



Avaliação de fugas de um sistema de armazenamento de hidrogénio

JOSÉ MIGUEL DA SILVA LEITE

Maio de 2021

AVALIAÇÃO DE FUGAS DE UM SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO

José Miguel da Silva Leite

1150343

2021

Instituto Superior de Engenharia do Porto

MEM





AVALIAÇÃO DE FUGAS DE UM SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO

José Miguel da Silva Leite

1150343

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.

2021

Instituto Superior de Engenharia do Porto

MEM





JÚRI

Presidente

Doutoramento, Francisco José Gomes da Silva
Professor Coordenador, ISEP

Orientador

Doutoramento, Leonardo José da Silva Ribeiro
Professor Adjunto, ISEP

Coorientador

Mestrado, Joaquim Fernandes Monteiro
Assistente Convidado, ISEP

Arguente

<Grau Académico e Nome>

<Categoria, Instituição>

AGRADECIMENTOS

Aos amigos e familiares pelo apoio que sempre me prestaram e a todos os docentes que, de uma forma direta ou indireta, tornaram este capítulo da minha vida possível. Um agradecimento especial aos orientadores, Eng.º Leonardo Ribeiro e Eng.º Joaquim Monteiro, pelo apoio e disponibilidade durante a realização deste trabalho.

PALAVRAS CHAVE

Hidrogénio, armazenamento de hidrogénio, permeação de hidrogénio, sustentabilidade no transporte

RESUMO

O presente trabalho aborda um sistema de armazenamento de hidrogénio gasoso comprimido em macro esferas, um conceito criado e patenteado por Stenmark. O principal objetivo passa por desenvolver um modelo matemático que permita calcular o caudal de fugas, por permeação, deste sistema de armazenamento tendo em conta os materiais utilizados na conceção das esferas e do reservatório, quando o veículo se encontra confinado numa garagem. Posteriormente, o valor obtido será comparado com a taxa máxima de infiltrações permitida, que é estabelecida pela Comissão Europeia, presente no regulamento relativo à homologação de veículos a motor movidos a hidrogénio, a fim de mitigar o risco de acumulação de hidrogénio em concentrações que podem levar a uma explosão ou incêndio espontâneo.

A revisão bibliográfica apresenta: visão e análise do estado atual do mundo no que diz respeito à sustentabilidade no transporte; apresentação das principais características e propriedades do hidrogénio; a utilização do hidrogénio como combustível e algumas considerações de segurança; métodos de armazenamento de hidrogénio; o fenómeno da permeação de hidrogénio.

Após a obtenção dos resultados é possível concluir que sistemas de armazenamento de esferas com forro e reservatório constituídos por Al 5050-H38 possuem as melhores características no que diz respeito à permeação de hidrogénio, apresentando menores níveis de concentração do gás em espaços confinados e a menor taxa de permeação de hidrogénio, de entre todos os materiais considerados.

Este tipo sistema de armazenamento, comparado com sistemas do estado de arte, apresenta valores de energia por unidade de massa até 49% superiores ($2,98 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$), redução da massa do sistema até 54% (42,8 kg) e valores de energia por unidade de volume 54% a 71% inferiores ($0,63$ a $0,39 \text{ kWh}\cdot\text{L}^{-1}$).

KEYWORDS

Hydrogen, hydrogen storage, hydrogen permeation, sustainability in transport

ABSTRACT

This work studies a storage system for compressed gaseous hydrogen, in macrospheres, a concept created and patented by Stenmark. The main goal is to develop a method of calculation that allows to assess the leakage flow rate of hydrogen through permeation of this storage system when the vehicle is confined, taking into account the materials used in the design of the spheres and the tank. After that, the value obtained will be compared with the maximum flow rate established by the European Commission, present in the regulation of hydrogen powered motor vehicles, in order to mitigate the risk of hydrogen accumulation that may lead to a spontaneous explosion or fire.

The bibliographic review presents: vision and analysis of the current state of the world's sustainability in transport; presentation of the main characteristics and properties of hydrogen; the use of hydrogen as a fuel and safety considerations; hydrogen storage methods; hydrogen permeation.

After obtaining the results, it is possible to conclude that storage systems with spheres' liner and tank made of Al 5050-H38 have the best characteristics regarding hydrogen permeation, presenting lower levels of hydrogen concentration in confined spaces and the lower hydrogen permeation rate, among all materials considered.

This type of storage system, compared to state-of-the-art systems, presents gravimetric energy density up to 49% higher ($2,98 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$), reduction in system mass up to 54% (42,8 kg) and 54% to 71% lower volumetric energy density ($0,63$ to $0,39 \text{ kWh}\cdot\text{L}^{-1}$).

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Lista de Abreviaturas

CE	Comissão Europeia
CH ₄	Metano
C ₃ H ₈	Propano
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
FC	Célula de combustível
GED	Energia por unidade de massa
GPD	Potência por unidade de massa
H ₂	Hidrogénio
H ₂ ICE	Motor de combustão interna que usa hidrogénio como combustível
H ₂ O	Água
LH ₂	Hidrogénio líquido
MEMS	<i>Micro Electro Mechanical System</i>
MH ₂	Hidreto metálico
NO _x	Óxido nitroso
O ₂	Oxigénio
PEMFC	Célula de combustível de membrana de troca de prótons
PTN	Condições normais de temperatura e pressão
RGE	Recirculação de gases de exaustão
UE	União Europeia
VED	Energia por unidade de volume
VPD	Potência por unidade de volume

Lista de Unidades

atm	atmosfera
bar	bar
h	hora
J	Joule
K	Kelvin
kg	quilograma
L	litro
m	metro
mol	mol
min	minuto
s	segundo

W	Watt
°C	grau Celsius

Lista de Símbolos

A_{disp}	Área da base do dispositivo [m^2]
C_f	Concentração de gás no local de alimentação [$kmol \cdot m^{-3}$]
CS	Coeficiente de segurança
$C_{H_2 \text{ int esf}}$	Concentração molar de H_2 no interior da esfera [$mol \cdot m^{-3}$]
$C_{H_2 \text{ int res}}$	Concentração molar de H_2 no interior do reservatório [$mol \cdot m^{-3}$]
C_p	Concentração de gás no local de permeação [$kmol \cdot m^{-3}$]
$C_{\%}$	Rácio do caudal volúmico de fugas de H_2 (Q_g), e a soma do mesmo com o caudal volúmico de infiltrações de ar (Q_a), [%]
D	Difusibilidade do gás [$m^2 \cdot s^{-1}$]
D_{disp}	Difusibilidade do H_2 no material do dispositivo [$m^2 \cdot s^{-1}$]
D_{forro}	Difusibilidade do H_2 no material do forro [$m^2 \cdot s^{-1}$]
D_{inv}	Difusibilidade do H_2 no material do invólucro [$m^2 \cdot s^{-1}$]
D_{res}	Difusibilidade do H_2 no material do reservatório [$m^2 \cdot s^{-1}$]
dC	Variação infinitesimal da concentração de gás ao longo da espessura do reservatório [$kmol \cdot m^{-3}$]
dx	Variação infinitesimal da espessura do reservatório [m]
E_{esf}	Energia contida numa esfera [J]
E_{sist}	Energia total do sistema de armazenamento [J]
f_a	Fator de envelhecimento
F_{emp}	Fator de empilhamento
f_t	Fator de correção de temperatura
GED_{esf}	Energia por unidade de massa da esfera [$kWh \cdot kg^{-1}$]
GED_{sist}	Energia por unidade de massa do sistema [$kWh \cdot kg^{-1}$]
$h_{int res}$	Altura interior do reservatório [m]
J	Caudal molar por difusão de gás no material do reservatório [$kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$]
m_{esf}	Massa total da esfera [kg]
m_{forro}	Massa do forro [kg]
M_{H_2}	Massa molar do H_2 [$kg \cdot kmol^{-1}$]
$m_{H_2 \text{ esf } i}$	Massa inicial de H_2 na esfera [kg]
$m_{H_2 \text{ esf } f}$	Massa final de H_2 na esfera [kg]
$m_{H_2 \text{ res } i}$	Massa inicial de H_2 no reservatório [kg]
$m_{H_2 \text{ res } f}$	Massa final de H_2 no reservatório [kg]
m_{res}	Massa do reservatório [kg]

$\dot{m}_{H_2\text{ esf}}$	Caudal mássico de permeação de H ₂ numa esfera [kg·s ⁻¹]
$\dot{m}_{H_2\text{ esf total}}$	Caudal mássico de permeação de H ₂ em todas as esferas [kg·s ⁻¹]
$\dot{m}_{H_2\text{ res}}$	Caudal mássico de permeação de H ₂ no reservatório [kg·s ⁻¹]
N_{esf}	Número de esferas
$n_{H_2\text{ esf}}$	Número de moles de H ₂ no interior da esfera [mol]
$n_{H_2\text{ res}}$	Número de moles de H ₂ no interior do reservatório [mol]
$\dot{N}_{H_2\text{ esf}}$	Caudal molar de permeação de H ₂ na esfera [mol·s ⁻¹]
$\dot{N}_{H_2\text{ res}}$	Caudal molar de permeação de H ₂ no reservatório [mol·s ⁻¹]
P	Pressão relativa [Pa]
P_{atm}	Pressão atmosférica [Pa]
$P_{H_2\text{ esf }i}$	Pressão parcial de H ₂ na esfera (inicial) [Pa]
$P_{H_2\text{ esf }f}$	Pressão parcial de H ₂ na esfera (final) [Pa]
$P_{H_2\text{ res }i}$	Pressão parcial de H ₂ no reservatório (inicial) [Pa]
$P_{H_2\text{ res }f}$	Pressão parcial de H ₂ no reservatório (final) [Pa]
P_{res}	Pressão máxima admissível no reservatório [Pa]
p_f	Pressão de gás no local de alimentação [bar]
p_p	Pressão de gás no local de permeação [bar]
Q_a	Caudal volúmico de infiltrações de ar [m ³ ·min ⁻¹]
Q_g	Caudal volúmico de fuga de gás [m ³ ·min ⁻¹]
Q_{pH_2}	Taxa de permeação de H ₂ [mL·h ⁻¹ ·L ⁻¹]
Q_{p_x}	Taxa máxima permitida de permeação de H ₂ [mL·h ⁻¹ ·L ⁻¹]
$\dot{Q}_{H_2\text{ res}}$	Caudal volúmico de permeação de H ₂ no reservatório [m ³ ·s ⁻¹]
$\dot{Q}_{\text{ren ar}}$	Caudal de renovação de ar na garagem [m ³ ·h ⁻¹]
r	Raio [m]
$r_{e,\text{forro}}$	Raio exterior do forro [m]
$r_{e,\text{inv}}$	Raio exterior do invólucro [m]
R_{disp}	Resistência à permeação do dispositivo [s·m ⁻³]
R_{forro}	Resistência à permeação do forro [s·m ⁻³]
R_{H_2}	Constante do H ₂ [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
R_{inv}	Resistência à permeação do invólucro [s·m ⁻³]
$r_{i,\text{forro}}$	Raio interior do forro [m]
$r_{i,\text{inv}}$	Raio interior do invólucro [m]
$r_{\text{int esf}}$	Raio interior da esfera [m]
$r_{\text{int res}}$	Raio interior do reservatório [m]
$R_{\text{perm esf}}$	Resistência à permeação da esfera [s·m ⁻³]
$R_{\text{perm res}}$	Resistência à permeação do reservatório [s·m ⁻³]
R_u	Constante universal dos gases perfeitos [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
S	Solubilidade do gás [kmol·m ⁻³ ·bar ⁻¹]
S_{disp}	Solubilidade do H ₂ no material do dispositivo [mol·m ⁻³ ·Pa ⁻¹]

S_{forro}	Solubilidade do H ₂ no material do forro [mol·m ⁻³ ·Pa ⁻¹]
S_{res}	Solubilidade do H ₂ no material do reservatório [mol·m ⁻³ ·Pa ⁻¹]
S_{inv}	Solubilidade do H ₂ no material do invólucro [mol·m ⁻³ ·Pa ⁻¹]
t	Espessura [m]
t_{disp}	Espessura do dispositivo [m]
t_{esf}	Espessura total da esfera [m]
t_{forro}	Espessura do forro [m]
t_{inv}	Espessura do invólucro [m]
T_{H_2}	Temperatura do hidrogénio [K]
t_{res}	Espessura do reservatório [m]
V_{disp}	Volume do dispositivo [m ³]
$V_{ext\ esf}$	Volume exterior da esfera [m ³]
$V_{ext\ res}$	Volume exterior do reservatório [m ³]
V_{forro}	Volume do forro [m ³]
$V_{int\ esf}$	Volume interno da esfera [m ³]
$V_{int\ res}$	Volume interno do reservatório [m ³]
V_{inv}	Volume do invólucro [m ³]
$V_{útil\ res}$	Volume útil do reservatório [m ³]
VED_{esf}	Energia por unidade de volume da esfera [kWh·L ⁻¹]
VED_{sist}	Energia por unidade de volume do sistema de armazenamento [kWh·L ⁻¹]
x_e	Fração molar de H ₂ no exterior
x_i	Fração molar de H ₂ no interior
Z_{H_2}	Fator de compressibilidade do hidrogénio
ρ_{disp}	Massa volúmica do material do dispositivo [kg·m ⁻³]
ρ_{forro}	Massa volúmica do material do forro [kg·m ⁻³]
ρ_{inv}	Massa volúmica do material do invólucro [kg·m ⁻³]
ρ_{res}	Massa volúmica do material do reservatório [kg·m ⁻³]
σ_{ced}	Tensão de cedência [MPa]
σ_{inv}	Tensão de cedência/rotura do material do invólucro [MPa]
σ_{res}	Tensão de cedência/rotura do material do reservatório [MPa]
σ_{rot}	Tensão de rotura [MPa]
φ	Riqueza da mistura ar-combustível
ϕ	Permeação [kmol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5}] ou [kmol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹]
ϕ_{disp}	Permeação no material do dispositivo [kmol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5}] ou [kmol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹]
ϕ_{forro}	Permeação no material do forro [kmol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5}] ou [kmol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹]
ϕ_{inv}	Permeação no material do invólucro [kmol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5}] ou [kmol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹]

ϕ_{res}	Permeação no material do reservatório [$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-0,5}$] ou [$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$]
--------------	---

GLOSSÁRIO DE TERMOS

Reservatório Tipo 1	Reservatório metálico sem soldadura
Reservatório Tipo 2	Reservatório bobinado sobre a parte cilíndrica com um invólucro metálico sem soldadura;
Reservatório Tipo 3	Reservatório bobinado por inteiro com um invólucro metálico sem soldadura
Reservatório Tipo 4	Reservatório bobinado por inteiro com um invólucro não metálico

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – COMPARAÇÃO ENTRE GED E VED PARA H ₂ COMPRIMIDO, H ₂ LÍQUIDO E OUTROS COMBUSTÍVEIS (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY) ADAPTADO	8
FIGURA 2 – ESQUEMA CÁTODO-ELETRÓLITO-ÂNODO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL (LARMINIE & DICKS, 2013) ADAPTADO	12
FIGURA 3 – DISPOSIÇÃO DOS SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DA PRIMEIRA GERAÇÃO DE UM TOYOTA MIRAI (À ESQUERDA) E DA SEGUNDA GERAÇÃO (À DIREITA). (TOYOTA, 2014B, 2020B) ADAPTADO	18
FIGURA 4 – VISTA EM CORTE DE UM DOS RESERVATÓRIOS DE UM TOYOTA MIRAI (TOYOTA, 2014A) ADAPTADO	18
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA MACRO ESFERA DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO (WATERSTUFF&SUN) ADAPTADO	20
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO DISPOSITIVO (STENMARK, 2012) ADAPTADO	21
FIGURA 7 – PROCESSO DE PERMEAÇÃO UNIDIRECIONAL (SCHULTHEIß, 2007)	22
FIGURA 8 – PRESSÃO RELATIVA NO INTERIOR DO RESERVATÓRIO, COMBINAÇÕES 1 E 25	43
FIGURA 9 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM AL 5050-H38, CENÁRIO 1	44
FIGURA 10 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM AL 5050-H38, CENÁRIO 2	44
FIGURA 11 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM AL 5050-H38, CENÁRIO 3	45
FIGURA 12 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM AL 5050-H38, CENÁRIO 1	46
FIGURA 13 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM AL 5050-H38, CENÁRIO 2	46
FIGURA 14 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM AL 5050-H38, CENÁRIO 3	47
FIGURA 15 – GED DOS SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO	51
FIGURA 16 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM SS316, CENÁRIO 1	67
FIGURA 17 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM SS316, CENÁRIO 2	67
FIGURA 18 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM SS316, CENÁRIO 3	68
FIGURA 19 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM SS403, CENÁRIO 1	68
FIGURA 20 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM SS403, CENÁRIO 2	68
FIGURA 21 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM SS403, CENÁRIO 3	69
FIGURA 22 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM W, CENÁRIO 1	69
FIGURA 23 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM W, CENÁRIO 2	69

FIGURA 24 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM W, CENÁRIO 3	70
FIGURA 25 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM PP, CENÁRIO 1	70
FIGURA 26 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM PP, CENÁRIO 2	70
FIGURA 27 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM FORRO EM PP, CENÁRIO 3	71
FIGURA 28 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM SS316, CENÁRIO 1	71
FIGURA 29 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM SS316, CENÁRIO 2	72
FIGURA 30 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM SS316, CENÁRIO 3	72
FIGURA 31 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM SS403, CENÁRIO 1	72
FIGURA 32 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM SS403, CENÁRIO 2	73
FIGURA 33 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM SS403, CENÁRIO 3	73
FIGURA 34 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM INCONEL 718, CENÁRIO 1	73
FIGURA 35 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM INCONEL 718, CENÁRIO 2	74
FIGURA 36 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM INCONEL 718, CENÁRIO 3	74
FIGURA 37 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM PP, CENÁRIO 1	74
FIGURA 38 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM PP, CENÁRIO 2	75
FIGURA 39 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM PP, CENÁRIO 3	75
FIGURA 40 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM HDPE, CENÁRIO 1	75
FIGURA 41 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM HDPE, CENÁRIO 2	76
FIGURA 42 – CONCENTRAÇÃO DE H ₂ NA GARAGEM COM RESERVATÓRIO EM HDPE, CENÁRIO 3	76

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – RESUMO DE RESULTADOS DE ESTUDOS NA UTILIZAÇÃO DE HIDROGÉNIO EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA	9
TABELA 2 – PROPRIEDADES DO HIDROGÉNIO, METANO E GASOLINA A 300K E 1 ATM. (FAYAZ ET AL., 2012; VERHELST & WALLNER, 2009) ADAPTADO	10
TABELA 3 – PROPRIEDADES DAS MISTURAS HIDROGÉNIO-AR, METANO-AR E GASOLINA-AR A 300K E 1ATM. (VERHELST & WALLNER, 2009) ADAPTADO	11
TABELA 4 – COMPARAÇÃO ENTRE SISTEMAS DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE UM TOYOTA MIRAI DE 1ª E 2ª GERAÇÃO (TOYOTA, 2014A, 2020B) ADAPTADO	13
TABELA 5 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO HIDROGÉNIO, METANO E PROPANO. (LARMINIE & DICKS, 2013; VEZIROĞLU & ŞAHIN, 2008) ADAPTADO	14
TABELA 6 – CARACTERÍSTICAS DE UM RESERVATÓRIO CRIOGÉNICO DE LH ₂ DESENVOLVIDO PELA BMW (LARMINIE & DICKS, 2013) ADAPTADO	16
TABELA 7 – CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE UM TOYOTA MIRAI, TOYOTA MIRAI II E HYUNDAI NEXO (HYUNDAI, 2018; TOYOTA, 2014A, 2020B) ADAPTADO	17
TABELA 8 – CARACTERÍSTICAS DO DISPOSITIVO	27
TABELA 9 – CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS CANDIDATOS	28
TABELA 10 – COMBINAÇÕES POSSÍVEIS PARA O SISTEMA DE ARMAZENAMENTO	29
TABELA 11 – CARACTERIZAÇÃO DOS CENÁRIOS CONSIDERADOS	37
TABELA 12 – CONCENTRAÇÕES DE HIDROGÉNIO NA GARAGEM	42
TABELA 13 – TAXA DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÉNIO	48
TABELA 14 – MASSA DE HIDROGÉNIO PERDIDA POR PERMEAÇÃO NAS ESFERAS	49
TABELA 15 – GED DAS ESFERAS EM FUNÇÃO DO MATERIAL DO FORRO	50
TABELA 16 – CONTRIBUIÇÃO DE MASSA DO RESERVATÓRIO NA MASSA TOTAL DO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO	51
TABELA 17 – VED DO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO EM FUNÇÃO DO MATERIAL DO RESERVATÓRIO	52

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	3
1.1	Contextualização	3
1.2	Objetivos.....	3
1.3	Metodologia	4
1.4	Estrutura	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1	Sustentabilidade no transporte.....	7
2.2	Hidrogénio	8
2.3	Hidrogénio como combustível.....	9
2.3.1	Motores de combustão interna.....	9
2.3.2	Células de combustível.....	12
2.3.3	Considerações de segurança	14
2.4	Métodos de armazenamento	15
2.4.1	Estado líquido	15
2.4.2	Estado gasoso	16
2.4.3	Estado sólido.....	19
2.4.4	Macro esferas de hidrogénio.....	19
2.5	Permeação de hidrogénio	21
3	DESENVOLVIMENTO.....	27
3.1	Considerações gerais	27
3.2	Método de cálculo.....	30
3.2.1	Esfera.....	30

3.2.2	Reservatório	32
3.2.3	Permeação.....	34
4	RESULTADOS.....	41
4.1	Concentrações de hidrogénio.....	41
4.2	Caudal de permeação de hidrogénio	48
4.3	GED e VED.....	50
4.3.1	Esferas	50
4.3.2	Sistema de armazenamento.....	50
5	CONCLUSÕES	57
6	BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO	61
7	ANEXOS	67
7.1	ANEXO 1 – Concentração de hidrogénio em função do material do reservatório 67	
7.2	ANEXO 2 – Concentração de hidrogénio em função do material do forro da esfera 71	

INTRODUÇÃO

- 1.1 Contextualização
- 1.2 Objetivos
- 1.3 Metodologia
- 1.4 Estrutura

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

A utilização do hidrogénio como fonte de energia é, cada vez mais, um assunto da atualidade, tendo em conta o visível benefício ecológico que este pode trazer associado à sua utilização como combustível em aplicações de mobilidade e transporte. Como tal, existe investigação e desenvolvimento ativo na procura por métodos de armazenamento e distribuição de hidrogénio da maneira mais eficiente e segura quanto possível.

Os benefícios em termos da redução de emissões de poluentes na utilização de hidrogénio como combustível são comprovados. No entanto, para que esta seja uma alternativa concreta, em detrimento dos combustíveis fósseis, é necessário que o consumidor não tenha dúvidas em relação à segurança na utilização deste tipo de combustível.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como principal objetivo determinar a acumulação de hidrogénio e o caudal de fugas, por permeação, de um sistema de armazenamento de hidrogénio para veículos, em macro esferas, conceito introduzido por Stenmark (2012). Pretende-se avaliar as fugas por permeação do hidrogénio do interior das esferas para o reservatório, onde estas se encontram empilhadas, e do reservatório para o interior de uma garagem doméstica onde o veículo se pode encontrar durante um período prolongado.

Os materiais utilizados no fabrico das esferas e do reservatório são variáveis do cálculo das concentrações de hidrogénio e caudal de fugas que está sujeito a validação perante a taxa máxima de permeação permitida, estabelecida pela Comissão Europeia (2010), presente no regulamento relativo à homologação de veículos a motor movidos a hidrogénio, a fim de mitigar o risco de acumulação de hidrogénio em concentrações que podem originar uma explosão ou incêndio espontâneo.

1.3 Metodologia

A metodologia adotada passa pela consideração de condições iniciais, assumindo sempre a pior situação prejudicial e de modo que o cálculo seja feito de forma conservadora. De seguida, o desenvolvimento de um método de cálculo para estimar as fugas de hidrogénio desde o interior das esferas até ao espaço confinado, onde o veículo se encontra, e a concentração do hidrogénio ao fim de determinado tempo, tendo como variáveis os materiais envolvidos no fabrico das esferas e reservatório. Por fim, a validação dos resultados obtidos com a taxa máxima de permeação estabelecida pela Comissão Europeia presente no regulamento relativo à homologação de veículos a motor movidos por hidrogénio, de modo a mitigar o risco de acumulação de hidrogénio em concentrações que podem originar eventuais incêndios ou explosões.

