

# O Hidrogénio como vector energético

---

(4º ANO, 2º SEMESTRE)  
2019/2020

# Utilização do hidrogénio

---

O hidrogénio pode ser convertido para energia utilizável de duas formas:

- ❖ Combustão directa em motores de combustão e turbinas
- ❖ Processos electroquímicos em células de combustível

A utilização de tecnologia de motores de combustão interna e turbinas com co-geração é uma tecnologia já madura não diferindo muito da tecnologia utilizada para os combustíveis fósseis. Assim em motores de combustão interna conseguem-se eficiências na ordem dos 30% e em turbinas com co-geração eficiências equivalentes às utilizadas para o gás natural. As células de combustível permitem eficiências teóricas superiores a 90% na obtenção de energia e electricidade em co-geração.

# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Combustão directa em motores de combustão e turbinas

❖ A primeira tentativa de desenvolver um motor a hidrogénio foi reportada por Reverend W. Cecil em 1820 num artigo intitulado “On the application of Hydrogen Gas to Produce Moving Power in Machinery”. Entre 1860 e 1870, Nikolaus August Otto, o inventor do primeiro motor de combustão interna a 4 tempos, estudou o uso de um gás sintético provavelmente constituído por 50% de hidrogénio, em motores de combustão interna.

❖ Em geral, fazer com que um motor de combustão interna funcione a hidrogénio não é difícil, o desafio é fazer com que funcione bem.

# Utilização do hidrogénio

---

➤ **Propriedades do hidrogénio que fazem a diferença em relação aos combustíveis mais usados nos motores de combustão interna.**

❖ Elevada amplitude de inflamabilidade comparativamente a todos os outros combustíveis – pode ser queimado num motor de combustão interna numa grande variedade de misturas ar-combustível.

❖ Este facto permite o uso de misturas pobres em combustível originando uma reacção de combustão mais completa e reduzida emissão de poluentes por parte do motor.

❖ No entanto, existe um limite inferior de teor de combustível até porque quanto mais pobre for a mistura, menor é a potência resultante.



# Utilização do hidrogénio

---

❖ Necessita de baixa energia de ignição - A quantidade de energia necessária à ignição do hidrogénio é inferior à necessária para a gasolina. Assim, os motores a hidrogénio podem ter ignição correcta em misturas pobres. Infelizmente isso também significa que gases quentes ou zonas quentes dentro do cilindro podem servir como fontes de ignição criando problemas de ignição prematura. Este é um dos principais desafios no funcionamento de um motor de combustão a hidrogénio.

❖ A chama resultante da combustão do hidrogénio passa mais perto das paredes internas do cilindro antes de se extinguir, o que pode também levar a um aumento do risco de backfire.

# Utilização do hidrogénio

---

❖ O hidrogénio tem uma temperatura de auto-ignição relativamente alta. Esta característica é importante na determinação do factor de compressão que um motor pode usar visto que ambas as variáveis estão directamente relacionadas. A temperatura resultante da compressão não pode exceder a temperatura de auto-ignição do hidrogénio, se exceder, tem-se inevitavelmente uma pré-ignição.

❖ A velocidade da chama que resulta da combustão do hidrogénio é muito alta. Em equilíbrio estequiométrico, a velocidade da chama de hidrogénio é perto de uma ordem de grandeza maior que a da gasolina; em misturas mais pobres essa velocidade decresce significativamente.

# Utilização do hidrogénio

---

- ❖ Tem um elevado grau de difusão - Esta capacidade de se dispersar no ar é consideravelmente maior que a da gasolina, por um lado facilita a formação uniforme de uma mistura de ar-combustível, por outro, em caso de fuga o hidrogénio dispersa-se rapidamente.
- ❖ É um gás de muito baixa densidade - Esta característica resulta em dois problemas no uso num motor de combustão interna:
  - ❖ É preciso um grande volume de hidrogénio para garantir uma autonomia minimamente razoável no veículo,
  - ❖ A baixa densidade do hidrogénio resulta numa baixa densidade energética da mistura ar-combustível, o que faz com que a potência resultante seja reduzida.

# Utilização do hidrogénio

---

A combustão interna de hidrogénio pode resultar na emissão de alguns poluentes, nomeadamente óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ).

Em teoria, a combustão de hidrogénio com o ar não devia resultar em mais do que água:



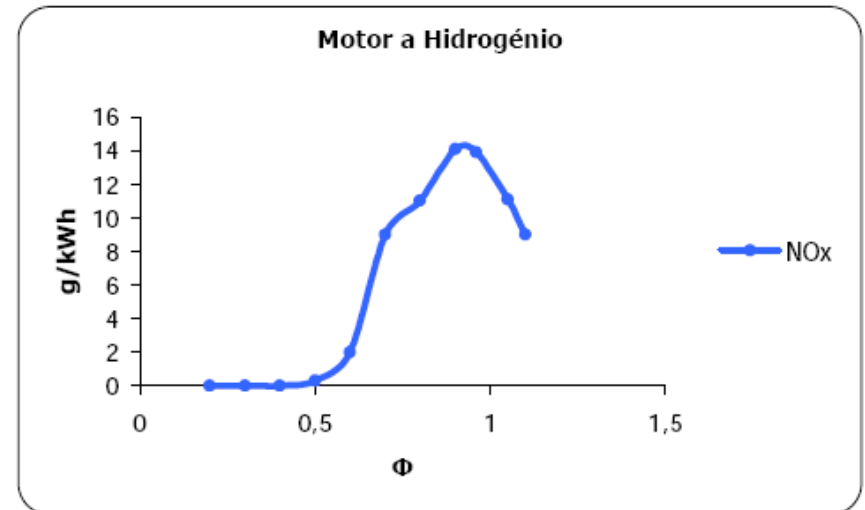
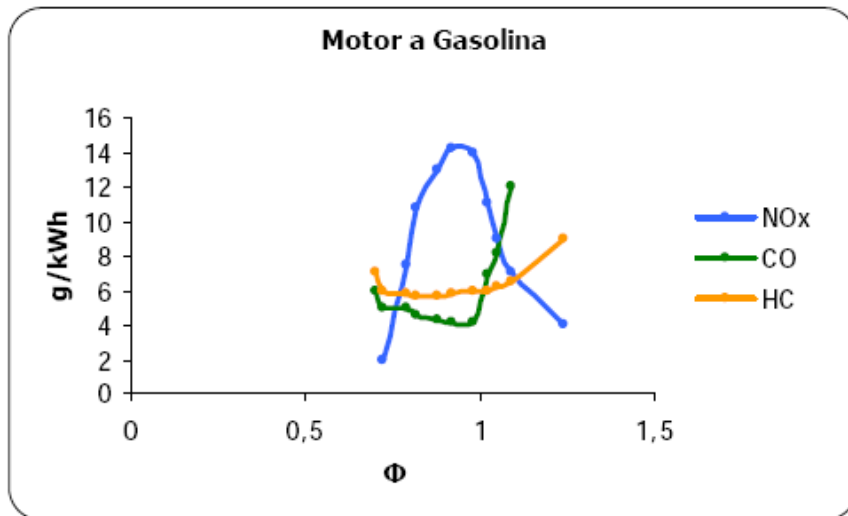
Na prática, como o ar não contém só oxigénio, fica:



Os  $\text{NO}_x$  são os únicos poluentes resultantes da combustão do hidrogénio com o ar. Quando a gasolina é queimada resultam uma variedade de poluentes, destacando-se o  $\text{NO}_x$ , o monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC).

# Utilização do hidrogénio

Com vista a conseguir uma emissão reduzida de poluentes, os motores de combustão interna a hidrogénio são concebidos para funcionar a uma mistura ar/combustível que contém sensivelmente o dobro do ar comparativamente à mistura em equilíbrio estequiométrico. Nestas proporções, as emissões de  $\text{NO}_x$  são próximas de zero mas a potência resultante é cerca de metade de um motor a gasolina com a mesma capacidade. Para compensar a perda de potência os motores a hidrogénio são geralmente de maior capacidade e são equipados com turbo.

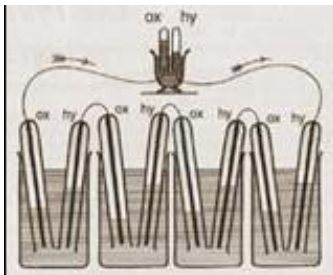


$\Phi$  - relação entre a mistura ar/combustível em equilíbrio estequiométrico e a mistura ar/combustível real.

# Utilização do hidrogénio

## Células de combustível (Primeiros tempos...)

- A primeira célula de combustível foi construída por Sir William Robert Grove em 1839. O princípio de reacção consistia em converter energia química em energia eléctrica e térmica, usando como combustível o hidrogénio. Em 1960, a agência norte-americana NASA escolheu as pilhas de combustível em detrimento da energia nuclear e da energia solar
- As pilhas de combustível forneceram energia calorífica às naves Gemini e Apollo, além de proporcionarem energia eléctrica e água.



# Utilização do hidrogénio

---

## Células de combustível

- Uma célula de combustível são sistemas electroquímicos que permitem a conversão de energia química de uma substância hydrogenada em energia eléctrica.
- É possível ver uma célula de combustível como uma bateria convencional mas onde os reagentes não são sólidos e podem portanto continuar a ser fornecidos continuamente
- O combustível é o hidrogénio ou um composto que o tenha na sua constituição e o oxidante é o oxigénio.
- O hidrogénio utilizado no processo pode ser obtido de várias fontes: electrólise da água, gás natural, propano, metanol, ou outros derivados do petróleo como qualquer hidrocarboneto.

# Utilização do hidrogénio

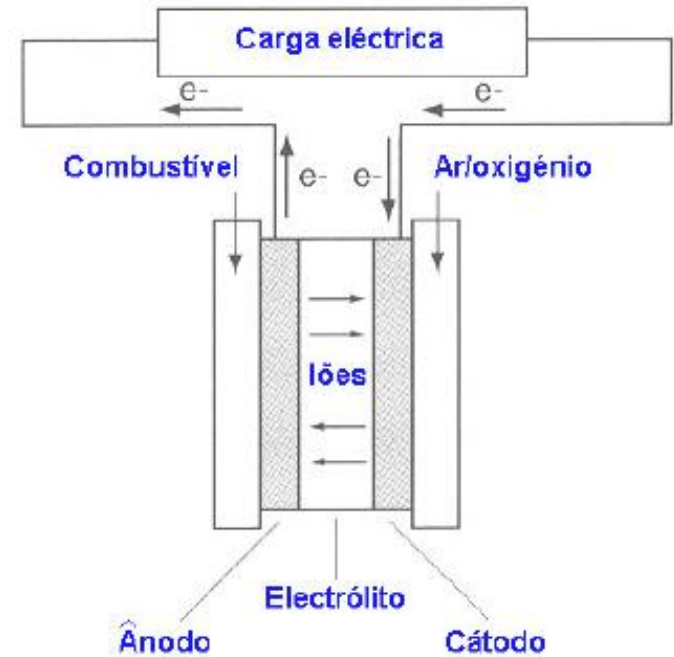
---

- Relativamente ao oxigénio é retirado do ar, podendo também ser obtido a partir da electrólise da água.
- Uma célula de combustível é constituída por dois eléctrodos (ânodo e cátodo), um electrólito e um catalisador, que acelera as reacções electroquímicas nos eléctrodos. A função do electrólito é de actuar como um meio que permite aos iões ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , ...) passarem no sentido de um eléctrodo para o outro eléctrodo ao atravessarem o electrólito.
- Todas as células de combustível têm o mesmo princípio. - O combustível reage cataliticamente (são removidos electrões dos elementos do combustível) na célula de combustível por forma a criar uma corrente eléctrica.

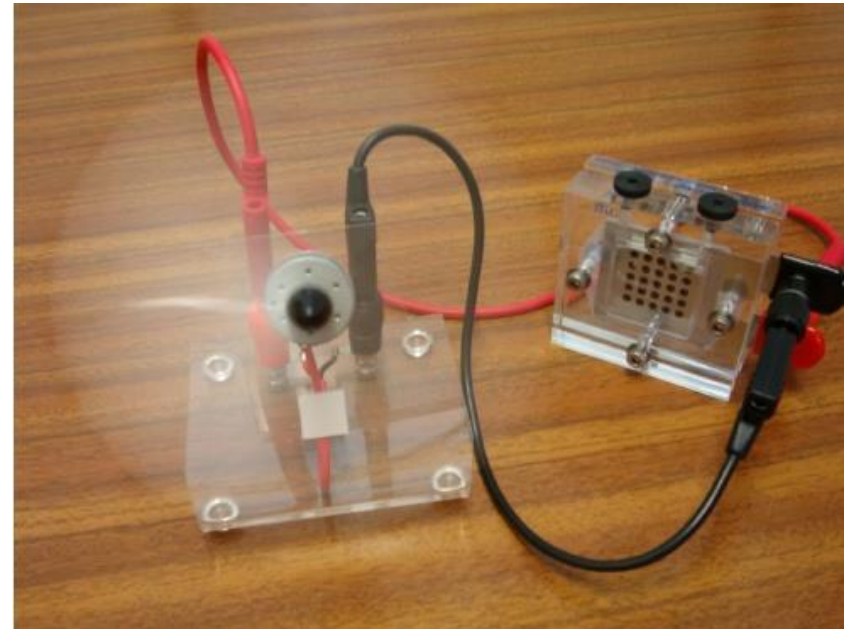
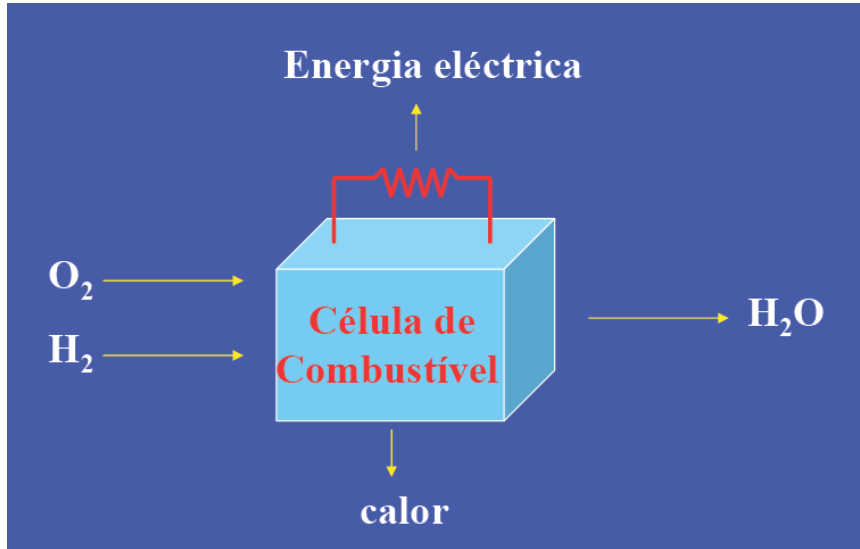


# Utilização do hidrogénio

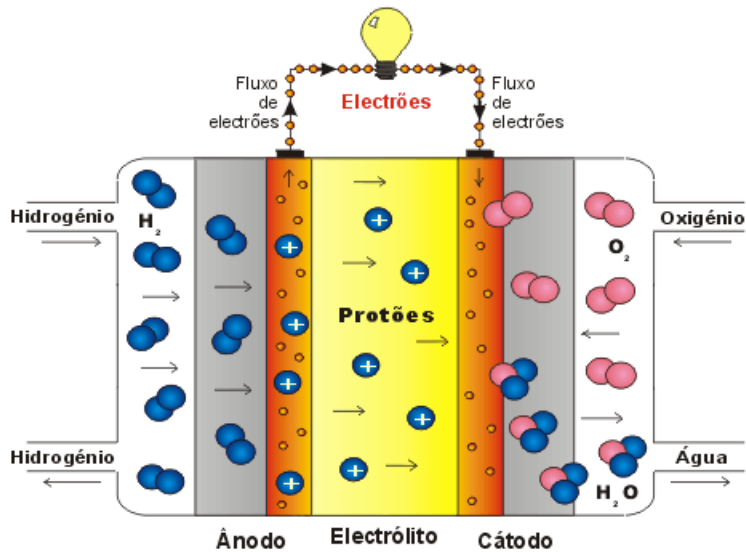
- O combustível passa pelo ânodo (e o oxigénio pelo cátodo) onde se separa cataliticamente em iões e electrões.
- Os electrões atravessam um circuito externo para servir uma carga eléctrica enquanto os iões se movem pelo electrólito em direcção ao eléctrodo carregado com carga contrária.
- No eléctrodo os iões combinam-se e dão origem aos produtos de reacção, fundamentalmente água e dióxido de carbono.
- As reacções químicas variam dependendo do combustível utilizado.



# Utilização do hidrogénio



# Utilização do hidrogénio



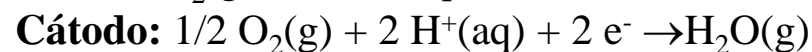
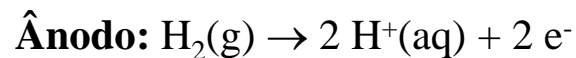
➤ O hidrogénio (combustível) é alimentado ao ânodo da célula de combustível, onde é oxidado no catalisador de platina (camada difusiva/catalítica), havendo a produção de dois electrões e dois protões hidrogénio, H<sup>+</sup> (reacção ânodo).

