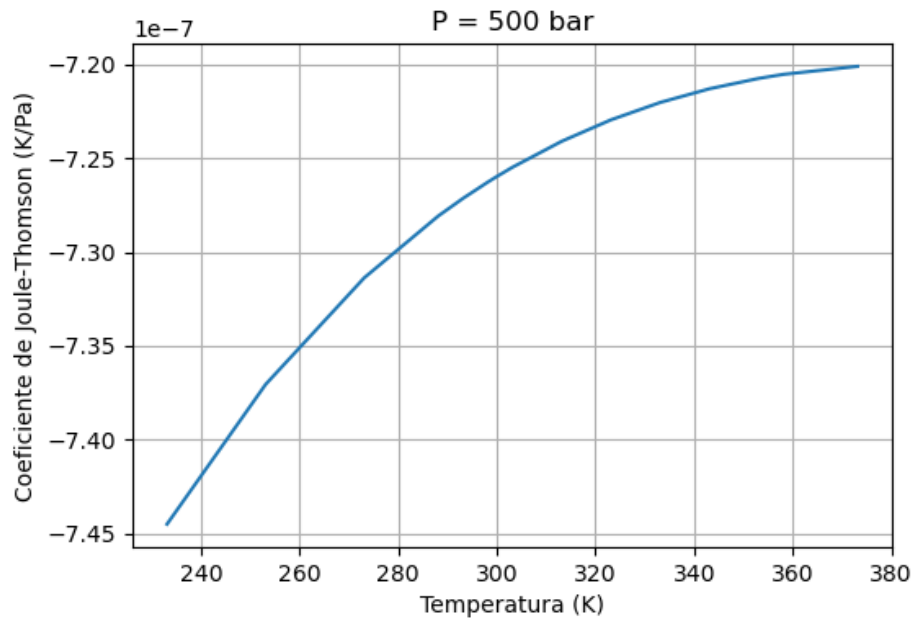
B Gráficos de VDW do coef. JT para várias pressões



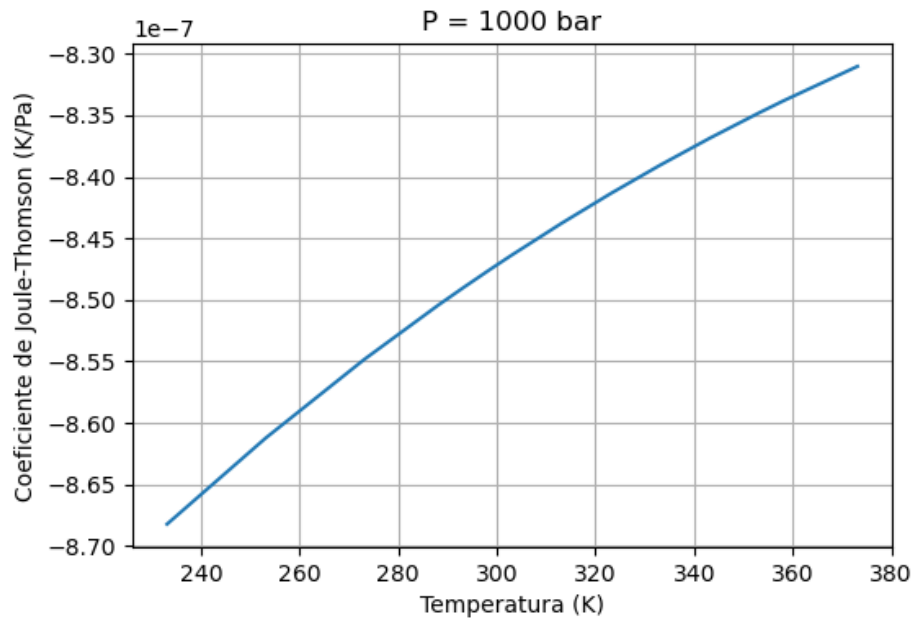
B GRÁFICOS DE VDW DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES



B GRÁFICOS DE VDW DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES

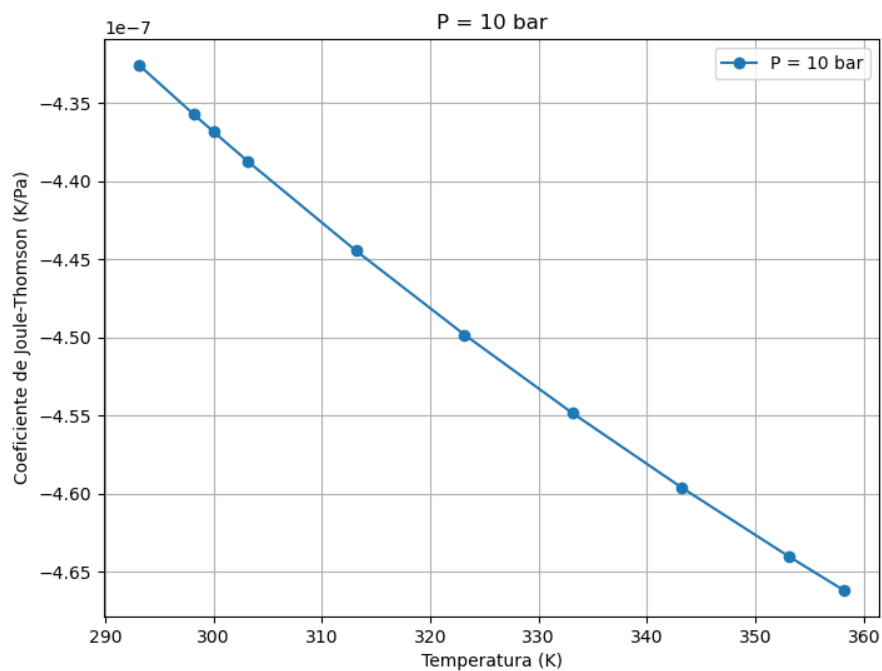
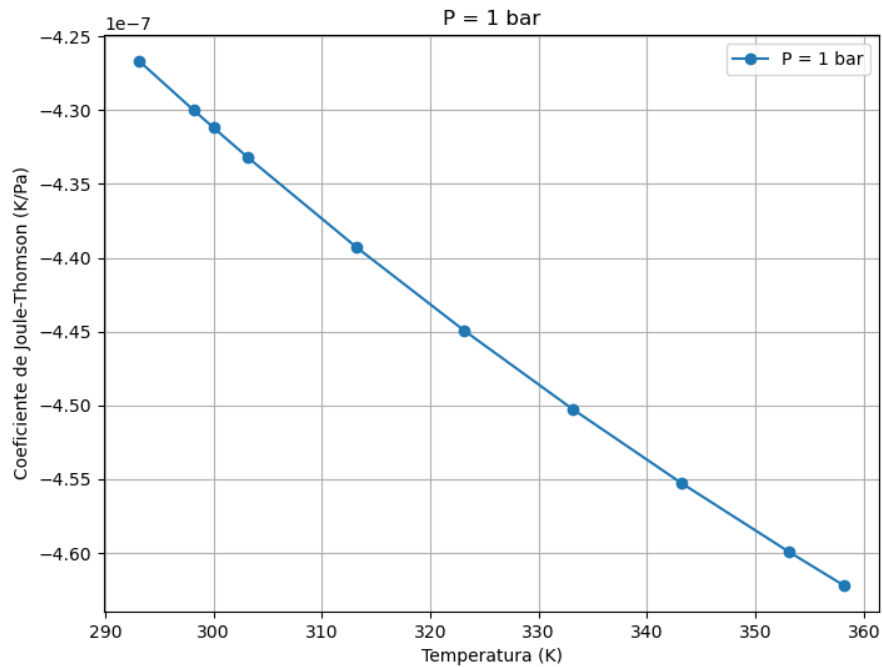