1.4 Estrutura

O presente trabalho divide-se em cinco grandes grupos. O primeiro, de contextualização e exposição dos objetivos pretendidos com a realização deste estudo. Seguido de uma breve apresentação do estado de arte no que diz respeito à utilização do hidrogénio como vetor energético: apresentação das principais características do hidrogénio, a sua utilização como combustível e respetivos métodos de armazenamento.

O terceiro grupo, contempla todo o processo de desenvolvimento do método de cálculo e considerações necessárias à sua realização.

Na quarta secção são apresentados e analisados os resultados obtidos.

Por fim, no quinto e último capítulo, são apresentadas as conclusões retiradas dos resultados obtidos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- 2.1 Sustentabilidade no transporte
- 2.2 Hidrogénio
- 2.3 Hidrogénio como combustível
- 2.4 Métodos de armazenamento
- 2.5 Permeação de hidrogénio

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sustentabilidade no transporte

A sustentabilidade energética é, cada vez mais, um dos temas que assume grande relevo nos dias de hoje. As alterações climáticas a nível global e o receio sobre o consumo excessivo de energias fósseis criam consenso sobre o benefício da exploração de fontes de energia renováveis.

Segundo a Comissão Europeia (2010), o setor dos transportes é responsável por mais de 70% das emissões de gases com efeito de estufa e por grande parte da poluição atmosférica. O transporte na União Europeia (UE) depende do petróleo para a satisfação de cerca de 94% das suas necessidades energéticas e, portanto, a EU pretende acelerar o ritmo da transição para a mobilidade com baixo nível de emissões e promover a sustentabilidade no transporte (Comissão Europeia, 2016). Como tal, a estratégia para a mobilidade hipocarbónica tem como base três princípios:

- Eficiência superior do sistema de transportes;
- Energias alternativas com baixo nível de emissões para os transportes;
- Veículos com baixo nível de emissões e com taxas nulas de emissões;

Tendo em conta as anteriores estratégias no sentido da mudança de paradigma no que diz respeito à mobilidade na Europa, existe um claro espaço para que os fabricantes de veículos possam apostar em novos projetos que contemplem a utilização de fontes de energia renováveis com baixos ou nulos níveis de emissões.

É neste contexto que o hidrogénio pode ganhar força como alternativa aos combustíveis fósseis de que neste momento tanto dependemos para garantir a satisfação das necessidades energéticas.

Alguns fabricantes de automóveis começaram já a apostar nesta modalidade e, por exemplo, o Toyota Mirai conta já com cerca de 10 mil unidades vendidas, a nível global, entre 2014 e 2019 (Toyota Motor Corporation, 2019). A Toyota também já desenvolveu a segunda geração deste modelo e aponta para a venda de 30 mil unidades anuais, o que demonstra uma perspetiva de crescimento e adesão à mobilidade hipocarbónica. À semelhança da Toyota, também a Hyundai já conta com o lançamento do modelo Nexu, segunda geração de veículos a hidrogénio da marca, depois do precedente Hyundai Tucson.

2.2 Hidrogénio

O hidrogénio é o primeiro elemento presente na tabela periódica e é representado pelo símbolo químico H. É constituído por um próton e um neutrão e tem massa atómica de 1,00794 ua, que faz dele o elemento mais leve da tabela periódica. Em condições PTN apresenta-se sob forma de gás diatómico (H_2), é incolor, inodoro e não é tóxico (Møller et al., 2017).

Este é o elemento mais abundante no universo e possui uma das maiores energias específicas de qualquer outro elemento, o que o torna numa alternativa apetecível em relação aos combustíveis convencionais. No entanto, tem massa volúmica muito baixa. Estas características representam as vantagens e desvantagens da utilização do hidrogénio como combustível. Em comparação com a gasolina, o hidrogénio armazena cerca de 2,6 vezes mais energia por unidade de massa, porém necessita de 4 vezes mais volume para armazenar essa mesma energia. Isto implica que, para que os veículos movidos a hidrogénio possam ter autonomias viáveis comparativamente com veículos de combustíveis convencionais, o seu armazenamento seja realizado a altas pressões (Demirbaş, 2005).

Alternativamente, este pode ser armazenado no estado líquido em reservatórios criogénicos. No entanto, armazenar hidrogénio líquido é difícil devido à energia necessária para o arrefecer até cerca de 22 K, para o liquefazer e, mesmo líquido, a sua massa volúmica continua a ser muito baixa (Larminie & Dicks, 2013; Midilli et al., 2005).

Na Figura 1 é apresentada uma comparação da GED e VED de vários combustíveis. É possível verificar a clara vantagem da utilização do hidrogénio, relativamente aos restantes combustíveis, devido à quantidade de energia disponível por unidade de massa, como já referido. Porém, a sua baixa massa volúmica requer um volume de armazenamento significativamente superior quando comparado com os combustíveis tradicionais.

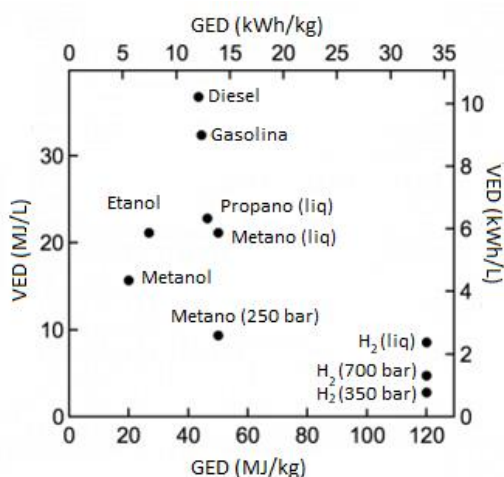


Figura 1 – Comparação entre GED e VED para H_2 comprimido, H_2 líquido e outros combustíveis (U.S. Department of Energy) adaptado

2.3 Hidrogénio como combustível

O hidrogénio pode ser utilizado, em veículos, como alternativa aos combustíveis fósseis. Este pode ser utilizado de duas formas: queimado em motores de combustão interna (H_2ICE) ou convertido em eletricidade através de células de combustível (FC).

2.3.1 Motores de combustão interna

Os motores de combustão interna podem ser adaptados de forma a queimar diretamente hidrogénio, que pode ser queimado sozinho ou homogeneamente misturado com outros combustíveis (Gurz et al., 2017).

Na Tabela 1 é apresentado um resumo de resultados obtidos por alguns autores na utilização de hidrogénio em motores de combustão interna.

Tabela 1 – Resumo de resultados de estudos na utilização de hidrogénio em motores de combustão interna

(Gomes Antunes et al., 2009)	Estudo experimental que compara resultados obtidos da adaptação de um motor de ciclo Diesel, monocilíndrico, à queima de hidrogénio. O estudo contempla um sistema de injeção direta criado exclusivamente para o efeito. Devido à alta temperatura de autoignição do hidrogénio, de forma a assegurar uma combustão satisfatória existe a necessidade de pré-aquecer o ar na admissão. A utilização de hidrogénio com injeção direta revelou um aumento de 14% no pico de potência do motor e uma redução das emissões de NO_x .
(Wu & Wu, 2012)	Estudo experimental que compara resultados obtidos na utilização de uma mistura homogénea de hidrogénio e gasóleo como combustível em relação à utilização exclusiva de gasóleo. Os testes são feitos variando a quantidade de hidrogénio adicionada ao gasóleo e a percentagem de recirculação de gases de exaustão (RGE). A adição de hidrogénio ao gasóleo levou a um aumento geral da eficiência térmica do ciclo. A adição de 20% de hidrogénio ao gasóleo reduz em 84% a emissão de CO, e 17,46% a emissão de CO_2 , com 40% e 0% de RGE, respetivamente. Nas mesmas condições registaram-se reduções de 59,5% de NO_x .
(Gonca et al., 2018)	Estudo experimental realizado com queima de hidrogénio, entre outros gases, num motor de ciclo Otto. Os resultados obtidos demonstram clara vantagem na utilização de hidrogénio como combustível no tocante às emissões de CO, CO_2 e NO_x . A sua utilização quando comparada com a de metano, propano e

gasolina, emite menores quantidades dos poluentes referidos. No caso do CO₂, a sua emissão chega a ser nula. No entanto, a utilização de hidrogénio no motor de combustão de ciclo Otto, dentre os combustíveis considerados, demonstra ter o pior desempenho em relação à potência do motor.

Na generalidade dos estudos apresentados na Tabela 1, a utilização do hidrogénio em motores de combustão interna demonstra ser vantajosa na emissão de poluentes para a atmosfera em comparação com os combustíveis fósseis. Em motores de combustão interna de ciclo Diesel, a eficiência térmica e potência máxima do motor melhoraram com a queima exclusiva de hidrogénio e na mistura com gasóleo, respetivamente. No entanto, a sua utilização em ciclo Otto revela ficar aquém de outros combustíveis em relação ao binário do motor.

Na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades do hidrogénio em comparação com outros combustíveis, nomeadamente o metano e a gasolina, às condições de 300 K e 1 atm.

Tabela 2 – Propriedades do hidrogénio, metano e gasolina a 300K e 1 atm.
(Fayaz et al., 2012; Verhelst & Wallner, 2009) adaptado

	Hidrogénio (H ₂)	Metano (CH ₄)	Gasolina (C ₈ H ₁₈)
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	2,016	16,043	114,236
Massa volúmica (kg·m ⁻³)	0,08	0,65	692
Limite de inflamabilidade no ar (% volume)	4-75	5-15	1,1-6
Energia mínima de ignição no ar (MJ)	0,02	0,29	0,26
Velocidade de chama (m·s ⁻¹)	1,85	0,38	0,37-0,43
Poder calorífico inferior (MJ·kg ⁻¹)	120	50	44,3
Poder calorífico superior (MJ·kg ⁻¹)	142	55,5	47,8
Relação ar-combustível estequiométrica (kg _{ar} /kg _{combustível})	34,2	17,1	15,0

O melhor desempenho de um motor de combustão interna quando queima hidrogénio pode explicar-se pelo facto deste combustível ter maior poder calorífico inferior e velocidade de chama superior aos combustíveis convencionais, como demonstrado na Tabela 2. Por essa razão o hidrogénio, quando misturado com outros combustível, provoca uma combustão mais rápida e completa e aumenta a eficiência térmica dos ciclos (Arat et al., 2016; Fayaz et al., 2012).

Tabela 3 – Propriedades das misturas hidrogénio-ar, metano-ar e gasolina-ar a 300K e 1atm.
(Verhelst & Wallner, 2009) adaptado

	H ₂ -ar $\varphi=1$	H ₂ -ar $\varphi=0,25$	CH ₄ -ar $\varphi=1$	C ₈ H ₁₈ -ar $\varphi=1$
Fração volúmica de combustível (% volume)	29,5	9,5	9,5	1,65
Massa volúmica da mistura (kg·m ⁻³)	0,850	1,068	1,123	1,229
Temperatura de autoignição (K)	858	>858	813	690
Temperatura adiabática de chama (K)	2390	1061	2226	2276
Relação ar-combustível (kg _{ar} /kg _{combustível})	34,2	136,6	17,1	15,1
Velocidade de chama laminar (cm·s ⁻¹)	290	12	48	45
Energia por unidade de massa (kJ·kg ⁻¹)	3758	959	3028	3013
Energia por unidade de volume (kJ·m ⁻¹)	3189	1024	3041	3704

Na Tabela 3 são apresentadas algumas propriedades das misturas ar-combustível. Como é possível verificar, a extensa gama de inflamabilidade do hidrogénio (4-75%) confere-lhe a capacidade de queimar em misturas com grande gama de riquezas e, como consequência, permite combustão mais completa, com menores consumos e com reduzidas emissões de NO_x (Verhelst & Wallner, 2009). A superior temperatura de autoignição do hidrogénio permite um maior rácio de compressão no motor de combustão interna e, consequentemente, uma maior eficiência térmica do ciclo.

No entanto, as mesmas propriedades que demonstram ser as vantagens da utilização do hidrogénio em motores de combustão interna, também fazem parte das suas desvantagens. Desde logo sobressaem dois fenómenos: pré-ignição e retorno de chama.

Segundo Verhelst & Wallner (2009), a pré-ignição consiste numa combustão prematura durante o curso de compressão do pistão, quando as válvulas de admissão já se encontram fechadas. Este fenómeno tem consequências adversas ao normal funcionamento do motor, afetando o seu desempenho e podendo levar à danificação do mesmo. A sua ocorrência depende da relação ar-combustível e é mais frequente em relações perto da estequiométrica (Verhelst & Wallner, 2009).

O retorno de chama pode ocorrer durante a admissão de ar na câmara de combustão. Este fenómeno é similar ao da pré-ignição, sendo que a única diferença é o momento em que ocorrem. Os resultados da combustão e aumento da pressão podem, neste caso, não ser audíveis, e, no entanto, danificar todo o sistema de admissão (Verhelst & Wallner, 2009). O retorno de chama só acontece em motores de injeção indireta, uma

vez que o hidrogénio é injetado antes da válvula de admissão. Pelo contrário, em motores de injeção direta, a injeção do hidrogénio é feita na câmara de combustão, depois da válvula de admissão fechar (Fayaz et al., 2012).

2.3.2 Células de combustível

O hidrogénio pode também ser utilizado como combustível de forma a acionar um motor elétrico. Esta conversão é feita através de células de combustível.

A célula de combustível de membrana de troca de protões (PEMFC) é um dispositivo que converte a energia química do hidrogénio em energia elétrica. Como representado na Figura 2, as PEMFC são tipicamente constituídas por um eletrólito polímero posicionado entre o ânodo (elétrodo negativo), continuamente abastecido de hidrogénio, e o cátodo (elétrodo positivo), alimentado por oxigénio contido no ar (EG&G Technical Services, 2004).

O fornecimento de hidrogénio e oxigénio ao ânodo e cátodo da célula, respetivamente, provoca um fluxo de protões, H^+ , através da membrana do eletrólito e um fluxo de eletrões através de um circuito externo. Uma ligação em série entre as células de combustível permite que o fluxo de eletrões gere energia elétrica capaz de alimentar o motor.

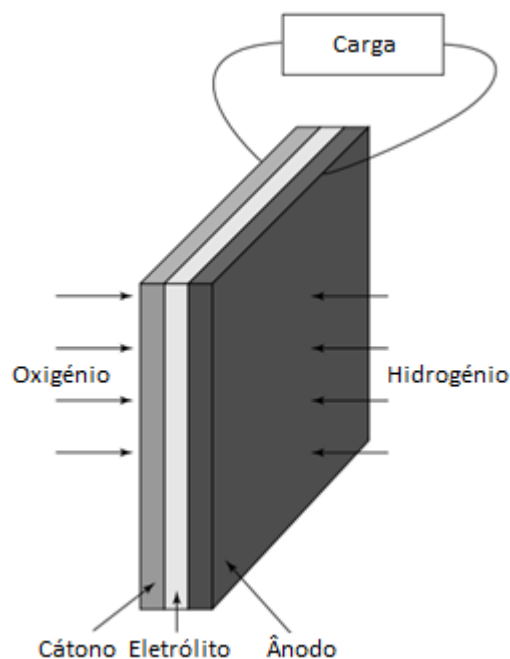


Figura 2 – Esquema cátodo-eletrólito-ânodo de uma célula de combustível (Larminie & Dicks, 2013) adaptado

Como descrito anteriormente, a energia é obtida à custa de reações químicas que ocorrem nas células de combustível. Em suma, ocorrem duas reações, de oxidação no ânodo (2.1), e redução no cátodo (2.2), (Gurz et al., 2017).





Estas reações, somadas, formam a reação global, exotérmica, de oxidação-redução, equação (2.3), que tem como único produto água (Gurz et al., 2017).



Durante o funcionamento das células de combustível não é gerado qualquer tipo de poluente e, se o hidrogénio abastecido for obtido de uma fonte renovável, pode dizer-se que o veículo funciona sem emissões poluentes.

Este sistema tem como vantagem a baixa temperatura de operação, geralmente abaixo dos 100°C, que permite arranque rápido do sistema (“a frio”). A aplicação das PEMFC apresenta outras vantagens: as espessuras das membranas permitem uma ligação em série bastante compacta e não existem fluidos corrosivos perigosos envolvidos (Larminie & Dicks, 2013).

Atualmente existem vários exemplos da aplicação desta tecnologia. Desde logo, a Toyota, um dos pioneiros no lançamento de veículos com hidrogénio para as células de combustível. Na Tabela 4 são apresentados os sistemas de células de combustível do Toyota Mirai de primeira e segunda geração.

Tabela 4 – Comparação entre sistemas de células de combustível de um Toyota Mirai de 1ª e 2ª geração (Toyota, 2014a, 2020b) adaptado

	Mirai	Mirai II
Número de células	370	330
Volume do sistema (L)	37	31,2
Massa do sistema (kg)	56	28
Potência máxima (kW)	114	128
GPD (kW·kg ⁻¹)	2,0	4,6
VPD (kW·L ⁻¹)	3,1	4,4

O desenvolvimento da segunda geração do Toyota Mirai trouxe uma redução de 50% na massa do sistema e 20% em volume ocupado. O novo sistema garante uma potência máxima de 128 kW, superior aos 114 kW da primeira geração (Toyota, 2014a, 2020b); produz energia que aciona um motor elétrico com 134 kW de potência e tem autonomia estimada de 750 km, superior em 100 km ao seu antecessor (Toyota, 2020b).

As células de combustível, com a sua elevada eficiência, que pode ser até 2,5 vezes superior em relação à utilização de motores de combustão interna, e conversão de energia sem emissões, têm o potencial de produzir excelentes soluções aos problemas ecológicos da atualidade (Hoffman, 2001; Neef, 2009).

2.3.3 Considerações de segurança

O hidrogénio possui certas características que podem levar a considerá-lo como perigoso. Desde logo a extensa gama de inflamabilidade (4-75%). No entanto, a sua baixa massa molar ($2,016 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e volúmica ($0,084 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), conferem-lhe elevada difusibilidade, que chega a ser quatro e doze vezes superior à do ar e gasolina, respetivamente. No caso de eventual fuga de combustível, estas características fazem com que o hidrogénio se dissipe rapidamente e que não se acumule junto ao solo, reduzindo drasticamente o risco de explosão (Sharma & Ghoshal, 2015). Existem também mecanismos de segurança desenhados para que, em caso de colisão, se desliguem as baterias e que se corte o fluxo de hidrogénio. Segundo Spiegel et al. (2007), no que aos automóveis diz respeito, o risco de incêndio ou explosão causados pelo hidrogénio é o mesmo que o da gasolina.

Na Tabela 5 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do hidrogénio, juntamente com as do metano e propano.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas do Hidrogénio, Metano e Propano.
(Larminie & Dicks, 2013; Veziroğlu & Şahin, 2008) adaptado

	Hidrogénio (H_2)	Metano (CH_4)	Propano (C_3H_8)
Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	2,016	16,043	44,096
Massa volúmica ¹ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,084	0,65	2,01
Limite de inflamabilidade no ar ¹ (% volume)	4,0-75,0	5,3-15,0	1,7-10,9
Temperatura de ignição ($^{\circ}\text{C}$)	585	540	487
Energia mínima de ignição no ar (MJ)	0,02	0,29	0,26
Coeficiente de difusão no ar ¹ ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	0,61	0,16	0,086
Temperatura de chama no ar ($^{\circ}\text{C}$)	2045	1875	1980

¹ Condições PTN

A baixa energia mínima necessária para a ignição do hidrogénio no ar (0,02 MJ) pode, à primeira vista, parecer um problema, no entanto qualquer um dos outros combustíveis presentes para comparação apresenta valor de energia mínima de ignição baixo e facilmente alcançável por qualquer faísca ou fonte de energia (Larminie & Dicks, 2013). A rápida difusibilidade do hidrogénio em caso de fuga, como já referido, também evita a acumulação do gás junto ao solo e promove dispersão mais rápida do que qualquer outro combustível, o que significa que os níveis de concentração necessários para a ignição e detonação são potencialmente difíceis de alcançar.

Apesar de todos os factos referidos anteriormente, a acumulação de hidrogénio em espaços fechados, nomeadamente em garagens particulares, é um fenómeno a ter em conta devido ao risco de incêndio ou explosão (Adams et al., 2011). Por essa razão, a CE

estabelece uma taxa máxima de permeação de hidrogénio, de forma a evitar a acumulação de hidrogénio em concentrações perto dos limites de inflamabilidade do hidrogénio (Comissão Europeia, 2010).

2.4 Métodos de armazenamento

2.4.1 Estado líquido

O armazenamento de hidrogénio em estado líquido (LH_2), em reservatórios criogénicos a uma temperatura de 22K, é um dos métodos mais utilizados para armazenamento de grandes quantidades (Larminie & Dicks, 2013). O hidrogénio neste estado físico, tem uma massa volúmica de $0,07 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto que, quando armazenado sob forma de gás comprimido a 690 bar, a sua massa volúmica é cerca de $0,03 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Spiegel et al., 2007). Isto representa, claramente uma vantagem na utilização deste método de armazenamento.

Uma das grandes desvantagens deste método é a energia despendida e o custo associado ao processo de liquefação do hidrogénio, que ocorre a temperaturas extremamente baixas, tipicamente 20K (Spiegel et al., 2007). Segundo Sharma & Ghoshal (2015), a energia necessária para a liquefação pode equivaler a cerca de 40% da energia contida no hidrogénio. Este défice energético, que é imposto pela necessidade da mudança de estado físico do combustível, torna este método de armazenamento, de certa forma, ineficiente.

No que toca à segurança, a baixa temperatura do fluido pode levar a graves queimaduras quando em contacto com a pele humana. De forma a minimizar este risco, principalmente durante o abastecimento, é necessário que todo o sistema em contacto com o fluido seja devidamente isolado. O isolamento também é necessário para prevenir que o ar condense nas tubagens, de forma a diminuir o risco de explosão se este condensado entrasse em contacto com os combustíveis próximos (Larminie & Dicks, 2013).

Na Tabela 6 são apresentadas as características de um reservatório de hidrogénio líquido desenvolvido pela BMW. De entre outras marcas, a BMW desenvolveu veículos de motor de combustão interna utilizando hidrogénio líquido como combustível.

O tanque desenvolvido pela BMW trabalha com pressão máxima de 5 bar e tem capacidade de armazenamento de 120 litros, o que equivale a 8,5 kg de hidrogénio líquido e uma autonomia de aproximadamente 300 km (Larminie & Dicks, 2013; Pehr, 1996).

Tabela 6 – Características de um reservatório criogénico de LH₂ desenvolvido pela BMW (Larminie & Dicks, 2013) adaptado

Característica	Valor
Massa tanque vazio (kg)	51,5
Massa hidrogénio armazenado (kg)	8,5
Rácio entre massa de H ₂ e massa total do sistema (%)	14,2
Volume do tanque (L)	200
GED (kWh·kg ⁻¹)	5,57

O armazenamento de hidrogénio em estado líquido foi bastante explorado no passado. No entanto, no atual estado de arte, este método caiu em desuso e deixou de ser uma alternativa para aplicações de mobilidade. Exemplo disso, a descontinuação de praticamente todos os veículos que utilizam hidrogénio líquido como combustível.

2.4.2 Estado gasoso

No atual estado de arte o armazenamento de hidrogénio sob forma de gás comprimido é o método mais utilizado e mais prático para aplicações de transporte. No entanto, o elevado volume específico deste gás impõe algumas barreiras à viabilidade deste método. A única solução é o armazenamento a altas pressões que, ainda assim, permitem armazenar quantidades reduzidas tendo em conta o volume do reservatório. Assim sendo, é necessário um reservatório com volume significativo para obter autonomia competitiva para com os demais veículos, o que aparenta não ser compatível com as restrições no fabrico de veículos de passageiros.

No atual estado de arte, as pressões utilizadas para armazenar hidrogénio são de 350 e 700 bar, geralmente utilizadas em veículos pesados e de passageiros, respetivamente. O aumento da pressão de armazenamento reduz o volume requerido para armazenar uma dada energia contida no combustível, no entanto, a quantidade de trabalho necessária para o comprimir impõe um défice energético crescente com a pressão de armazenamento (Mitlitsky et al., 1999; Sharma & Ghoshal, 2015).

O hidrogénio, comparado com outros gases, tem maior facilidade de se infiltrar em diversos materiais. A difusibilidade do hidrogénio em metais pode afetar as suas propriedades mecânicas, designada por fragilização por hidrogénio, e originar microfissuras nas paredes dos reservatórios (Hardie et al., 2006). Estes fenómenos são motivo para que seja necessário proceder a uma seleção criteriosa dos materiais dos reservatórios.

