



# Armazenamento de hidrogénio no estado líquido

FILIPE EMANUEL BRITO DA SILVA

julho de 2022

# ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO NO ESTADO LÍQUIDO

Filipe Emanuel Brito da Silva

1150596

**2022**

Instituto Superior de Engenharia do Porto

MEM





# ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO NO ESTADO LÍQUIDO

Filipe Emanuel Brito da Silva

1150596

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação do Professor Doutor Leonardo Ribeiro e sob coorientação do Engenheiro Joaquim Monteiro.

**2022**

Instituto Superior de Engenharia do Porto

MEM





# JÚRI

## **Presidente**

Doutoramento, Maria João Viamonte

## **Orientador**

Doutoramento, Leonardo Ribeiro

Professor Adjunto, ISEP

## **Coorientador**

Mestrado, Joaquim Monteiro

Técnico Superior, ISEP

## **Arguente**

Doutoramento, Adélio Cavadas

Professor Adjunto, IPVC



## AGRADECIMENTOS

Aos orientadores, Eng.º Leonardo Ribeiro e Joaquim Monteiro, pela disponibilidade e apoio durante a realização do presente trabalho.



## PALAVRAS-CHAVE

Armazenamento de hidrogénio, estado líquido, ganho térmico, sistema de refrigeração integrado.

## RESUMO

O presente trabalho aborda o estudo de um sistema de armazenamento de hidrogénio no estado líquido com sistema de refrigeração integrado. O principal objetivo será estudar a viabilidade da utilização do hidrogénio líquido, recorrendo a um modelo matemático para cálculo dos ganhos térmicos do tanque contemplando diferentes geometrias, dimensões e materiais construtivos. Para isso será então dimensionado um sistema de refrigeração.

A revisão bibliográfica apresenta as propriedades e características de maior relevância do hidrogénio, algumas questões de segurança no que toca à utilização de hidrogénio como combustível, métodos de armazenamento, método de cálculo para definir o ganho térmico do tanque, materiais ideais para a construção do tanque, fluidos frigorigéneos adequados para uso criogénico e método de cálculo para dimensionamento do sistema de refrigeração.

Após a obtenção dos resultados foi possível concluir que o tanque cilíndrico disposto na horizontal apresenta o valor de ganho térmico mais reduzido, 3,32 W, 1 a 400% inferior quando comparado com o tanque cilíndrico disposto na vertical e esférico, nomeadamente. O material de isolamento com melhor comportamento são as microesferas apresentando valores de ganho térmico 17 a 32 vezes inferiores aos valores da poliimida no caso do tanque cilíndrico e esférico, nomeadamente. O aumento da espessura em 500% é traduzido na redução do ganho térmico entre 400 a 450%. A amplitude térmica diária poderá implicar uma variação do ganho térmico de 3,5 a 7% entre as temperaturas mínima e máxima. O sistema de refrigeração apresenta um COP de 7,04 e o termo  $W_{comp}/Q_{evap}$  apresenta um valor de 0,14. Por forma a obter a melhor eficiência de compressão deverá ser considerado o sobreaquecimento ou sobreaquecimento e subarrefecimento do R-702p. O aumento da temperatura de condensação em 35°C é traduzido na diminuição do COP em 19% e o aumento do fluxo mássico em 8%. Quando utilizado o R-134a no último subciclo são obtidos COP até 11% superiores, razões de compressão 7% inferiores e temperaturas de sobreaquecimento 22% inferiores. Quanto ao consumo energético mensal por unidade de massa de hidrogénio, o tanque cilíndrico apresenta o seguinte valor 2984,3 kJ/kg<sub>LH2</sub> e o tanque esférico 11114,3 kJ/kg<sub>LH2</sub>. Estes valores representam 2,51 e 9,36% da energia armazenada no tanque cilíndrico e esférico, nomeadamente.



## KEYWORDS

Hydrogen storage, liquid state, thermal gain, integrated cooling system.

## ABSTRACT

The present work addresses the study of a liquid hydrogen storage system with an integrated refrigeration system. The main objective will be to study the feasibility of using liquid hydrogen, using a mathematical model to calculate the thermal gains of the tank considering different geometries, dimensions, and construction materials. For this, a cooling system will be dimensioned.

The literature review presents the most relevant properties and characteristics of hydrogen, some safety issues regarding the use of hydrogen as a fuel, storage methods, calculation method to define the thermal gain of the tank, ideal materials for the construction of the tank, refrigerants suitable for cryogenic use and calculation method for dimensioning the refrigeration system.

After obtaining the results, it was possible to conclude that the cylindrical tank arranged horizontally has the lowest thermal gain value, 3,32 W, 1 to 400% lower when compared to the cylindrical tank arranged vertically and spherical, namely. The insulation material with the best performance are microspheres, presenting values of thermal gain 17 to 32 times lower than the values of polyimide in the case of cylindrical and spherical tanks, namely. Increasing the thickness by 500% translates into a reduction in thermal gain between 400 and 450%. The daily thermal amplitude may imply a variation of the thermal gain of 3,5% to 7% between the minimum and maximum temperatures. The refrigeration system has a COP of 7,04 and the  $W_{\text{comp}}/Q_{\text{evap}}$  term has a value of 0,14. To obtain the best compression efficiency, overheating or overheating and subcooling of R-702p should be considered. The increase in condensing temperature by 35°C translates into a decrease in COP by 19% and an increase in mass flow by 8%. When using R-134a in the last sub cycle, up to 11% higher COP, 7% lower compression ratios and 22% lower superheat temperatures are obtained. As for the monthly energy consumption per unit of mass of hydrogen stored, the cylindrical tank has the following value 2984,3 kJ/kg<sub>LH2</sub> and the spherical tank 11114,3 kJ/kg<sub>LH2</sub>. These values represent 2,51 and 9,36% of the energy stored in the cylindrical and spherical tank, namely.



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

### Lista de Abreviaturas

CET	Coeficiente de expansão térmica
CNF	Nano fibras de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
GED	Densidade de energia gravimétrica
GH <sub>2</sub>	Hidrogénio no estado gasoso
GNF	Nano fibras gráficas
LH <sub>2</sub>	Hidrogénio no estado líquido
LHe	Hélio líquido
LN <sub>2</sub>	Nitrogénio líquido
M	Liga metálica
MWNT	Nano tubos de carbono com múltiplas paredes
Ph	Pressão-entalpia
PTN	Condições normais de temperatura e pressão
SWNT	Nano tubos de carbono de parede singular
VED	Densidade de energia volumétrica

### Lista de Unidades

bar	bar
J	Joule
kg	quilograma

---

L	Litro
m	metro
s	segundo
W	Watt
€	Euro

---

### Lista de Símbolos

---

COP	Coeficiente de desempenho
C <sub>p</sub>	Calor específico a pressão constante [J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
D	Diâmetro [m]
Gr	Número de Grashof
GWP	Potencial de aquecimento global
h <sub>i</sub>	Valor da entalpia específica do fluido refrigerante ao longo dos diferentes pontos do sistema de refrigeração [kJkg <sup>-1</sup> ]
k	Condutibilidade térmica [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
L	Altura/comprimento do tanque [m]
$\dot{m}$	Caudal mássico fluido refrigerante [kg·s <sup>-1</sup> ]
N <sub>u</sub>	Número de Nusselt
P	Pressão [Pa]
Pr	Número de Prandtl
Q	Ganho térmico
Q <sub>comp</sub>	Potência do compressor [W]
Q <sub>comp1</sub>	Potência do compressor de 1º estágio [W]

---

---

$Q_{comp2}$	Potência do compressor de 2º estágio [W]
$Q_{cond}$	Potência do condensador [W]
$Q_{evap}$	Potência do evaporador [W]
$r$	Raio [m]
$Ra$	Número de Rayleigh
$R_{conv1}$	Resistência de convecção interna [ $K \cdot W^{-1}$ ]
$R_{conv2}$	Resistência de convecção externa [ $K \cdot W^{-1}$ ]
$R_{iso}$	Resistência de condução [ $K \cdot W^{-1}$ ]
$R_{iso1}$	Resistência de condução associada à parede interna [ $K \cdot W^{-1}$ ]
$R_{iso2}$	Resistência de condução associada ao isolamento [ $K \cdot W^{-1}$ ]
$R_{iso3}$	Resistência de condução associada à parede externa [ $K \cdot W^{-1}$ ]
$R_{iso4}$	Resistência de condução associada ao apoio estrutural [ $K \cdot W^{-1}$ ]
$R_{total}$	Somatório das resistências [ $K \cdot W^{-1}$ ]
$T_1$	Temperatura da parede interna do tanque em contacto com o hidrogénio [K]
$T_2$	Temperatura do isolamento em contacto com a parede interna [K]
$T_3$	Temperatura do isolamento em contacto com a parede externa [K]
$T_4$	Temperatura da parede externa do tanque [K]
$T_5$	Temperatura do apoio estrutural em contacto com a parede interna [K]
$T_6$	Temperatura do apoio estrutural em contacto com a parede externa [K]
$T_7$	Temperatura da parede externa do tanque diretamente após o apoio estrutural [K]

---

---

$T_8$	Temperatura da parede interna do tanque diretamente após o apoio estrutural [K]
$T_{amb}$	Temperatura do ar exterior [K]
$T_{LH2}$	Temperatura do fluído no interior do tanque [K]
$\alpha$	Difusividade térmica [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]
$\beta$	Coefficiente de expansão térmica [ $T^{-1}$ ]
$\eta_{comp}$	Rendimento do compressor
$\mu$	Viscosidade dinâmica [ $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ ]
$\nu$	Viscosidade cinemática [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]
$\rho$	Massa volúmica [ $kg \cdot m^{-3}$ ]

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquemática do tanque.....	4
Figura 2- Representação esquemática da parede do tanque. (Yartys & Lototsky, 2004) Adaptado. ....	12
Figura 3 - Esquemática do tanque cilíndrico e esférico .....	16
Figura 4 - Esquemática das resistências térmicas e temperaturas.....	17
Figura 5- Esquemática das resistências térmicas .....	18
Figura 6 - Esquemática simplificada das resistências térmicas .....	18
Figura 7 - Sistema de isolamento baseado em espuma Rohacell. (Winnefeld et al., 2018) Adaptado .....	25
Figura 8 - Diagrama Ph.....	28
Figura 9 - Diagrama Ph do ciclo de refrigeração.....	28
Figura 10 - Diagrama Ph de um ciclo de refrigeração a dois estágios.....	30
Figura 11- Fundos copados tipo Korbbogen .....	36
Figura 12 - Representação da parede do tanque .....	36
Figura 13 - Tanque com arrefecimento ativo dos apoios estruturais. (Plachta et al., 2014) Adaptado.....	38
Figura 14- Representação esquemática da estratificação térmica do tanque. (Kang et al., 2018) Adaptado. .....	40
Figura 15 - Valor do ganho térmico referente às diferentes configurações do tanque .....	48
Figura 16 - Evolução da temperatura ao longo da parede do tanque .....	48
Figura 17 - Tipos de condensação sob uma superfície com temperatura inferior à de saturação. (Incropera & Dewitt, 2008) Adaptado .....	49
Figura 18 - Gráfico ponto de orvalho baseado na equação de Tetens .....	50
Figura 19 - Influência da taxa de evaporação sob a massa de hidrogénio armazenada .....	51
Figura 20 - Influência do k no valor do ganho térmico .....	53
Figura 21 - Influência do k na taxa de evaporação .....	53
Figura 22- Estabilização do ganho térmico .....	54
Figura 23- Influência da espessura no ganho térmico .....	55
Figura 24- Variação térmica diária na região do Porto .....	56
Figura 25 - Comportamento térmico dos tanques cilíndricos .....	57
Figura 26- Efeito da amplitude térmica no tanque esférico.....	57

---

Figura 27- Representação simplificada do ciclo de refrigeração.....	59
Figura 28- Patamares de evaporação dos diferentes fluidos frigorigéneos.....	62
Figura 29- Efeito do sobreaquecimento e subarrefecimento .....	63
Figura 30- Diagrama pressão entalpia referente ao R-702p (American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2009) Adaptado.....	64
Figura 31- Diagrama pressão entalpia referente ao R-728 (American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2009) Adaptado.....	65
Figura 32- Diagrama pressão entalpia referente ao R-728 (American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2009) Adaptado.....	66
Figura 33- Diagrama pressão entalpia referente ao R-170 (American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2009) Adaptado.....	67
Figura 34- Diagrama pressão entalpia referente ao R-134a (American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2009) Adaptado.....	68
Figura 35- Influência do ganho térmico sob a potência de compressão .....	70
Figura 36 - Influência da espessura de isolamento sob a potência de compressão .....	71
Figura 37 - Influência do material de isolamento sob a potência de compressão .....	71
Figura 38 - Variação do COP mediante as características do fluido frigorigéneo à saída e entrada do evaporador/condensador .....	72
Figura 39-Variação do fluxo mássico mediante as características do fluido frigorigéneo à saída e entrada do evaporador/condensador .....	73
Figura 40- Influência da temperatura de condensação sob o COP.....	74
Figura 41 - Influência da temperatura de condensação sob o fluxo mássico.....	74
Figura 42 - Comparação da razão de compressão utilizando os diferentes frigorigéneos.....	77
Figura 43 - Comparação do COP utilizando os diferentes frigorigéneos.....	77
Figura 44 - Comparação da temperatura de sobreaquecimento à saída do compressor .....	78

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-Conteúdo energético de diferentes combustíveis. (Veziroćjlu & Barbir, 1992) Adaptado	7
Tabela 2-Propriedades físicas e químicas para considerações de segurança do hidrogénio, metano, propano e gasolina. (Larminie & Dicks, 2003; Nicoletti et al., 2015) Adaptado	9
Tabela 3- Comparativo entre dois tanques para armazenamento de hidrogénio a alta pressão.(Larminie & Dicks, 2003) Adaptado.	13
Tabela 4- Comparação entre os diferentes métodos de armazenamento.(Eberle et al., 2006; Larminie & Dicks, 2003; Rivard et al., 2019) Adaptado.	15
Tabela 5- Sintetização vantagens e desvantagens dos diferentes materiais (Mital et al., 2006) Adaptado	23
Tabela 6- Características dos materiais de isolamento. (Mital et al., 2006; Winnefeld et al., 2018) Adaptado	25
Tabela 7- Propriedades fluidos frigoríficos. (Timmerhaus & Flynn, 1989) Adaptado	27
Tabela 8 - Dimensões tanque cilíndrico	39
Tabela 9- Dimensões tanque esférico	39
Tabela 10 - Propriedades do hidrogénio líquido	41
Tabela 11- Propriedades do ar ambiente	42
Tabela 12- Parâmetros adimensionais necessários ao cálculo do $h_{ext}$	43
Tabela 13- Valores $h_{ext}$	43
Tabela 14- Parâmetros adimensionais necessários ao cálculo do $h_{int}$	44
Tabela 15- Valores $h_{int}$	44
Tabela 16- Propriedades Al 2219	45
Tabela 17- Propriedades Aço inox 4301 Cr-Ni	45
Tabela 18- Resistências térmicas	45
Tabela 19- Valor do ganho térmico	46
Tabela 20- Temperatura das diferentes superfícies	46
Tabela 21- Resistências térmicas de convecção	46
Tabela 22- Valor do ganho térmico	47
Tabela 23- Resistências térmicas	47

---

Tabela 24- Valor do ganho térmico	47
Tabela 25- Valores taxa de evaporação	51
Tabela 26- Materiais de isolamento e suas propriedades	52
Tabela 27- Variação das resistências térmicas do isolamento com a espessura do isolamento	55
Tabela 28- Características do ciclo de refrigeração	69
Tabela 29- Classe de segurança e potencial de aquecimento global dos diferentes fluidos frigorigéneos	76
Tabela 30 - Energia armazenada	79
Tabela 31 - Propriedades termodinâmicas hidrogénio P=0,1MPa	97
Tabela 32 -Propriedades termodinâmicas hidrogénio P=10MPa	97
Tabela 33 - Termos C1 e C2 dependentes da condição de superfície	97
Tabela 34 - Coeficiente $\alpha_1$	98
Tabela 35 - Propriedades R-702p (sobreaquecido)	99
Tabela 36 - Propriedades R-702p (sobreaquecido e subarrefecido)	99
Tabela 37 - Propriedades R-702p (Ciclo normal)	99
Tabela 38 - Propriedades R-728	100
Tabela 39 - Propriedades R-50	100
Tabela 40 - Propriedades R-170	101
Tabela 41 - Propriedades R-134a	102
Tabela 42 - Propriedades R-600a	102
Tabela 43 - Propriedades R-290	103
Tabela 44 - Propriedades R-152a	103
Tabela 45 - Propriedades R-404A	104
Tabela 46 - Propriedades R-407C	104
Tabela 47 - Propriedades R-410A	105
Tabela 48 - Propriedades R1234yf	105

# ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO .....	3
1.1	Contextualização	3
1.2	Objetivos	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1	Hidrogénio	7
2.2	Questões de segurança	8
2.3	Métodos de Armazenamento	10
2.3.1	Estado Líquido.....	10
2.3.2	Estado gasoso .....	11
2.3.3	Hidretos Metálicos .....	13
2.3.4	Nano fibras de carbono .....	14
2.3.5	Comparação entre métodos de armazenamento .....	15
2.4	Ganho térmico do tanque	16
2.5	Materiais ideais para a construção do tanque	21
2.5.1	Fragilização por hidrogénio .....	21
2.5.2	Material parede interna .....	21
2.5.3	Isolamento.....	24
2.6	Sistema de refrigeração	26
2.6.1	Fluido frigorigéneo .....	26
2.6.2	Princípio de funcionamento.....	27
3	DESENVOLVIMENTO .....	35
3.1	Estrutura do tanque	35
3.2	Cálculo do ganho térmico	40

3.2.1	Propriedades termofísicas do hidrogénio.....	40
3.2.2	Propriedades termofísicas do ar ambiente.....	41
3.2.3	Método de cálculo .....	42
3.2.3.1	Cilindro com orientação vertical .....	43
3.2.3.2	Cilindro com orientação horizontal.....	46
3.2.3.3	Esfera.....	47
3.2.4	Comparação das diferentes configurações.....	47
3.2.5	Análise da temperatura superficial externa.....	49
3.2.6	Taxa de evaporação.....	50
3.2.7	Comparação materiais de isolamento.....	52
3.2.8	Comparação espessura isolamento.....	54
3.2.9	Influência da amplitude térmica diária.....	56
3.3	Sistema de Refrigeração.....	58
3.3.1	Definição dos patamares de temperatura e respetivos fluidos frigorigéneos .....	59
3.3.2	Apresentação das características dos subciclos e respetivos fluidos frigorigéneos do ciclo de refrigeração.....	62
3.3.2.1	R-702p.....	62
3.3.2.2	R-728.....	65
3.3.2.3	R-50.....	66
3.3.2.4	R-170.....	67
3.3.2.5	R-134a .....	68
3.3.3	Características do ciclo de refrigeração.....	69
3.3.4	Influência da geometria do tanque e sua orientação sob as características do ciclo de refrigeração.....	70
3.3.5	Influência do material e espessura do isolamento sob as características do ciclo de refrigeração.....	71
3.3.6	Influência do sobreaquecimento e subarrefecimento do R-702p sob as características do ciclo.....	72
3.3.7	Influência da temperatura de condensação sob as características do ciclo .....	74
3.3.8	Comparação do desempenho do R-134a com diferentes fluidos frigorigéneos.....	75
3.4	Análise financeira.....	79

---

3.5	Análise de resultados	80
4	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS .....	85
4.1	Conclusões	85
4.2	Propostas de trabalhos futuros	86
5	BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO .....	89
6	ANEXOS .....	97
6.1	Anexo 1 – Propriedades termofísicas do hidrogénio	97
6.2	Anexo 2 – Termos C1 e C2	97
6.3	Anexo 3 – Coeficiente $\alpha_1$	98
6.4	Anexo 4 – Propriedades fluidos frigorigéneos	99



# INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

1.2 Objetivos



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização

No tempo atual de elevado consumo energético e com uma exorbitante dependência dos combustíveis fósseis (Goldemberg, 2006), a sociedade depara-se com múltiplos problemas a enfrentar. Entre eles, temos o declínio das condições ambientais, sendo necessário traçar um novo rumo no mundo energético. Como objetivo a curto prazo a União Europeia comprometeu-se a reduzir as suas emissões em pelo menos 55% até 2030, em comparação com os níveis de 1990 (Bell & Cullen, 2015).

É também necessário ter em conta a diminuição das reservas dos combustíveis fósseis, sendo esperado que as mesmas deixem de existir até 2112,(Shafiee & Topal, 2009) ,ou que a sua exploração deixe de ser economicamente rentável (Radetzki, 1996).

Tendo em conta os pontos apresentados, é então necessário desenvolver novos métodos de produção e armazenamento de energia de forma a satisfazer o crescente consumo energético global. Múltiplos conceitos e alternativas aos combustíveis fósseis estão a emergir, sendo que um deles é o hidrogénio(Mandal & Gregory, 2010). O hidrogénio é visto como o vetor energético mais limpo (Kovács et al., 2006), podendo ser produzido mediante turbinas eólicas durante horas de menor consumo (Kottenstette & Cotrell, 2004).

Com o aumento do interesse no hidrogénio, a atenção voltou-se para os problemas principais que o mesmo apresenta, a sua produção e armazenamento.

Como seria de esperar, a produção de qualquer combustível sintético, tal como o hidrogénio, terá um custo significativamente superior ao da exploração direta de um combustível fóssil (M. Balat, 2009). Tendo em conta que cerca de 95% da produção de hidrogénio é proveniente da conversão de combustíveis fósseis, existe um elevado interesse de investigação nesta área (H. Balat & Kirtay, 2010).

Quanto ao armazenamento, apesar do hidrogénio apresentar uma energia específica bastante elevada, apresenta uma massa volúmica bastante reduzida, bem como uma densidade energética baixa. Combinando estas características, é concluído que para obter uma grande quantidade de massa de hidrogénio, serão necessárias pressões elevadas. Acoplado a este problema está também a dificuldade em condensar o gás. É necessário arrefecer o gás até cerca de 22K e em estado líquido a sua massa volúmica continuará a ser baixa (Larminie & Dicks, 2003).

## 1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como principal foco o estudo do armazenamento de hidrogénio no estado líquido, utilizando um tanque com um sistema de refrigeração integrado. O hidrogénio é armazenado a uma temperatura de 22 K e a uma pressão que não exceda os 3 bar. Na Figura 1 está representado o tanque em questão. A sua geometria poderá, também, ser esférica, no entanto, os elementos estruturais serão os mesmos.

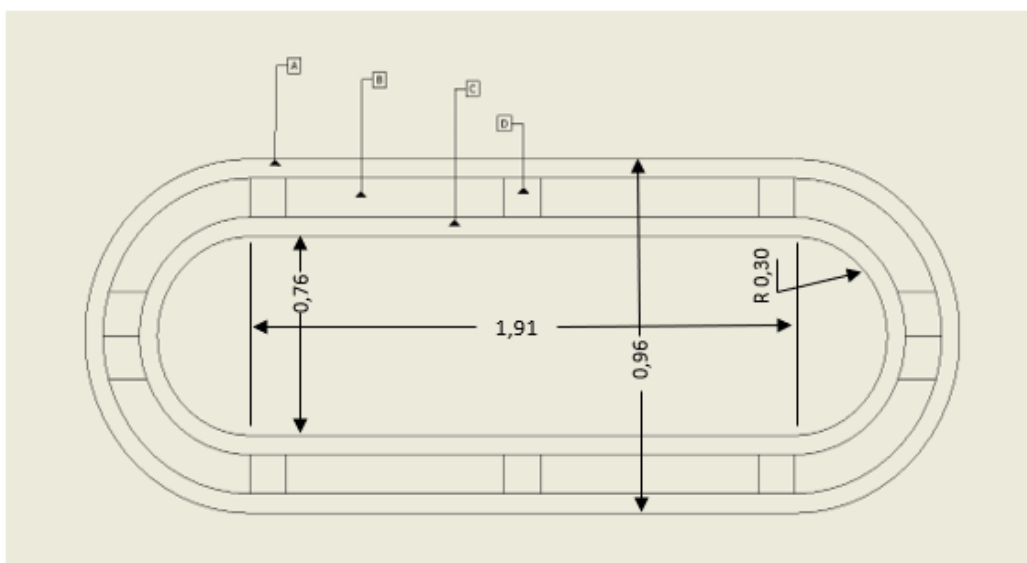


Figura 1 - Esquematização do tanque

A legenda da figura 1 será a seguinte,

- A – Parede externa em contacto com o ar ambiente;
- B – Isolamento;
- C – Parede interior em contacto com o hidrogénio;
- D – Elementos para integridade estrutural.

O estudo começará pela determinação do ganho térmico do tanque. Esta etapa será acompanhada pela seleção dos materiais mais adequados, tendo em conta o estado da arte. Após determinação do ganho térmico é dimensionado um sistema de refrigeração por compressão.

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- 2.1 Hidrogénio
- 2.2 Questões de segurança
- 2.3 Métodos de armazenamento
- 2.4 Ganho térmico do tanque
- 2.5 Materiais ideia para a construção do tanque
- 2.6 Sistema de refrigeração



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Hidrogénio

O hidrogénio é o elemento químico identificado pelo símbolo H e número atómico 1. O seu peso atómico é 1,008u, sendo assim o elemento mais leve da tabela periódica. Na sua forma monoatômica, H, é o elemento mais abundante do universo, constituindo cerca de 75% de toda a massa visível no universo (Bahman Zohuri, 2019).

Em condições de pressão e temperatura normais, na atmosfera terrestre, o hidrogénio apresenta-se como um gás incolor, inodoro, insípido, altamente inflamável e mais leve do que o ar. Quando sujeito a temperaturas extremamente baixas, 22 K, o gás passa ao estado líquido, podendo então ser armazenado em sistemas criogénicos (Calise et al., 2019),(Larminie & Dicks, 2003).

O hidrogénio apresenta a maior quantidade de energia por unidade de massa, 141,9 J·kg<sup>-1</sup>, quando comparado com uma ampla gama de combustíveis. No entanto, no que toca à energia por unidade de volume, no estado líquido, apresenta o valor mais baixo, 10,10 J·m<sup>-3</sup> (Veziroćjlu & Barbir, 1992). Na tabela 1 podem ser comparados estes valores com outros combustíveis.

Tabela 1-Conteúdo energético de diferentes combustíveis. (Veziroćjlu & Barbir, 1992) Adaptado

Combustível	Energia por unidade de massa (J·kg <sup>-1</sup> )	Energia por unidade de volume (J·m <sup>-3</sup> )
<b>Estado Líquido</b>		
Metanol	22,3	18,10
Etanol	29,9	23,60
Fuelóleo	45,5	38,65
Gasolina Aviação	46,5	35,30
Gasolina	47,4	34,85
LH <sub>2</sub>	141,9	10,10
<b>Estado Gasoso</b>		
Gás Natural	50	0,04
GH <sub>2</sub>	141,9	0,013

Através da tabela 1, podemos verificar que, comparando os combustíveis no estado líquido, o hidrogénio será aquele que ocupa mais espaço para uma dada quantidade de energia. É ainda possível verificar que quando comparado o hidrogénio com a gasolina,

1 kg de LH<sub>2</sub> representa a mesma quantidade de energia de, aproximadamente, 3 kg de gasolina. No entanto, mais uma vez, o volume ocupado pela gasolina será bem menor, cerca de 29% do volume ocupado por LH<sub>2</sub>. Quanto aos combustíveis no estado gasoso, o gás natural ocupará cerca de 32% do volume ocupado por hidrogénio para uma igual quantidade de energia.

Quanto à sua versatilidade, o hidrogénio mostra-se superior quando comparado com os combustíveis fósseis. A sua versatilidade é avaliada tendo em conta a sua capacidade de ser convertido, de forma direta, em diferentes formas de energia. Se um combustível é capaz de ser convertido em variadas formas de energia, mais versátil será. Ao invés dos combustíveis fósseis, que apenas conseguem ser transformados em energia através da combustão, o hidrogénio consegue ser convertido em energia através de cinco processos diferentes (Vezirocju & Barbir, 1992);

- Processo de combustão;
- Conversão direta em vapor;
- Combustão catalítica;
- Reações químicas;
- Conversão eletroquímica.

Quanto à sua eficiência nesta conversão, nomeadamente o impacto negativo sobre o ambiente, mais uma vez, o hidrogénio mostra-se superior quando comparado com os combustíveis fósseis (Barbir et al., 1990).

## 2.2 Questões de segurança

Tal como qualquer outro combustível, o hidrogénio é inflamável e potencialmente perigoso. No entanto, devido às suas características bastante específicas, pode ser considerado, de forma incorreta, mais perigoso do que os restantes combustíveis fósseis.

De forma a facilitar a análise sobre a necessidade de precauções aquando do armazenamento ou utilização do hidrogénio como combustível, é apresentada a tabela 2. Na tabela em questão são apresentadas propriedades relevantes à segurança para o hidrogénio e comparadas com outros combustíveis fósseis.

Tabela 2-Propriedades físicas e químicas para considerações de segurança do hidrogénio, metano, propano e gasolina. (Larminie & Dicks, 2003; Nicoletti et al., 2015) Adaptado

Propriedades	Combustível			
	Hidrogénio	Metano	Propano	Gasolina
Massa Volúmica, PTN ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	0,084	0,65	2,01	4,40
Limite ignição no ar, PTN (%volume)	4,0 – 77	4,4 – 16,5	1,7 – 10,9	1,0 – 7,6
Temperatura Ignição ( $^{\circ}\text{C}$ )	560	540	487	228 - 471
Energia min ignição no ar (MJ)	0,02	0,3	0,26	0,24
Limites inflamação no ar (%volume)	18 – 59	6,3 – 14	1,1 – 1,3	1,1 – 1,3
Coefficiente difusão no ar ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	0,61	0,16	0,12	0,05
Calor específico a Pressão const. ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	14,89	2,22	1,67	1,2

Quanto mais baixa a massa volúmica de um combustível, mais seguro será, tendo em conta que facilita a sua dispersão no caso de uma fuga. Pelo mesmo motivo, quanto maior o seu coeficiente de difusão mais seguro será. Nestes dois parâmetros, como podemos ver a partir da tabela, o hidrogénio destaca-se.

Valores elevados do calor específico também tornam o combustível mais seguro, tendo em conta que torna mais lento o aumento da temperatura para um dado ganho térmico. Mais uma vez, o hidrogénio apresenta uma vantagem substancial.

Quanto maior o intervalo de valores do limite de ignição, menor a energia e temperatura de ignição e mais perigoso será o combustível. No entanto, neste caso específico, é necessário analisar estes valores com cautela, em especial o limite de inflamabilidade e a energia de ignição. O amplo intervalo de ignição do hidrogénio será, à partida, uma desvantagem aquando da comparação com os restantes combustíveis apresentados. Porém, as diferenças no valor mínimo deste intervalo são reduzidas. O valor mínimo do limite de ignição é de elevada importância, visto que em situações realistas de acidente, assim que o combustível atingir a concentração mínima de ignição, irá, na grande maioria das vezes, existir uma fonte de ignição presente (Fischer, 1986).