B GRÁFICOS DE VDW DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES

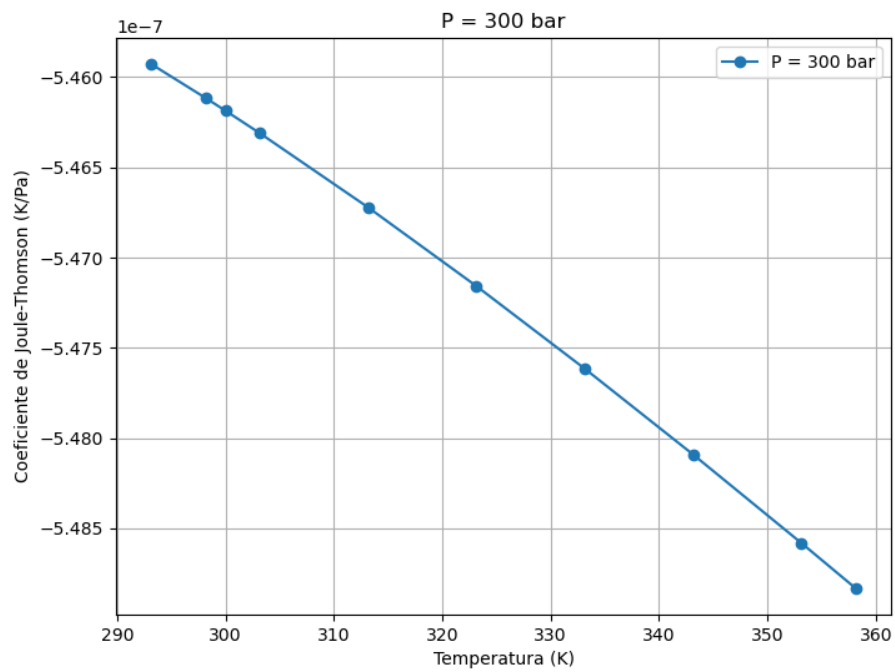
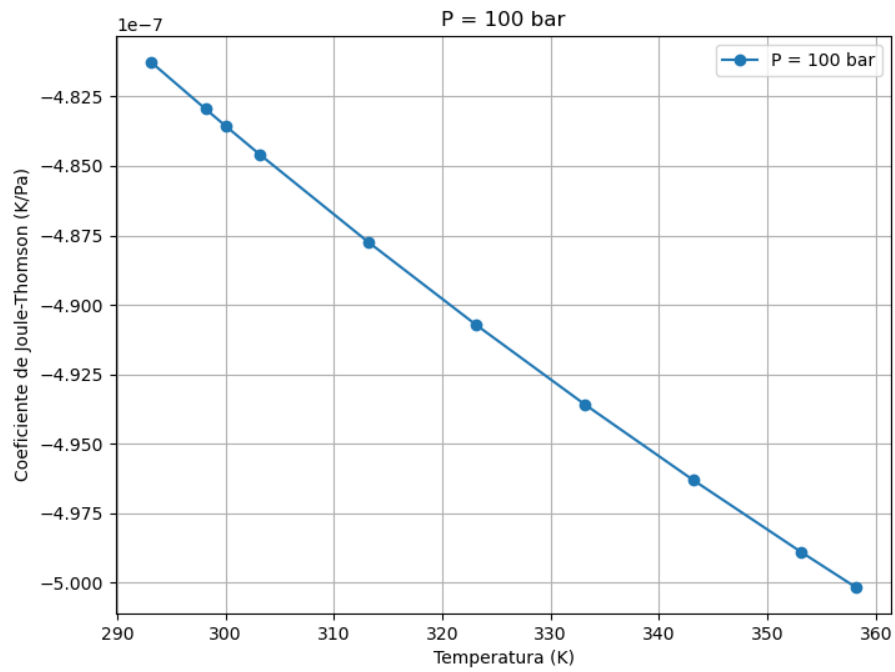


