

# O Hidrogénio como vector energético

---

(4º ANO, 2º SEMESTRE)  
2019/2020

# Manuseamento do Hidrogénio

## Propriedades físico químicas

<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	2,0
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	-259
<b>Ponto de ebulição (°C)</b>	-253
<b>Temperatura Crítica (°C)</b>	-240
<b>Densidade relativa,gás (ar=1)</b>	0,07
<b>Densidade relativa,líquido (água=1)</b>	0,07
<b>Solubilidade na água (mg/l)</b>	1,6
<b>Aspecto/cor</b>	incolor
<b>Cheiro</b>	inodoro
<b>Temperatura de auto-ignição (°C)</b>	560
<b>Gama de inflamabilidade (% vol no ar)</b>	4 -75

# Manuseamento do Hidrogénio

O hidrogénio quando reage com agentes oxidantes, como o cloro ou o oxigénio, pode-se inflamar podendo o processo de queima originar uma explosão. Se ocorrer em recinto fechado, o aumento de pressão pode causar destruição. A combustão do hidrogénio com o ar é iniciada por fontes de ignição de baixa energia, podendo mesmo partículas de pó carregadas de hidrogénio originarem uma faísca devido à carga electrostática. As propriedades químicas do hidrogénio líquido e gasoso são semelhantes, no entanto este último reage mais facilmente com o oxigénio devido à sua elevada temperatura.

<b>1 m<sup>3</sup> de hidrogénio gasoso</b>	0,30 l de diesel
<b>1 l de hidrogénio líquido</b>	0,24 l de diesel
<b>1 kg de hidrogénio</b>	2,79 kg de diesel

# Segurança

---

- O hidrogénio pode ser manipulado em segurança desde que se cumpram certas regras e que o utilizador entenda o seu comportamento. Como todos os combustíveis, o hidrogénio é uma substância que contém energia e tem que ser manipulada de forma adequada. O hidrogénio é considerado tão seguro como outros combustíveis normalmente utilizados.
- O hidrogénio é mais leve que o ar e difunde-se rapidamente (3,8 vezes mais rapidamente do que o gás natural), o que significa que em situação de fuga ele se dilui no ar em poucos instantes. Esta característica faz com que concentrações potencialmente inflamáveis deixam de existir passado pouco tempo. O hidrogénio ascende no ar a uma velocidade de 20m/s, que corresponde a 2 vezes a velocidade de ascensão do hélio e 6 vezes a do gás natural.
- Como é o elemento mais leve no universo, manter o hidrogénio confinado é muito difícil. Esta propriedade é tida em consideração aquando do desenho de estruturas onde o hidrogénio vai ser utilizado. O design escolhido procura sempre que no caso de fuga o gás se escape para cima e para longe do utilizador.

# Segurança

---

O hidrogénio, é inodoro, incolor e não tem sabor, logo a maioria dos sentidos do ser humano não podem ajudar na detecção de uma fuga. Por esta razão são muitas vezes utilizados sensores na detecção das fugas e, até à data, têm-se conseguido resultados recorde em termos de segurança, com muito poucos incidentes a relatar nas últimas décadas. No caso do gás natural, que é também inodoro, incolor e sem sabor, é normal adicionar-se-lhe um odorante que permite a sua detecção pelos seres humanos. Actualmente ainda não se conhecem odorantes que possam vir a ser utilizados com o hidrogénio, visto que a sua utilização contamina as pilhas de combustível. Estão, presentemente, a ser desenvolvidos outros métodos e sensores mais avançados para a detecção do hidrogénio.

# Segurança

- A chama do hidrogénio radia pouco. Um incêndio alimentado por hidrogénio radia significativamente menos calor do que um incêndio alimentado por hidrocarbonetos. Como o aquecimento para além da zona da chama não é muito, o risco de um incêndio secundário é baixo.
- Uma explosão não é passível de ocorrer num tanque ou em qualquer outro local que contenha apenas hidrogénio. É necessária a presença de um oxidante, como o oxigénio, para que tal ocorra. Como o hidrogénio se eleva muito rapidamente no ar, a probabilidade de ocorrência de uma explosão numa fuga ao ar livre ou em locais bem arejados é baixa.



# Segurança

---

- **Risco de asfixia.** Com exceção do oxigénio, qualquer gás pode causar asfixia. Na maioria dos cenários, a grande difusibilidade do hidrogénio faz com que uma atmosfera asfixiante seja pouco provável.
- **Toxicidade.** O hidrogénio não é tóxico nem venenoso. Não contamina a água, nem a sua libertação contribui para a poluição atmosférica.
- **Normalização do uso do hidrogénio.** A existência de códigos e standards ajudam a práticas seguras. Hoje em dia já existe legislação em vigor que normaliza a utilização do hidrogénio, mas mais trabalho deverá ser feito nesta área se a utilização do hidrogénio se vier a generalizar.

# Armazenamento e transporte

---

- O armazenamento é considerado por muitos o calcanhar de Aquiles no caminho da Sociedade do Hidrogénio.
- Os problemas de armazenamento do hidrogénio resultam de algumas das suas características físico-químicas:
  - ❖ o hidrogénio tem um teor muito baixo de energia por volume necessitando de grandes reservatórios e, como é uma molécula muito pequena e energética, tem a capacidade de se infiltrar na estrutura do material que o contém, enfraquecendo-o e gerando fugas (o chamado embrittlement). – Os tanques de armazenagem têm de ser muito bem isolado o que aumenta consideravelmente o seu custo.
  - ❖ A baixa densidade volúmica de energia dificulta o armazenamento das quantidades adequadas à maioria das aplicações em espaços razoavelmente pequenos. Por exemplo, 1kg de hidrogénio armazenado a uma pressão de 15MPa (150bar) num típico cilindro de laboratório ocupa 91,2 l. Apenas 8,2 l de gasolina fornecem a mesma energia.
  - ❖ A compressão e liquefacção de hidrogénio necessitam de muita energia



# Armazenamento e transporte

---

O armazenamento e transporte de hidrogénio começou a ser estudado muito antes do arranque da investigação sobre a sua utilização como vector energético uma vez que o hidrogénio tem sido largamente utilizado em várias indústrias químicas, na refinação do petróleo, tratamento de metais e aplicações eléctricas. Existem vários sistemas de armazenamento de hidrogénio e a escolha da tecnologia a utilizar depende não só do fim a que se destina mas de vários factores.

Os principais meios de armazenamento são:

1. Reservatórios de gás comprimido
2. Reservatórios para hidrogénio líquido
3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)
4. Nanotubos
5. Micro-esferas
6. Armazenamento químico (hidreto químico)

# Armazenamento

---

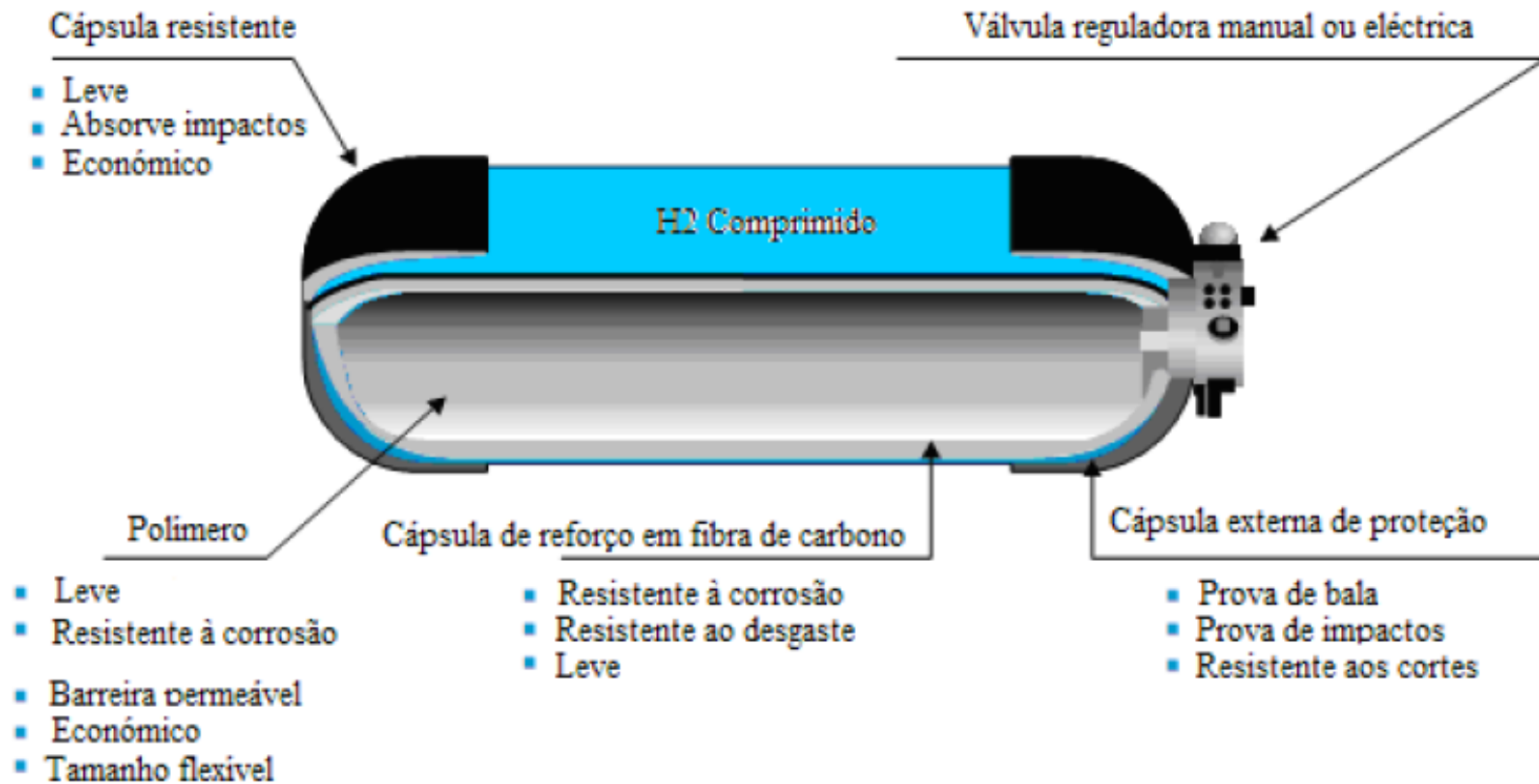
## 1. Reservatórios de gás comprimido

Esta tecnologia está actualmente disponível nomeadamente sob a forma de cilindros (botijas) ou tanques sobre pressão, sendo um método de armazenamento directo amplamente usado quando são necessárias pequenas quantidades de gás. O hidrogénio armazenado deste modo pode ser fornecido à indústria, estabelecimentos de investigação e de ensino podendo estes cilindros (botijas) ou tanques serem facilmente obtidos em vários tamanhos, logo também para pequenos equipamentos com pequenas pilhas de células de combustível.