➤ De seguida, os electrões produzidos pela reacção de oxidação do hidrogénio são transportados através de um circuito eléctrico e utilizados para produzirem trabalho (corrente contínua).

➤ Por sua vez, os protões produzidos na reacção anódica são transportados do ânodo para o cátodo, através do electrólito (no centro da célula).

➤ No cátodo, o oxigénio é alimentado e reage com os protões transportados através do electrólito e com os electrões provenientes do circuito eléctrico (reacção cátodo).

➤ O produto final da reacção que ocorre no cátodo é o vapor de água.



# Utilização do hidrogénio

---

## A importância da escolha do electrólito

- A selecção do electrólito é de extrema importância, visto que este deve permitir somente a transferência de iões do ânodo para o cátodo, ou vice-versa. Se os electrões ou outras substâncias se transferirem através do electrólito do ânodo para o cátodo, ou vice-versa, a performance global da célula de combustível fica seriamente afectada.
- Por sua vez, de maneira a obter-se o funcionamento mais eficiente possível de uma célula de combustível, os eléctrodos devem ter elevadas áreas de contacto e o electrólito deve ter uma espessura reduzida.
- O electrólito pode ser líquido ou sólido. Um electrólito líquido comum nas células de combustível é um ácido, com iões  $H^+$  móveis.

# Utilização do hidrogénio

---

As células de combustível já hoje são usadas em centrais de produção de energia com potências reduzidas (menos de uma dezena de MW). Ficam colocadas perto dos equipamentos consumidores, podendo assim ser consideradas uma tecnologia de geração dita distribuída.

Os diferentes tipos de células de combustível são os seguintes:

## **Pilhas de combustível de baixa e média temperatura**

1. Células de combustível com membrana de permuta protónica (PEMFC)
2. Células de combustível alcalinas (AFC)
3. Células de combustível ácido fosfóricas (PAFC)

## **Pilhas de combustível de alta temperatura**

1. Células de combustível de carbonato fundido (MCFC)
2. Células de combustível de óxido sólido (SOFC)

# Utilização do hidrogénio

## Outros tipos de células de combustível

1. Células de combustível de metanol directo (DMFC)
2. Células de combustível de zinco-ar (ZAFC)- Zinc air fuel cells
3. Células de combustível regenerativas (RFC)- Regenerative or Reversible Fuel Cells

Sigla	Designação anglo-americana	Designação portuguesa
PAFC	Phosphoric acid fuel cell	Célula de combustível de ácido fosfórico
MCFC	Molten carbonate fuel cell	Célula de combustível de carbonato fundido
SOFC	Solid oxide fuel cell	Célula de combustível de óxido sólido
AFC	Alkaline fuel cell	Célula de combustível alcalina
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell ou Polymer electrolyte membrane fuel cell	Célula de combustível de membrana de troca protónica ou Célula de combustível de electrólito polimero
DMFC	Direct methanol fuel cell	Célula de combustível de metanol directo

# Utilização do hidrogénio

---

## **Pilhas de combustível de baixa e média temperatura**

1. Células de combustível com membrana de permuta protónica - CCMPP (PEM-Proton Exchange Membrane)

Este tipo de células usa como electrólito uma membrana de permuta iónica (polímero ácido sulfónico fluorizado, nafion ou outro polímero similar), geralmente com uma espessura de 50 a 175  $\mu\text{m}$ . Esta membrana é um excelente condutor de protões mas um isolador de electrões, ou seja, nesta membrana os electrões não conseguem passar, no entanto, os protões podem circular livremente. Nos eléctrodos, predominantemente compostos por carbono (previamente impermeabilizados com Teflon), são depositados pequenas partículas de platina (catalisador). Por sua vez, o combustível utilizado é o hidrogénio com elevado grau de pureza. O transportador da carga é o ião de hidrogénio, o protão. O único líquido na célula é a água e, devido a esse facto, os problemas de corrosão são mínimos. A presença da água líquida na célula é de extrema importância porque a membrana de permuta protónica deve ser mantida hidratada durante o funcionamento da célula de combustível.

# Utilização do hidrogénio

---

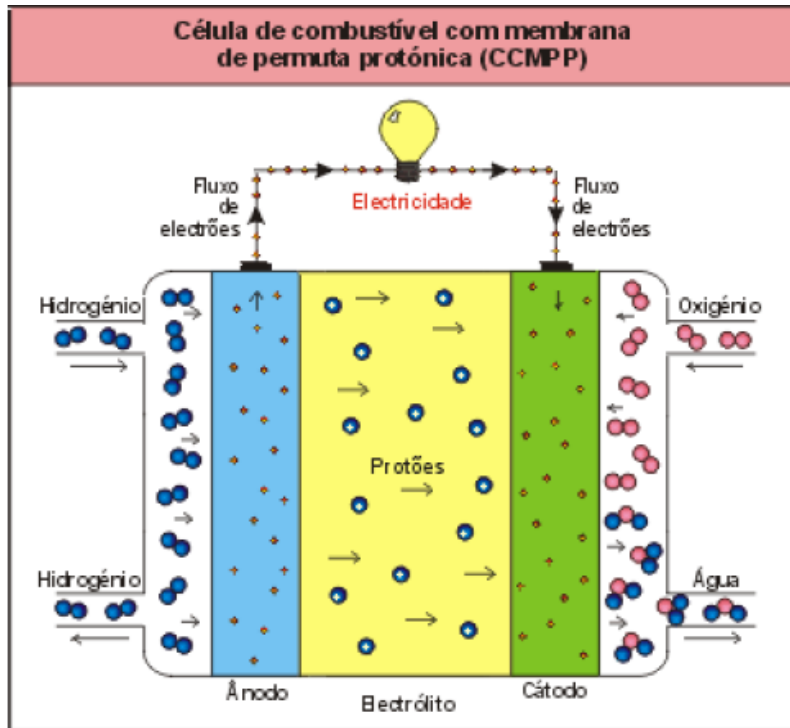
1. Células de combustível com membrana de permuta protónica - CCMPP (PEM- Proton Exchange Membrane)

Devido às limitações apresentadas em relação à temperatura, impostas pelo polímero da membrana e pela necessária da hidratação da membrana, esta célula de combustível funciona, normalmente, a temperaturas inferiores a 100° C. Sendo assim, as velocidades de reacção reduzidas são compensadas pela utilização de catalisadores e eléctrodos sofisticados. O catalisador utilizado é a platina e desenvolvimentos recentes permitiram a utilização menores quantidades de catalisador, sendo o custo da platina uma pequena parte no preço total da CCMPP.

Para além do hidrogénio como combustível, as células de combustível CCMPP podem funcionar com combustíveis alternativos (células de combustível indirectas), desde que estes sejam previamente convertidos em hidrogénio. Os combustíveis utilizados em CCMPP indirectas podem ser, por exemplo, metanol, etanol, metano, propano, etc..

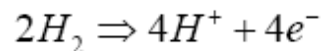


# Utilização do hidrogénio

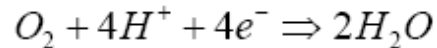


No ânodo, a molécula de hidrogénio é dividida em iões de hidrogénio (protões) e electrões. Os iões atravessam a membrana até ao cátodo enquanto os electrões passam pelo circuito externo onde fornecem potência eléctrica. O oxigénio do ar é fornecido no cátodo e combina-se com os electrões e com os iões de hidrogénio para formar água.

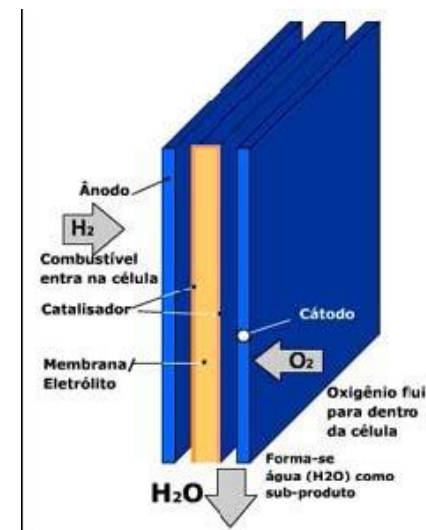
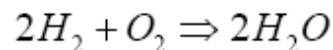
Reacção no ânodo:



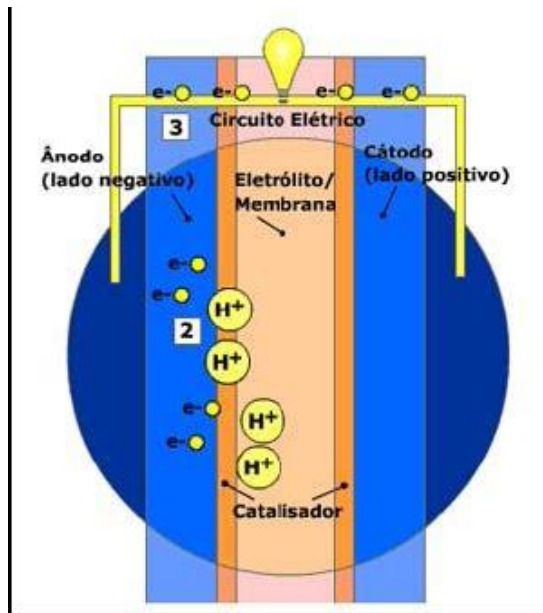
Reacção no cátodo:



Reacção total na célula:



# Utilização do hidrogénio

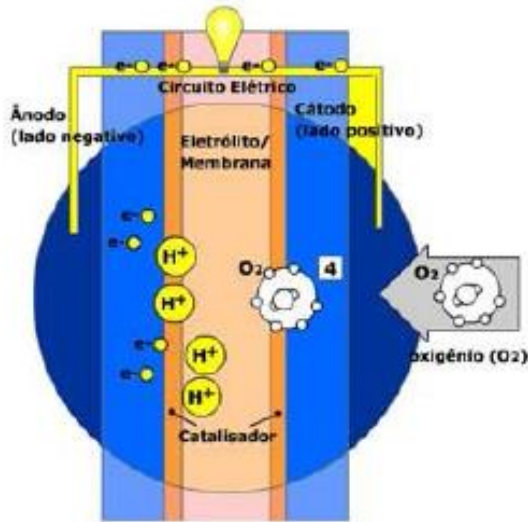


Dentro da célula a combustível, o gás de hidrogénio pressurizado é bombeado para o terminal negativo, o ânodo. O gás é forçado a atravessar o catalisador. Quando a molécula de hidrogénio entra em contacto com o catalisador, ela separa-se em dois íões de hidrogénio ( $H^+$ ) e dois electrões ( $e^-$ ). Os electrões ( $e^-$ ) são conduzidos através do ânodo, contornando o electrólito até atingirem o circuito externo, onde acendem uma lâmpada ou motor eléctrico, e retornam para o terminal positivo, o cátodo.

Reacção Química:

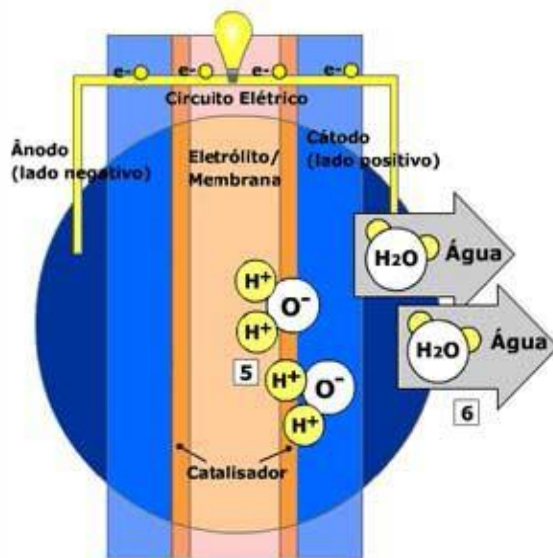


# Utilização do hidrogénio



O oxigénio ( $O_2$ ), retirado do ar, entra na célula de combustível pelo terminal positivo, o cátodo. O gás é forçado a se dispersar no catalisador. O catalisador separa a molécula de oxigénio em dois átomos de oxigénio. Cada átomo de oxigénio atrai dois íons  $H^+$  através do eletrólito. Estes dois íons  $H^+$  combinam com o átomo de oxigénio e dois electrões provenientes do circuito externo, para formar a molécula de água ( $H_2O$ ). Nesta reacção, uma certa quantidade de calor é libertada.

Reacção Química:



# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Vantagens

- ❖ Comparativamente aos outros tipos, as células de combustível de membrana de permuta de protões geram mais potência por volume ou massa de célula de combustível.
- ❖ A elevada densidade de potência faz com que estas células sejam mais compactas e leves.
- ❖ A temperatura de operação é inferior a 100° C (60-70°C), o que proporciona um arranque rápido.
- ❖ Única substância na célula é água (problemas de corrosão mínimos)
- ❖ Estas características aliadas à possibilidade de mudar rapidamente a potência de saída fazem da célula de combustível de membrana de permuta de protões a principal candidata a aplicações portáteis e móveis (automóveis).

# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Desvantagens

- ❖ Necessita de hidrogénio com altos graus de pureza
- ❖ Aceleração catalítica da reacção utilizando metais nobres

## ➤ Desenvolvimentos futuros:

- ❖ Melhoramento do seu desempenho e diminuição do custo (utilização de menor quantidade de platina). Existem variantes que permitem utilizar a célula acoplada a um reformador de etanol, metanol, etc (investigação em curso para minimizar o envenenamento da célula)

# Utilização do hidrogénio

---

## 2. Células de combustível alcalinas (AFC)

- Este tipo de células de combustível funciona com hidrogénio e oxigénio comprimidos. O electrólito utilizado é uma solução concentrada de KOH em água (85 % m/m) para temperaturas elevadas ( $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e menos concentrada (35 – 50 % m/m) para temperaturas inferiores ( $< 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Não necessita de uma membrana sólida para separar o combustível e o oxidante.
- A eficiência pode ir até 70% e a temperatura de funcionamento fica entre os 150 e 200° C. Uma célula deste tipo pode fornecer uma potência entre os 300 W e os 5 kW. Estas células de combustível precisam de hidrogénio puro como combustível porque as impurezas podem provocar a formação de carbonato sólido (que interfere nas reacções dentro da célula).
- As pilhas alcalinas utilizadas no programa Apollo da NASA utilizavam uma solução de KOH com 85 % m/m e funcionavam à temperatura de 250 °C.

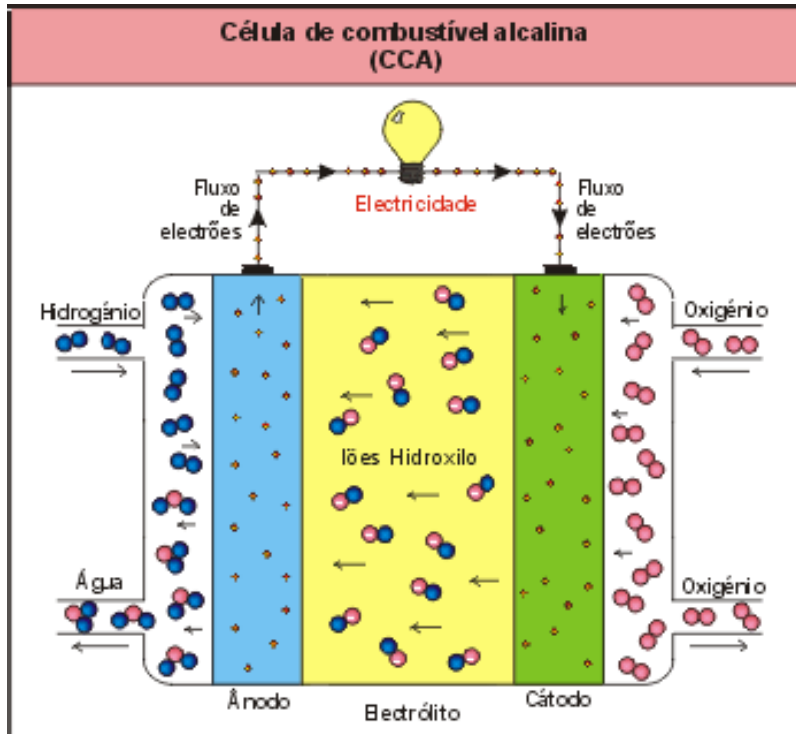
# Utilização do hidrogénio

---

## 2. Células de combustível alcalinas (AFC)

- Apresentam velocidades de reacção baixas (baixas temperaturas) o que é superado com a utilização de eléctrodos porosos, com platina impregnada, e com a utilização de pressões elevadas.
- A redução do oxigénio no cátodo é mais rápida em electrólitos alcalinos, comparativamente com os ácidos e, devido a isso, existe a possibilidade da utilização de metais não nobres neste tipo de células.
- As principais desvantagens desta tecnologia são o facto dos electrólitos alcalinos (p. ex. NaOH e KOH) dissolverem o CO<sub>2</sub>, tornando o funcionamento desta mais complexo. No entanto o electrólito apresenta custos reduzidos.

# Utilização do hidrogénio



Nestas células, os iões hidroxilo (OH<sup>-</sup>) migram do cátodo para o ânodo. No ânodo, o gás hidrogénio reage com os iões (OH<sup>-</sup>) para produzir água e libertar electrões (e<sup>-</sup>). Os electrões (e<sup>-</sup>) gerados no ânodo requerem energia eléctrica de um circuito externo, voltando depois para o cátodo, aí os electrões reagem com o oxigénio e água para produzir mais iões hidroxilo para difundirem-se no electrólito.





# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Vantagens

- ❖ Temperaturas de funcionamento na ordem dos 80°-250°C
- ❖ Menor custo do electrólito mas funcionamento mais complexo
- ❖ Aplicações espaciais (ex: missões Apollo) e estacionárias - Foi este o tipo de células de combustível usado na nave espacial Apollo para fornecer electricidade e água potável.

## ➤ Desvantagens

- ❖ preço do catalisador do eléctrodo de platina.
- ❖ precisam de hidrogénio puro como combustível porque as impurezas podem provocar a formação de carbonato sólido (que interfere nas reacções dentro da célula).

# Utilização do hidrogénio

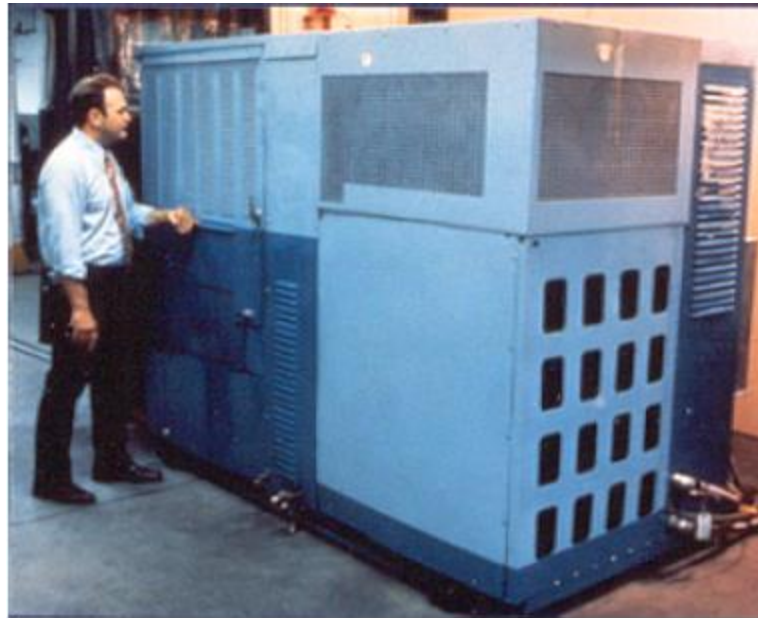
---

## 3. Células de combustível ácido fosfórico (PAFC)

- As células de combustível deste tipo são as que exibem o estado de desenvolvimento mais maduro até ao momento, tendo sido as primeiras a serem comercializadas. Desenvolvidas em meados dos anos 60 e testadas desde os anos 70, têm melhorado significativamente em estabilidade, performance e custo. Estas características fazem das células de combustível de ácido fosfórico boas candidatas a aplicações fixas. O suporte utilizado universalmente para o ácido é o carboneto de silicone e o electrocatalisador utilizado no ânodo e cátodo é a platina
- A eficiência das células de combustível de ácido fosfórico são tipicamente à volta de 40%. Os 80% de eficiência podem também aqui ser alcançados através do aproveitamento da energia libertada em forma de calor.

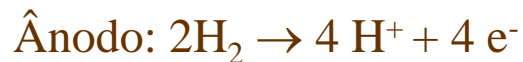
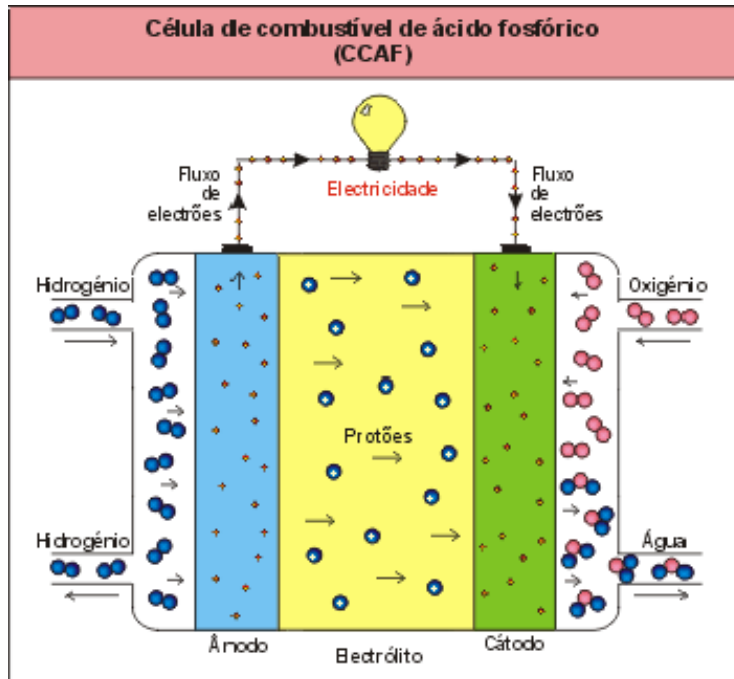
# Utilização do hidrogénio

- Está disponível para comercialização um pilha de 200 kW desde 1990, produzidas pela empresa “International Fuel Cells Corporation” estão instaladas mais de 200 unidades nos Estados Unidos e na Europa O maior obstáculo reside no seu elevado preço, que se situa entre os 4000 e 5000 €/kW.



PAFC para demonstração de 40 KW, 1979.

# Utilização do hidrogénio



Neste tipo de células o electrólito é o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) concentrado, o que faz com que os componentes da células tenham de ser resistentes à corrosão. A condutividade iónica do ácido fosfórico é baixa para temperaturas reduzidas, e por isso, estas células funcionam entre os 150° C e os 220° C. Tal como nas células de combustível de membrana de permuta protónica, o transportador de cargas é o ião hidrogénio, H<sup>+</sup>. As reacções que ocorrem no ânodo e no cátodo são também idênticas.

# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Vantagens

- ❖ Baixos custos de manutenção (funcionamento de alguns sistemas durante anos sem necessidade de intervenção)
- ❖ A estabilidade relativa do ácido fosfórico é elevada em comparação com outros ácidos comuns e, conseqüentemente, a célula de combustível CCAF pode produzir energia eléctrica a temperaturas elevadas (160°-220° C).
- ❖ A utilização de um ácido concentrado (~100 %) minimiza a pressão de vapor da água, facilitando a gestão da água na célula.

## ➤ Desvantagens

- Utilização de electrólito de ácido fosfórico (envenenamento da platina por CO)
- Para temperaturas baixas, o ácido fosfórico é um mau condutor iónico e o envenenamento da platina pelo CO no ânodo torna-se mais severo.

# Utilização do hidrogénio

## Pilhas de combustível de alta temperatura

### 1. Células de combustível de carbonato fundido (MCFC)



Central eléctrica à base de MCFC com 250 kW, 1997.

A sua história remonta ao início do século XX. A elevada temperatura de operação permite-lhe incorporar um reformador interno e ser usada em combinação com uma turbina, de modo a aproveitar o vapor produzido e elevando assim a eficiência para os 60 por cento ou mais. É relativamente tolerante a impurezas do combustível. O principal problema da célula reside na deterioração dos seus componentes devido à natureza corrosiva da combinação do electrólito com a temperatura de operação.

# Utilização do hidrogénio

---

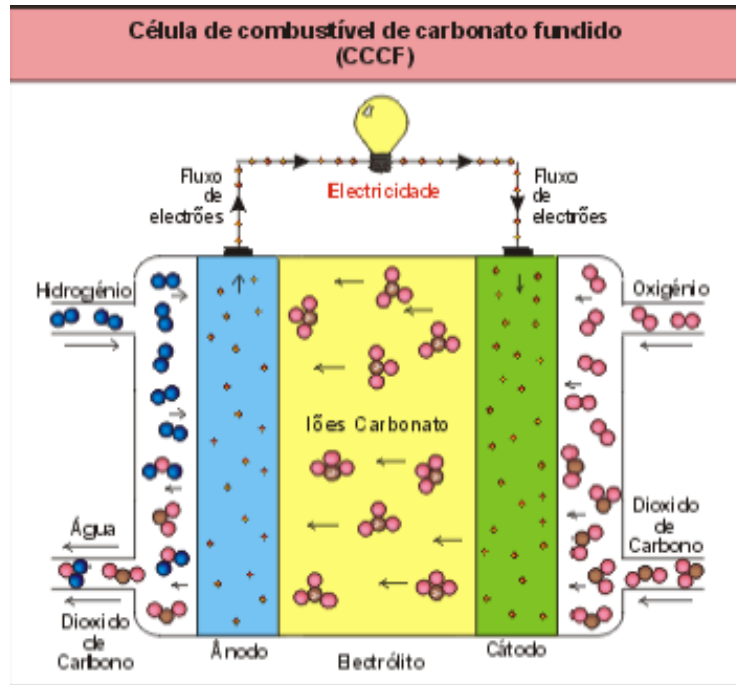
## Pilhas de combustível de alta temperatura

### 1. Células de combustível de carbonato fundido (MCFC)

- A célula de combustível de carbonato fundido utiliza como electrólito uma combinação de carbonatos alcalinos (Na, K, Li), que são estabilizados num suporte de  $\text{LiAlO}_2$ . Este tipo de células de combustível funciona na gama de temperaturas entre 600 e 700 °C, para as quais os carbonatos alcalinos formam um sal altamente condutor de iões (ião carbonato).
- Para temperaturas elevadas pode-se utilizar o níquel como catalisador no ânodo e óxido de níquel no cátodo, não sendo necessária a utilização de metais nobres.
- Podem utilizar hidrogénio, monóxido de carbono, gás natural, propano e até fuelóleo como combustível. Encontram-se em fase de demonstração, existindo pilhas desde as dezenas de kW até 2 MW.
- O electrólito é uma mistura quente e corrosiva de lítio, potássio e carbonatos de sódio.



# Utilização do hidrogénio



O sal conduz os iões carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) do cátodo até ao ânodo. No ânodo, o hidrogénio reage com os iões e produz água, dióxido de carbono e electrões. Os electrões, ao atravessarem um circuito externo, fornecem potência eléctrica e voltam ao cátodo. Uma vez no cátodo, o oxigénio do ar e o dióxido de carbono reciclado do ânodo reagem com os electrões para formar iões  $\text{CO}_3^{2-}$  que reabastecem o electrólito e transferem corrente através da célula de combustível.





# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Vantagens

- Temperaturas de operação entre 600°-700° C
- Não utilizam metais nobres como catalizadores (baixo custo)
- Podem operar directamente a gás natural sem a utilização de reformadores
- A elevada temperatura de funcionamento é vantajosa pois permite utilizar o equipamento em cogeração, permitindo eficiências maiores. A cogeração pode neste caso ser um aproveitamento de calor ou vapor para processo devido às elevadas temperaturas de funcionamento.

## ➤ Desvantagens

- Utilização de electrólito de carbonatos alcalinos fundidos (quentes e corrosivos)

# Utilização do hidrogénio

---

## Pilhas de combustível de alta temperatura

### 2. Células de combustível de óxido sólido (SOFC)

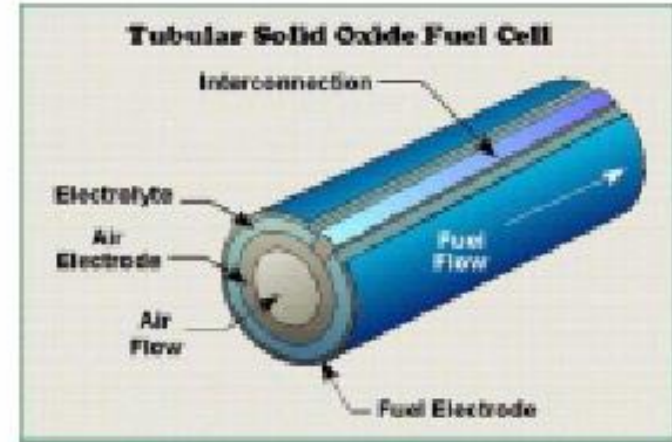
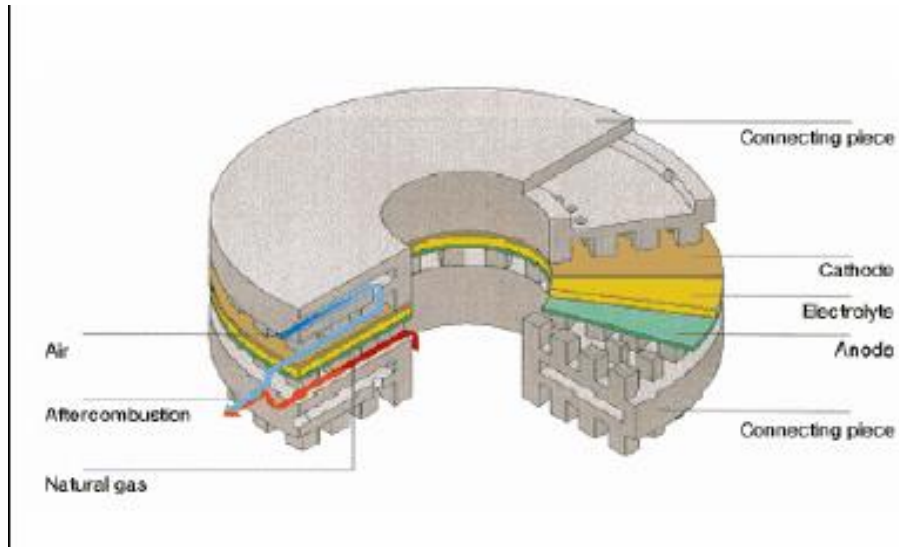
- Menos desenvolvida tecnologicamente do que os géneros de células apresentadas. Já foram, contudo, construídas e testadas várias destas unidades com um design tubular concêntrico e uma potência de 100 kW. Desde os anos 50 que as células de combustível de óxido sólido têm vindo a ser desenvolvidas e têm sido investigadas duas configurações: painel plano e tubular.
- Está a ser desenvolvido um formato planar, com maiores densidades de potência e menores custos, mas ainda não alcançou a fiabilidade do formato tubular.
- As altas temperaturas de operação tornam este tipo de célula, tal como a MCFC, especialmente indicado para centrais híbridas de ciclo combinado, de modo a tirar proveito do vapor gerado, aumentando-se assim a eficiência total para os 45 a 60% ou mais.

# Utilização do hidrogénio

---

- Solução apontada para ser usada em aplicações de grande escala e de alta potência, incluindo centrais eléctricas de escala regional. Os motores de veículos são também indicados, sendo, no entanto necessários unidades auxiliares de energia (APU – Auxiliary Power Unit).
- A eficiência desta célula pode chegar aos 60%.
- As altas temperaturas de funcionamento podem ser usadas para criar vapor de alta pressão que pode ser aproveitado em várias aplicações.
- Através da combinação de uma célula de combustível de alta temperatura com uma turbina pode-se obter uma célula de combustível híbrida com uma eficiência de mais de 70%.
- Os custos são ainda comparativamente elevados.

# Utilização do hidrogénio



SOFC planar e tubular.

# Utilização do hidrogénio



Maiores SOFC do mundo, com 250kW. Foi desenvolvida pela Siemens Westinghouse

# Utilização do hidrogénio



O transportador da carga nestas células de combustível é o ião oxigénio. No cátodo, as moléculas de oxigénio provenientes do ar são divididas em iões oxigénio com a adição de quatro electrões. Esses iões são conduzidos através do electrólito e combinam-se com o hidrogénio no ânodo libertando aí quatro electrões. Os electrões atravessam um circuito externo fornecendo assim potência eléctrica.



# Utilização do hidrogénio

---

## 2.Células de combustível de óxido sólido

- A célula de combustível de óxido sólido é actualmente a célula de mais alta temperatura em desenvolvimento e pode funcionar em temperaturas que vão desde os 600° C aos 1000° C.
- O electrólito utilizado neste tipo de célula é material cerâmico, sólido fino e não poroso, composto por óxido sólido de zircónio, usualmente é zircônia ( $ZrO_2$ ), ou um óxido misto contendo 90% de  $ZrO_2$  e 10% de  $Y_2O_3$  (ítria), que é condutor de iões de oxigénio.
- Para temperaturas elevadas pode-se utilizar o níquel como catalisador no ânodo e óxido de níquel no cátodo, não sendo necessária a utilização de metais nobres.

# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Vantagens

❖ O metano pode ser utilizado directamente, não sendo necessária a utilização de uma unidade de reforming externa

## ➤ Desvantagens

❖ Os materiais cerâmicos que constituem estas células acarretam dificuldades adicionais na sua utilização, envolvendo custos de fabrico elevados e sendo necessários muitos equipamentos extra para que a célula produza energia eléctrica. Este sistema extra engloba o de pré aquecimento do combustível e do ar, e o sistema de arrefecimento.