No caso da energia mínima de ignição, podemos verificar que o hidrogénio apresenta um valor bastante mais reduzido, o que pode ser visto como uma desvantagem. No entanto, o aspeto decisivo serão as fontes fracas de ignição, tal como faíscas ou equipamento elétrico, que envolvem mais do que energia necessária para a ignição de todos os combustíveis apresentados na tabela 2 (Hoagland, 2016; McKinley, 1980).

Outro fator potencialmente perigoso será a elevada concentração necessária para que ocorra a sua inflamação. Isto significa que será necessário implementar medidas para impedir a sua acumulação (Larminie & Dicks, 2003).

É também necessário referir que aquando da sua ignição a chama é basicamente invisível. O que poderá ser potencialmente perigoso para indivíduos não treinados (Larminie & Dicks, 2003; Najjar, 2013).

## 2.3 Métodos de Armazenamento

Referente ao início dos anos 2000, a produção anual de hidrogénio rondava os 50 mil milhões m<sup>3</sup>. No entanto, apenas 5% do hidrogénio produzido era comercializado. Este valor reduzido é explicado pela dificuldade em armazenar e transportar hidrogénio, o que leva os grandes consumidores de hidrogénio a terem as suas próprias instalações de produção (Yartys & Lototsky, 2004).

Os requerimentos dos sistemas de armazenamento, primeiramente, são determinados pelo tipo de aplicação final. No caso de uma aplicação móvel, o peso total da instalação deverá ser o mais baixo possível, mas não será um fator determinante no caso de uma instalação estacionária (Yartys & Lototsky, 2004).

O armazenamento de hidrogénio pode ser classificado como físico ou químico dependendo do tipo de processos a que o hidrogénio é submetido (Yartys & Lototsky, 2004; Zhang et al., 2015). Atualmente os métodos físicos são amplamente utilizados, apesar das suas desvantagens e os químicos estão ainda numa fase de desenvolvimento (Larminie & Dicks, 2003; Lim et al., 2010).

### 2.3.1 Estado Líquido

O armazenamento de hidrogénio no estado líquido é feito à temperatura de aproximadamente 22 K. Atualmente, este é o único método utilizado para armazenar grandes quantidades de hidrogénio (Larminie & Dicks, 2003).

Apesar deste método de armazenamento ser excelente em termos de utilização útil do volume do tanque, ou seja, conseguimos uma maior densidade de armazenamento de hidrogénio, apresenta dois obstáculos técnicos bastante relevantes. Em primeiro lugar, o facto do processo de liquefação representar um consumo energético bastante elevado, cerca de 30% da energia total armazenada. Em segundo, o difícil dimensionamento eficaz do isolamento térmico do tanque (Zhang et al., 2015).

Quanto ao consumo energético do processo de liquefação, existem, no fundo, dois fatores para o facto de ser tão elevado. Numa primeira instância, devido à temperatura de ebulição extremamente baixa (22 K a 1 bar). Associado a esta temperatura reduzida, temos ainda o facto que o hidrogénio, no seu estado gasoso, não arrefecer durante processos de expansão isentálpica e adiabática a temperaturas inferiores a 200 K. Esta última característica faz com que seja necessária a introdução de um processo de pré-arrefecimento (Andersson & Grönkvist, 2019; Valenti, 2016).

Após liquefação do hidrogénio será então necessário o seu armazenamento de forma a minimizar a sua evaporação. A evaporação do hidrogénio não só representa a perda da energia utilizada durante o processo de liquefação, mas também a perda do hidrogénio

em si, visto que, eventualmente, será necessário libertá-lo de forma a prevenir o aumento de pressão no interior do tanque (Andersson & Grönkvist, 2019).

Esta perda de hidrogénio armazenado ao longo do tempo será denominada de taxa de evaporação e é representada como a percentagem de hidrogénio armazenado perdido diariamente. A taxa de evaporação está relacionada com o tamanho, forma e isolamento térmico do tanque. Teoricamente, um tanque esférico será aquele que apresentará as melhores características devido à menor relação entre superfície e volume. No entanto, a contrapartida será a sua difícil construção. Tendo em conta que as perdas térmicas são proporcionais à relação entre a superfície e o volume, as perdas irão diminuir com o aumento do volume do tanque. Um tanque esférico com volume de 50 m<sup>3</sup> apresentará uma taxa de evaporação de cerca de 0,4%, 0,2% para 100 m<sup>3</sup> e 0,06% para 20000 m<sup>3</sup> (Züttel, 2004).

Múltiplos conceitos de tanques com taxas de evaporação nulas estão a ser explorados, sendo que já foram desenvolvidos sistemas de refrigeração para tanques de pequena escala com sucesso (Notardonato et al., 2017).

Atualmente, a NASA apresenta um tanque de larga escala com sistema de refrigeração integrado que apresentou taxas nulas de evaporação durante um período de 13 meses de teste (Notardonato et al., 2017).

### 2.3.2 Estado gasoso

Armazenar hidrogénio em cilindros pressurizados é a forma mais simples e utilizada para pequenas quantidades. No entanto, na maioria das aplicações o hidrogénio é utilizado como um reagente químico em algum processo de produção. Se a intenção é utilizá-lo como um vetor energético esta solução mostra-se menos satisfatória (Larminie & Dicks, 2003).

No entanto, grandes quantidades de hidrogénio também podem ser armazenadas desta forma. Devido às propriedades dos materiais e custos operativos, por norma, não são armazenadas a pressões que excedam os 100 bar, em tanques instalados à superfície e os 200 bar em instalações subterrâneas (Moseley, 2014). Tendo em conta que as pressões operativas estão limitadas, a massa volúmica do hidrogénio também estará. A 100 bar e 298 K a massa volúmica irá rondar os 7,8 kgm<sup>-3</sup>. A massa volúmica reduzida irá ser traduzida em grandes volumes da instalação de armazenamento e grandes investimentos (Andersson & Grönkvist, 2019).

As instalações de armazenamento subterrâneas necessitam de um menor investimento, quando comparadas com instalações à superfície. Grandes quantidades de hidrogénio são atualmente armazenadas em cavidades de sal em Teeside, Reino Unido e Texas, EUA, que demonstram a aplicabilidade deste tipo de processo de armazenamento. (Andersson & Grönkvist, 2019).

Quanto aos tanques instalados à superfície, os sistemas de armazenamento mais comuns trabalham com pressões de cerca de 200 bar, quando construídos em aço, e podem chegar aos 800 bar com recurso a materiais compósitos. Atingido o limite superior deste intervalo de pressões, 800 bar, a massa volúmica do hidrogénio atinge os  $36 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (Larminie & Dicks, 2003; Züttel, 2004).

O principal problema deste método de armazenamento, tal como já foi referido, será o peso dos cilindros. Logo, a maneira principal de melhorar as características deste processo de armazenamento será através da utilização de materiais mais leves que garantam integridade estrutural quando submetidos a pressões elevadas. Uma possível solução é apresentada na figura 2 e consiste na utilização de uma camada interior de alumínio ou polimérica, reforçada por uma outra camada de fibra de vidro ou carbono sendo que ambas estão protegidas por uma camada externa (Yartys & Lototsky, 2004).

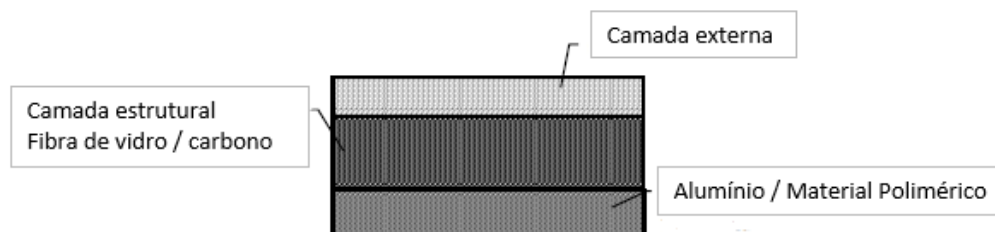


Figura 2- Representação esquemática da parede do tanque. (Yartys & Lototsky, 2004) Adaptado.

Estes tanques construídos com recurso a materiais poliméricos apresentam uma eficiência volumétrica cerca de 80% superior à dos tanques normalmente comercializados associada a um peso inferior. A eficiência volumétrica é definida pelos autores do artigo, Yartys e Lototsky, como a razão entre a capacidade volumétrica do tanque (quantidade de hidrogénio armazenada a dividir pelo volume da unidade) e a densidade volumétrica máxima de hidrogénio obtida nas unidades de armazenamento de hidretos metálicos (razão entre a massa de hidrogénio e a massa do contentor sem hidrogénio, que pode atingir 0,65%). O preço deste tipo de tanque será superior, mas irá permitir a redução dos custos de transporte (Yartys & Lototsky, 2004).

Na tabela 3 é feita uma comparação entre dois sistemas de armazenamento distintos. O primeiro é um cilindro construído com uma liga de ferro-carbono mantido a 200 bar. O segundo é um tanque de maiores dimensões utilizado para alimentar um motor de combustão interna de um autocarro. Como seria de esperar, o tanque maior, construído com um material compósito, apresenta uma eficiência bastante maior. No entanto, esta eficiência não tem em conta todos os componentes necessários para fixar o tanque ao veículo. Tendo em conta que foram utilizados 13 tanques, a massa associada dos tanques e dos sistemas de fixação é 2550 kg, ou 196 kg por tanque. Baixando então a

eficiência de armazenamento para valores bastante próximos do tanque construído em aço (Larminie & Dicks, 2003).

Tabela 3- Comparativo entre dois tanques para armazenamento de hidrogénio a alta pressão.(Larminie & Dicks, 2003) Adaptado.

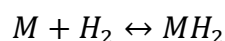
	2 L, aço, 200 bar	147 L, compósito, 300 bar
Massa do cilindro	3,0 kg	100 kg
Massa de hidrogénio	0,036 kg	3,1 kg
Eficiência de armazenamento (% massa H <sub>2</sub> )	1,20%	3,10%
Energia específica	0,47 kWh·kg <sup>-1</sup>	1,2 kWh·kg <sup>-1</sup>
Volume do tanque	2,2 L	220 L
Massa de H <sub>2</sub> por litro	0,016 kg·L <sup>-1</sup>	0,014 kg·L <sup>-1</sup>

### 2.3.3 Hidretos Metálicos

Os hidretos metálicos são uma categoria de materiais que apresentam um elevado potencial de armazenamento de hidrogénio (Lim et al., 2010). São conhecidos pela sua característica única de absorver hidrogénio e de seguida libertá-lo com, ou sem, aquecimento prévio do tanque (Sakintuna et al., 2007).

Este método de armazenamento apesar de ser definido como um método de armazenamento químico, tal não é aparente durante a sua realização. Não é necessária a adição de nenhum reagente para que o sistema funcione, a liga metálica atua exatamente como um absorvedor (Larminie & Dicks, 2003).

Até à data, múltiplas ligas metálicas foram consideradas devido à facilidade de absorção de hidrogénio, nomeadamente titânio, ferro, manganês, níquel, entre outras (Larminie & Dicks, 2003). No entanto, apesar da facilidade no processo de absorção, apenas um número seletivo de ligas apresenta uma percentagem de hidrogénio armazenada apta de ser explorada (Niaz et al., 2015). A equação química seguinte representa a formação do hidreto metálico, em que M simboliza a liga metálica.



O hidrogénio é fornecido à liga metálica no interior de um reservatório que é mantido a uma pressão ligeiramente superior à atmosférica e o hidreto metálico é formado. Este processo é exotérmico, podendo ser necessária a instalação de um sistema de refrigeração. No entanto, na maioria dos casos, o arrefecimento a ar será suficiente. A reação é dada como terminada a partir do momento em que a pressão começa a

aumentar, sendo então necessário desligar a alimentação de hidrogénio (Andersson & Grönkvist, 2019; Larminie & Dicks, 2003).

Quando é necessário fornecer hidrogénio, a reação inversa terá de ser desencadeada. A equação é agora endotérmica e será necessário fornecer a mesma quantidade de energia que foi libertada durante o processo de absorção (Zhou, 2005). De forma a garantir que a reação se mantém estável, mantendo o fornecimento de hidrogénio constante, o aumento de pressão deverá ser impedido, bem como o arrefecimento do recipiente no qual está inserido o hidreto (Larminie & Dicks, 2003).

Por norma, este processo de carga/descarga da liga metálica pode ser realizado inúmeras vezes. No entanto, se as condições de operação não forem ideais o tempo de vida do sistema irá diminuir. Um fator importante para garantir a longevidade do sistema será a pressão de carga. Se a pressão utilizada for demasiado elevada, o material irá aquecer em demasia danificando o mesmo (Larminie & Dicks, 2003). Igualmente importante será a pureza do hidrogénio. No caso de o hidrogénio absorvido apresentar impurezas, as mesmas irão ocupar os espaços destinados ao hidrogénio, afetando a integridade estrutural do material (Niaz et al., 2015).

#### 2.3.4 Nano fibras de carbono

O carbono apresenta uma multitude de diferentes estruturas, entre elas: nano fibras gráficas (GNFs), nano tubos de carbono de parede singular (SWNTs) e nano tubos de carbono com múltiplas paredes (MWNTs). Todas estas estruturas são de interesse no que toca ao armazenamento de hidrogénio (Yartys & Lototsky, 2004).

A literatura disponível sobre este método de armazenamento é bastante contraditória. Em 1998 é lançado um artigo sobre o armazenamento de hidrogénio em nano fibras de carbono (CNFs), apresentado resultados de absorção superiores a 67% (Chambers et al., 1998). Apesar de o interesse que este artigo despoletou na comunidade científica, levando à realização de múltiplos ensaios semelhantes este valor nunca foi atingido, apenas conseguindo armazenar pequenas quantidades de hidrogénio (Larminie & Dicks, 2003).

Apesar de os ensaios mais recentes não conseguirem replicar estes valores, algumas conclusões importantes foram retiradas. Múltiplos grupos apresentaram uma correlação entre a quantidade de hidrogénio armazenada e a área de superfície do material (Ströbel et al., 1999; Zuttel et al., 2002). Esta eficiência de armazenamento foi também relacionada com o volume dos micro poros da estrutura adsorvente (Nijkamp et al., 2001).

A não concordância de valores entre artigos tem como possíveis causas a presença de vapor de água nas amostras, aumentado a capacidade de absorção das camadas gráficas (Park et al., 1999; Yang, 2000), medições de volume incorretas e flutuações de

temperatura durante o processo de carregamento de hidrogénio (Yartys & Lototsky, 2004).

### 2.3.5 Comparação entre métodos de armazenamento

A tabela 4 mostra uma comparação entre os métodos de armazenamento apresentados previamente, nomeadamente quanto ao seu GED, densidade de energia gravimétrica e VED, densidade de energia volumétrica, típicos, eficiência de armazenamento, bem como uma observação sobre o método.

Tabela 4- Comparação entre os diferentes métodos de armazenamento. (Eberle et al., 2006; Larminie & Dicks, 2003; Rivard et al., 2019) Adaptado.

Método	GED (MJ· kg <sup>-1</sup> )	VED (MJ·L <sup>-1</sup> )	T (K)	P (bar)	Eficiência Armazenamento (%massa H <sub>2</sub> )	Notas
Gás comprimido (Tanque em aço)	1 - 3	1 - 2	293	≈200		
Gás comprimido (Tanque compósito)	5 - 7	2 - 4	293	≈700	1,2 - 5,7	Norma da indústria atual
Líquido	>6	>4	20	1 - 5	>5,5	Taxa de evaporação a ter em conta
Hidretos Metálicos	2 - 4	3,5	260-425	1 - 10	7,6	Flutuações de temperatura durante carga/descarga
Nano estruturas carbono	2	5	298	100	0,1 - 67,55	Literatura contraditória

## 2.4 Ganho térmico do tanque

Visto que o foco da presente dissertação é o estudo do armazenamento em estado líquido e tal como já foi referido, um dos problemas é a evaporação do hidrogénio devido a ganhos térmicos provenientes do exterior do tanque, neste subcapítulo serão introduzidos os conhecimentos necessários para quantificar tal ganho.

O ganho térmico do tanque será dependente dos materiais utilizados para a sua construção, algo que será abordado em subcapítulos posteriores, o projeto do tanque, cilíndrico ou esférico e sua disposição no espaço, relevante no caso do tanque cilíndrico. Ambas as configurações, cilíndrica e esférica podem ser visualizadas na figura 3.

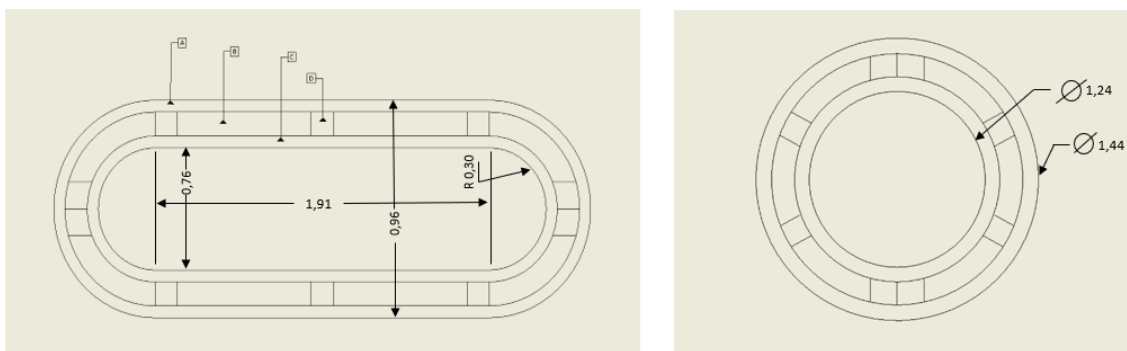


Figura 3 - Esquematização do tanque cilíndrico e esférico

Também é necessário conhecer a temperatura do fluido no interior do tanque ( $T_{LH_2}$ ), a temperatura da parede interna do tanque em contacto com o hidrogénio ( $T_1$ ), a temperatura da parede externa do tanque ( $T_4$ ) e a temperatura do ar exterior ( $T_{amb}$ ). No caso de  $T_1$  e  $T_4$  serem desconhecidos poderá ser utilizado um método iterativo. A esquematização das temperaturas e das resistências térmicas dos diferentes materiais é apresentada na figura 4.

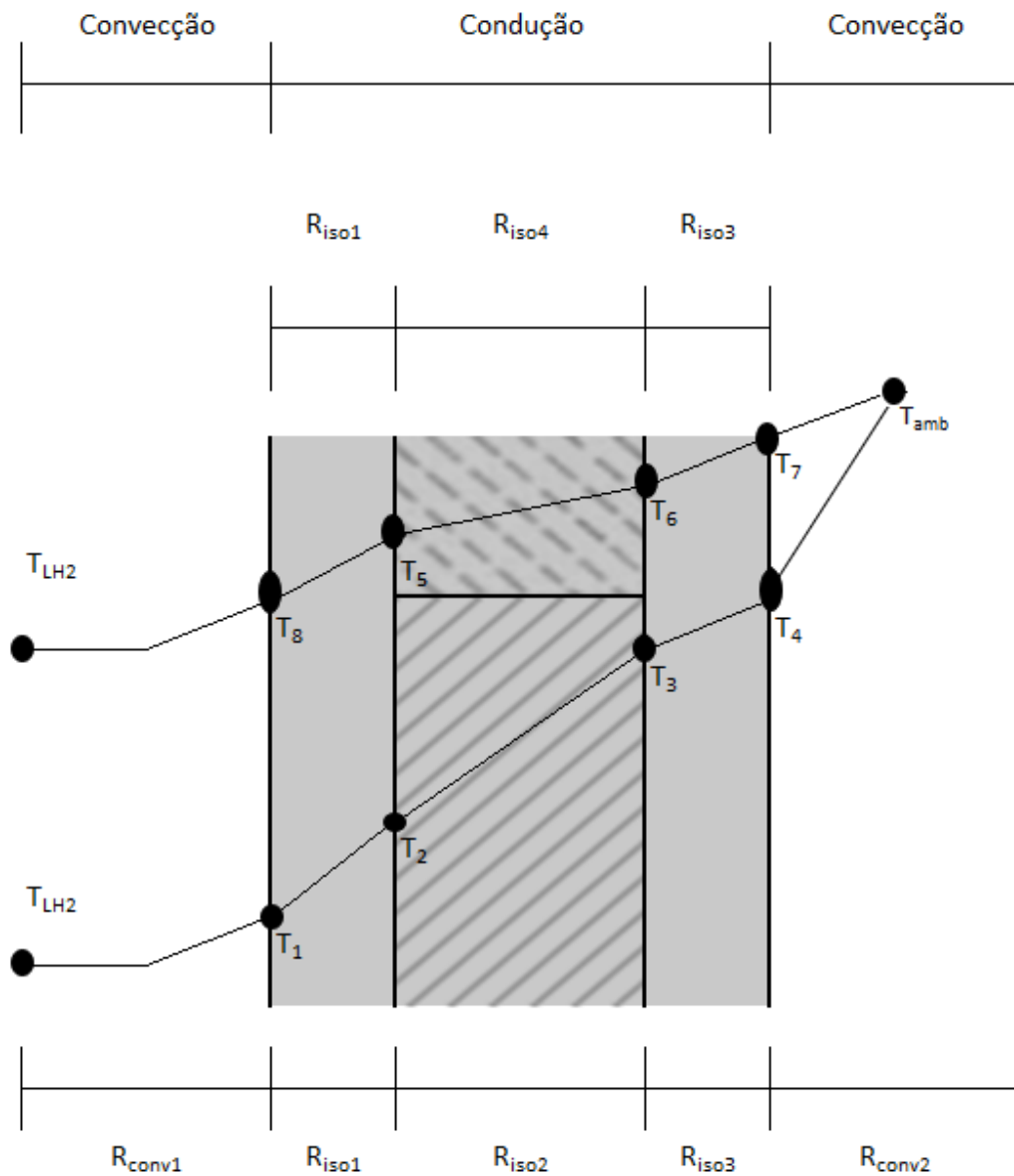


Figura 4 - Esquemática das resistências térmicas e temperaturas

Na figura 4 está representado um corte transversal da parede do tanque onde estão representadas as paredes externas e internas correspondentes às resistências de condução  $R_{iso1}$  e  $R_{iso3}$  nomeadamente, o isolamento térmico (linhas a cheio) correspondente à  $R_{iso2}$  e um dos apoios estruturais (linhas a traço interrompido) correspondente à  $R_{iso4}$ .

No exterior do tanque é desprezado o efeito da radiação sendo apenas considerado o efeito da convecção, bem como no interior. Será considerado que  $T_1=T_8$ ,  $T_7=T_4$ ,  $T_2=T_5$  e  $T_3=T_6$ , ou seja, não é considerado o efeito da ponte térmica linear, o que na realidade não se confirma.

Tendo em conta que  $R_{iso2}$  será bastante superior ao valor de  $R_{iso4}$  os valores de  $T_2$  e  $T_5$  deveriam ser diferentes de  $T_3$  e  $T_6$ .

As resistências térmicas de convecção internas e externas,  $R_{conv1}$  e  $R_{conv2}$  nomeadamente, serão calculadas tendo em conta coeficientes de convecção cuja determinação será explicada neste subcapítulo.

Devido à disposição geométrica do isolamento e dos apoios para integridade estrutural o esquema das resistências é o apresentado na figura 5.

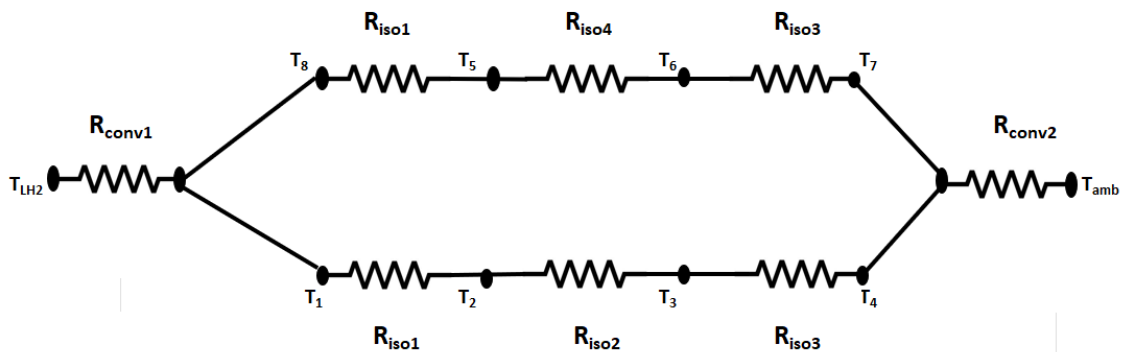


Figura 5- Esquemática das resistências térmicas

Assumindo que  $T_1=T_8$ ,  $T_7=T_4$ ,  $T_2=T_5$  e  $T_3=T_6$  e não considerando o impacto da resistência térmica dos apoios estruturais, o esquema de resistências é o apresentado na figura 6.



Figura 6 - Esquemática simplificada das resistências térmicas

Tendo em conta a esquematização representada na figura 6 a resistência térmica total será calculada através da equação 1.

$$R_{total} = R_{conv1} + R_{iso1} + R_{iso2} + R_{iso3} + R_{conv2} \quad (1)$$

Os valores de  $R_{iso1}$ ,  $R_{iso2}$  e  $R_{iso3}$  são dependentes da geometria do tanque e os valores de  $R_{conv1}$  e  $R_{conv2}$  são igualmente dependentes deste fator e ainda da disposição do tanque cilíndrico, vertical ou horizontal.

Quanto às resistências de condução,  $R_{iso}$ , no caso do tanque cilíndrico as mesmas serão calculadas através da equação 2 (Incropera & Dewitt, 2008)

$$R_{iso} = \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi Lk} \quad (2)$$

É também necessário ter em conta o fluxo de calor através dos fundos copados do tanque. Para tal, os fundos são considerados meias esferas e a resistência dos mesmos pode ser calculada através da equação 3. Esta equação também será utilizada no caso do tanque esférico.

$$R_{iso} = \frac{1}{4\pi k} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3)$$

Quanto às resistências de convecção,  $R_{conv}$ , será necessário primeiro definir o número de Nusselt,  $Nu$ , para posterior cálculo dos coeficientes de convecção interno,  $h_{int}$  e externo,  $h_{ext}$ .

Quanto ao  $h_{int}$ , no caso do tanque cilíndrico, de modo a simplificar o modelo é considerado que as paredes laterais não possuem curvatura, sendo então possível usar a equação 4 para cálculo do  $Nu$ , independentemente da disposição do tanque (Incropera & Dewitt, 2008).

$$\overline{Nu}_D = \left[ \frac{C_1}{(Ra \times D/L)^2} + \frac{C_2}{(Ra \times D/L)^{\frac{1}{2}}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Os parâmetros  $C_1$  e  $C_2$  referentes à equação 4 são valores tabelados dependentes das condições de temperatura e fluxo térmico das paredes. Os parâmetros  $D$  e  $L$  são referentes ao diâmetro e altura/comprimento do tanque.

Mais uma vez, no caso dos tanques cilíndricos será necessário considerar o efeito dos fundos copados no cálculo do  $h_{int}$ . A sua geometria é, novamente, aproximada à de uma esfera e o  $Nu$  é calculado de acordo com a equação 5. O número de estudos realizados no âmbito do cálculo do fluxo no interior de uma esfera, devido a convecção natural, é reduzido. A equação 5 é obtida através de uma análise numérica de diferenças finitas realizada por Hutchins e Marschall. Esta equação também será utilizada para o cálculo do  $Nu$  do tanque esférico (Hutchins & Marschall, 1989).

$$Nu = 0,934(Ra)^{0,177} \quad (5)$$

Para utilização da equação 5 é necessário garantir que o número de Rayleigh,  $Ra$ , respeita o intervalo de valores utilizado na análise de Hutchins e Marschall. O intervalo é o seguinte;

$$7,2 \times 10^6 < Ra < 4,1 \times 10^{10}.$$

Quanto ao  $h_{ext}$ , no caso do cilindro já será necessário ter em conta a sua disposição no espaço. Se o tanque estiver instalado na vertical e respeitar a seguinte condição.

$$D \geq \frac{35L}{Gr_L^{1/4}}$$

Então o comportamento do tanque poderá ser aproximado ao de uma placa vertical e o Nu será calculado através da equação 6 (Incropera & Dewitt, 2008).

$$\overline{Nu}_L = \left\{ 0,825 + \frac{0,387Ra_L^{1/6}}{[1 + (0,492/Pr)^{9/16}]^{8/27}} \right\}^2 \quad (6)$$

Se o tanque estiver instalado na horizontal o Nu será calculado através da equação 7 (Incropera & Dewitt, 2008).

$$\overline{Nu}_D = \left\{ 0,60 + \frac{0,387Ra_D^{1/6}}{[1 + (0,559/Pr)^{9/16}]^{8/27}} \right\}^2 \quad (7)$$

Para que seja possível a utilização da equação 7 é necessário que o parâmetro Ra respeite a seguinte condição.

$$Ra_D \leq 10^{12}$$

Após o cálculo de o parâmetro Nu para as diferentes situações, é então possível calcular os parâmetros  $h_{int}$  e  $h_{ext}$  através da equação 8 e 9.

$$\overline{Nu}_D = \frac{\bar{h}D}{k} \quad (8)$$

$$\overline{Nu}_L = \frac{\bar{h}L}{k} \quad (9)$$

Após o cálculo dos parâmetros  $h_{int}$  e  $h_{ext}$  são então calculas a respectivas resistências térmicas,  $R_{conv1}$  e  $R_{conv2}$ , através da equação 10 no caso do tanque cilíndrico e através da equação 11 no caso do tanque esférico.

$$R_{conv} = \frac{1}{2\pi r L \bar{h}} \quad (10)$$

$$R_{conv} = \frac{1}{4\pi r^2 \bar{h}} \quad (11)$$

Por fim, tendo calculado todas a resistências térmicas e conhecendo  $T_{LH2}$  e  $T_{amb}$ , é possível calcular o ganho térmico do tanque através da equação 12.

$$Q = \frac{T_{amb} - T_{LH2}}{R_{total}} \quad (12)$$

## 2.5 Materiais ideais para a construção do tanque

### 2.5.1 Fragilização por hidrogénio

Um fator de elevada importância a ter em conta aquando da escolha do material para utilizar na parede interna do tanque será a fragilização por hidrogénio.

Alguns danos específicos causados pelo hidrogénio às ligas metálicas são corrosão por hidrogénio, fragilização por hidrogénio, fissuração devido à formação de hidretos e fissuração devido à precipitação interna de hidrogénio (Saini et al., 2017). O tipo de dano mais comum, em metais capazes de serem submetidos a tensões elevadas, é a fragilização por hidrogénio (Thomas et al., 2016). Múltiplas ligas metálicas são suscetíveis a este tipo de mecanismo de falha, no entanto é necessário ter em conta que nenhuma liga estrutural é imune a este tipo de fragilização (Dayal & Parvathavarthini, 2003).

A fragilização do material é definida pelo processo através do qual a capacidade de um material ser submetido a uma tensão sem sofrer deformação plástica, ou falha catastrófica, é diminuída. Simultaneamente, a ductilidade do material é diminuída, tornando-o frágil (Dwivedi & Vishwakarma, 2018).

O processo de fragilização é potenciado pelas características intrínsecas do material, nomeadamente, a sua microestrutura (Tsay et al., 2006) e também por características externas, tal como o tempo de exposição ao hidrogénio (Kamoutsi et al., 2006), temperatura, pressão e cargas aplicadas (Dwivedi & Vishwakarma, 2018).