A pressão de compressão do hidrogénio pode andar entre 200 e 250 bar para tanques de armazenamento de 50 litros, normalmente de alumínio ou carbono (grafite), podendo ser usados em pequenos projectos industriais ou nos transportes. Se for comprimido o hidrogénio para utilização em larga escala as pressões podem atingir os 500-600 bar, aumentando a densidade do armazenamento à medida que a pressão aumenta. Este é o armazenamento preferencial para transportes até cerca de 300Km do local de produção, já que o custo de armazenamento é menor, e portanto compensa o custo do transporte em relação ao transporte liquefeito.

# Armazenamento

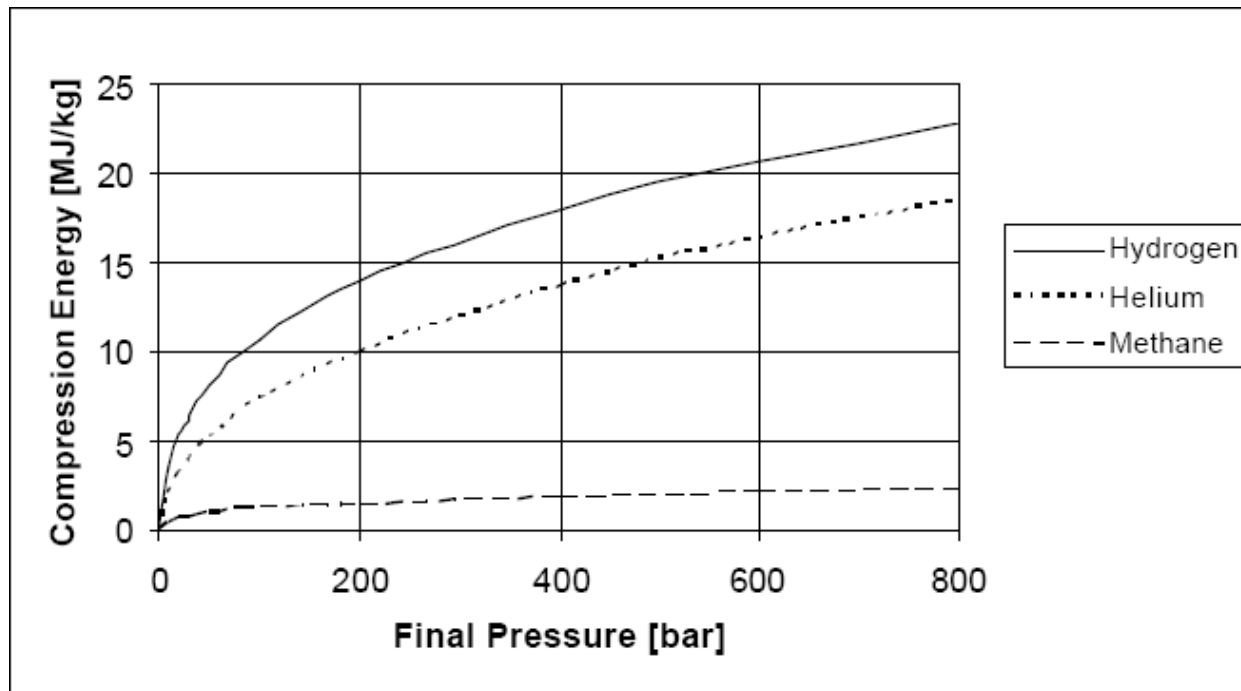
## 1. Reservatórios de gás comprimido



# Armazenamento

## 1. Reservatórios de gás comprimido

Pode ser usada a mesma tecnologia que é desenvolvida para armazenamento de gás natural para o hidrogénio, podendo ser os cilindros (botijas) ou tanques de variados materiais, nomeadamente: aço, alumínio ou plástico. No entanto, devido ao seu baixo peso molecular, a compressão de hidrogénio necessita 8 vezes mais energia do que a compressão do gás natural e 15 vezes mais do que a do ar. Para a compressão de hidrogénio são necessários compressores de múltiplos estágios.



# Armazenamento

## 1. Reservatórios de gás comprimido

Relativamente ao custo da compressão do hidrogénio para uma pressão de 350 bar poderá ser exigida uma energia de aproximadamente 5% do valor energético total do hidrogénio a comprimir, variando este valor com a capacidade do fluxo e a eficiência dos compressores usados. As vantagens principais de se armazenar o hidrogénio como gás comprimido são: simplicidade e a inexistência de perdas energéticas com o passar do tempo (após a compressão do  $H_2$ ). Este método de armazenamento é amplamente usado em aplicações onde a solicitação de hidrogénio é variável e não é muito alta, nomeadamente em unidades de pilha de células de combustível, nos autocarros, automóveis, em habitações, em estabelecimentos comerciais e industriais.



Fotografia de um depósito feito de material com compostos de carbono, de armazenamento do hidrogénio sob a forma comprimida aplicado numa bicicleta eléctrica. Fotografia tirada na Feira de Hannover em Abril de 2003.

# Armazenamento

---

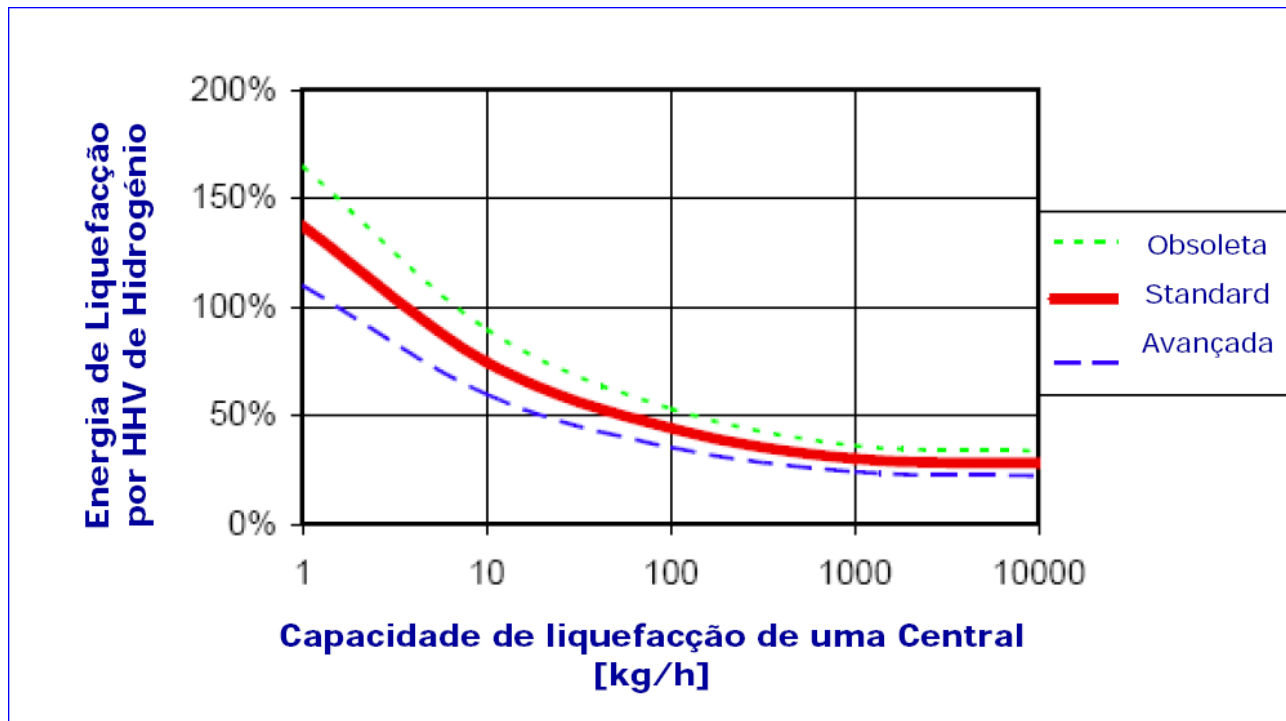
## 2. Reservatórios para hidrogénio líquido

- O hidrogénio é um gás à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, com uma forte diminuição da temperatura pode condensar-se, passando para o estado líquido. Este arrefecimento pode ser feito por vários ciclos termodinâmicos já bastante evoluídos e aplicados industrialmente.
- Consegue-se armazenar uma quantidade maior de hidrogénio por unidade de volume, bem como, facilitar o seu transporte (fornecimento em maiores quantidades). Um único tanque de transporte de hidrogénio líquido consegue ultrapassar os 10 tanques necessários para transportar a mesma quantidade de hidrogénio na forma gasosa.
- No entanto a energia requerida para a armazenagem e transporte do hidrogénio líquido é maior do que para o gás. Abaixo da pressão normal, 3 m<sup>3</sup> de hidrogénio contêm a mesma quantidade de energia que um litro de gasolina. Os veículos podem armazenar hidrogénio na forma liquefeita ou na forma comprimida, consoante as aplicações.

# Armazenamento

## 2. Reservatórios para hidrogénio líquido

- Para instalações de liquefacção de pequena capacidade a energia necessária pode ser superior ao PCS do gás. Mesmo para instalações de maior capacidade (10.000 kg/h) é necessário pelo menos 30% da energia do gás para o processo de liquefacção.