O regulamento relativo à homologação de veículos movidos a hidrogénio (Parlamento Europeu & Conselho da União Europeia, 2009), classifica da seguinte forma os reservatórios para armazenamento de hidrogénio comprimido:

- Tipo 1: Reservatório metálico sem soldadura;
- Tipo 2: Reservatório bobinado sobre a parte cilíndrica com um invólucro metálico sem soldadura;
- Tipo 3: Reservatório bobinado por inteiro com um invólucro metálico sem soldadura;
- Tipo 4: Reservatório bobinado por inteiro com um invólucro não metálico.

No atual estado de arte, os veículos que utilizam hidrogénio gasoso comprimido são equipados apenas com reservatórios do Tipo 4. Na Tabela 7 são apresentadas as características do sistema de armazenamento, de um Toyota Mirai, primeira e segunda geração (Mirai II), e de um Hyundai Nexu. Os três veículos apresentados utilizam reservatórios do Tipo 4, a uma pressão relativa de 700 bar.

Tabela 7 – Características do sistema de armazenamento de um Toyota Mirai, Toyota Mirai II e Hyundai Nexu (Hyundai, 2018; Toyota, 2014a, 2020b) adaptado

	Mirai	Mirai II	Nexo
Volume total reservatórios (L)	122,4	141,0	156,6
Massa tanques vazios (kg)	82,7	87,7	111,1
Massa hidrogénio armazenado (kg)	5,0	5,6	6,33
Rácio entre massa de H ₂ e massa total do sistema (%)	5,7	6,0	5,4
GED (kWh·kg ⁻¹)	1,90	2,0	1,80
VED (kWh·L ⁻¹)	1,36	1,32	1,35

Como é possível verificar, a segunda geração do Toyota Mirai apresenta um aumento na capacidade do sistema de armazenamento, conseguindo armazenar cerca de 0,6 kg de hidrogénio adicional, consequência do aumento do volume dos reservatórios em 10,6 litros. Este aumento na capacidade deve-se, em parte, ao facto de o Mirai de segunda geração dispor de três tanques de armazenamento, enquanto o seu antecessor apenas dispunha de dois.

Quando comparado com o Mirai II, o sistema do Hyundai Nexu, por sua vez, apresenta volume superior (156,6 L) e armazena mais massa de hidrogénio (6,33 kg), para o mesmo número de reservatórios. Quanto à GED dos sistemas de armazenamento, o mais recente Toyota Mirai apresenta valor superior, 2,0 kWh·kg⁻¹, quando comparado tanto com o seu antecessor como com o Hyundai Nexu com 1,9 kWh·kg⁻¹ e 1,8 kWh·kg⁻¹, respetivamente. As VED do sistema de armazenamentos dos três veículos são muito semelhantes e têm valores entre os 1,32 e 1,36 kWh·L⁻¹.

Na Figura 3, é apresentada a disposição do sistema de armazenamento do Toyota Mirai, de primeira geração (à esquerda) e o seu sucessor (à direita).



Figura 3 – Disposição dos sistemas de armazenamento da primeira geração de um Toyota Mirai (à esquerda) e da segunda geração (à direita). (Toyota, 2014b, 2020b) adaptado

O desenvolvimento da segunda geração do Toyota Mirai, que dispõe de um tanque de hidrogênio adicional, em relação ao seu antecessor, levou a uma alteração na disposição do sistema de armazenamento de forma a permitir melhor distribuição do peso do veículo.

Cada reservatório do sistema de armazenamento de um Toyota Mirai é composto por três camadas como demonstrado na Figura 4: forro interior em polímero, para selar o hidrogênio no interior do tanque; reforço em fibra de carbono, que oferece resistência estrutural; revestimento exterior em fibra de vidro, de forma a proteger a superfície exterior (Toyota, 2020a). Além disso, o reservatório é munido de uma válvula de segurança que opera em caso de incêndio ou aumento da temperatura acima de determinado valor. Se tal se suceder, a válvula abre e deixa escapar o hidrogênio, prevenindo eventual rotura.

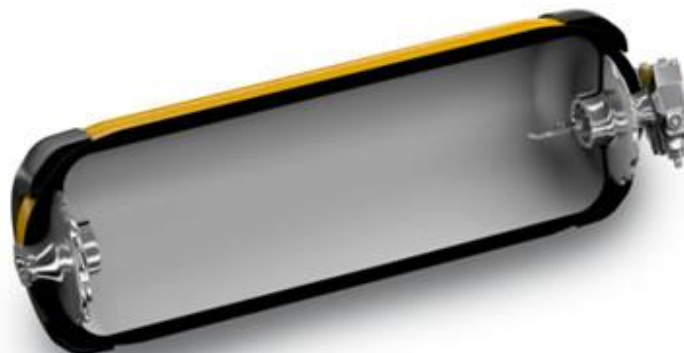


Figura 4 – Vista em corte de um dos reservatórios de um Toyota Mirai (Toyota, 2014a) adaptado

2.4.3 Estado sólido

A capacidade de o hidrogénio reagir quimicamente com algumas ligas metálicas como, por exemplo, titânio, ferro, manganês, níquel e crómio permite que este forme um hidreto metálico. Estas ligas funcionam como um absorvente de hidrogénio e, segundo Larminie & Dicks (2013), a sua reação é reversível, facilmente controlada e tem a equação (2.4) como equação geral.



O processo dá-se abastecendo o hidrogénio à liga metálica com pressão ligeiramente superior à atmosférica, no interior do reservatório. A reação (2.4) dá-se para a direita formando o hidreto metálico. Esta é uma reação exotérmica e pode ser necessário arrefecimento. Uma vez dada a reação, o reservatório é vedado a pressão de, tipicamente, 2 bar. Quando é necessário fornecimento de hidrogénio, o reservatório é conectado e desencadeia-se a reação oposta. Esta reação é endotérmica, pelo que necessita de fornecimento de energia. Se for necessário aumentar o fluxo de hidrogénio, o reservatório pode ser aquecido, por exemplo através de um permutador de calor (Larminie & Dicks, 2013).

Este é um sistema em que o ciclo de carga e descarga pode ser efetuado centenas de vezes. No entanto, se a reação de formação do hidreto metálico se der a pressão demasiado alta, o processo ocorre demasiado depressa, o material pode atingir temperaturas elevadas e, conseqüentemente, ficar danificado. O sistema também requer a utilização de hidrogénio de elevada pureza, caso contrário pode ser danificado (Larminie & Dicks, 2013; Spiegel et al., 2007).

Este sistema tem como principal vantagem a segurança, uma vez que é feito a pressões baixas (1-10 bar), o que em caso de rotura significa que o hidrogénio não é libertado violentamente (Spiegel et al., 2007).

No que toca às desvantagens, este método permite o armazenamento de quantidades muito pequenas de hidrogénio. No caso de aplicação em veículos, tipicamente sistemas que necessitam de grandes quantidades de hidrogénio, o processo de arrefecimento e aquecimento, na carga e descarga da liga metálica torna-se mais pronunciada. Além disso, segundo Larminie & Dicks (2013) o abastecimento de aproximadamente 5 kg de hidrogénio dura, normalmente, uma hora.

2.4.4 Macro esferas de hidrogénio

A utilização de hidrogénio como combustível tem, como demonstrado, todas as condições para ser uma alternativa bastante viável aos combustíveis convencionais. No entanto, existe investigação a nível mundial de qual a melhor maneira de armazenar hidrogénio para aplicações móveis. Um dos principais problemas das soluções do atual estado de arte são que os requisitos de custo/tempo de vida, fiabilidade, segurança e

fácil manuseamento não conseguem ser cumpridos ao mesmo tempo por uma só solução (Stenmark, 2012).

Como alternativa aos métodos existentes e com o intuito de minimizar o risco de incêndios ou explosões, Stenmark (2012) introduz o conceito de armazenamento em macro esferas. Este sistema consiste no armazenamento de hidrogénio comprimido a altas pressões, 700 bar no caso de veículos ligeiros, em várias esferas que, posteriormente, são empilhadas num reservatório a pressão ligeiramente superior à atmosférica. Na Figura 5 é apresentado o aspeto de uma macro esfera.



Figura 5 - Representação esquemática de uma macro esfera de armazenamento de hidrogénio (WaterStuff&Sun) adaptado

Como é possível verificar na Figura 5, a macro esfera é constituída por duas camadas: forro interior e invólucro exterior. Cada esfera é dotada de um dispositivo, patenteado por Stenmark (2012), que permite o enchimento e esvaziamento da mesma.

Na Figura 6, é apresentado um esquema da constituição do dispositivo mencionado. Este dispositivo é constituído por dois canais, entrada e saída de gás. Em ambos os canais, existem válvulas de regulação de caudal e anti-retorno. O dispositivo permite o enchimento das esferas desde a pressão atmosférica até aos 700 bar. O esvaziamento é feito de forma controlada, através de um regulador de pressão no canal de saída, que a uma pressão pré-estabelecida permite a libertação gradual do hidrogénio para o reservatório onde se encontram as esferas (Stenmark, 2012).

Este dispositivo é uma solução mecanicamente passiva e não necessita de qualquer acionamento; é fabricado com base na tecnologia MEMS (*Micro Electro Mechanical System*), que permite a criação de estruturas estáticas com tamanhos na ordem de grandeza dos nanómetros e micrómetros (Stenmark, 2012).

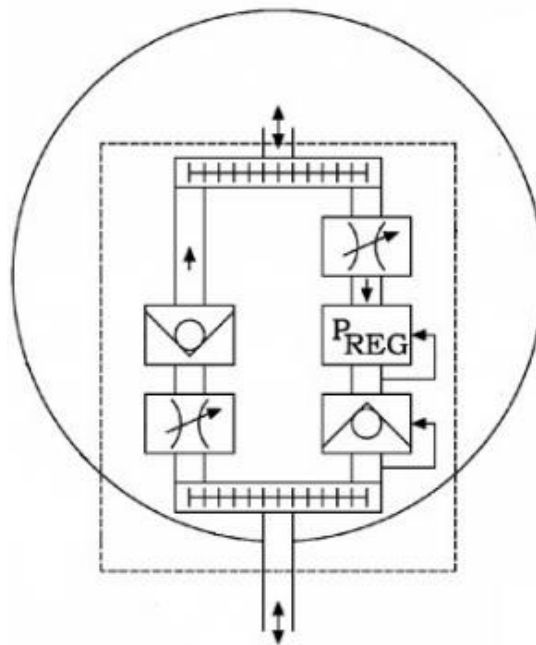


Figura 6 – Representação esquemática do dispositivo (Stenmark, 2012) adaptado

A grande vantagem deste método de armazenamento é que o reservatório onde se encontram as esferas, é pouco pressurizado. Logo, em caso de eventual rotura ou acidente, que leve à destruição do reservatório, não existe perigo de explosão. E, uma vez que, na ocorrência destes eventos as esferas ficariam sujeitas a pressão atmosférica não libertariam hidrogénio para o meio circundante.

2.5 Permeação de hidrogénio

A permeação é o processo de consiste no fluxo de um fluido através de uma membrana sólida promovido por um gradiente de pressão. No caso do armazenamento de hidrogénio, a pressão no reservatório é bastante superior à pressão fora do mesmo. Desta forma, o hidrogénio tende a fluir através das paredes do reservatório.

Existem três processos que constituem a permeação. O primeiro processo, adsorção, consiste na dissolução do fluido no material da parede sólida do reservatório. De seguida, o fluido dissolvido difunde-se pelo material, devido ao gradiente de concentração existente. Finalmente, as partículas difundidas são libertadas pela superfície exposta à menor pressão pelo processo de desorção. Os processos que constituem a permeação são apresentados esquematicamente na Figura 7, (Schultheiß, 2007).

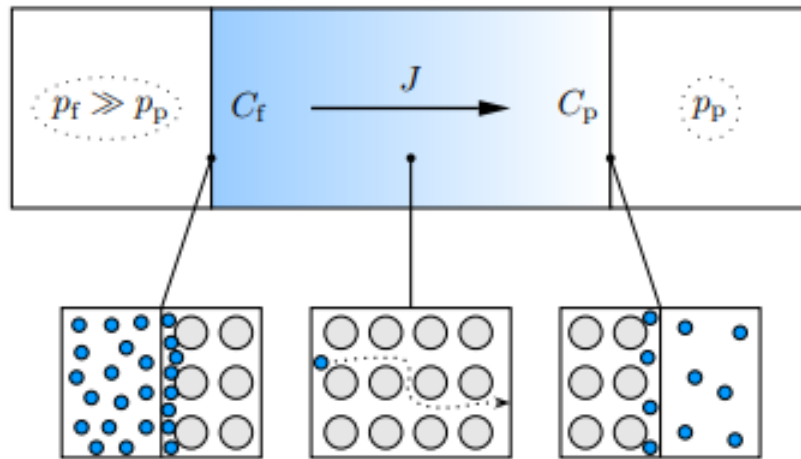


Figura 7 – Processo de permeação unidirecional
(Schultheiß, 2007)

O primeiro processo, adsorção, é o termo utilizado para descrever as interações numa superfície entre moléculas em estados físicos diferentes. Neste caso, quando as moléculas gasosas de hidrogénio interagem com a superfície sólida do reservatório, estas podem ser absorvidas pelo material. Este processo é regido através da Lei de Henry, equação (2.5), (Cengel & Ghajar, 2006).

$$C_f = S \cdot p_f \quad (2.5)$$

em que C_f é a concentração de hidrogénio dissolvido no local de alimentação, em $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, S a solubilidade do gás, em $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$, e p_f a pressão do hidrogénio no local de alimentação, em bar, (Cengel & Ghajar, 2006).

A desorção, processo oposto ao da adsorção é também definido pela Lei de Henry, equação (2.6), (Cengel & Ghajar, 2006).

$$C_p = S \cdot p_p \quad (2.6)$$

em que C_p é a concentração de hidrogénio dissolvido no local onde ocorre a permeação, em $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, S a solubilidade do gás e p_p a pressão do hidrogénio no local onde ocorre a permeação, em bar, (Cengel & Ghajar, 2006).

A difusão, processo intermédio da adsorção e desorção, é o movimento de moléculas do gás num sólido promovido pelo gradiente de concentração. Existe, portanto, transferência de massa de hidrogénio de zonas de alta concentração (superfície interior do reservatório) para zonas de menor concentração (superfície exterior do reservatório). Este processo rege-se pela primeira Lei de Fick, equação (2.7), (Cengel & Ghajar, 2006).

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.7)$$

em que J representa o fluxo molar por difusão de gás no material, expresso em $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; D é a difusibilidade, expressa em $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$; dC é a variação infinitesimal da concentração ao longo da distância dx (Cengel & Ghajar, 2006).

No caso de utilização de reservatórios metálicos ou de invólucro metálico, Tipo 1, 2 e 3, a taxa de permeação é considerada insignificante e é, portanto, desprezada. O mesmo não acontece quando se trata de reservatórios não metálicos (Tipo 4). Estes, pelo contrário, apresentam permeabilidades superiores quando comparados com reservatórios metálicos e merecem um cuidado redobrado em termos da permeação do gás. Está, inclusive, previsto pelo regulamento relativo à homologação de veículos movidos a hidrogénio que este tipo de reservatórios sejam sujeitos a ensaios de permeabilidade (Adams et al., 2011; Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, 2009).

De acordo com o regulamento, o valor máximo da taxa de permeação em regime estacionário, para reservatórios do Tipo 4, é de $6\text{ cm}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$, (às condições PTN, por litro de volume interno do reservatório) (Comissão Europeia, 2010).

O método de obtenção deste valor é descrito por Adams et al. (2011). Este método assume dispersão homogénea do hidrogénio quando este escapa do reservatório, validado por Saffers et al. (2009), que comprova não existir diferença significativa das concentrações de hidrogénio, entre o solo e o teto de um espaço confinado. Assim sendo, o valor máximo da taxa de permeação calculado deve ser tal que, em nenhum momento permita concentração deste gás igual ao seu limite inferior de inflamabilidade no ar (4%). Os casos considerados críticos, para acumulação de hidrogénio através da permeação, são garagens domésticas, uma vez que estas são espaços confinados, geralmente com fraca ventilação e onde os veículos podem estar parados durante período alargado. É considerado um volume de garagem de acordo com a menor garagem vendida no Reino Unido (Adams et al., 2011). Quanto às renovações de ar, é considerado que o valor mínimo credível e medido em condições reais é de 0,03 renovações de ar por hora (Waterland et al., 2005).

O método prevê fatores de segurança caso as condições de teste não representem o pior cenário possível, cujo principal objetivo é ser o mais conservador possível.

Com o envelhecimento do reservatório, a existência de microfissuras nas suas fibras/matriz, embora não afete a integridade da estrutura, permite maior permeação de hidrogénio. Os efeitos deste fenómeno não são ainda compreendidos de forma adequada e, portanto, é considerado um fator de envelhecimento, f_a , de 2 (Adams et al., 2011).

A temperatura máxima a que o material do reservatório está exposto é um fator que afeta diretamente a permeação do hidrogénio (Mitlitsky et al., 1999). A temperatura máxima a que o reservatório pode estar sujeito acontece durante o enchimento do sistema, e pode tomar o valor de 85°C . No entanto, esta temperatura é registada

durante um intervalo muito curto de tempo e desce, abruptamente, logo após o fim do enchimento, por transferência de calor, para valores a rondar os 55° C (Galassi et al., 2012). Como tal, este valor é considerado como credível e conservador uma vez que, por razões de segurança, a temperatura a que o teste será realizado é inferior a 55° C. Aplica-se um fator de correção, f_t , cujo valor varia de 3,5 ou 4,7, caso o teste seja realizado à temperatura de 20° C ou 15° C, respetivamente (Adams et al., 2011).

Posto isto, as equações (2.8) e (2.9) demonstram o cálculo do caudal máximo permitido de permeação de hidrogénio (Adams et al., 2011).

$$C_{\%} = \frac{100 \cdot Q_g}{Q_a + Q_g} \quad (2.8)$$

em que $C_{\%}$ é, em percentagem, a razão do caudal de fugas de hidrogénio, Q_g em $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, e a soma deste com o caudal de ar, Q_a em $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, (Adams et al., 2011).

$$Qp_x = \frac{Q_a \cdot C_{\%}}{100 - C_{\%}} \cdot \frac{60 \cdot 10^6}{V_{int\ res} \cdot f_a \cdot f_t} \quad (2.9)$$

em que Qp_x é o caudal máximo permitido de permeação de hidrogénio em $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_{int\ res}$ é o volume interno do reservatório, em litros; f_a e f_t são os supramencionados fatores adimensionais de envelhecimento e correção da temperatura, respetivamente (Adams et al., 2011).

DESENVOLVIMENTO

3.1 Considerações gerais

3.2 Método de cálculo

3 DESENVOLVIMENTO

3.1 Considerações gerais

O sistema de armazenamento de hidrogénio é constituído por um conjunto de esferas rígidas, de diâmetro interior 40 mm, aleatoriamente empilhadas num reservatório cilíndrico pressurizado.

As esferas têm uma camada exterior, cuja função é estrutural e permite à esfera resistir às solicitações impostas pelo hidrogénio comprimido a 700 bar. Santos (2018) estudou a utilização de diversos materiais na camada estrutural das esferas e no dispositivo que controla o enchimento/esvaziamento das mesmas e conclui que, de entre os materiais considerados, aqueles que melhores características apresentam, em relação aos parâmetros estudados, são a fibra de carbono e o silício, respetivamente. Assim sendo, no presente trabalho dar-se-á seguimento à conclusão deste estudo e a camada estrutural será de fibra de carbono (CFEP) e o dispositivo será de silício (Si).

Na Tabela 8 são apresentadas as características do dispositivo que controla o enchimento/esvaziamento do hidrogénio nas esferas. Este dispositivo de base quadrada, com 5 mm de aresta e 2,5 mm de espessura, tem as suas dimensões fixas e não é considerado estrutural pelo que apenas é considerado nos cálculos relativos à permeação. Na literatura não foram encontrados estudos que digam respeito à permeação de hidrogénio em silício e, portanto, serão utilizados valores referentes à permeação em carboneto de silício (SiC). O valor considerado para os cálculos relativos à permeação neste material é uma média dos resultados obtidos num estudo de permeação de hidrogénio através de uma membrana de SiC, estudo esse realizado por Suda et al. (2006).

Tabela 8 – Características do dispositivo

Característica	Valor	Referência
Dimensões L·C·A (mm)	5·5·2,5	-
Área (mm ²)	25	-
Volume (mm ³)	62,5	-
ρ SiC (kg·m ⁻³)	3220	(Patnaik, 2002)
ϕ SiC (mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5})	1,0·10 ⁻⁸	(Suda et al., 2006)

A camada interior da esfera, cuja função é criar uma barreira contra a permeação de hidrogénio, é estrategicamente utilizada em esferas constituídas por materiais compósitos ou poliméricos devido à considerável taxa de permeação que estes materiais apresentam. O material que constitui o forro da esfera é objeto de estudo e são apresentados, abaixo, os materiais a analisar e as principais razões ou características que os levam a ser considerados.

- Liga de Alumínio (Al 5050-H38) – baixa permeação;
- Liga de aço inoxidável (SS316 e SS403) – ligas típicas de aço inoxidável;
- Liga de Tungsténio (W) – baixa permeação;
- Polipropileno (PP) – características típicas de um polímero.

Igualmente, o material que constitui o reservatório onde as esferas estão contidas é, também, objeto de estudo e são apresentados, abaixo, os materiais a analisar e as principais razões ou características que os levam a ser considerados.

- Liga de Alumínio (Al 5050-H38) – baixa permeação, baixa massa volúmica;
- Ligas de aço inoxidável (SS316 e SS403) – ligas típicas de aço inoxidável;
- Liga de Níquel (Inconel 718) – elevada tensão de cedência;
- Polipropileno (PP) – características típicas de um polímero;
- Polietileno de alta densidade (HDPE) – características típicas de um polímero.

Os materiais apresentados foram selecionados em função do valor de permeação encontrado na literatura. No caso das ligas de alumínio, aço inoxidável e níquel existem trabalhos que estudam o fenómeno da permeação especificamente para as ligas mencionadas. Algo que não acontece com os materiais CFEP, PP, HDPE e W em que os trabalhos encontrados na literatura não especificam as ligas ou materiais estudados.

Na Tabela 9 são apresentados os materiais candidatos aos diferentes componentes do sistema de armazenamento e o material que constitui o invólucro das esferas, bem como as respetivas características relevantes ao caso de estudo.

Tabela 9 – Características dos materiais candidatos

Material	ϕ	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$\sigma_{\text{ced}}/\sigma_{\text{rot}}$ (MPa)	Referência ϕ
Al 5050 – H38	$4,34\cdot 10^{-20}$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-0,5}$	2697	220 (Long et al., 1997)
SS316	$1,13\cdot 10^{-18}$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-0,5}$	7990	290 (Van Deventer & Maroni, 1980)
SS403	$1,44\cdot 10^{-15}$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-0,5}$	7800	310 (Schefer et al., 2006)

Inconel 718	$1,13 \cdot 10^{-17}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,5}$	8190	1100	(Van Deventer & Maroni, 1980)
PP	$3,1 \cdot 10^{-15}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	932	29,6	(Barth et al., 2013)
HDPE	$8,98 \cdot 10^{-16}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	1275	27	(Humpeñöder, 1998)
W	$4,94 \cdot 10^{-32}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,5}$	12750	1045	(Steward, 1983)
CFEP	$1,9 \cdot 10^{-16}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	1790	4000	(Humpeñöder, 1998)

Os valores referentes às massas volúmicas e tensões de cedência ou rotura dos materiais apresentados têm como referência a base de dados MatWeb (2021).

Na Tabela 10 são apresentadas todas as combinações possíveis para a composição do sistema de armazenamento, tendo em conta, os materiais considerados como candidatos.