B GRÁFICOS DE VDW DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES

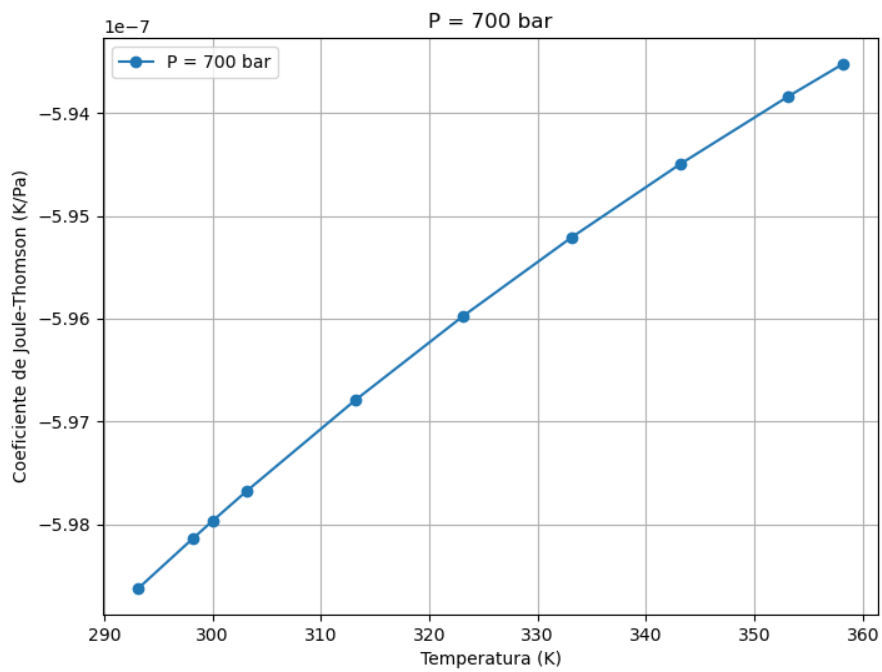
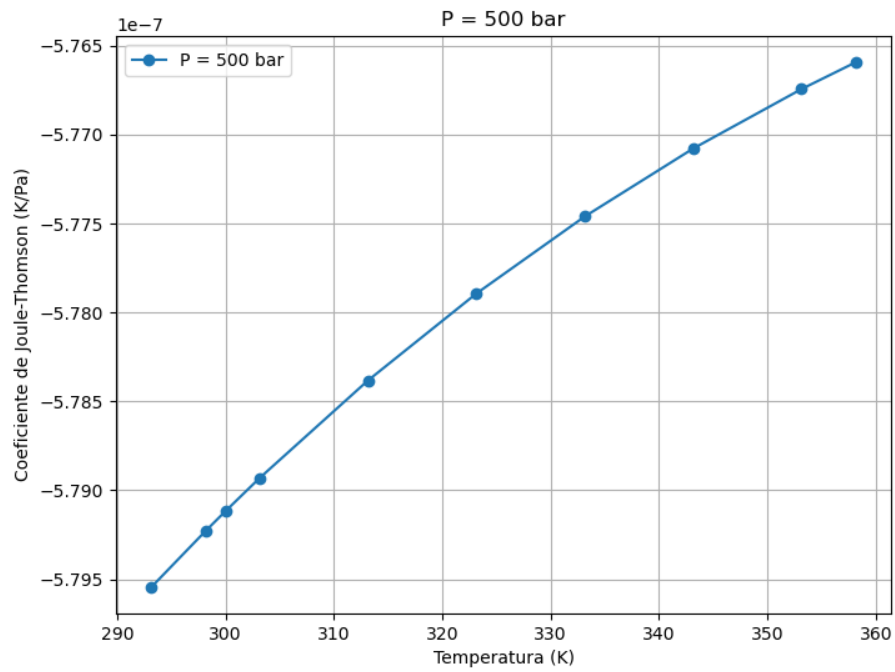
C Gráficos de RK do coef. JT para várias pressões



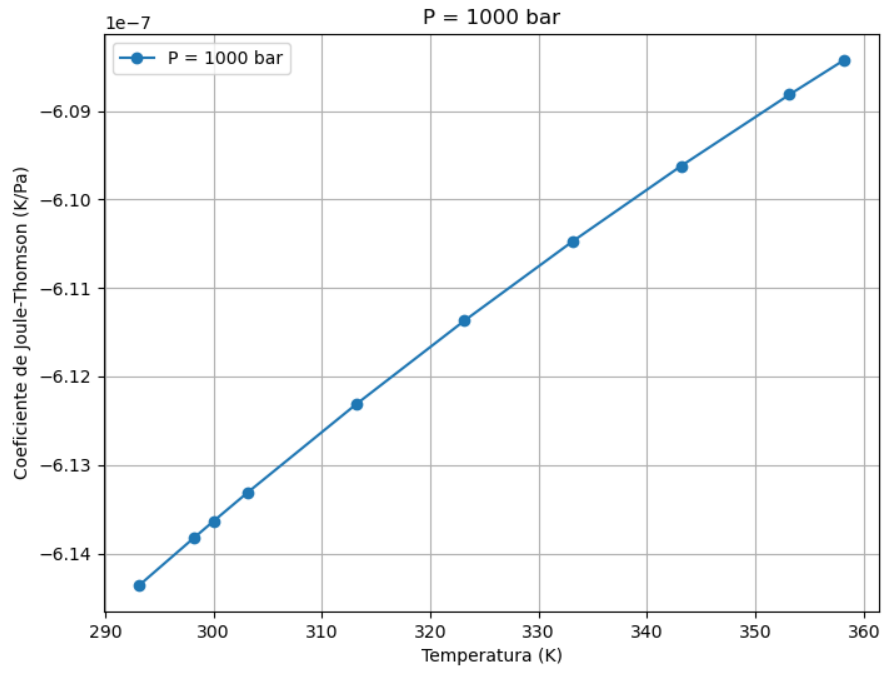
C GRÁFICOS DE RK DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES



C GRÁFICOS DE RK DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES

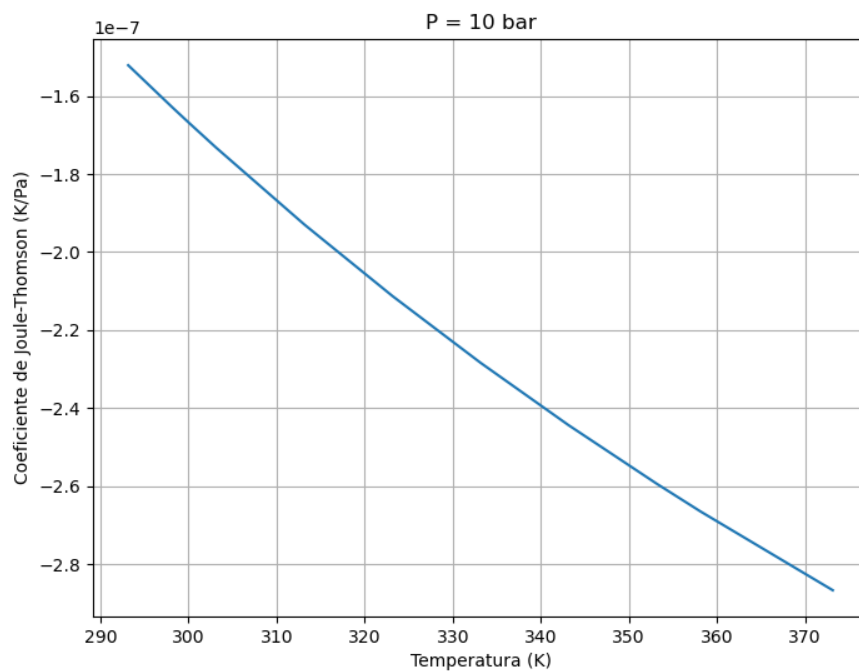
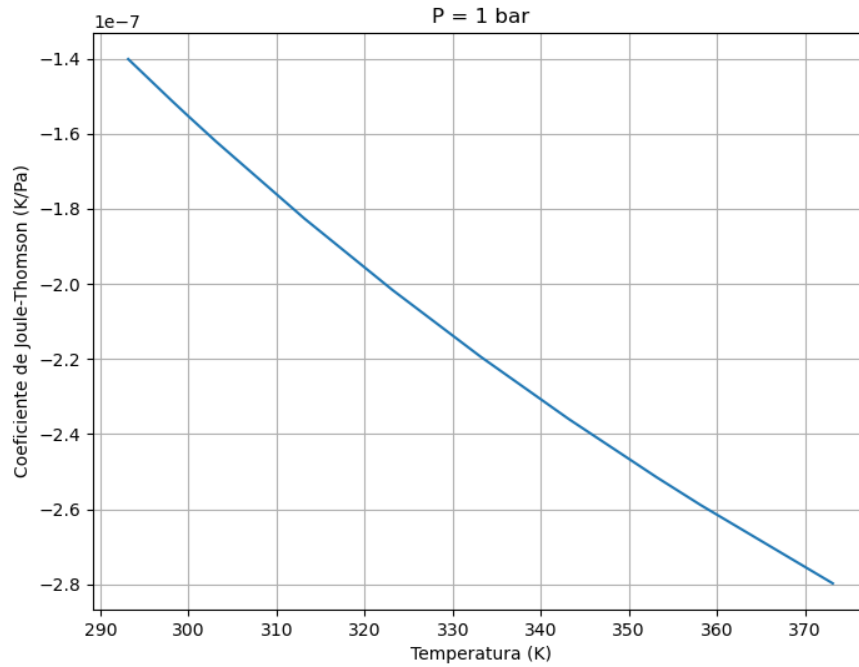


C GRÁFICOS DE RK DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES

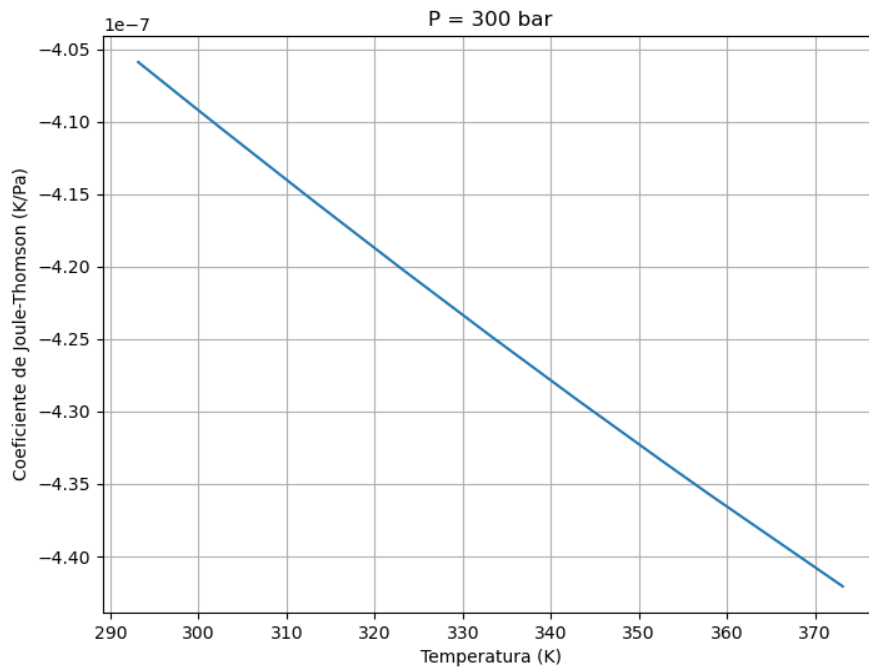
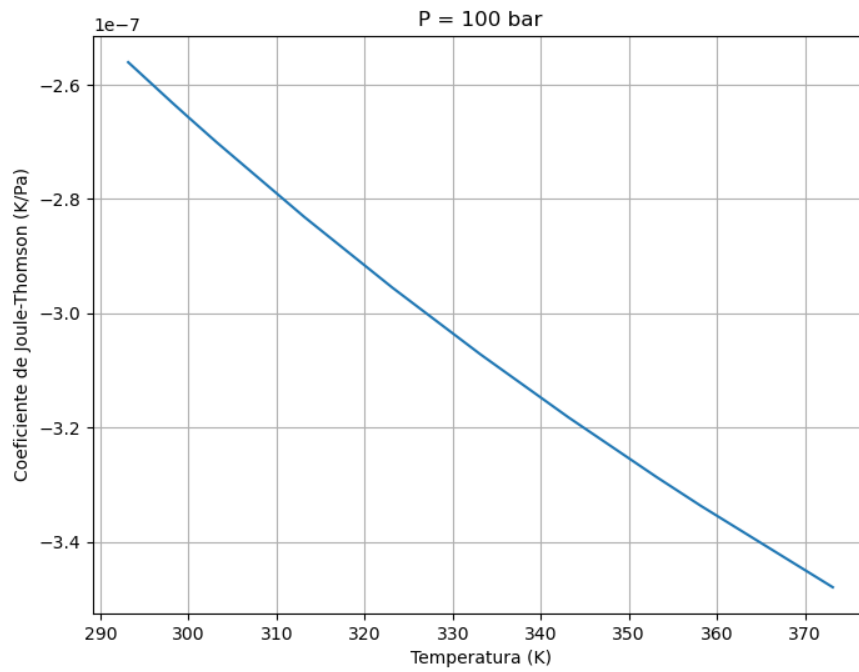