# Armazenamento

---

## 2. Reservatórios para hidrogénio líquido

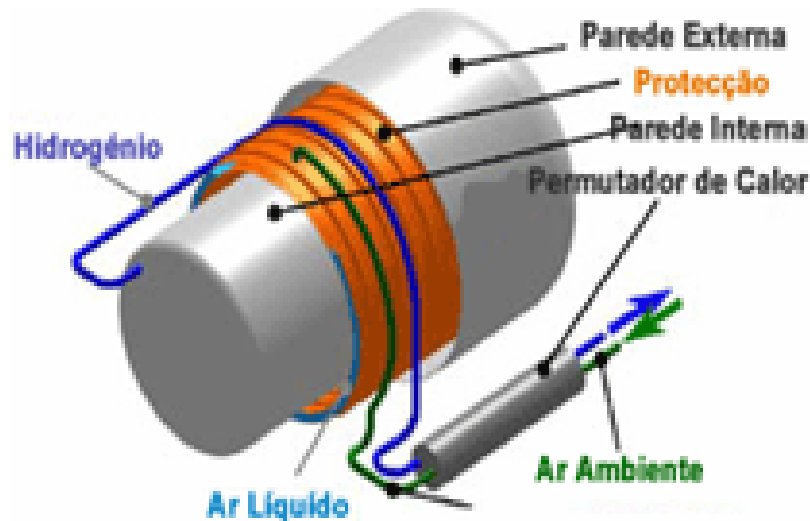
A Linde sugere que o transporte de hidrogénio deve ser efectuado na forma liquefeita, sendo o hidrogénio posteriormente armazenado na estação de abastecimento em tanques subterrâneos (como acontece com a gasolina). Pode depois ser distribuído a partir do tanque de LH2 na forma líquida ou gasosa, sendo necessário o uso de bombas criogénicas para a obtenção de hidrogénio a 700 bar: o hidrogénio líquido passa por um permutador de calor que o aquece até à temperatura ambiente. Dado que os líquidos são mais facilmente bombeados que os gases, as bombas criogénicas são pequenas, requerem menor manutenção e tornam-se 40% mais baratas que os compressores.



# Armazenamento

## 2. Reservatórios para hidrogénio líquido

Os perigos do hidrogénio liquefeito são menores que o comprimido, pois se existir uma fuga o combustível vai ter de aquecer de forma a ir evaporando-se e vai libertando-se sobre a forma gasosa mais lentamente para a atmosfera. O uso, manipulação e conhecimentos do hidrogénio líquido estão muito avançados e mesmo com aplicações práticas, nomeadamente na indústria automóvel com as pilhas de células de combustível.



# Armazenamento

---

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

- Certos metais (boro, lítio, sódio) e certas ligas metálicas têm a capacidade de absorver hidrogénio a temperaturas e pressões moderadas criando hidretos - um hidreto é um composto que contém hidrogénio e um ou mais outros elementos. Os vários tipos de metais com alguma percentagem de pureza ou puros podem combinar-se com o hidrogénio (sob alguma pressão). Na absorção, o hidrogénio é dissociado em átomos e esses átomos são incorporados na estrutura do sólido metálico. A equação geral é:



- Estes decompõem-se quando aquecidos havendo uma libertação de hidrogénio (pode ser aproveitado o calor libertado da pilha de células de combustível). O hidrogénio pode assim ser armazenado em metais com densidades mais elevadas. O armazenamento e descarga são feitos controlando a pressão e temperatura.

# Armazenamento

---

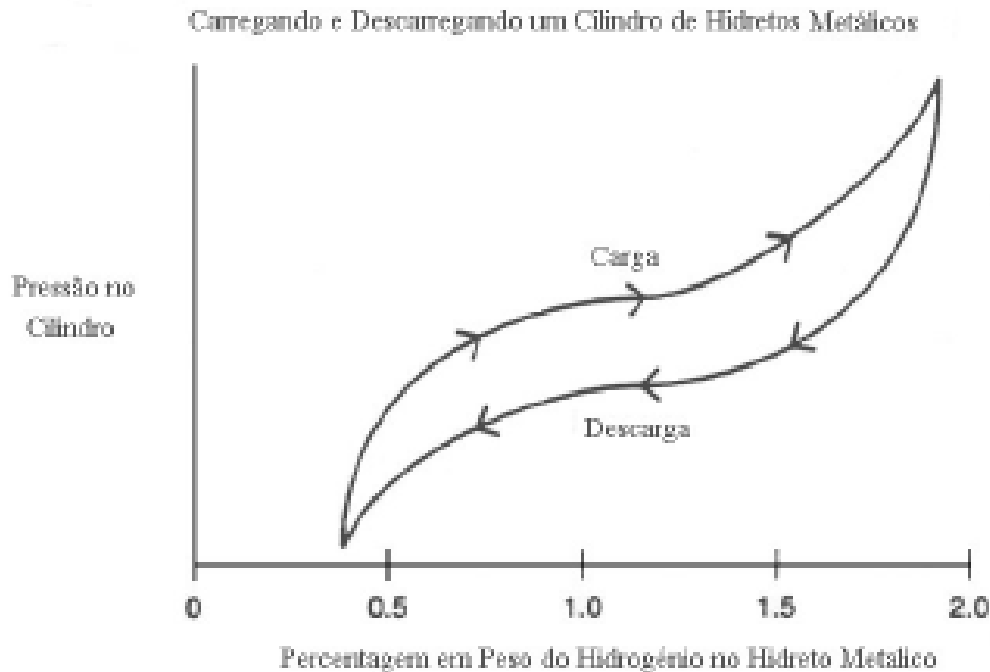
## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

- Estes sistemas de armazenamento contém, para além do metal granular que absorve o hidrogénio, um sistema de manipulação da temperatura. O sistema de manipulação da temperatura permite arrefecer o reservatório quando o hidrogénio é armazenado e aquecê-lo quando o hidrogénio é libertado.
- Dependendo da tecnologia utilizada e das características do hidreto, a temperatura de armazenamento tanto pode variar entre 20-80 °C (baixas temperaturas) como pode ser superior a 300 °C (altas temperaturas). Quando o hidrogénio precisa de ser libertado, são exigidas determinadas condições de pressão e de temperatura. Apesar deste processo poder ser repetido inúmeras vezes sem perda de capacidade, apresenta como desvantagem o elevado peso da estrutura do armazenamento.
- É um sistema seguro (considerado muito mais seguro que um tanque de gasolina líquida) pois o hidrogénio é armazenado a uma pressão insignificante e assim a fuga não se dá de modo rápido e perigoso. Estes tipos de sistemas de armazenamento são eficientes, sendo necessário utilizar um metal com boa capacidade de absorção a temperaturas apropriadas.

# Armazenamento

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

A pressão no recipiente aumenta com temperaturas mais elevadas e decresce com a diminuição da temperatura.



Variação da pressão e da percentagem em peso do hidrogénio durante a carga e descarga dum cilindro de hidretos metálicos

# Armazenamento

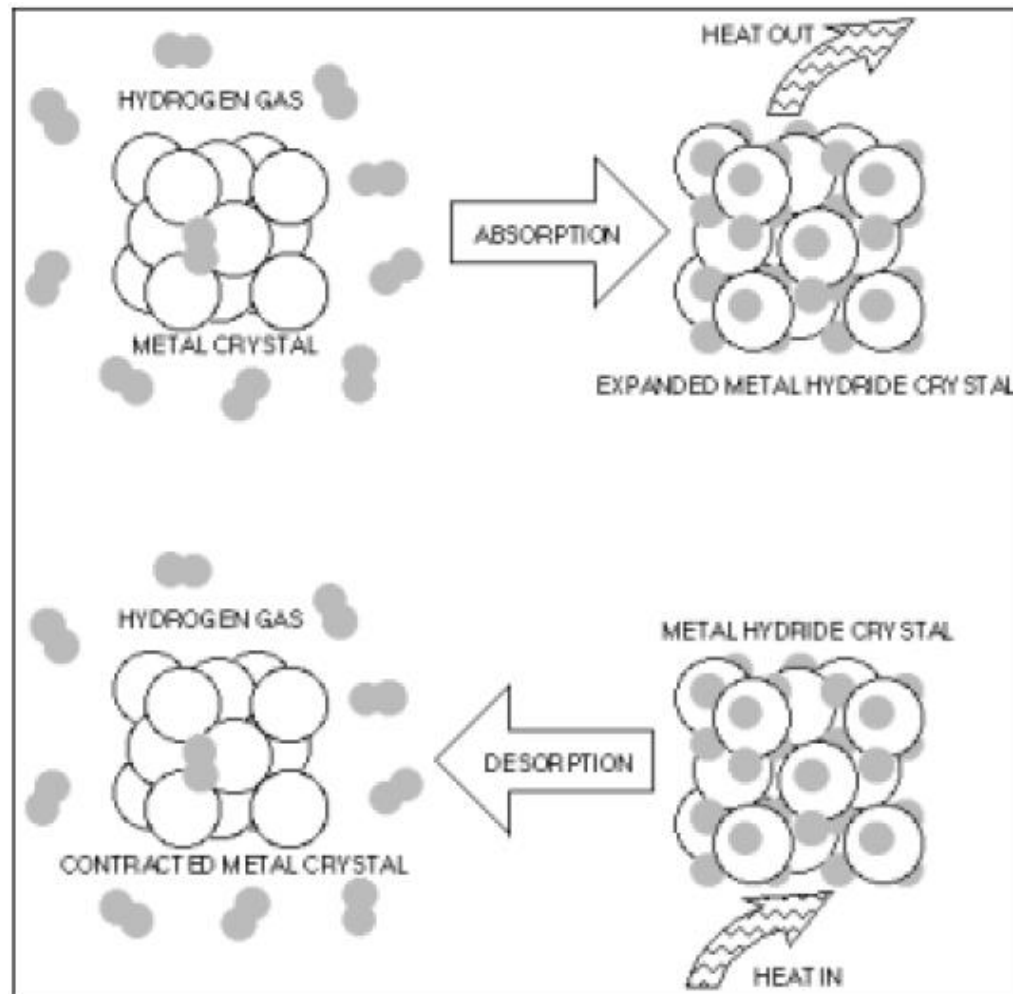
---

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

- Quando as moléculas do hidrogénio chegam à superfície dos hidretos metálicos livres são separadas em dois átomos de hidrogénio. Estes átomos são tão pequenos que conseguem entrar dentro da estrutura de liga de metais e vão ocupar os espaços entre os átomos metálicos.
- Este tipo de absorção num metal ou por formação de um hidreto de metal é dispendiosa, pois depois do armazenamento do hidrogénio em alguns metais ou hidretos é preciso gastar energia de forma a contrariar o arrefecimento resultante da libertação do hidrogénio, evitando-se a diminuição do ritmo da libertação.
- Esta forma de armazenamento a baixa pressão é indicada para aplicações portáteis que usem as pilhas de células de combustível, simplificando os sistemas de fornecimento do combustível.