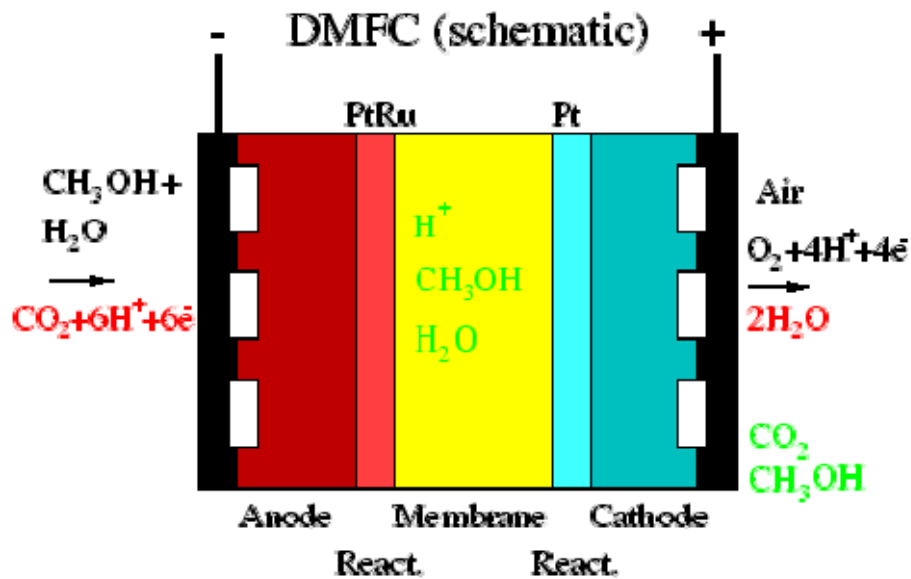
# Utilização do hidrogénio

---

## 1. Células de combustível de metanol directo (DMFC)

- Célula de combustível de metanol directo (DMFC): é um tipo relativamente novo de célula, similar à célula de combustível de membrana de permuta protónica, que usa uma membrana polimérica como electrólito. A presença de um catalizador no ânodo que retira o hidrogénio do metanol elimina a necessidade de um reformador de combustível, pelo que o metanol pode ser usado directamente. O desenvolvimento da DMFC parece condicionado pela elevada toxicidade deste álcool e pela facilidade com que pode contaminar a água.
- Este tipo de células não apresenta muitos dos problemas de armazenamento típicos de outras tecnologias visto que o metanol tem uma densidade energética maior que o hidrogénio (embora menor que a gasolina ou o diesel). O metanol é mais fácil de transportar e fornecer ao mercado porque pode usar a infra-estrutura existente visto ser uma combustível líquido.

# Utilização do hidrogénio



O metanol é convertido em dióxido de carbono e hidrogénio no ânodo. Na camada catalítica do ânodo (Pt/Ru), o metanol e a água são convertidos em dióxido de carbono, protões e electrões, sendo os protões transportados para o cátodo através da membrana de permuta protónica (proton exchange membrane, PEM). Por sua vez, os electrões são transportados através de um circuito eléctrico externo. Na camada catalítica do cátodo (Pt), o oxigénio (do ar) é reduzido a água na presença dos protões e os electrões produzido no ânodo.

# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Vantagens

- ❖ Parecidas com as PEM por usarem uma membrana polimérica como electrólito
- ❖ Temperaturas de operação entre os 60°-130° C
- ❖ Catalisador no ânodo retira directamente o hidrogénio do metanol não sendo necessários reformadores
- ❖ Utilização de combustível de fácil armazenamento
- ❖ Têm pequenas dimensões (que em conjugação com a vantagem anterior, tornam-nas bastante atraentes para utilizações de pequenas dimensões: notebooks, telemóveis)

# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Desvantagens

- ❖ Uma das principais desvantagens é a necessidade de uma maior quantidade de platina como catalisador por forma a tornar possível a conversão do metanol em hidrogénio e dióxido de carbono a baixas temperaturas. Atingem uma eficiência de 40%.
- ❖ A tecnologia de células de combustível de metanol directo está ainda numa fase prematura do seu desenvolvimento.
- ❖ Têm ainda problemas com o atravessamento do combustível do ânodo para o cátodo sem produção de electricidade

# Utilização do hidrogénio

---

- Recentemente, a empresa Smart Fuel Cell iniciou a comercialização do equipamento portátil designado por SFC A25, utilizando um sistema de pilhas DMFC. Com pouco mais de 550mL de solução aquosa de metanol, o sistema é capaz de produzir 600Wh por dia, pesando um total de 7,5kg. Para efeitos comparativos, um sistema de pilhas ácido-cobre convencional pesaria 100kg para produzir a mesma quantidade de energia.
- Entre outras, a empresa Fujitsu encontra-se também a desenvolver um sistema de produção de electricidade para computadores portáteis com base na tecnologia DMFC. O protótipo do sistema em desenvolvimento é capaz de produzir 15W com 300mL de solução de metanol. A autonomia do sistema para utilização em computadores portáteis pode chegar às 10 horas.

# Utilização do hidrogénio

---

## 2. Células de combustível de zinco-ar (ZAFC)

- As células de combustível de zinco-ar combinam as algumas características de outras células de combustível com algumas das características das pilhas convencionais. A tecnologia zinco-ar existe já há mais de um século.
- Numa célula de combustível de zinco-ar típica existe pelo menos um eléctrodo de difusão de gás (GDE – Gas Diffusion Electrode), um ânodo de zinco separado por um electrólito e um tipo de separadores mecânicos.
- O GDE é uma membrana permeável que deixa passar o oxigénio atmosférico, que entra em contacto com o hidrogénio obtendo-se iões e água. Os iões hidróxido atravessam o electrólito e atingem o ânodo de Zinco, onde reagem em conjunto formando óxido de Zinco, criando-se um potencial eléctrico, que pode ser usado como fonte de electricidade.

# Utilização do hidrogénio

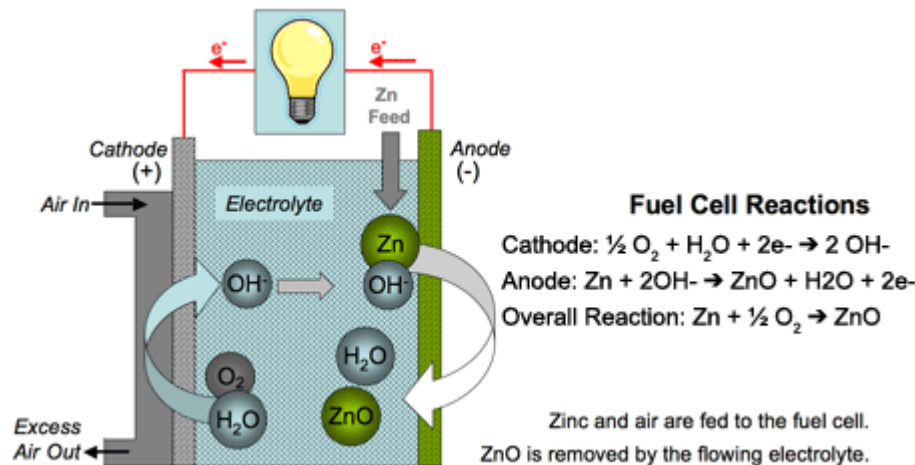
## 2. Células de combustível de zinco-ar (ZAFC)

- Devido ao facto do ânodo de zinco ser consumido na reacção torna-se necessária a substituição deste componente em certos intervalos de tempo.
  - Depois de o combustível ter sido usado, o sistema pode ser ligado à rede obtendo-se zinco puro novamente. A regeneração do Zn é bastante rápida (cerca de 5 min)
- O electrólito neste tipo de células é um electrólito cerâmico sólido que usa o ião hidróxido como transporte de carga.
  - Não necessita de água como a membrana de permuta protónica das PEMFC's. - Elimina a necessidade de monitorizar os níveis de humidade no ânodo e no cátodo.
  - Como é sólido, evita as eventuais fugas que podem ocorrer electrólitos líquidos

# Utilização do hidrogénio

## 2. Células de combustível de zinco-ar (ZAFC)

- Para atingir uma eficiência considerável, através do uso de combustíveis baseados em hidrocarbonetos e na alta condutividade do electrólito para o transporte de carga, as células de combustível de zinco-ar funcionam a temperaturas que rondam os 700° C. – o que permitem o reforming interno de hidrocarbonetos.
- O calor gerado a altas temperaturas pode ser usado para produzir vapor de alta pressão que pode ter aplicações muito variadas.





# Utilização do hidrogénio

---

## 3. Células de combustível regenerativas (RFC)

- As células de combustível regenerativas produzem electricidade e calor e conseguem inverter o processo.
- Ao ser alimentada com uma corrente eléctrica, uma RFC é capaz de fazer electrólise da água e produzir hidrogénio e oxigénio, ou seja, uma célula de combustível regenerativa é um sistema integrado de uma célula de combustível com um equipamento de electrólise possibilitando alguma economia de peso e custo comparativamente a sistemas dedicados.
- O nível de eficiência de uma função da RFC não é necessariamente menor que num sistema dedicado mas o catalisador no sistema não pode ser optimizado para ambas as funções. Assim, a eficiência não é máxima nos dois processos.
- As células de combustível regenerativas são habitualmente baseadas na tecnologia PEMFC.

# Utilização do hidrogénio

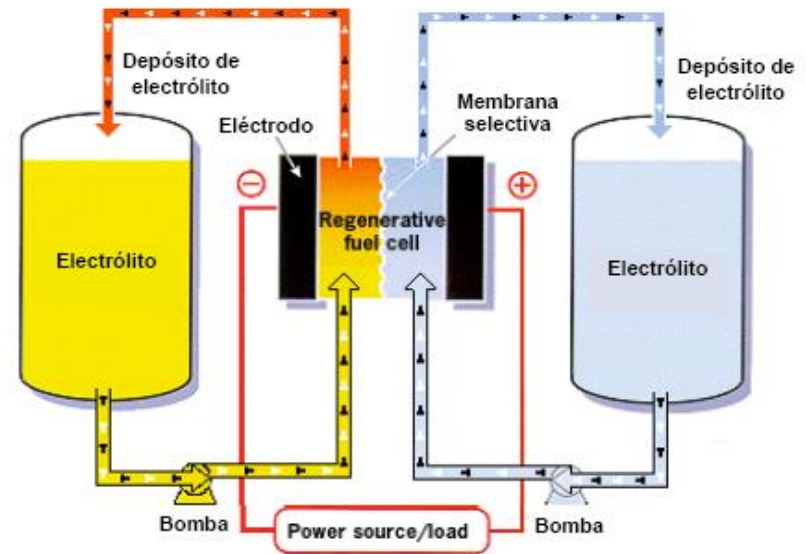
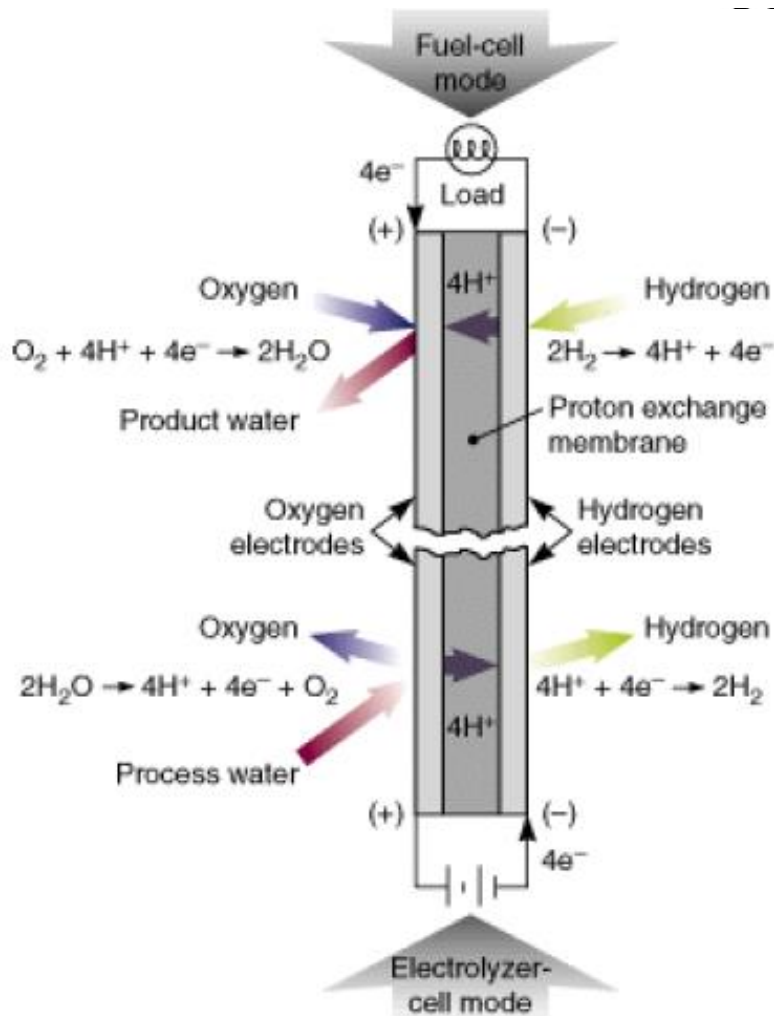
---

## 3. Células de combustível regenerativas (RFC)

- Conceptualmente uma pilha de combustível regenerativa situa-se algures entre uma pilha de combustível e uma bateria. O sistema é baseado numa nova tecnologia de armazenamento e fornecimento de energia.
- As pilhas de combustível regenerativas armazenam ou fornecem energia eléctrica através de uma reacção electroquímica reversível entre dois electrólitos (neste caso sais) que se encontram na fase líquida. A reacção ocorre no interior de uma célula electroquímica que contém compartimentos, um para cada electrólito, separados fisicamente por uma membrana de permuta de iões. Vários pares de electrólitos podem ser utilizados.

# Utilização do hidrogénio

## 3. Células de combustível regenerativas (RFC)

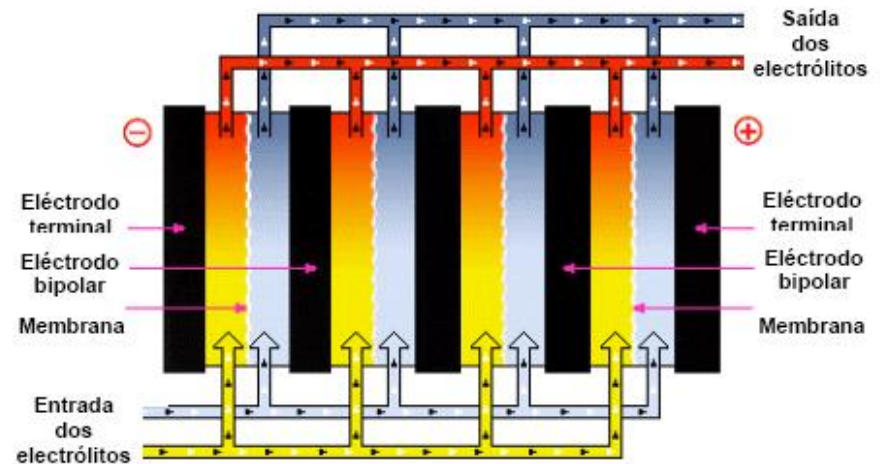


# Utilização do hidrogénio

## 3. Células de combustível regenerativas (RFC)

À semelhança do que acontece com as pilhas de combustível “tradicionais”, também neste caso se podem empilhar várias células de forma a criar pilhas de combustível com potências muito variadas.

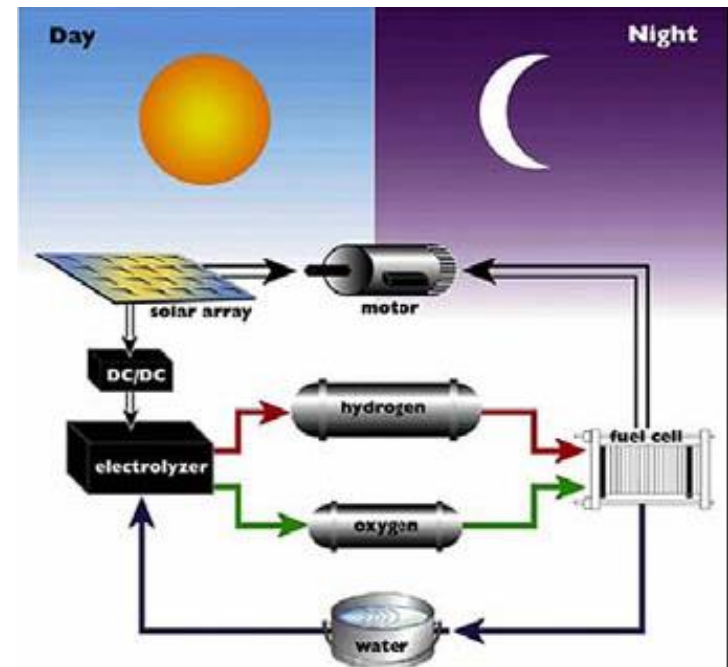
A capacidade de armazenamento de energia é apenas limitada pela dimensão e quantidade de depósitos de electrólitos instalados. Um utilizador com picos de consumo diários de curta duração pode optar por uma instalação de potência elevada com 2 ou 4 horas de armazenamento. Pelo contrário, por exemplo, uma empresa de distribuição servindo um grande centro comercial pode optar por uma capacidade de armazenamento de 12 ou mais horas de forma a poder satisfazer as necessidades de um sistema de ar condicionado no Verão.