C GRÁFICOS DE RK DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES

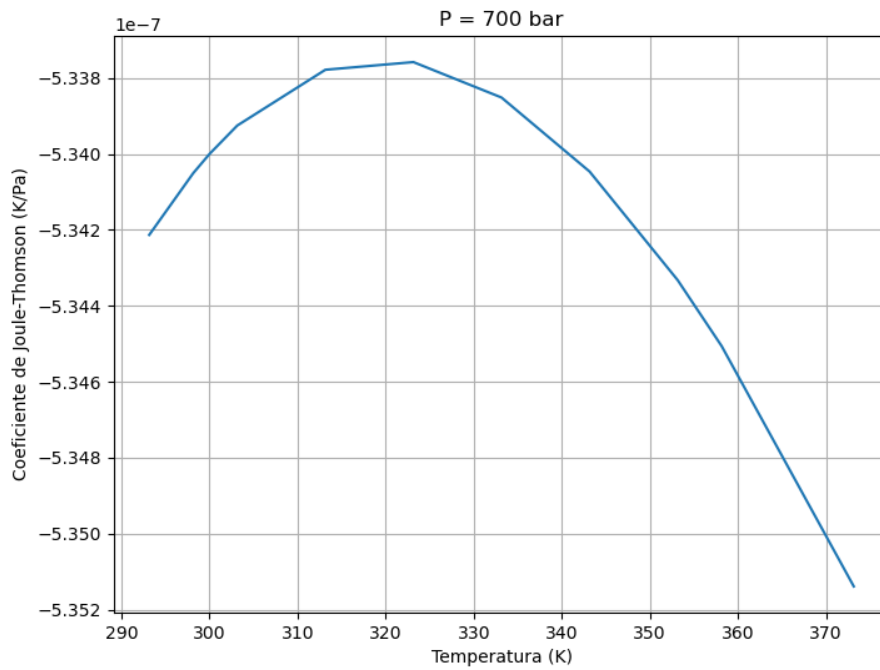
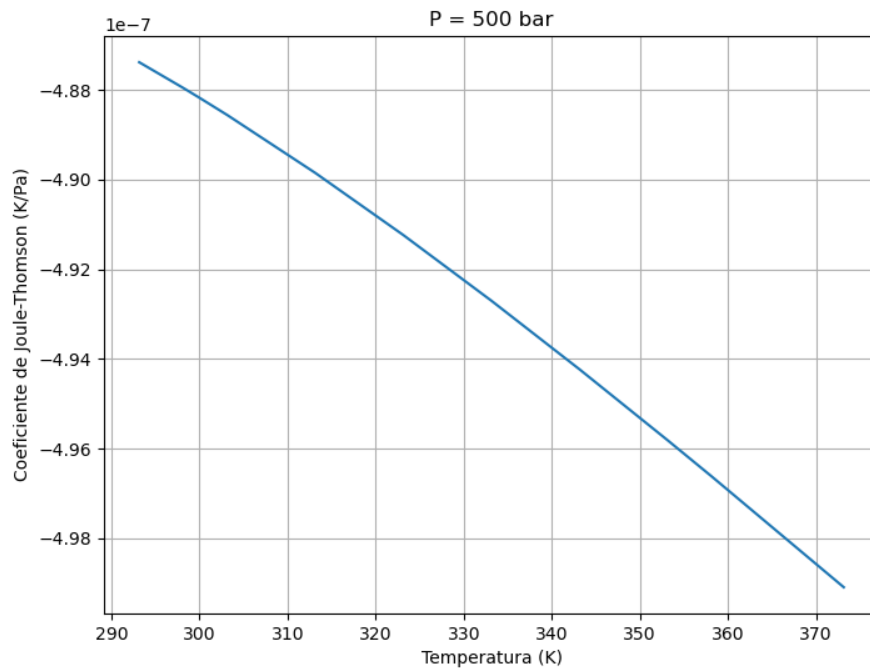
D Gráficos de SRK do coef. JT para várias pressões