# Armazenamento

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

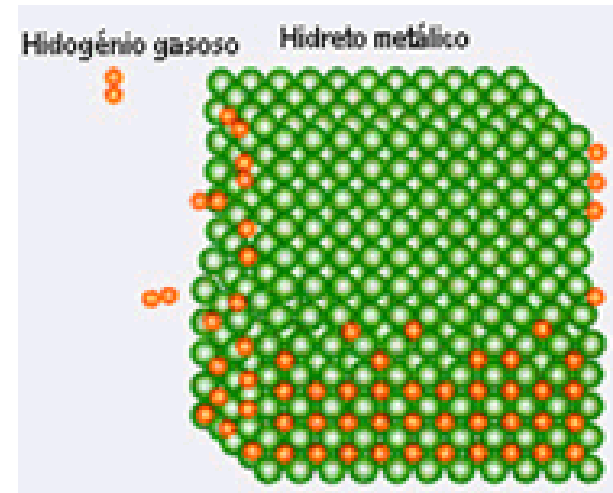


# Armazenamento

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)



Tanque de hidretos químicos fabricado pela empresa Hera com uma capacidade de 20 m<sup>3</sup>. Fotografia tirada na Feira de Hannover em Abril de 2003.



# Armazenamento

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

SOLID-H™



<http://www.pragma-industries.com/>

<http://www.fuelcellstore.com/en/pc/viewCategories.asp?idCategory=108>

<http://www.hydrogencomponents.com/hydride.html>



# Armazenamento

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

### HYDROGEN CAPACITY

MODEL	Alloys LMH		Alloy A	
	Std. liters*	SCF**	Std. liters*	SCF**
BL-18	18	0.67	20	0.76
BL-20	20	0.76	21	0.80
BL-30	30	1.14	34	1.30
BL-60	60	2.28	69	2.64
BL-120	120	4.60	135	5.19
BL-220	220	8.28	242	9.20
BL-740	740	28.20	822	31.28
CL-370	334	12.72	370	14.00
CL-910	819	31.14	910	31.96

### PRICES

MODEL	MATERIAL	RETAIL PRICE ALLOY A*	RETAIL PRICE ALLOY L,M,H*
BL-18	STAINLESS	\$345 each	\$345 each
BL-20	STAINLESS	\$675 each	\$675 each
BL-30	STAINLESS	\$675 each	\$675 each
BL-60	STAINLESS	\$991 each	\$991 each
BL-120	STAINLESS	\$1523 each	\$1523 each
BL-220	STAINLESS	\$2337 each	\$2337 each
BL-740	STAINLESS	\$3193 each	\$3747 each
CL-370	ALUMINUM	\$525 each	\$842 each
CL-910	ALUMINUM	\$1320 each	\$1940 each
Special	STAINLESS PREFERRED	Per HCI quote	Per HCI quote

# Armazenamento

---

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

### ➤ Desvantagens

- ❖ As desvantagens são mais significativas quando são armazenadas maiores quantidades de hidrogénio, por exemplo em veículos, devido à energia específica ser pobre (relação energia armazenada por peso). Estes podem ser até 30 vezes mais pesados e 10 vezes maiores que um tanque de gasolina com o mesmo conteúdo de energia.
- ❖ Ocorre variação de temperatura durante o processo, o que pode degradar o tempo de vida dos hidretos químicos.
- ❖ O hidrogénio armazenado deve ter um grau de pureza muito elevado de forma a que não existam impurezas que reajam com o recipiente e o danifiquem, nomeadamente, resíduos de monóxido de carbono, oxigénio e água.
- ❖ Os hidretos podem reagir violentamente com a água

# Armazenamento

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

O hidrogénio também pode ser armazenado quimicamente em hidretos metais alcalinos. Existem várias opções como: LiH, NaH, KH, CaH<sub>2</sub>. E outras mais complexas: LiBH<sub>4</sub> (Borohidreto de lítio) , NaBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub> (hidreto de alumínio e lítio). Nenhum destes compostos é encontrado na natureza, logo têm de ser sintetizados a partir do metal e do hidrogénio.

Hydride	Hydrogen (wt%) <sup>a</sup>
NaAlH <sub>4</sub>	7.5
LiAlH <sub>4</sub>	10.6
Mg(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9.3
NaBH <sub>4</sub>	10.7
LiBH <sub>4</sub>	18.5
Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	14.9

# Armazenamento

---

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

### Exemplo:

O hidreto de cálcio ( $\text{CaH}_2$ ) é produzido por combinação do metal cálcio puro com o hidrogénio puro a  $480^\circ\text{C}$ . A energia necessária para extrair o cálcio do carbonato de cálcio e o hidrogénio da água segue os seguintes processos endotérmicos:



Alguma desta energia é recuperada quando os dois elementos se combinam a  $480^\circ\text{C}$  pelo seguinte processo exotérmico:



A combinação das três reacções resulta em:



# Armazenamento

---

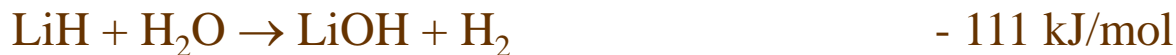
## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

### Exemplo:

Do mesmo modo são obtidos o NaH e o LiH a partir de NaCl e LiCl

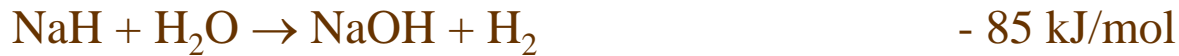


O material é então arrefecido à temperatura ambiente, granulado e empacotado em contentores. Os hidretos reagem violentamente com a água libertando calor e hidrogénio.



# Armazenamento

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

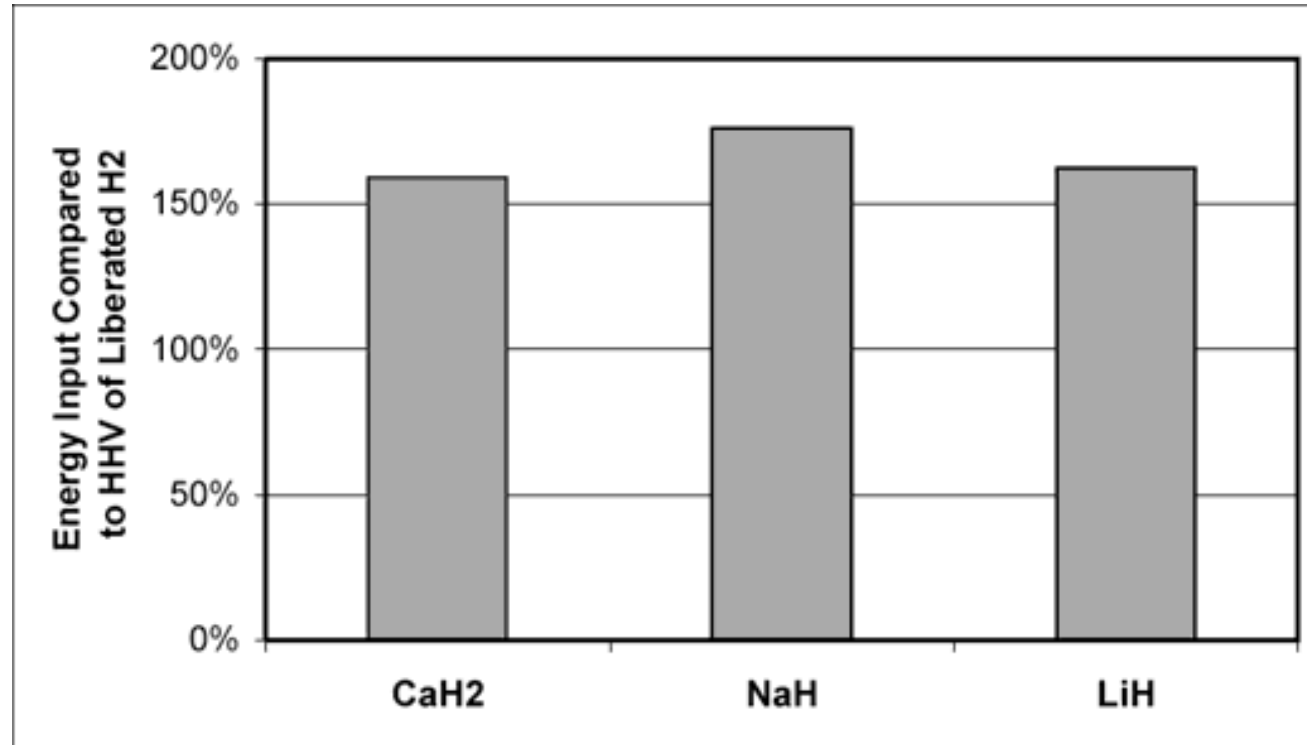


Estas reacções produzem duas vezes mais hidrogénio do que o contido nos hidretos. Aparentemente, a água é reduzida enquanto que o hidretos é oxidado a hidróxido. O calor gerado tem de ser removido através de um sistema de arrefecimento e é perdido na maioria dos casos.

		Ca-Hydride CaCO <sub>3</sub>	Na-Hydride NaCl	Li-Hydride LiCl
Hydride production from				
Energy to make hydride	kJ/mol	902	500	460
H <sub>2</sub> liberated from hydride	mol/mol	2	1	1
Production of H <sub>2</sub>	g/mol	4	2	2
Energy input / H <sub>2</sub>	kJ/g	225	250	230
=	MJ/kg	225	250	230
HHV of H <sub>2</sub>	MJ/kg	142	142	142
Energy input / HHV of H <sub>2</sub>	-	1.59	1.76	1.62

# Armazenamento

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)



Pelo menos 160% da energia contida no hidrogénio libertado tem de ser gasta para a produção dos hidretos. O armazenamento do hidrogénio em hidretos alcalinos metálicos ainda é uma solução para um número limitado de aplicações, pois pelo menos 60% da energia fornecida é perdida no processo.

# Armazenamento

---

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)

O Borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) é uma fonte de hidrogénio. A reacção química de formação do hidrogénio é:



Uma solução contendo 30% (m/m) de  $\text{NaBH}_4$  tem cerca de 6,6 % (m/m), o que equivale a aproximadamente 66 g  $\text{H}_2$ /l, comparando com 70 g  $\text{H}_2$ /l para o hidrogénio líquido e 23 g  $\text{H}_2$ /l para o hidrogénio gasoso (a 5,000 psi).

A principal vantagem deste método é a produção controlada e segura de  $\text{H}_2$  no local de utilização. O gás formado é apenas hidrogénio (tem elevada pureza, não tem nem CO nem S) e vapor de água). A principal desvantagem é que o  $\text{NaBO}_2$  (metaborato de sódio) produzido na reacção de formação de  $\text{H}_2$ , tem de ser recolhido e entregue na unidade de reprocessamento de  $\text{NaBH}_4$ .