Tabela 10 – Combinações possíveis para o sistema de armazenamento

Combinação	Forro	Invólucro	Dispositivo	Reservatório
1	Al 5050-H38	CFEP	Si	Al 5050-H38
2	Al 5050-H38	CFEP	Si	SS316
3	Al 5050-H38	CFEP	Si	SS403
4	Al 5050-H38	CFEP	Si	Inconel 718
5	Al 5050-H38	CFEP	Si	PP
6	Al 5050-H38	CFEP	Si	HDPE
7	SS316	CFEP	Si	Al 5050-H38
8	SS316	CFEP	Si	SS316
9	SS316	CFEP	Si	SS403
10	SS316	CFEP	Si	Inconel 718
11	SS316	CFEP	Si	PP
12	SS316	CFEP	Si	HDPE
13	SS403	CFEP	Si	Al 5050-H38
14	SS403	CFEP	Si	SS316
15	SS403	CFEP	Si	SS403
16	SS403	CFEP	Si	Inconel 718
17	SS403	CFEP	Si	PP
18	SS403	CFEP	Si	HDPE
19	W	CFEP	Si	Al 5050-H38

20	W	CFEP	Si	SS316
21	W	CFEP	Si	SS403
22	W	CFEP	Si	Inconel 718
23	W	CFEP	Si	PP
24	W	CFEP	Si	HDPE
25	PP	CFEP	Si	Al 5050-H38
26	PP	CFEP	Si	SS316
27	PP	CFEP	Si	SS403
28	PP	CFEP	Si	Inconel 718
29	PP	CFEP	Si	PP
30	PP	CFEP	Si	HDPE

3.2 Método de cálculo

3.2.1 Esfera

As esferas consideradas são dimensionalmente idênticas, rígidas e apenas diferem nos materiais que constituem o forro. O volume interior da esfera, $V_{int\ esf}$, é calculado de acordo com a equação (3.10).

$$V_{int\ esf} = \frac{4}{3}\pi \cdot r_{int\ esf}^3 \quad (3.10)$$

em que $r_{int\ esf}$ é o raio interior da esfera.

A espessura do invólucro, com função estrutural, é calculada de acordo com a análise de reservatórios de paredes finas. Nesta análise é assumido que as paredes do reservatório não oferecerem qualquer resistência à flexão e, portanto, as tensões exercidas num elemento infinitesimal de parede são contidas num plano tangente à superfície das mesmas. Assim sendo, a tensão tangencial num reservatório pressurizado de paredes finas pode ser calculada através das equações (3.11) e (3.12), em reservatórios esféricos e cilíndricos, respetivamente. Através da análise a reservatórios de paredes finas é possível concluir que um reservatório esférico consegue oferecer o dobro da resistência à pressão em relação a um cilíndrico (Beer et al., 2006).

$$\sigma = \frac{P \cdot r}{2 \cdot t} \quad (3.11)$$

$$\sigma = \frac{P \cdot r}{t} \quad (3.12)$$

em que σ é a tensão tangencial, provocada pela pressão relativa, P , a que o reservatório está submetido; r é o raio do reservatório e t a espessura do mesmo. As equações são válidas para relações $\frac{t}{r} \ll 1$ (Beer et al., 2006).

Através da equação (3.13), é possível calcular a espessura mínima necessária da camada estrutural da esfera para resistir a uma pressão relativa P , por exemplo de 700 bar.

$$t_{inv} = \frac{P \cdot r}{2 \cdot \sigma_{ced}} \cdot CS \quad (3.13)$$

em que σ_{ced} é a tensão de cedência do material que constitui o invólucro da esfera, t_{inv} é a espessura mínima do invólucro e CS é o coeficiente de segurança. O coeficiente de segurança considerado no cálculo associado ao invólucro da esfera tem valor de 1,41.

Santos (2018) propõe a utilização deste valor, uma vez que, a quantidade de hidrogénio armazenada em cada esfera é extremamente reduzida (aproximadamente 1,33 g) e, portanto, existe a possibilidade de adotar uma classe de segurança mais baixa no cálculo deste tipo de reservatórios pressurizados em relação aos coeficientes de segurança convencionais neste tipo de aplicações em que as normas ISO 11119-3 e ISO 11515 preveem que o valor do mesmo seja entre 2 e 3 (Echtermeyer & Lasn, 2014).

Obtém-se então, desta forma, a espessura mínima requerida para que o invólucro resista a uma pressão relativa de 700 bar, à qual o hidrogénio é armazenado. O volume exterior da esfera, $V_{ext\ esf}$, pode ser calculado através da equação (3.14).

$$V_{ext\ esf} = \frac{4}{3} \pi \cdot (r_{int\ esf} + t_{esf})^3 \quad (3.14)$$

em que t_{esf} é a espessura total da esfera, ou seja, a soma das espessuras do invólucro, t_{inv} e do forro, t_{forro} . A espessura do forro, no caso de estudo, toma valor de 0,2 mm.

O volume ocupado pelo dispositivo, V_{disp} , é calculado através da equação (3.15).

$$V_{disp} = A_{disp} \cdot t_{disp} \quad (3.15)$$

em que A_{disp} e t_{disp} são, respetivamente, a área da base e a espessura do dispositivo.

O volume ocupado por cada um dos materiais que constituem a esfera pode ser calculado através da equação (3.16) para o forro e pela equação (3.17) para o invólucro.

$$V_{forro} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_{int\ esf} + t_{forro})^3 - V_{int\ esf} - A_{disp} \cdot t_{forro} \quad (3.16)$$

$$V_{inv} = V_{ext\ esf} - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_{int\ esf} + t_{forro})^3 - A_{disp} \cdot t_{inv} \quad (3.17)$$

Assim sendo, e com recurso às massas volúmicas de cada material é possível calcular a massa de cada um dos elementos que constituem a esfera, bem como a massa total de cada esfera, m_{esf} , através da equação (3.18).

$$m_{esf} = V_{forro} \cdot \rho_{forro} + V_{inv} \cdot \rho_{inv} + V_{disp} \cdot \rho_{disp} \quad (3.18)$$

em que ρ_{forro} , ρ_{inv} e ρ_{disp} são as massas volúmicas dos materiais que constituem o forro, invólucro e o dispositivo das esferas.

A massa de hidrogénio contida em cada esfera, $m_{H_2\text{esf}_i}$, é calculada através da lei dos gases perfeitos, equação (3.19), que resolvida em ordem à massa, resulta na equação (3.20).

$$P_{H_2\text{esf}_i} \cdot V_{\text{int esf}} = Z_{H_2} \cdot m_{H_2\text{esf}_i} \cdot R_{H_2} \cdot T_{H_2} \quad (3.19)$$

$$m_{H_2\text{esf}_i} = \frac{P_{H_2\text{esf}_i} \cdot V_{\text{int esf}}}{Z_{H_2} \cdot R_{H_2} \cdot T_{H_2}} \quad (3.20)$$

em que $P_{H_2\text{esf}_i}$ é a pressão parcial de H_2 na esfera; T_{H_2} é a temperatura do H_2 (293,15 K); R_{H_2} é a constante do H_2 que toma valor $4124,916 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; Z_{H_2} é o fator de compressibilidade do H_2 , que à pressão de 700 bar tem valor 1,46071375 (Perry et al., 2000).

A energia contida numa esfera, E_{esf} , pode ser calculada através da equação (3.21), à custa da massa de hidrogénio contida numa esfera e o poder calorífico inferior do hidrogénio, PCI_{H_2} , cujo valor é $120 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

$$E_{\text{esf}} = m_{H_2\text{esf}_i} \cdot PCI_{H_2} \quad (3.21)$$

Sabendo a energia contida em cada esfera é possível calcular a sua GED e VED, GED_{esf} e VED_{esf} , respetivamente, através das equações (3.22) e (3.23).

$$GED_{\text{esf}} = \frac{E_{\text{esf}}}{m_{\text{esf}} + m_{H_2\text{esf}_i}} \quad (3.22)$$

$$VED_{\text{esf}} = \frac{E_{\text{esf}}}{V_{\text{ext esf}}} \quad (3.23)$$

3.2.2 Reservatório

O reservatório, onde estão contidas as esferas, tem forma cilíndrica e volume interior de $0,2 \text{ m}^3$. Considera-se que, por razões ligadas à sua implantação junto da mala de um carro, o seu comprimento seja três vezes o seu diâmetro. Tendo em conta estes constrangimentos dimensionais e, através das equações (3.24) e (3.25), é possível calcular as dimensões internas do reservatório cilíndrico.

$$h_{\text{int res}} = 6 \cdot r_{\text{int res}} \quad (3.24)$$

$$V_{\text{int res}} = 6 \cdot \pi \cdot r_{\text{int res}}^3 \quad (3.25)$$

em que, $V_{\text{int res}}$ é o volume interno do reservatório, $r_{\text{int res}}$ e $h_{\text{int res}}$ são, respetivamente, o raio interior e altura interior do reservatório.

Sabendo o volume que cada esfera ocupa e o volume interior do reservatório é possível calcular o número de esferas que o reservatório cilíndrico pode albergar, N_{esferas} , através da equação (3.26).

$$N_{\text{esf}} = \frac{V_{\text{int res}} \cdot F_{\text{emp}}}{V_{\text{ext esf}}} \quad (3.26)$$

em que F_{emp} é o fator de empilhamento de esferas em depósitos cilíndricos. O fator de empilhamento considerado é o mais conservador, cujo valor é 0,52 e corresponde a um esquema cúbico simples.

O volume útil, não ocupado pelas esferas, no interior do reservatório cilíndrico, $V_{util\ res}$, é calculado através da equação (3.27).

$$V_{util\ res} = V_{int\ res} - V_{ext\ esf} \cdot N_{esferas} \quad (3.27)$$

Recorrendo à equação (3.28) e, à semelhança do cálculo da espessura mínima para o invólucro da esfera, calcula-se a espessura mínima do reservatório cilíndrico para que este resista a uma pressão interna de 20 bar. Esta é a pressão que, quando atingida no interior do reservatório, aciona a válvula de segurança e liberta hidrogénio na atmosfera; será a pressão tomada como referência e máxima a que o reservatório deve ser sujeito. É, então, possível calcular a espessura mínima do reservatório, t_{res} , necessária para resistir à pressão máxima admissível no interior do reservatório, P_{res} .

$$t_{res} = \frac{P_{res} \cdot r_{int\ res}}{\sigma_{res}} \cdot CS \quad (3.28)$$

em que σ_{res} é a tensão de cedência ou rotura do material que constitui o reservatório.

O coeficiente de segurança utilizado para o cálculo da espessura do reservatório é diferente do anterior uma vez que, neste caso a quantidade de hidrogénio envolvida é significativamente maior. Por esta razão, é utilizado o valor de 2,4, compreendido entre 2 e 3, como sugerem as normas ISO 11119-3 e ISO 11515 (Darlaston & Wintle, 2007).

O volume exterior do reservatório, $V_{ext\ res}$, é calculado através da equação (3.29).

$$V_{ext\ res} = 6 \cdot \pi \cdot (r_{int\ res} + t_{res})^3 \quad (3.29)$$

A massa do reservatório, m_{res} , é calculada através da equação (3.30).

$$m_{res} = (V_{ext\ res} - V_{int\ res}) \cdot \rho_{res} \quad (3.30)$$

em que, ρ_{res} é a massa volúmica do material que constitui o reservatório.

A energia total do sistema de armazenamento, E_{sist} , é calculada através da equação (3.31).

$$E_{sist} = E_{esf} \cdot N_{esf} \quad (3.31)$$

Sabendo a energia total do sistema de armazenamento é possível calcular a sua GED e VED, GED_{sist} e VED_{sist} , respetivamente, através das equações (3.32) e (3.33).

$$GED_{sist} = \frac{E_{sist}}{m_{res} + (m_{esf} + m_{H_2\ esf\ i}) \cdot N_{esf}} \quad (3.32)$$

$$VED_{sist} = \frac{E_{sist}}{V_{ext\ res}} \quad (3.33)$$

3.2.3 Permeação

De forma a verificar se o regulamento é cumprido, a taxa de permeação de hidrogénio para a atmosfera tem de ser inferior a $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$. Esta taxa é calculada tendo em conta os valores de permeação de hidrogénio dos diversos materiais considerados. A permeação de hidrogénio dar-se-á do interior das esferas para o interior do reservatório, onde estas se encontram e, simultaneamente, do interior do reservatório para a atmosfera, que neste caso específico é uma garagem doméstica.

O caudal de hidrogénio que escapa por permeação através de uma esfera é calculado com a analogia reo-elétrica, por equações similares às de condução térmica/elétrica numa esfera comum. As equações (3.34) e (3.35) representam a transferência de calor e resistência térmica de condução numa esfera, respetivamente.

$$q_r = \frac{4\pi k \cdot (T_{s,int\ esf} - T_{s,ext\ esf})}{\left(\frac{1}{r_{int\ esf}} - \frac{1}{r_{ext\ esf}}\right)} \quad (3.34)$$

$$R_{t,con} = \frac{1}{4\pi k} \cdot \left(\frac{1}{r_{int\ esf}} - \frac{1}{r_{ext\ esf}}\right) \quad (3.35)$$

A resistência à permeação de hidrogénio do forro e do invólucro, R_{forro} e R_{inv} , é dada pela equação (3.36) e (3.37), respetivamente.

$$R_{forro} = \frac{1}{4\pi \cdot D_{forro}} \cdot \left(\frac{1}{r_{i,forro}} - \frac{1}{r_{e,forro}}\right) \quad (3.36)$$

$$R_{inv} = \frac{1}{4\pi \cdot D_{inv}} \cdot \left(\frac{1}{r_{i,inv}} - \frac{1}{r_{e,inv}}\right) \quad (3.37)$$

em que, D_{forro} e D_{inv} , são as difusibilidades de hidrogénio no material do forro e do invólucro, respetivamente; $r_{i,forro}$ e $r_{e,forro}$ são os raios interior e exterior do forro; $r_{i,inv}$ e $r_{e,inv}$ são os raios interior e exterior do invólucro.

A resistência à permeação de hidrogénio do dispositivo, R_{disp} , é dada pela equação (3.38), visto que este tem secção quadrada.

$$R_{disp} = \frac{t_{disp}}{D_{disp} \cdot A_{disp}} \quad (3.38)$$

em que, D_{disp} é a difusibilidade de hidrogénio no material do dispositivo.

As resistências do forro e invólucro são resistências em série e, portanto, a resistência equivalente das duas corresponde à soma das mesmas. Por sua vez, a resistência do dispositivo de enchimento encontra-se em paralelo com a soma das duas resistências em série e, portanto, o inverso da resistência total de permeação é igual à soma dos inversos das resistências em paralelo.

Desta forma, a resistência total de permeação numa esfera, $R_{perm\ esf}$, é calculada através da equação (3.39).

$$R_{perm\ esf} = \frac{1}{\frac{D_{disp} \cdot A_{disp}}{t_{disp}} + \frac{1}{\frac{1}{4\pi \cdot D_{forro}} \cdot \left(\frac{1}{r_{i,forro}} - \frac{1}{r_{e,forro}}\right)} + \frac{1}{4\pi \cdot D_{inv}} \cdot \left(\frac{1}{r_{i,inv}} - \frac{1}{r_{e,inv}}\right)}} \quad (3.39)$$

As difusibilidades de hidrogénio nos diferentes componentes da esfera, D_{forro} , D_{inv} e D_{disp} , são calculados através das equações (3.40), (3.41) e (3.42), respetivamente.

$$D_{forro} = \frac{\Phi_{forro}}{S_{forro}} \quad (3.40)$$

$$D_{inv} = \frac{\Phi_{inv}}{S_{inv}} \quad (3.41)$$

$$D_{disp} = \frac{\Phi_{disp}}{S_{disp}} \quad (3.42)$$

em que, Φ_{forro} , Φ_{inv} e Φ_{disp} são os valores de permeação de H_2 no material do forro, invólucro e dispositivo, respetivamente.

A solubilidade do hidrogénio no material do forro e do dispositivo, S_{forro} e S_{disp} , respetivamente, é calculada através da equação (3.43).

$$S_{forro} = S_{disp} = \frac{C_{H_2\ int\ esf}}{P_{H_2\ esf\ i}} \quad (3.43)$$

A solubilidade do hidrogénio no material do invólucro, ou seja, no exterior da esfera, é calculada através da equação (3.44).

$$S_{inv} = \frac{C_{H_2\ int\ res}}{P_{H_2\ res}} \quad (3.44)$$

A concentração molar de hidrogénio, no interior e exterior da esfera, é calculada pela equação (3.45) e (3.46), respetivamente, à custa da lei dos gases perfeitos.

$$C_{H_2\ int\ esf} = \frac{n_{H_2\ esf}}{V_{int\ esf}} = \frac{P_{H_2\ esf\ i}}{Z_{H_2} \cdot R_u \cdot T_{H_2}} \quad (3.45)$$

$$C_{H_2\ int\ res} = \frac{n_{H_2\ res}}{V_{útil\ res}} = \frac{P_{H_2\ res\ i}}{Z_{H_2} \cdot R_u \cdot T_{H_2}} \quad (3.46)$$

em que, n_{H_2} é o número de moles de H_2 , R_u é a constante universal dos gases perfeitos, que toma valor $8,314\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

O caudal molar de permeação de hidrogénio numa esfera, $\dot{N}_{H_2\ esf}$, é calculado através da equação (3.47).

$$\dot{N}_{H_2\ esf} = \frac{x_i - x_e}{R_{t,perm}} \quad (3.47)$$

em que x_i e x_e são as frações molares de H_2 no interior e exterior da esfera, respetivamente. É desprezada a resistência de contacto entre o forro e o invólucro.

O caudal mássico de fuga de hidrogénio de uma esfera, \dot{m}_{H_2esf} , é calculado através da equação (3.48).

$$\dot{m}_{H_2esf} = \dot{N}_{H_2esf} \cdot M_{H_2} \quad (3.48)$$

em que a massa molar de H_2 , M_{H_2} , é 2,01568 kg·kmol⁻¹.

A fuga total de massa de hidrogénio, por permeação, de todas as esferas que se encontram dentro do reservatório, $\dot{m}_{H_2esf total}$, é calculada através da equação (3.49).

$$\dot{m}_{H_2esf total} = \dot{m}_{H_2esf} \cdot N_{esf} \quad (3.49)$$

De forma análoga, é calculada a fuga de hidrogénio através de permeação do volume interior útil do reservatório para o exterior. Considera-se que, inicialmente, a pressão parcial de hidrogénio existente no interior do reservatório, $P_{H_2 res_i}$, é de 5 bar e que, portanto, existe uma massa de hidrogénio, $m_{H_2 res_i}$, que é calculada à custa da lei dos gases perfeitos resolvida em ordem à massa, equação (3.50).

$$m_{H_2 res_i} = \frac{P_{H_2 res_i} \cdot V_{\text{útil res}}}{Z_{H_2} \cdot R_{H_2} \cdot T_{H_2}} \quad (3.50)$$

A solubilidade do hidrogénio no material do reservatório, S_{res} , é calculada através da equação (3.51).

$$S_{res} = \frac{C_{H_2 int res}}{P_{H_2 res_i}} \quad (3.51)$$

A difusibilidade do hidrogénio no material do reservatório, D_{res} , é calculado através da equação (3.52).

$$D_{res} = \frac{\Phi_{res}}{S_{res}} \quad (3.52)$$

em que, Φ_{res} corresponde ao valor de permeação de hidrogénio para o material que constitui o reservatório.

À semelhança do que é feito para o cálculo a permeação de uma esfera, é calculada a resistência do reservatório à permeação do hidrogénio, $R_{perm res}$, através da equação (3.53).

$$R_{perm res} = \frac{\ln\left(\frac{r_{int res} + t_{res}}{r_{int res}}\right)}{2 \cdot \pi \cdot h_{int res} \cdot D_{res}} \quad (3.53)$$

É, então, possível calcular o caudal molar de fuga de hidrogénio do interior do reservatório para o exterior através da equação (3.54) e o respetivo caudal mássico e volúmico através da equação (3.55) e (3.56), respetivamente.

$$\dot{N}_{H_2 res} = \frac{x_i - x_e}{R_{perm res}} \quad (3.54)$$

$$\dot{m}_{H_2 res} = \dot{N}_{H_2 res} \cdot M_{H_2} \quad (3.55)$$

$$\dot{Q}_{H_2 res} = \frac{Z_{H_2} \cdot \dot{N}_{H_2 res} \cdot R_u \cdot T_{H_2}}{P_{atm}} \quad (3.56)$$

Assim sendo, é possível determinar o caudal de fugas de hidrogénio do interior das esferas para o reservatório e, simultaneamente, do reservatório para a atmosfera. Através da equação (3.57) e considerando três cenários de garagens domésticas, apresentados na Tabela 11, é possível calcular a concentração, em percentagem, de hidrogénio no espaço confinado, para cada cenário considerado.

Tabela 11 – Caracterização dos cenários considerados

Características	Cenários		
	1	2	3
Volume do espaço (m ³)	50	33	19
Volume de material impermeável ¹ (m ³)	4	2	1
Volume livre (m ³)	46	31	18
Ventilação natural do espaço ² (renovações de ar/h)	0,03	0,03	0,03
Caudal de renovação de ar (m ³ ·h ⁻¹)	1,38	0,93	0,54

¹Volume ocupado por materiais impermeáveis, exemplo: pneus, etc...

²Valor mínimo credível

$$C_{\%} = \frac{100 \cdot \dot{Q}_{H_2 res}}{\dot{Q}_{ren ar} + \dot{Q}_{H_2 res}} \quad (3.57)$$

A taxa de permeação de hidrogénio, $Q_{p_{H_2}}$, pode ser calculada através da equação (3.58), de forma a verificar se este valor está em conformidade com o regulamento que o limita a 6 cm³·L⁻¹·h⁻¹.

$$Q_{p_{H_2}} = \frac{\dot{Q}_{ren ar} \cdot C_{\%}}{100 - C_{\%}} \cdot \frac{60 \cdot 10^6}{V_{int res} \cdot f_a \cdot f_t} \quad (3.58)$$

Depois de calculadas as concentrações de hidrogénio no espaço confinado e o caudal de permeação de hidrogénio é possível calcular a massa de hidrogénio presente no interior das esferas e no reservatório, $m_{H_2 esf f}$ e $m_{H_2 res f}$, após o intervalo de tempo, Δt .

Estabelece-se, então, o seguinte balanço mássico que se rege pelas equações (3.59) e (3.60).

$$m_{H_2 esf f} = m_{H_2 esf i} - \dot{m}_{H_2 esf} \cdot \Delta t \quad (3.59)$$

$$m_{H_2 res f} = m_{H_2 res i} + \dot{m}_{H_2 esf total} \cdot \Delta t - \dot{m}_{H_2 res} \cdot \Delta t \quad (3.60)$$

Através da lei dos gases perfeitos, equação (3.19), calculam-se as pressões parciais de hidrogénio no interior das esferas e no reservatório, $P_{H_2 esf f}$ e $P_{H_2 res f}$, após o intervalo

de tempo, Δt . Este incremento temporal deve ser tal que, por um lado, não torne o tempo de cálculo excessivo e, por outro, não afete a precisão dos resultados obtidos; fizeram-se tentativas de vários valores de Δt , e verificou-se que 5000 s cumpria satisfatoriamente estes requisitos.

Depois de terminada cada etapa do método de cálculo descrito, os valores finais de massa de hidrogénio e a pressão parcial do mesmo, no interior das esferas e no reservatório, $m_{H_2\text{ esf }f}$, $m_{H_2\text{ res }f}$, $P_{H_2\text{ esf }f}$ e $P_{H_2\text{ res }f}$ passam a ser os valores iniciais da próxima iteração e, portanto, passam a ser, respetivamente, $m_{H_2\text{ esf }i}$, $m_{H_2\text{ res }i}$, $P_{H_2\text{ esf }i}$ e $P_{H_2\text{ res }i}$.

RESULTADOS

- 4.1 Concentrações de hidrogénio
- 4.2 Caudal de permeação de hidrogénio
- 4.3 GED e VED

4 RESULTADOS

Nesta secção são apresentados os resultados obtidos através do método de cálculo descrito anteriormente. São analisados os valores de concentração de hidrogénio em espaços confinados e o caudal de fugas do gás através de permeação para todas as combinações referidas na Tabela 10, considerando os três cenários já caracterizados na Tabela 11, permitindo assim fazer uma comparação entre os materiais candidatos à constituição do forro da esfera e reservatório do sistema de armazenamento.

A GED e VED das esferas e do sistema de armazenamento são comparados com o estado de arte dos sistemas de armazenamento utilizados na conceção de veículos a motor movidos a hidrogénio.

De forma conservadora, considera-se que a concentração máxima permitida de hidrogénio no espaço seja de 1%, o que equivale a 25% do limite inferior de inflamabilidade deste gás. O valor máximo para a taxa de permeação de hidrogénio por permeação está estabelecido, no regulamento relativo à homologação de veículos a motor movidos a hidrogénio, pela CE e o seu valor é 6 cm³ de H₂ por hora por litro de volume interno de reservatório.