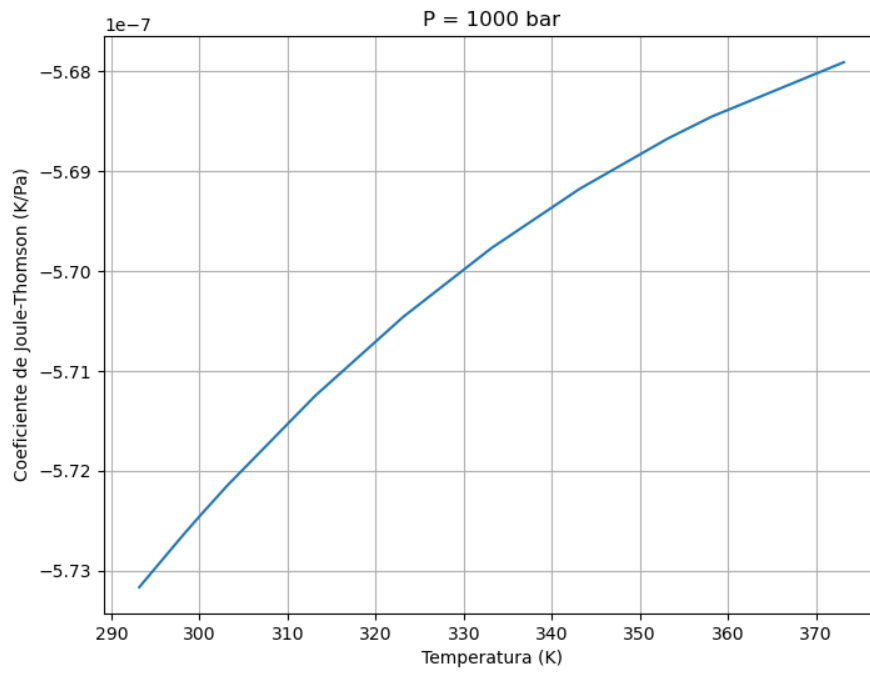
D GRÁFICOS DE SRK DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES



D GRÁFICOS DE SRK DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES

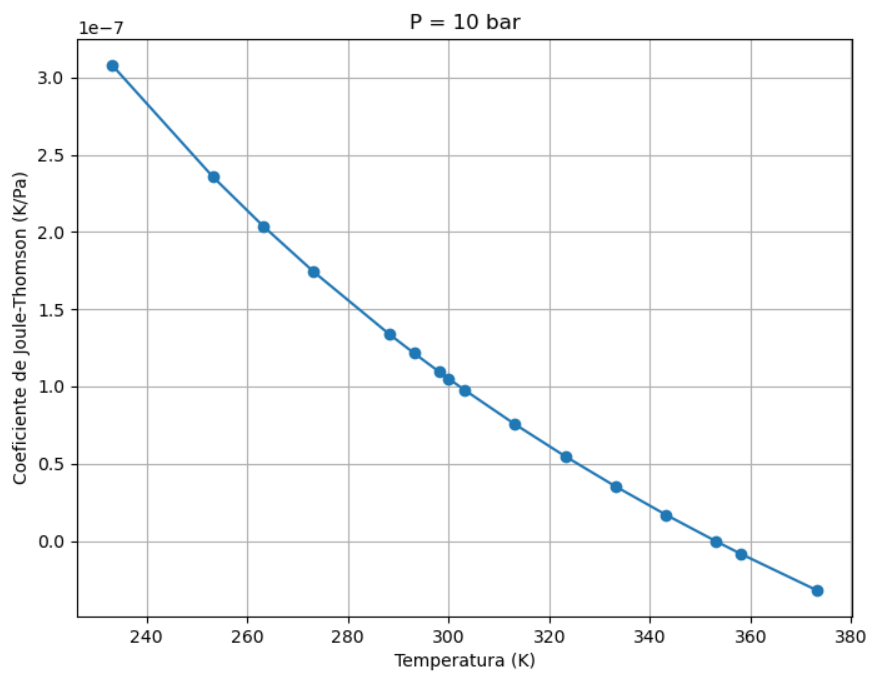
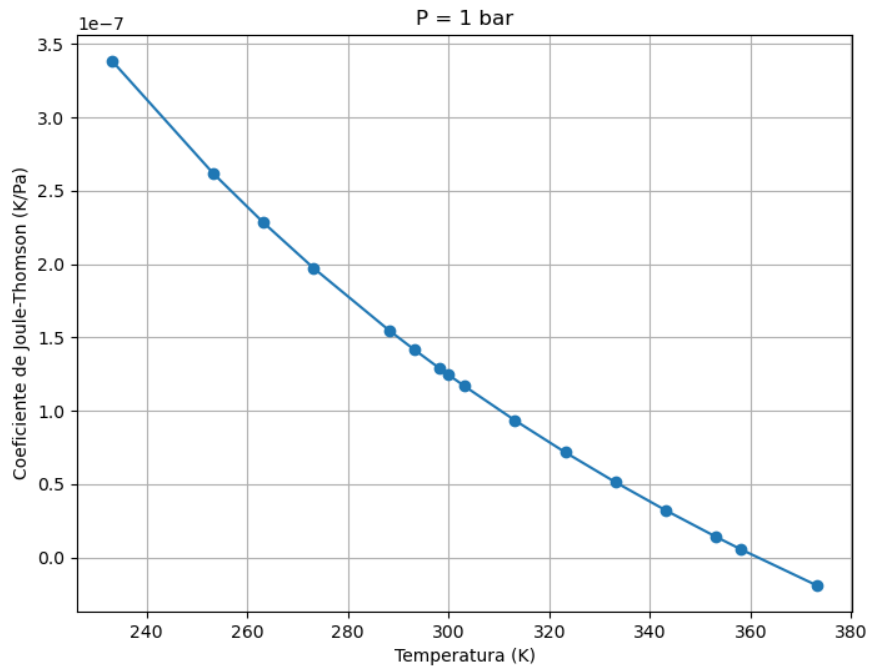