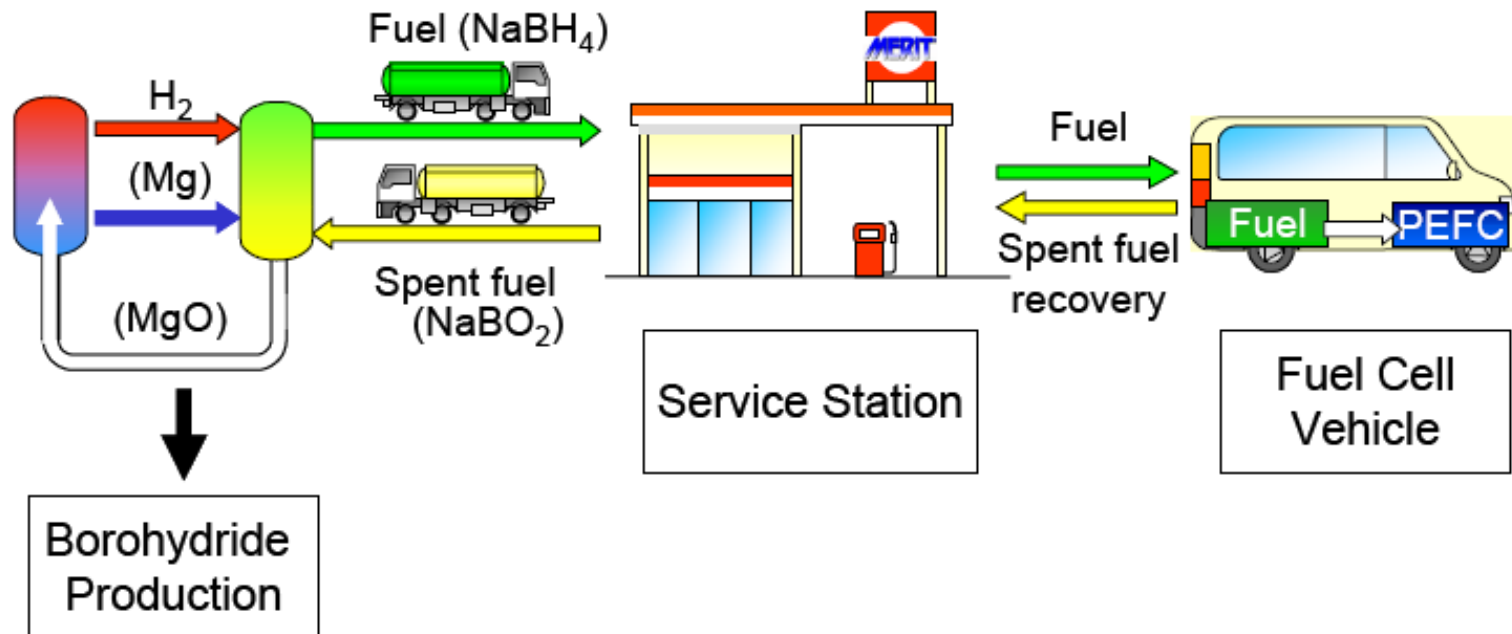


O metaborato de sódio é solúvel em água e inócuo para o ambiente. A reacção é exotérmica, não sendo necessário fornecer energia extra ao sistema.

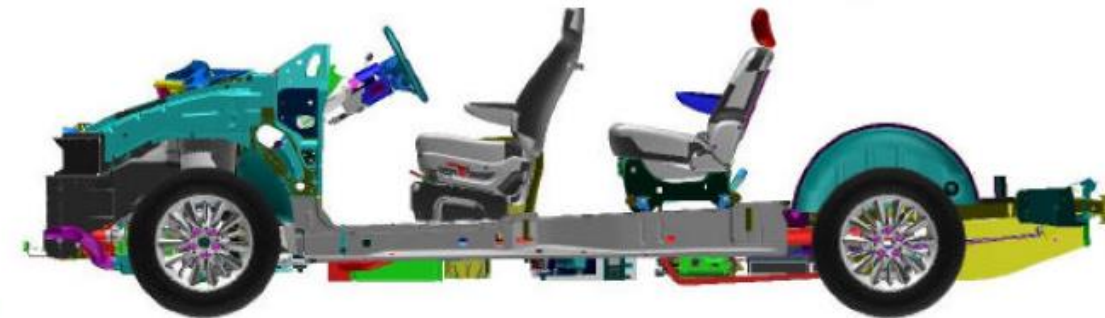
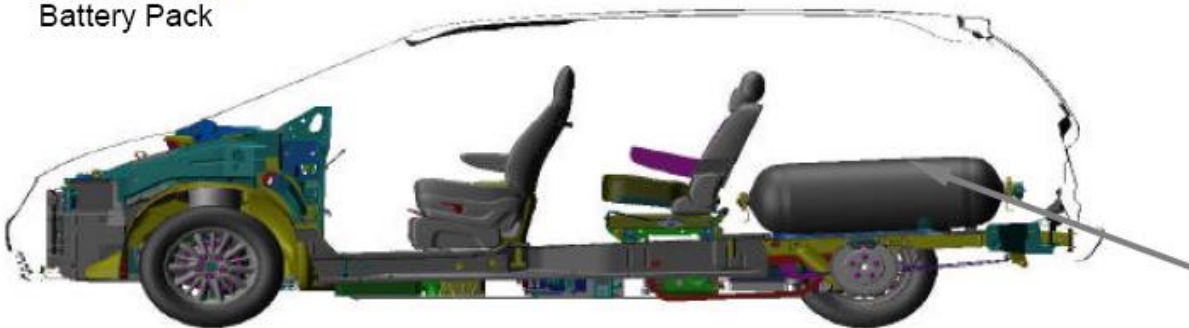
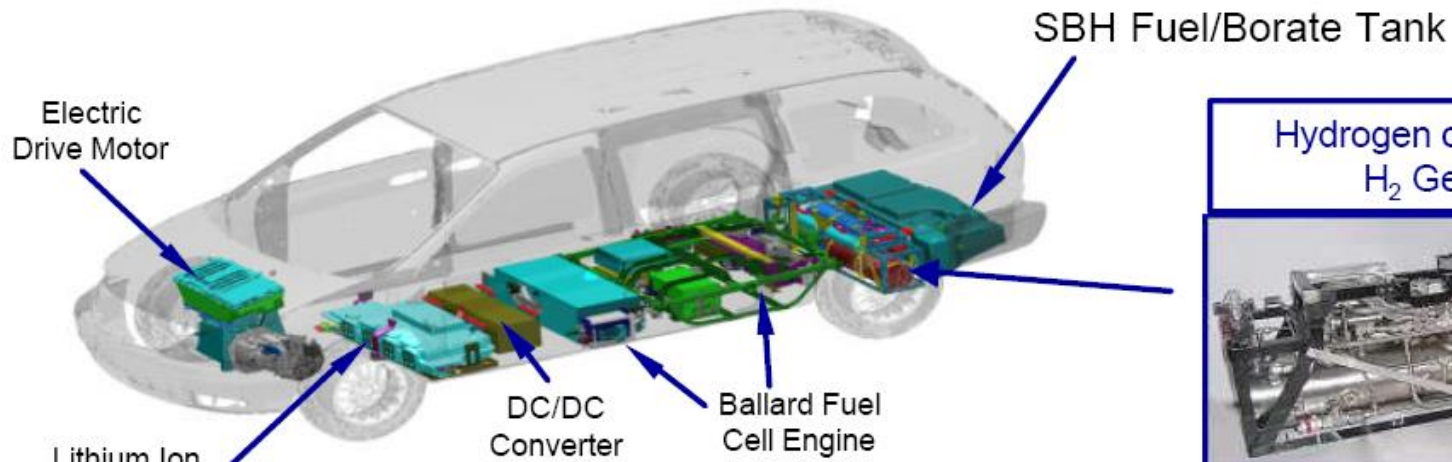


# Armazenamento

## 3. Hidretos metálicos (alta e baixa temperatura)



# Armazenamento

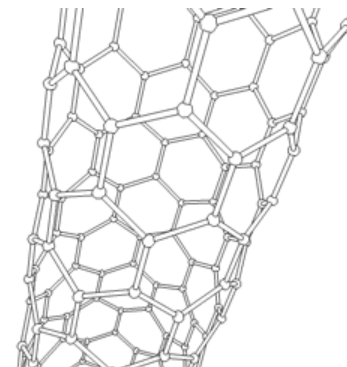
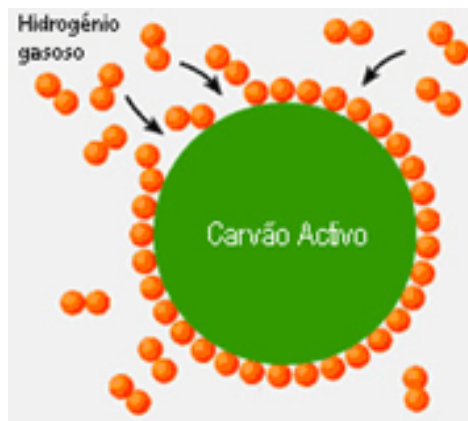


3 cylinders @ 5000 psi

# Armazenamento

## 4. Nanotubos

- Certas estruturas de carbono, muito pequenas, mas com grande área de superfície, como as nanofibras e dos nanotubos de carbono, têm uma grande capacidade de adsorver hidrogénio. Na adsorção o hidrogénio, na sua forma molecular ou atómica, liga-se à superfície do material. Tanto os hidretos metálicos como as nanoestruturas de carbono permitem um enchimento mais rápido e mais económico, mas o custo dos materiais usados faz com que estes reservatórios sejam ainda muito caros.
- Esta é ainda uma tecnologia em desenvolvimento mas apresenta também potencial de se tornar num meio de armazenamento eficiente e seguro. O desenvolvimento futuro principal é a minimização do peso dos nanotubos e aumento da eficácia no armazenamento (aumento a área de absorção).