# Utilização do hidrogénio

## 3. Células de combustível regenerativas (RFC)

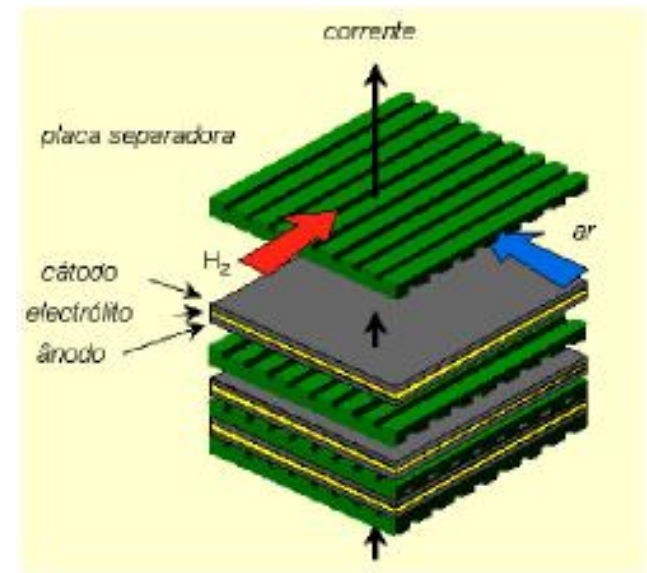
A NASA realizou um projecto baseado neste tipo de células de combustível, o projecto Helios. O Helios era um veículo aéreo impulsionado por 14 motores eléctricos de 1,5 kW alimentados por painéis solares (durante o dia) ou pela célula de combustível (durante a noite). Durante o dia, a RFC realizava electrólise para produzir hidrogénio enquanto que durante a noite o hidrogénio era usado como fonte de energia.



# Utilização do hidrogénio

## ➤ Pilhas de combustível

Uma pilha de combustível é constituída por uma associação em série de células de combustível, uma vez que cada célula individual produz apenas uma tensão aproximada de 0,8 V. Na prática, as voltagens necessárias são superiores às alcançadas por uma única célula de combustível. Para isso são normalmente combinadas em série centenas de células individuais, formando assim uma pilha de combustível. Consegue-se assim, formar uma pilha de combustível em que temos a tensão de saída pretendida para uma determinada aplicação prática onde a tensão individual de cada uma das células vem multiplicada pelo número de células.



# Utilização do hidrogénio

## ➤ Possíveis aplicações

- ❖ Células de combustível com membrana de permuta protónica (PEMFC) - Veículos, substitutos de baterias recargáveis
- ❖ Células de combustível alcalinas (AFC) – Produção de electricidade (pequena escala)
- ❖ Células de combustível ácido fosfóricas (PAFC) - Produção de energia (escala média)
- ❖ Células de combustível de carbonato fundido (MCFC) – Aplicações eléctricas
- ❖ Células de combustível de óxido sólido (SOFC) – Aplicações de grande escala, veículos
- ❖ Células de combustível de metanol directo (DMFC) – Aplicações médias, telemóveis, laptops
- ❖ Células de combustível de zinco-ar (ZAFC)- Baterias
- ❖ Células de combustível regenerativas (RFC)- Produção de energia em ciclo fechado



# Utilização do hidrogénio

## ➤ Possíveis aplicações

PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
<ul style="list-style-type: none"><li>• Transportes</li><li>• Aeronaves</li><li>• GD de electricidade em casas e edifícios</li><li>• Aplicações portáteis</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Geração distribuída</li><li>• Sistemas encapsulados de elevada fiabilidade</li><li>• Industria</li><li>• Hospitais</li><li>• Escolas</li><li>• Aeroportos</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Geração distribuída</li><li>• GD para suporte à rede</li><li>• Industria</li><li>• Instituições governamentais</li><li>• Universidades</li><li>• Hospitais</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Geração distribuída</li><li>• Cogeração residencial</li><li>• Edifícios comerciais de pequena dimensão</li><li>• Instalações industriais</li></ul>



# Utilização do hidrogénio

## Comparação entre tecnologias

Tipo de fuel cell	Electrólito	Combustível	Oxidante	Ião Cond.	Temperatura de funcionamento [°C]	Rendimento eléctrico [% PCI]	Dimensão típica
AFC	KOH (hidróxido de potássio)	H <sub>2</sub> puro	Ar + H <sub>2</sub> O (s/CO <sub>2</sub> )	OH <sup>-</sup>	60 - 90	55 - 60	< 7 kW
PEFC / PEM	Membrana de polímero	H <sub>2</sub> puro	Ar (s/CO)	H <sup>+</sup>	70 - 90	35 - 45	5 - 250 kW
PAFC	Ácido fosfórico	H <sub>2</sub>	Ar (s/CO)	H <sup>+</sup>	200	35 - 45	200 kW
MCFC	Lítio, potássio, carbonato fundido	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CO	Ar + CO <sub>2</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	600 - 650	45 - 55	2 - 3 MW
SOFC	Óxidos de Ytria e Zircónio	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CO	Ar	O <sup>2-</sup>	800 - 1000	45 - 55	Tubular: 100-5000 kW Planar: 50-100 kW

# Utilização do hidrogénio

	Pilhas de combustível de baixa e média temperatura (<250°C)	Pilhas de combustível de alta temperatura (>600°C)
<b>Tecnologias aplicáveis</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alcalinas (AFC)</li> <li>- Ácido Fosfórico (PAFC)</li> <li>- Membrana de Troca de Protões (PEMFC)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Carbonatos Fundidos (MCFC)</li> <li>- Óxidos Sólidos (SOFC)</li> </ul>
<b>Dimensão típica</b>	- Produtos disponíveis no mercado e em desenvolvimento com potências até 250 kW	- A maioria dos equipamentos em desenvolvimento têm potências na ordem de 2 MW, mas também se desenvolvem unidades com menos de 1 MW
<b>Vantagens</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rendimento elevado</li> <li>- Emissões reduzidas</li> <li>- Arranque rápido (especialmente as PEMFC)</li> <li>- Potencial para redução significativa do custo resultante de produção em larga escala se for alcançado sucesso na área dos transportes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rendimento muito elevado</li> <li>- Emissões reduzidas</li> <li>- Processamento de combustível mais simples</li> <li>- Não existe a necessidade de utilizar catalisadores de metais preciosos</li> <li>- Não são danificadas pelo CO</li> <li>- Potências mais elevadas</li> </ul>
<b>Desvantagens</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Potencial de cogeração limitado</li> <li>- Processamento de combustível relativamente complexo</li> <li>- Mais sensíveis ao CO</li> <li>- Requerem catalisadores de metais preciosos</li> <li>- Custo elevado (PAFC)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mercado limitado inicialmente à produção de electricidade (o que reduz o potencial para a redução do custo)</li> <li>- Complexidade dos sistemas híbridos</li> </ul>

# Utilização do hidrogénio

## Cogeração com pilhas de combustível

Tipo de Célula de combustível	Temperatura de funcionamento [C°]	Aproveitamento de Calor
PEM	80°	● Água quente
PAFC	200°	● Vapor baixa pressão, água quente ● Ar condicionado
MCFC	600°	● Vapor de alta e baixa pressão, água quente ● Ar condicionado ● Turbina a vapor ● Turbina a gás
SOFC	800° - 1000°	● Vapor de alta e baixa pressão e água quente ● Ar condicionado ● Turbina a vapor e a gás

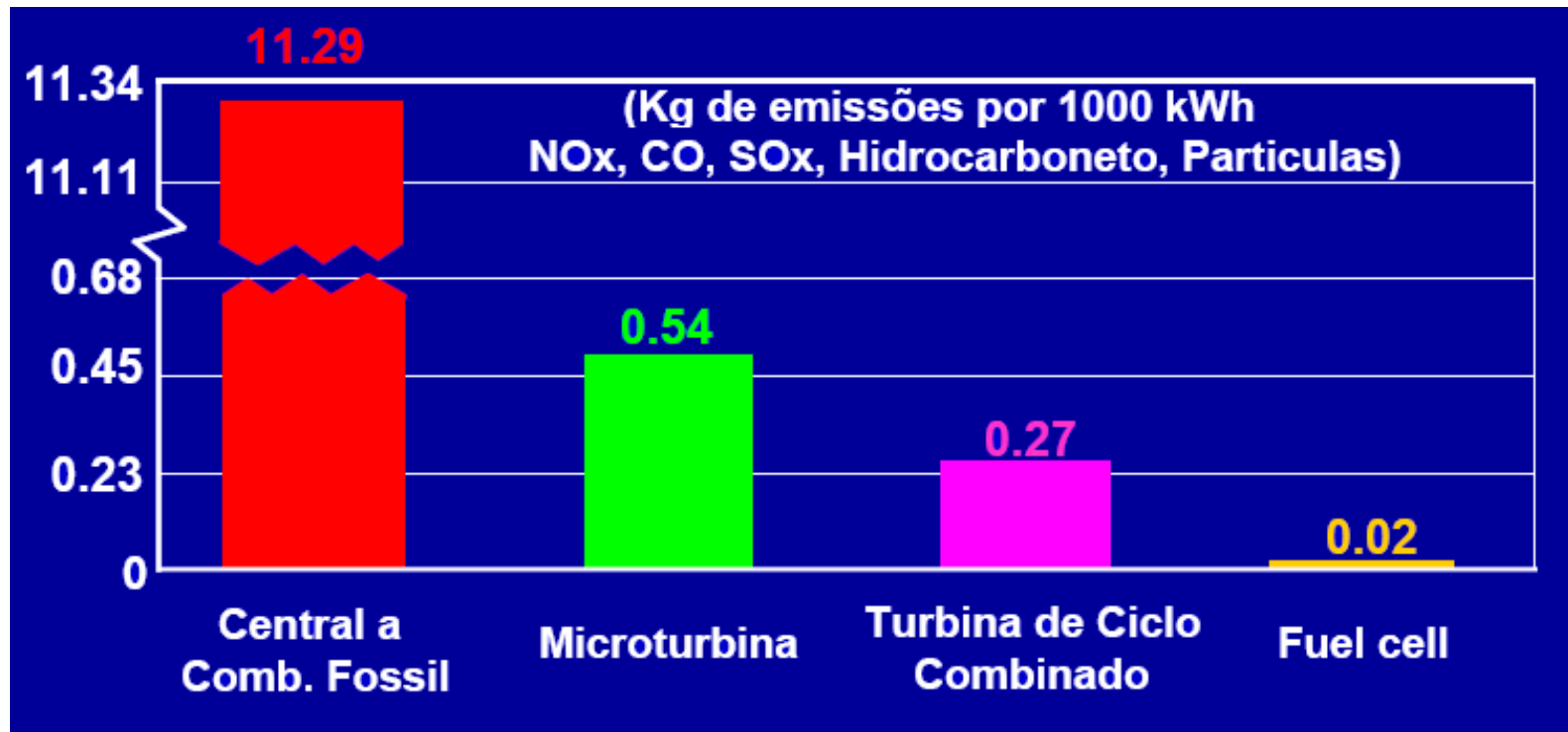
# Utilização do hidrogénio

## Comparação entre tecnologias

Capacidade	Motor de combustão interna	Turbina	Micro-Turbina	Pilhas de Combustível	
				PEM	MCFC
Dimensão de potência	50kW – 5MW	500kW – 25MW	30 - 75kW	<1kW – 250kW	250kW – 3MW
Eficiência (%)	31 - 47	23 - 44	28 - 33	<40	55 – 60
NO <sub>x</sub> (lb/MWh)	>3,0	1,1- 0,6	0,5 – 1,4	0,02	<0,002
CO <sub>2</sub> (lb/MWh)	1410 - 940	1880 - 990	1680 - 1310	>1130	790 – 730
SO <sub>x</sub> (lb/MWh)	0,012 – 0,008	0,016 – 0,008	0,013 – 0,011	0,0002	0,0001

# Utilização do hidrogénio

## Comparação entre tecnologias



# Utilização do hidrogénio

## Pilhas de combustível

### ➤ Principais características

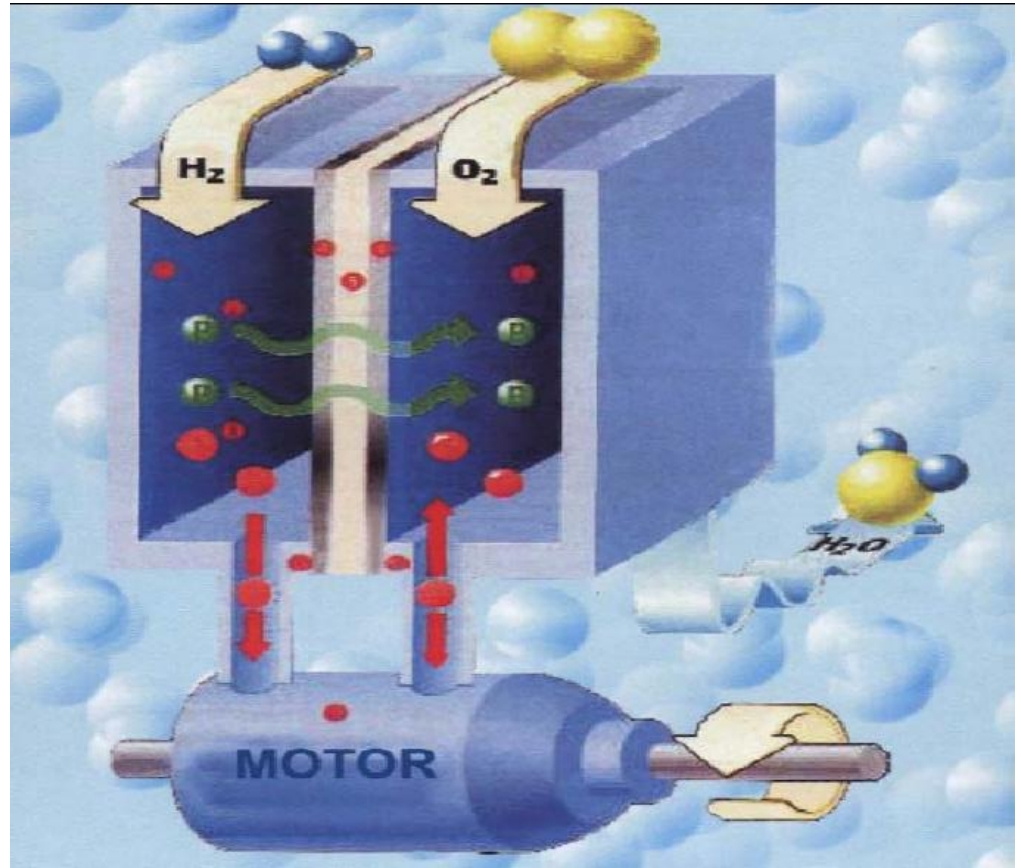
- ❖ Cada célula: 0,5 -1 V
- ❖ Intensidade: 0,3 –1 A cm<sup>2</sup>
- ❖ Potência 0,3-0,5 W/cm<sup>2</sup>

### ➤ Modular

- ❖ Mais área - mais intensidade
- ❖ Mais células - mais voltagem

### ➤ Eficiência Superior

- ❖ Diesel: 20-30%
- ❖ Gasolina: 15-25 %
- ❖ Pilha: 30-50%



# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Principais Vantagens

- ❖ Eficiência energética entre 40 e 50% em eficiência eléctrica e 80% em instalações de cogeração - do processo de funcionamento normal das pilhas de células de combustível gera-se uma quantidade significativa de calor que pode ser aproveitado para produzir vapor ou água quente. Esta optimização permite que haja um aumento da eficiência do sistema.
- ❖ Impacte ambiental reduzido devido à emissão quase nula de óxidos de azoto (NOx) e dióxido de carbono (dependente do combustível utilizado);
  - ❑ Quando é usado o hidrogénio como combustível os subprodutos da reacção são o calor e a água pura.
  - ❑ Quando se usam os combustíveis fósseis os níveis de poluição são consideravelmente mais baixos, devido ao elevado rendimento deste tipo de tecnologia que permite reduções no consumo destes combustíveis.

# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Principais Vantagens

- ❖ Carácter modular privilegiando a produção descentralizada – são facilmente transportáveis e montadas num determinado local em um intervalo de tempo muito reduzido.
- ❖ Simplicidade tecnológica na operação (fiabilidade)
- ❖ Nas células de combustível existe uma transformação directa da energia química em eléctrica, o que é uma vantagem face as tecnologias convencionais de produção de energia eléctrica - menores transformações, melhor é o rendimento.



# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Principais Desvantagens

- ❖ Elevados custos de investigação, dos materiais usados na produção das células e dos processos de fabrico - Elevados custos de investimento.
- ❖ Poucos fornecedores de tecnologia.
- ❖ O combustível tem de ter um grau de pureza elevado (livre de determinados contaminantes), senão as células de combustível podem ver a sua performance reduzida, podendo em casos extremos deixarem de funcionar.
- ❖ A existência de sistemas auxiliares que apoiam a pilha de células de combustível têm componentes sujeitos a avarias, cuja falha de um deles pode comprometer todo o processo de energia.

# Utilização do hidrogénio

➤ **Equipamento auxiliar-** Os sistemas auxiliares requeridos dependem em grande parte do tipo de pilha de célula de combustível e do combustível usado.