### 2.5.2 Material parede interna

Será desejável que o material escolhido apresente um módulo de elasticidade e tensão de cedência elevados, elevada resistência à fratura, elevada rigidez, bem como uma baixa massa volúmica e permeabilidade ao hidrogénio. No entanto, não existe nenhum material que apresente todas estas características em simultâneo. Dentro destes parâmetros, por norma, o módulo de elasticidade e a massa volúmica são os parâmetros que dominam o processo de projeto do tanque; no entanto, em aplicações criogénicas o tamanho crítico da falha também é relevante (Mital et al., 2006; Winnefeld et al., 2018).

Além das características apresentadas acima é também importante que o material apresente características que permitam detetar falhas antes de as mesmas se tornarem catastróficas, nomeadamente cedência antes da falha e fuga antes da falha. No primeiro caso, à medida que as fissuras se propagam o material sofre deformação plástica,

servindo assim de aviso antes das fissuras atingirem o tamanho crítico. No segundo caso, as fissuras atingem a camada mais externa do material libertando pressão e evitando a falha catastrófica (Mital et al., 2006).

Materiais compósitos apresentam uma tensão de rotura elevada associada a massas volúmicas reduzidas. É recomendada a utilização de materiais compósitos metálicos reforçados de forma descontínua (estruturas híbridas), mais especificamente alumínio reforçado descontínuamente. Apesar das características promissoras deste grupo de materiais, a sua utilização iria aumentar de forma bastante drástica o custo do processo de produção do tanque. Associado ao custo existe também o problema de permeação de hidrogénio e o facto de os materiais compósitos apresentarem diferentes coeficientes de expansão térmica (CET) o que pode induzir tensões indesejadas sobre o material (Mital et al., 2006; Winnefeld et al., 2018).

Materiais cerâmicos também apresentam tensões de roturas elevadas, mas devido ao seu comportamento frágil não são viáveis para este tipo de aplicação (Mital et al., 2006).

De forma similar, os materiais metálicos apresentam uma tensão de rotura suficientemente alta associada a uma massa volúmica entre os 1500 a 7800 kg·m<sup>-3</sup>, o que em conjunto com os diferentes problemas apresentados pelos materiais compósitos torna este grupo de materiais adequado para a aplicação em questão. Devido à ampla utilização deste grupo de materiais o seu comportamento será bastante previsível nas mais variadas aplicações (Winnefeld et al., 2018).

As desvantagens e vantagens dos diferentes grupos de materiais apresentados anteriormente são sintetizadas na tabela 5.

Segundo a literatura, (Mital et al., 2006) a liga de alumínio 2219 é considerada o material mais adequado para a construção da parede interna do tanque, visto que apresenta um excelente compromisso entre as diferentes características que são necessárias. Este material, a temperaturas criogénicas, 20 K, apresenta uma massa volúmica de 2825 kg·m<sup>-3</sup> e uma tensão de rotura de 172 MPa (Winnefeld et al., 2018).

Tabela 5- Sintetização vantagens e desvantagens dos diferentes materiais (Mital et al., 2006) Adaptado

Grupo Materiais	Vantagens	Desvantagens
Metálicos	Bem estabelecido Custo relativamente reduzido Fácil fabricação Permeação insignificante	Massa elevada Condutibilidade térmica (k) elevada
Compósitos	Massa reduzida Elevada rigidez e tensões de fratura	Custo elevado Propenso à permeação Propenso a falhas devido a diferentes CET Problemas durante processo de produção Necessário introduzir barreira à permeação
Híbridos	Potencialidade de obter solução com peso mais baixo possível	Complexidade de produção Custo elevado Propenso a falhas devido a diferentes CET

### 2.5.3 Isolamento

A escolha de um material adequado para o isolamento do tanque é de elevada importância para este sistema de armazenamento. Dependendo das características do material e da espessura da camada de isolamento, maiores ou menores serão as necessidades de arrefecimento do fluido de forma a garantir que o mesmo se mantém no estado líquido.

Existem duas opções quanto ao tipo de isolamento, ativo ou passivo. Os sistemas ativos são aqueles que necessitam de uma fonte de energia externa (como exemplo, um sistema que faça uso de uma bomba de vácuo). Os sistemas passivos não necessitam de qualquer tipo de fonte de energia (Brewer et al., 1991).

Um dos principais problemas quanto ao sistema de isolamento será a infiltração de gases atmosféricos, que à temperatura do hidrogénio líquido irão condensar ou mesmo solidificar. De forma a resolver este problema poderá ser utilizado um sistema de isolamento ativo, sendo necessário manter uma pressão de cerca de  $1,33 \times 10^{-3}$  bar (Winnefeld et al., 2018). No entanto, manter o nível de vácuo necessário a garantir que as propriedades térmicas não se degradem é difícil. É também necessário ter em conta os diferentes CET entre as paredes do tanque que poderão colocar em causa as propriedades do isolamento (Mital et al., 2006).

De forma a seleccionar qual o melhor isolamento térmico, é avaliada a condutibilidade em conjunto com a sua massa volúmica. O ideal será um material que apresente condutibilidade reduzida em conjunto com uma baixa massa volúmica. No entanto, é necessário ter em conta que, por norma, materiais com condutibilidade baixa apresentam um CET elevado. Desta forma, materiais que apresentem um CET reduzido em conjunto com condutibilidade reduzida são desejáveis (Mital et al., 2006).

Segundo um estudo realizado pela NASA (Brewer et al., 1991), em que foram seleccionados 15 possíveis materiais de isolamento, foi concluído que o melhor material em termos de desempenho e segurança seria uma espuma de célula rígida. É também considerado um sistema de isolamento baseado em microesferas de aço mantidas em vácuo.

Igualmente eficazes serão os sistemas de isolamento multicamada, com o inconveniente de serem extremamente sensíveis e dependentes no nível de vácuo utilizado (Verstraete, 2009).

Como exemplo de um sistema de isolamento multicamada é apresentada uma solução baseada em duas secções de espuma Rohacell em conjunto com duas barreiras de vapor, que pode ser visualizado na figura (Winnefeld et al., 2018).



Figura 7 - Sistema de isolamento baseado em espuma Rohacell. (Winnefeld et al., 2018) Adaptado

A barreira de vapor é separada da espuma Rohacell com recurso a uma película de poliéster e duas folhas de alumínio (Winnefeld et al., 2018).

Na tabela 6 é possível verificar os possíveis materiais isolantes a utilizar, bem como algumas características importantes.

Tabela 6- Características dos materiais de isolamento. (Mital et al., 2006; Winnefeld et al., 2018) Adaptado

Material/ sistema	$k$ ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	Massa volúmica ( $kg \cdot m^{-3}$ )
Isolamento multicamada em vácuo (MLI)	$10^{-5} - 10^{-8}$	-
Microesferas em vácuo	$10^{-6} - 10^{-7}$	-
Espuma Rohacell	$35 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$	35,24
Aerogel	$10^{-2} - 10^{-7}$	100 - 500
Perlita	$10^{-5} - 10^{-6}$	128
Espumas poliuretano	$10^{-2} - 10^{-4}$	32 - 64
Poliimida	$3,5 \times 10^{-1}$	1430

Dos materiais apresentados na tabela 6 é de ressaltar que os materiais aerogel e perlita dificilmente poderiam ser equacionados devido aos seus intervalos de temperaturas de utilização (temperatura mínima  $-200$  °C), no entanto serão apenas contemplados para comparação em termos de cálculo.

## 2.6 Sistema de refrigeração

### 2.6.1 Fluido frigorígeno

Após determinação do ganho térmico do tanque será necessário dimensionar um sistema de refrigeração. O sistema em questão será denominado de sistema de refrigeração criogénico, visto que opera a temperaturas inferiores a 150 K. Neste tipo de sistema, os fluidos frigorígenos normalmente utilizados são o nitrogénio (R-728), hélio (R-704), néon e o próprio hidrogénio (R-702/R-702p) (Clauss, 1980; Notardonato et al., 2017). No caso do hidrogénio, existem duas nomenclaturas que identificam o fluido frigorígeno. Isto acontece devido ao facto de o hidrogénio apresentar duas estruturas moleculares diferentes, orto-hidrogénio e para-hidrogénio. A mistura de ambas as estruturas, à temperatura ambiente, é o hidrogénio comum. À temperatura de ebulição, em condições normais, o hidrogénio é composto por 99,79% de para-hidrogénio (Timmerhaus & Flynn, 1989). A escolha do fluido mais adequado será dependente das características do sistema de refrigeração, nomeadamente o tipo de compressores utilizados, razões de compressão, questões de segurança, entre outros parâmetros que se possam mostrar relevantes. Quanto ao nitrogénio, apesar das suas características, praticamente inerte, não é tóxico, nem explosivo, levanta uma questão de segurança relevante. Os tubos/recipiente que contém o nitrogénio no estado líquido condensam o oxigénio. O oxigénio no estado líquido cria condições potencialmente inflamáveis ou explosivas, através do aumento da combustibilidade de múltiplos materiais. Este fenómeno aumenta de forma considerável o perigo de explosão (Timmerhaus & Flynn, 1989). Quanto ao néon e ao hélio, devido às suas características, nomeadamente a temperatura relativamente alta do ponto triplo do néon e o aumento do custo dos compressores quando é utilizado apenas hélio. A solução mais apropriada será utilizar uma mistura de ambos os fluidos, o que torna o processo mais complicado (Quack, 2003). No caso do hidrogénio, apesar de possível a sua compressão com recurso a turbocompressores, a sua eficiência será reduzida. De forma a manter a eficiência do processo, a solução irá passar pela utilização de compressores de pistões (Quack, 2003). Algumas características destes fluidos podem ser consultadas na tabela 7.

Tabela 7- Propriedades fluidos frigoríficos. (Timmerhaus &amp; Flynn, 1989) Adaptado

Propriedades	LHe	LN <sub>2</sub>	LH <sub>2</sub>	Néon
Ponto de ebulição (K)	4,224	77,347	20,268	27,09
Massa volúmica (kg·m <sup>-3</sup> )	124,96	808,9	70,78	1204
Entalpia vaporização (kJ·kg <sup>-1</sup> )	20,73	198,3	445,6	86,6
Calor específico (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	4,56	2,04	9,78	1,84
Viscosidade (kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·x10 <sup>6</sup> )	3,57	157,9	13,06	124,0
Condutibilidade térmica (mW·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	27,2	139,6	118,5	113
Temperatura ponto triplo (K)	-	63,148	13,803	24,56

### 2.6.2 Princípio de funcionamento

O sistema de refrigeração será baseado num ciclo de compressão a vapor, em que é fornecida energia ao sistema para que seja possível manter o hidrogénio a uma temperatura inferior à de ebulição. Este tipo de ciclo é amplamente utilizado neste tipo de aplicações, em parte devido à sua simplicidade quando comparado com outros métodos e também devido à sua eficiência (Timmerhaus & Flynn, 1989).

O ciclo utilizado no sistema de refrigeração pode ser analisado com recurso a um diagrama pressão-entalpia (Ph), ou temperatura-entropia. O diagrama Ph, que pode ser considerado mais útil, é apresentado na figura 8 (Dossat & Horan, 2001).

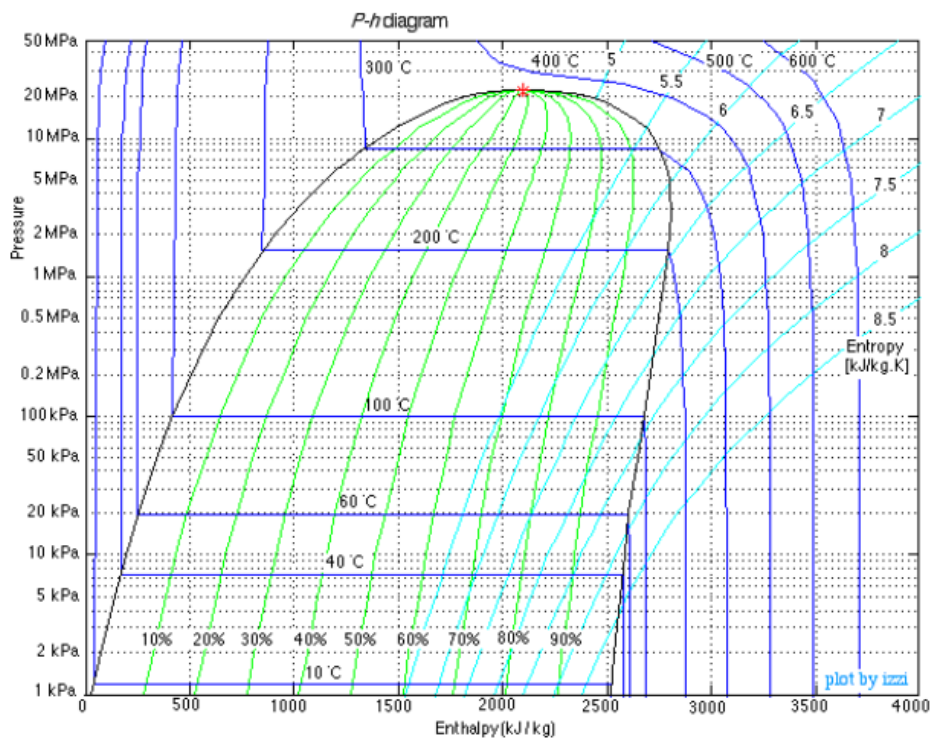


Figura 8 - Diagrama Ph

Através da figura 8 é possível identificar linhas isotérmicas, linhas azuis, isobáricas e isentálpicas, traço interrompido na horizontal e vertical nomeadamente, a qualidade da mistura, linhas a verde e ainda o ponto crítico, ponto vermelho.

A evolução das características do fluido ao longo do sistema será a apresentada na figura 9.

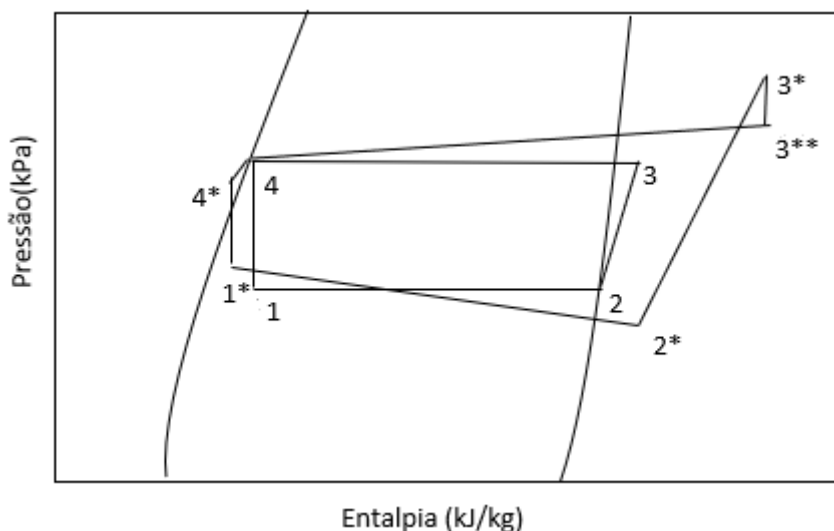


Figura 9 - Diagrama Ph do ciclo de refrigeração

Na figura 9 estão representados dois ciclos, o ciclo ideal, 1-2-3-4, onde não são contempladas as perdas de carga ao longo do circuito e é considerado que o refrigerante entra no compressor como vapor saturado, ponto 2 e sai do condensador como líquido saturado, ponto 4. Se todas estas considerações não forem utilizadas obtemos então um ciclo mais aproximado do real, 1\*-2\*-3\*-3\*\*-4\*.

Utilizando o ciclo ideal como referência, os diferentes processos que ocorrem ao longo do circuito são os seguintes;

- 4 – 1; ocorre no dispositivo de expansão. É um processo isentálpico em que o fluido sofre uma queda de pressão desde a sua pressão de condensação até à sua pressão de evaporação. Quando o fluido é expandido a sua temperatura também diminui até à temperatura de evaporação.
- 1 – 2; ocorre no evaporador. Processo isotérmico e isobárico. À medida que o refrigerante percorre o evaporador absorve calor do espaço a refrigerar, evaporando devido a este ganho energético.
- 2 – 3; ocorre no compressor. Processo isotrópico. O fluido é comprimido desde a sua pressão de evaporação até à sua pressão de condensação.
- 3 – 4; ocorre no condensador. Processo isobárico. O fluido rejeita calor para o meio exterior, acabando por atingir a sua temperatura de saturação e condensa.

Com o conhecimento do ciclo de refrigeração é agora possível determinar quatro valores importantes ao dimensionamento do sistema.

O primeiro valor a determinar será a potência do evaporador,  $Q_{evap}$ . É importante ressaltar que a potência do evaporador terá de ser, no mínimo, igual ao ganho térmico do tanque. O termo  $Q_{evap}$  é calculado tendo em conta o ganho energético do fluido refrigerante ao passar pelo evaporador, equação 13 (Dossat & Horan, 2001).

$$Q_{evap} = \dot{m}(h_2 - h_1) \quad (13)$$

O termo  $\dot{m}$  apresentado na equação 13 representa o fluxo mássico de refrigerante que percorre o circuito, e os termos  $h_i$  representam os valores da entalpia do fluido à saída e entrada da secção em análise. Para qualquer uma das equações apresentadas neste capítulo, independentemente de ser considerado o ciclo ideal ou real, o cálculo será feito da mesma forma, apenas são alterados os valores  $h_i$ .

De seguida pode ser determinada a potência do compressor,  $W_{comp}$ , equação 14. Durante o processo de compressão, é realizado trabalho sobre o vapor e a sua entalpia irá aumentar numa quantidade igual à energia calorífica equivalente à energia do trabalho mecânico realizado sobre o fluido (Dossat & Horan, 2001).

$$W_{comp} = \dot{m}(h_3 - h_2) \quad (14)$$

Ao realizar o cálculo da  $W_{comp}$ , é necessário ter em consideração do rendimento do compressor,  $\eta_{comp}$ . Desta forma,  $W_{comp}$  será calculado através da equação 15

$$W_{comp} = \frac{\dot{m}(h_3 - h_2)}{\eta_{comp}} \quad (15)$$

Pode, também, ser determinada a potência do condensador,  $Q_{cond}$ . A energia calorífica total cedida pelo fluido refrigerante é determinada pela diferença entre a entalpia no ponto 4 e no ponto 3, equação 16 (Dossat & Horan, 2001).

$$Q_{cond} = \dot{m}(h_4 - h_3) \quad (16)$$

Através dos valores calculados é então possível calcular o coeficiente de desempenho do sistema, COP. O COP será calculado pelo quociente entre  $Q_{evap}$  e  $W_{comp}$ , equação 17 (Dossat & Horan, 2001).

$$COP = \frac{Q_{evap}}{W_{comp}} \quad (17)$$

Como é possível verificar através da equação 17, quanto maior  $W_{comp}$  menor será o COP. O valor de  $W_{comp}$  depende da diferença entre os dois patamares de pressão, pressão de evaporação e condensação. Quanto menor a diferença entre os dois patamares, menor o valor de  $W_{comp}$  e por sua vez, maior o valor do COP.

De forma a aumentar o COP, aquilo que poderá ser feito será utilizar um ciclo de refrigeração a dois estágios. Desta forma, ao invés de termos apenas um compressor a realizar todo o trabalho, podem ser utilizados dois compressores, um de baixa pressão,  $Q_{comp1}$ , e outro de alta pressão,  $Q_{comp2}$ , figura 10.

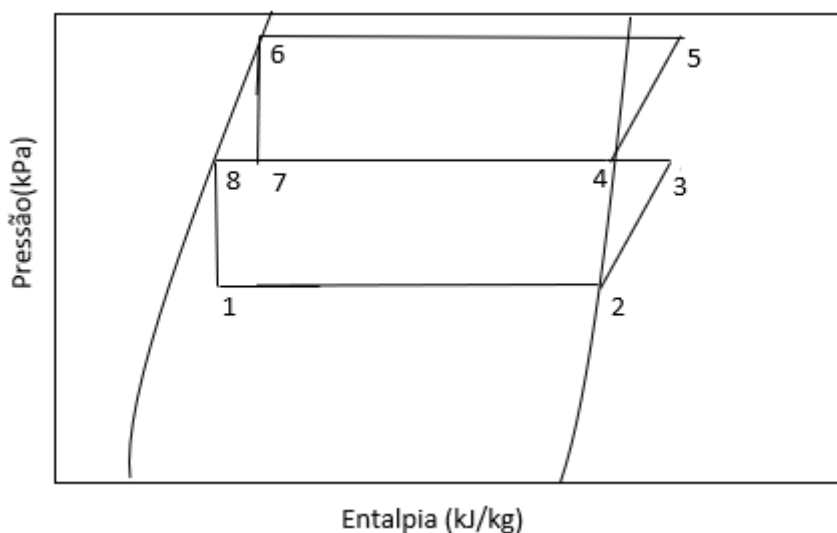


Figura 10 - Diagrama Ph de um ciclo de refrigeração a dois estágios

Utilizando um ciclo de refrigeração similar ao apresentado na figura 10, o COP será calculado através da equação 18.

$$COP = \frac{Q_{evap}}{W_{comp1} + W_{comp2}} \quad (18)$$

Com a adição de um novo patamar de evaporação o COP do ciclo irá aumentar e a tendência iria continuar à medida que fossem adicionados novos estágios de compressão. No entanto, é também necessário ter em conta o aumento dos custos derivados do equipamento adicional necessário (Kanoğlu, 2002).



# DESENVOLVIMENTO

- 3.1 Estrutura do tanque
- 3.2 Cálculo do ganho térmico
- 3.3 Sistema de refrigeração
- 3.4 Análise financeira
- 3.5 Análise de resultados



## 3 DESENVOLVIMENTO

### 3.1 Estrutura do tanque

A estrutura do tanque apesar de já ter sido apresentada nos capítulos iniciais, será agora exposta com maior detalhe devido à sua importância para o cálculo do ganho térmico. Para ambos os tanques estudados, cilíndrico ou esférico, os cálculos que serão apresentados têm em consideração um volume de 1 m<sup>3</sup>. O volume de ambos os tanques, esférico e cilíndrico, é calculado através das equações 19 e 20, nomeadamente.

$$V_{esfera} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (19)$$

$$V_{cilindro} = \frac{4}{3} \pi r_{fundos-copados}^3 + \pi r_{cilindro}^2 L \quad (20)$$

No caso do tanque cilíndrico, os parâmetros que necessitam de ser definidos são a razão entre o diâmetro e o comprimento, D/L, o raio dos fundos copados e a espessura dos diferentes constituintes das paredes.

A razão D/L poderá ter maior ou menor importância dependendo da sua disposição. No caso de o tanque estar disposto na vertical, o mesmo deve respeitar a condição apresentada no capítulo 2.4. Se tal não acontecer será necessário utilizar diferentes pressupostos para o cálculo do coeficiente de convecção externo em volta do corpo cilíndrico. Este é um parâmetro que pode apresentar diferentes valores dependendo do tipo de aplicação do tanque e características do local de instalação do mesmo. Verificando catálogos comerciais de tanques com aplicações semelhantes, nomeadamente armazenamento de gás natural no estado líquido, este valor pode variar entre 2 e 9. Para o caso presente, foi escolhido o valor 5, de forma a garantir que a condição mencionada anteriormente é respeitada.

Quanto os fundos copados, as extremidades do tanque cilíndrico, será necessário determinar o seu raio, para que seja possível o cálculo do coeficiente de convecção externo e interno. Foi estipulado que seria utilizado um fundo copado do tipo Korbogen, figura 11, apropriado para pressões média/altas. Tendo em conta que a pressão interior do tanque é de 3 bar, os fundos copados selecionados serão adequados. Neste tipo de fundos, o raio esférico interior varia entre 0,8 e 0,9 do diâmetro interno do tanque. Neste caso específico foi utilizado 0,9.

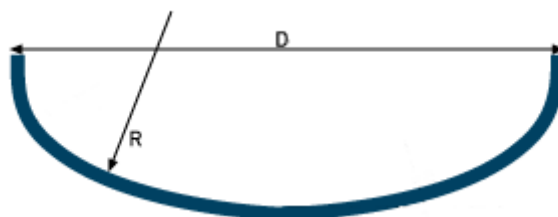


Figura 11- Fundos copados tipo Korbogen

Quanto à espessura da parede do tanque, sendo representado na figura 12 o seu corte transversal, constituída pela parede interna (1), externa (4), isolamento (2) e apoios estruturais (3).

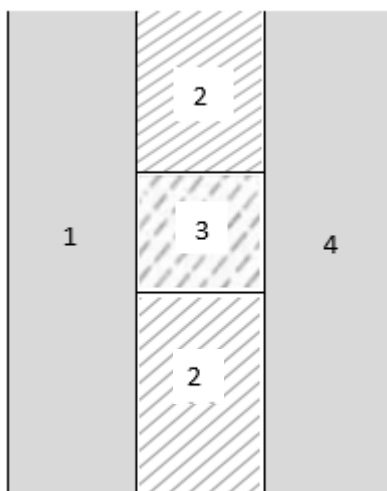


Figura 12 - Representação da parede do tanque

A espessura dos elementos 1 e 4 serão determinantes para a integridade estrutural do tanque, algo que não é o foco da presente dissertação. A sua contribuição para o isolamento térmico do tanque será mínima, devido à elevada condutibilidade térmica associada aos materiais típicos de construção. Do ponto de vista estrutural, a espessura da parede externa de um tanque cilíndrico com fundos copados pode ser calculada através da equação 21 (Alkhaledi et al., 2021).

$$e_{parede} = \frac{rP}{2\sigma_y} FS \quad (21)$$

A equação 21 é dependente do raio interno do tanque,  $r$ , da pressão a que o hidrogénio líquido é armazenado,  $P$ , a tensão de cedência do material escolhido,  $\sigma_y$  e de um fator de segurança,  $FS$ .

Através da equação 21 é apenas calculada a espessura da parede externa do tanque, camada 4 da Figura 12, seria ainda necessário utilizar diferentes correlações para o cálculo da espessura da parede interna, camada 1 da Figura 12. Mais uma vez, tendo em conta que o dimensionamento estrutural não é relevante, será utilizada uma espessura de 10 mm para ambas as paredes, interna e externa. Esta espessura, quando comparada com a estrutura de um tanque semelhante, sujeito a pressões interiores superiores, pode ser considerada aceitável (Kashkarov et al., 2021).

Quanto ao isolamento, o elemento que terá maior influência no ganho térmico do tanque, a espessura será, inicialmente, igual à espessura das paredes adjacentes, 10mm. De seguida, esta espessura é aumentada em incrementos de 10mm até atingir os 50mm e é analisada a variação no ganho térmico.

Por fim, os apoios estruturais terão a mesma espessura do isolamento e terão uma estrutura cilíndrica. Conhecendo a espessura fica apenas por definir o seu raio. Neste caso, quando comparado às paredes interna e externa, será mais difícil estimar a dimensão adequada para este elemento estrutural. No entanto, devido à importância relativamente baixa que este elemento terá no comportamento térmico do tanque, a sua dimensão pode ser arbitrada sem grandes repercussões no valor do ganho térmico. Foi então definido um raio de 10cm. Apesar da importância relativamente baixa no comportamento térmico, este elemento estrutural deve ser analisado. Os apoios estruturais serão construídos com o mesmo material das paredes com função estrutural. Devido a este facto, a condutibilidade térmica será amplamente maior que a do isolamento, o que se traduz numa ponte térmica linear em todos os apoios. Poder-se-ia considerar condução bidimensional: perpendicularmente e ao longo das camadas, Figura 12. Contudo, os gradientes de temperatura são maiores na direção perpendicular que ao longo das camadas; além disso, a área de superfície dos apoios apenas representa 0,68% da área de superfície do tanque, donde o efeito das pontes lineares no ganho térmico será intangível. Por isso, considerou-se condução monodimensional perpendicular às camadas.

No caso de serem utilizados apoios estruturais de maiores dimensões, ou então em maior número, a sua contribuição negativa para o ganho térmico do tanque pode ser mitigada utilizando maior espessura de isolamento, ou então utilizar o sistema de refrigeração integrado do tanque para arrefecer, também, os apoios estruturais. Uma esquematização deste tipo de sistema é representada na figura 13 (Plachta et al., 2014).

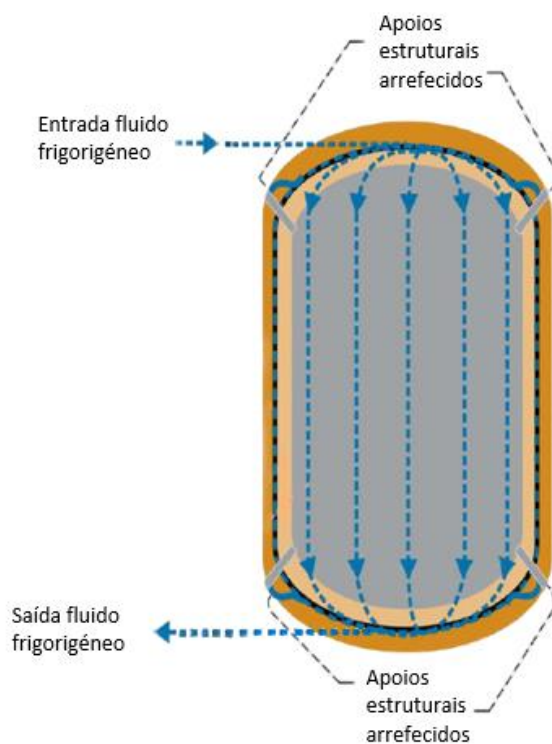


Figura 13 - Tanque com arrefecimento ativo dos apoios estruturais. (Plachta et al., 2014) Adaptado

Quanto à estrutura do tanque esférico, a espessura das paredes, número e raio dos apoios estruturais serão iguais às dimensões utilizadas no tanque cilíndrico, para que seja possível realizar uma comparação de resultados entre os diferentes casos.

Um resumo de todas as dimensões referentes aos tanques cilíndrico e esférico são apresentadas nas tabelas 8 e 9, nomeadamente.

Tabela 8 - Dimensões tanque cilíndrico

$r_{\text{tanque}}$	0,382	m
$L_{\text{tanque}}$	1,913	m
$V_{\text{tanque}}$	1	m <sup>3</sup>
$e_{\text{parede-interna}}$	10	mm
Isolamento	10/20/30/40/50	mm
$e_{\text{parede-externa}}$	10	mm
Nº Apoios	8	
$r_{\text{fundos-copados}}$	0,306	m

Tabela 9- Dimensões tanque esférico

$r_{\text{tanque}}$	0,620	m
$V_{\text{tanque}}$	1	m <sup>3</sup>
$e_{\text{parede-interna}}$	10	mm
Isolamento	10/20/30/40/50	mm
$e_{\text{parede-externa}}$	10	mm
Nº Apoios	8	

## 3.2 Cálculo do ganho térmico

### 3.2.1 Propriedades termofísicas do hidrogénio

Começa-se por definir algumas propriedades termofísicas do hidrogénio que se encontra armazenado no interior do tanque. Para que tal seja possível existem duas propriedades que estão definidas à partida: pressão e temperatura. Para o presente caso será considerado que a temperatura e pressão do hidrogénio é uniforme. No entanto, na realidade, a temperatura do hidrogénio, bem como a pressão, aumentam de forma gradual, devido ao calor absorvido do ambiente circundante. Este problema é minimizado com a utilização de um isolamento adequado, aliado ao sistema de refrigeração integrado. No entanto, mitigar por completo este problema é de elevada complexidade.