4.1 Concentrações de hidrogénio

Na Tabela 12 é possível observar, para as várias combinações de materiais constituintes das macro-esferas definidas na Tabela 10 do capítulo anterior, o tempo decorrido até que, no interior do reservatório, se atinja uma pressão relativa de 20 bar e as respetivas concentrações de hidrogénio na garagem, para os cenários considerados, definidos na Tabela 11, também do capítulo anterior. Esta é a pressão considerada como máxima admissível no interior do reservatório e, portanto, atingido este valor o sistema de segurança do reservatório atua de forma a libertar hidrogénio para a atmosfera. A partir desse momento, existindo uma libertação abrupta de hidrogénio no espaço confinado, o limite de inflamabilidade do hidrogénio passa a ser cada vez mais tangível e, desta forma, é colocada em causa a segurança no interior do espaço.

Tabela 12 – Concentrações de hidrogénio na garagem

Combinação	Tempo decorrido (dias)	Concentração de H ₂ na garagem (%)		
		Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3
1	79,6	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$7,1 \cdot 10^{-10}$
2	79,6	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
3	79,6	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
4	79,6	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$
5	82,6	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
6	80,4	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
7	79,6	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$7,1 \cdot 10^{-10}$
8	79,6	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
9	79,6	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
10	79,6	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$
11	82,6	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
12	80,4	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
13	69,4	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$7,1 \cdot 10^{-10}$
14	69,4	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
15	69,4	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
16	69,4	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$
17	71,8	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
18	70,0	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
19	79,6	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$7,1 \cdot 10^{-10}$
20	79,6	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
21	79,6	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
22	79,6	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$
23	82,6	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
24	80,4	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
25	0,8	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$6,8 \cdot 10^{-10}$
26	0,8	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
27	0,8	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
28	0,8	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$
29	0,8	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$
30	0,8	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$

Como é possível verificar na Tabela 12, as combinações 25, 26, 27, 28, 29 e 30, são aquelas que atingem a pressão máxima admissível mais rapidamente, o que acontece aproximadamente um dia depois do início do cálculo. Estas combinações têm em comum o material que constitui o forro das esferas, neste caso específico PP e, de entre

as combinações consideradas são as únicas que têm forro não metálico. O facto de o valor de permeação de hidrogénio em materiais poliméricos ser consideravelmente mais alto em relação aos materiais metálicos é um dado que pode explicar os resultados obtidos e sugere que esta classe de materiais é uma alternativa não viável à utilização na composição do forro, tendo este os parâmetros definidos.

A título de exemplo, na Figura 8, são apresentadas as evoluções da pressão no interior do reservatório para as combinações 1 e 25, que apenas diferem no material que constitui o forro das esferas, Al 5050-H38 e PP, respetivamente. Analisando o gráfico da Figura 8, é possível verificar a enorme diferença na utilização de um forro metálico e um forro polimérico. O forro polimérico demonstra menor capacidade de reter o hidrogénio no interior das esferas que, conseqüentemente, dá origem a uma subida abrupta da pressão no interior do reservatório, atingindo este a pressão máxima admissível em apenas um dia. Pelo contrário, a combinação que utiliza forro metálico apresenta uma subida de pressão bastante mais gradual e atinge a mesma pressão aproximadamente 80 dias depois.

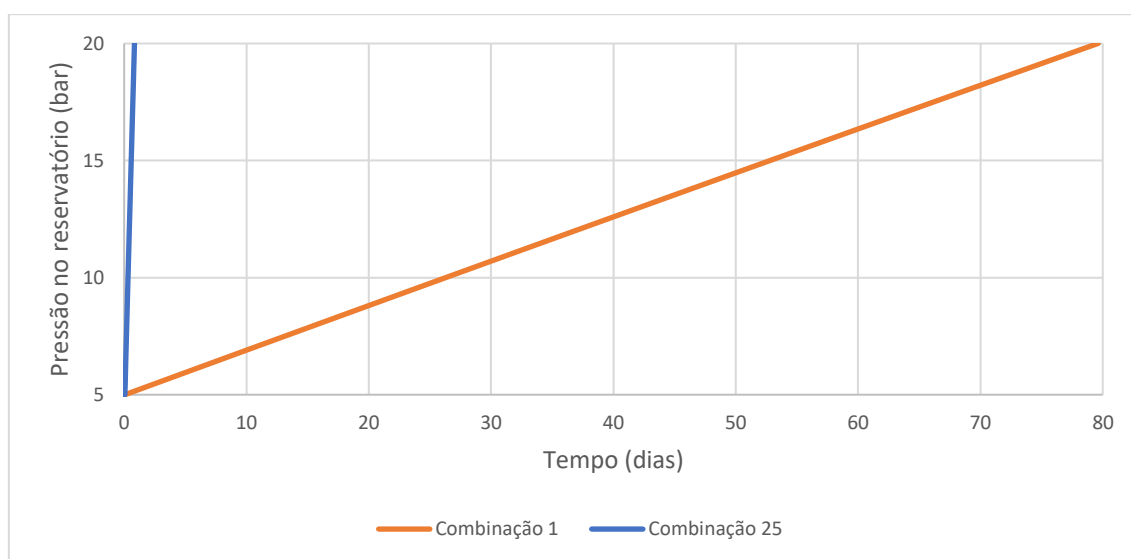


Figura 8 – Pressão relativa no interior do reservatório, combinações 1 e 25

No que diz respeito às concentrações de hidrogénio na garagem, em qualquer um dos cenários considerados, o valor de 1% não é atingido por nenhuma das combinações. No entanto, é possível observar que existe tendência para que o registo de concentrações mais elevadas de hidrogénio se faça nas combinações que apresentam materiais poliméricos na constituição do reservatório (5, 6, 11, 12, 17, 18, 23, 24, 29 e 30). Os valores mais baixos de concentração no interior do espaço verificam-se nas combinações em que o material que constitui o reservatório é Al 5050-H38, aço SS316, Inconel 718 e aço SS403 na respetiva ordem.

Na Figura 10, Figura 11 e Figura 11 são apresentadas comparações, no que diz respeito à evolução da concentração de hidrogénio durante o tempo decorrido até que se atinja a pressão máxima admissível no interior do reservatório. As figuras mencionadas são

referentes às combinações 1, 2, 3, 4, 5 e 6, que têm em comum o material utilizado na composição do forro (Al 5050-H38) e, portanto, permitem uma comparação entre os materiais que são alternativas à constituição do reservatório. Devido à disparidade de valores obtidos nos gráficos, o eixo das ordenadas é apresentado em escala logarítmica e o seu valor máximo representa a concentração de 1%, que não deve ser excedida.

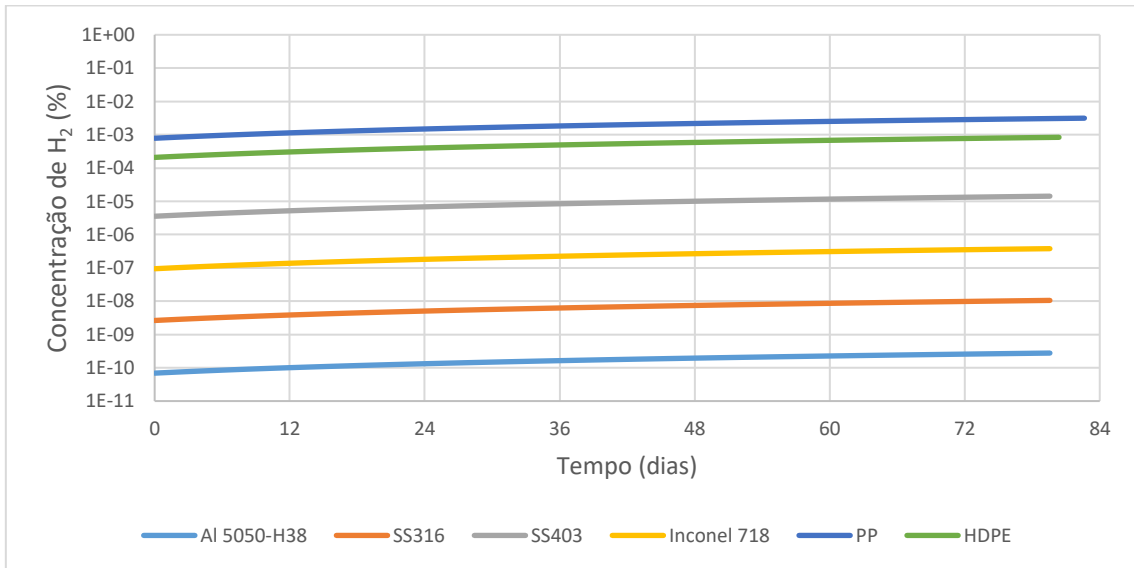


Figura 9 – Concentração de H₂ na garagem com forro em Al 5050-H38, cenário 1

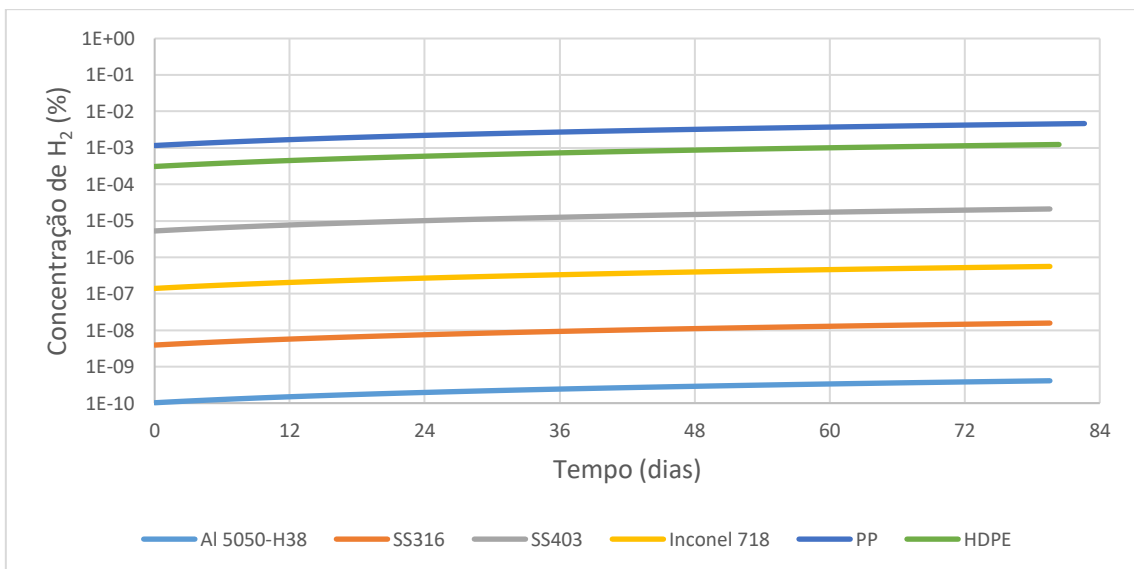


Figura 10 – Concentração de H₂ na garagem com forro em Al 5050-H38, cenário 2

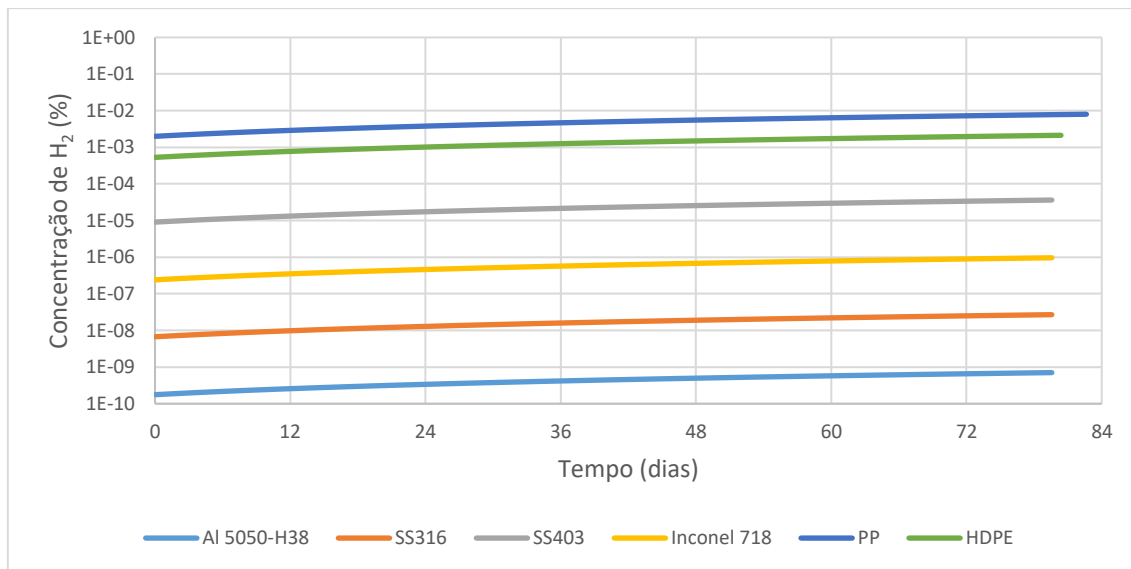


Figura 11 – Concentração de H₂ na garagem com forro em Al 5050-H38, cenário 3

A análise da Figura 9, Figura 10 e Figura 11, e à luz dos resultados apresentados na Tabela 12, demonstra que o sistema de armazenamento em que se verificam menores concentrações de hidrogénio na garagem, é aquele em que o reservatório é constituído por Al 5050-H38. Como se havia constatado anteriormente, as combinações que apresentam concentrações de hidrogénio mais elevadas são as que utilizam materiais poliméricos na constituição do reservatório, PP e HDPE, na respetiva ordem.

Os gráficos de comparação do material que constitui o reservatório, referentes às restantes combinações, são apresentados no ANEXO 1 – Concentração de hidrogénio em função do material do reservatório.

De forma análoga e com o objetivo de comparar os materiais candidatos à composição do forro da esfera, são apresentadas as Figura 12, Figura 13 e Figura 14, em que o material que constitui o reservatório, Al 5050-H38, é um denominador comum às combinações representadas (1, 7, 13, 19 e 25). Devido à disparidade de valores obtidos, o eixo das ordenadas é apresentado em escala logarítmica.

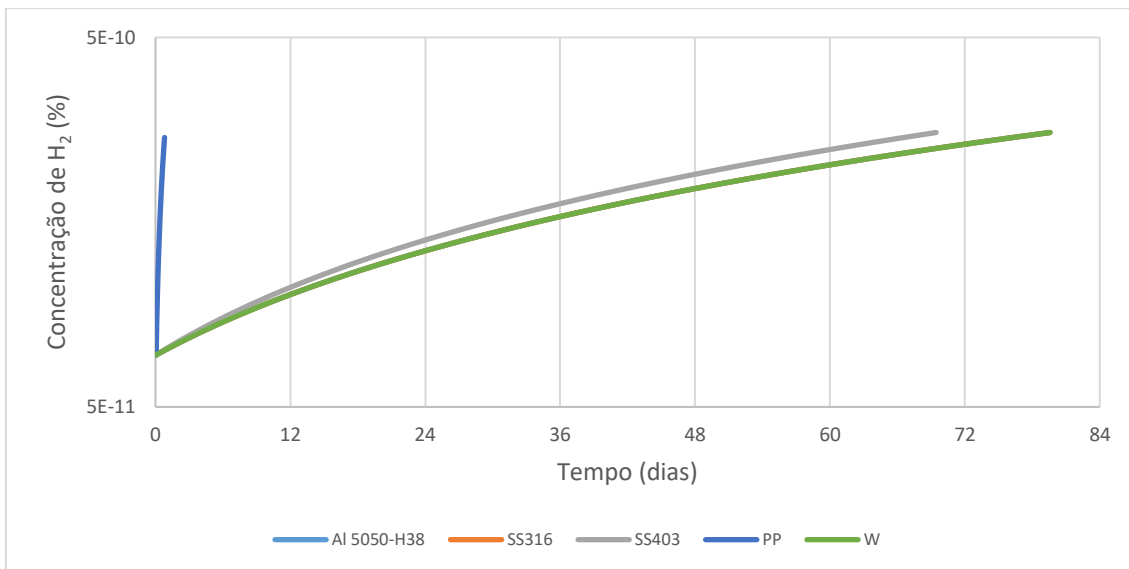


Figura 12 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em Al 5050-H38, cenário 1

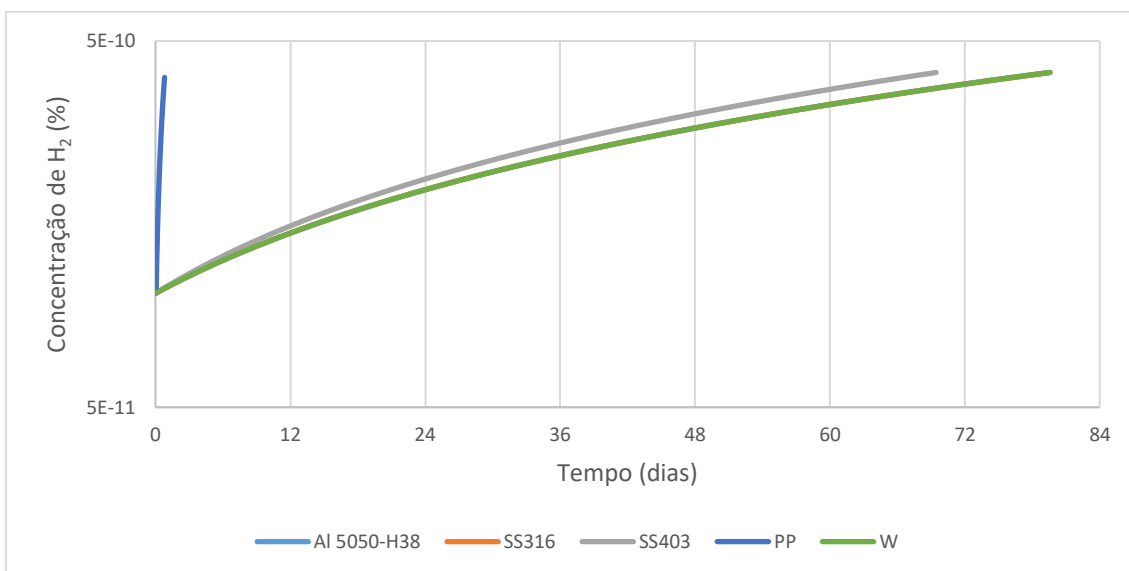


Figura 13 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em Al 5050-H38, cenário 2

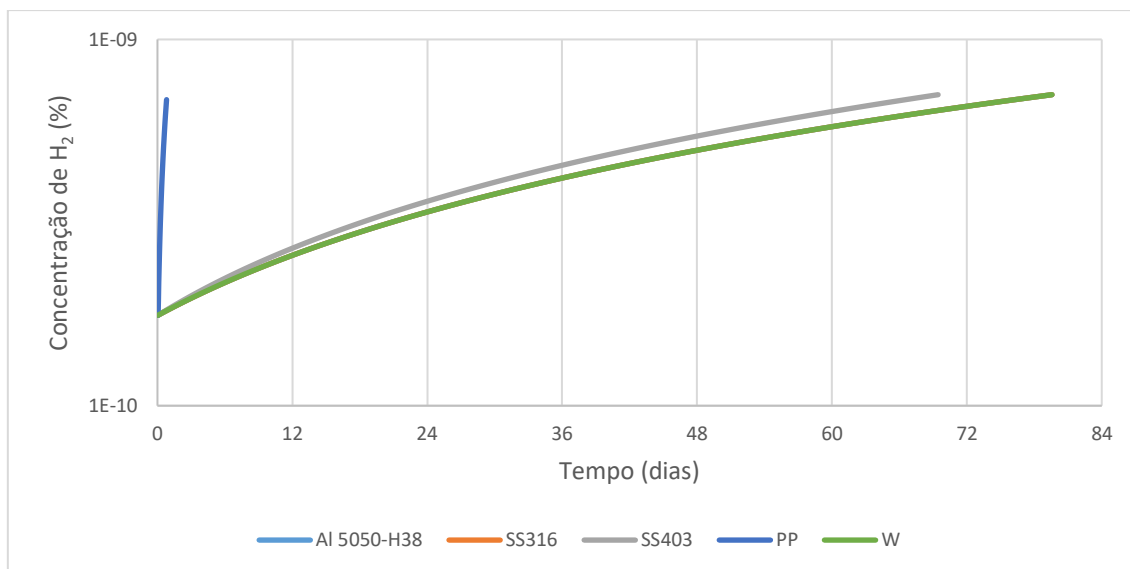


Figura 14 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em Al 5050-H38, cenário 3

Na análise feita às Figura 12, Figura 13 e Figura 14, é possível verificar comportamento semelhante das curvas em qualquer dos cenários apenas diferindo os valores da concentração de hidrogénio. Nas combinações em que o forro da esfera é constituído por liga metálica, a evolução é bastante semelhante, inclusive as linhas que representam a concentração de hidrogénio nas combinações em que o forro é constituído por Al 5050-H38, SS316 e W estão sobrepostas. No caso do forro constituído por aço SS403, o comportamento é idêntico ao dos outros metais, no entanto, este em particular, apresenta valores ligeiramente superiores. A combinação que utiliza PP na composição do forro sobressai, em comparação com os demais, ao registar aumento acentuado e prematuro no que diz respeito à concentração de hidrogénio no espaço. Este em particular tem uma quantidade menor de valores representados devido ao facto de atingir a pressão máxima no reservatório ao final de aproximadamente um dia. No entanto, é possível verificar que, em apenas um dia, esta combinação permite uma fuga de hidrogénio que provoca concentração de hidrogénio no espaço superior àquela que se regista no período de dois meses em relação às restantes combinações. Ainda que, os valores da concentração de hidrogénio, em percentagem, estejam longe de atingir o valor de 1%, esta análise sugere que a utilização de material polimérico em sistemas de armazenamento de hidrogénio pode ser questionável, uma vez que, estes materiais não apresentam um desempenho que os levem a ser considerados como barreira eficaz ao nível da permeação do gás para o exterior do sistema.

Os gráficos de comparação do material que constitui o forro da esfera, referentes às restantes combinações, são apresentados no ANEXO 2 – Concentração de hidrogénio em função do material do forro da esfera.

4.2 Caudal de permeação de hidrogénio

Na Tabela 13 é apresentado o valor máximo da taxa de permeação de hidrogénio registada, durante o tempo decorrido até que se atinja a pressão máxima admissível no interior do reservatório.

Tabela 13 – Taxa de permeação de hidrogénio

Combinação	Tempo decorrido (dias)	Taxa de permeação de hidrogénio ($\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$)		
		Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3
1	79,6	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$
2	79,6	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
3	79,6	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
4	79,6	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
5	82,6	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
6	80,4	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$
7	79,6	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$
8	79,6	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
9	79,6	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
10	79,6	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
11	82,6	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
12	80,4	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$
13	69,4	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$
14	69,4	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
15	69,4	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
16	69,4	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
17	71,8	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
18	70,0	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$
19	79,6	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$
20	79,6	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
21	79,6	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
22	79,6	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
23	82,6	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
24	80,4	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$
25	0,8	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$
26	0,8	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
27	0,8	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
28	0,8	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
29	0,8	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
30	0,8	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$

Como é possível verificar na Tabela 13 o valor máximo da taxa de permeação de hidrogénio ($6 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$) não é excedido em nenhuma das combinações, em qualquer cenário considerado. As combinações em que o reservatório é constituído por material polimérico, (5, 6, 11, 12, 17, 18, 23, 24, 29 e 30), apresentam as taxas de permeação de hidrogénio mais elevadas. A menor capacidade que este tipo de materiais demonstra em reter o hidrogénio e impedi-lo que, através de permeação, se escape é um fator que explica os resultados menos positivos. Desde logo, quando utilizados no forro da esfera estes permitem que o hidrogénio escape rapidamente do interior da esfera para o interior do reservatório e, portanto, estas combinações são aquelas que menos tempo necessitam para que se atinja a pressão máxima admissível. Consequentemente, estes materiais vão ser também aqueles que, quando utilizados na composição do reservatório, permitem maior taxa de permeação de hidrogénio e, assim sendo, apresentam os valores mais altos de concentração na garagem.

Na Tabela 14 são apresentadas as perdas de massa de hidrogénio, em percentagem, do interior da esfera para o interior do reservatório em função do material utilizado no forro ao longo de doze horas, um mês e dois meses.

