TSTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR Paulo FABRISIO PALHAVAM FERLE.AL EAPROVADA PELA COMISSÃO JULOBORA DO 31 107 12003 ORIENTADOR

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

# Análise da Viabilidade de Sistemas de Armazenamento de Energia Elétrica na Forma de Hidrogênio Utilizando Células a Combustível

Autor: Paulo Fabrício Palhavam Ferreira Orientador: Prof. Dr. Ennio Peres da Silva

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

# Análise da Viabilidade de Sistemas de Armazenamento de Energia Elétrica na Forma de Hidrogênio Utilizando Células a Combustível

Autor: Paulo Fabrício Palhavam Ferreira Orientador: Prof. Dr. Ennio Peres da Silva

Curso: Planejamento de Sistemas Energéticos. Área de Concentração:

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Planejamento de Sistemas Energéticos.

Campinas, 2003 S.P. – Brasil

#### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F413a
Ferreira, Paulo Fabrício Palhavam Análise da viabilidade de sistemas de armazenamento de energia elétrica na forma de hidrogênio utilizando células a combustível / Paulo Fabrício Palhavam Ferreira. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.
Orientador: Ennio Peres da Silva Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
1. Hidrogênio. 2. Células a Combustível. 3. Energia - Armazenamento. I. Silva, Ennio Peres da. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Viability analysis of systems for electric energy storage in the form of hydrogen using fuel cells
Palavras-chave em Inglês: Hydrogen, fuel cells, power storage
Área de concentração:
Titulação: Mestre em Planejamento de Sistemas Energéticos
Banca examinadora: Moacyr Trindade de Oliveira Andrade, Newton Pimenta Neves Junior
Data da defesa: 31/07/2003
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

# Análise da Viabilidade de Sistemas de Armazenamento de Energia Elétrica na Forma de Hidrogênio Utilizando Células a Combustível

Autor: Paulo Fabrício Palhavam Ferreira Orientador: Prof. Dr Ennio Peres da Silva

Prof. Dr. Ennio Peres da Silva, Presidente Instituição: Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp

Prof. Dr. Moacyr Trindade de Oliveira Andrade Instituição: Faculdade de Engenharia Mecânica - Unicamp

Dr. Newton Pimenta Neves Jr. Instituição: Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp

Campinas, 31 de julho de 2003

# Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais Paulo e Heloísa e à Patrícia e mulher da minha vida.

## Agradecimentos

Ao Prof. Ennio pela orientação e confiança depositadas durante o trabalho.

Ao pessoal do Laboratório de Hidrogênio, especialmente ao Antônio e ao Fernando, amigos indispensáveis para a realização desta dissertação.

Aos amigos de longa data Jammal, Rogério, Viviane e tantos outros que, de muitas formas, me deram apoio e suporte.

À AES Tietê pelo financiamento do sistema construído

Ao Conselho de Aperfeiçoamento de Pesquisa para Estudos Superiores (CAPES) pelo suporte financeiro.

Este trabalho não poderia ser realizado sem a ajuda dessas pessoas e instituições, às quais presto minhas sinceras homenagens.

O Homem chega já desfaz a natureza, Tira gente põe represa, Diz que tudo vai mudar [...] E o sertão vai virar mar E dá no coração O medo que algum dia o mar também vire sertão Sá e Guarabira

#### Resumo

FERREIRA, Paulo F. P., Análise da Viabilidade de Sistemas de Armazenamento de Energia Elétrica na Forma de Hidrogênio Utilizando Células a Combustível, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 111p. Dissertação

Neste trabalho foram analisadas as viabilidades técnica e econômica de sistemas de produção de hidrogênio eletrolítico utilizando energia elétrica fora do horário de ponta e, reconversão deste hidrogênio em eletricidade durante o horário de ponta utilizando células a combustível. Para tanto foi construído um sistema piloto de produção e reconversão de hidrogênio com a finalidade de determinar-se as melhores condições de operação e eficiência energética para cada componente do sistema. Os resultados obtidos foram utilizados para uma análise econômica de viabilidade destes sistemas para uso industrial. Como resultados foram obtidas uma eficiência energética global de 16,4% e, para grandes diferenças de tarifa elétrica entre a ponta de carga e fora dela, foi encontrada a possibilidade da utilização desse tipo de sistema em industrias de médio e grande porte.

#### Palavras Chave

Hidrogênio, Células a Combustível, Armazenamento de Eletricidade.

### Abstract

FERREIRA, Paulo F. P., Viability Analysis of Systems for Electric Energy Storage in the Form of Hydrogen Using Fuel Cells, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003, 111p. Dissertation.

This work analyses the technical and economical viability of electrolytic hydrogen generation systems which used power during off-peak power demand and reconverted the energy stored in the form of hydrogen during peak hours by means of fuel cells. For this purpose, a pilot system for producing and reconverting hydrogen was built in order to determine the best operating conditions and power efficiency for each component if the system. The results obtained were used for the economical viability analysis of these systems in industrial use. For the pilot system analyzed, the results show a global energy efficiency of 16.4% and, for significant differences between the peak and off-peak power tariffs, that this kind of system may be used in medium and large companies.