Como já foi referido, o ganho térmico do tanque é traduzido num aumento de temperatura. Esta alteração térmica, na realidade, ocorre de forma não homogénea, exibindo uma estratificação térmica, fenómeno representado na figura 14 (Kang et al., 2018). A figura 14 apenas representa a o fenómeno da estratificação térmica não tendo em consideração as geometrias do tanque utilizadas no presente trabalho.

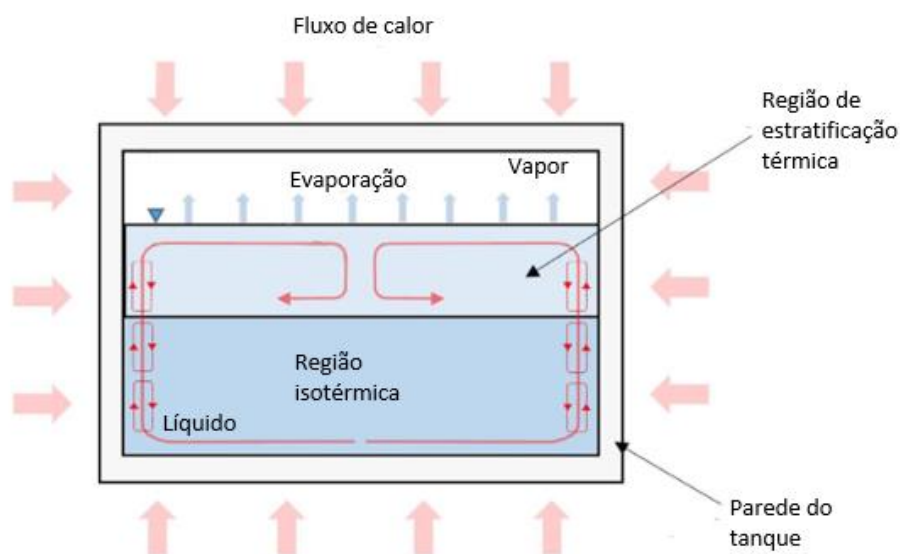


Figura 14- Representação esquemática da estratificação térmica do tanque. (Kang et al., 2018) Adaptado.

As setas a vermelho no interior do tanque, apresentadas na figura 14, representam linhas de correntes de convecção. Estas correntes de convecção são geradas devido a diferenciais de temperatura junto à parede e junto à superfície do líquido e representam o principal fator para a estratificação da temperatura. Para um estudo preciso da influência deste tipo de fenómeno poder-se-ão usar modelos CFD complexos(Kang et al., 2018) . Devido a este motivo, tal como já referido, a estratificação da temperatura não será considerada.

Definido que a pressão e temperatura serão uniformes ao longo do fluido armazenado, são considerados os seguintes valores, 3 bar e 22 K. Desta forma é então possível, através das tabelas termodinâmicas no Anexo 6.1 – Propriedades termofísicas hidrogénio, obter os valores da massa volúmica,  $\rho$ , viscosidade dinâmica e cinemática,  $\mu$  e  $\nu$ , calor específico a pressão constante,  $C_p$ , condutibilidade térmica,  $k$ . Os valores das propriedades agora mencionadas são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 - Propriedades do hidrogénio líquido

T	22	K
P	3	bar
$\mu$	$3,78 \times 10^{-6}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$C_p$	0,0125	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$k$	0,0369	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\rho$	16,6139	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\nu$	$1,28 \times 10^{-6}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

### 3.2.2 Propriedades termofísicas do ar ambiente

Quanto ao ambiente onde o tanque estará inserido, serão definidas as seguintes condições, temperatura de 20 °C e pressão atmosférica padrão. Em capítulos posteriores serão consideradas temperaturas diferentes de forma a verificar o efeito no ganho térmico e no sistema de refrigeração integrado. Conhecendo a temperatura do ar ambiente,  $T_{amb}$ , é então possível calcular a difusividade térmica,  $\alpha$ , através da equação 22, a viscosidade cinemática,  $\nu$ , através da equação 23 e o coeficiente de expansão térmica,  $\beta$ , através da equação 24 (Alkhaledi et al., 2021).

$$\alpha = -3,119 \times 10^{-6} + 3,541 \times 10^{-8} \times T_{amb} + 1,679 \times 10^{-10} \times T_{amb}^2 \quad (21)$$

$$\nu = -2,079 \times 10^{-6} + 2,77 \times 10^{-8} \times T_{amb} + 1,077 \times 10^{-10} \times T_{amb}^2 \quad (22)$$

$$\beta = \frac{1}{T_{amb}} \quad (23)$$

A partir da consulta de tabelas termodinâmicas é, também, possível consultar o valor da condutibilidade térmica (Haynes et al., 2016). Os valores das propriedades apresentadas são expostos na tabela 11.

Tabela 11- Propriedades do ar ambiente

$\alpha$	$2,167 \times 10^{-5}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$\nu$	$1,528 \times 10^{-5}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$\beta$	0,00341	$\text{K}^{-1}$
$k$	0,00263	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

### 3.2.3 Método de cálculo

Com recurso aos valores da tabela 10 e 11 serão calculados três parâmetros adimensionais e posteriormente introduzidos nas equações apresentadas no capítulo 2.4. Através destas equações é iniciado o processo iterativo de cálculo, em que são estimadas as temperaturas da superfície interna e externa,  $T_1$  e  $T_4$ . Após convergência do método iterativo são obtidos os valores finais dos coeficientes de convecção, possibilitando o cálculo do ganho térmico.

Os três parâmetros adimensionais a definir serão o número de Grashof, equação 25, número de Prandtl, equação 26 e número de Rayleigh, equação 27 (Incropera & Dewitt, 2008).

$$Gr_{x,c} = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)x^3}{\nu^2} \quad (25)$$

$$Pr = \frac{Cp\mu}{k} \quad (26)$$

$$Ra_{x,c} = GrPr \quad (27)$$

O parâmetro  $x$ , presente na equação 25, que, por sua vez, também irá afetar a equação 27 é dependente do tipo de geometria em questão. No caso do tanque cilíndrico é necessário analisar separadamente o corpo cilíndrico e os fundos copados. Analisando o corpo cilíndrico, o parâmetro “ $x$ ” poderá ser substituído pelo seu comprimento, ou diâmetro, dependendo da sua disposição (horizontal/vertical) e do coeficiente de convecção em questão. Quanto aos fundos copados, o seu comportamento, em conjunto, será aproximado ao de uma esfera e o parâmetro “ $x$ ” será o seu diâmetro. No caso do tanque esférico, à semelhança dos fundos copados, o parâmetro “ $x$ ” será o diâmetro do tanque.

### 3.2.3.1 Cilindro com orientação vertical

No que diz respeito ao tanque cilíndrico, independentemente da sua disposição no espaço, será necessário considerar o corpo cilíndrico e os fundos copados, tal como já foi referido anteriormente. Tendo isto em atenção, ambos os coeficientes de convecção, interno e externo, terão de ter em consideração estas geometrias.

Iniciando o cálculo do  $h_{\text{ext}}$  são definidos os parâmetros adimensionais necessários, tabela 12.

Tabela 12- Parâmetros adimensionais necessários ao cálculo do  $h_{\text{ext}}$

$Pr$	0,71
$Gr_{L\text{-cilindro}}$	$3,58 \times 10^7$
$Ra_{L\text{-cilindro}}$	$2,52 \times 10^9$
$Nu_{L\text{-cilindro}}$	163,54
$Ra_{D\text{-esfera}}$	$8,27 \times 10^7$
$Nu_{D\text{-esfera}}$	45,31

Para que seja possível obter os valores presentes na tabela 12, é necessário conhecer a temperatura da parede externa,  $T_4$ . É estimada uma temperatura inicial de 19°C. Os valores apresentados são os obtidos após convergência do método iterativo para uma  $T_4$  de 16,44 °C.

Garantindo que a seguinte condição, apresentada anteriormente no capítulo 2.4, é respeitada, é possível calcular o  $h_{\text{ext}}$ .

$$D_{\text{cilindro}} \geq \frac{35L}{Gr_L^{1/4}}$$

$$0,77 \geq 0,27$$

Confirmado que esta condição é respeitada, é então possível calcular o  $h_{\text{ext}}$ , tabela 13.

Tabela 13- Valores  $h_{\text{ext}}$

$h_{\text{ext-cilindro}}$	2,24	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$h_{\text{ext-esfera}}$	1,57	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

Determinado o  $h_{ext}$ , é agora necessário determinar o valor do  $h_{int}$ . O método de cálculo é em tudo semelhante ao anterior. Neste caso é necessário arbitrar a temperatura da parede interna,  $T_1$ . O método iterativo converge quando  $T_1$  igual a  $-238,38$  °C.

Os termos C1 e C2 presentes na equação 4 são apresentados no Anexo 6.2 – Termos C1 e C2.

Os valores finais dos termos necessários para o cálculo do  $h_{int}$  são apresentados na tabela 14 e os valores finais de  $h_{int}$  são apresentados na tabela 15

Tabela 14- Parâmetros adimensionais necessários ao cálculo do  $h_{int}$

$Pr$	$1,28 \times 10^{-6}$
$Gr_{D-cilindro}$	$7,82 \times 10^{11}$
$Ra_{D-cilindro}$	$1,96 \times 10^6$
$NU_{D-cilindro}$	17,57
$Gr_{D-esfera}$	$7,82 \times 10^{11}$
$Ra_{D-esfera}$	$1,00 \times 10^6$
$NU_{D-esfera}$	10,78

Tabela 15- Valores  $h_{int}$

$h_{int-cilindro}$	0,85	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$h_{int-esfera}$	0,52	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

Após determinados os coeficientes  $h_{int}$  e  $h_{ext}$  iniciais será necessário definir a condutibilidade dos diferentes materiais que constituem a parede, para que seja possível terminar o processo de cálculo iterativo. O material da parede interna, bem como dos apoios, será a liga de alumínio 2219, Al 2219, pelos motivos apresentados no capítulo 2.5.2. Algumas características relevantes deste material são apresentadas na tabela 15. Quanto ao material da parede externa, tendo em conta que não estão em contacto direto com o hidrogénio, não existirá o problema de permeação e fragilização. Aliado a este fator, a principal função da parede externa será proteger o isolamento de impactos, poeiras e humidades. Logo, poderá ser utilizado um material de uso mais comum. Foi então selecionado o Aço Inox 4301 Cr-Ni. As características desta liga metálica são apresentadas na tabela 17. Quanto ao isolamento, o primeiro material

considerado no método de cálculo foi o MLI que possui um  $k$  que pode variar consoante o número de camadas utilizadas. Neste caso o valor utilizado é  $10 \times 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Tabela 16- Propriedades Al 2219

Al 2219		
$k$	171	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
$\rho$	2825	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\sigma_{ced}$	172	MPa

Tabela 17- Propriedades Aço inox 4301 Cr-Ni

Aço Inox		
$k$	15	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
$\rho$	7900	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\sigma_{ced}$	270	MPa

Com recurso aos coeficientes  $h_i$  e  $k_i$  é então possível calcular os valores dos parâmetros  $R_{iso,i}$  e  $R_{conv,i}$  e por consequência o valor do ganho térmico. Os valores  $R_{iso,i}$  serão calculados através da soma das equações 2 e 3. Isto é necessário devido à resistência térmica proveniente dos fundos copados e do corpo cilíndrico. Os valores  $R_{conv,i}$  serão calculados através da soma das equações 10 e 11. Os valores obtidos são apresentados na tabela 18.

Tabela 18- Resistências térmicas

$R_{conv1}$	3,53	$\text{m}^2 \cdot \text{KW}^{-1}$
$R_{iso1}$	$6,06 \times 10^{-5}$	$\text{m}^2 \cdot \text{KW}^{-1}$
$R_{iso2}$	71,27	$\text{m}^2 \cdot \text{KW}^{-1}$
$R_{iso3}$	$4,55 \times 10^{-4}$	$\text{m}^2 \cdot \text{KW}^{-1}$
$R_{iso4}$	$2,33 \times 10^{-4}$	$\text{m}^2 \cdot \text{KW}^{-1}$
$R_{conv2}$	0,99	$\text{m}^2 \cdot \text{KW}^{-1}$

Analisando os valores da tabela 18 é possível verificar que o valor  $R_{iso2}$  representa 93% do somatório total das resistências e 99,99% quando são apenas consideradas as resistências dos materiais da parede do tanque. Tal como seria de esperar, a camada de isolamento será aquela que terá maior influência no valor do ganho térmico

Introduzindo os valores da tabela 18 na equação 12 é obtido o valor do ganho térmico, tabela 19.

Tabela 19- Valor do ganho térmico

Q	3,58	W
---	------	---

Tendo em conta que a equação 12 é equivalente à equação 28 será possível o cálculo da temperatura da superfície das paredes, tabela 20. Quando o valor de  $T_1$  e  $T_4$  arbitrados forem coincidentes com os valores calculados o processo iterativo é finalizado.

$$Q = \frac{T_1 - T_{LH2}}{R_{conv1}} = \frac{T_2 - T_1}{R_{iso1}} = \frac{T_3 - T_2}{R_{iso2}} \dots \quad (28)$$

Tabela 20- Temperatura das diferentes superfícies

$T_1$	-238,38	°C
$T_2$	-238,38	°C
$T_3$	16,44	°C
$T_4$	16,44	°C

### 3.2.3.2 Cilindro com orientação horizontal

O método de cálculo é em tudo semelhante ao anterior, alterando apenas uma das equações para o número de Nusselt, a equação 7 é utilizada ao invés da equação 6. Dado que a estrutura do tanque se mantém e apenas é alterada a sua disposição no espaço, as resistências térmicas das paredes irão ser iguais às apresentadas na tabela 18. Neste capítulo serão apenas apresentadas as resistências de convecção, tabela 21 e o ganho térmico, tabela 22, para comparação de resultados em capítulos posteriores.

Tabela 21- Resistências térmicas de convecção

$R_{conv1}$	2,31	$m^2 \cdot KW^{-1}$
$R_{conv2}$	4,59	$m^2 \cdot KW^{-1}$

Tabela 22- Valor do ganho térmico

Q	3,55	W
---	------	---

### 3.2.3.3 Esfera

O método de cálculo, mais uma vez, será semelhante. No entanto, nesta situação apenas serão necessárias as equações referentes à geometria esférica. Tendo em conta que a estrutura do tanque é diferente, serão apresentados todos os valores das resistências térmicas, tabela 23 e do ganho térmico, tabela 24.

Tabela 23- Resistências térmicas

$R_{conv1}$	0,50	$m^2 \cdot KW^{-1}$
$R_{iso1}$	$1,19 \times 10^{-5}$	$m^2 \cdot KW^{-1}$
$R_{iso2}$	19,71	$m^2 \cdot KW^{-1}$
$R_{iso3}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$m^2 \cdot KW^{-1}$
$R_{iso4}$	$9,31 \times 10^{-5}$	$m^2 \cdot KW^{-1}$
$R_{conv2}$	0,14	$m^2 \cdot KW^{-1}$

Tabela 24- Valor do ganho térmico

Q	13,32	W
---	-------	---

### 3.2.4 Comparação das diferentes configurações

Começando por comparar o ganho térmico das diferentes geometrias/disposições no espaço, valores apresentados novamente na figura 15 para melhor análise. Ao invés do expectável, o valor do ganho térmico do tanque esférico é cerca de 4 vezes superior ao valor de ambos os tanques cilíndricos. Visto que a área de superfície do tanque esférico é 16% inferior, o que se deveria traduzir num valor de ganho térmico inferior. Através dos valores apresentados na tabela 18 e 23, é possível verificar que o valor da resistência térmica do tanque cilíndrico é cerca de 4 vezes superior, daí a disparidade do ganho térmico entre ambos os tanques.

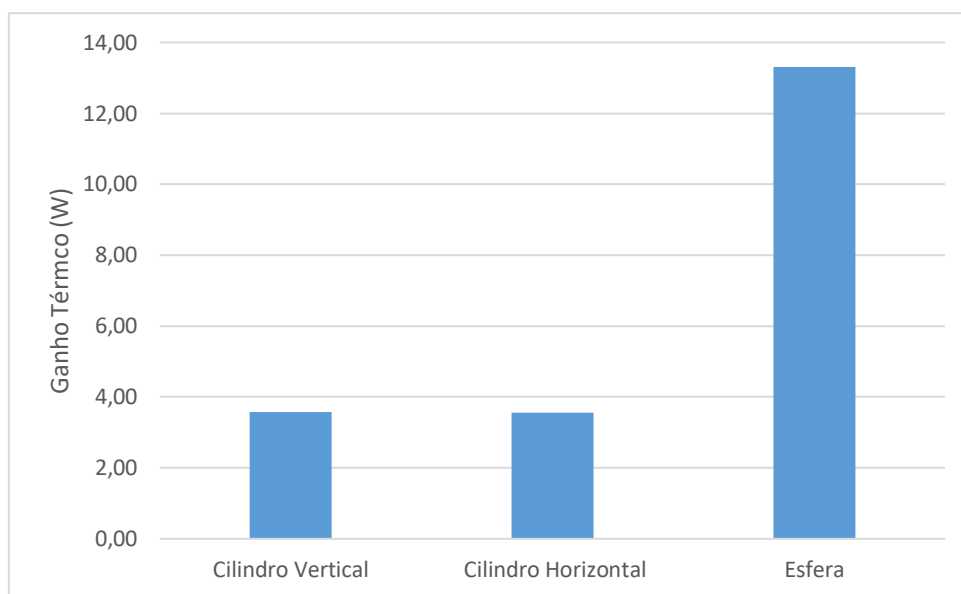


Figura 15 - Valor do ganho térmico referente às diferentes configurações do tanque

Um parâmetro associado ao ganho térmico será temperatura superficial das paredes que constituem o tanque. Utilizando novamente a figura 12, agora para representar a evolução da temperatura ao longo da parede, é obtida a figura 16.

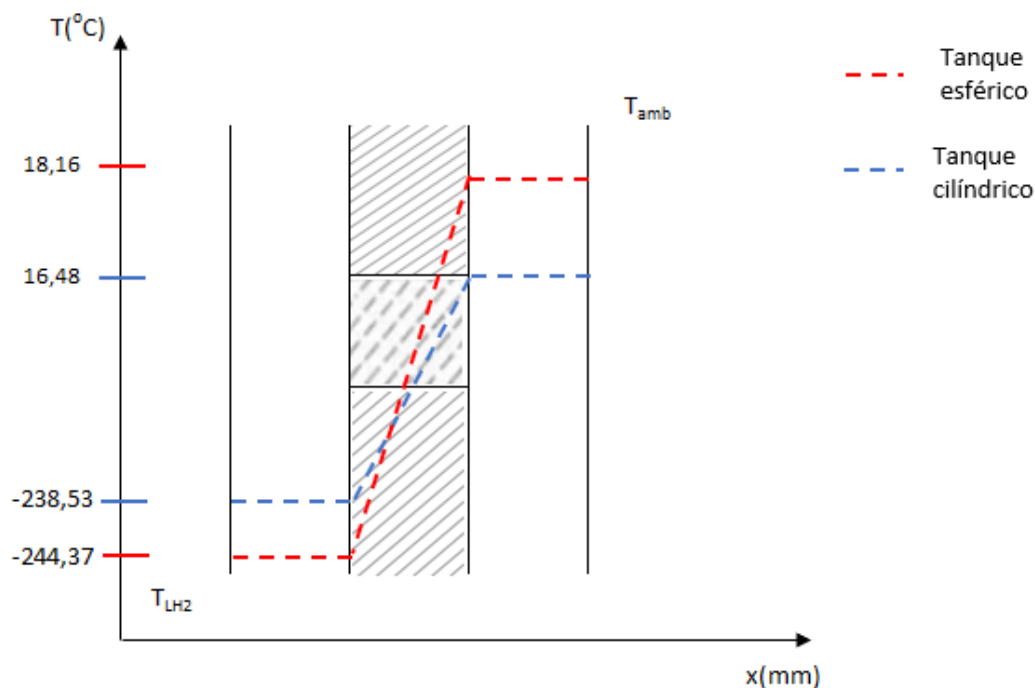


Figura 16 - Evolução da temperatura ao longo da parede do tanque

Na figura 16, o traço interrompido vermelho representa a evolução da temperatura do tanque esférico e a azul a evolução da temperatura do tanque cilíndrico. Visto que o ganho térmico é quase independente da disposição do tanque cilíndrico é apenas representada uma linha para ambos.

Como é possível verificar, a  $T_4$  do tanque esférico é cerca de 9% superior à do tanque cilíndrico e a  $T_1$  cerca de 2% inferior. A  $T_4$  será de interesse, principalmente, para analisar se há formação de condensado em volta do tanque, que poderá alterar o comportamento térmico do tanque e acelerar processos de desgaste superficial.

A diferença entre  $T_{LH_2}$  e  $T_4$  é cerca de 3,5 vezes superior à diferença entre  $T_{amb}$  e  $T_1$ , isto poderá ser explicado pelos valores inferiores dos coeficientes de convecção interiores, traduzidos numa resistência térmica inferior.

### 3.2.5 Análise da temperatura superficial externa

Tal como referido no subcapítulo anterior o valor de  $T_4$  terá interesse para averiguar se irá ocorrer a formação de condensado em volta do tanque. Para que tal ocorra,  $T_4$  deverá apresentar um valor inferior à temperatura de saturação do vapor de água presente no ar. Esta formação de condensado irá afetar, com maior ou menor impacto, dependendo do tipo de condensação. Os diferentes tipos são apresentados na figura 17.

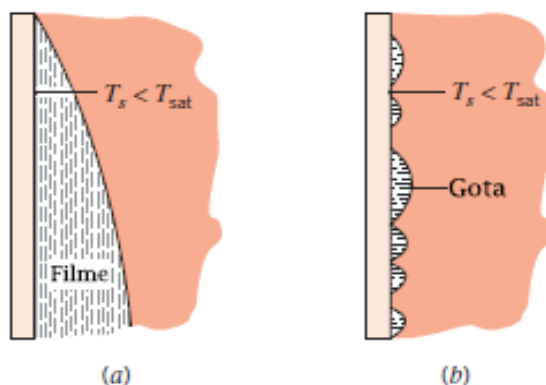


Figura 17 - Tipos de condensação sob uma superfície com temperatura inferior à de saturação. (Incropera & Dewitt, 2008) Adaptado

Como demonstrado na figura 17 a) e b), a condensação ocorre de duas formas dependendo das características da superfície. A forma de condensação mais comum é aquela que forma um filme sob a totalidade da superfície e, por ação da gravidade, flui de forma contínua. Este tipo de condensação é típico das superfícies limpas e descontaminadas. No entanto, se a superfície estiver revestida com algum material com características hidrofóbicas, é possível manter uma condensação sob a forma de gotas. Independentemente do tipo de condensação sob a superfície, o condensado oferece

uma resistência adicional entre o ar e o tanque. Esta resistência será tanto maior quanto o tamanho do filme de condensado e o percentual de superfície ocupado pelas gotas.

De forma a determinar a temperatura de saturação é utilizado o gráfico que relaciona a temperatura de ponto de orvalho, com a temperatura do ar e a humidade relativa, figura 18. Este gráfico é baseado na equação de Tetens.

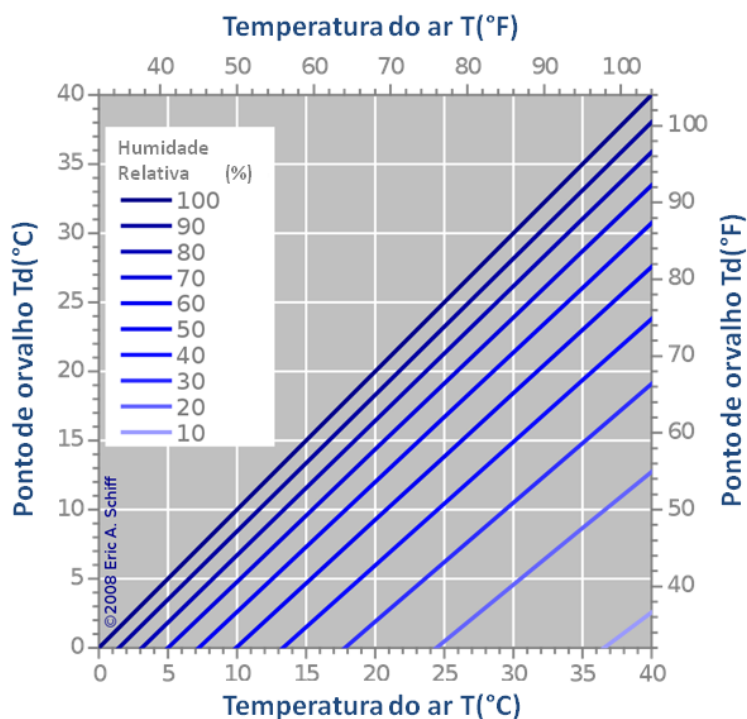


Figura 18 - Gráfico ponto de orvalho baseado na equação de Tetens

Ao analisar a figura 18, para uma  $T_{amb}$  de 20°C e uma humidade relativa entre os 60% e 70% é obtida uma temperatura de saturação entre os 12 e os 14,4°C. Sendo assim determinado que, independentemente da geometria não irá ocorrer a formação de condensado.

### 3.2.6 Taxa de evaporação

A importância do dimensionamento adequado do isolamento do tanque está relacionada com a diminuição, ao máximo, do seu ganho térmico. Este ganho térmico, apesar de reduzido, será traduzido na evaporação parcial do hidrogénio.

A taxa de evaporação,  $m_{evap}$ , será calculada com recurso à entalpia de vaporização do hidrogénio,  $\Delta H_{evap}$  e ao ganho térmico do tanque. O termo  $\Delta H_{evap}$  é uma propriedade do hidrogénio dependente da pressão e temperatura, logo será constante para as três possibilidades de armazenamento. Para o caso presente toma o valor de 0,9 kJ/mol (Aziz, 2021).

Com recurso à equação 29 são calculadas as taxas de evaporação para os três casos, apresentadas na tabela 25.

$$m_{evap} = \frac{Q}{\Delta H_{evap}} \quad (29)$$

Tabela 25- Valores taxa de evaporação

	Cilindro Vertical	Cilindro Horizontal	Esfera
$m_{evap} \text{ (k} \cdot \text{gs}^{-1}\text{)}$	$7,69 \times 10^{-6}$	$6,84 \times 10^{-6}$	$2,97 \times 10^{-5}$

Os valores apresentados na tabela 25, apesar de importantes, terão maior interesse se convertidos na taxa de evaporação diária em termos percentuais.

A massa de hidrogénio será calculada através da equação 30 e tendo em conta que o volume é igual para as três situações, a massa também o será.

$$m_{hidrogénio} = V_{tanque} \times \rho \quad (30)$$

Com recurso aos valores da tabela 25, é então possível obter a variação da massa de hidrogénio, ao longo do tempo, para cada um dos tanques, figura 19.

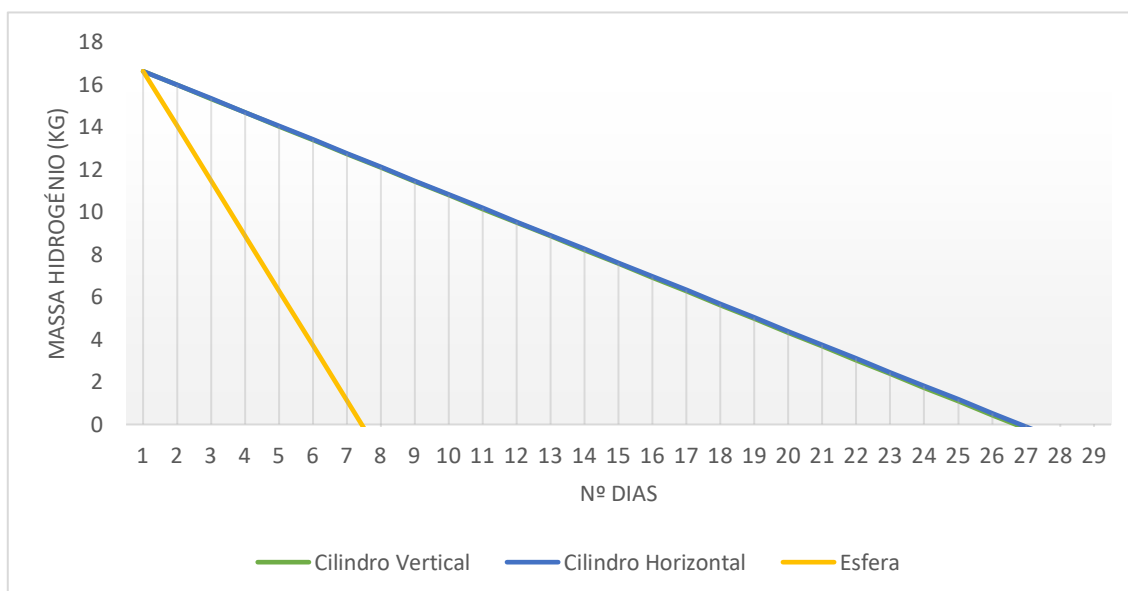


Figura 19 - Influência da taxa de evaporação sob a massa de hidrogénio armazenada

Como é possível verificar através da tabela 25 e figura 15, quanto maior o ganho térmico do tanque, maior a taxa de evaporação o que se traduz numa evaporação completa do hidrogénio mais rápida. No caso de ambos os tanques cilíndricos, o hidrogénio evapora de forma total em cerca de 27 dias. No caso do tanque esférico, cerca de 8 dias. Estes valores, traduzidos em taxa de evaporação diária, representam 4% da massa total armazenada nos tanques cilíndricos e 16% no tanque esférico.

### 3.2.7 Comparação materiais de isolamento

Como já foi comprovado pela literatura e pelo percentual que representa na resistência térmica global, o isolamento é o componente que terá maior influência no comportamento térmico do tanque. Existem múltiplas tecnologias/materiais disponíveis para este tipo aplicação. Deste modo, será de interesse verificar as alterações no comportamento do tanque consoante o tipo de isolamento.

As diferentes opções que serão analisadas neste capítulo são apresentadas novamente na tabela 26. No entanto, são agora apresentados os valores de  $k$  médios, bem como a resistência térmica associada.

Tabela 26- Materiais de isolamento e suas propriedades

Material/ sistema	$K (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$R_{iso-cilindro}$ ( $m^2 \cdot KW^{-1}$ )	$R_{iso-esfera}$ ( $m^2 \cdot KW^{-1}$ )
Microesferas	$10^{-6}$	764,26	197,15
Isolamento multicamada em vácuo (MLI)	$10^{-5}$	76,42	19,715
Espumas poliuretano	$10^{-4}$	7,64	1,97
Aerogel	$10^{-3}$	0,764	0,197
Espuma Rohacell	$5 \times 10^{-3}$	1,53	0,39
Poliimida	$3,5 \times 10^{-1}$	0,02	$5,63 \times 10^{-3}$

Como é possível verificar através da tabela 26, à medida que  $k$  aumenta, o valor  $R_{iso}$  diminui, o que se irá traduzir num aumento do ganho térmico. Esta influência do  $k$  no ganho térmico pode ser comprovada pela análise da figura 20.