Tabela 14 – Massa de hidrogénio perdida por permeação nas esferas

Material do forro	Massa de H ₂ (%)		
	12 horas	1 mês	2 meses
Al 5050-H38	0,01418	0,81290	1,61416
SS316	0,01418	0,81299	1,61433
SS403	0,01625	0,93075	1,84646
W	0,01418	0,81290	1,61415
PP	1,42333	-	-

A análise feita à quantidade de massa de hidrogénio, em percentagem, que escapa por permeação do interior das esferas para o interior do reservatório é possível verificar a enorme discrepância de valores quando o forro da esfera é constituído em material polimérico, neste caso específico PP. Os materiais que melhores resultados apresentam, no que diz respeito a reter o hidrogénio no interior da esfera e impedir que este se escape por permeação são o Al 5050-H38 e W, que apresentam valores semelhantes, seguidos das ligas de aço inoxidável SS316 e SS403.

4.3 GED e VED

4.3.1 Esferas

Na Tabela 15 é apresentada uma comparação, no que toca a GED, entre esferas com diferentes composições, bem como a contribuição da massa do forro na massa total da esfera, em percentagem. Das opções consideradas existem cinco combinações diferentes para a composição da esfera, variando apenas o material que constitui o forro. Devido ao facto de todas as esferas consideradas apresentarem as mesmas dimensões, a VED da esfera não varia consoante a constituição da mesma e tem o valor de $1,227 \text{ kWh}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 15 – GED das esferas em função do material do forro

Combinações	Material do forro	GED ($\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$m_{\text{forro}}/m_{\text{esf}}$ (%)
1-6	Al 5050-H38	6,292	47,7
7-12	SS316	3,575	73,0
13-18	SS403	3,631	72,5
19-24	W	2,575	81,2
25-30	PP	8,428	24,0

A constituição da esfera que apresenta melhor GED é aquela em que o forro é constituído por PP. A baixa massa volúmica, característica típica dos materiais poliméricos, é um fator que potencia a sua utilização, uma vez que permite um maior armazenamento de energia por quilograma de massa da esfera. De entre os materiais metálicos considerados a liga de alumínio, Al 5050-H38, é aquela que apresenta melhor GED.

4.3.2 Sistema de armazenamento

Na Figura 15 é apresentada uma comparação, no que toca a GED do sistema de armazenamento (esferas e reservatório), entre sistemas com diferentes composições. A GED do sistema varia com o material que constitui o forro da esfera e o reservatório e, portanto, todas as combinações apresentam valores diferentes, como tal os valores são apresentados graficamente para facilitar a interpretação dos resultados obtidos. Estão também presentes os valores de GED para os sistemas de armazenamento dos modelos Toyota Mirai, Toyota Mirai II e Hyundai Nexu, mencionados na Tabela 7, de forma a ser possível comparar os resultados obtidos com o atual estado de arte.

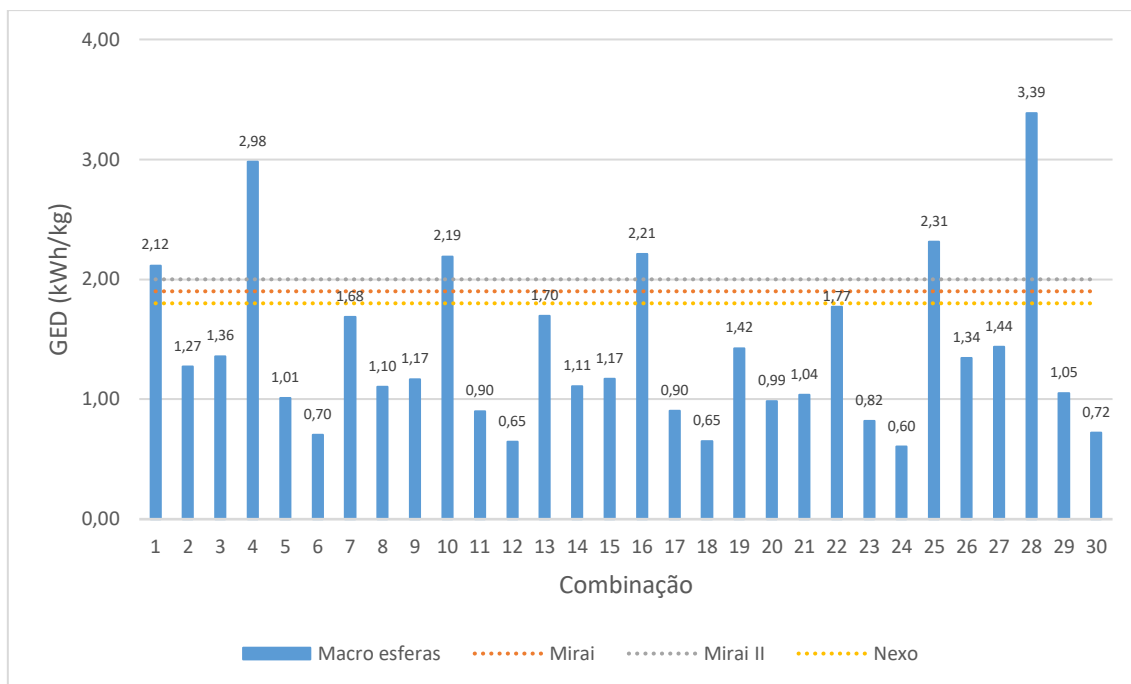


Figura 15 – GED dos sistemas de armazenamento

A análise realizada à Figura 15 revela que as combinações 1, 4, 10, 16, 25 e 28 são aquelas que apresentam valores de GED superiores ao atual estado de arte dos sistemas de armazenamento de hidrogénio utilizados pela Toyota e Hyundai. A GED deste sistema de armazenamento atinge valores até 49% superiores a sistemas do estado de arte, nomeadamente com a utilização de materiais considerados na combinação 4.

Na Tabela 16 são apresentadas as contribuições da massa dos reservatórios na massa total do sistema, em percentagem, para todas as combinações consideradas, de maneira a compreender de que forma o material que constitui o reservatório é preponderante nos valores de GED obtidos. As colunas são referentes ao material que constitui o reservatório enquanto as linhas dizem respeito ao material que constitui o forro da esfera.

Tabela 16 – Contribuição de massa do reservatório na massa total do sistema de armazenamento

	Al 5050-H38	SS316	SS403	Inconel 718	PP	HDPE
Al 5050-H38	66,3	79,7	78,4	52,6	83,9	88,8
SS316	52,8	69,1	67,3	38,7	74,8	81,9
SS403	53,2	69,4	67,7	39,0	75,1	82,1
W	44,7	61,7	59,8	31,2	68,2	76,5
PP	72,5	84,0	82,9	59,8	87,5	91,4

Como é possível verificar, o reservatório que mais contribui para a massa total do sistema é constituído por HDPE que, invariavelmente, diz respeito às combinações que

apresentam a GED mais baixa de entre as combinações consideradas. Apesar deste material apresentar uma das massas volúmicas mais baixas dos materiais considerados é também aquele que apresenta tensão de rotura mais baixa e, portanto, corresponde ao reservatório mais espesso de forma a poder resistir à pressão máxima admissível no interior do reservatório.

Quando o reservatório é constituído por Inconel 718 são registados os dois melhores valores de GED do sistema e as menores contribuições de massa do reservatório na massa total do sistema de armazenamento. A elevada tensão de cedência e, conseqüentemente, a menor espessura necessária para resistir à pressão máxima admissível no interior do reservatório tornam este material um candidato promissor no que diz respeito à constituição do reservatório. A utilização de reservatório constituído por Inconel 718 reduz até 54% a massa total do sistema, em comparação com sistemas do estado de arte.

Ao contrário do caso anterior, o VED do sistema de armazenamento varia consoante o material utilizado na composição do reservatório uma vez que, cada um dos reservatórios apresentam espessuras diferentes de forma a resistirem à pressão máxima admissível no interior do mesmo. Na Tabela 17 é apresentado o valor da VED em função do material utilizado na composição do reservatório.

Tabela 17 – VED do sistema de armazenamento em função do material do reservatório

Combinações	Material do reservatório	VED (kWh·L ⁻¹)
1, 7, 13, 19, 25	Al 5050-H38	0,59
2, 8, 14, 20, 26	SS316	0,61
3, 9, 15, 21, 27	SS403	0,61
4, 10, 16, 22, 28	Inconel 718	0,63
5, 11, 17, 23, 29	PP	0,41
6, 12, 18, 24, 30	HDPE	0,39

A VED dos sistemas de armazenamento de hidrogénio são o aspeto mais penalizante e aquele que aparenta ser o maior obstáculo à utilização de hidrogénio em aplicações móveis. Como é possível verificar na Tabela 17, os valores da VED das diferentes combinações no sistema de armazenamento em macro esferas situam-se entre os 0,39 e 0,63 kWh·L⁻¹ em função do material do reservatório ficando assim aquém dos valores do atual estado de arte que se situam entre 1,32 e 1,36 kWh·L⁻¹, valores referentes aos Toyota Mirai II e Toyota Mirai, respetivamente. Os valores obtidos representam uma redução de 54% a 71% da VED do sistema, em relação a sistemas do estado de arte, referentes à utilização de Inconel 718 e HDPE na constituição do reservatório, respetivamente.

Existem diversos fatores que podem explicar esta diferença entre os sistemas de armazenamento e um dos quais é que, neste caso de estudo, todas as considerações tomadas foram, por defeito, as mais conservadoras, ou seja, os valores obtidos são referentes à pior situação possível.

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Foram estudadas esferas com forro constituído por diversos materiais e conclui-se que o material que melhor desempenha a função de barreira contra a permeação de hidrogénio é a liga de alumínio Al 5050-H38. Este é o material que conjuga a maior capacidade de reter o hidrogénio no interior das esferas com a melhor GED de entre os materiais metálicos.

O material que constitui o reservatório foi também objeto de estudo e aquele que apresenta melhor desempenho é, novamente, a liga de alumínio Al 5050-H38. A utilização deste material no reservatório do sistema de armazenamento garante o menor valor de concentração de hidrogénio no espaço confinado e as taxas de permeação de hidrogénio mais baixas de entre todas as combinações consideradas.

Relativamente ao GED do sistema de armazenamento foi demonstrado que este consegue ser até 49% superior a um sistema de estado de arte, devido ao facto da massa do sistema ser reduzido até 54%, não incluindo as combinações em que o forro é constituído por PP. No entanto, a VED deste sistema de armazenamento releva ser um fator preocupante uma vez que apresenta resultados entre 54% e 71% inferiores ao estado de arte.

No que diz respeito à segurança, segundo a análise realizada, este sistema de armazenamento cumpre com a regulamentação da CE, relativamente à taxa de permeação de hidrogénio máxima permitida. O valor de 1% de concentração de hidrogénio no espaço, que corresponde a 25% do limite inferior de inflamabilidade do gás, não é atingido em nenhuma das combinações ou cenários considerados.

**BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES
DE INFORMAÇÃO**

6 BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO

- Adams, P., Bengaouer, A., Cariteau, B., Molkov, V., & Venetsanos, A. G. (2011). Allowable hydrogen permeation rate from road vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(3), 2742–2749. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.161>
- Arat, H. T., Baltacioglu, M. K., Özcanli, M., & Aydin, K. (2016). Effect of using Hydroxy - CNG fuel mixtures in a non-modified diesel engine by substitution of diesel fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(19), 8354–8363. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.183>
- Barth, R. R., Simmons, K. L., & San Marchi, C. (2013). Polymers for hydrogen infrastructure and vehicle fuel systems. In *Sandia National Laboratories*. <https://prod-ng.sandia.gov/techlib-noauth/access-control.cgi/2013/138904.pdf>
- Beer, F., Johnston, E. R., & Dewolf, J. T. (2006). *Mechanics of Materials (Fourth Edition in SI Units)*. McGraw-Hill.
- Cengel, Y. A., & Ghajar, A. J. (2006). *Heat and Mass Transfer - A practical approach*. In McGraw-Hill.
- Comissão Europeia. (2010). *Regulamento (UE) N.º 406/2010 da comissão de 26 de Abril de 2010 que dá execução ao Regulamento (CE) n.º 79/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo à homologação de veículos a motor movidos a hidrogénio*.
- Comissão Europeia. (2016). *Estratégia Europeia de Mobilidade Hipocarbónica*. 15.
- Darlaston, J., & Wintle, J. (2007). Safety factors in the design and use of pressure equipment. *Engineering Failure Analysis*, 14(3), 471–480. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2005.08.004>
- Demirbaş, A. (2005). Hydrogen and Boron as Recent Alternative Motor Fuels. *Energy Sources*, 27(8), 741–748. <https://doi.org/10.1080/00908310490450836>
- Echtermeyer, A. T., & Lasn, K. (2014). Safety approach for composite pressure vessels for road transport of hydrogen. Part 2: Safety factors and test requirements. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(26), 14142–14152. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.016>
- Economic and Social Council. (2003). *PROPOSAL FOR A NEW DRAFT REGULATION*. 1–103.
- EG&G Technical Services. (2004). *Fuel Cell Handbook (7th Edition)*. In *Phytochemistry*. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(00\)82398-5](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(00)82398-5)
- Fayaz, H., Saidur, R., Razali, N., Anuar, F. S., Saleman, A. R., & Islam, M. R. (2012). An

- overview of hydrogen as a vehicle fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5511–5528. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.012>
- Galassi, M. C., Acosta-Iborra, B., Baraldi, D., Bonato, C., Harskamp, F., Frischauf, N., & Moretto, P. (2012). Onboard compressed hydrogen storage: Fast filling experiments and simulations. *Energy Procedia*, 29, 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.09.024>
- Gomes Antunes, J. M., Mikalsen, R., & Roskilly, A. P. (2009). An experimental study of a direct injection compression ignition hydrogen engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(15), 6516–6522. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.142>
- Gonca, G., Cakir, M., & Sahin, B. (2018). Performance Characteristics and Emission Formations of a Spark Ignition (SI) Engine Fueled with Different Gaseous Fuels. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(9), 4487–4499. <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2906-3>
- Gurz, M., Baltacioglu, E., Hames, Y., & Kaya, K. (2017). The meeting of hydrogen and automotive: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(36), 23334–23346. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.124>
- Hardie, D., Charles, E. A., & Lopez, A. H. (2006). Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels. *Corrosion Science*, 48(12), 4378–4385. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.02.011>
- Hoffman, P. (2001). Tomorrow's energy. In *Chemical and Engineering News* (Vol. 79, Issue 50). <https://doi.org/10.7551/mitpress/8625.001.0001>
- Humpenöder, J. (1998). Gas permeation of fibre reinforced plastics. *Cryogenics*, 38(1), 143–147. [https://doi.org/10.1016/S0011-2275\(97\)00125-2](https://doi.org/10.1016/S0011-2275(97)00125-2)
- Hyundai. (2018). *All-New NEXO*.
- Larminie, J., & Dicks, A. (2013). Fuel cell systems explained: Second edition. In *Fuel Cell Systems Explained: Second Edition*. <https://doi.org/10.1002/9781118878330>
- Long, B., Song, W., Du, J., & Xu, Y. (1997). A study of hydrogen permeation in aluminum alloy treated by various oxidation processes. *Journal of Nuclear Materials*, 246, 139–143.
- MatWeb. (2021). *Online Materials Information Resource*. <http://www.matweb.com/>
- Midilli, A., Ay, M., Dincer, I., & Rosen, M. A. (2005). On hydrogen and hydrogen energy strategies I: Current status and needs. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 9, Issue 3, pp. 255–271). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.003>
- Mitlitsky, F., Weisberg, A. H., & Myers, B. (1999). Vehicular Hydrogen Storage Using Lightweight Tanks (Regenerative Fuel Cell Systems). *Annual Review Meeting Lakewood*, 1–82.

- Møller, K. T., Jensen, T. R., Akiba, E., & Li, H. wen. (2017). Hydrogen - A sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International*, 27(1), 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.014>
- Neef, H. J. (2009). International overview of hydrogen and fuel cell research. *Energy*, 34(3), 327–333. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.08.014>
- Parlamento Europeu, & Conselho da União Europeia. (2009). *Regulamento (CE) N.º 79/2009 do parlamento europeu e do conselho de 14 de Janeiro de 2009 relativo à homologação de veículos a motor movidos a hidrogénio.*
- Patnaik, P. (2002). Handbook of Inorganic Chemicals. In *McGraw-Hill*. <https://doi.org/10.5860/choice.40-6428>
- Pehr, K. (1996). Aspects of safety and acceptance of LH2 tank systems in passenger cars. *International Journal of Hydrogen Energy*, 21(5), 387–395. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00092-5](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00092-5)
- Perry, S., Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (2000). Perry's chemical engineers' handbook. In *Choice Reviews Online* (Vol. 38, Issue 02). <https://doi.org/10.5860/choice.38-0966>
- Saffers, J.-B., Makarov, D., & Molkov, A. V. (2009). *Estimation of an Allowable Hydrogen Permeation Rate From Road.*
- Santos, T. (2018). *Estudo de um sistema de armazenamento de hidrogénio para veículos.*
- Schefer, R. W., Houf, W. G., San Marchi, C., Chernicoff, W. P., & Englom, L. (2006). Characterization of leaks from compressed hydrogen dispensing systems and related components. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(9), 1247–1260. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.09.003>
- Schultheiß, D. (2007). Permeation Barrier for Lightweight Liquid Hydrogen Tanks. *Review Literature And Arts Of The Americas*, April, 159. https://opus.bibliothek.uni-augsburg.de/opus4/frontdoor/deliver/index/docId/588/file/Diss_Schultheiss_2007.pdf
- Sharma, S., & Ghoshal, S. K. (2015). Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 43, pp. 1151–1158). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.093>
- Spiegel, C., York, N., San, C., Lisbon, F., Madrid, L., City, M., New, M., San, D., Singapore, J. S., & Toronto, S. (2007). *Designing and Building Fuel Cells.*
- Stenmark, L. (2012). *United States Patent.*
- Steward, S. A. (1983). Review of hydrogen isotope permeability through materials. *Lawrence Livermore National Laboratory.*
- Suda, H., Yamauchi, H., Uchimarui, Y., Fujiwara, I., & Haraya, K. (2006). Preparation and gas permeation properties of silicon carbide-based inorganic membranes for hydrogen separation. *Desalination*, 193(1–3), 252–255.

- <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.143>
- Toyota. (2014a). *High-pressure hydrogen tank*.
<https://global.toyota/en/newsroom/corporate/>
- Toyota. (2014b). Outline of the Mirai Key Specifications. *Toyota Motor Corporation*, November, 13. <http://newsroom.toyota.co.jp/en/download/4224903>
- Toyota. (2020a). Introducing the all-new Toyota Mirai. In *Toyota Europe Newsroom*.
<https://newsroom.toyota.eu/introducing-the-all-new-toyota-mirai/>
- Toyota. (2020b). *New Mirai Press Information 2020*. <https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201>
- Toyota Motor Corporation. (2019). Annual report 2019. In *AIMS Mathematics*.
<https://doi.org/10.3934/math.2020i>
- U.S. Department of Energy. (n.d.). *Hydrogen Storage*.
<http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>
- Van Deventer, E. H., & Maroni, V. A. (1980). Hydrogen permeation characteristics of some austenitic and nickel-base alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 92(1), 103–111. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(80\)90146-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(80)90146-4)
- Verhelst, S., & Wallner, T. (2009). Hydrogen-fueled internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(6), 490–527. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.08.001>
- Veziroğlu, T. N., & Şahin, S. (2008). 21st Century's energy: Hydrogen energy system. *Energy Conversion and Management*, 49(7), 1820–1831. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.08.015>
- Waterland, L. R., Powars, C., & Stickles, P. (2005). *Safety Evaluation of the FuelMaker Home Refueling Concept Final Report Safety Evaluation of the FuelMaker Home Refueling Concept Final Report*.
- WaterStuff&Sun. (n.d.). *The big bang for energy industry*. Retrieved December 29, 2020, from <https://www.waterstuffandsun.com/>
- Wu, H. W., & Wu, Z. Y. (2012). Investigation on combustion characteristics and emissions of diesel/hydrogen mixtures by using energy-share method in a diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, 42, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.03.004>

ANEXOS

- 7.1 ANEXO 1 – Concentração de hidrogénio em função do material do reservatório
- 7.2 ANEXO 2 – Concentração de hidrogénio em função do material do forro da esfera