# Armazenamento

---

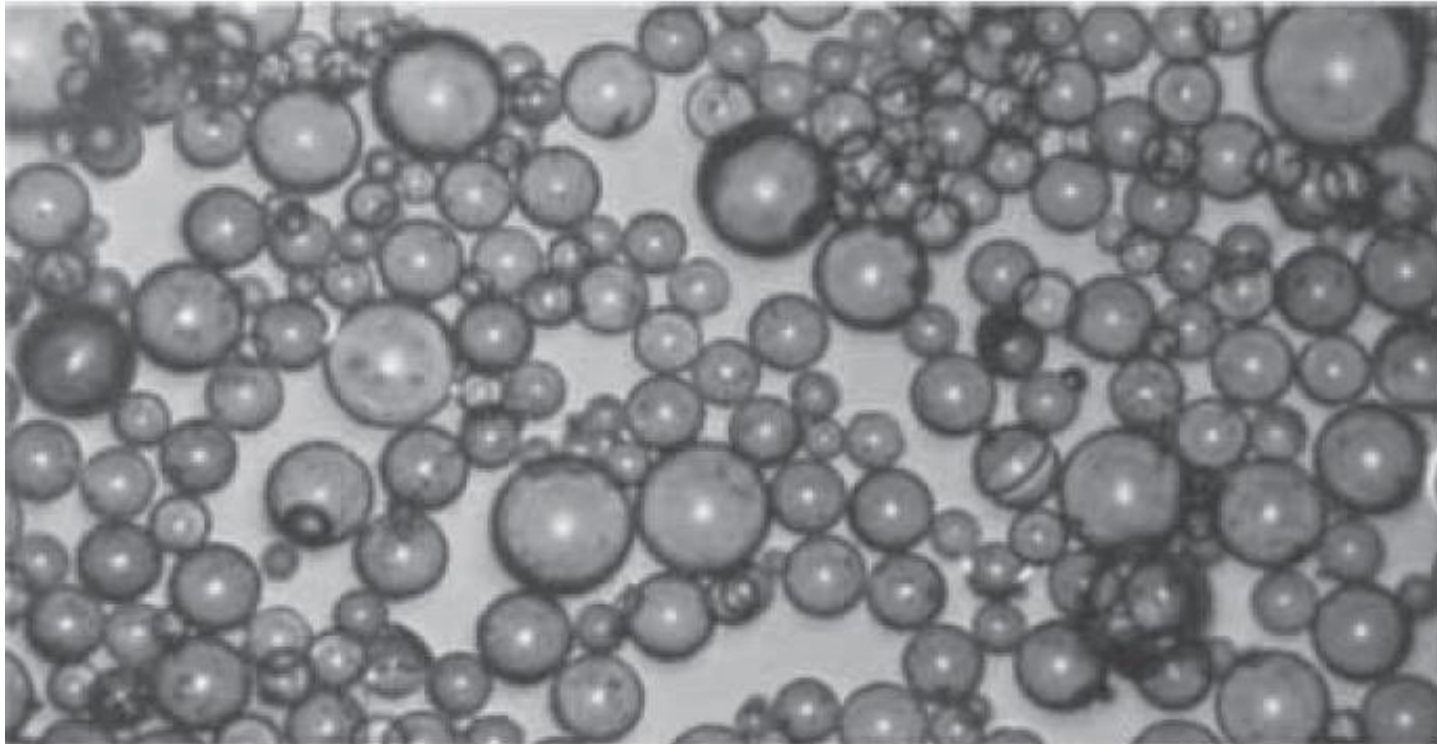
## 5. Micro-esferas de vidro

- O armazenamento em micro-esferas de vidro permite armazenar o hidrogénio a pressões elevadas. As micro-esferas são impermeáveis ao hidrogénio a baixas temperaturas e permeáveis a altas temperaturas. As esferas são carregadas com o gás hidrogénio a altas temperaturas, deixando-o passar através das paredes de vidro. Com o abaixamento da temperatura o hidrogénio é guardado dentro destas paredes. Uma vez armazenado, as bolas podem ser guardadas a condições ambientes sem perda de hidrogénio. Com o fornecimento de algum calor o hidrogénio pode ser libertado.
- É uma tecnologia ainda em desenvolvimento e portanto ainda com muitas possibilidades de melhoramento. Actualmente estão a ser feitas experiências para se conseguir aumentar a taxa de libertação do hidrogénio quebrando-se as esferas.

# Armazenamento

---

## 5. Micro-esferas de vidro



# Armazenamento

---

## 5. Micro-esferas de vidro

### ➤ Desvantagens

- ❖ Os micro-esferas libertam pequenas quantidades de hidrogénio à temperatura ambiente.
- ❖ Partem-se com muita facilidade.
- ❖ O principal desafio de operação é a necessidade de fornecer calor extra ao sistemas a temperaturas superiores às disponíveis numa fuel cell (cerca de 70-80 °C).

### ➤ Vantagens

- ❖ É um modo seguro de armazenar hidrogénio, uma vez que o fazem a pressões relativamente baixas, o que diminui o custo dos tanques de armazenagem.

# Armazenamento

---

## 5. Micro-esferas de vidro

O conceito básico de como estas micro - esferas podem ser utilizadas para armazenamento de hidrogénio dentro de um veículo pode ser descrito por:

Primeiro as esferas são carregadas com hidrogénio a pressões (350-700 bar) e temperatura elevadas (cerca de 300°C). São, em seguida arrefecidas à temperatura ambiente e transferidas para o veículo. Finalmente, as micro-esferas são aquecidas a uma temperatura de cerca de 200-300°C para a libertação controlada do hidrogénio para por o veículo em movimento.

# Armazenamento

---

## 6. Armazenamento químico

O hidrogénio pode ainda ser armazenado sob a forma de outros compostos químicos como o etanol, metanol, amónia, etc. O seu transporte é feito em camiões cisterna e o hidrogénio pode ser utilizado directamente em células de combustível que o permitam ou por reforming do composto.

➤ O hidrogénio armazenado no metanol é extraído, embora a perda de energia nestes processos seja alta e a eficiência do sistema é por isso muito baixa. Esta situação pode ser melhorada através da construção de uma pilha de células de combustível que trabalhe directamente com metanol de alta eficiência. O metanol é muito corrosivo, e uma fuga descontrolada de metanol poderia causar graves danos no ambiente. Esta é ainda a maneira mais eficiente de armazenar hidrogénio. Um armazenamento de metanol de forma segura poderá ser uma solução cara.



# Armazenamento

---

## 6. Armazenamento químico

O hidrogénio pode reagir para formar amónia, que pode ser armazenada a 1,7 MPa (250 psig). Esta pode ser posteriormente dissociada, novamente, em hidrogénio e oxigénio, em presença de um catalisador FeO a 700°C e 0,1 MPa (15 psig), consumindo no processo 7,9 kWh/kg de electricidade. A amónia pode ser armazenada na fase líquida em condições bastante mais moderadas que o hidrogénio. Se misturada com a água pode ser armazenada à temperatura ambiente e pressão atmosférica. A amónia é o segundo produto químico mais produzido no mundo, existindo já infraestruturas de produção, transporte e distribuição.

# Armazenamento

---

## 6. Armazenamento químico

Um novo método de armazenamento químico de hidrogénio em compostos de amónia-boro, tem vindo a ser desenvolvido.

As reacções de libertação de hidrogénio deste material são:



A primeira reacção ocorre a temperaturas inferiores a 120°C e liberta cerca de 6,1 % (m/m) de hidrogénio. A segunda reacção ocorre aproximadamente a 160°C e liberta 6,5 % (m/m) de hidrogénio.

# Armazenamento

---

## Resumo

### Armazenamento de H<sub>2</sub> gasoso:

Status: Disponível comercialmente, mas com elevado custo.

Melhor opção: tanques de armazenamento em compósitos de fibra de carbono (350-700 bar).

I&D: segurança, energia necessária à compressão e redução do volume

### Armazenamento de H<sub>2</sub> líquido:

Status: Disponível comercialmente, mas com elevado custo.

Melhor opção: recipientes criogénicos (1 bar e - 253°C).

I&D: Elevada energia de liquefacção, perdas e segurança.

# Armazenamento

---

## Resumo

### Armazenamento de H<sub>2</sub> sólido:

Status: Ainda no princípio do desenvolvimento (maioritariamente I&D).

Melhor opção : ainda é cedo para determinar.

Opções possíveis: Hidretos metálicos, Hidretos químicos, carbono e outros materiais de elevada área de superfície.

Opção mais desenvolvida: Hidretos metálicos

I&D: Peso, temperaturas de desorção mais baixas, tempo de recarga e pressão, gestão do calor, custo, compatibilidade do contentor e optimização.