#### Keywords:

Hydrogen, Fuel Cells, Power Storage.

# Índice

Capítulo 1 - Justificativa	1
1.1 – Justificativa	1
1.2 - Objetivos	3
1.3 – Estrutura da Dissertação	4
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	7
2.1 – Características do Hidrogênio	7
2.1.1 – Métodos de produção de hidrogênio	9
2.1.2 – Métodos de armazenamento do hidrogênio	10
2.1.3 – O Mercado de Hidrogênio no Brasil	
2.2 – Eletrólise da Água	19
2.2.1 – O Processo da Eletrólise da Água	21
2.2.2 – O Estado da Arte dos Eletrolisadores Comerciais	27
2.3 – Células a Combustível	29
2.3.1 – Célula a Combustível Tipo Óxido Sólido (SOFC)	31
2.3.2 – Célula a Combustível do Tipo Membrana de Troca de Prótons (PEMFC)	31
2.3.3 – Célula a Combustível do Tipo Ácido Fosfórico (PAFC)	33
2.3.4 – Célula a Combustível do Tipo Carbonato Fundido (MCFC)	33
2.3.5 – Célula a Combustível do Tipo Alcalina (AFC)	33
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	35
3.1 – Descrição do Sistema	35
3.2 – Descrição dos Componentes	37
3.2.1 – Eletrolisador	37

3.2.2 – Sistema de Purificação	40
3.2.3 – Sistema de Medição e Aquisição de Dados	41
3.2.4 – Sistema de Armazenamento de Hidrogênio	41
3.2.5 - Deionizador de Água	42
3.2.6 – Células a Combustível	42
3.2.7 – Inversor de Corrente	44
3.3 – Procedimento de Manutenção	45
3.4 – Procedimento e Metodologia de Coleta de Dados	46
Capítulo 4 – Resultados Experimentais	51
4.1 – Eficiências energéticas individuais e regime de funcionamento	51
4.1.1 – Eletrolisador e Sistema de Purificação	51
4.1.2 – Células a Combustível	54
4.1.3 – Reservatório de Hidrogênio	59
4.1.4 –Inversor de Corrente	61
4.2 – Determinação de um ponto ótimo de operação	65
4.2.1 – Ponto de ótima autonomia	65
4.2.2 – Ponto de máxima geração elétrica	66
4.2.3 – Ponto de Ótima Eficiência	
Capítulo 5 – Análise da Viabilidade Econômica	69
5.1 – Custo Anual da Produção de Hidrogênio	71
5.2 – Custo Anual da Reconversão do Hidrogênio em Energia Elétrica	75
5.3 – Análise da Viabilidade Econômica	77
5.4 –Perspectivas de Inserção de Sistemas de Produção e Reconversão de Hidrogên	io em
Energia Elétrica no Mercado	82
Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões Para Futuros Trabalhos	
6.1 – Conclusões	87
6.2 – Sugestões para Futuros Trabalhos	89
Referências Bibliográficas	
Anexo I	

# Lista de Figuras

Figura 1.1 – Perfil da curva de carga ao longo do dia. Fonte: CPFL
Figura 2.1 – Diagrama esquemático de um eletrolisador
Figura 2.2 – Esquema geral de funcionamento de uma célula a combustível
Figura 3.1 - Sistema completo de produção a reconversão de hidrogênio em energia elétrica36
Figura 3.2 – Foto do sistema completo de produção e reconversão de hidrogênio em energia
elétrica
Figura 3.3 - Apresentação física do eletrolisador P 1.5. Em (a) observa-se a vista frontal do
equipamento e em (b) uma vista da parte de trás do mesmo
Figura 3.4 - Apresentação do pacote de células eletrolíticas ("stack"). Em (a) observa-se a visão
frontal e em (b) uma vista da parte lateral
Figura 3.5 – Sistema de secagem e remoção de oxigênio40
Figura 3.6 – Células a Combustível
Figura 4.1 - Evolução da pressão no reservatório com a produção de hidrogênio comparado ao
consumo elétrico do eletrolisador
Figura 4.2 – Eficiência energética na produção de hidrogênio em função do tempo de produção.
Figura 4.3 – Comportamento da curva de carga com o aumento ou diminuição da carga55
Figura 4.4 – Comportamento da curva de carga em função da pressão do hidrogênio56
Figura 4.5 – Potência de saída da célula a combustível em função da corrente para diferentes
pressões
Figura 4.6 – Curva da potência em função da corrente para painéis fotovoltaicos
Figura 4.7 – Consumo de hidrogênio na célula a combustível em função da potência de saída58

Figura 4.8 – Eficiência energética do conjunto de células a combustível em função da potência de
saída59
Figura 4.9 – Autonomia do Reservatório em função da potência elétrica fornecida pela célula a
combustível60
Figura 4.10 – Eficiência energética do inversor de corrente em função da potência de saída (a) e
de entrada (b)63
Figura 4.11 – Eficiência do conjunto inversor e célula a combustível
Figura 4.12 – Consumo de $H_2$ por kWh elétrico gerado em função da potência de saída64
Figura 5.1 – Custo unitário da planta de eletrólise73
Figura 5.2 – Representação da viabilidade econômica do sistema de produção e reconversão de
hidrogênio de baixa potência79
Figura 5.3 – Representação da viabilidade econômica do sistema de produção e reconversão de
hidrogênio de média potência80
Figura 5.4 – Representação da viabilidade econômica do sistema de produção e reconversão de
hidrogênio de média potência81
Figura 5.5 – Custo alvo das células a combustível