- ❖ Compressor ou ventilador para fornecer o ar ao cátodo
- ❖ Reformador (processador de combustível)
- ❖ Circuito de refrigeração (remove o calor)
- ❖ Separador para remoção da água obtida nos produtos da reacção
- ❖ Bomba para recirculação do gases rejeitados pelo ânodo
- ❖ Controlador do sistema (supervisiona e gere todo o sistema).
- ❖ Dispositivos de controlo de CO
- ❖ Sistema de armazenagem e alimentação do combustível
- ❖ Secção de humedificação (Coloca um certo grau de humidade no combustível de forma a evitar a destruição das membranas das células)
- ❖ A Secção de purificação - retira os contaminantes que podem danificar a célula.
- ❖ A Secção de condicionamento: Estabiliza a tensão de corrente contínua e pode converte-la em corrente alternada.

# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Equipamento auxiliar

- ❖ Compressor ou ventilador para fornecer o ar ao cátodo e o combustível.

Em todas as pilhas de células de combustível, menos nas de menores dimensões, o ar e o combustível precisam de circular pelos canais das células com a ajuda de sopradores ou bombas. Por vezes são usados compressores,

# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Equipamento auxiliar

- ❖ **Reformador** - O reformador é o componente que tem como função converter os hidrocarbonetos em misturas de hidrogénio e dióxido de carbono.

Existem vários métodos de efectuar a conversão, sendo os principais:

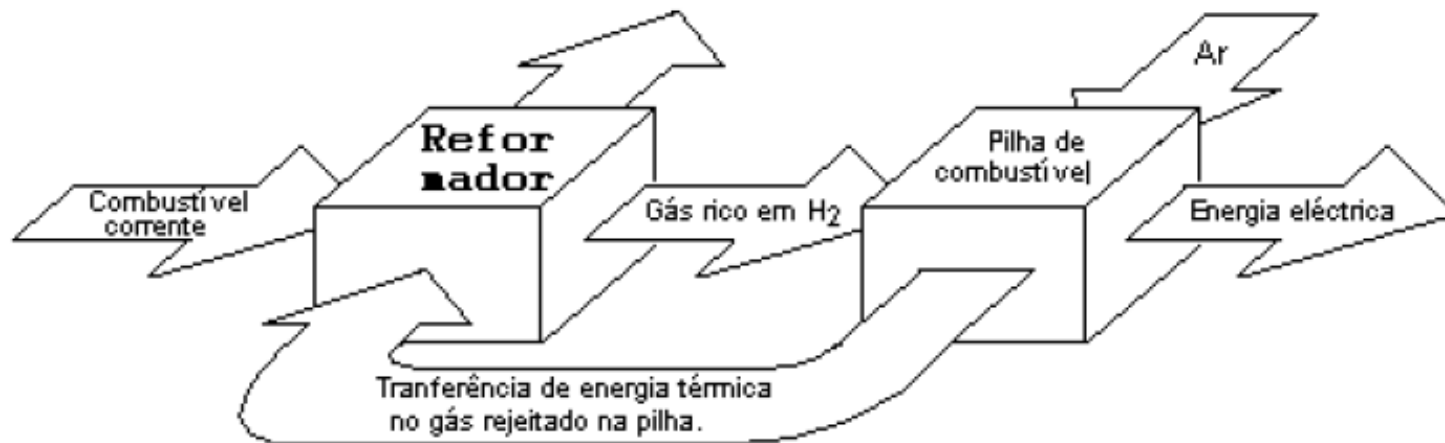
- Conversão por vapor de água
- Conversão por oxidação parcial

# Utilização do hidrogénio

## ➤ Reformador

### ❑ Conversão por vapor de água

No caso da conversão por vapor de água os hidrocarbonetos e a água reagem formando uma mistura gasosa de  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CO$ , num processo que necessita de calor para ocorrer, ou seja, através de uma reacção endotérmica. O calor necessário pode ser fornecido pela própria pilha de combustível.



# Utilização do hidrogénio

---

## ➤ Reformador

### ❑ Conversão por oxidação parcial

No processo de oxidação parcial é utilizado ar em vez de vapor de água. Consequentemente o gás resultante contém uma quantidade considerável de azoto. Neste caso a reacção é exotérmica. A combinação dos dois processos é designada por "reforma autotérmica" uma vez que, teoricamente, não produz nem requer o fornecimento de energia térmica para ocorrer.

# Utilização do hidrogénio

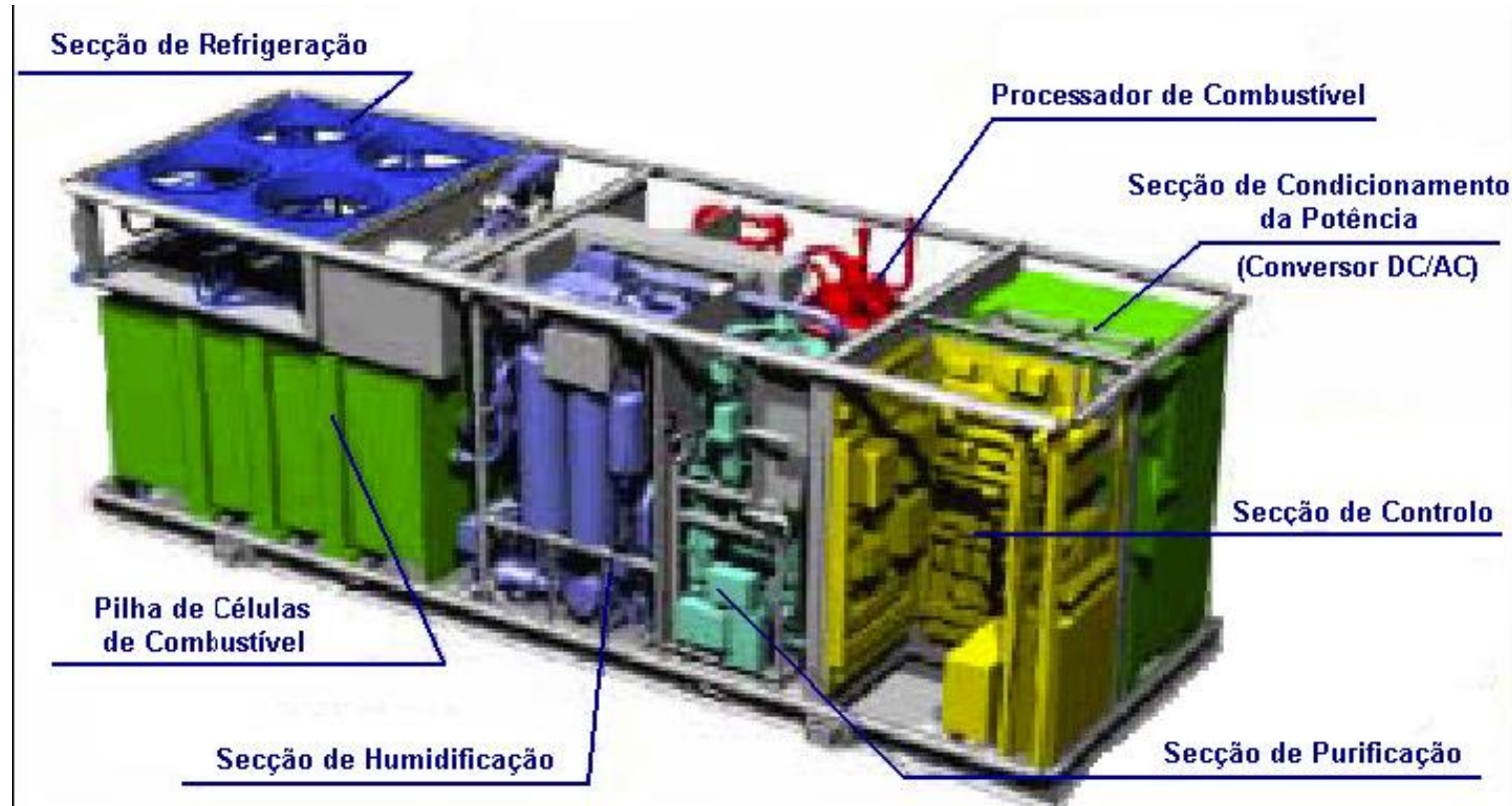
---

## ➤ Equipamento auxiliar

### ❖ Dispositivos de controlo de CO

Os dispositivos de controlo do CO têm um papel importante garantindo que certos tipos de pilhas de combustível funcionem correctamente. Uma vez que o CO é um inibidor da platina que constitui o catalisador das PEMFC, é necessário reduzir a sua concentração para níveis da ordem de 10-100 ppm.

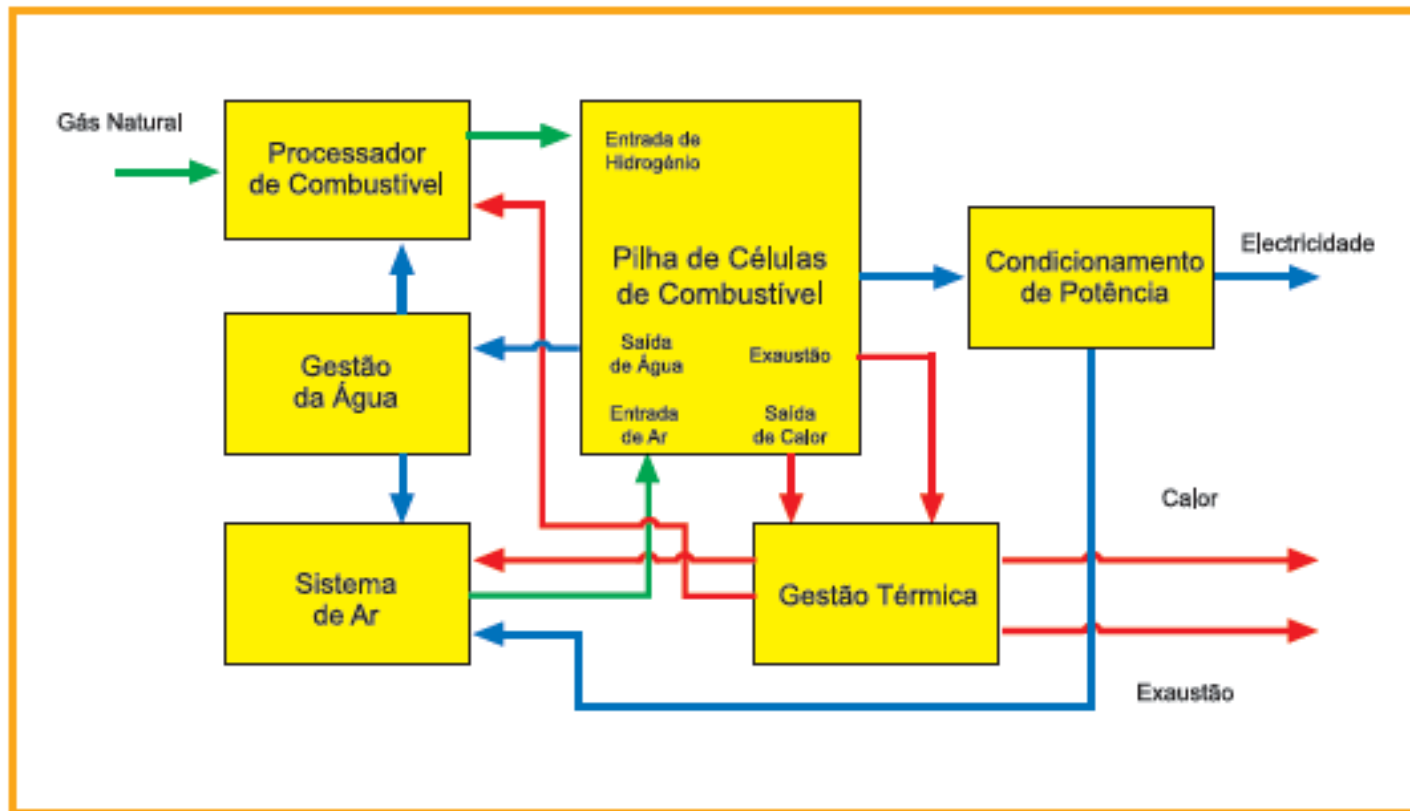
# Utilização do hidrogénio



Sistema de produção de Energia da Ballard



# Utilização do hidrogénio



# Utilização do hidrogénio

---

## Custos do sistema

- A célula de combustível pode representar cerca de 25 a 40% do custo total do equipamento
- O processador de combustível desde 25 a 30%
- O subsistema de gestão térmica pode representar entre 10 a 20%
- O subsistema de electrónica de potência de 5 a 15%
- Subsistemas auxiliares 5 a 15 %

**Custos totais = 2500 – 5000€/kW**

**Custos de manutenção = 0,003 – 0,0015 €/kW**

# Utilização do hidrogénio

---

## Custos do sistema

<b>Célula</b>	<b>PEMFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>SOFC</b>
<b>Construção típica</b>	Plástico, metal	Aço	Titânio	Cerâmica
<b>Preço previsto €/kW</b>	1400-2500	1700-2200	1500-2600	1500-2500

# Aplicações

---

## Possíveis aplicações

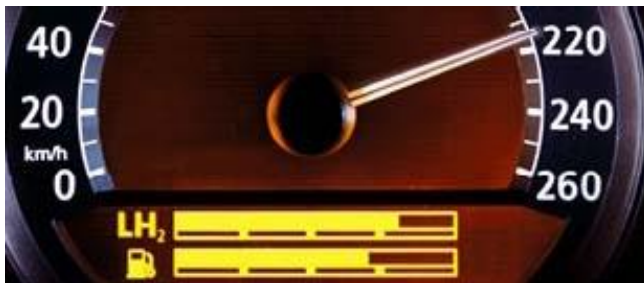
- Transportes (Automóveis, barcos, etc...)
- Aparelhos portáteis (Computadores, Telemóveis, etc... )
- Aquecimento de habitações com produção de energia eléctrica
- Centrais dedicadas de produção de energia eléctrica
- Indústria (co-geração)

# Aplicações

## Indústria automóvel

➤ Soluções baseadas motores de combustão interna de hidrogénio

BMW aposta numa solução mista de hidrogénio e gasolina (BMW 750hLs) enquanto a disponibilidade de abastecimento de hidrogénio é reduzida. Este veículo é capaz de percorrer cerca de 170 000 km sem apresentar problemas.



Indicadores de hidrogénio e gasolina



BMW 750hLs

# Aplicações

---

## Indústria automóvel

- Soluções baseadas motores de combustão interna de hidrogénio

A Ford Motor Company desenvolveu o Ford Model U Concept com um motor otimizado para hidrogénio, 25% mais eficiente comparativamente à versão a gasolina.



Motor a hidrogénio do Ford Model U

# Aplicações

Soluções baseadas motores de combustão interna de hidrogénio HUMMER H<sub>2</sub> da GM



# Aplicações

---

## Indústria automóvel

### Soluções baseadas em células de combustível

- Uma célula de uma pilha de combustível apresenta uma diferença de potencial de 0,7V e pode fornecer 350W (dimensão de um tapete de rato de computador e 0,5 a 0,7 cm de espessura)
- Para permitir que um veículo tenha os valores adequados de aceleração e de velocidade de ponta, é necessário uma potência de pico da ordem dos 50-70kW.
- Isto implica que 150-200 células empilhadas em conjunto.
- Estas pilhas têm que ser muito compactas não podendo ultrapassar um volume 50 litros, para a sua aplicação em automóveis.



# Aplicações

---

## Indústria automóvel

Soluções baseadas em células de combustível

Empresas do ramo automóvel com veículos a células de combustíveis

- General Motors, GM
- Ford Motor Company
- Daimler-Chrysler
- Honda
- Toyota

<http://www.hydrogencarsnow.com/>

# Aplicações

## ➤ GM

A GM criou soluções baseadas em células de combustível a hidrogénio em vários veículos protótipo bem como em veículos adaptados de modelos já bem conhecidos do público. O Hydrogen1 foi introduzido em meados do ano 2000, é baseado no Opel Zafira e usa uma célula de combustível a hidrogénio para fornecer electricidade a uma bateria que alimenta o motor eléctrico do veículo



Hydrogen 1



Hydrogen 3

# Aplicações

---

## ➤ Hydrogen 1

O usa um bloco de 200 células de combustível ligadas em série capazes de gerar cerca de 80 kW de potência constante. Motorizado pelo motor eléctrico trifásico de 55kW/75cv, o Hydrogen 1 consegue acelerações dos 0 aos 100km/h em 16 segundos e uma velocidade máxima de 140 km/h..

## ➤ Hydrogen 3

É uma evolução do Hydrogen 1. É constituído pelo mesmo número de células que o anterior mas apresenta um rendimento de 94 kW o que, com o novo motor eléctrico de 60kW/80cv, possibilitou o aumento da velocidade máxima para os 160 km/h. Trabalha a uma temperatura de 80°C e pressão entre 1,5 e 2,7 bar. As cc são alimentadas através de tanques contendo hidrogénio líquido a -253°C ou comprimido a um máximo de 700 bar. Isto proporciona uma autonomia de 400 (75 l) ou 270 km, respectivamente.