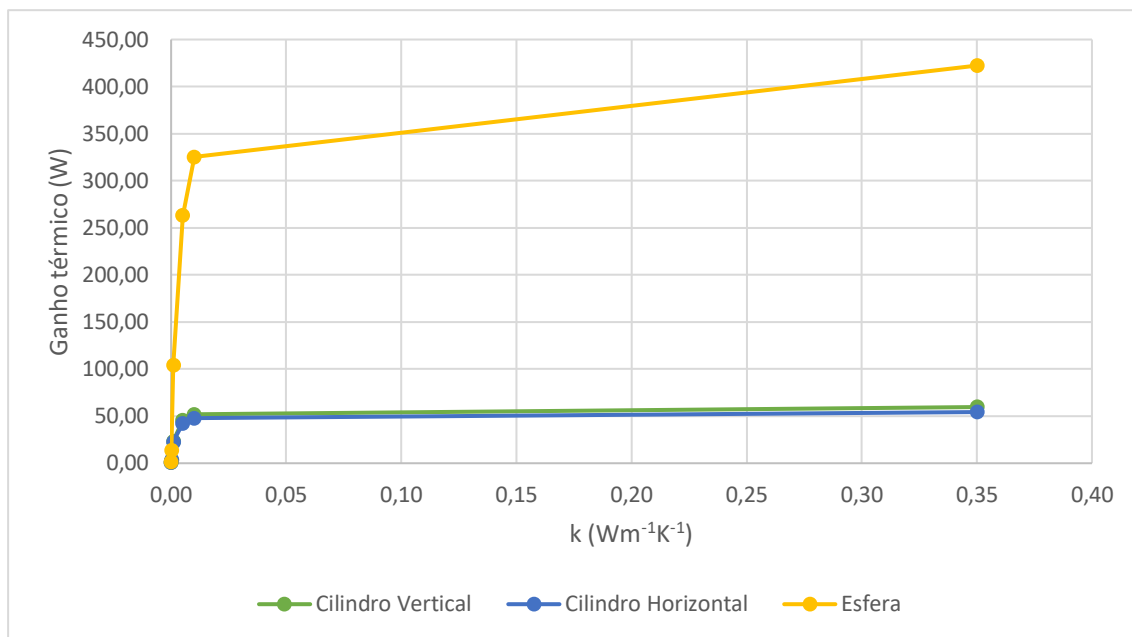


Figura 20 - Influência do k no valor do ganho térmico

Através da figura 20 é ainda possível verificar que o comportamento térmico dos tanques cilíndricos é bastante semelhante e que à medida que o valor de k aumenta, a disparidade entre os tanques cilíndricos e esférico aumenta de igual forma.

Analisando a figura 20, ao comparar os dois extremos dos possíveis materiais de isolamento: as microesferas, que conferem a maior resistência térmica e a poliimida, que confere a menor resistência térmica. É possível verificar um aumento de 22 vezes do ganho térmico, no caso dos tanques cilíndricos e 32 vezes no caso do tanque esférico. Esta diferença entre as geometrias é explicada pela disparidade entre os valores das resistências apresentados na tabela 26.

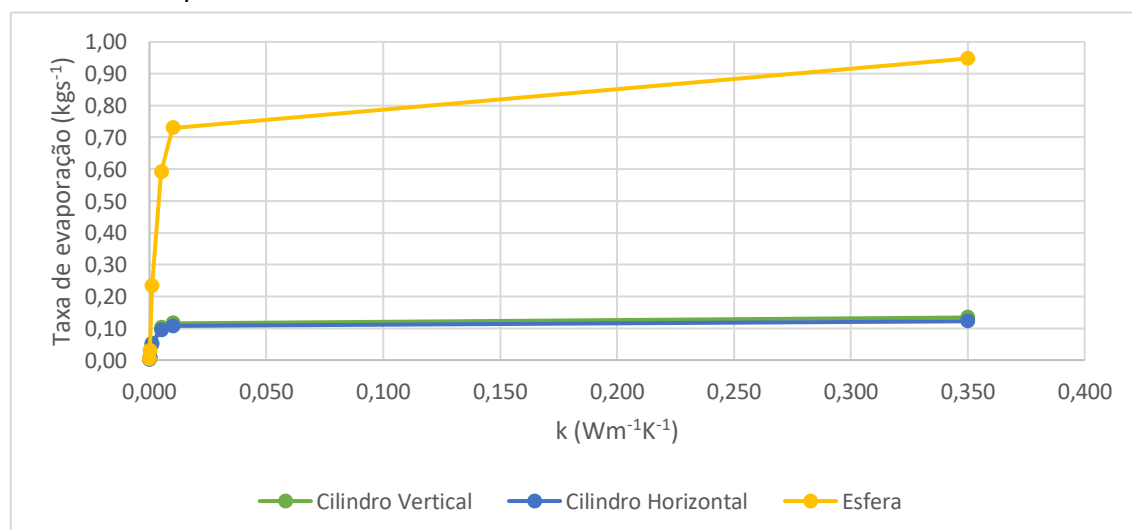


Figura 21 - Influência do k na taxa de evaporação

Outro parâmetro dependente do ganho térmico será a taxa de evaporação. Tendo em conta a equação 29, será de esperar que estes dois parâmetros tenham um comportamento idêntico. Através da figura 21 é possível comprovar o comportamento mencionado.

Ao analisar a figura 20 e 21, uma questão que poderá ser levantada, tendo em conta a relativa proximidade dos valores de  $k$  apresentados. Será que o ganho térmico continuará a aumentar perpetuamente, com o aumento mais acentuado do parâmetro  $k$ . Para verificar qual seria o comportamento foi apenas considerado um dos tanques, tendo em conta a semelhança na resposta à alteração dos materiais. Foi então considerado o cilindro vertical e o parâmetro  $k$  feito variar entre 0,25 e 64. O comportamento do ganho térmico é apresentado na figura 22.

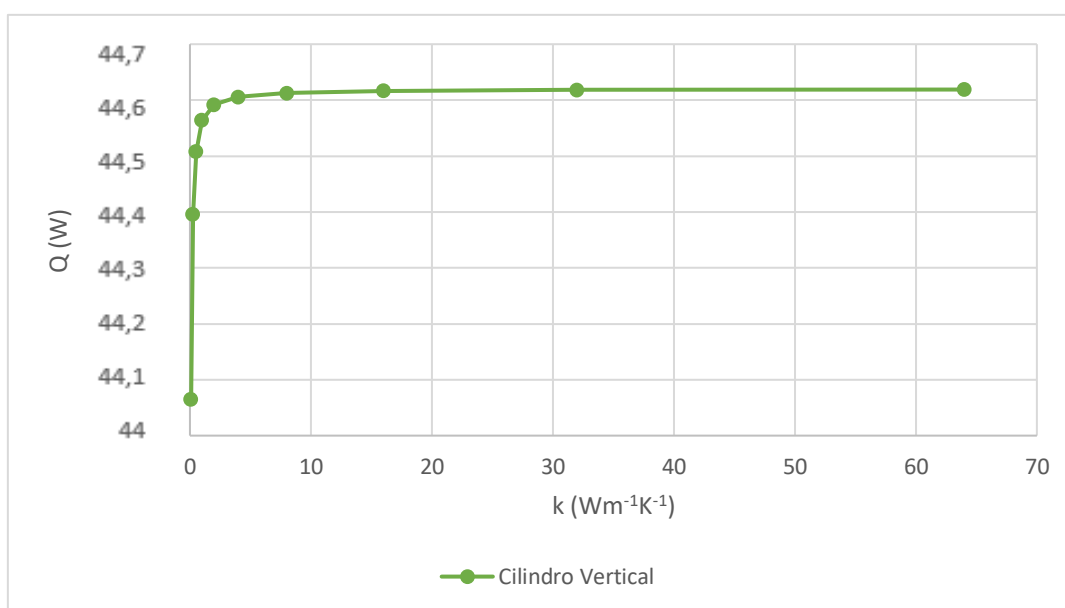


Figura 22- Estabilização do ganho térmico

Como é possível verificar através da figura 22, a partir de um valor de  $k$  a rondar os 15  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , o valor do ganho térmico  $Q$ , e por consequente, da taxa de evaporação estabiliza. Uma explicação para este fenómeno será a resistência térmica que entra numa escala de grandeza de  $10 \times 10^{-4}$ , deixando de ter uma influência tangível.

### 3.2.8 Comparação espessura isolamento

Neste caso será apenas utilizado o isolamento utilizado no capítulo 3.2.3, para que seja possível comparar os resultados. Na tabela 27 é apresentada a variação do isolamento e a respetiva resistência térmica.

Tabela 27- Variação das resistências térmicas do isolamento com a espessura do isolamento

	e=10mm	e=20mm	e=30mm	e=40mm	e=50mm
$R_{\text{iso-cilindro}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{KW}^{-1}$ )	71,27	149,58	219,68	286,94	351,55
$R_{\text{iso-esfera}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{KW}^{-1}$ )	19,74	38,82	57,35	75,33	92,78

O comportamento das diferentes geometrias é apresentado na figura 20.

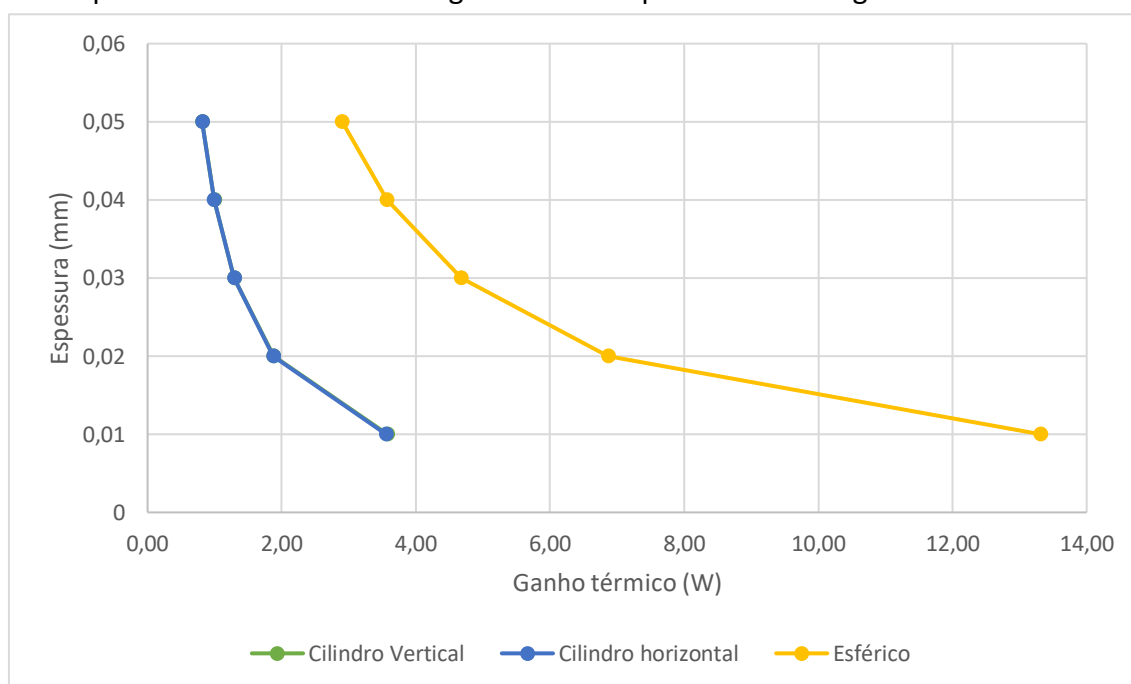


Figura 23- Influência da espessura no ganho térmico

Como é possível verificar através da figura 23 o comportamento dos tanques cilíndricos é exatamente igual e à medida que a espessura diminui há um aumento do ganho térmico. Quanto ao tanque esférico, quando comparado aos tanques cilíndricos, demonstra uma maior suscetibilidade à alteração deste parâmetro. A diferença entre o valor mínimo e máximo do ganho térmico do tanque esférico é 4x superior à do cilíndrico, para uma alteração de espessura igual. É ainda possível analisar que é necessário um isolamento de cerca de 40 mm para que o tanque esférico apresente o mesmo valor de ganho térmico do tanque cilíndrico com apenas 10 mm de isolamento.

### 3.2.9 Influência da amplitude térmica diária

Os valores apresentados do ganho térmico, bem como da taxa de evaporação, não têm em consideração a variação da temperatura ao longo do dia. Para que seja possível ter em consideração este fator é selecionado o Porto como local de instalação do tanque. A partir da equação 30 é calculada a variação horária da temperatura (Mendes et al., 1989).

$$T(h) = T_{m\acute{a}x} - \alpha_1 \Delta T \quad (30)$$

A definição dos termos presentes na equação 30 é a seguinte:

- $T_{m\acute{a}x}$  – Temperatura máxima do ar (temperatura exterior de projeto do termómetro seco);
- $\alpha_1$  – Coeficiente com valores tabelados (Anexo 6.1 – Coeficiente  $\alpha_1$ );
- $\Delta T$  – Amplitude térmica diária do mês mais quente.

Na equação 30, o termo  $T_{m\acute{a}x}$ , é temperatura máxima do mês mais quente. Logo, é possível concluir que as temperaturas calculadas, terão em consideração as condições mais desfavoráveis de projeto, no que toca à temperatura do ar.

Na região do Porto, o parâmetro  $T_{m\acute{a}x}$  é igualado a 30 °C, temperatura com probabilidade acumulada de ocorrência de 99%. Ou seja, temperatura que, num verão típico, será igualada ou excedida durante cerca de 300 horas. O parâmetro  $\Delta T$  é igualado a 10 °C (Mendes et al., 1989). Através destes valores e com recurso à equação 30, é obtida a seguinte variação de temperatura, figura 24.

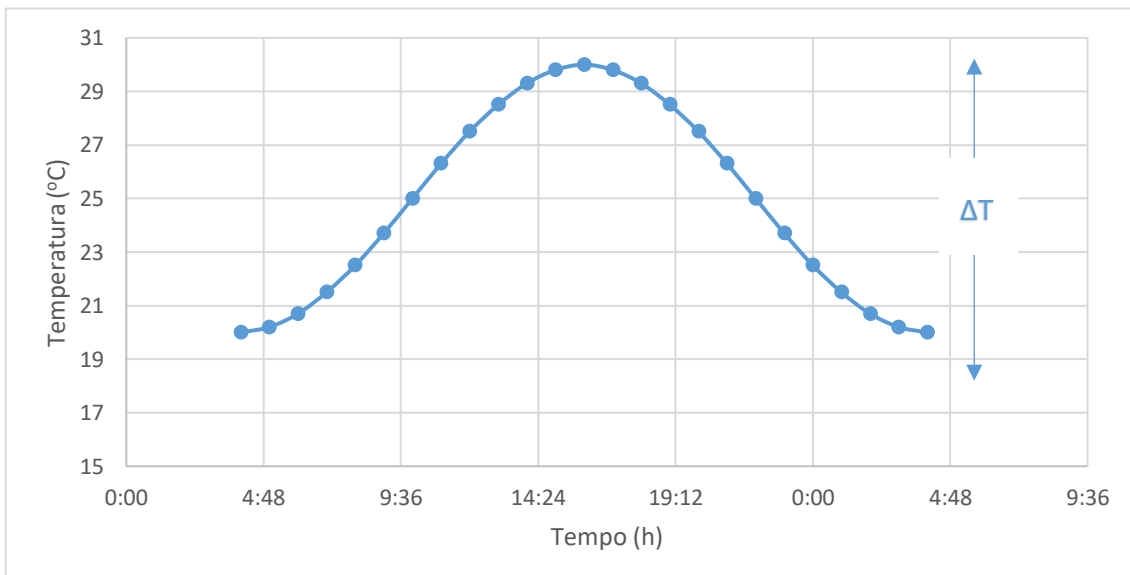


Figura 24- Variação térmica diária na região do Porto

Com recurso aos valores da temperatura apresentados na figura 21 é realizado o método de cálculo iterativo para cada um deles, obtendo as seguintes distribuições de ganho térmico, figura 25 e 26.

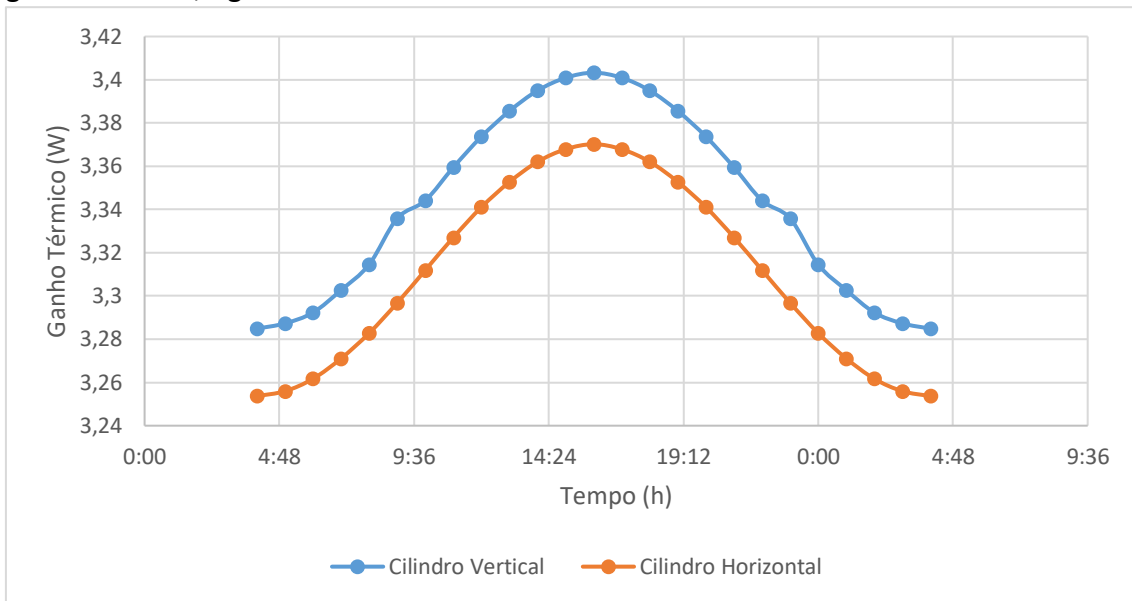


Figura 25 - Comportamento térmico dos tanques cilíndricos

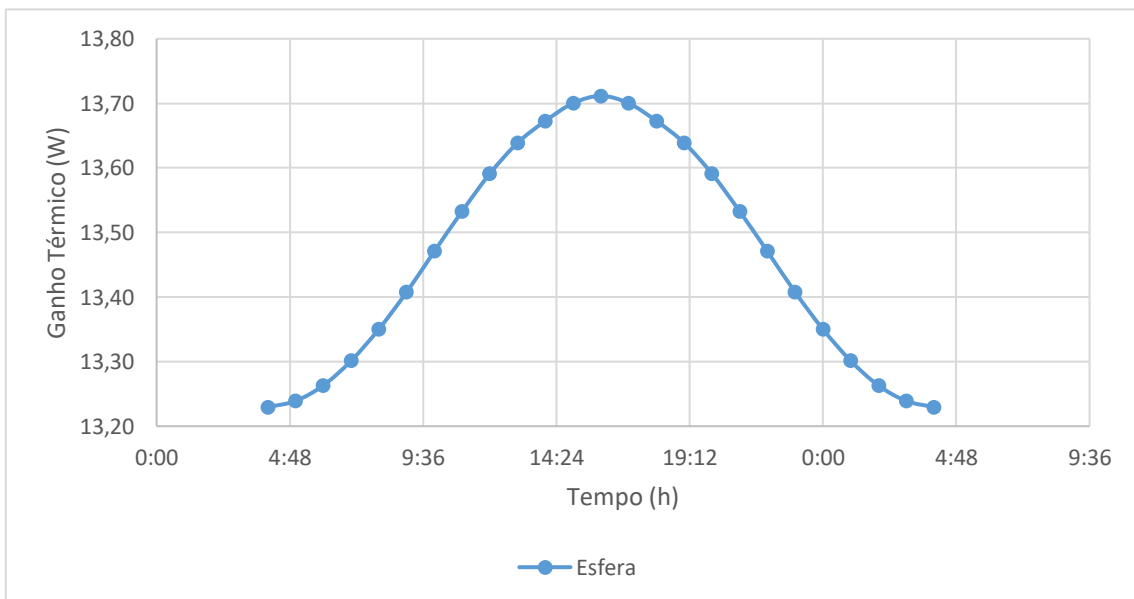


Figura 26- Efeito da amplitude térmica no tanque esférico

O comportamento térmico dos tanques cilíndrico é representado na figura 25 e do tanque esférico na figura 26. O comportamento do tanque esférico é representado separadamente devido à diferença de grandeza do ganho térmico. O que levaria à má representação gráfica deste fenómeno. É possível verificar a partir da figura 25, que o

comportamento do tanque cilíndrico vertical apresenta um pequeno desvio às 9h, tal poderá ser explicado pela não convergência do método iterativo.

Como seria de esperar, a evolução do ganho térmico, em qualquer um dos tanques, acompanha a evolução do valor da temperatura. Sendo que a diferença entre o valor do ganho térmico mínimo e máximo é cerca de 3,5% para os três casos. No caso de a amplitude térmica rondar os 20 °C, valor aproximado dos distritos de Évora e Portalegre, a diferença entre os extremos do ganho térmico subiria para 7%.

Como é possível concluir, quanto maior a amplitude térmica da zona em questão, maior será o diferencial do ganho térmico. Logo, será importante conhecer os dados climatéricos, antes da instalação final do tanque. No caso de o dimensionamento do tanque ser baseado na temperatura média da região, o isolamento/sistema de refrigeração poderá ser subdimensionado levando a uma taxa de evaporação mais alta do que o esperado.

### 3.3 Sistema de Refrigeração

Iniciando a análise do sistema de refrigeração, existem dois parâmetros importantes que levam ao aumento do custo final do sistema. O consumo energético e o custo para adquirir e manter em funcionamento os diferentes equipamentos.

Do ponto de vista do consumo energético, este parâmetro irá depender da eficiência do ciclo de refrigeração, bem como dos componentes que o compõem. Desta forma, durante o processo de seleção do ciclo, é necessário garantir condições de funcionamento favoráveis para os diferentes equipamentos. Nomeadamente, razões de compressão que não comprometem a eficiência do compressor. No fundo, quanto menor a diferença de temperaturas entre os patamares de evaporação e condensação, mais eficiente será o ciclo. Com o objetivo de respeitar estes pressupostos, foi então selecionado um ciclo de refrigeração em cascata com cinco subciclos. Em cada um dos subciclos é utilizado um fluido frigorigéneo diferente. Cada um dos cinco ciclos de refrigeração é caracterizado pela compressão e expansão multi-estágio. Consequentemente, cada um dos fluidos frigorigéneos apresentará, por norma, três níveis de temperatura. O fluxo de fluido frigorigéneo em cada um dos níveis será diferente. Uma possível esquematização simplificada do sistema é apresentada na figura 27.

Na figura 27, o primeiro patamar de temperatura é correspondente ao permutador de calor, Evaporador I, que está em contacto com o hidrogénio no interior do tanque. Este permutador é responsável pela absorção da energia calorífica proveniente do exterior,  $Q_{in}$ , com o intuito de manter a temperatura do hidrogénio constante durante o seu período de armazenamento. Esta energia calorífica será transferida entre os diferentes subciclos, sendo, por fim, rejeitada para o ar ambiente,  $Q_{out}$ , através do Condensador VI,

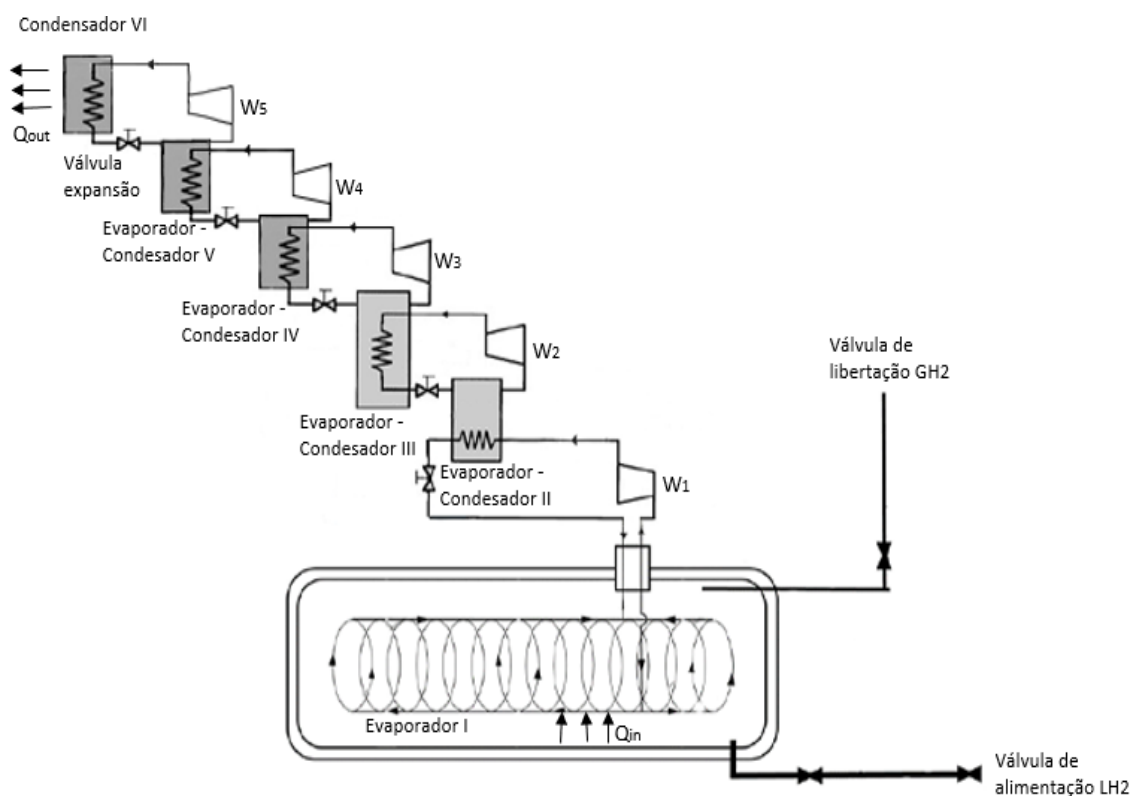


Figura 27- Representação simplificada do ciclo de refrigeração

Tendo em conta que em cada subciclo são utilizados diferentes fluidos frigoríficos, a representação da sua evolução num diagrama pressão entalpia teria de ser realizada de forma separada. Algo que será feito, após definição dos diferentes fluidos e correspondentes patamares de temperatura.

### 3.3.1 Definição dos patamares de temperatura e respetivos fluidos frigoríficos

Existem dois patamares de temperatura que são definidos à partida, a temperatura de evaporação no Evaporador I e a temperatura de condensação no Condensador IV, devido às condições de projeto. Quanto à temperatura no Condensador IV,  $T_{IV}$ , tendo em conta a temperatura ambiente, é definida uma temperatura no permutador de calor igual a 35 °C. No caso do Evaporador, a temperatura neste patamar,  $T_I$ , irá ser igual à temperatura do interior do tanque, -251 °C. Definidos os valores máximo e mínimo do ciclo de refrigeração, as temperaturas intermédias e patamares de pressão serão dependentes dos fluidos frigoríficos selecionados, em conjunto com as razões de compressão pretendidas.

No que toca a ciclos de compressão a vapor em cascata, os melhores exemplos são apresentados na indústria de liquefação de hidrogénio e gás natural. Apesar de a aplicação final estar relacionada com o gás natural, estes sistemas também são aplicáveis para a refrigeração ativa do hidrogénio no estado líquido. Atualmente, as

indústrias de maiores dimensões utilizam ciclos de três ou mais subciclos. No caso da liquefação do hidrogénio, o processo é, inicialmente, dividido em três intervalos de temperatura, sendo que em cada um deles os possíveis fluidos frigorígenos a usar serão diferentes. Os intervalos de temperatura iniciais são os seguintes 300 K a 220 K, 220 K a 73 K e 73 K à temperatura de armazenamento. Entre os 300 K e aproximadamente 220 K é comum a utilização de ciclos de refrigeração a três estágios de compressão, onde é utilizado o propano como fluido frigorígeno. O propano, obviamente, poderá ser substituído por múltiplos fluidos apropriados para este intervalo de temperaturas. Para o intervalo de temperaturas entre 220 K e 73 K os ciclos de compressão continuam a ser adequados, desde que, obviamente, as temperaturas operativas do fluido frigorígeno estejam incluídas neste intervalo. Como possíveis fluidos frigorígenos temos o metano e o nitrogénio. Para o intervalo final de temperaturas, 73 K a 22 K, os fluidos frigorígenos são em menor número. Existe a opção de escolha entre o néon, hidrogénio e hélio, sendo que as suas propriedades principais foram já apresentadas (Kanoğlu, 2002; Quack, 2003).

Os patamares de temperatura e os fluidos frigorígenos selecionados são os seguintes:

- 308 K a 263 K – R-134a
- 263 K a 183 K – Etano (R-170)
- 183 K a 115 K – Metano (R-50)
- 115 K a 75 K – R-728
- 75 K a 22 K – R-702p

Para o primeiro intervalo de temperatura, tal como exposto na literatura, a possibilidade de escolha de fluidos frigorígenos é ampla. O R-134a, é um dos múltiplos candidatos. É um halocarbono da série etano que pode ser utilizado para as temperaturas pretendidas. Este fluido, apesar de potencialmente nocivo para o ambiente, continua a apresentar características bastante atrativas. Quando comparado com possíveis alternativas são retiradas as seguintes conclusões (Vaghela, 2017):

- R-290, R-600a – A principal desvantagem será o fator segurança, ambos são altamente inflamáveis. No caso do R-600a será necessária a utilização de um compressor de maior capacidade
- R-407C, R-410a e R-404A – As tubagens que constituem o sistema necessitam de apresentar uma construção robusta, devido às pressões elevadas a que serão submetidas. Aliado a este fator, apresentam, de igual forma, um fator potencialmente nocivo para o ambiente.
- R-152a – A principal desvantagem está, também, associada ao fator segurança devido à sua inflamabilidade.

- R1234yf – Das opções apresentadas será o mais promissor. Apresenta valores de COP semelhantes, razões de compressão inferiores, baixo impacto ambiental e temperatura do vapor sobreaquecido à saída do compressor inferior. No entanto, tendo em conta o facto de ser mais recente, apresenta um valor de mercado superior.

Quanto aos fluidos frigoríficos R-170 e R-50 a sua seleção foi maioritariamente baseada no facto de serem amplamente utilizados na indústria de liquefação de gás natural, para o intervalo de temperaturas previamente definido (He et al., 2018; Vaca, 2004). Estes fluidos frigoríficos, nomeadamente o R-170, poderia ser substituído por misturas azeotrópicas de fluidos frigoríficos com melhor comportamento termodinâmico e melhor avaliação referente ao fator de segurança (Cox et al., 2008; Hamad et al., 2018). No entanto, a utilização destes fluidos seria dificultada pela dificuldade de acesso às suas características necessárias para cálculo.