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Características físicas do hidrogênio	.9
Tabela 2.2: Principais processos de geração de hidrogênio	.0
Tabela 2.3: Comparação entre as formas de armazenamento de hidrogênio	.3
Tabela 2.4: Mercado médio e varejo de hidrogênio para a cidade de São Paulo, por setor e por	
origem, segundo o estudo, CESP, 19841	.4
Tabela 2.5: Mercado total de H <sub>2</sub> no Brasil através dos diversos setores industriais	.9
Tabela 2.6: Dados técnicos de eletrolisadores	29
Tabela 2.7 - Classificação e caracterização das células a combustível	\$4
Tabela 3.1 – Agenda da manutenção periódica nos equipamentos do sistema4	6
Tabela 4.1 – Sumário das características de operação do sistema para ótima autonomia	66
Tabela 4.2 – Sumário das características de operação do sistema para máxima potência	57
Tabela 4.3 – Sumário das características de operação do sistema para ótima eficiência	57
Tabela 5.1 – Custo unitário da planta de eletrólise	'3
Tabela 5.2 – Parâmetros utilizados no cálculo dos custos anuais da produção de hidrogênio7	'5
Tabela 5.3 – Parâmetros físicos comuns aos sistemas de pequena, média e alta potência	7
Tabela 5.4 – Parâmetros econômicos comuns aos sistemas de pequena, média e alta potência7	7
Tabela 5.5 – Características físicas do sistema de baixa potência	'8
Tabela 5.6 – Características econômicas do sistema de baixa potência	'9
Tabela 5.7 – Características econômicas do sistema de média potência	30
Tabela 5.8 – Características econômicas do sistema de alta potência	31
Tabela 5.9 – Tarifas aplicadas para a ponta e fora da ponta de carga	32

## Nomenclatura

### Letras Latinas

C – taxa de compressão do hidrogênio	
$C_C$ – custo anual do sistema de células a combustível	US\$.ano <sup>-1</sup>
$C_{Cel}$ – custo unitário de sistemas de células a combustível	$US$ \$.k $W^{-1}$
C <sub>E</sub> – custo anual com eletricidade	US\$.ano <sup>-1</sup>
$C_{EH}$ – custo anual da energia elétrica fora do horário de ponta	US\$.ano <sup>-1</sup>
C <sub>EL</sub> – custo unitário da planta de eletrólise	US\$.k $W$ -1
$C_{Elet}$ – capacidade de produção do eletrolisador	m <sup>3</sup> .hora <sup>-1</sup>
$C_{EP}$ – custo anual da energia elétrica no horário de ponta	US\$.ano <sup>-1</sup>
C <sub>I</sub> – custo de investimento anual	US\$.ano <sup>-1</sup>
C <sub>INS</sub> – custo anual com insumos	US\$.ano <sup>-1</sup>
C <sub>O&amp;M</sub> – custo anual com Operação e Manutenção	US\$.ano <sup>-1</sup>
C <sub>CO&amp;M</sub> – custo anual com operação e manutenção	US\$.kW <sup>-1</sup> .ano <sup>-1</sup>
Cons <sub>C</sub> – consumo elétrico anual com a compressão do hidrogênio	kWh.ano <sup>-1</sup>
Cons <sub>P</sub> – consumo elétrico anual com a produção do hidrogênio	kWh.ano <sup>-1</sup>
C <sub>PH</sub> – custo anual da produção do hidrogênio	US\$.ano <sup>-1</sup>
C <sub>RH</sub> – custo anual da reconversão do hidrogênio	US\$.ano <sup>-1</sup>
d – taxa anual de desconto	
d <sub>Cel</sub> – taxa anual de desconto para células a combustível	
E – energia	J

E <sub>A</sub> – energia armazenada na forma de hidrogênio	kWh
$E_{C}$ – energia teórica para a compressão do gás de uma pressão	J
E <sub>Comp</sub> – energia gasta na compressão	kWh
E <sub>El</sub> – energia gasta na eletrólise	kWh
$E_G$ – energia utilizada na produção e compressão do hidrogênio	kWh
E <sub>M</sub> – tensão mínima para eletrólise	V
$E_{\rm U}$ – energia útil de saída	kWh
F – fator anual de recuperação de capital	ano <sup>-1</sup>
Fa –constante de Faraday	С
F <sub>Cel</sub> – fator de recuperação de capital para células a combustível	ano <sup>-1</sup>
G – energia livre de Gibbs	J
I – corrente elétrica	А
k – razão entre calores específicos	
n – número de elétrons	
$n_1 - n$ úmero de mols	
n <sub>A</sub> – sobretensão no ânodo	V
n <sub>C</sub> – sobretensão no cátodo	V
n <sub>Cel</sub> – número de anos para a amortização do capital	
$n_{El}$ – número de anos para a amortização do capital do eletrolisador	
OM – taxa anual de operação e manutenção	ano <sup>-1</sup>
P <sub>1</sub> – pressão do gás	Pa
P1 – pressão de entrada do gás	Pa
P <sub>C</sub> – potência teórica do compressor	W
P <sub>Cel</sub> – potência das células a combustível	kW
P <sub>EL</sub> – potência da planta de eletrólise	kW
P <sub>I</sub> – potência do inversor	kW
Pot – potência elétrica	W
P <sub>U</sub> – potência útil do sistema	kW
Q – carga transferida	С
Q – vazão mássica de gás	kg.s <sup>-1</sup>