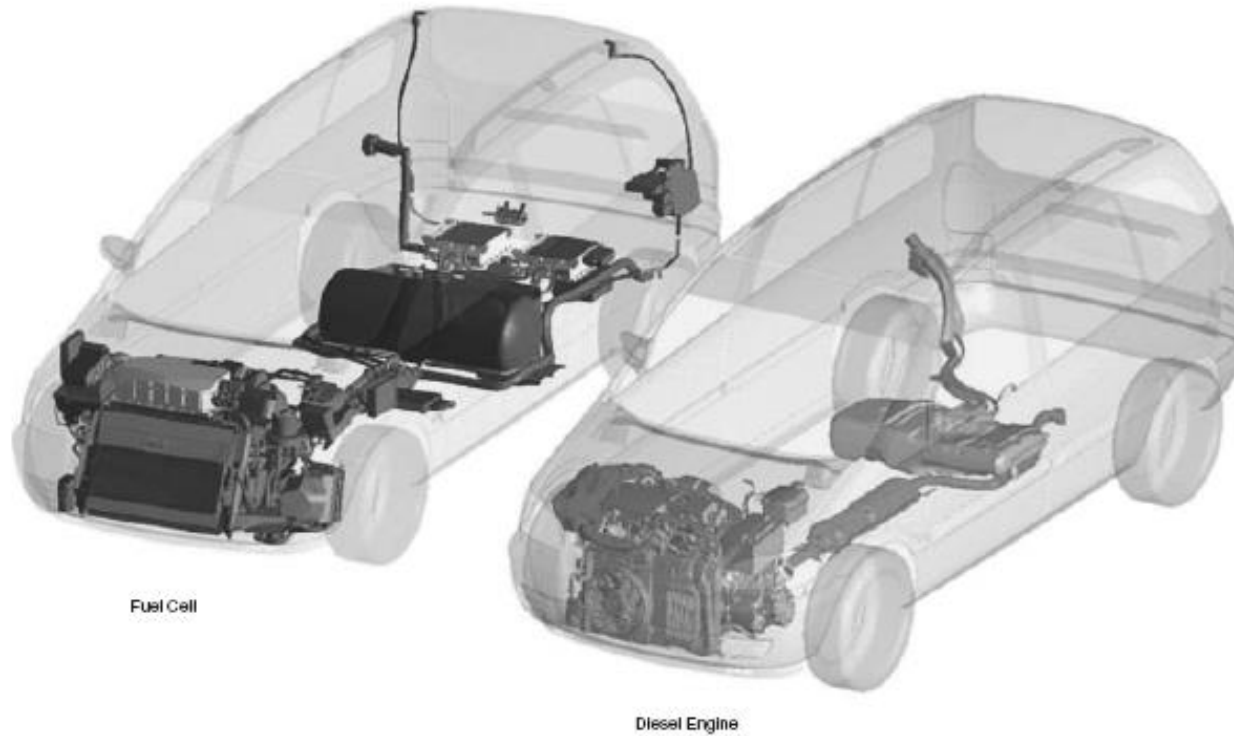
# Aplicações

- Combustível: 4.6 kg LH<sub>2</sub> or 3.1 kg CH<sub>2</sub>
- Autonomia: 400 or 270 km (EDC)
- Pilha com 200 células (94 kW)
- Motor com 60 kW/ 82CV



- 36 % eficiência (EDC)
- Vel. Max.: 160 km/h
- Arranque em 30 s (-20°C)

# Aplicações





# Aplicações

## Chevrolet Equinox Fuel Cell Electric Vehicle



# Aplicações

---

## Chevrolet Equinox Fuel Cell Electric Vehicle



# Aplicações

## ➤ Ford Motor Company

Em Janeiro de 1999, no Detroit Auto Show, a Ford apresentou o P2000, um veículo baseado no Ford Mondeo alimentado a células de combustível. Este modelo foi provavelmente o primeiro automóvel comum de passageiros com cinco lugares a funcionar a células de combustível.

Usa 381 células de combustível de membrana de permuta protónica que no total são capazes de produzir cerca de 75 kW. Este automóvel é capaz de uma aceleração dos 0 aos 100 km/h em 12,3 s e atinge uma velocidade máxima de 128 km/h. Exibe uma autonomia de 160 km através do uso de hidrogénio em gás comprimido.





# Aplicações

## ➤ Ford Motor Company

Através do armazenamento de hidrogénio gasoso a cerca de 5000 psi a autonomia deste modelo pode chegar aos 320 km. O Focus FCV Híbrido distingue-se dos anteriores pelo uso, em conjunto com a célula de combustível, de baterias Ni-MH por forma a melhorar a eficiência e a performance. Além disso, incorpora também um sistema de travões regenerativo que torna possível a recuperação, sob a forma de electricidade, de alguma da energia libertada nas travagens.



Ford Edge

# Aplicações

## ➤ Daimler-Chrysler



# Aplicações

## ➤ Daimler-Chrysler

Em 18 de Junho de 2004 entregou a clientes alemães em Berlin os primeiros automóveis de passageiros movidos a células de combustível. Os modelos são uma adaptação do Mercedes-Benz Classe-A, tendo sido intitulados “F-Cell”.

Usa 381 células de combustível de membrana de permuta protónica que no total são capazes de produzir cerca de 75 kW. Este automóvel é capaz de uma aceleração dos 0 aos 100 km/h em 12,3 s e atinge uma velocidade máxima de 128 km/h. Exibe uma autonomia de 160 km através do uso de hidrogénio em gás comprimido.



# Aplicações

## ➤ Daimler-Chrysler

Em Outubro de 2005 foi lançado o Mercedes F600 Hygenius (hibrido)



<http://www.mercedesbenz.com/Oct05/12MercedesF600HygeniusOfficiallyAnnounced.html>



# Aplicações

## ➤ Daimler-Chrysler

Outros projectos da DaimlerChrysler incluem autocarros postos a circular em Maio de 2003 na cidade de Madrid. O Mercedes-Benz Citaro foi o primeiro autocarro a célula de combustível a ser posto a funcionar como transporte de serviço regular.



# Aplicações

## ➤ Honda

Honda FCX, o primeiro automóvel certificado para uso quotidiano. Tem uma potência de 80 cv e atinge uma velocidade máxima de 150 km/h. O depósito de hidrogénio a 5000 psi permite uma autonomia de 350 km.



<b>Apresentação</b>	2002
<b>Parceiros</b>	Ballard
<b>Veículo</b>	Honda EV Plus
<b>Estado</b>	disponível comercialmente
<b>Capacidade</b>	5
<b>Peso</b>	1620 kg
<b>Conceito propulsor</b>	Híbrido FC; 78 kW Ballard Mark 901a motor: 60 kW, 272 Nm, ultra-condensador
<b>Combustível</b>	Hidrogénio
<b>Armazenamento</b>	Hidrogénio comprimido 157 l a 35 MPa
<b>Autonomia</b>	355 km
<b>Velocidade máxima</b>	150 km/h

# Aplicações



# Aplicações

## ➤ Toyota

Toyota Fine-X Concept (2005)

Toyota Fine-T Concept (2006)



[http://www.toyota.co.jp/en/news/05/1011\\_1.html](http://www.toyota.co.jp/en/news/05/1011_1.html)



# Aplicações

## ➤ Hyundai

### Hyundai ix35



A Hyundai tornou-se um líder mundial no desenvolvimento de tecnologia de células de combustível de hidrogénio, desde a introdução do Santa Fé FCEV em 2000, com um departamento especialmente dedicado à pesquisa com células de combustível no seu Eco Technology Research Institute, na Coreia.

No início deste ano, a Hyundai assinou um memorando de entendimento com o município de Copenhaga, na Dinamarca, para fornecer a infra-estrutura necessária para o fornecimento e uso de veículos a células de combustível no país.

# Aplicações

## ➤ Pequenas aplicações estacionárias

- ❖ Células a Combustível de 0.5 kW a 10 kW
- ❖ Pequenos equipamentos portáteis: computadores portáteis e telemóveis
- ❖ mercado residencial, comercial e serviços, com funções de fornecimento de energia ininterrupta
- ❖ 80 empresas no mundo inteiro, 1900 pequenos sistemas estacionários em funcionamento
- ❖ maioria dos sistemas nesta área utiliza a tecnologia de célula a combustível PEMFC (Membrana de permuta de Protões). As SOFC (célula a combustível de Óxido Sólido) também começam a surgir neste mercado.
- ❖ O combustível preferido para estas aplicações é o gás natural e propano e o Metanol para as PEMFC



# Aplicações

## ➤ Pequenas aplicações estacionárias

➤ Actualmente este mercado não pode trazer um retorno atractivo, pois além dos preços estarem muito altos, a vida útil destas primeiras gerações ainda não são satisfatórias (é necessário uma durabilidade de 5 anos), neste momento apenas duram pouco mais de 1 ano.

➤ Na áreas comercial e serviços (telecomunicações, bancos, etc.), o backup de

➤ energia, tem-se revelado um mercado de aplicação interessante, necessitando apenas um regime de funcionamento esporádico (Avista Labs, IdaTech, Axane e Plug Power).

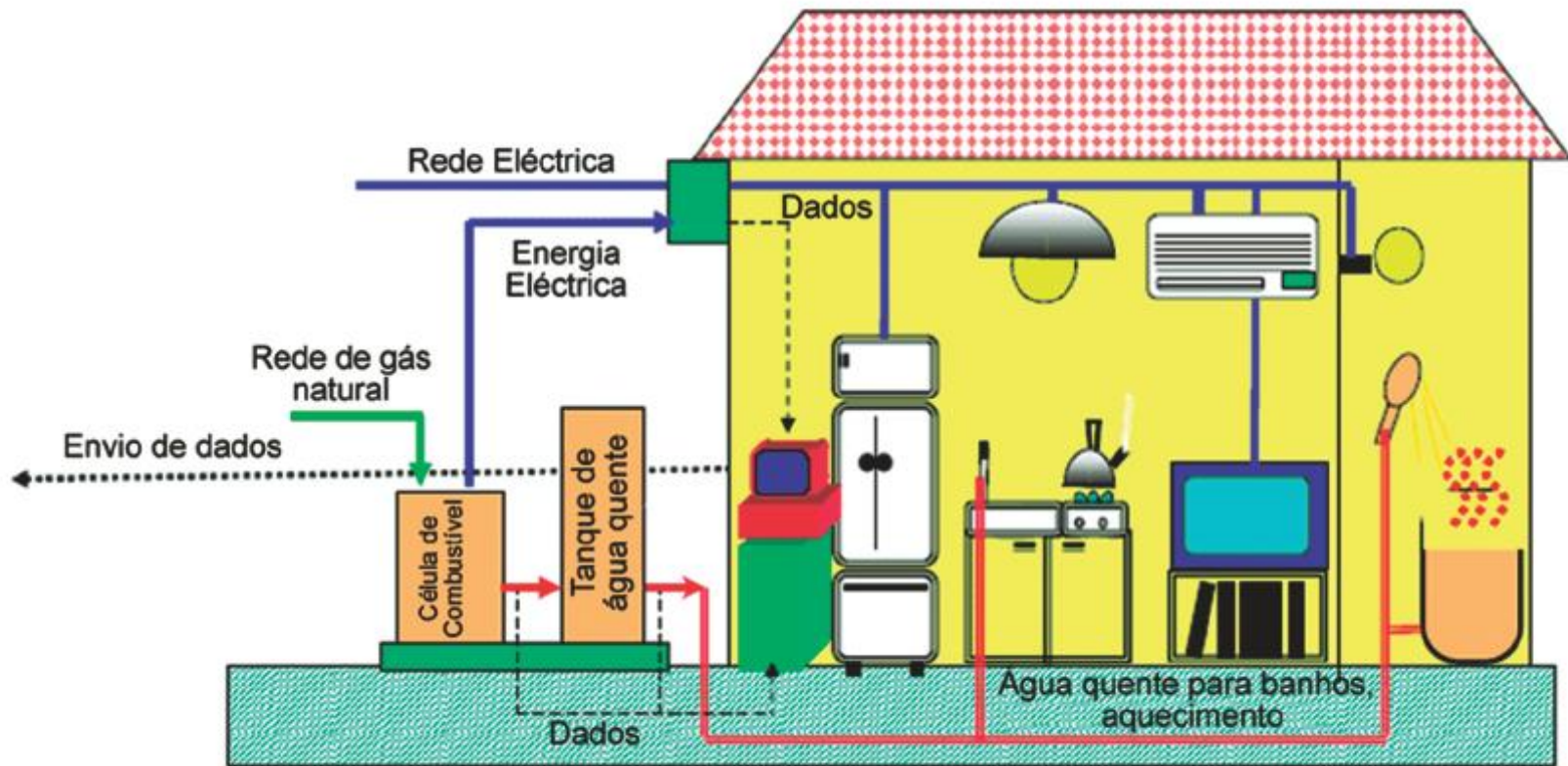
➤ Cerca de 80% dos fabricantes nestas aplicações estão nos (EUA).

➤ Os custos são superiores a 4000 €/kW



# Aplicações

## Aplicação doméstica de uma célula de combustível.



# Aplicações

## ➤ Grandes aplicações estacionárias

- De entre todas, é a aplicação mais testada e investigada nos últimos 30 anos
- Nos últimos 2 anos existem muitos casos de sistemas de demonstração
- Potência de saída de 10 kW, embora a média seja próxima de 200kW
- As menores são MCFC de 250kW e as maiores de PAFC com 11MW.
- Existem 650 sistemas construídos e em operação no mundo inteiro
- competem neste mercado as tecnologias SOFC e MCFC, ocupando o espaço que pertencia às PAFC (CC de Ácido Fosfórico)



# Aplicações

## ➤ Grandes aplicações estacionárias

- As CC mais utilizadas são a MCFC e a SOFC que são tecnologias de alta temperatura de operação e com alta eficiência, onde o calor rejeitado pode ser aproveitado e/ou ser integrado a uma turbina a gás. Utilizam módulos de 250kW
- As PEMFC é outra das tecnologias emergentes nesta área de aplicação, mas com módulos mais pequenos 75kW. As empresas envolvidas são Ballard Power, Nuvera, General Motors
- Vários combustíveis são utilizados como fonte de hidrogénio (gás natural, etanol, biogás, metano da fermentação, metano do carvão mineral)
- As principais instalações de células a combustível estacionárias acima de 10kW estão no Japão e na América do Norte, principalmente nos EUA
- A Alemanha lidera o mercado europeu com 60% da capacidade instalada (o maior sistema é de 200kW)



# Projectos

---

## ➤ Projectos e iniciativas mais importantes

- ❖ Relatório “Well-to-Wheel”

- ❖ O projecto “Hydrogen Highway”

- ❖ Projecto CUTE - Clean Urban Transport for Europe



# Projectos

## ➤ Relatório “Well-to-Wheel”

- ❖ Autores: Estudo efectuado pela GM
- ❖ Data: Os resultados do foram conhecidos em Março de 2004
- ❖ Objectivos: estudar a eficiência dos combustíveis e as respectivas emissões, baseando-se numa primeira fase na produção, transporte e distribuição, seguindo-se a comparação entre os vários combustíveis.
- ❖ Principais conclusões:
  - ❑ o consumo de energia e as emissões dos gases de efeito de estufa devem ser reavaliados tendo em vista o futuro das células de combustível,
  - ❑ As fontes de energia renovável deverão ser um suporte para o desenvolvimento da economia de hidrogénio.
  - ❑ O petróleo e o gás natural são os combustíveis que permitem uma menor perda de energia total, sendo o hidrogénio líquido o que apresenta um custo mais elevado devido à energia necessária à sua liquefacção.
  - ❑ A solução para o problema da produção “limpa” de hidrogénio passa pela electricidade renovável.



# Projectos

---

## ➤ O projecto “Hydrogen Highway”

❖ Local: EUA, no estado da Califórnia

❖ Data: Iniciou-se em 2005

❖ Objectivos: Suportar e catalisar uma rápida transição para uma economia de transportes baseada no hidrogénio, na Califórnia, reduzindo a dependência do petróleo estrangeiro e protegendo os cidadãos de ameaças para a saúde pública resultante das emissões dos veículos. Esta aposta surge como uma oportunidade para lidar com estes problemas investindo na capacidade de inovação da Califórnia para um futuro limpo baseado no hidrogénio, trazendo emprego, investimento e continuidade da prosperidade económica. O governador pensa com isto ter a oportunidade de provar ao mundo que é possível uma coexistência entre ambiente e economia prósperos.

# Projectos

## ➤ O proyecto “Hydrogen Highway”



<http://www.hydrogenhighway.ca.gov/>

# Projectos

---

## ➤ Projecto CUTE - Clean Urban Transport for Europe

❖ Local: Europa (diversos países)

❖ Data: 2001-2006

❖ Objectivos: Construção e implementação de uma frota de autocarros urbanos a pilha de combustível, assim como da infra-estrutura de produção e abastecimento de H<sub>2</sub>.