No que diz respeito ao R-728, a sua seleção foi feita por exclusão de partes. Seria necessário um fluido frigorífico capaz de atingir a temperatura de 75 K de modo a fazer “ponte” entre o R-50 e o R-702p. Com a recurso às tabelas disponibilizadas pela ASHRAE, este seria das poucas opções possíveis (American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2009). Além disso, é possível verificar através da literatura que é comum a sua utilização em sistemas de liquefação de gás natural, bem como em sistemas de refrigeração ativa de hidrogénio, o que revela maturidade da tecnologia associada (Kim et al., 2016; Notardonato et al., 2017; Wang et al., 2020).

Em relação ao R-702p, como já foi referido, a opção de fluidos frigoríficos, para o patamar de temperatura correspondente, é reduzida. O hélio, bem como as misturas de hélio/néon demonstram um custo adicional quando comparado com o hidrogénio, o que não será benéfico para o custo total do projeto. Aliado a este fator, a China está focada no desenvolvimento de válvulas de expansão de hidrogénio de alto desempenho. Os avanços neste tipo de tecnologia irão suportar o desenvolvimento de sistemas de refrigeração baseados no fluido frigorífico R-702p (Bi et al., 2022).

Os cinco patamares de evaporação e os respetivos fluidos frigoríficos são representados na figura 28. A linha coincidente com a temperatura 22 K representa a temperatura do hidrogénio líquido que se mantém constante durante o seu período de armazenamento.

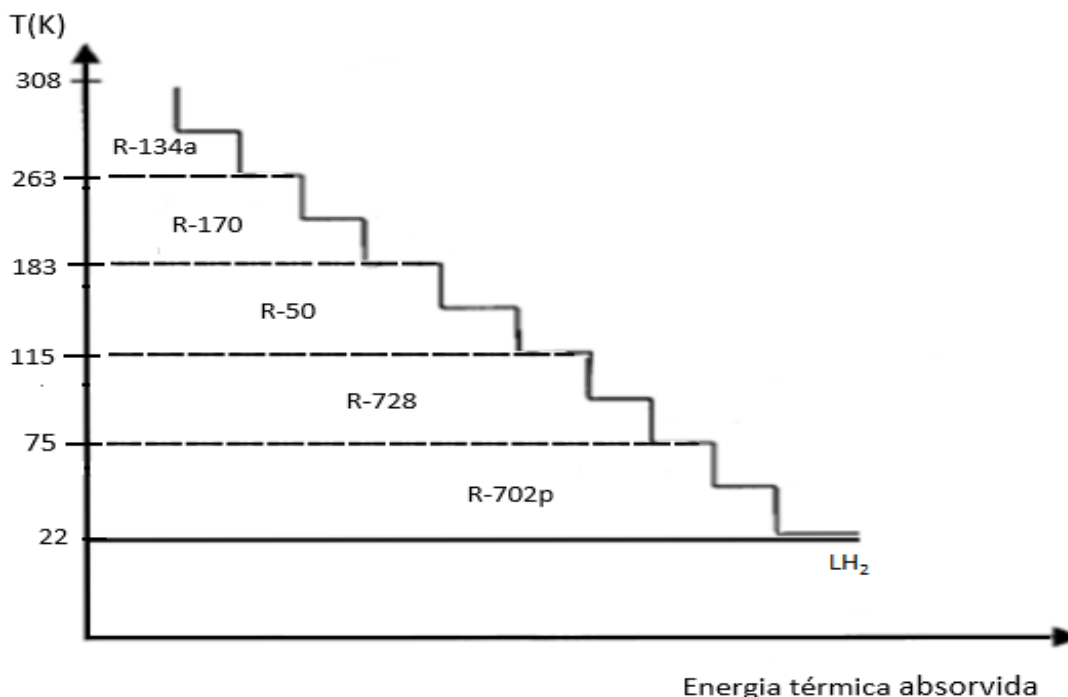


Figura 28- Patamares de evaporação dos diferentes fluidos refrigerantes

### 3.3.2 Apresentação das características dos subciclos e respectivos fluidos refrigerantes do ciclo de refrigeração

#### 3.3.2.1 R-702p

Além das características do ciclo de refrigeração já apresentadas, existem algumas particularidades que serão de interesse para a presente análise. Por norma, após vaporização total no evaporador, o vapor saturado continua a absorver calor, ficando assim sobreaquecido. Segundo a Lei de Charles, à medida que a temperatura aumenta, a pressão constante, o volume também irá aumentar. Logo, o compressor terá de comprimir um maior volume quando o vapor atinge um estado de sobreaquecimento. O efeito deste sobreaquecimento irá depender de quando e onde ocorre e se o calor absorvido é útil para o efeito refrigerante. No caso do calor absorvido não ser útil, o compressor e o condensador terão de ser maiores. No caso de ser realmente útil, o efeito refrigerante será maior. De qualquer forma, na maioria dos casos, algum sobreaquecimento é pretendido de forma a garantir que não existem partículas de líquido no vapor, reduzindo a eficácia e fiabilidade do compressor.

Outra questão a ter em conta, será o efeito do subarrefecimento. O fluido refrigerante à saída do condensador está no estado líquido saturado. A partir deste ponto o fluido irá continuar a ceder energia, atingindo então o ponto de subarrefecimento. Muitas vezes é utilizado um subarrefecedor, visto que o ganho no sistema justifica, por norma, o custo do equipamento.

O fenómeno de sobreaquecimento e subarrefecimento do fluido frigorígeno é apresentado na figura 29.

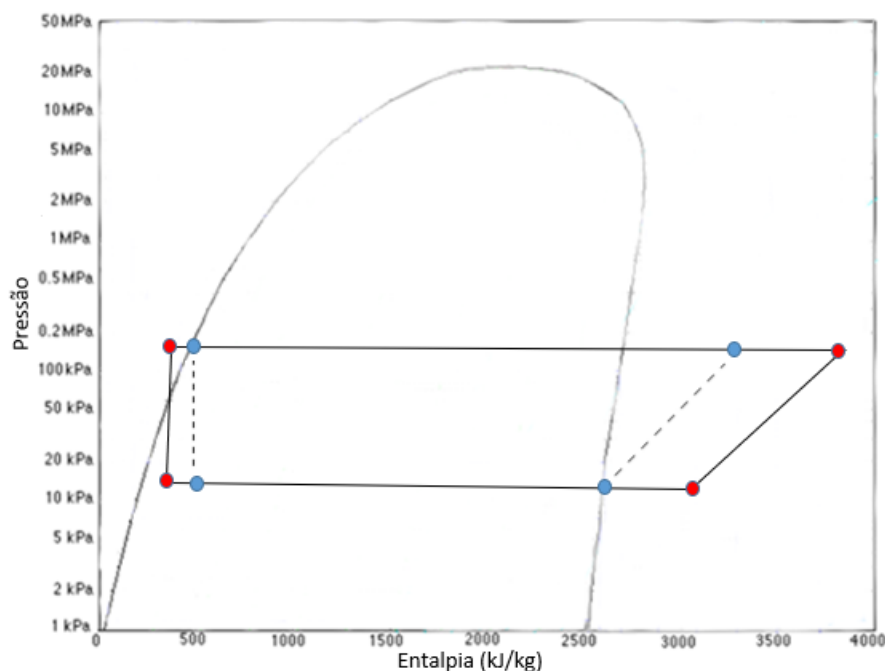


Figura 29- Efeito do sobreaquecimento e subarrefecimento

Na figura 29, a azul, estão representados os pontos da evolução ideal à entrada e saída do evaporador e condensador. A vermelho, estão representados os pontos da evolução do fluido frigorígeno considerando o sobreaquecimento do vapor de sucção e o subarrefecimento à saída do condensador.

Para o caso do presente subciclo não é considerado o subarrefecimento, sendo apenas ponderado um sobreaquecimento à saída do evaporador de 12 K. Este sobreaquecimento é traduzido numa temperatura à saída do evaporador de 34 K.

Este subciclo será o único que apresenta apenas um estágio de compressão. Devido a este motivo apresenta uma razão de compressão cerca de 3x quando comparada com as restantes.

A evolução das características do fluido R-702p ao longo do sistema de refrigeração é apresentada na figura 29.

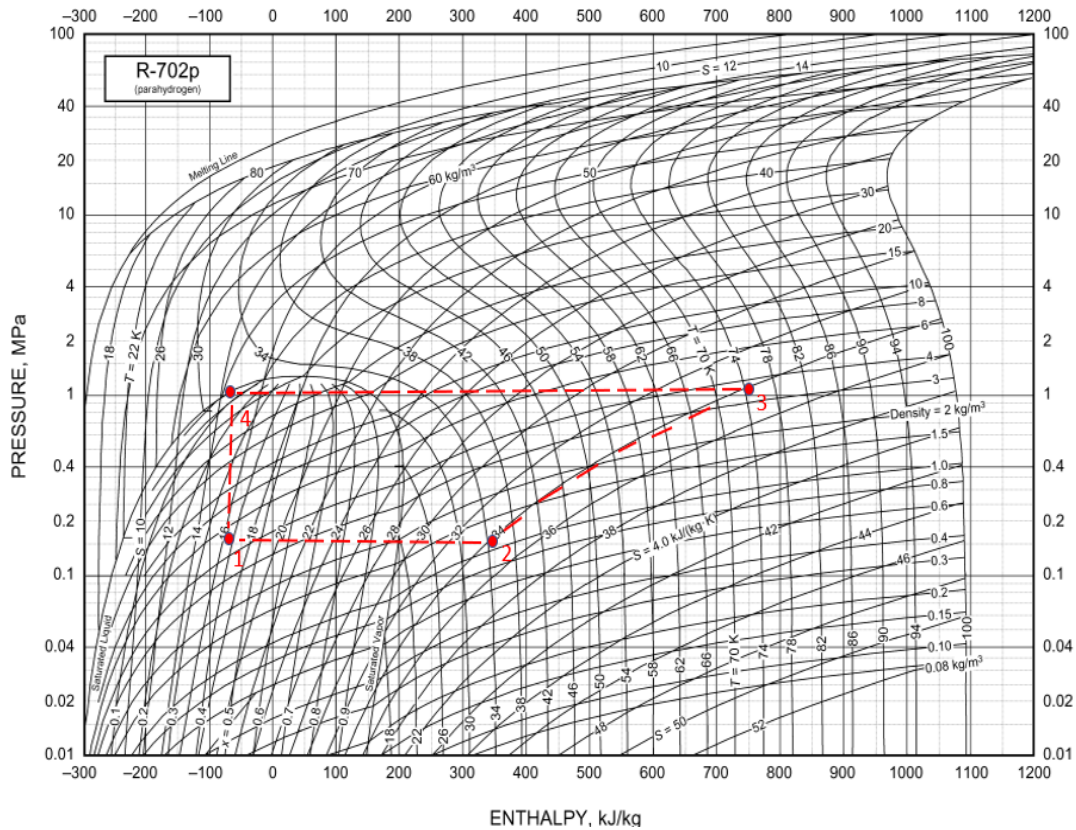


Figura 30- Diagrama pressão entalpia referente ao R-702p (American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2009) Adaptado

Através das propriedades obtidas a partir da leitura do diagrama representado na figura 30, é então possível iniciar o método de cálculo. Primeiramente será necessário definir que a potência do evaporador é igual ao valor do ganho térmico do tanque. Introduzindo este valor na equação 13 e conhecendo os valores da entalpia específica do fluido à entrada e saída do evaporador, é obtido o valor do fluxo mássico de fluido frigorífero. Conhecido o fluxo mássico e definida a razão de compressão pretendida é também possível calcular a potência do compressor e condensador. As propriedades mencionadas são apresentadas no Anexo 4 – Propriedades fluidos frigoríferos.

3.3.2.2 R-728

O subciclo seguinte, correspondente ao intervalo de temperaturas de 75 K a 115 K apresenta dois patamares de temperatura de evaporação, 75 K e 82 K. A evolução do fluido R-728 ao longo do sistema de refrigeração é apresentada na figura 31.

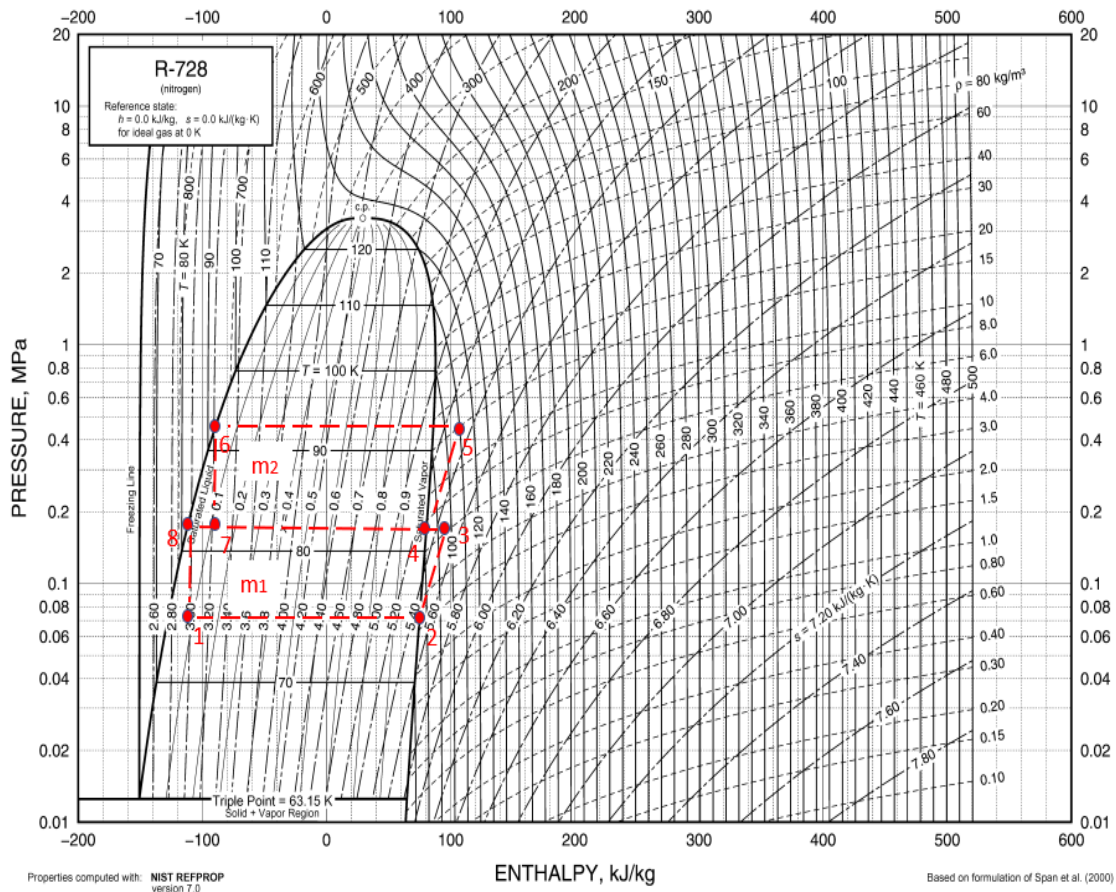


Figura 31- Diagrama pressão entalpia referente ao R-728 (American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2009) Adaptado

Visto que neste subciclo existem dois patamares de evaporação com fluxos mássicos distintos de fluido frigorigéneo. Representados na figura 30 pelos termos  $m_1$  e  $m_2$ . O termo  $m_1$  será calculado igualando a potência do evaporador do patamar de 75 K à potência do condensador do subciclo de R-702p. Conhecendo o termo  $m_1$ , o termo  $m_2$  será calculado igualando a potência do condensador correspondente ao primeiro patamar de evaporação ao evaporador seguinte, equação 31.

$$m_1 \times (h_3 - h_8) = m_2 \times (h_4 - h_7) \tag{31}$$

As propriedades do subciclo são apresentadas no Anexo 4 – Propriedades fluidos frigorigéneos.

### 3.3.2.3 R-50

O subciclo seguinte, correspondente ao intervalo de temperaturas de 115 K a 183 K apresenta três patamares de temperatura de evaporação, 115 K, 127 K e 143 K. A evolução do fluido R-728 ao longo do sistema de refrigeração é apresentada na figura 32.

De acordo com o raciocínio apresentado para o subciclo anterior, o subciclo em questão irá apresentar três fluxos mássicos diferentes. Os seus valores serão obtidos de acordo com a equação 31. As propriedades do subciclo são apresentadas no Anexo 4 – Propriedades fluidos frigoríficos.

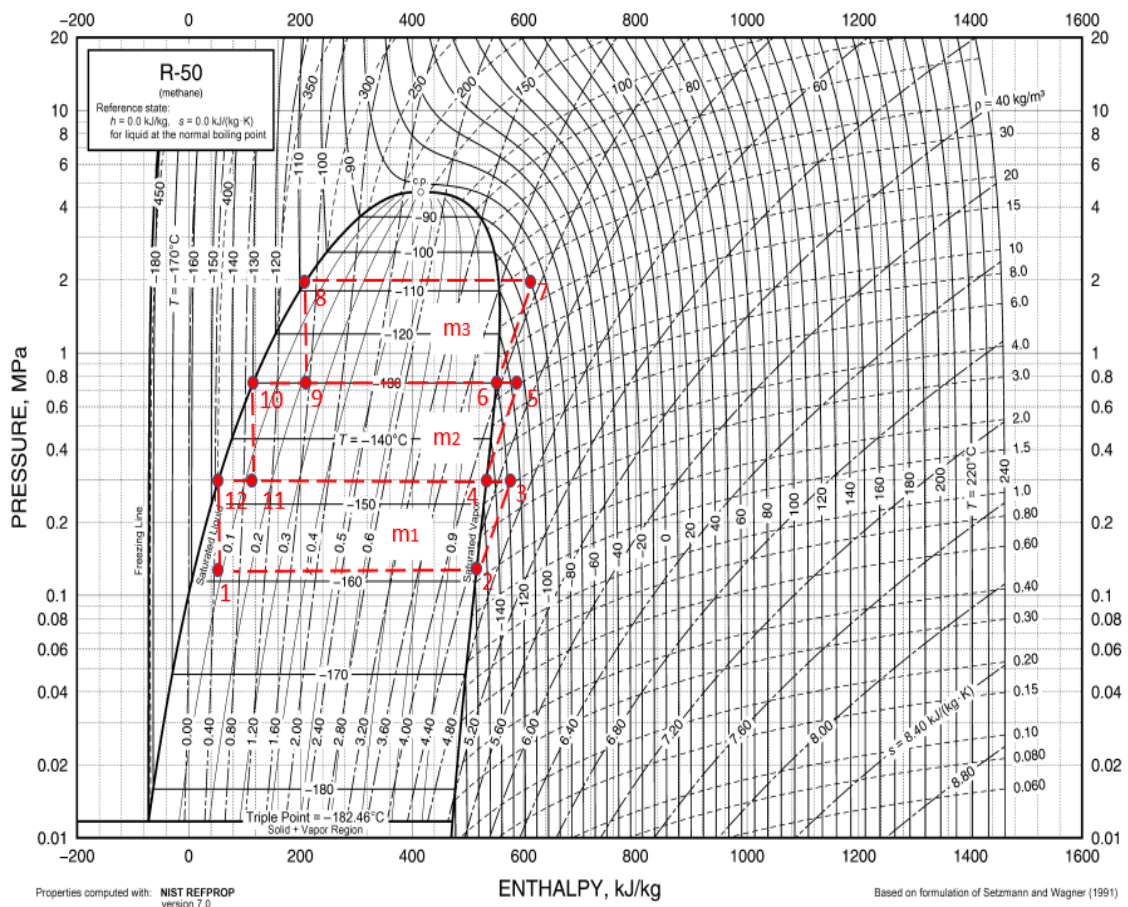


Figura 32- Diagrama pressão entalpia referente ao R-728 (American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2009) Adaptado

### 3.3.2.4 R-170

O subciclo subsequente, correspondente ao intervalo de temperaturas de 183 K a 263 K apresenta três patamares de temperatura de evaporação, 183 K, 223 K e 248 K. A evolução do fluido R-170 ao longo do sistema de refrigeração é apresentada na figura 33.

Em semelhança ao subciclo anterior também irá apresentar três fluxos mássicos diferentes para cada um dos patamares de evaporação. As propriedades do subciclo são apresentadas no Anexo 4 – Propriedades fluidos frigoríficos.

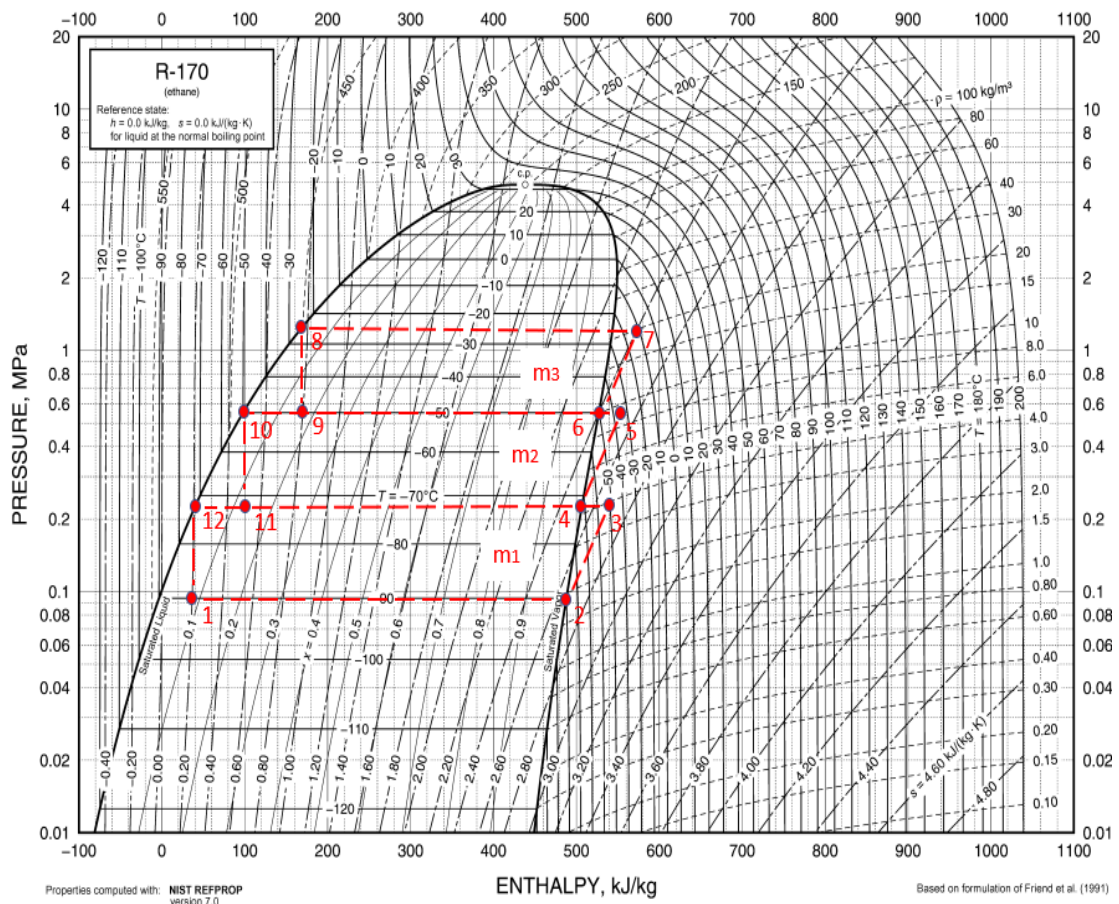


Figura 33- Diagrama pressão entalpia referente ao R-170 (American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2009) Adaptado

### 3.3.2.5 R-134a

O subciclo final, correspondente ao intervalo de temperaturas de 183 K a 263 K apresenta dois patamares de temperatura de evaporação, 263 K e 283 K. A evolução do fluido R-170 ao longo do sistema de refrigeração é apresentada na figura 34.

Neste caso, em semelhança ao R-728, existem dois fluxos mássicos de fluido frigorígeno. As propriedades do subciclo são apresentadas no Anexo 4 – Propriedades fluidos frigorígenos.

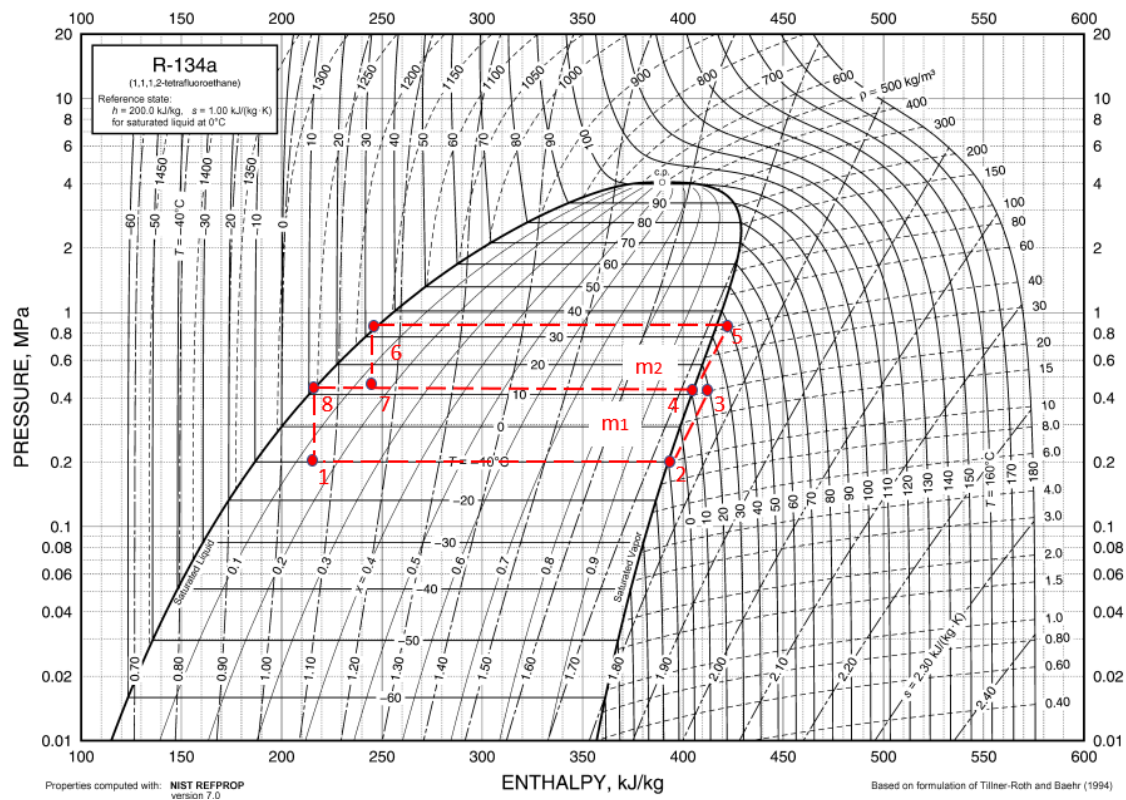


Figura 34- Diagrama pressão entalpia referente ao R-134a (American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2009) Adaptado

### 3.3.3 Características do ciclo de refrigeração

Existem dois parâmetros que são definidos consoante os dados obtidos a partir dos diferentes subciclos que perfazem o ciclo, a potência dos compressores e evaporadores. Estes parâmetros são obtidos a partir do somatório da potência de cada um destes componentes. A partir destes valores é então possível calcular o COP com recurso à equação 32, equivalente à equação 17 já apresentada. Por motivos de simplificação de cálculo, foi considerado um rendimento de compressão de 100%.

$$COP = \frac{\sum Q_{evap}}{\sum W_{comp}} \quad (32)$$

Além do COP será igualmente interessante calcular a razão entre a potência dos compressores e evaporadores. Desta forma é possível verificar o esforço sobre o ciclo tendo em conta o efeito frigorífico necessário. Estes parâmetros são apresentados na tabela 28.

Tabela 28- Características do ciclo de refrigeração

Parâmetros		Unidades
$m$	0,000483	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
$W_{comp}$	0,0175	kW
$Q_{evap}$	0,123	kW
$W_{comp}/Q_{evap}$	0,142	-
COP	7,03	-
$P_{i+1}/P_i$	2,76	-

Na tabela 28, além dos termos mencionados, é apresentado o termo  $P_{i+1}/P_i$  que representa a razão de compressão média do ciclo. O valor 2,76, quando comparado com outros ciclos semelhantes pode ser considerado aceitável. É também apresentado o valor do fluxo mássico total de todos os fluidos frigoríficos. Todos os valores são baseados no ganho térmico do tanque cilíndrico disposto na vertical.

### 3.3.4 Influência da geometria do tanque e sua orientação sob as características do ciclo de refrigeração

Visto que o cálculo do ganho térmico foi realizado para diferentes geometrias e orientações no espaço, será interessante verificar qual o impacto sobre o sistema de refrigeração integrado ao tanque.

De acordo com o método de cálculo utilizado para dimensionar o sistema de refrigeração, as características do R-702p à entrada e saída do evaporador, bem como as razões de compressão são mantidas constantes independentemente da alteração do ganho térmico. O único parâmetro sujeito a alteração será o fluxo mássico de frigorígeno. Desta forma, o valor do COP irá manter-se constante de forma independente da variação do ganho térmico. Tendo em conta este facto, outro parâmetro de interesse será a potência do compressor. Quanto maior a potência do compressor, maior será o esforço sobre este componente. Logo, será necessário um compressor de maior cavalagem e ou capacidade, aumentando os custos da instalação.

A orientação do tanque cilíndrico em pouco altera o valor do ganho térmico. No caso do tanque esférico o valor do ganho térmico é cerca de quatro vezes superior. Analisando a equação 13, este aumento do ganho térmico é traduzido no aumento do fluxo mássico. O aumento do fluxo mássico será, por sua vez, refletido no aumento da potência de compressão. Este comportamento do ciclo de refrigeração é representado na figura 35.

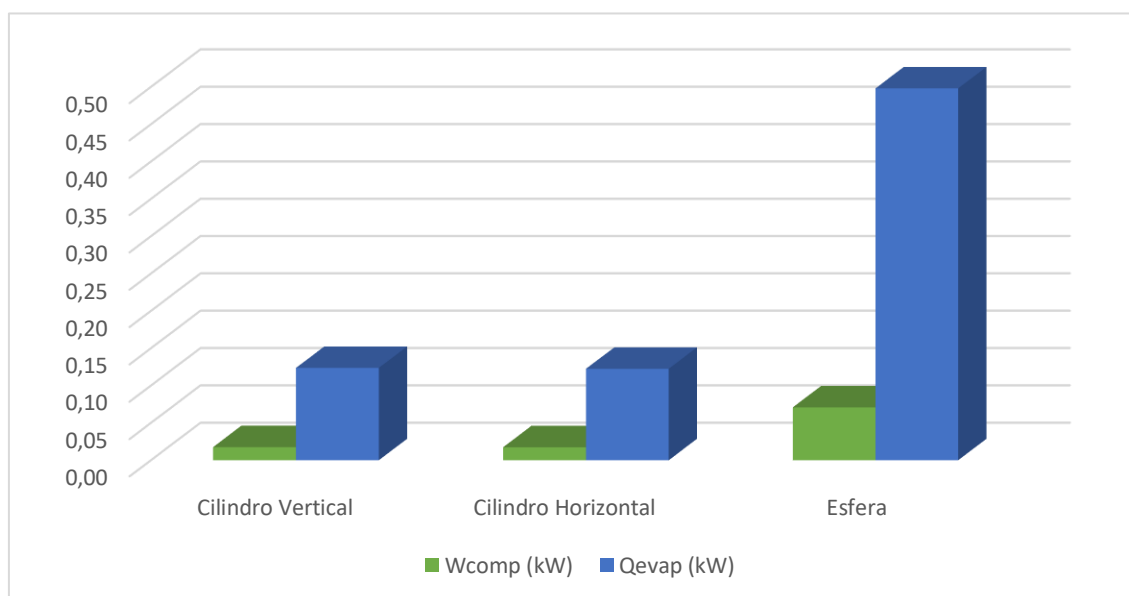


Figura 35- Influência do ganho térmico sob a potência de compressão

Na figura 35 são representadas as potências de evaporação e de compressão para as diferentes geometrias/orientações. Como seria expectável, o aumento da  $Q_{evap}$  será traduzido num aumento de igual magnitude da  $W_{comp}$ .