D GRÁFICOS DE SRK DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES

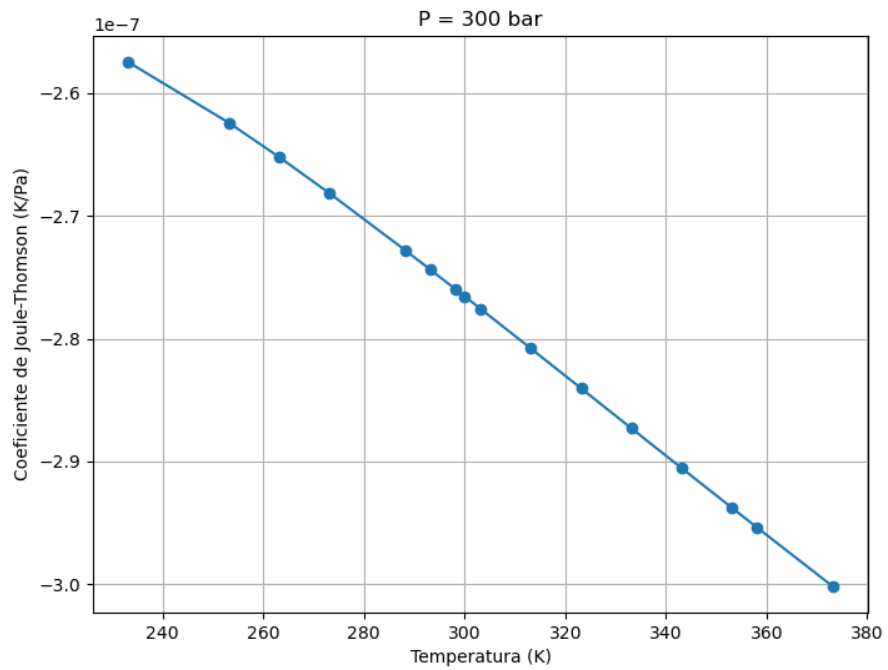
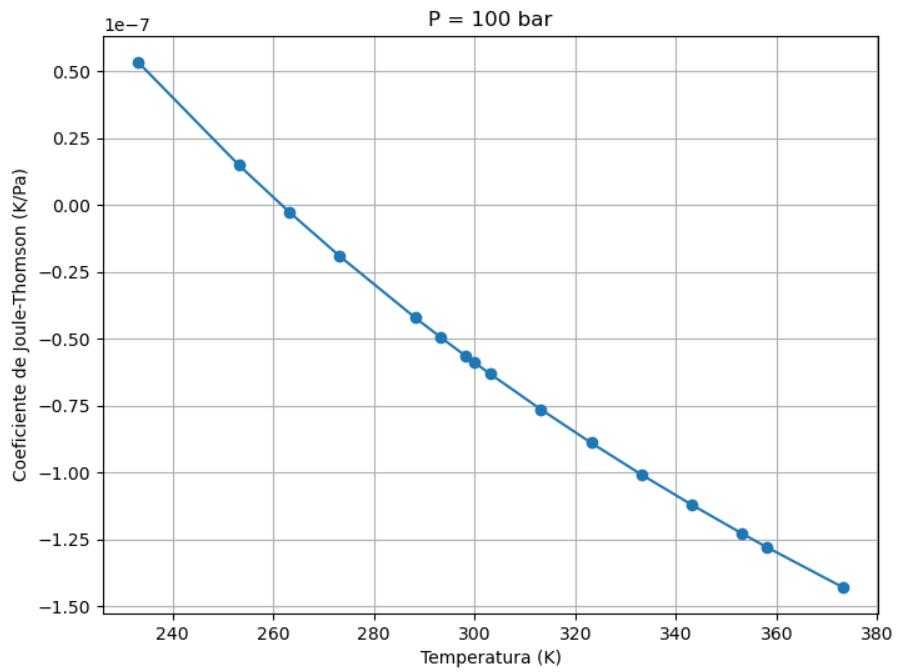


D GRÁFICOS DE SRK DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES

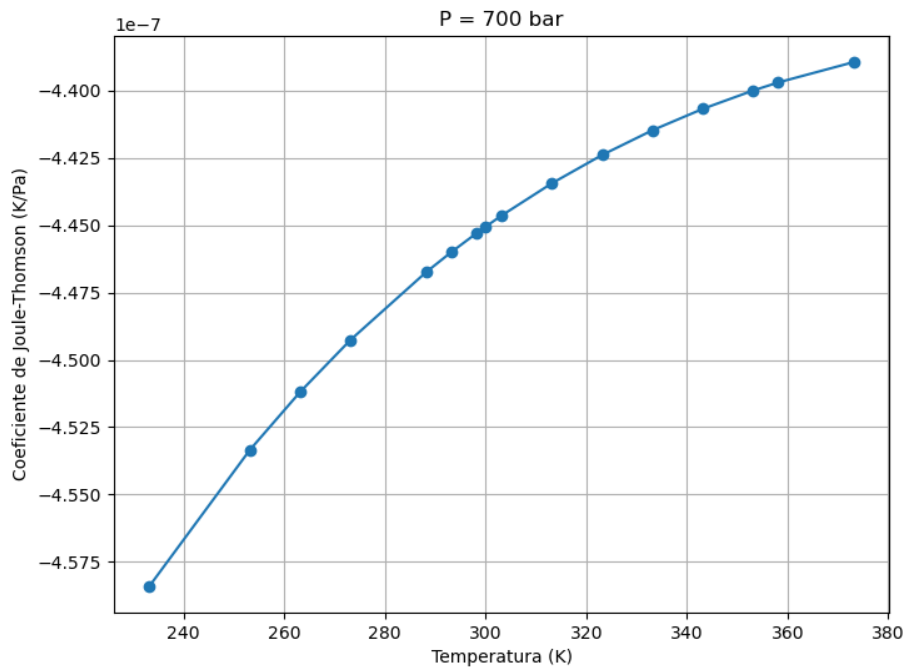
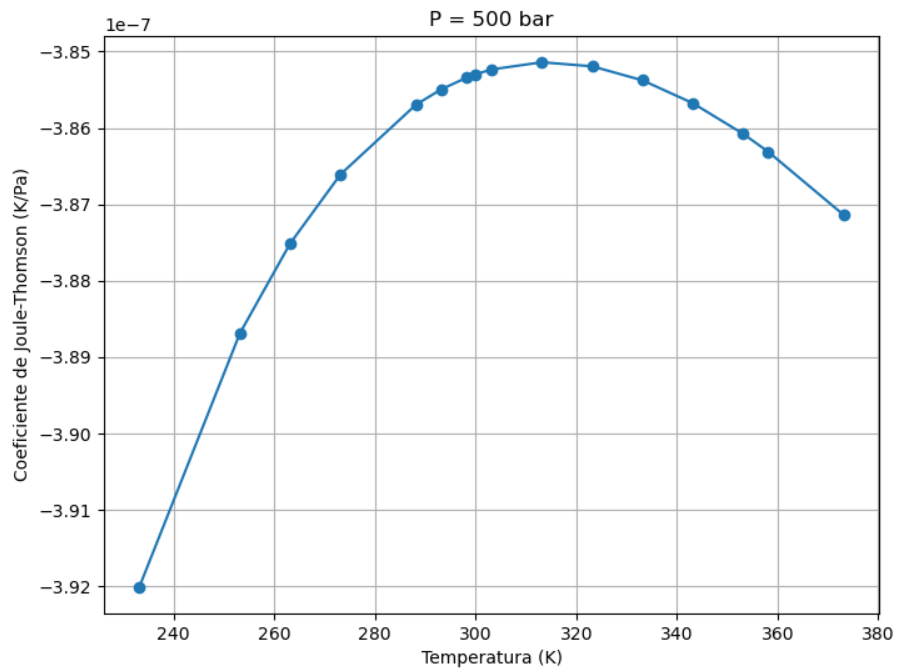
E Gráficos de PR do coef. JT para várias pressões