 $R-\mbox{razão}$  entre as tarifas elétricas na ponta e fora da ponta de carga

R <sub>C</sub> – constante dos gases	m.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
R <sub>0</sub> – resistência elétrica na célula	Ω
T – temperatura	Κ
Tr <sub>P</sub> – tarifa elétrica no horário de ponta	US\$.kWh <sup>-1</sup>
Tr <sub>F</sub> – tarifa elétrica fora do horário de ponta	US\$.kWh <sup>-1</sup>
T <sub>R</sub> – tempo diário de reconversão	horas
V – volume do reservatório	m <sup>3</sup>
V <sub>o</sub> – tensão	V
V <sub>1</sub> – tensão mínima para a reação	V
V <sub>2</sub> – tensão termoneutra	V
V <sub>H2</sub> – volume de hidrogênio armazenado	m <sup>3</sup>
V <sub>I</sub> – viabilidade do sistema	US\$.ano <sup>-1</sup>
Te – tempo	S

## Letras Gregas

$\eta_C$ – eficiência energética do compressor
$\eta_{Cel}$ – eficiência energética da célula a combustível
$\eta_{EI}$ – eficiência energética do eletrolisador
$\eta_G$ – eficiência global do sistema
$\eta_I$ – eficiência energética do inversor

## $\rho_{H2}$ – densidade do hidrogênio na CNTP

kg.m

### Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 – Justificativa

O Brasil é um país no qual a geração de energia elétrica é predominantemente realizada por usinas hidrelétricas e, boa parte desta energia é produzida por um pequeno número de grandes centrais hidrelétricas situadas nas regiões sul, sudeste e nordeste.

O ritmo das atividades humanas ao longo do dia causa a existência de uma demanda elétrica diferenciada neste período, demanda que, em geral, é mínima durante a madrugada e cresce com o avançar das horas até atingir um pico de consumo por volta das 18h00, tornando então a decrescer. A esse comportamento da demanda elétrica é dado o nome de curva de carga, que é ilustrada na Figura 1.1. O período de máxima demanda é conhecido como ponta de carga e, todo o sistema elétrico deve ser dimensionado para o suprimento energético deste período.



Figura 1.1 – Perfil da curva de carga ao longo do dia. Fonte: CPFL

É bastante antiga a idéia do armazenamento da energia elétrica produzida fora da ponta para seu consumo no horário de ponta. Porém, grandes quantidades de energia elétrica não podem ser armazenadas como tal, sendo necessário para isso sua conversão para outro tipo de energia. O tipo de armazenamento da energia elétrica mais conhecido é na forma de energia química. Atualmente, a tecnologia mais empregada para este tipo de armazenamento é a de acumuladores eletroquímicos, ou seja, baterias. Entretanto, este método de armazenamento possui grandes restrições quanto aos procedimentos de carga e descarga elétricos e, mais importante, quanto ao peso e volume dos acumuladores necessários para o armazenamento de quantidades significativas de energia elétrica.

Entre outras possibilidades, um método bastante discutido para o armazenamento de energia elétrica é na forma de hidrogênio obtido por eletrólise da água. O hidrogênio eletrolítico é obtido ao aplicar-se uma tensão apropriada a uma solução aquosa de um condutor iônico; a molécula da água é então dissociada em hidrogênio e oxigênio, gerando como subproduto apenas calor. O processo de eletrólise será detalhado na seção 2.1.1. Depois de purificado, o hidrogênio pode ser armazenado na forma comprimida ou na forma líquida e, reconvertido em energia elétrica através de células a combustível ou de turbinas a gás.