# Armazenamento

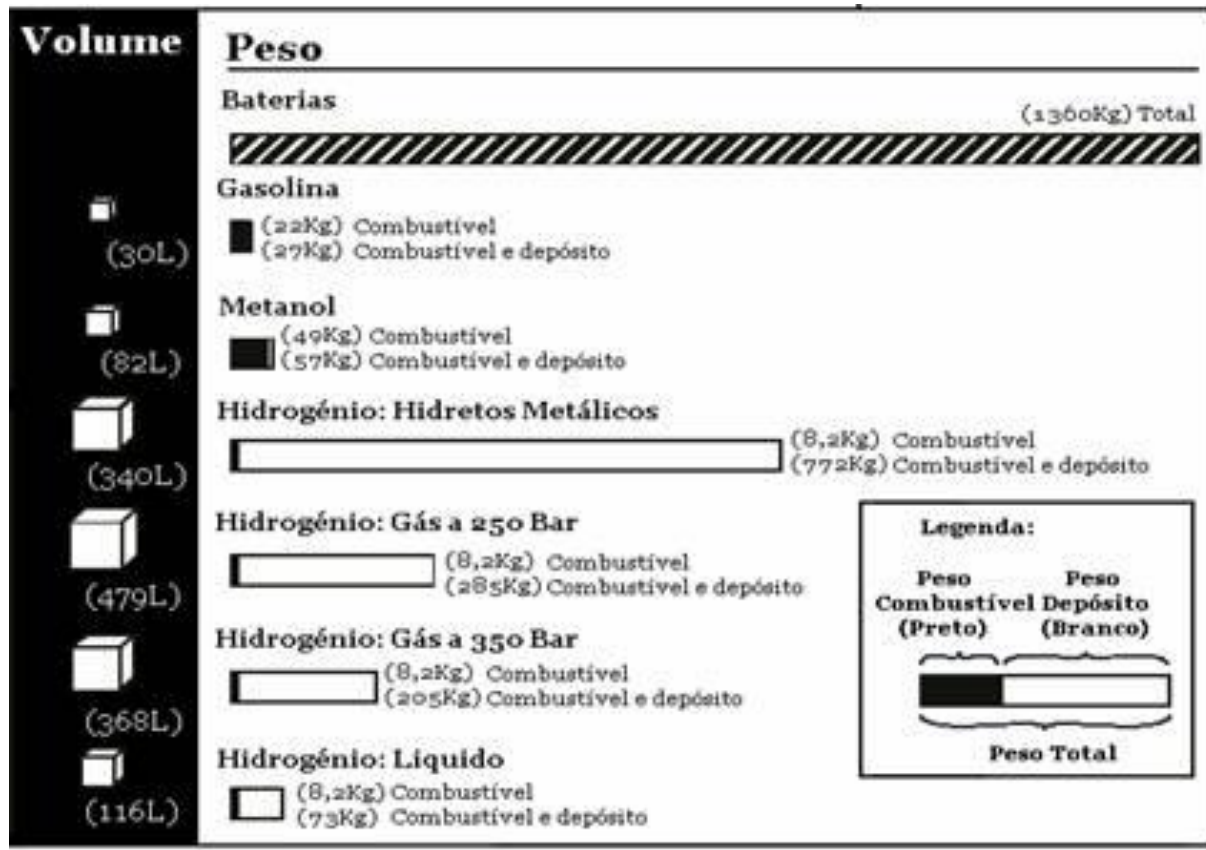
---

## ➤ **Desafios Relativos ao Armazenamento de Hidrogénio:**

- ❖ **Peso e Volume.** O peso e o volume dos sistemas de armazenamento actuais são muito elevados e constituem um problema nas aplicações práticas.
- ❖ **Eficiência.** Actualmente é necessária uma quantidade considerável de energia para colocar o hidrogénio em qualquer sistema de armazenamento.
- ❖ **Durabilidade.** O tempo de vida dos sistemas de armazenamento é inadequado a aplicações práticas.
- ❖ **Tempo de Enchimento de Depósito.** Actualmente são demasiado longos.
- ❖ **Custo.** O custo dos sistemas de armazenamento de hidrogénio é demasiado elevado, especialmente quando comparado com o custo dos sistemas de armazenamento de combustíveis fósseis.
- ❖ **Legislação e Standards.** Hoje em dia ainda não existe legislação que normalize as tecnologias de armazenamento. A sua implementação irá facilitar a comercialização, assegurar a segurança e contribuir para a aceitação destas tecnologias.
- ❖ **Análise Conjunta do Tempo de Vida e Eficiência.** Ainda não existem estudos suficientes que analisem o custo e a eficiência dos sistemas de armazenamento durante o seu ciclo de vida.

# Armazenamento

## ➤ Desafios Relativos ao Armazenamento de Hidrogénio:



# Transporte

---

O hidrogénio pode ser distribuído por pipelines até às estações de abastecimento, desde que situadas em locais de fácil acesso, ou por via rodoviária. As pipelines podem transportar tanto hidrogénio no forma de gás como de líquido.

## ➤ Pipelines de hidrogénio gasoso

O hidrogénio em estado gasoso pode ser transportado por pipelines de um modo semelhante ao gás natural. Sendo menos denso que o gás natural, resulta no transporte de menor quantidade de massa para um determinado tamanho de pipeline e pressão de operação. Também, a densidade energética do hidrogénio é  $1/3$  (v/v) do gás natural, logo 3 vezes mais quantidade de hidrogénio tem de ser bombeado através da pipeline para se transportar a mesma quantidade de energia equivalente. Para compensar estas propriedades, as pipelines para transportar hidrogénio têm de ser construídas para trabalhar a pressões mais elevadas. Todas as bombas e outros equipamentos necessários têm de ser compatíveis com o hidrogénio e resistentes a este (resistentes à fragilização por contacto com este gás) de modo a evitar a quebra do material.

# Transporte

---

## ➤ Pipelines de hidrogénio gasoso

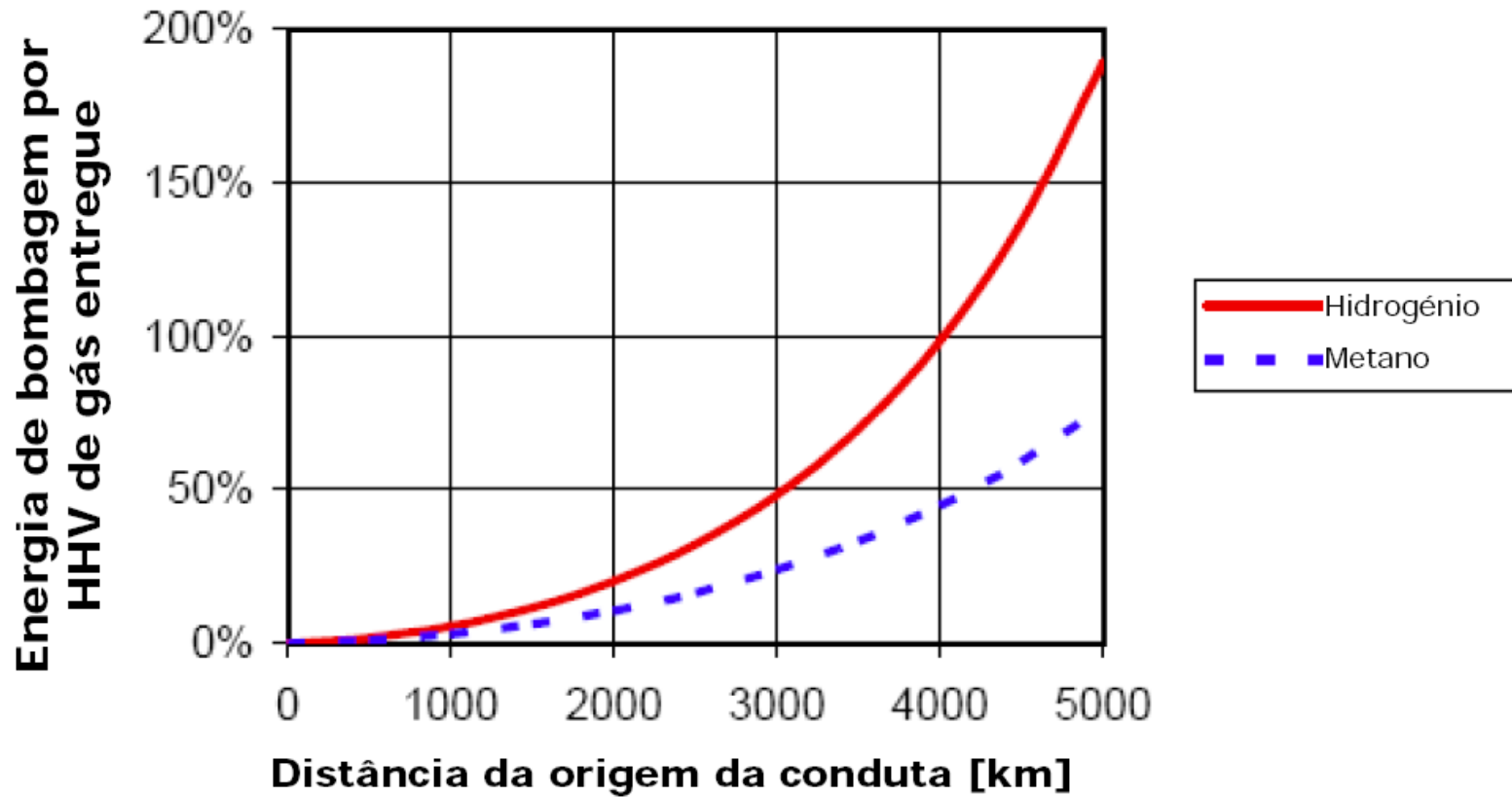
Existem, actualmente, pipelines de hidrogénio em alguns países da Europa, no Canadá e nos EUA. Nos EUA, existem cerca de 725 km de pipelines, no Texas, Indiana, New Jersey e Louisiana. Na Europa, existem 210 km de pipelines a operar na Alemanha, 400 km entre a Bélgica e a França, entre outras. Comparativamente com pipelines de outros gases, estes comprimentos são muito baixos, no entanto, indicam que o elevado custo do transporte de hidrogénio através de pipelines compensa em alguns casos.

## ➤ Pipelines de hidrogénio líquido

O hidrogénio no estado líquido pode ser transportado por pipelines, mas apenas em distancias muito curtas. Estas pipelines têm de ser um isolamento especial de modo a manter temperaturas criogénicas e prevenir a formação de duas fases (gás/líquido). Se estiverem expostas ao ar dá-se a liquefacção do ar e a concentração de oxigénio na superfície do material, aumentando o risco de incêndio.



# Transporte



# Transporte

---

Transporte por via rodoviária – o hidrogénio após convenientemente armazenado pode ser transportado por camiões, comboios ou barcos

## ➤ Hidrogénio gasoso

Por via rodoviária, os tanques de CGH<sub>2</sub> (hidrogénio comprimido) conseguem transportar entre 300 a 600 kg de CGH<sub>2</sub> a uma pressão que varia entre 200 e 300 bar. No entanto, um carregamento tem um tempo de vida limitado. Um fornecimento de CGH<sub>2</sub> requer uma parceria entre dois tanques de transporte uma vez que é necessário abastecer os postos com mais frequência. Londres, Luxemburgo e Porto são exemplos de cidades europeias que dependem do CGH<sub>2</sub> externo. Em camiões, especialmente concebidos para o transporte de hidrogénio, podem ser transportados vários cilindros a pressões entre 150 to 400 bar. Comparado com a liquefacção, a energia necessária para a compressão é significativamente menor.

# Transporte



# Abastecimento

---

Existem duas formas de abastecimento do CGH2 que podem ser técnicas aplicadas em separado ou em conjunto:

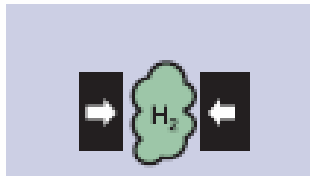
## ➤ Overflow (por excesso)

❖ A pressão à qual o hidrogénio se encontra armazenado nas estações de abastecimento é bastante superior à pressão dos tanques dos veículos de transporte. O enchimento é conseguido simplesmente pela passagem do hidrogénio do local de maior pressão para o de menor até ocorrer o nivelamento da pressão entre os dois. Para otimizar o abastecimento desses mesmos tanques, a armazenagem é efectuada em vários cilindros ligados em série, sendo o último aquele que está ligado ao tanque do veículo e que se encontra a uma pressão superior. A pressão à qual é descarregado o GH2 é superior à pressão do tanque. O compressor só é necessário para reabastecer os cilindros e não está envolvido no abastecimento do veículo.