7 ANEXOS

7.1 ANEXO 1 – Concentração de hidrogénio em função do material do reservatório

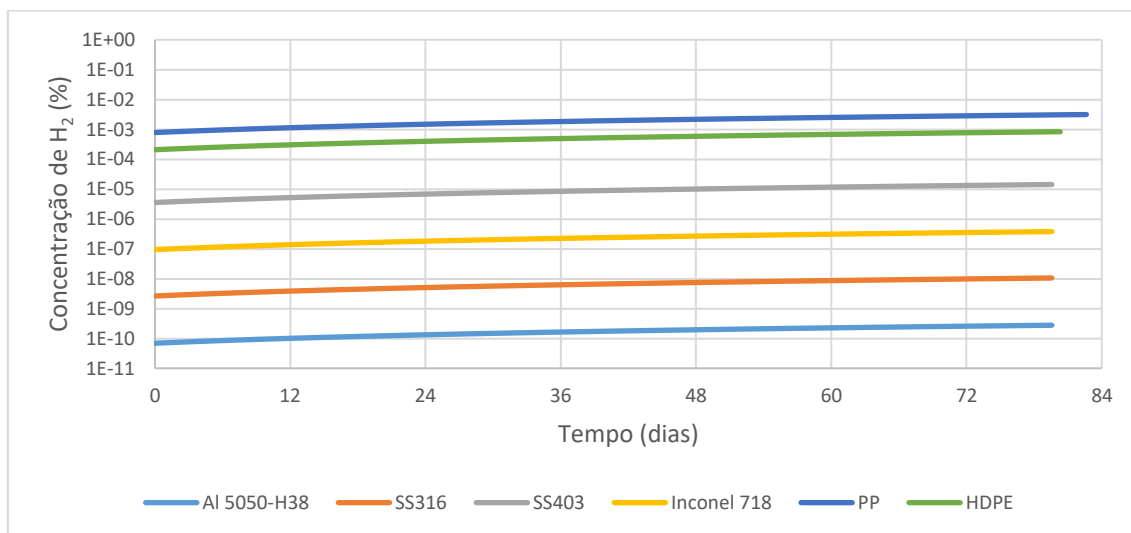


Figura 16 – Concentração de H₂ na garagem com forro em SS316, cenário 1

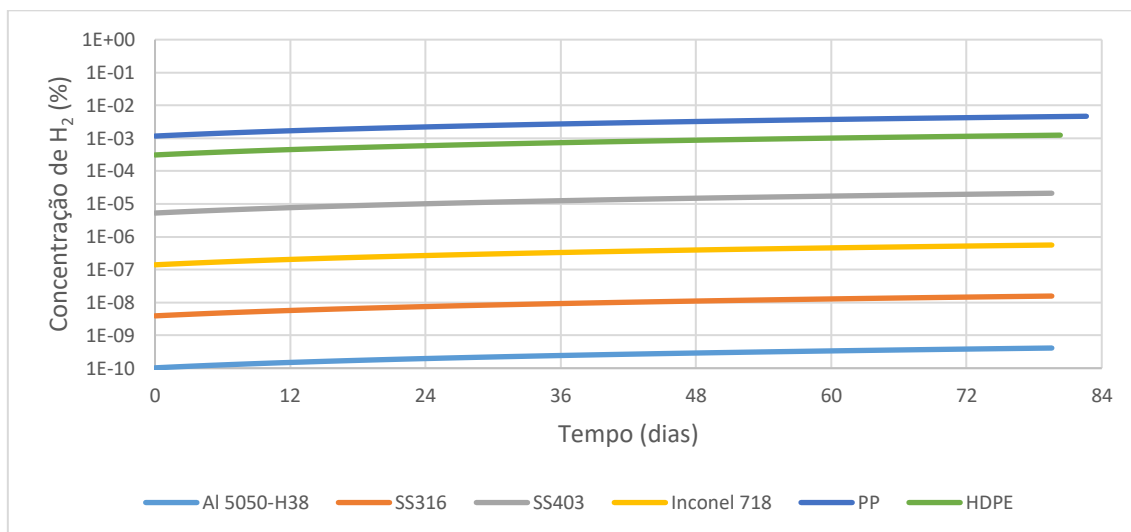


Figura 17 – Concentração de H₂ na garagem com forro em SS316, cenário 2

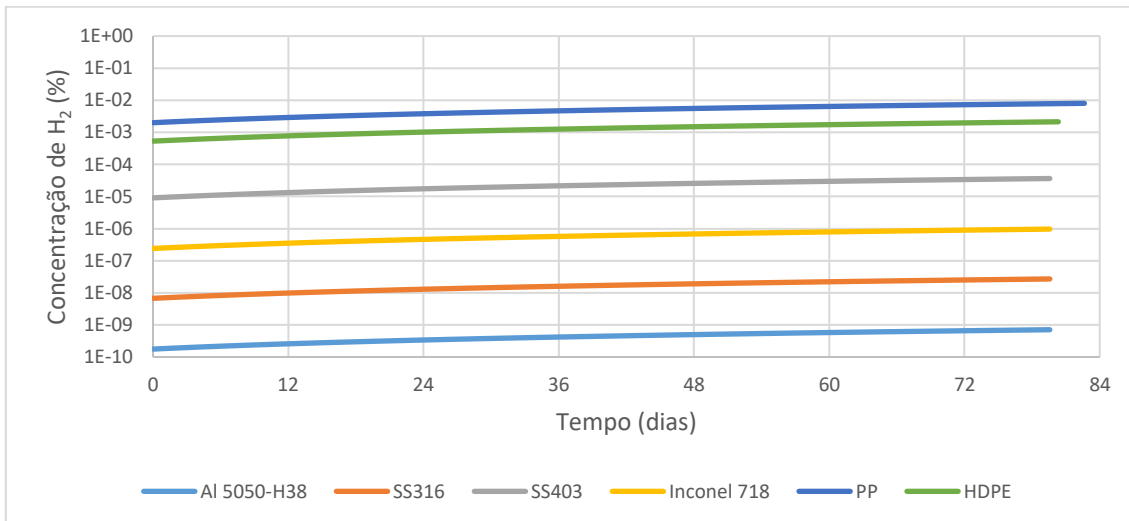


Figura 18 – Concentração de H₂ na garagem com forro em SS316, cenário 3

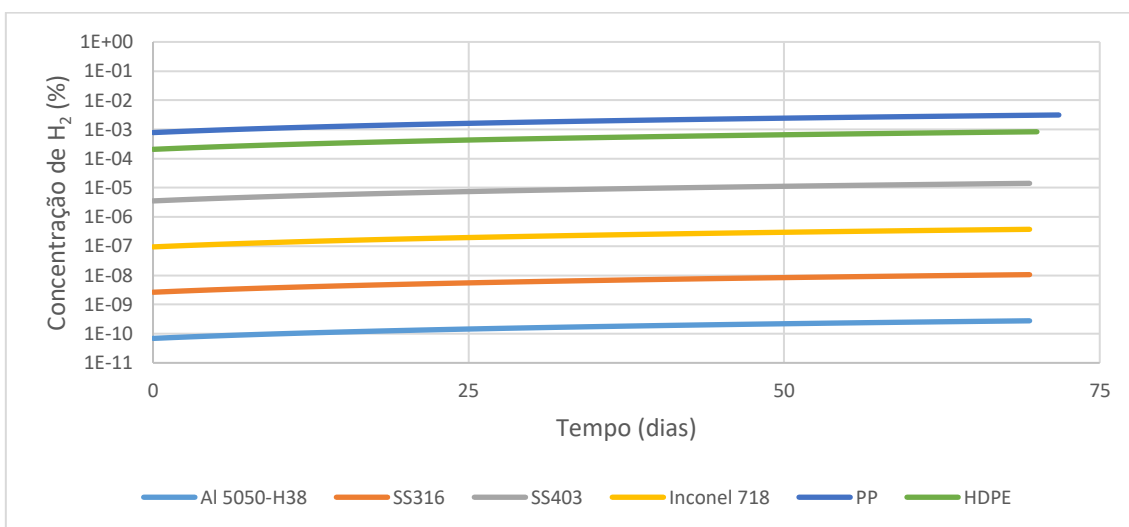


Figura 19 – Concentração de H₂ na garagem com forro em SS403, cenário 1

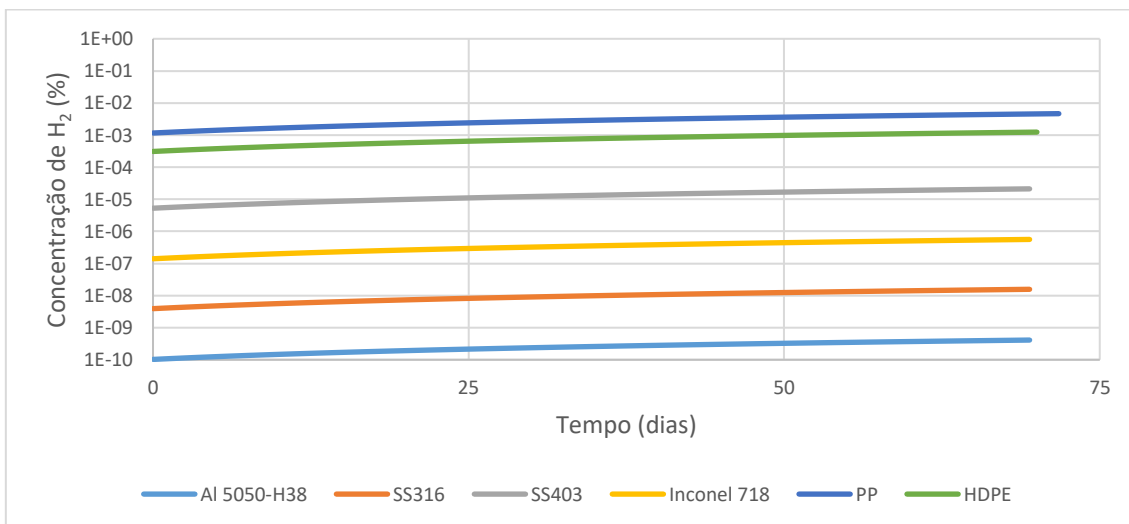


Figura 20 – Concentração de H₂ na garagem com forro em SS403, cenário 2

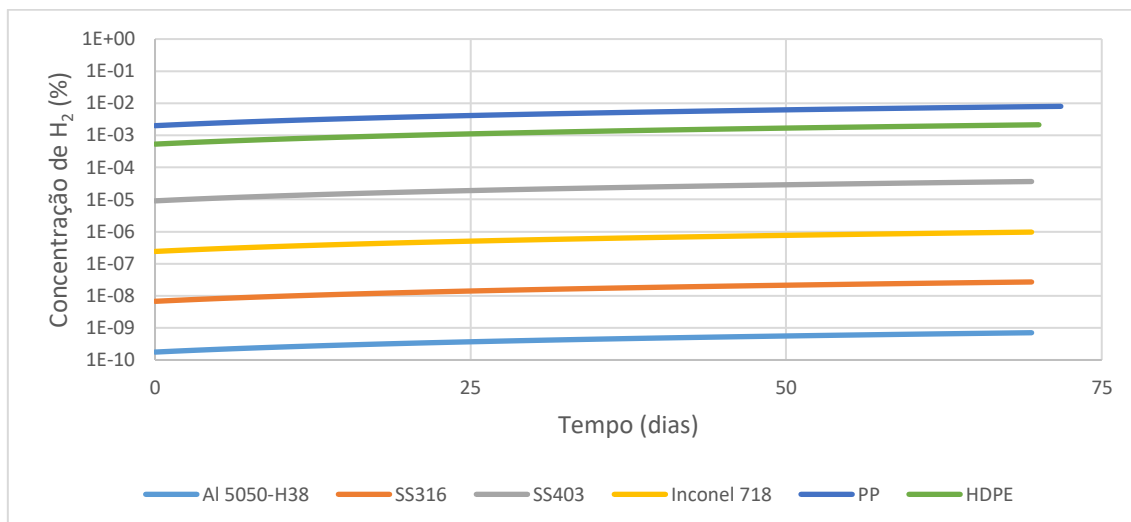


Figura 21 – Concentração de H₂ na garagem com forno em SS403, cenário 3

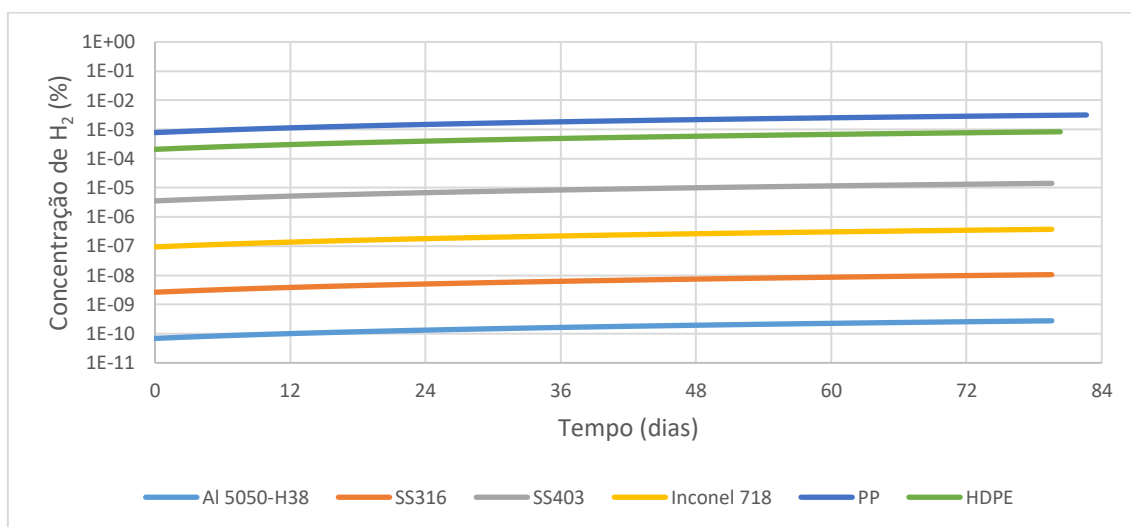


Figura 22 – Concentração de H₂ na garagem com forno em W, cenário 1

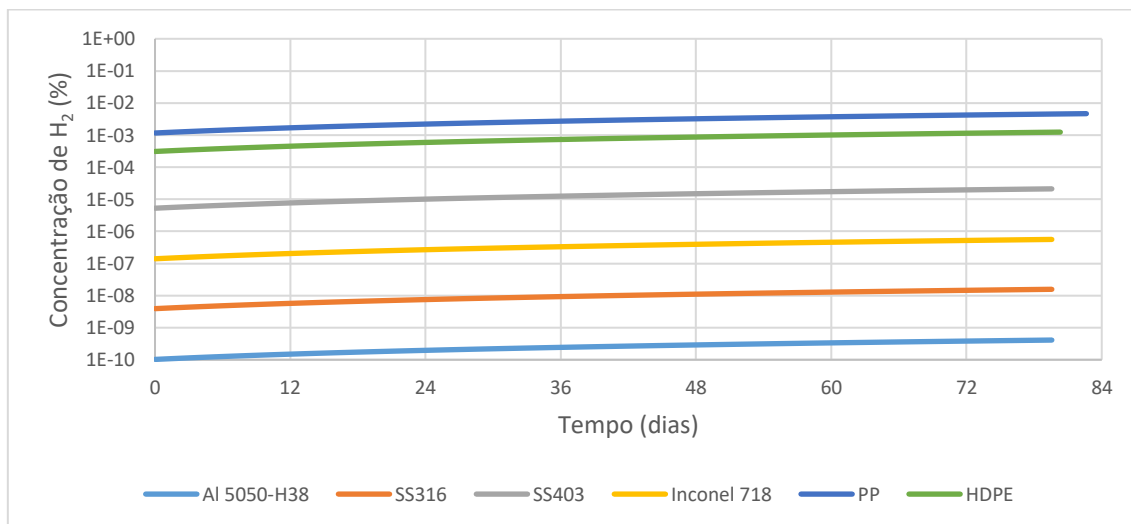


Figura 23 – Concentração de H₂ na garagem com forno em W, cenário 2

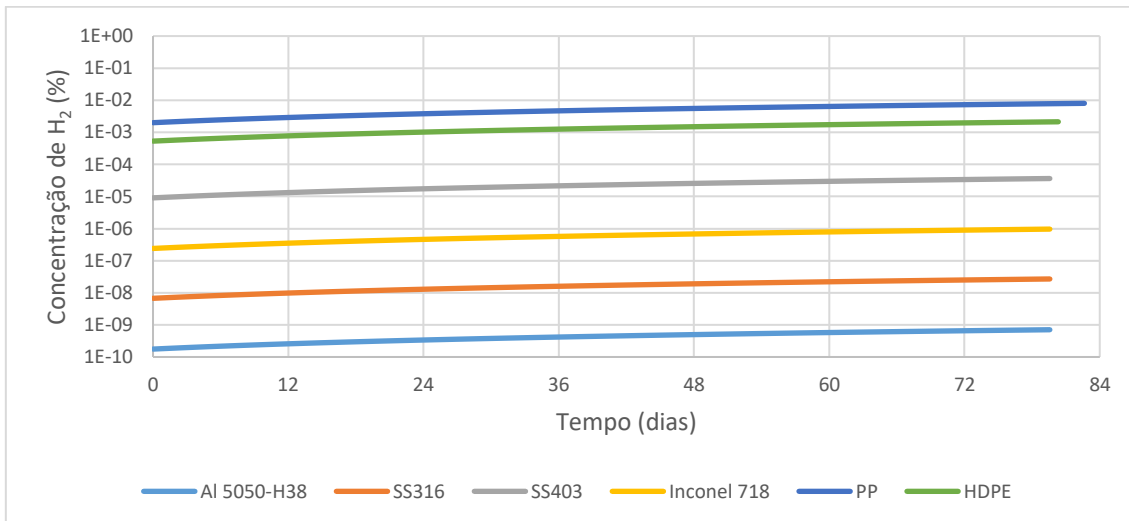


Figura 24 – Concentração de H₂ na garagem com forro em W, cenário 3

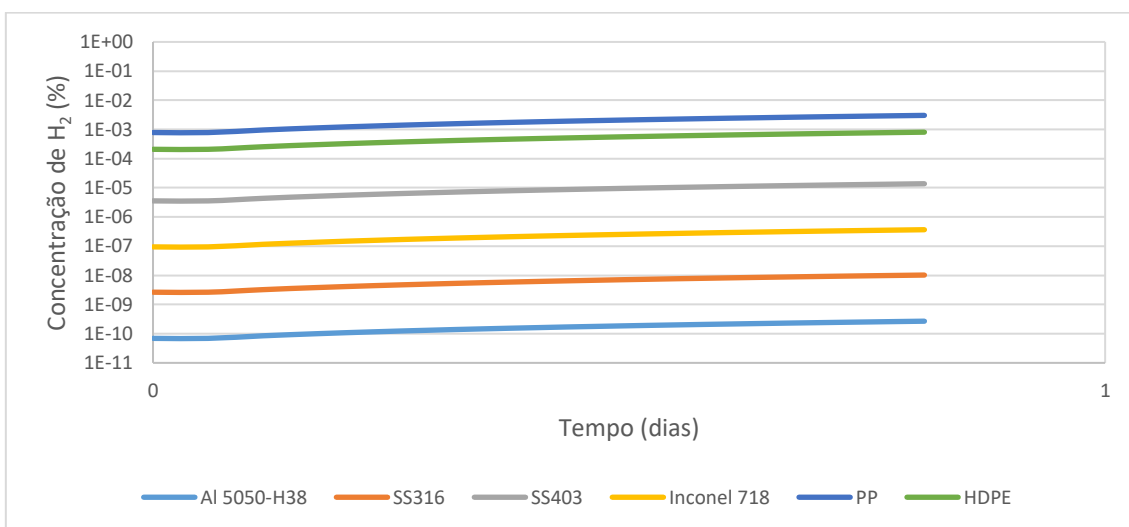


Figura 25 – Concentração de H₂ na garagem com forro em PP, cenário 1

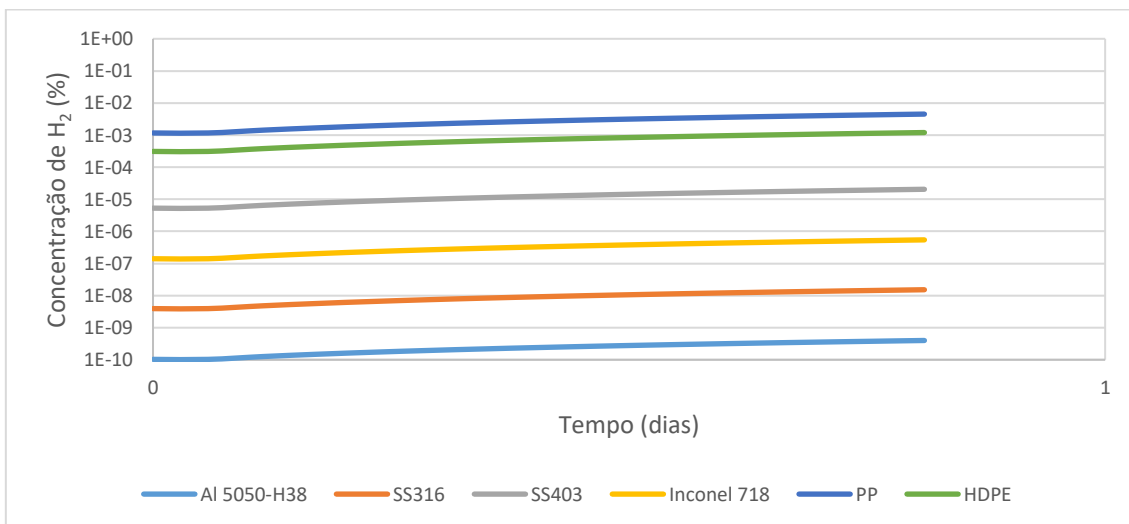


Figura 26 – Concentração de H₂ na garagem com forro em PP, cenário 2

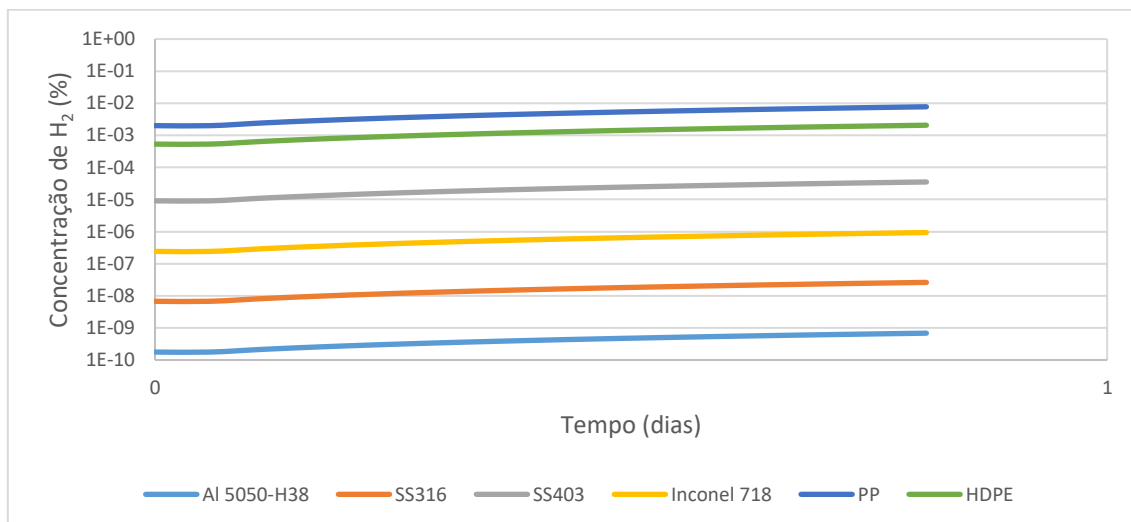


Figura 27 – Concentração de H₂ na garagem com forro em PP, cenário 3

7.2 ANEXO 2 – Concentração de hidrogénio em função do material do forro da esfera

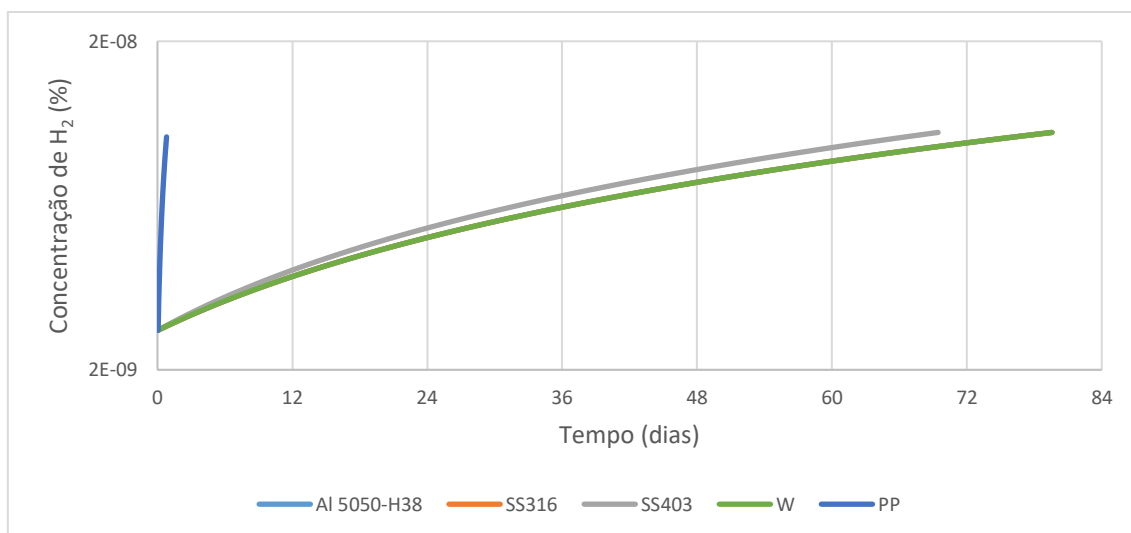


Figura 28 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em SS316, cenário 1

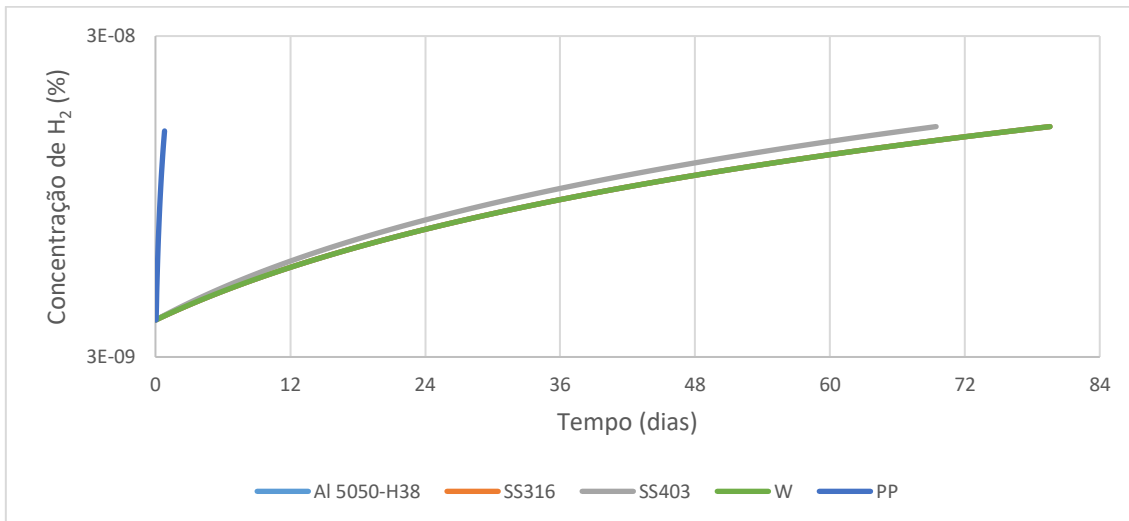


Figura 29 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em SS316, cenário 2