### 3.3.5 Influência do material e espessura do isolamento sob as características do ciclo de refrigeração

De igual forma, será de interesse verificar a influência dos diferentes materiais e espessuras de isolamento, apresentados anteriormente para cálculo do ganho térmico, sob a potência de compressão do ciclo. De acordo com o raciocínio apresentado no subcapítulo anterior, à medida que a espessura do isolamento aumenta, ou o seu  $k$  diminui, menor será a potência de compressão do ciclo. Ambos os casos são apresentados nas figuras 36 e 37, nomeadamente.

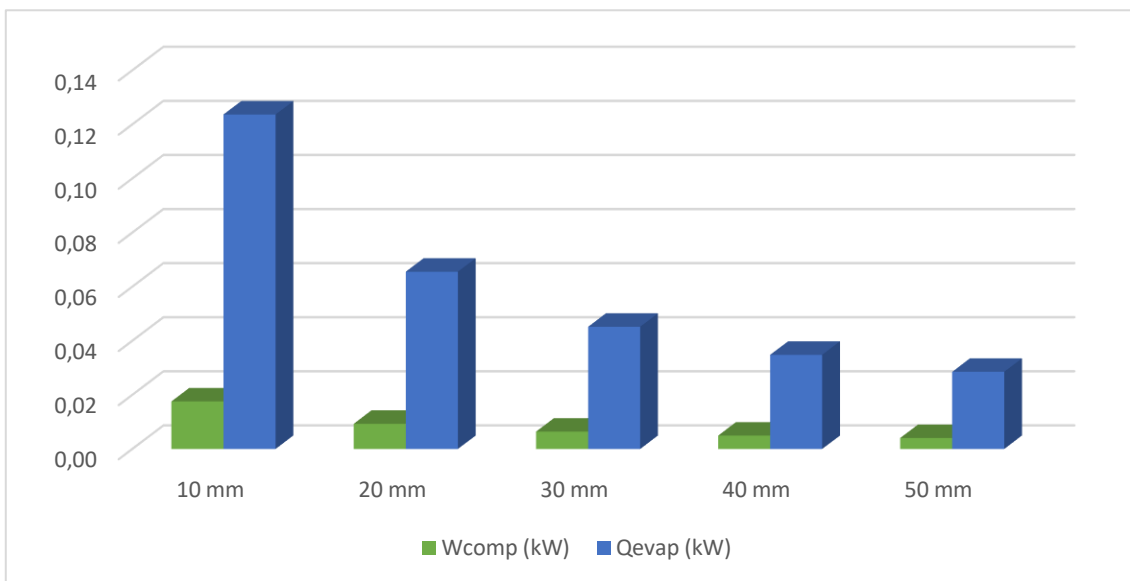


Figura 36 - Influência da espessura de isolamento sob a potência de compressão

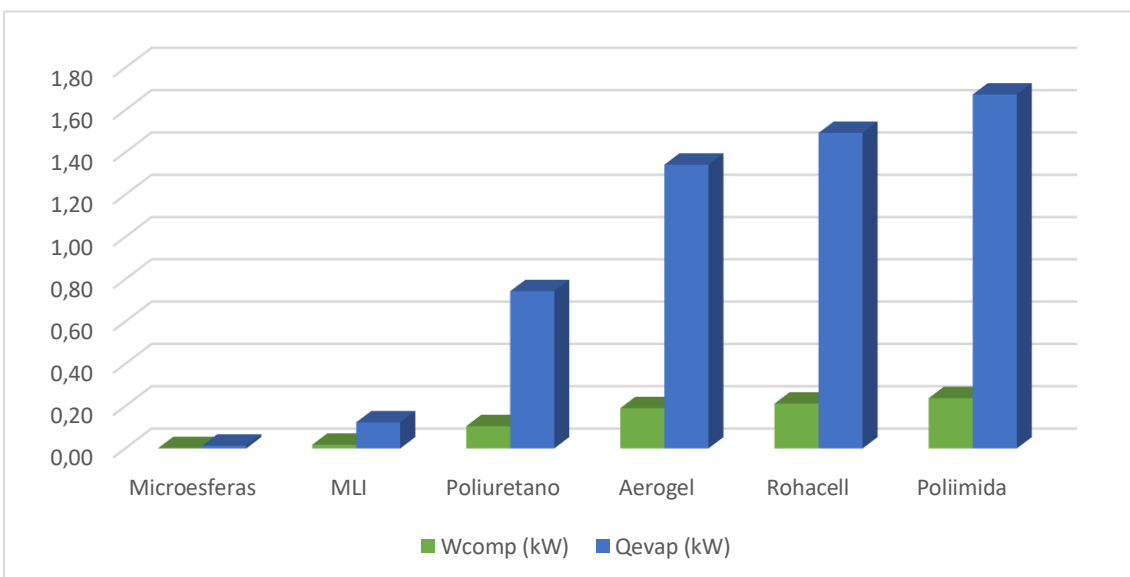


Figura 37 - Influência do material de isolamento sob a potência de compressão

De forma semelhante ao subcapítulo anterior, a evolução do ganho térmico, correspondente à potência de evaporação, irá traduzir-se numa igual evolução da potência de compressão. Analisando a figura 36 é possível concluir que o aumento de 5 vezes da camada de isolamento irá traduzir-se numa diminuição de aproximadamente 4 vezes da potência de compressão. Comparando os dois extremos da figura 37, nomeadamente as microesferas e poliimida, há um aumento de cerca de 126 vezes da potência de compressão.

### 3.3.6 Influência do sobreaquecimento e subarrefecimento do R-702p sob as características do ciclo

As características do ciclo apresentadas até então têm em consideração o sobreaquecimento do R-702p à saída do evaporador. Este sobreaquecimento, tal como já referido, aumenta o efeito frigorífico do ciclo de refrigeração, influenciando de forma positiva o valor do COP. O subarrefecimento à saída do condensador, não considerado nos valores apresentados, terá uma influência igualmente positiva sobre o ciclo de refrigeração. Neste subcapítulo será avaliada a influência destes fatores sobre o ciclo de refrigeração. Nomeadamente sobre o COP e o fluxo mássico de fluido frigorífero. A variação destas características será baseada no ganho térmico do tanque cilíndrico disposto na vertical. A variação do COP e do fluxo mássico é representada na figura 38 e 39, nomeadamente.

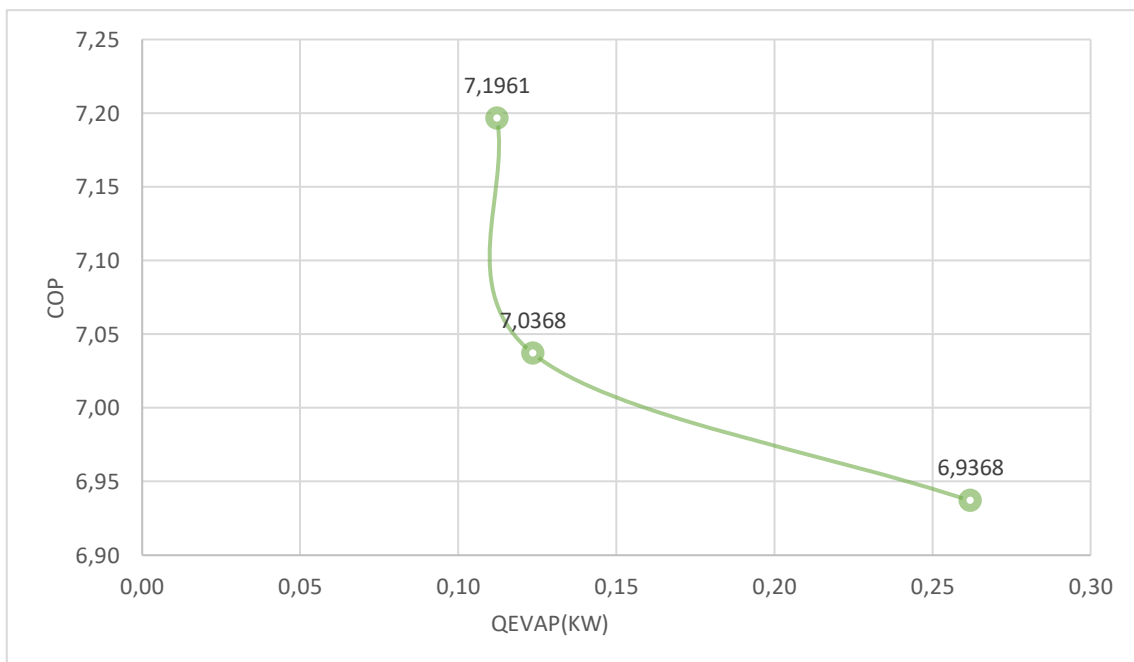


Figura 38 - Variação do COP mediante as características do fluido frigorífero à saída e entrada do evaporador/condensador

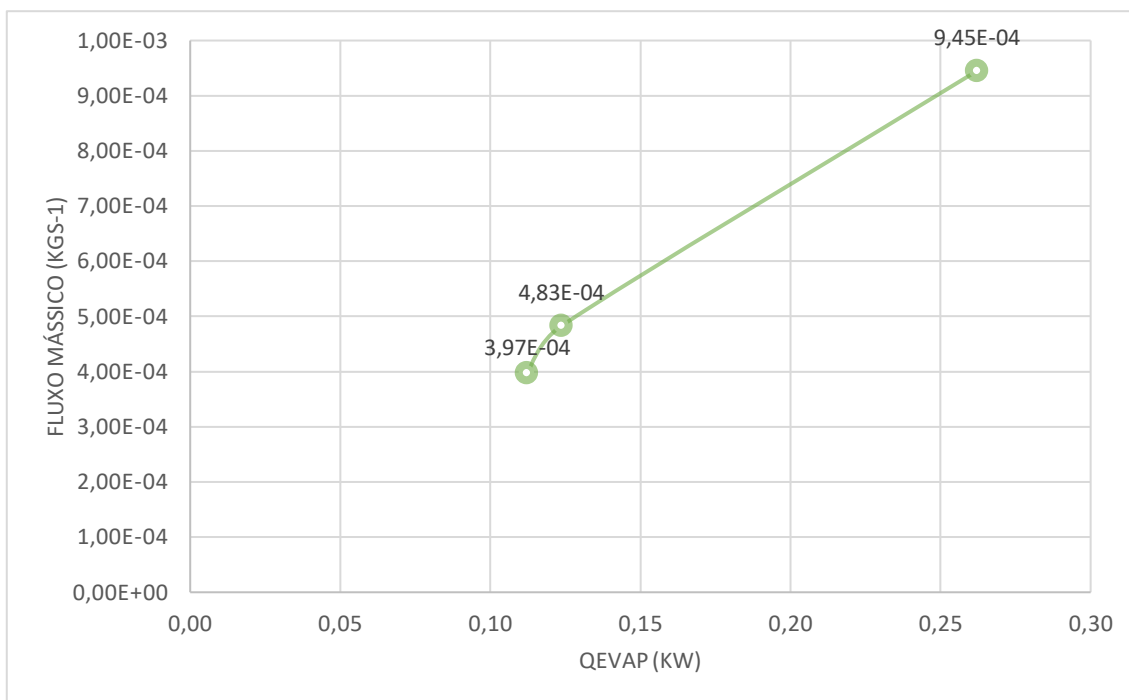


Figura 39-Variação do fluxo mássico mediante as características do fluido refrigerante à saída e entrada do evaporador/condensador

Ao analisar ambas as figuras, 38 e 39, o ponto em que é atingido o valor máximo do COP, que é correspondente com o valor mínimo do fluxo mássico de refrigerante. Acontece quando o fluido refrigerante está no estado sobreaquecido à entrada do compressor e subarrefecido à saída do condensador. O ponto intermédio corresponde apenas ao sobreaquecimento à entrada do compressor. O ponto com as piores características, COP menor e fluxo mássico maior, representa o ciclo de refrigeração em que o fluido à entrada do compressor está no estado vapor saturado e líquido saturado à saída do condensador.

O COP apresenta um aumento de 4% quando comparado o ciclo com sobreaquecimento e subarrefecimento com o ciclo mais simples e 2% quando comparado com o ciclo apenas com sobreaquecimento. O fluxo mássico sofre uma redução de 2,4 e 1,2 vezes quando feitas as mesmas comparações. Apesar de estes valores não apresentarem ganhos expressivos, a grande diferença será a razão de compressão. No caso de não ser considerado o sobreaquecimento do fluido a razão de compressão média seria alterada para 4,5, aproximadamente o dobro. Logo, a eficiência de compressão será inferior caso não seja equacionado o sobreaquecimento.

### 3.3.7 Influência da temperatura de condensação sob as características do ciclo

A temperatura de condensação, de acordo com o que já foi apresentado, é 15°C superior à temperatura do ar ambiente. Tendo em conta esta dependência será interessante quantificar a influência da temperatura do ar ambiente sob o funcionamento do ciclo. As temperaturas consideradas para o patamar de condensação são as seguintes, 55 °C, 45 °C, 35 °C e 20 °C. As características em análise serão o COP e o fluxo mássico de frigorígeno. A sua evolução é apresentada na figura 40 e 41, nomeadamente.

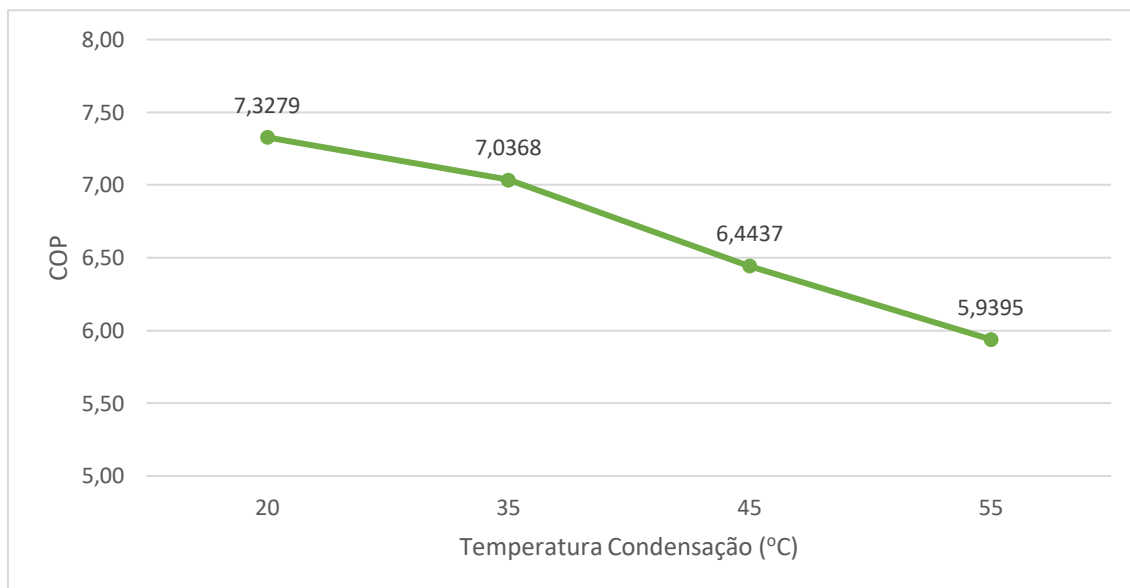


Figura 40- Influência da temperatura de condensação sob o COP

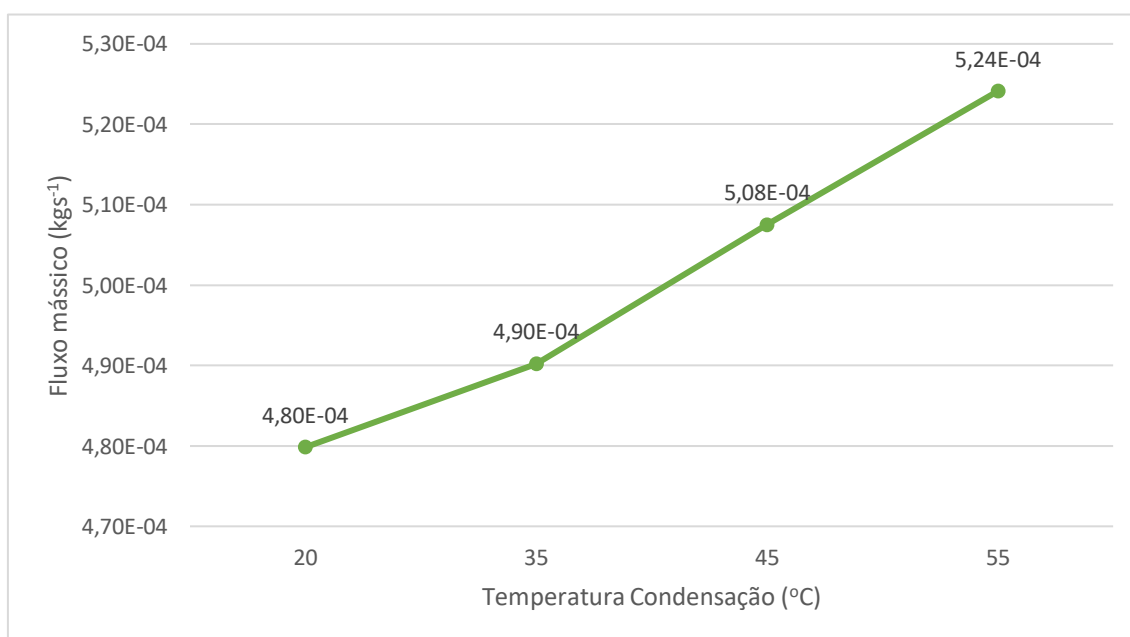


Figura 41 - Influência da temperatura de condensação sob o fluxo mássico

Como seria expectável, de acordo com a literatura, à medida que o patamar da temperatura de condensação aumenta, também aumentará o esforço sob o ciclo de refrigeração. Este efeito é explicado devido ao diferencial de pressão entre o patamar de evaporação e condensação aumentar.

Analisando as figuras 40 e 41, de forma semelhante ao subcapítulo anterior, o ponto de fluxo mássico mínimo é coincidente com o valor do COP máximo, que, por consequente, corresponde ao valor mínimo da temperatura de condensação. Neste ponto, o esforço sobre o ciclo será o mais baixo, sendo necessário um compressor de menor capacidade. O ponto onde o COP é mínimo, o esforço sob o ciclo é máximo, sendo necessário a circulação de um maior fluxo de fluido frigorífero, o que se traduz num compressor de maior capacidade. Comparando estes dois extremos, o aumento de 35°C é traduzido na diminuição do COP em 19% e o aumento do fluxo mássico em 8%.

### 3.3.8 Comparação do desempenho do R-134a com diferentes fluidos frigoríferos

Como já apresentado, as opções de fluidos frigoríferos para os diferentes patamares de temperatura entre 22 K e 263 K, para este caso específico, não são extensas. Quer seja por motivos de inviabilidade de utilização, ou por falta de informação necessária para o método de cálculo. No entanto, para o último patamar de temperatura, 263 K a 308 K, esse já não será o caso. O grupo de possíveis candidatos é extenso e apesar da breve comparação apresentada, o fluido frigorífero escolhido poderia ser diferente dependendo do grau de importância dos diferentes parâmetros em análise. Desta forma, será interessante fazer uma comparação das características do ciclo de refrigeração, utilizando os diferentes fluidos frigoríferos comparados anteriormente. Os parâmetros utilizados para comparação serão o COP, razão de compressão, temperatura de sobreaquecimento à saída do compressor, fator de segurança e impacto ambiental.

A análise será iniciada pela apresentação dos dados referentes ao fator de segurança e potencial de aquecimento global, GWP, tabela 29.

A classe de segurança define duas características do fluido frigorífero, a toxicidade e a sua inflamabilidade. A toxicidade definida pela letra A, classe de menor toxicidade. A inflamabilidade definida pelas seguintes classes:

- Classe 1 – O fluido frigorífero não demonstra propagação de chama a 60 °C e pressão atmosférica, considerados não inflamáveis.
- Classe 2 – Classe dividida em duas subclasses, 2 e 2L. Representado fluidos inflamáveis e inflamáveis com baixa velocidade de propagação de chama, nomeadamente.
- Classe 3 – O fluido frigorífero é altamente inflamável

Quanto ao possível impacto ambiental, representado pela sigla GWP, reflete o potencial de aquecimento climático de um gás com efeito de estufa por comparação com o do

dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, calculado em termos de relação entre os potenciais de aquecimento de um quilograma de gás com efeito de estufa e de um quilograma de CO<sub>2</sub> num período de 100 anos. Regulamento (UE) N.º 510/2014

Tabela 29- Classe de segurança e potencial de aquecimento global dos diferentes fluidos frigorigéneos

Fluido frigorigéneo	Classe de segurança	GWP
R-134a	A1	1430
R-290	A3	11
R-600a	A3	3
R-407C	A1	1530
R-410A	A1	1730
R-404A	A1	3300
R-152a	A2	140
R1234yf	A2L	4

Analisando a tabela 29, é possível verificar que os fluidos com menor impacto ambiental são os que apresentam pior classificação de segurança- Quanto aos fluidos com a melhor classificação de segurança, o R-134a apresenta o menor valor de GWP. Comparando o R-600a, fluido normalmente utilizado nas instalações de liquefação de gás natural, com o R-134a, fluido selecionado inicialmente. É possível verificar que o impacto ambiental do R-600a é bastante inferior, apresentando um GWP de apenas 3, ao invés dos 1430 do R-134a. No entanto, é um fluido altamente inflamável, o que levanta outro tipo de questões ao dimensionar o sistema de refrigeração. No caso da seleção de um fluido frigorigéneo inflamável a construção do sistema terá de ser feita de acordo com a norma NP EN 378-1:2018, que determina os requisitos para o uso em segurança de fluidos frigorigéneos. A norma é bastante abrangente, mas para o intuito da presente dissertação não será de interesse a sua exposição. Um meio termo aceitável entre inflamabilidade e GWP será o R1234yf. Apesar de apresentar um carácter inflamável, a sua velocidade de propagação de chama é baixa. Quanto ao valor de GWP, apresenta o segundo melhor valor, 4, sendo apenas batido pelo R-600a. O R1234yf é um fluido com crescente utilização no ramo automóvel devido a imposições ambientais, diretiva MAC (Diretiva 2006/40/CE).

Quanto aos parâmetros de comparação, razão de compressão, COP e temperatura de sobreaquecimento serão apresentados sob o formato percentual em comparação aos valores obtidos quando utilizado o R-134a. As comparações destes parâmetros são apresentadas na figura 42, 43 e 44, nomeadamente.

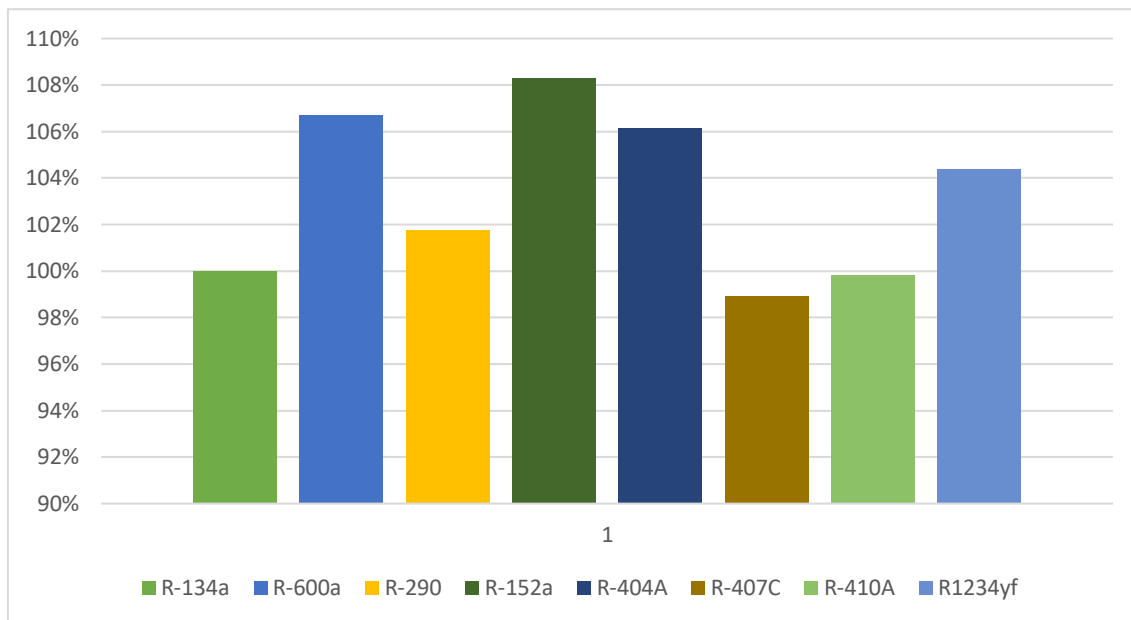


Figura 42 - Comparação da razão de compressão utilizando os diferentes frigorigéneos

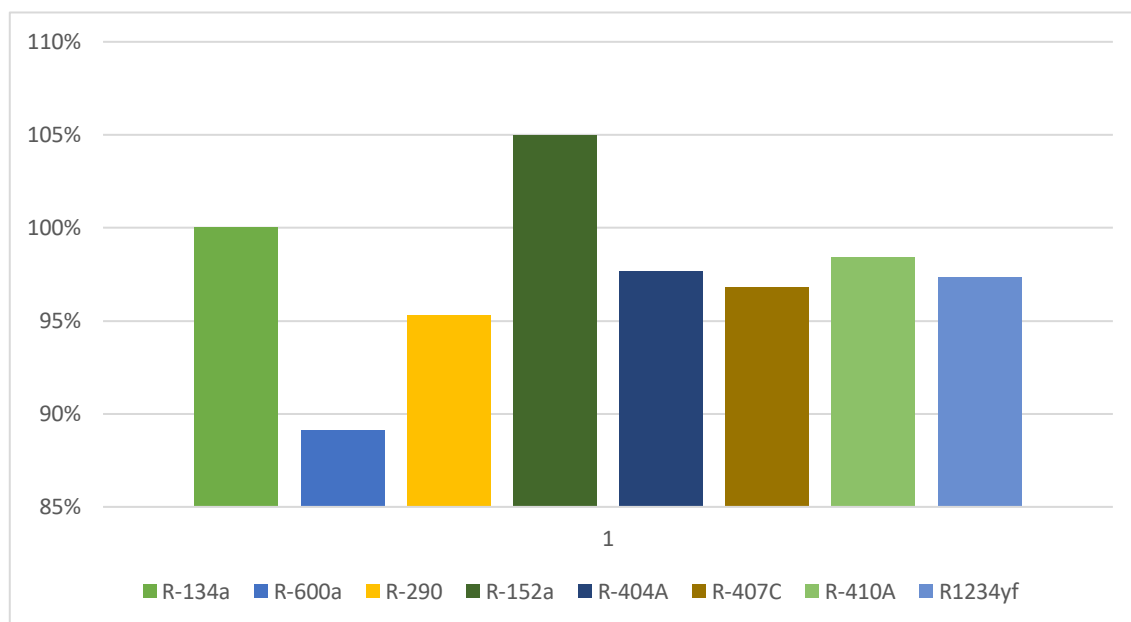


Figura 43 - Comparação do COP utilizando os diferentes frigorigéneos

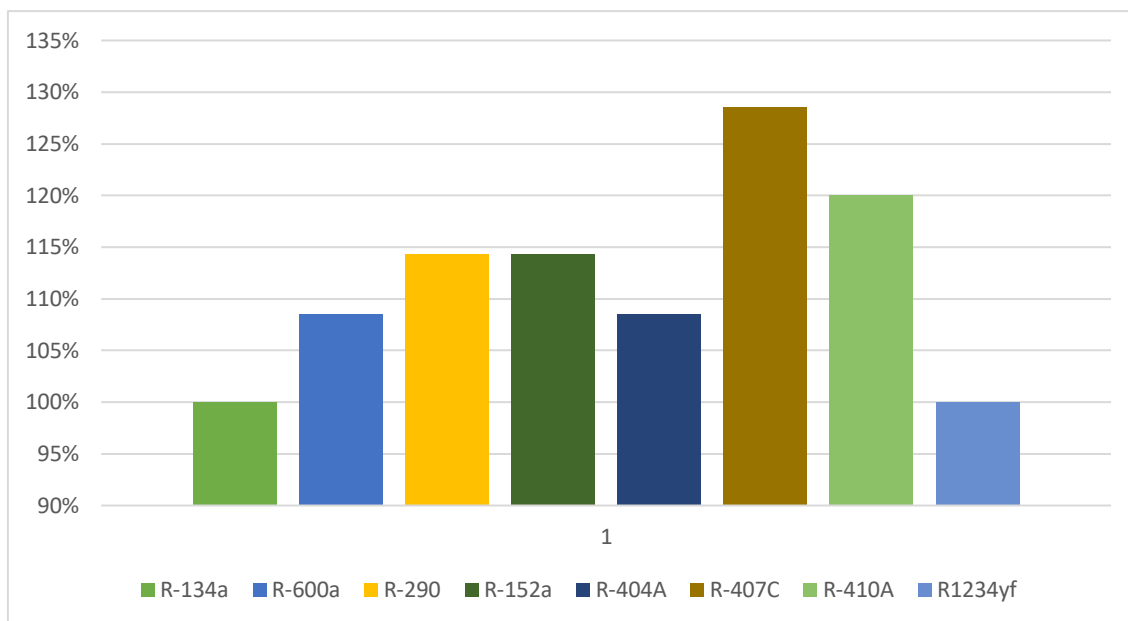


Figura 44 - Comparação da temperatura de sobreaquecimento à saída do compressor

De forma a tornar a análise mais simples, os diferentes fluidos são agrupados tendo em conta a sua composição química e são retiradas as seguintes conclusões;

- R-290 e R-600a (Hidrocarbonetos)

O R-290 e o R-600 apresentam um COP 5% e 11% inferior e um razão de compressão 2% e 7% superior, respetivamente. A temperatura de sobreaquecimento é 14% e 7% superior, respetivamente.

A principal vantagem de ambos os fluidos será o seu baixo GWP. No entanto, ambos apresentam alta inflamabilidade.

- R-404A, R-410A e R-407C (misturas azeotrópicas)

O R-404A apresenta um COP 2% inferior e uma razão de compressão 6% superior. A temperatura de sobreaquecimento é 8% superior.