O processo de eletrólise da água é um processo amplamente conhecido e sua tecnologia já está dominada. Atualmente, as pesquisas mundiais em eletrólise da água visam apenas melhorar as altas eficiências energéticas já conseguidas (até 90%) e reduzir o custo dos equipamentos utilizados. Os maiores fabricantes mundiais de eletrolisadores são a Norsk Hydro (Noruega), Electrolyser (Canadá) e a Teledyne (EUA) [Silva, 1991]

A reconversão de hidrogênio em eletricidade pode ser realizada utilizando-se células a combustível (C.C.). As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que, operando em um processo inverso ao da eletrólise, produzem eletricidade em corrente contínua através da combinação do hidrogênio com o oxigênio, tendo como subproduto apenas água e calor. Embora as células a combustível sejam conhecidas desde 1846, sua aplicação tecnológica mais importante ocorreu apenas em 1962, quando a NASA as utilizou para o fornecimento de energia elétrica e de água para os tripulantes das suas missões espaciais. Até a década de 90, as células a combustível não tiveram grandes avanços tecnológicos, mantendo-se extremamente caras e com eficiências relativamente baixas. A partir de 1990, devido a legislações ambientais mais rigorosas, as células a combustível ganharam um novo impulso tecnológico, seus custos caíram exponencialmente e sua eficiência energética chega, atualmente, a 60% [DOE, 2000]. Diferentes tipos de células a combustível foram desenvolvidos e suas aplicações para veículos elétricos e produção estacionária de energia já são tecnicamente viáveis. Os maiores fabricantes de células a combustível são a Ballards (Canadá),UCT (EUA) e Hitachi (Japão).

Na industria, o hidrogênio eletrolítico pode ser produzido utilizando-se energia elétrica fora da ponta, mais barata, e reconvertido em energia elétrica no horário de ponta, mais caro, diminuindo assim os custos com o consumo de eletricidade. Esta possibilidade será discutida no capítulo 5.

### 1.2 - Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a viabilidade técnica e econômica da utilização do hidrogênio eletrolítico como vetor energético para a normalização da curva de carga pelo lado da produção de energia, e discutir a viabilidade econômica da utilização de sistemas de produção de

hidrogênio utilizando eletricidade fora da ponta para posterior reconversão em eletricidade no horário de ponta em indústrias, tendo em vista o sistema tarifário em vigor.

Os itens seguintes constituem objetivos específicos deste trabalho:

1- Levantamento do mercado consumidor de hidrogênio no Brasil.

2- Levantamento dos tipos de eletrolisadores existentes no mercado e estado da arte de suas tecnologias.

3- Levantamento dos tipos de células a combustível existentes no mercado e estado da arte de suas tecnologias.

4- Dimensionamento, montagem e operação de um sistema piloto de produção, purificação, armazenamento e reconversão de hidrogênio em energia elétrica.

5- Caracterização dos componentes do sistema piloto e obtenção empírica de dados sobre a eficiência e o funcionamento dos componentes envolvidos, analisando a viabilidade técnica da utilização deste sistema em grande escala.

6- Analisar a viabilidade econômica da utilização deste sistema em indústrias, tomando como parâmetros as características apresentadas pela planta piloto.

### 1.3 – Estrutura da Dissertação

Esta dissertação é dividida em 6 capítulos sendo o primeiro esta introdução. O conteúdo dos demais capítulos é apresentado abaixo:

Capítulo 2: é dividido em quatro subseções sendo que a primeira subseção apresenta o hidrogênio como vetor energético, caracterizando as propriedades e importância deste gás, assim como seus métodos de produção, armazenamento e o mercado brasileiro de hidrogênio. A

segunda subseção descreve o processo de eletrólise da água, os tipos de eletrolisadores comerciais, a eficiência e o estado da arte em eletrolisadores. Na terceira subseção é apresentado o funcionamento das células a combustível, os tipos de células existentes, suas características, aplicações e eficiências de funcionamento e também é apresentado o estado da arte em células a combustível e as principais indústrias que produzem este equipamento no mundo.

Capitulo 3: este capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados na construção e caracterização da planta piloto, É subdividido em quatro seções, sendo que a primeira subdivisão apresenta uma descrição geral do sistema de produção de hidrogênio e reconversão em energia elétrica construído. A segunda subseção deste capítulo apresenta uma descrição detalhada de cada componente do sistema, suas características e funcionamento como descritos pelo fabricante. Na terceira subseção são apresentados os procedimentos de operação, controle e manutenção do sistema, destacando algumas características particulares de funcionamento. Na última subseção deste capítulo são apresentados os procedimentos de coleta e tratamento de dados.

Capítulo 4: neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, sendo subdividido em duas subseções. Na primeira subseção são apresentadas as características de funcionamento de cada componente do sistema em regimes diversos de operação, procurando definir pontos limites de trabalho e analisar a eficiência energética individual de cada componente. Na segunda subseção os dados obtidos para cada componente são utilizados para a determinação de um ponto ótimo de operação do sistema completo visando maximizar a eficiência energética.

Capítulo 5: este capítulo trata da análise da viabilidade econômica da utilização deste sistema junto à indústria, determinando as exigências tarifárias para que o sistema seja economicamente viável e, quais os custos a serem atingidos pelos componentes chave do sistema para que o sistema seja viável nas atuais condições tarifárias.

Capítulo 6: neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas e sugestões para futuros trabalhos.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será realizada uma revisão das principais características do hidrogênio como vetor energético, assim como as tecnologias envolvidas na sua produção e na reconversão do hidrogênio em energia elétrica. Devido ao fato das tecnologias envolvidas estarem em pleno desenvolvimento, é necessário apresentar o estágio da arte e as características atualmente apresentadas pelos modelos comerciais.