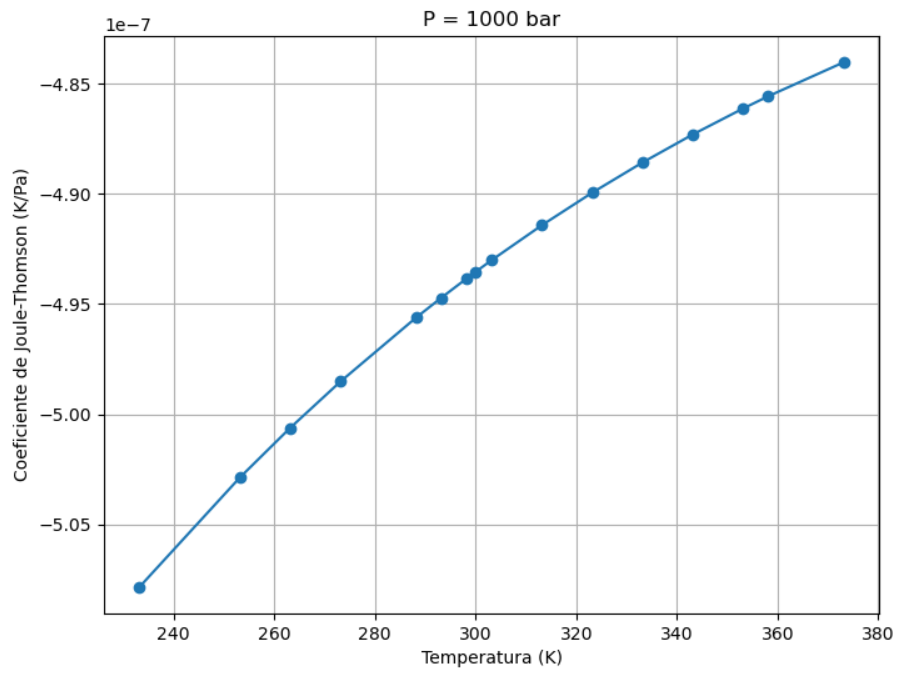
E GRÁFICOS DE PR DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES



E GRÁFICOS DE PR DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES



E GRÁFICOS DE PR DO COEF. JT PARA VÁRIAS PRESSÕES



F Dados NIST para o fator Z

TABLE 2-171 Compressibility Factors for Normal Hydrogen*

Temp., K	Pressure, bar											
	1	10	20	40	60	80	100	200	400	600	800	1000
20	0.0169	0.1680	0.3302	0.6430	0.9434	1.2346	1.5166	2.844	2.878	3.993	5.034	6.019
40	0.9848	0.8340	0.6311	0.5240	0.6627	0.8118	0.9590	1.650	2.158	2.902	3.598	4.263
60	0.9955	0.9562	0.9169	0.8608	0.8498	0.8832	0.9432	1.347	1.834	2.389	2.907	3.404
80	0.9986	0.9776	0.9763	0.9655	0.9676	0.9842	1.0138	1.257	1.659	2.095	2.512	2.902
100	0.9998	0.9979	0.9976	1.0022	1.0133	1.0280	1.0528	1.225	1.355	1.555	1.753	1.936
200	1.0007	1.0066	1.0134	1.0275	1.0422	1.0575	1.0734	1.163	1.253	1.383	1.510	1.636
300	1.0005	1.0059	1.0117	1.0236	1.0357	1.0479	1.0603	1.124	1.196	1.293	1.388	1.481
400	1.0004	1.0048	1.0096	1.0192	1.0289	1.0386	1.0484	1.098	1.159	1.236	1.311	1.385
500	1.0004	1.0040	1.0080	1.0160	1.0240	1.0320	1.0400	1.080	1.133	1.197	1.259	1.320
600	1.0003	1.0034	1.0068	1.0136	1.0204	1.0272	1.0340	1.068	1.100	1.147	1.193	1.237
800	1.0002	1.0026	1.0052	1.0104	1.0156	1.0208	1.0259	1.051	1.080	1.117	1.153	1.187
1000	1.0002	1.0021	1.0042	1.0084	1.0126	1.0168	1.0209	1.041	1.040	1.057	1.073	1.088
2000	1.0009	1.0013	1.0023	1.0044	1.0065	1.0086	1.0107	1.021				

*Calculated from PVT tables of McCarty, Hord, and Roder, NBS Monogr. 168, 1981.