O R-410A o R-407C apresentam um COP 2% inferior e uma razão de compressão semelhante, logo a eficiência de compressão irá manter-se. A temperatura de sobreaquecimento é 17% e 22% superior, respetivamente.

A principal desvantagem destes fluidos serão as suas pressões operativas elevadas, elevando a exigência da construção do sistema.

- R-152a (Hidrofluorcarbonetos)

O R-152a apresenta um COP 5% superior e uma razão de compressão 8% superior. A temperatura de sobreaquecimento é 13% superior.

A principal vantagem deste fluido será o seu COP superior e o baixo valor de GWP. Todavia, apresenta uma classe de segurança inferior.

- R1234yf

O R1234yf apresenta um COP 3% inferior e uma razão de compressão 4% superior. A temperatura de sobreaquecimento é semelhante à do R-134a.

A principal vantagem deste fluido será o seu baixo valor de GWP e apresenta a temperatura de sobreaquecimento mais baixa, além do R-134a.

De todos os fluidos apresentados, aquele que mais se aproxima do comportamento do R-134a será o R1234yf. No entanto, continua a apresentar valores ligeiramente piores e devido ao facto de ser um fluido frigorígeno mais recente irá acarretar um custo acrescido.

### 3.4 Análise financeira

A análise financeira será apenas baseada nos custos operatórios/energéticos provenientes do sistema de refrigeração integrado. Os custos da construção do tanque/sistema de refrigeração não serão aqui considerados. Do ponto de vista operativo, o maior custo será a energia elétrica necessária para os processos de compressão e será esse parâmetro utilizado para análise.

Inicialmente a massa de hidrogénio armazenada é convertida em termos energéticos a partir do seu poder calorífico inferior, PCI, (Aziz, 2021). Obtendo o valor de energia armazenada, apresentado na tabela 30.

Tabela 30 - Energia armazenada

Parâmetro		Unidades
$m_{\text{hidrogénio}}$	16,6	kg
PCI	118,8	MJ·kg <sup>-1</sup>
$E_{\text{armazenada}}$	1,97	GJ

Um parâmetro de interesse para a presente análise será a potência de compressão específica, que apresenta as seguintes unidades kW/kg<sub>LH2</sub>. No caso do tanque cilíndrico, este parâmetro apresenta os seguintes valores, 0,0011 kW/kg<sub>LH2</sub>. Em relação ao tanque esférico, 0,0043 kW/kg<sub>LH2</sub>. Convertendo este valor em kJ/kg<sub>LH2</sub> é possível comparar a energia consumida e a energia armazenada. O tanque cilíndrico apresenta o seguinte consumo mensal 2984,4 kJ/kg<sub>LH2</sub>. No que diz respeito ao tanque esférico 11114,3

$\text{kJ/kg}_{\text{LH}_2}$ . Estes valores representam 2,51 e 9,36% da energia armazenada no tanque cilíndrico e esférico, nomeadamente.

Não conhecendo os restantes custos operatórios é impossível verificar o percentual associado à energia utilizada para os processos de compressão. No entanto, não deixam de ter interesse para comparação entre a energia armazenada e a energia necessária para armazenamento. Como é possível verificar pelos valores da potência de compressão específica, à partida, o processo de armazenamento será rentável.

### 3.5 Análise de resultados

Analisando inicialmente o valor do ganho térmico de ambas as geometrias e disposições do tanque cilíndrico. É possível retirar as seguintes conclusões;

- A disposição vertical demonstra um comportamento térmico bastante semelhante à disposição horizontal do tanque cilíndrico. O ganho térmico da disposição vertical é 1% superior.
- O tanque esférico apresenta um valor de ganho térmico 4 vezes superior quando comparado ao tanque cilíndrico.

Como já referido, mais de 90% da resistência térmica da parede dos tanques é proveniente da camada de isolamento,  $R_{\text{iso}2}$ . Analisando os valores apresentados na tabela 18 e 23 é possível verificar a consistência entre a diferença do ganho térmico mencionado e do termo  $R_{\text{iso}2}$ . Analisando as equações 2 e 3, as únicas diferenças entre os tanques serão os termos  $r_1$  e  $r_2$ . O termo  $k$  é constante, bem como a diferença entre os termos  $r_1$  e  $r_2$  visto que a comparação entre os tanques é realizada utilizando o mesmo material de isolamento e espessura. No entanto, tendo em conta as equações referidas, quanto menor o termo  $r_1$ , maior o valor de  $R_{\text{iso}2}$ . Analisando as tabelas 8 e 9, é possível verificar que o termo  $r_1$  é superior quando comparado ao do tanque cilíndrico e dos seus fundos copados.

Observando qual o efeito dos diferentes materiais de isolamento sob o ganho térmico é verificado quanto maior a condutibilidade térmica, menor a resistência térmica e por consequente maior o ganho térmico. Dos materiais apresentados na tabela 26 o aerogel não pode ser equacionado devido à sua temperatura operativa, superior à temperatura atingida durante o armazenamento do hidrogénio. Dos restantes materiais os que apresentam o melhor comportamento são as microesferas seguido do MLI, que apresenta um ganho térmico 10 vezes superior. O poliuretano e a espuma Rohacell representam um aumento de 62 e 122 vezes, nomeadamente, quando comparados às microesferas.

No que toca à influência da espessura de isolamento sob o ganho térmico é possível verificar que o aumento de 5 vezes da espessura de isolamento (10 mm – 50 mm) é traduzido numa redução do ganho térmico em cerca de 4 vezes. Mantendo a espessura

de isolamento do tanque cilíndrico em 10 mm, é necessária uma espessura 4 vezes superior, no caso do tanque esférico, de forma a igualar o ganho térmico.

Relativamente ao efeito da amplitude térmica diária sob o ganho térmico, é possível verificar que, de acordo com a região de instalação do tanque, poderá existir uma variação do ganho térmico entre 3,5% a 7% durante o decorrer do dia. Este fator será relevante para o dimensionamento adequado do isolamento, bem como para determinar as horas do dia em que o sistema de refrigeração deverá funcionar em plena carga.

Passando à análise do sistema de refrigeração, no que diz respeito à influência da geometria, material de isolamento e espessura é possível verificar que a potência de compressão acompanha a evolução do ganho térmico.

Em relação ao efeito da utilização ou não de um sobreaquecimento e ou subarrefecimento do R-702p à entrada do evaporador e saída do condensador, nomeadamente, é possível verificar o seguinte.

- Aumento de 4% do COP e diminuição em 2,4 vezes do fluxo mássico quando é considerado o sobreaquecimento e subarrefecimento.
- Aumento de 2% do COP e diminuição em 1,2 vezes do fluxo mássico quando considerado apenas o sobreaquecimento.

Além das características mencionadas, a razão de compressão do ciclo é diminuída quando considerado apenas o sobreaquecimento ou subarrefecimento. Logo, a eficiência de compressão é superior.

No que toca ao efeito da temperatura de condensação, o aumento deste termo em 35°C é traduzido na diminuição do COP em 19% e o aumento do fluxo mássico em 8%.

Acerca da comparação do R-134a com diferentes fluidos frigorigéneos, no geral, o R-134a mostra-se o fluido superior em termos de desempenho do ciclo. Apenas o R-152a apresenta um COP 5% superior, mas apresenta uma eficiência e compressão inferior, bem como uma temperatura de sobreaquecimento superior. O R1234yf apesar de comparativamente não apresentar nenhum valor superior ao do R-134a, apresenta valores semelhantes.



# CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

- 4.1 Conclusões
- 4.2 Propostas de trabalhos futuros



## 4 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

### 4.1 Conclusões

Foram analisadas três configurações para o armazenamento de hidrogénio. Um tanque cilíndrico, com fundos copados, cuja orientação pode ser vertical ou horizontal e um tanque esférico. Conclui-se que o tanque cilíndrico com orientação horizontal apresenta o menor valor de ganho térmico e, por consequente, menor taxa de evaporação de hidrogénio e menor consumo energético referente ao sistema de refrigeração.

Quanto à seleção dos materiais que constituem o tanque, o material de isolamento com melhor comportamento foram as microesferas com um ganho térmico 17 a 32 vezes inferior quando comparado com os restantes materiais. Foi ainda verificado que o aumento da espessura em 500% desta camada será traduzido na diminuição do ganho térmico entre 400% a 450%. Quanto aos restantes materiais, com função maioritariamente estrutural e de menor importância, no que toca ao comportamento térmico do tanque. Foi selecionada a liga de alumínio 2219 para a parede interior do tanque e apoios estruturais. Esta liga, segundo a literatura, cumpre todos os requisitos necessários, para o armazenamento de hidrogénio, da melhor maneira em comparação com outros investigados. Em relação à parede exterior, visto que não está em contacto direto com o hidrogénio e a sua temperatura é substancialmente superior, será possível a utilização de um material de uso mais comum. Foi selecionado o aço inox 4301 Cr-Ni.

Em relação ao sistema de refrigeração foi dimensionado um ciclo multi-estágio com um COP de 7,04. A situação mais favorável de funcionamento é obtida considerando sobreaquecimento e subarrefecimento do R-702p no primeiro subciclo (razões de compressão 460% inferiores) e utilizando o R-134a último subciclo (COP's 11% superiores, razões de compressão 7% inferiores e temperaturas de sobreaquecimento 22% inferiores).

Foi analisada a influência da temperatura exterior sobre o comportamento do sistema e foi verificado que um aumento de 10°C a 20°C é traduzido num aumento do ganho térmico de 3,5 % a 7%, diminuição do COP até 19% e aumento do fluxo mássico de fluido frigorígeno até 8%.

Quanto ao consumo energético específico mensal referente ao sistema de refrigeração. O tanque cilíndrico apresenta o seguinte valor 2984,4 kJ/kg<sub>LH2</sub>. No que diz respeito ao tanque esférico 11114,3 kJ/kg<sub>LH2</sub>. Estes valores representam 2,51 e 9,36% da energia armazenada no tanque cilíndrico e esférico, nomeadamente.

## 4.2 Propostas de trabalhos futuros

Como proposta de trabalhos futuros, são referidos os seguintes:

- Dimensionamento estrutural do tanque por forma a obter a espessura correta das paredes exteriores e interiores, bem como a disposição/geometria correta dos apoios estruturais.
- Com recurso aos dados obtidos a partir do dimensionamento estrutural averiguar o efeito das pontes térmicas dos apoios estruturais sob o ganho térmico do tanque.
- Comparação do desempenho do sistema de refrigeração utilizando um fluido frigorigéneo baseado na mistura de hélio e néon no primeiro subciclo.
- Comparação do desempenho do sistema de refrigeração utilizando misturas azeotrópicas com R-170 na sua composição ao invés do R-170 apenas.

**BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES  
DE INFORMAÇÃO**



## 5 BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO

- Alkhaledi, A. N. F. N. R., Sampath, S., & Pilidis, P. (2021). A hydrogen fuelled LH2 tanker ship design. *Ships and Offshore Structures*.  
<https://doi.org/10.1080/17445302.2021.1935626>
- American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers. (2009). *THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF REFRIGERANTS*.
- Andersson, J., & Grönkvist, S. (2019). Large-scale storage of hydrogen. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 44, Issue 23, pp. 11901–11919). Elsevier Ltd.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>
- Aziz, M. (2021). Liquid hydrogen: A review on liquefaction, storage, transportation, and safety. In *Energies* (Vol. 14, Issue 18). MDPI. <https://doi.org/10.3390/en14185917>
- Bahman Zohuri. (2019). *Hydrogen Energy Challenges and Solutions for a Cleaner Future*.
- Balat, H., & Kirtay, E. (2010). Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 35, Issue 14, pp. 7416–7426). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.137>
- Balat, M. (2009). Possible methods for hydrogen production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 31(1), 39–50.  
<https://doi.org/10.1080/15567030701468068>
- Barbir, F., Veziroglu, T. N., & Plass, H. J. (1990). ENVIRONMENTAL DAMAGE DUE TO FOSSIL FUELS USE. In *Int. J. Hydrogen Energy* (Vol. 15, Issue 10).
- Bell, E. , & Cullen, J. (2015). *United Nations / Framework Convention on Climate Change*.
- Bi, Y., Yin, L., He, T., & Ju, Y. (2022). Optimization and analysis of a novel hydrogen liquefaction process for circulating hydrogen refrigeration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(1), 348–364. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.012>
- Brewer, G., San Marcos, L., & Raton Ann Arbor Boston London, B. (1991). *Hydrogen Aircraft Technology Author*.
- Calise, F., D'Accadia, M., Santarelli, M., Lanzini, A., & Ferrero, D. (2019). *Solar hydrogen production : processes, systems and technologies* (1st ed.).
- Chambers, A., Park, C., Terry, R., Baker, K., & Rodriguez, N. M. (1998). *Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers* (Vol. 102).
- Clauss, R. C. (1980). *Cryogenic Refrigeration Systems*.

- Cox, N., Mazur, V., & Colbourne, D. (2008). *New High Pressure Low-GWP Azeotropic and Near-Azeotropic Refrigerant Blends*. <http://docs.lib.purdue.edu/iracc/987>
- Dayal, R. K., & Parvathavarthini, N. (2003). Hydrogen embrittlement in power plant steels. In *S<sup>-</sup>adhan<sup>-</sup>a* (Vol. 28).
- Dossat, R. J., & Horan, T. J. (2001). *Principles of Refrigeration* (5th ed.). Pearson.
- Dwivedi, S. K., & Vishwakarma, M. (2018). Hydrogen embrittlement in different materials: A review. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 43, Issue 46, pp. 21603–21616). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.201>
- Eberle, U., Arnold, G., & von Helmolt, R. (2006). Hydrogen storage in metal-hydrogen systems and their derivatives. *Journal of Power Sources*, 154(2), 456–460. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.050>
- Fischer, M. (1986). SAFETY ASPECTS OF HYDROGEN COMBUSTION IN HYDROGEN ENERGY SYSTEMS. In *Int. J. Hydrogen Energy* (Vol. 11, Issue 9).
- Goldemberg, J. (2006). The promise of clean energy. *Energy Policy*, 34(15), 2185–2190. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2005.03.009>
- Hamad, A. J., Hadi, A., Khalifa, N., & Salah, H. (2018). *SECOND LAW ANALYSIS OF AUTO CASCADE REFRIGERATION CYCLE USING MIXED HYDROCARBON REFRIGERANT R-600A /R-290/ R170* (Vol. 80, Issue 6). [www.jurnalteknologi.utm.my](http://www.jurnalteknologi.utm.my)
- Haynes, W., Lide, D., & Bruno, T. (2016). *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*. (97th ed.). CRC Press.
- He, T., Karimi, I. A., & Ju, Y. (2018). Review on the design and optimization of natural gas liquefaction processes for onshore and offshore applications. In *Chemical Engineering Research and Design* (Vol. 132, pp. 89–114). Institution of Chemical Engineers. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.002>
- Hoagland, W. (2016). *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*. [www.ichs2013.com](http://www.ichs2013.com)
- Hutchins, J., & Marschall, E. (1989). Pseudosteady-state natural convection heat transfer inside spheres. In *ht. J. Heat Mass Transfer* (Vol. 32, Issue 11).
- Incropera, F. P., & Dewitt, D. P. (2008). *Fundamental Of Heat and Mass Transfer* (7th ed.).
- Kamoutsi, H., Haidemenopoulos, G. N., Bontozoglou, V., & Pantelakis, S. (2006). Corrosion-induced hydrogen embrittlement in aluminum alloy 2024. *Corrosion Science*, 48(5), 1209–1224. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2005.05.015>
- Kang, M., Kim, J., You, H., & Chang, D. (2018). Experimental investigation of thermal stratification in cryogenic tanks. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 96, 371–382. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2017.12.017>

- Kanoğlu, M. (2002). Exergy analysis of multistage cascade refrigeration cycle used for natural gas liquefaction. *International Journal of Energy Research*, 26(8), 763–774. <https://doi.org/10.1002/er.814>
- Kashkarov, S., Makarov, D., & Molkov, V. (2021). Performance of Hydrogen Storage Tanks of Type IV in a Fire: Effect of the State of Charge. *Hydrogen*, 2(4), 386–398. <https://doi.org/10.3390/hydrogen2040021>
- Kim, J., Seo, Y., & Chang, D. (2016). Economic evaluation of a new small-scale LNG supply chain using liquid nitrogen for natural-gas liquefaction. *Applied Energy*, 182, 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.08.130>
- Kottenstette, R., & Cotrell, J. (2004). Hydrogen storage in wind turbine towers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(12), 1277–1288. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.12.003>
- Kovács, K. L., Maróti, G., & Rákhely, G. (2006). A novel approach for biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(11), 1460–1468. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.011>
- Larminie, James., & Dicks, Andrew. (2003). *Fuel cell systems explained*. J. Wiley.
- Lim, K. L., Kazemian, H., Yaakob, Z., & Daud, W. R. W. (2010). Solid-state materials and methods for hydrogen storage: A critical review. In *Chemical Engineering and Technology* (Vol. 33, Issue 2, pp. 213–226). <https://doi.org/10.1002/ceat.200900376>
- Mandal, T. K., & Gregory, D. H. (2010). Hydrogen: A future energy vector for sustainable development. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 224(3), 539–558. <https://doi.org/10.1243/09544062JMES1774>
- McKinley, C. (1980). SAFE HANDLING OF HYDROGEN. *ACS Symposium Series*, 116, 215–228. <https://doi.org/10.1021/bk-1980-0116.ch011>
- Mendes, J. C., Guerreiro, M. R., Pina dos Santos, C. A., & Vasconcelos de Paiva, J. A. (1989). *Temperaturas Exteriores de Projeto e Números de Graus-Dias*.
- Mital, S. K., Gyekenyesi, J. Z., Arnold, S. M., Sullivan, R. M., Manderscheid, J. M., & Murthy, P. L. N. (2006). *Review of Current State of the Art and Key Design Issues With Potential Solutions for Liquid Hydrogen Cryogenic Storage Tank Structures for Aircraft Applications*. <http://www.sti.nasa.gov>
- Moseley, P. T. (2014). *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*. <http://store.elsevier.com/>
- Najjar, Y. S. H. (2013). Hydrogen safety: The road toward green technology. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 38, Issue 25, pp. 10716–10728). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.126>

- Niaz, S., Manzoor, T., & Pandith, A. H. (2015). Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 50, pp. 457–469). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.011>
- Nicoletti, G., Arcuri, N., Nicoletti, G., & Bruno, R. (2015). A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. *Energy Conversion and Management*, 89, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.057>
- Nijkamp, M. G., Raaymakers, J. E. M. J., van Dillen, A. J., & de Jong, K. P. (2001). Hydrogen storage using physisorption-materials demands. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 72(5), 619–623. <https://doi.org/10.1007/s003390100847>
- Notardonato, W. U., Swanger, A. M., Fesmire, J. E., Jumper, K. M., Johnson, W. L., & Tomsik, T. M. (2017). *Zero Boil-Off Methods for Large Scale Liquid Hydrogen Tanks using Integrated Refrigeration and Storage*. <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20170006481>
- Park, C., Anderson, P. E., Chambers, A., Tan, C. D., Hidalgo, R., & Rodriguez, N. M. (1999). Further Studies of the Interaction of Hydrogen with Graphite Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(48), 10572–10581. <https://doi.org/10.1021/jp990500i>
- Plachta, D. W., Johnson, W. L., & Feller, J. R. (2014). Cryogenic boil-off reduction system testing. *50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference 2014*. <https://doi.org/10.2514/6.2014-3579>
- Quack, H. (2003). *Conceptual design of a high efficiency large capacity hydrogen liquefier*. 255–263. <https://doi.org/10.1063/1.1472029>
- Radetzki, M. (1996). Fossil fuels will not run out. *Minerals and Energy - Raw Materials Report*, 12(2), 26–30. <https://doi.org/10.1080/14041049609409436>
- Rivard, E., Trudeau, M., & Zaghbi, K. (2019). Hydrogen storage for mobility: A review. In *Materials* (Vol. 12, Issue 12). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ma12121973>
- Saini, N., Pandey, C., & Mahapatra, M. M. (2017). Effect of diffusible hydrogen content on embrittlement of P92 steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(27), 17328–17338. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.214>
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., & Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 32, Issue 9, pp. 1121–1140). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
- Shafiee, S., & Topal, E. (2009). When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy*, 37(1), 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.08.016>
- Ströbel, R., Jörissen, L., Schliermann, T., Trapp, V., Schütz, W., Bohmhammel, K., Wolf, G., & Garcke, J. (1999). Hydrogen adsorption on carbon materials. *Journal of Power Sources*, 84(2), 221–224. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00320-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00320-1)

- Thomas, S., Ott, N., Schaller, R. F., Yuwono, J. A., Volovitch, P., Sundararajan, G., Medhekar, N. v., Ogle, K., Scully, J. R., & Birbilis, N. (2016). The effect of absorbed hydrogen on the dissolution of steel. *Heliyon*, 2(12), e00209. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2016.E00209>
- Timmerhaus, K. D., & Flynn, T. M. (1989). *Cryogenic Process Engineering*.
- Tsay, L. W., Chi, M. Y., Wu, Y. F., Wu, J. K., & Lin, D. Y. (2006). Hydrogen embrittlement susceptibility and permeability of two ultra-high strength steels. *Corrosion Science*, 48(8), 1926–1938. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.042>
- Vaca, M. J. (2004). *ANALYSIS OF MODERN NATURAL GAS LIQUEFACTION TECHNOLOGIES*.
- Vaghela, J. K. (2017). Comparative Evaluation of an Automobile Air - Conditioning System Using R134a and Its Alternative Refrigerants. *Energy Procedia*, 109, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.083>
- Valenti, G. (2016). Hydrogen liquefaction and liquid hydrogen storage. In *Compendium of Hydrogen Energy* (pp. 27–51). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-1-78242-362-1.00002-x>
- Verstraete, D. (2009). *The Potential of Liquid Hydrogen for long range aircraft propulsion*.
- Vezirocjlju, T. N., & Barbir, F. (1992). HYDROGEN: THE WONDER FUEL. In *Int. J. Hydrogen Energy* (Vol. 17, Issue 6).
- Wang, Z., Han, F., Ji, Y., & Li, W. (2020). Analysis on feasibility of a novel cryogenic heat exchange network with liquid nitrogen regeneration process for onboard liquefied natural gas reliquefaction. *Case Studies in Thermal Engineering*, 22. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100760>
- Winnefeld, C., Kadyk, T., Bensmann, B., Krewer, U., & Hanke-Rauschenbach, R. (2018). Modelling and designing cryogenic hydrogen tanks for future aircraft applications. *Energies*, 11(1). <https://doi.org/10.3390/en11010105>
- Yang, R. T. (2000). Letters to the Editor Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited. In *Carbon* (Vol. 38).
- Yartys, V. A., & Lototsky, M. v. (2004). *AN OVERVIEW OF HYDROGEN STORAGE METHODS*.
- Zhang, Y. H., Jia, Z. C., Yuan, Z. M., Yang, T., Qi, Y., & Zhao, D. L. (2015). Development and Application of Hydrogen Storage. In *Journal of Iron and Steel Research International* (Vol. 22, Issue 9, pp. 757–770). Gangtie Yanjiu Xuebao. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)30069-8](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(15)30069-8)
- Zhou, L. (2005). Progress and problems in hydrogen storage methods. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 9, Issue 4, pp. 395–408). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.005>

- Züttel, A. (2004). Hydrogen storage methods. In *Naturwissenschaften* (Vol. 91, Issue 4, pp. 157–172). <https://doi.org/10.1007/s00114-004-0516-x>
- Züttel, A., Nutzenadel, C., Sudan, P., Mauron, P., Emmenegger, C., Rentsch, S., Schlapbach, L., Weidenkaff, A., & Kiyobayashi, T. (2002). Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures. In *Journal of Alloys and Compounds* (Vol. 330). [www.elsevier.com/locate/jallcom](http://www.elsevier.com/locate/jallcom)

# ANEXOS

- 6.1 Anexo 1 – Propriedades termofísicas do hidrogénio
- 6.2 Anexo 2 – Termos C1 e C2
- 6.3 Anexo 3 – Coeficiente  $\alpha_1$
- 6.4 Anexo 4 – Propriedades fluidos frigorigéneos



## 6 ANEXOS

### 6.1 Anexo 1 – Propriedades termofísicas do hidrogénio

Tabela 31 - Propriedades termodinâmicas hidrogénio P=0,1MPa

T (K)	P (MPa)	$\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )	Cp (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\mu$ (kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	k (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
20,23	0,1	1,32	12,01	1,07x10 <sup>-6</sup>	0,01695
40	0,1	0,616	10,57	2,04x10 <sup>-6</sup>	0,03185

Tabela 32 -Propriedades termodinâmicas hidrogénio P=10MPa

T (K)	P (MPa)	$\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )	Cp (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\mu$ (kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	k (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
20,23	1	72,29	9,187	1,45x10 <sup>-5</sup>	0,1051
31,24	1	49,76	40,77	5,63x10 <sup>-6</sup>	0,08727

### 6.2 Anexo 2 – Termos C1 e C2

Tabela 33 - Termos C1 e C2 dependentes da condição de superfície

Condição de superfície	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
Superfícies simétricas isotérmicas	576	2,87
Superfícies com fluxos uniformes simétricos	48	2,51
Superfícies isotérmicas e adiabáticas	144	2,87
Superfícies com fluxo uniforme e adiabáticas	24	2,51

### 6.3 Anexo 3 – Coeficiente $\alpha_1$

Tabela 34 - Coeficiente  $\alpha_1$ 

$\alpha_1$	Hora legal (h)
1	04:00
0,98	05:00
0,93	06:00
0,85	07:00
0,75	08:00
0,63	09:00
0,5	10:00
0,37	11:00
0,25	12:00
0,15	13:00
0,07	14:00
0,02	15:00
0	16:00

Após as 16:00 os valores de  $\alpha_1$  repetem-se até atingir o valor 1 às 04:00.

## 6.4 Anexo 4 – Propriedades fluidos frigoríficos

Tabela 35 - Propriedades R-702p (sobreaquecido)

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	22	0,16	15	-90
Ponto 2	34	0,16	34	340
Ponto 3	72	1	34	710
Ponto 4	32	1	14	-90

Tabela 36 - Propriedades R-702p (sobreaquecido e subarrefecido)

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	22	0,16	10	-200
Ponto 2	34	0,16	34	340
Ponto 3	72	1	34	710
Ponto 4	24	1	10	-200

Tabela 37 - Propriedades R-702p (Ciclo normal)

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	22	0,16	19	0
Ponto 2	34	0,16	29	200
Ponto 3	72	4	29	710
Ponto 4	35	4	15	0

Tabela 38 - Propriedades R-728

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	75	0,06	3	-110
Ponto 2	75	0,06	5,42	50
Ponto 3	95	0,18	5,42	95
Ponto 4	82	0,18	5,3	90
Ponto 5	115	0,44	5,3	110
Ponto 6	92	0,44	2,8	-95
Ponto 7	82	0,18	3	-95
Ponto 8	82	0,18	2,8	-110

Tabela 39 - Propriedades R-50

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	115	0,12	0,4	45
Ponto 2	115	0,12	4,5	520
Ponto 3	143	0,3	4,5	570
Ponto 4	127	0,3	4,2	545
Ponto 5	158	0,75	4,2	590
Ponto 6	143	0,75	3,9	560
Ponto 7	183	1,8	3,9	620
Ponto 8	164	1,8	1,2	200
Ponto 9	143	0,75	1,6	200
Ponto 10	143	0,75	0,9	120

Ponto 11	127	0,12	1,0	120
Ponto 12	127	0,12	0,4	45

Tabela 40 - Propriedades R-170

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	183	0,09	0,20	40
Ponto 2	183	0,09	2,70	490
Ponto 3	223	0,225	2,70	540
Ponto 4	201	0,225	2,50	505
Ponto 5	238	0,563	2,50	545
Ponto 6	223	0,563	2,40	525
Ponto 7	263	1,4	2,40	575
Ponto 8	248	1,4	0,79	175
Ponto 9	223	0,563	0,81	175
Ponto 10	223	0,563	0,50	100
Ponto 11	201	0,225	0,50	100
Ponto 12	201	0,225	0,20	40

Tabela 41 - Propriedades R-134a

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	263	0,20	0,15	220
Ponto 2	263	0,20	1,73	392
Ponto 3	290	0,44	1,73	410
Ponto 4	290	0,70	1,70	405
Ponto 5	308	0,70	1,70	420
Ponto 6	303	0,70	1,15	245
Ponto 7	285	0,44	0,17	245
Ponto 8	285	0,44	1,08	220

Tabela 42 - Propriedades R-600a

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	263	0,11	1,10	225
Ponto 2	263	0,11	2,30	540
Ponto 3	288	0,22	2,40	580
Ponto 4	273	0,22	2,30	560
Ponto 5	311	0,45	2,30	610
Ponto 6	308	0,45	1,30	290
Ponto 7	283	0,22	0,16	290
Ponto 8	283	0,22	1,08	225

Tabela 43 - Propriedades R-290

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	263	0,35	0,25	222
Ponto 2	263	0,35	2,39	560
Ponto 3	288	0,65	2,39	595
Ponto 4	283	0,65	2,36	580
Ponto 5	313	1,3	2,36	620
Ponto 6	308	1,3	1,3	295
Ponto 7	273	0,65	1,36	295
Ponto 8	273	0,65	1,1	222

Tabela 44 - Propriedades R-152a

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	263	0,19	1,10	220
Ponto 2	263	0,19	2,15	500
Ponto 3	298	0,40	2,15	520
Ponto 4	285	0,40	2,10	515
Ponto 5	313	0,80	2,10	535
Ponto 6	308	0,80	1,20	260
Ponto 7	285	0,40	1,22	260
Ponto 8	285	0,40	1,08	220

Tabela 45 - Propriedades R-404A

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	263	0,45	1,08	220
Ponto 2	263	0,45	1,62	360
Ponto 3	291	0,93	1,62	380
Ponto 4	286	0,93	1,60	370
Ponto 5	311	1,82	1,60	380
Ponto 6	308	1,82	1,19	250
Ponto 7	286	0,93	1,18	250
Ponto 8	286	0,93	1,09	220

Tabela 46 - Propriedades R-407C

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	263	0,40	0,28	220
Ponto 2	263	0,31	1,78	405
Ponto 3	295	0,70	1,78	425
Ponto 4	285	0,70	1,77	415
Ponto 5	318	1,40	1,77	435
Ponto 6	308	1,60	1,16	250
Ponto 7	284	0,89	1,18	250
Ponto 8	285	0,90	1,08	220

Tabela 47 - Propriedades R-410A

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	263	0,59	1,10	220
Ponto 2	263	0,59	1,83	420
Ponto 3	298	1,20	1,83	445
Ponto 4	288	1,20	1,78	425
Ponto 5	315	2,10	1,78	440
Ponto 6	308	2,10	1,20	260
Ponto 7	288	1,20	1,21	260
Ponto 8	288	1,20	1,09	220

Tabela 48 - Propriedades R1234yf

	T (K)	P (MPa)	s (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	h (kJ·kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	263	0,23	1,05	210
Ponto 2	263	0,23	1,6	355
Ponto 3	283	0,45	1,6	370
Ponto 4	283	0,45	1,6	370
Ponto 5	308	0,90	1,6	385
Ponto 6	308	0,90	1,12	245
Ponto 7	283	0,45	1,11	245
Ponto 8	283	04,5	1,05	210