Devemos lembrar que o termo eficiência energética, neste trabalho, sempre se refere à eficiência de conversão elétrica, não levando em consideração possíveis eficiências térmicas.

### 2.1 - Características do Hidrogênio

O hidrogênio é o mais simples dos elementos químicos e o átomo mais abundante do universo; entretanto, na atmosfera terrestre sua concentração é de menor que de 0,1%, o que impede sua obtenção direta do ar. Desta forma o hidrogênio precisa ser extraído de outra substâncias e, não pode ser considerado uma fonte de energia primária e sim um vetor energético.

Como um vetor energético o hidrogênio pode ser obtido por uma série de processos artificiais, utilizando diversas fontes de energia tais como energia solar, eólica, nuclear, o carvão, o petróleo e derivados da biomassa, tais como o etanol e o metanol. Em todos estes processos a produção do hidrogênio possui alta eficiência energética o que o torna bastante indicado para o armazenamento de energia.

Atualmente, o emprego energético do hidrogênio é inferior a 20% do total do gás produzido, sendo os 80% restantes utilizados principalmente como insumo na indústria química, petroquímica e siderúrgica. Da produção total mundial de hidrogênio estimasse que mais de 80% provenha de fontes não renováveis como o carvão e o petróleo, sendo a reforma do gás natural a principal forma de obtenção industrial do hidrogênio. Os 20% restantes são produzidos através da eletrólise da água utilizando fontes de energia renováveis como a solar eólica ou hidrelétrica ou através da reforma de combustíveis renováveis como o etanol ou o metanol.

A Tabela 2.1 apresenta o resumo das principais características físicas do hidrogênio utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Deve-se observar que devido ao fato do hidrogênio ser um gás nas condições normais de temperatura e pressão suas características físicas são fortemente influenciadas pela pressão e temperatura. Neste trabalho, exceto quando indicado, serão consideradas as condições normais de temperatura e pressão (273K, 1atm).

Propriedade	Valor
Peso atômico	1,00797 u.m.a
Ponto de fusão	-259,14°C (14,01K)
Ponto de vaporização	-251,87°C (20,28K)
Densidade	$0,08987 \text{ g.l}^{-1} (0,08987 \text{ kg.m}^{-3})$
Densidade (líquido, -253°C)	$70.8 \text{ g.l}^{-1} (70.8 \text{ kg.m}^{-3})$
Densidade (sólido, -262°C)	70,6 g.l <sup>-1</sup> (70,6 g.m <sup>-3</sup> )
Temperatura crítica	-240,0°C (33,15K)
Pressão crítica	13,0 atm (13,17.10 <sup>5</sup> Pa)
Calor específico à pressão constante	
gás a 25°C	$3,42 \text{ cal.g}^{-1}.^{\circ}\text{C}^{-1} (14,3.10^{3} \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$
líquido a -256°C	$1,93 \text{ cal.g}^{-1}.^{\circ}\text{C}^{-1} (8,79.10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$
sólido a -259,8°C	$0,63 \text{ cal.g}^{-1}.^{\circ}\text{C}^{-1} (2,3.10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$
Calor de fusão (-259,2°C)	14,0 cal.g <sup>-1</sup> ( $58,5.10^3 \text{ J.kg}^{-1}$ )
Calor de vaporização (-252,8°C)	$107 \text{ cal.g}^{-1} (44, 8.10^4 \text{ J.kg}^{-1})$
Condutividade térmica (25°C)	$1,81 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1} (181 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$
Limites de inflamabilidade com oxigênio	Inf 4 / Sup 94 (% mol.mol <sup>-1</sup> )
Limites de inflamabilidade com o ar	Inf 4,1 / Sup 75 (% mol.mol <sup>-1</sup> )
Temperatura de ignição com o oxigênio	560°C (833,15 K)
Temperatura de ignição com ar	570°C (843,15 K)

Tabela 2.1: Características físicas do hidrogênio

Fonte: [Silva, 1991], [L'Air Liquide, 1976]

### 2.1.1 - Métodos de produção de hidrogênio

Existem vários processos de produção do hidrogênio todos eles requerem energia. Na Tabela 2.2 se faz uma indicação dos principais processos utilizados nesta produção.

Processo	Insumo básico	Fonte primária de energia
Eletrólise	Água	Eletricidade
Reforma a vapor de	Hidrocarbonetos leves	Calor gerado pela queima de
hidrocarbonetos	(metano, nafta) + Água	hidrocarbonetos
Oxidação parcial de	Hidrocarbonetos	Calor gerado pela queima de
óleos pesados	Pesados + Água	hidrocarbonetos
Oxidação parcial do	Carvão + Água	Calor gerado pela queima de
carvão	Carvao + Agua	carvão
Termoquímica	Áma	Calor gerado por usinas
Termoquimea	Agua	nucleares/energia solar
Quebra da água a	Água	Calor gerado por usinas
altas temperaturas	Agua	nucleares/energia solar
Eletrólise	Água	Radiação fotovoltaiça
fotovoltaica	11gua	Radiação fotovoltaica

Tabela 2.2: Principais processos de geração de hidrogênio

A maior parte do hidrogênio produzido é utilizado no próprio local de produção como nas refinarias de petróleo. Atualmente, a produção mundial de hidrogênio é da ordem de 500 bilhões m<sup>3</sup>.ano<sup>-1</sup> [ BBC Inc., 2000].