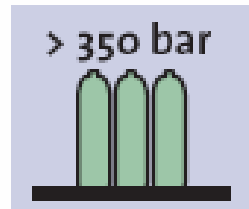
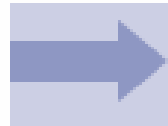
## ➤ Booster (por impulsão)

# Abastecimento

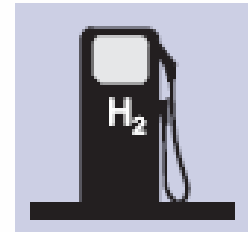
## ➤ Abastecimento Overflow



compressor



armazenamento  
a alta pressão

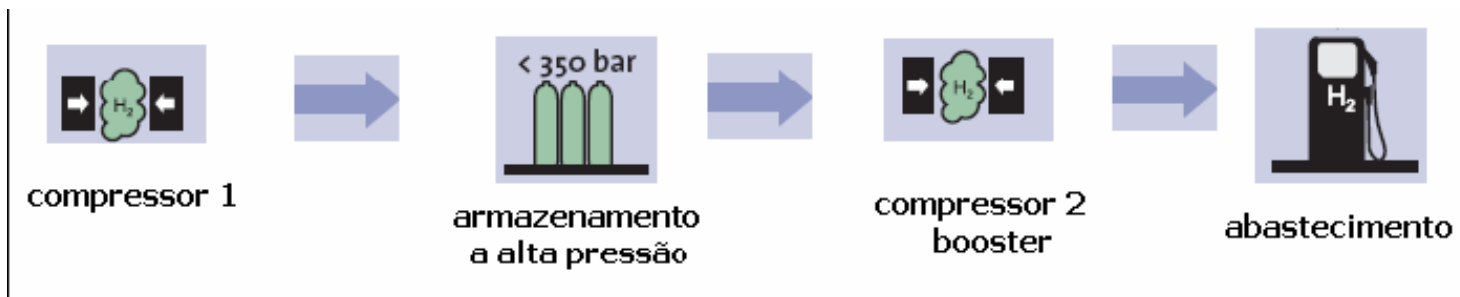


abastecimento

# Abastecimento

## ➤ Booster (por impulsão)

❖ Neste tipo de abastecimento, a pressão a que se encontram os depósitos de armazenagem do hidrogénio é inferior à pressão do tanque do veículo. Nesse caso é necessário um compressor adicional (booster) com uma pressão no injetor superior à atmosférica e que trabalhará durante o abastecimento para permitir a entrada do GH2 no tanque à pressão requerida. Se ocorrer falha do compressor, é necessário a existência de um by-pass que garanta o abastecimento parcial do tanque de transporte. Será necessário um segundo compressor para abastecer a estação de armazenagem.



# Abastecimento

---

## ➤ Modo de bastecimento do veículo

❖ O veículo tem de ser inicialmente ligado à terra para prevenir o seu carregamento electrostático, que poderia levar à ignição do hidrogénio libertado devido a fugas no sistema. Em seguida o nozzle tem de ser bem fixo ao veículo. Como, no início do abastecimento não é conhecida a pressão em que se encontra o tanque do veículo (gás ainda existente e sua temperatura), é necessário injectar um volume conhecido e avaliar a resposta. Também é necessário ter em conta que durante a compressão do hidrogénio (como na maioria dos gases) observa-se um aumento da temperatura, o que afectará o valor da pressão no interior do tanque. Assim, no final do abastecimento os valores de pressão e temperatura poderão ser maiores que os estabelecidos (350 bar a 15°C) tendo como limite máximo 85°C.

# Abastecimento

---

## ➤ Modo de bastecimento do veículo

❖ Estes valores dependem, por exemplo da temperatura ambiente, se o gás é arrefecido durante o abastecimento, se o abastecimento é interrompido para a injeção de volumes conhecidos, etc. É necessário ajustar o sistema de modo a que os valores limite de pressão e temperatura não sejam ultrapassados. Em particular tem de estar assegurado que, após o abastecimento estar completo e ocorrer o nivelamento de temperatura entre o tanque do veículo e o meio, a pressão não ultrapassa os 350 bar. Este processo de abastecimento demora cerca de 15 (max. 30) minutos, dependendo do nível inicial do combustível e do sistema de abastecimento.



# Abastecimento



Barcelona



Madrid



Luxemburgo



Hamburgo

# Transporte

---

## ➤ Hidrogénio líquido

O hidrogénio pode ser fornecido na forma líquida. Um camião pode transportar até 3,3 ton de hidrogénio líquido. Apresenta como vantagem o facto do abastecimento deste combustível ser suficiente para três autocarros durante 20 dias. É preferível para longas distâncias entre as centrais de produção e os clientes, sendo, por isso, mais comum nos EUA. Em toda a Europa domina o fornecimento de  $\text{CGH}_2$ . Uma das desvantagens é a necessidade de um ser transportado em tanques criogénicos de dupla parede, super isolados (devido às baixas temperaturas) e em vácuo. Podem ocorrer pequenas fugas de hidrogénio se o armazenamento for prolongado.

# Transporte

---

## ➤ Hidrogénio líquido

Transportar hidrogénio no estado líquido é muito mais eficiente, principalmente quando são necessárias quantidades elevadas. No entanto, os custos de manutenção são muito mais elevados. Outra desvantagem é a elevada energia necessária para a liquefacção do hidrogénio. Esta é superior em 1/3 à energia contida no hidrogénio líquido. Actualmente, só há conhecimento da existência de três instalações de liquefacção de hidrogénio.

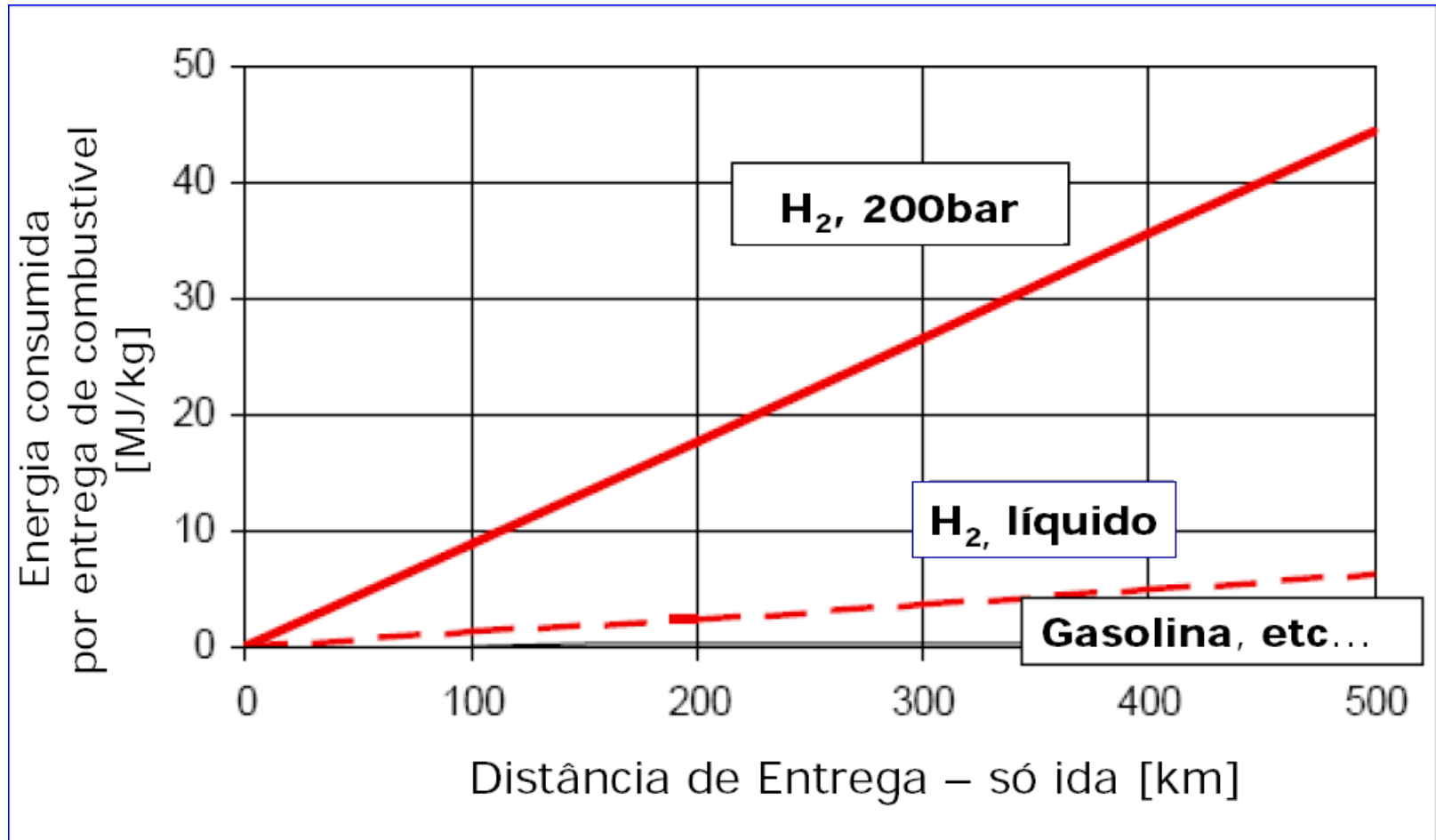
Por exemplo: 70 kg de hidrogénio líquido ocupam um volume de 1000 litros e necessitam de um tanque de transporte que pesa 200 a 300 kg. O mesmo peso de hidrogénio, transportado no estado gasoso ou num hidreto necessita de contentores com 2 e 5 toneladas respectivamente.

# Transporte



Hidrogénio líquido

# Transporte



# Transporte

---

## ➤ Hidrogénio líquido

❖ O transporte por mar de gás natural liquefeito (LNG) já se encontra implementado desde 1964. Este meio de transporte tem sido considerado para o transporte de hidrogénio em longas distâncias. Existem, no Canadá, barcos especialmente construídos para o transporte transatlântico de hidrogénio. Um deles usa 5 pequenos contentores que podem ser separados no fim da viagem. Cada contentor pode transportar 21.200 kg de hidrogénio sem fugas durante 50 dias. Outro tipo inclui um só tanque com 7 milhões de kg de hidrogénio. As taxas de perdas estimadas destes tanques são de cerca de 0.2%-0.4% por dia. Tanques similares transportam cerca de 125.000 m<sup>3</sup> de gás natural, o que equivale a cerca de 9 milhões de kg de hidrogénio.

❖ Os cilindros criogénicos utilizados no transporte em camiões pode se adaptado para o transporte em comboios e são utilizados para a distribuição de pequenas quantidades de hidrogénio. Podem transportar cerca de 9100 kg de hidrogénio, com uma taxa de perdas estimada de 0,2% por dia. Este método é normalmente utilizado para longas distâncias.

# Transporte de electricidade renovável pela rede de hidrogénio