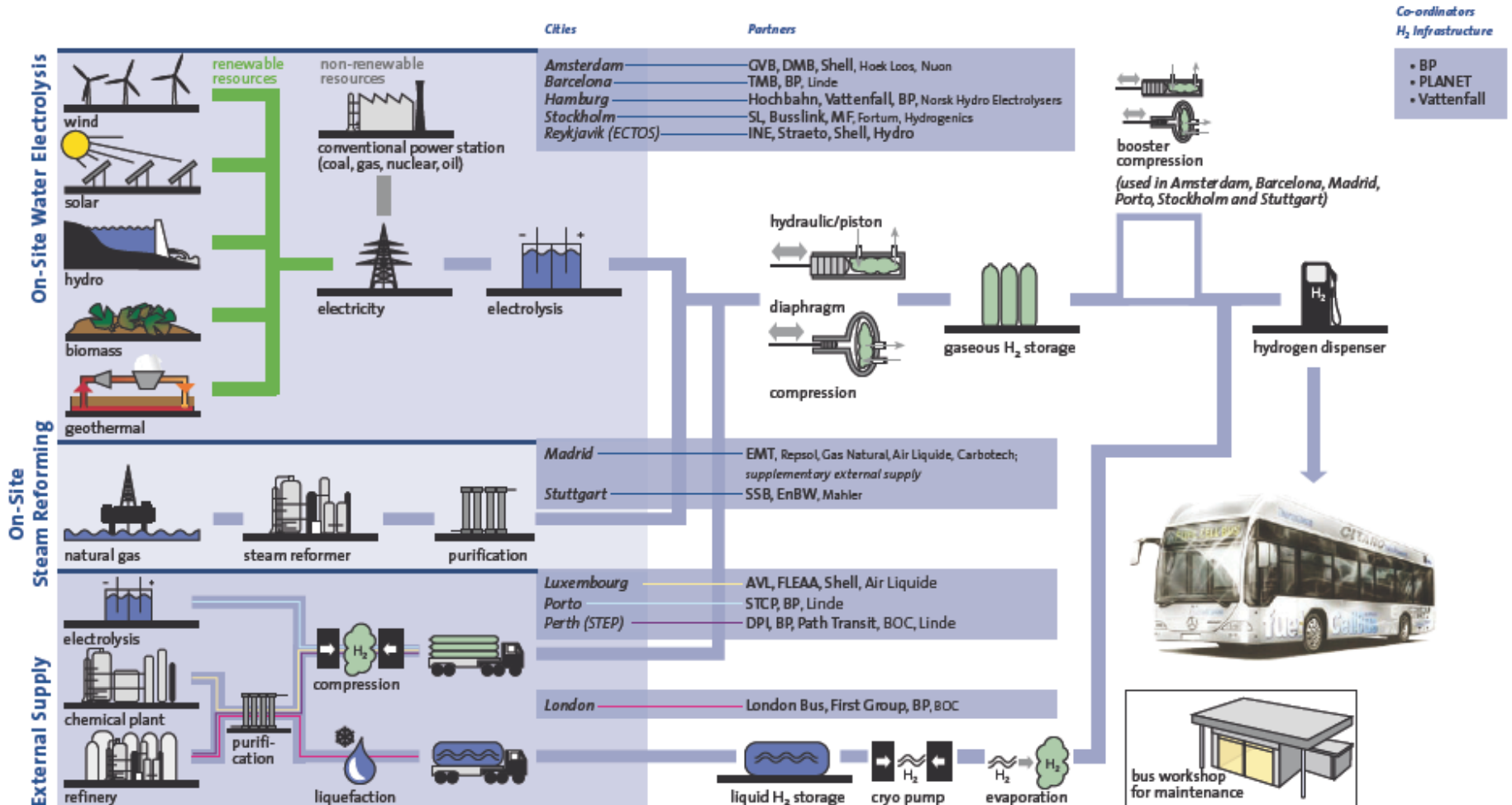
❖ Conclusões: Um sistema de transportes baseado em células de combustível e hidrogénio é seguro e credível, no entanto, ao nível do abastecimento este deve ser mais simples e rápido.

[http://ec.europa.eu/energy/res/fp6\\_projects/doc/hydrogen/deliverables/summary.pdf](http://ec.europa.eu/energy/res/fp6_projects/doc/hydrogen/deliverables/summary.pdf)

<http://www.fuel-cell-bus-club.com/>

# Projectos

## 2.1 Hydrogen Supply Pathways in CUTE, ECTOS and STEP



# Projectos

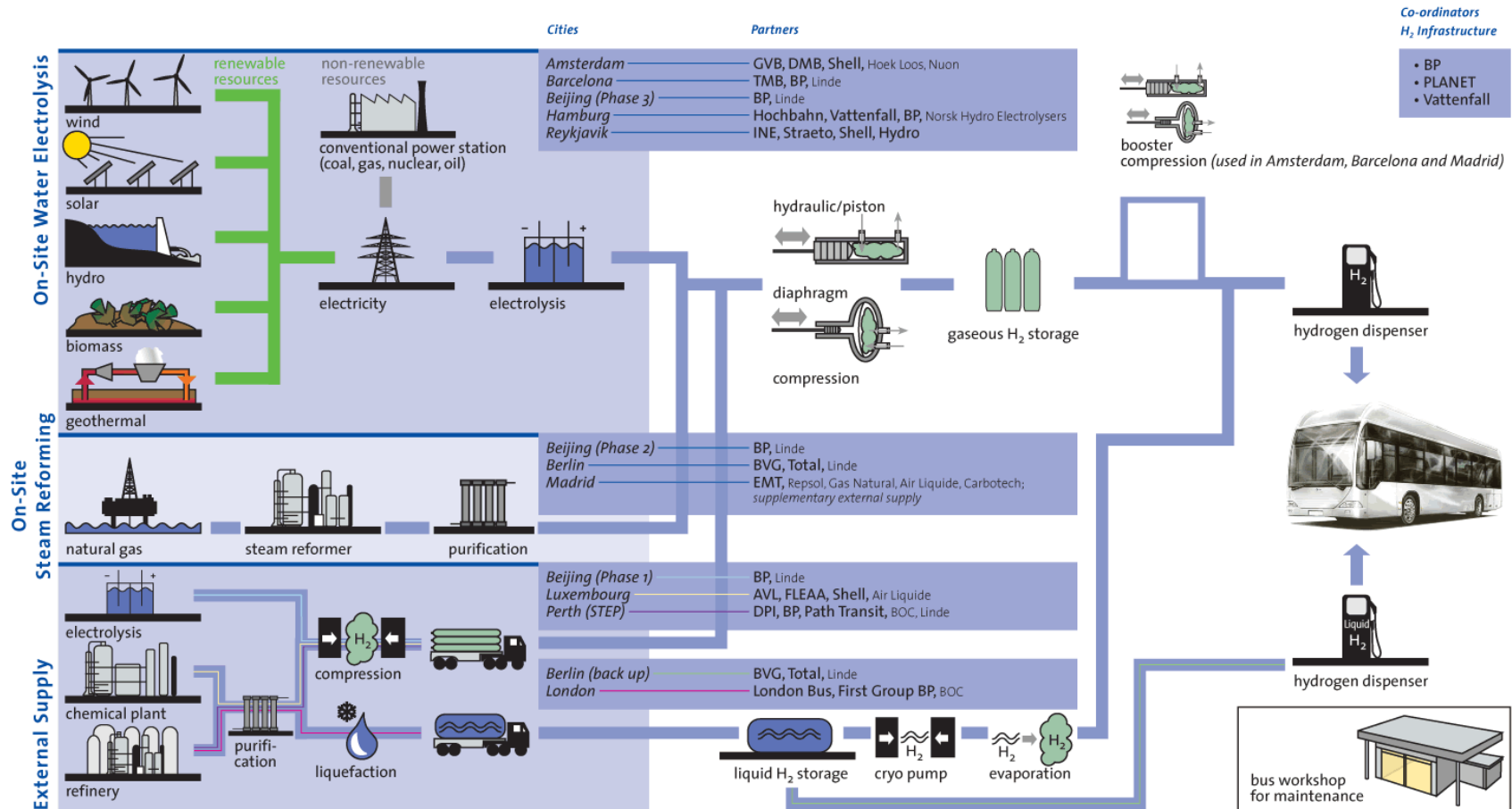
---

- Projecto ECTOS - Ecological City Transport System - Reykjavik, Islândia, Início 1 de Março 2000
- Projecto STEP - Sustainable Transport Energy Project - Perth, Austrália, 2004-2006
- Projecto HyFLEET:CUTE, Janeiro 2006 – Setembro 2009

<http://www.fuel-cell-bus-club/>

# Projectos

## Hydrogen Supply Pathways in HyFleet:CUTE Cities



# O Hidrogénio em Portugal

---

- ❖ Este assunto tem sido discutido em vários congressos e conferências realizados, desde 2006, sobre Energia e renováveis.
- ❖ Quase só na investigação é que tem vindo a ser realizado algum trabalho sobre hidrogénio e pilhas de combustível.
- ❖ A primeira central portuguesa de produção de hidrogénio foi construída na Serra do Cume, nos Açores, recorrendo a energia eólica para produzir a energia do futuro, o hidrogénio renovável (H2RE).
- ❖ A meta nacional estabelecida pelo Ministério da Indústria e Energia é que em cinco anos, dois por cento das necessidades energéticas dos Açores serão asseguradas por hidrogénio renovável; passando para trinta a quarenta por cento nos próximos quinze anos e atingindo cem por cento das necessidades no prazo de trinta anos.

# O Hidrogénio em Portugal

---

➤ O Porto foi a cidade portuguesa escolhida para participar no projecto CUTE e a ilha Terceira (Açores) foi a seleccionada para a construção da primeira central de produção de hidrogénio.

## ➤ Projecto CUTE (Porto)

- ❖ A STCP foi responsável pela análise do balanço energético.
- ❖ Os três autocarros em circulação foram fornecidos pela Daimler Chrysler
- ❖ A BP ficou responsável pelo abastecimento do hidrogénio.
- ❖ A multinacional Linde responsabilizou-se pela produção, liquefacção, purificação, armazenamento, distribuição e fornecimento de hidrogénio às estações de abastecimento



# O Hidrogénio em Portugal

---

## ➤ Projecto CUTE (Porto)

- ❖ A instalação BP-CUTE serve de posto de abastecimento aos 3 veículos que circulam na cidade e que têm as células de combustível como fonte de energia.
- ❖ O CGH2 requerido ao transporte é fornecido por camião e armazenado a baixa pressão em depósitos com capacidade de 174 kg.
- ❖ A estação de compressão foi projectada para armazenar o GH2 a alta pressão, nas quantidades necessárias aos 3 autocarros em circulação.
- ❖ Em média o tempo de enchimento de depósito é de 10 min possibilitando uma autonomia de 200 km. A velocidade máxima é de 80 km/h e o tempo entre as paragens dos autocarros que circulam na cidade nortenha é de 20 minutos.
- ❖ As rotas dos autocarros abrangem toda a cidade e possibilitam uma elevada rotação de passageiros, sendo 70 o número limite.

# O Hidrogénio em Portugal

1 Fábrica de hidrogénio



3 Estação de enchimento



2 Transporte



4 Cliente



Fonte: Linde

Estrutura do fornecimento de Hidrogénio na cidade do Porto

# O Hidrogénio em Portugal

---

## ➤ Central de produção da Serra do Cume, ilha Terceira, Açores

- ❖ A primeira central portuguesa de produção de hidrogénio foi construída na Serra do Cume, nos Açores, recorrendo a energia eólica para hidrogénio renovável (H2RE).
- ❖ A meta nacional estabelecida pelo Ministério da Indústria e Energia é que em cinco anos, 2% das necessidades energéticas dos Açores serão asseguradas por hidrogénio renovável; passando para 30-40% por cento nos próximos quinze anos e atingindo cem por cento das necessidades no prazo de trinta anos.
- ❖ O projecto foi desenvolvido pelo Laboratório de Ambiente Marinho e Tecnologia da Universidade dos Açores, em parceria com a Câmara Municipal da Praia da Vitória e com o Instituto Superior Técnico (IST)
- ❖ Os estudos apontam para uma produção de 100 toneladas por dia, quantidade necessária à retabilização do projecto.
- ❖ A primeira produção destina-se à substituição das centrais termoeléctricas (que funcionam a fuelóleo) que passam a funcionar a hidrogénio, alargando-se posteriormente aos transportes e à indústria.

# O Hidrogénio em Portugal

---



# O Hidrogénio em Portugal

---

## ➤ **Projecto EDEN – Endogenizar o Desenvolvimento de Energias Novas (PRIME- 2007-2008)**

### ❖ **Objectivos:**

- ❑ Visa dinamizar a criação duma plataforma tecnológica que contribua para maximizar as oportunidades abertas ao desenvolvimento nacional pela emergência da Economia do Hidrogénio.
- ❑ Pretende a obtenção de “know-how” relacionado com a aplicação de Pilhas de Combustível para a produção estacionária de energia, através de várias acções de demonstração; Reforçar a base científica e tecnológica nacional relacionada com as tecnologias do H<sub>2</sub>, apoiando a criação de núcleos de excelência em segmentos específicos.
- ❑ Propor um “Roadmap” nacional de forma a que a tecnologia do hidrogénio se possa constituir como uma nova oportunidade de especialização competitiva da economia nacional.

# O Hidrogénio em Portugal

---

## ➤ **Projecto EDEN – Endogenizar o Desenvolvimento de Energias Novas (PRIME- 2007-2008)**

### ❖ **Parceiros:**

- ❑ INEGI - Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
- ❑ INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação
- ❑ IST – Instituto Superior Técnico
- ❑ SRE-soluções racionais de energia
- ❑ EEM - Empresa de Electricidade da Madeira,
- ❑ EDP – Electricidade de Portugal
- ❑ EFACEC - Sistemas de Electrónica, S.A,
- ❑ VIDROPOL
- ❑ AREAM - Agência Regional da Energia e Ambiente da Região Autónoma da Madeira)

<http://h2eden.inegi.up.pt/overview.asp>



# O Hidrogénio em Portugal

---

## ➤ SRE – Soluções Racionais de Energia

- ❖ É a primeira empresa portuguesa a operar na área do Hidrogénio e das PC. Foi criada em 2002. Começou na investigação e só apresentou os primeiros produtos em 2005.
- ❖ Apresenta actualmente uma gama de produtos, a H-Way, que conta com cinco pilhas de combustível de baixa e média potência. Estão no mercado de baterias para retransmissão de sinal e dos Portable Power Pack, aplicações para militares que permitem alimentar todas as várias necessidades energéticas de um soldado moderno (rádio, GPS, telefone, mira telescópica, etc).
- ❖ As suas áreas de desenvolvimento principal na gama de baixa potência são: aplicações remotas para recolha de dados meteorológicos, hidrográficos e sistemas portáteis; Sistemas telefónicos de emergência.
- ❖ Na gama de potência média: equipamento de suporte para emissões, controle remoto de aplicações vídeo de vigilância florestal; trolleys de golfe e aplicações de pequena tracção; luzes de emergência; geradores para aplicações náuticas (iates, barcos, lanchas, submarinos, etc.); fontes de alimentação portáteis.

# O Hidrogénio em Portugal

---

## ➤ Desafios e perspectivas de futuro para o hidrogénio

❖ O hidrogénio tem sido transmitido como o combustível do futuro, mas existem desafios de várias ordens antes de podermos ter esse cenário:

- ❑ Desafios Técnicos e Materiais
- ❑ Desafios Sócio-Políticos



# O Hidrogénio em Portugal

---

## Desafios Técnicos e Materiais:

- ❖ Os  $-251^{\circ}\text{C}$  a que o hidrogénio tem de estar para se tornar líquido levantam dificuldades ao seu armazenamento nos veículos. A alternativa, o hidrogénio gasoso, tem um valor energético inferior.
- ❖ A eficiência da produção e distribuição de Hidrogénio tem de ser significativamente melhorada e de se aumentar o uso de energias renováveis como fonte de alimentação.
- ❖ A durabilidade e a potência das pilhas de energia têm de ser significativamente melhoradas, para que o preço se torne competitivo com as tecnologias convencionais.
- ❖ Os motores a fuel cells são duas a três vezes mais pesados do que os motores convencionais de combustão interna.
- ❖ Ainda não existe um conceito standard em toda a indústria, o que dificulta o intercâmbio e troca de experiências.
- ❖ Uma pilha de combustível automóvel exige entre cinquenta e cem gramas de platina, matéria-prima cara e escassa.

# O Hidrogénio em Portugal

---

## Desafios Sócio-Políticos:

❖ Os protótipos de veículos a células de combustível sucedem-se, frotas para empresas públicas e privadas estão já em testes, autocarros circulam já nas cidades europeias, norte-americanas e japonesas. O maior desafio é o do impulso inicial que, muitos defendem, deverá ser auxiliado pelos Estados, até o mercado estar suficientemente maduro e estável.

❖ O papel dos estados e dos governos é fundamental neste processo, ao permitir que a indústria possa desenvolver-se e amadurecer. Deverão diminuir os subsídios às energias fósseis e nuclear, transferindo esses apoios para as energias alternativas e fazendo reformas no mercado da electricidade. O papel dos cidadãos, ao pressionar e exigir aos governos que legislem e ajam sobre isto, é essencial, e aí Portugal tem-se caracterizado pela inércia da opinião pública e pequena capacidade de mobilização e influência junto das instituições públicas.

# O Hidrogénio em Portugal

---

Não se pode ver o hidrogénio da mesma forma que um combustível fóssil. Apostar no hidrogénio é uma atitude consciente e não tem nada a ver com uma reserva que foi “legada” à humanidade de uma forma gratuita. Num futuro próximo talvez não tenhamos veículos movidos a hidrogénio tão potentes ou com uma autonomia tão grande, mas estaremos com certeza a construir um futuro mais promissor por não se basear no gasto inconsciente de uma poupança herdada do planeta.