#### 2.1.2 - Métodos de armazenamento do hidrogênio

Por se tratar de um gás de baixa densidade, o hidrogênio possui alta densidade energética por unidade de massa (141,9 MJ.kg<sup>-1</sup>), mas baixa densidade energética por unidade de volume (12,75 MJ.m<sup>-3</sup>). Desta forma, para a armazenagem de grandes quantidades de energia é necessário que o gás seja comprimido de alguma forma. A armazenagem do hidrogênio é, sem dúvida, uma das grandes barreiras a serem vencidas antes que este se torne um vetor energético viável. Deve-se perceber a importância deste problema para o tema aqui abordado, quando o hidrogênio deverá ser armazenado para posterior reconversão em energia elétrica. Muitas

pesquisas nessas áreas vêm sendo realizadas e alternativas diversas são regularmente propostas, sendo que três tecnologias podem, atualmente, ser empregadas em escala industrial. São elas:

#### 1- Na forma gasosa

O hidrogênio, após ser produzido, pode ser diretamente armazenado em gasômetros a uma pressão um pouco superior à atmosférica; esta tecnologia já é bem dominada pelas empresas produtoras de gases industriais, gás natural, gás de cidade, etc. Os gasômetros são tanques cilíndricos que caracterizam-se por apresentar um volume variável, ou seja, aumenta com a entrada de gás e diminui com a saída do mesmo [SILVA, 1991].

O hidrogênio, após ser armazenado nos gasômetros, pode ser pressurizado em cilindros, os quais permitem o armazenamento de uma quantidade maior de massa por volume armazenado. Estes cilindros podem ter uma pressão de trabalho de 50 a 200 bar (5.10<sup>6</sup> a 2.10<sup>7</sup> Pa), sendo os de menor volume para o transporte a granel em carretas e os de maior volume para o armazenamento no local. Empresas do ramo de gases industriais tem uma grande experiência acumulada neste tipo de armazenamento [ZWANZIGUER, 1980; SILVA, 1991]. Um reservatório cilíndrico de 50 1 (0,05 m<sup>3</sup>) à uma pressão de 200 bar contém cerca de 0,9 kg de hidrogênio e tem uma densidade energética de 0,6 MWh.m<sup>-3</sup> (2,16.10<sup>6</sup> J) [FRIBERG, 1993].

#### 2- Na forma líquida

O armazenamento na forma líquida permite uma maior densidade de hidrogênio. A temperatura de liquefação do hidrogênio é da ordem de 20,3 K (-253°C). O processo de liquefação de hidrogênio já é bem dominado pela indústria e as unidades de liquefação são fabricadas, por exemplo, pela Linde-Union Carbide (E.U.A) e a L'Air Liquide (França). Com o uso da tecnologia atual de liquefação são gastos aproximadamente de 9 a 11 kWh.kg<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> líquido produzido, ou seja, o gasto com energia é alto[SOUZA, 1994]. Além disso, o hidrogênio líquido tem que ser armazenado em tanques criogênicos, os quais tem a forma esférica ou cilíndrica e as paredes são metálicas de duplas camadas isoladas entre si, com perdas da ordem de 0,5 a 1% por dia. Então conclui-se que o armazenamento de hidrogênio na forma líquida é

limitado pelo alto consumo de energia e investimento nos reservatórios criogênicos [SILVA, 1991; KELLEY, 1975].

3- Compostos intermediários

O hidrogênio combina-se com a maioria dos elementos químicos e ligações deste tipo formam moléculas com a fórmula geral RHx, sendo R o elemento, H o átomo de hidrogênio e x o número de átomos de hidrogênio [SILVA, 1991]. No caso dos hidretos metálicos, o elemento R é um metal ou metalóide e a reação de formação é expressa como

$$Me + nH_2 \rightarrow MeH_{2n} + energia$$
 (2.1)

Nos casos de interesse prático calor é desprendido quando o hidreto é formado, ou seja, o processo é exotérmico. Como exemplos de hidretos metálicos tem-se o FeTiH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>, LiH, TiH<sub>2</sub> etc. Quando calor é fornecido ao hidreto o hidrogênio é liberado (processo endotérmico). Dependendo do tipo de hidreto, grandes quantidades de hidrogênio são armazenadas por unidade de volume. O hidreto é estocado e transportado em tanques de construção simples.

A Tabela 2.3 compara a densidade de estoque (kg.m<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>) de hidrogênio na forma gasosa, líquida e hidreto metálico. Observa-se que se consegue armazenar maiores quantidades de hidrogênio na forma líquida e de hidretos metálicos.