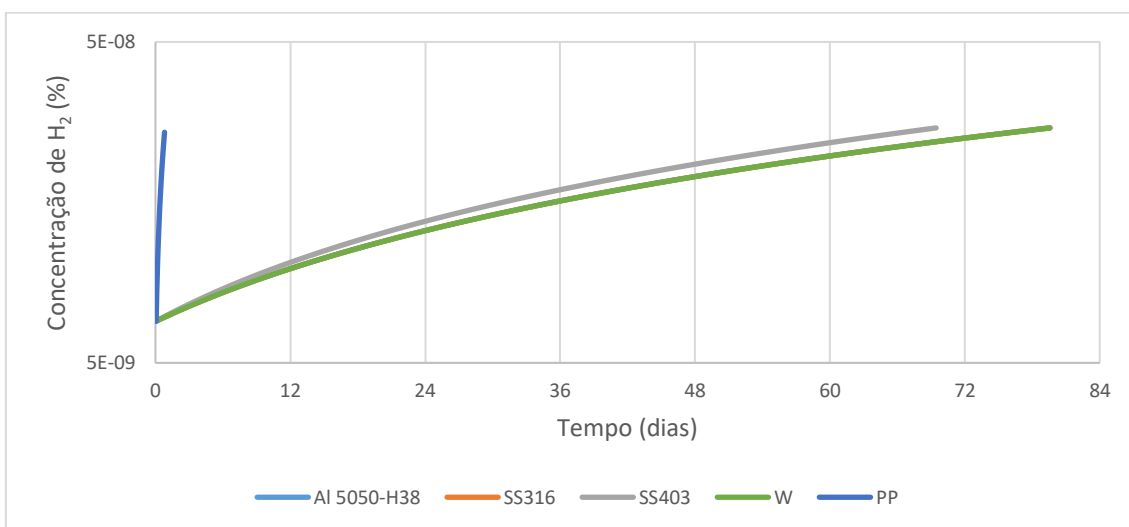


Figura 30 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em SS316, cenário 3

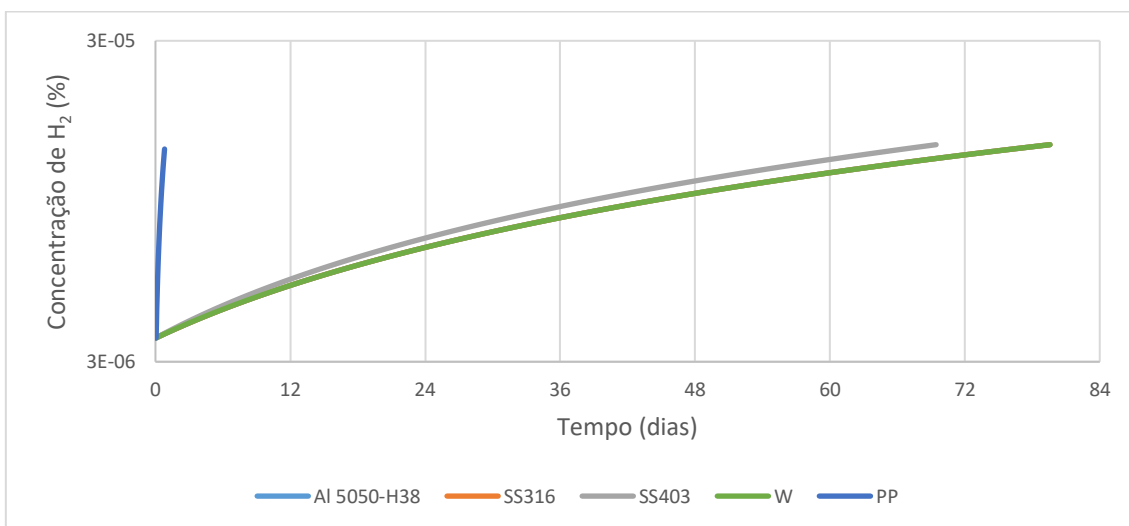
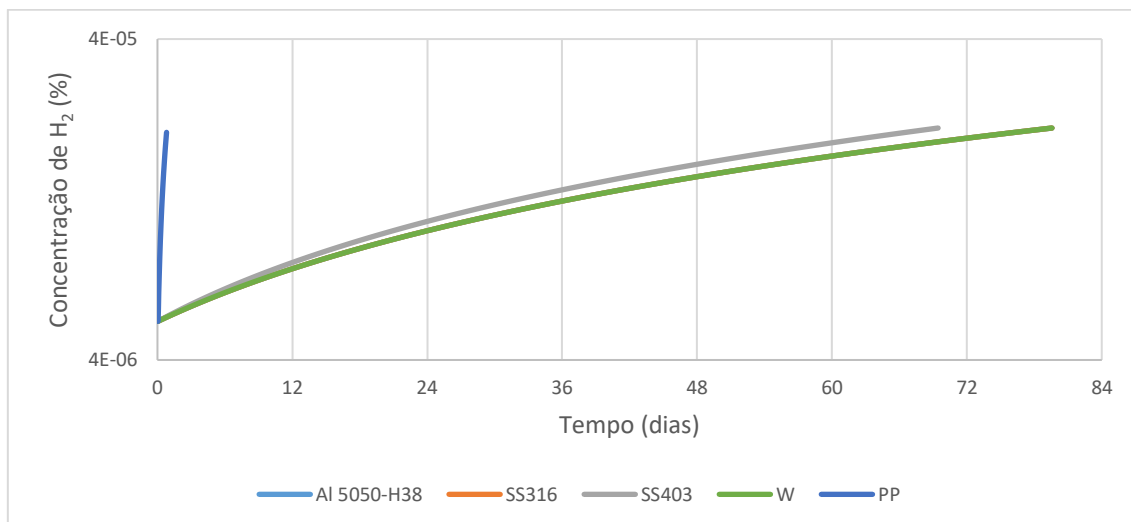
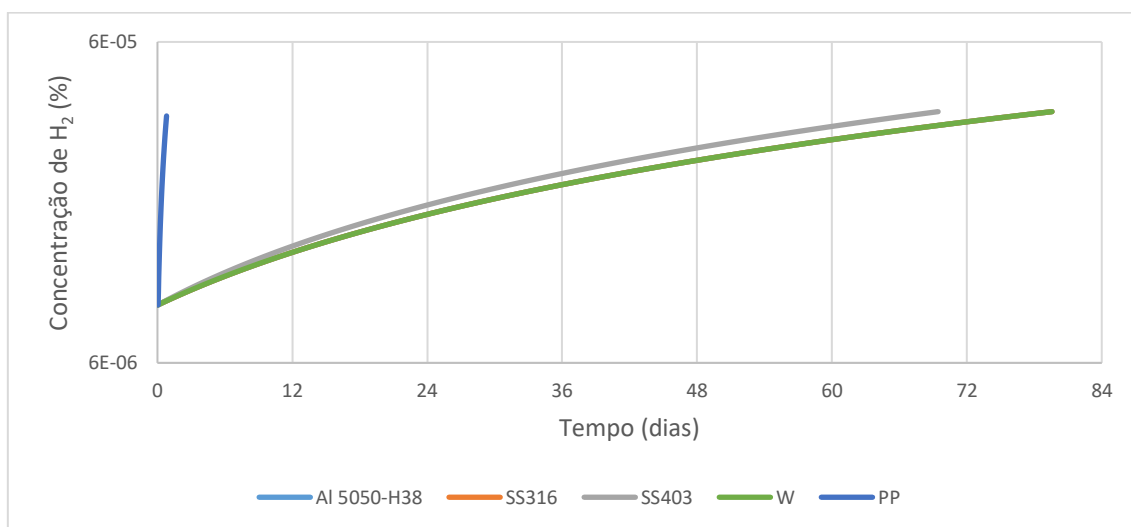
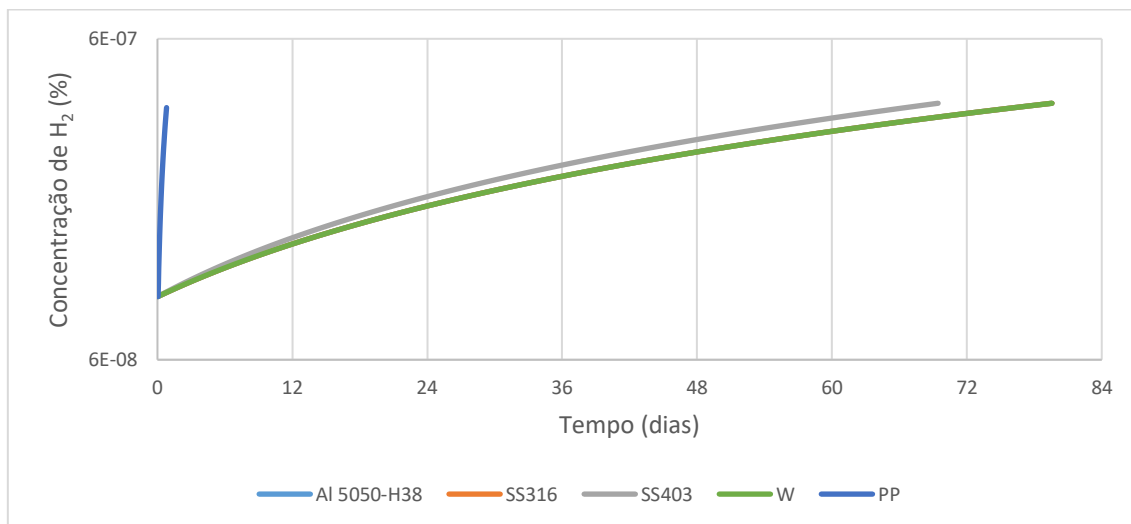


Figura 31 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em SS403, cenário 1

Figura 32 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em SS403, cenário 2Figura 33 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em SS403, cenário 3Figura 34 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em Inconel 718, cenário 1

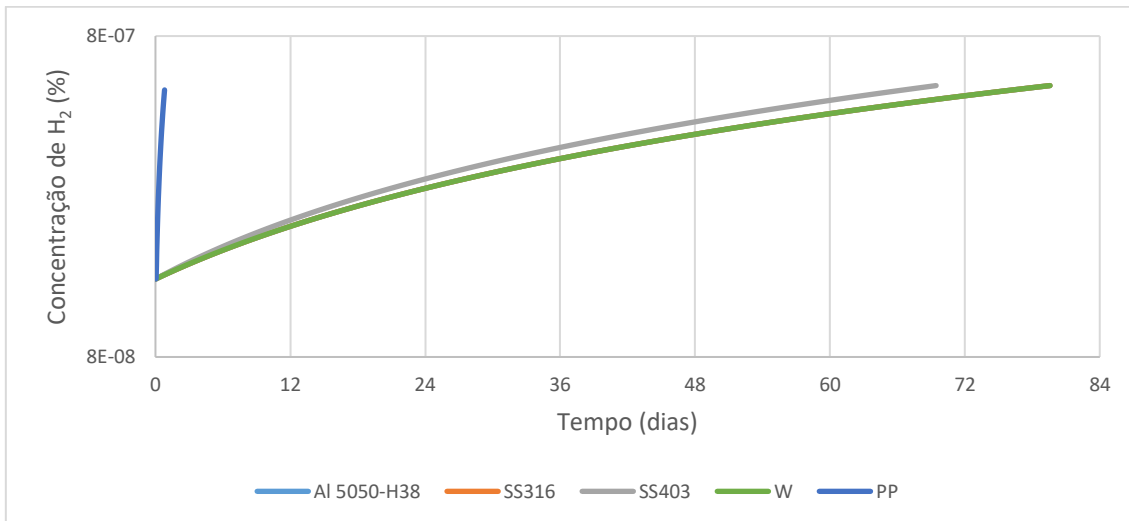


Figura 35 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em Inconel 718, cenário 2

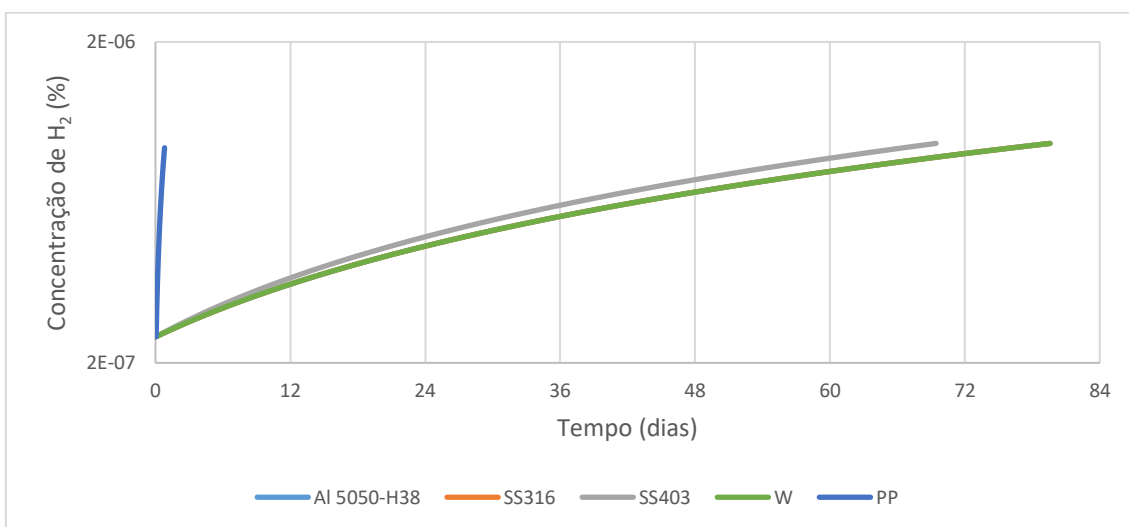


Figura 36 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em Inconel 718, cenário 3

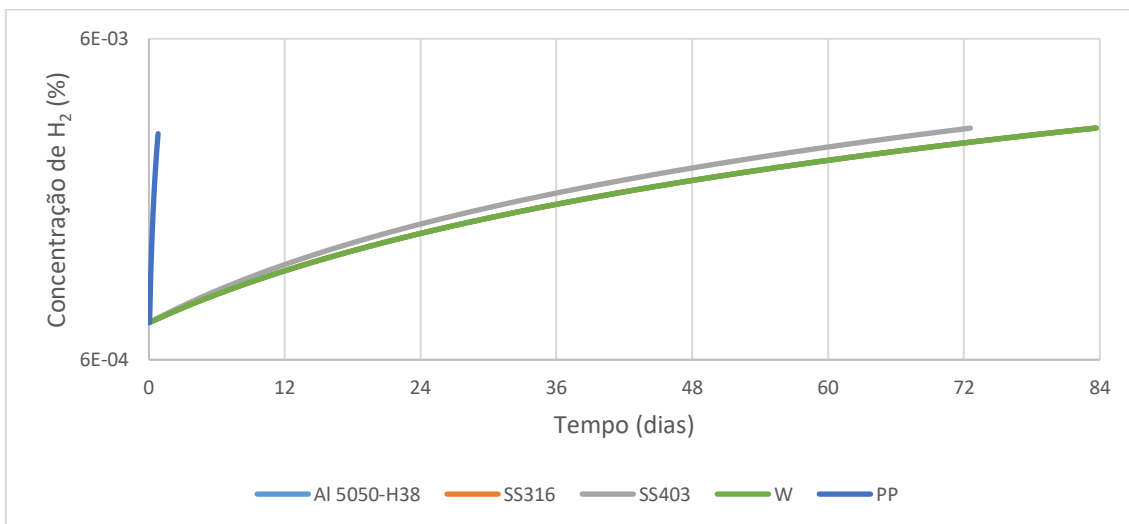


Figura 37 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em PP, cenário 1

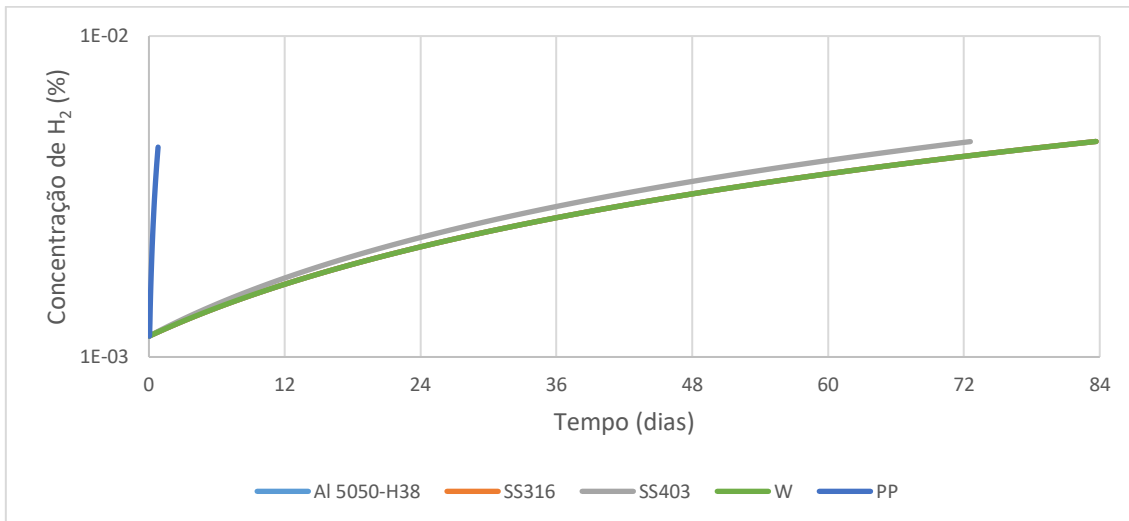


Figura 38 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em PP, cenário 2

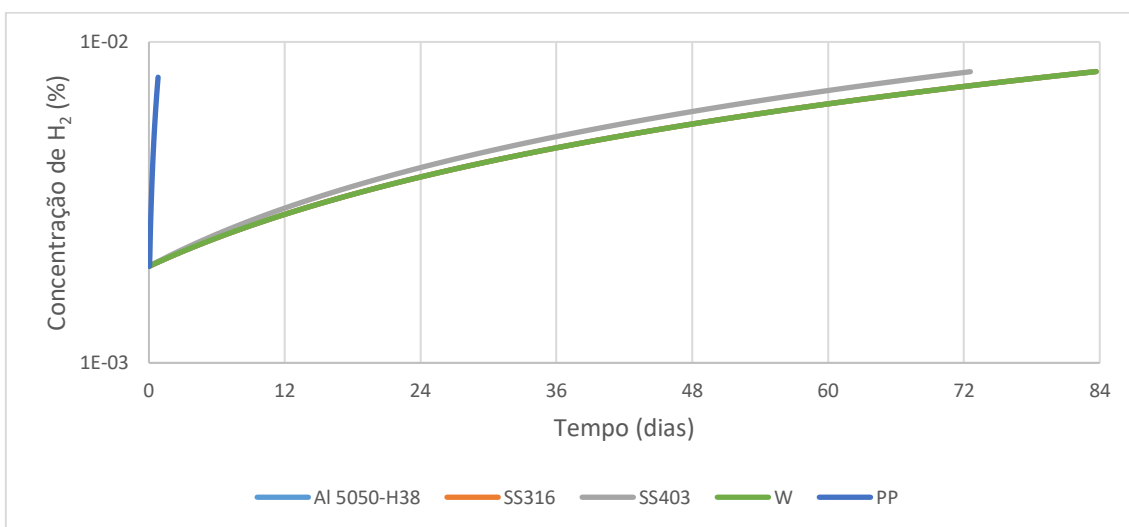


Figura 39 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em PP, cenário 3

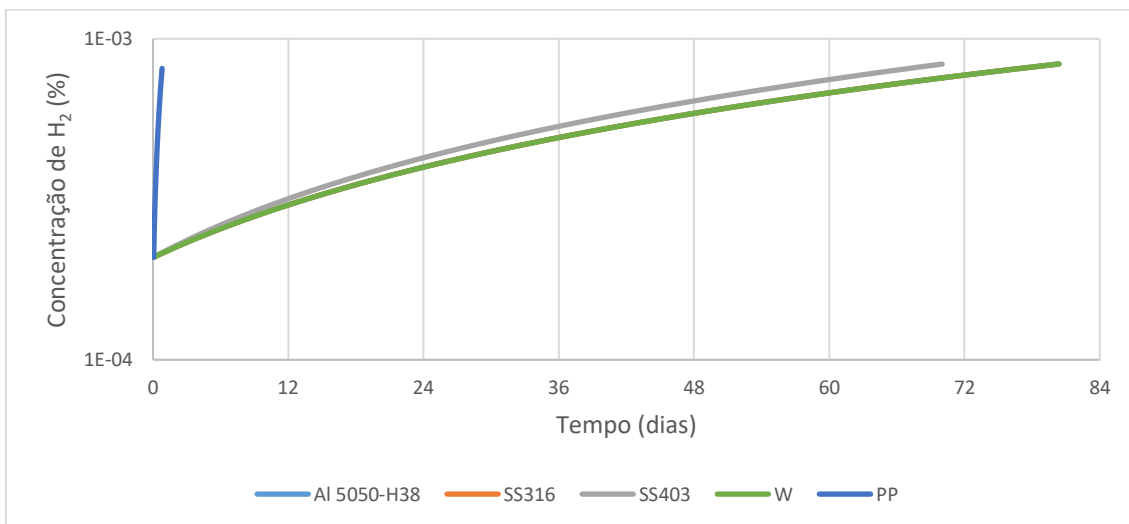
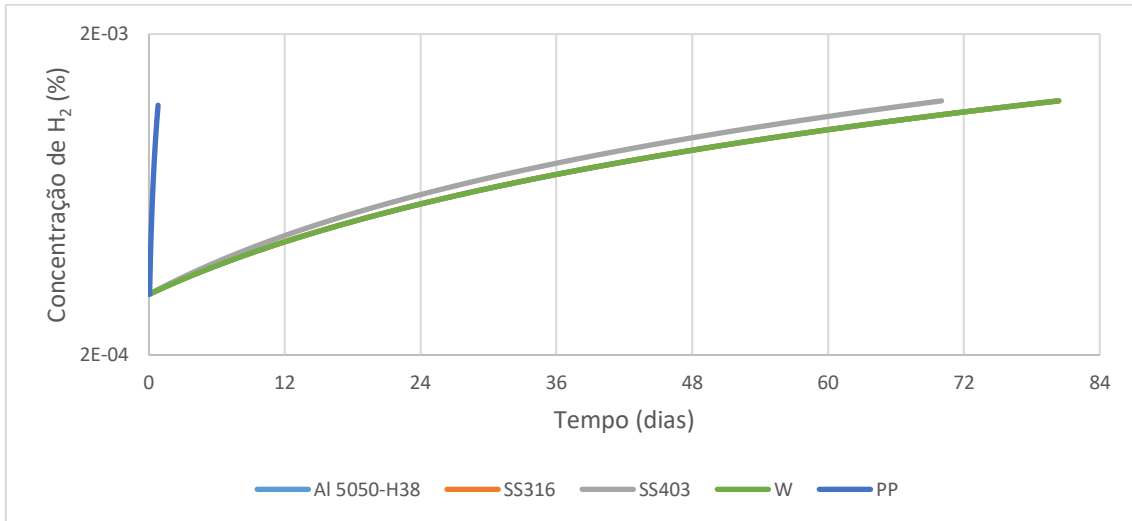
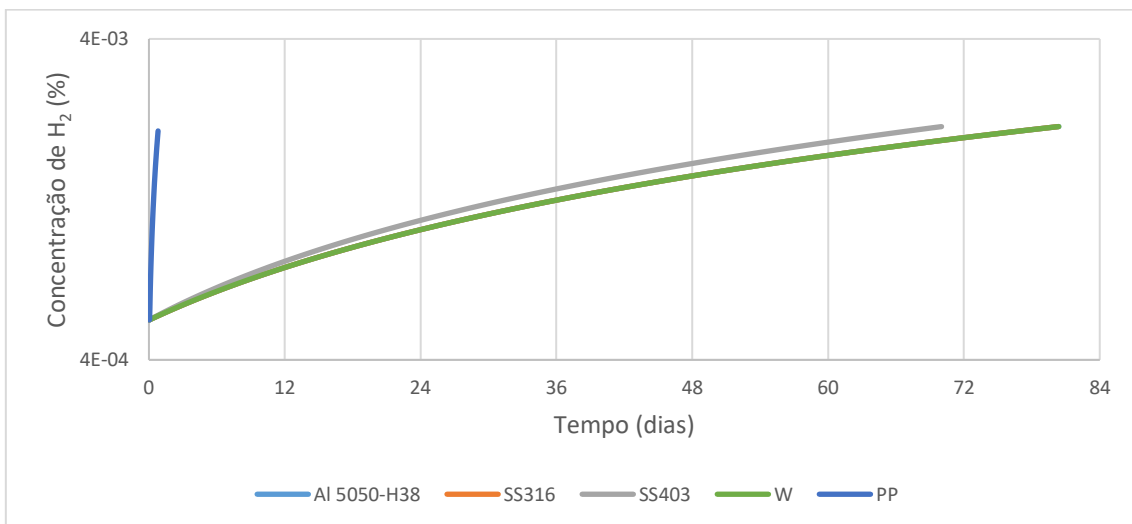


Figura 40 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em HDPE, cenário 1

Figura 41 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em HDPE, cenário 2Figura 42 – Concentração de H₂ na garagem com reservatório em HDPE, cenário 3