Forma de estoque	Armazenamento	Densidade (kg.m <sup>-3</sup> de H <sub>2</sub> )
Líquida (LH <sub>2</sub> )	vaso de aço	46,9
	vaso de alumínio	46,9
Hidreto (MH <sub>2</sub> )	FeTiH <sub>2</sub>	36,5
Gasosa (GH <sub>2</sub> )	vaso de aço (150 atm)	12,1
	vaso de kevlar (200 atm)	11,2

Tabela 2.3: Comparação entre as formas de armazenamento de hidrogênio

Fonte: AMANKWAH et. al. (1991)

#### 2.1.3 – O Mercado de Hidrogênio no Brasil

Como afirmado no item 2.1, grande parte do hidrogênio produzido no mundo destina-se a aplicações na indústria química. No Brasil esta proporção é ainda maior, sendo quase a totalidade do gás aplicado desta forma. Poucos trabalhos foram realizados sobre o mercado nacional do hidrogênio. Entretanto, o Laboratório de Hidrogênio da Unicamp realizou, a pedido do Centro de Economia Energética e Ambiental – CENERGIA da COPPE/UFRJ, no ano de 2002, um estudo prospectivo, ainda não publicado, sobre o presente assunto. Este item está baseado neste estudo e procura oferecer informações atualizadas sobre o mercado nacional de hidrogênio.

Quanto a trabalhos anteriores, foi realizado no ano 1975 um estudo sobre o mercado de hidrogênio na grande São Paulo, Litoral, Vale do Paraíba e região de Campinas, [CHESF, 1987], no qual aborda-se a produção, transporte, comercialização e utilização nas regiões citadas. Obteve-se como resultado uma produção total de 102.000 ton.ano<sup>-1</sup> (1975), com um consumo para o setor químico de 99,29%, alimentício de 0,59% e outros como o metalúrgico, material de transporte, farmacêutico, perfumaria, sabões e velas de 0,12%.

Em 1980 a CESP (Companhia Energética de São Paulo) e a UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas) levantaram o mercado total de hidrogênio de 1975 a 1977, considerando sua utilização como matéria prima na produção de amônia para fertilizantes nitrogenados, refino do petróleo, metanol, siderurgia (produção de ferro esponja). Também sua obtenção como subproduto da eletrólise do cloreto de sódio aquoso na produção de soda cáustica, sendo comercializado no varejo, foi abordada através dos dados do mercado entre 1975 e 1977; projetou-se o consumo brasileiro de hidrogênio para 1980, em cerca de 250.000 toneladas [ZWANZIGUER, 1980].

A CESP, em 1984 [SILVA, 1991], identificou os segmentos consumidores de hidrogênio no Brasil como a produção de amônia (60%), refino de petróleo (27%), síntese de metanol (10%) e outros (3%). Nesse trabalho avalia-se que 2% do hidrogênio consumido provenham da eletrólise da água, com uma produção de 3.000 ton.ano<sup>-1</sup>.

Segundo o estudo da CESP, o mercado brasileiro pode ser classificado por ordem de grandeza da seguinte forma:

Pequeno (varejo): indústrias químicas e farmacêuticas, laboratórios de pesquisa, indústrias metalúrgicas e caldeirarias.

Médio: indústrias de alimentos e químicas

Macro (atacado): síntese de amônia.

A CESP, através de uma pesquisa na região da cidade de São Paulo, identificou o mercado médio e varejo de hidrogênio por setor e por origem, mostrados na Tabela 2.4.

Satar	Consumo total	Eletrólise	Compra	
Setor	(tonano <sup>-1</sup> )	(tonano <sup>-1</sup> )	(tonano <sup>-1</sup> )	
Hidrogenação	2.170	1.875	295	
Produtos Químicos	363	363	-	
Metalurgia e Materiais Elétricos	98	20	78	
Lâmpadas	35	-	35	
Total	2.666	2.258	408	

Tabela 2.4: Mercado médio e varejo de hidrogênio para a cidade de São Paulo, por setor e por origem, segundo o estudo, CESP, 1984

Fonte: CESP (1984)

O Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP, em 1985, atualizando o levantamento feito por ele e pela CESP no ano de 1980, encontrou uma demanda corrigida para 1980 de 170.000 toneladas e estimou, para 1984,um consumo de 250.000 toneladas. Neste estudo obteve-se a seguinte composição percentual do mercado de hidrogênio para 1984: amônia para fertilizantes (75,6%), refino de petróleo (8,5%), produção de metanol (3,5%), sub-produto da indústria de soda cáustica (8,6%).

Como se pode perceber através desses estudos, no Brasil a produção de hidrogênio é usada principalmente pelo setor industrial. Na indústria química é utilizado na síntese da amônia, metanol, ciclohexano (hidrogenação do benzeno), ciclo-hexanol (redução do fenol pelo hidrogênio), ácido clorídrico, polietileno de alta e de baixa densidade, indústria de alimentos (hidrogenação de óleos vegetais), e outros, o que denota a possibilidade de avaliação do mercado deste gás.

Uma quantidade significativa de hidrogênio é empregada na petroquímica, na qual é usado no hidrotratamento de derivados de petróleo (diesel, querosene, nafta, óleos lubrificantes, parafinas e normal parafinas) e hidrocraqueamento de hidrocarbonetos pesados. Também é utilizado na produção de ferro-esponja e tratamento de aços na indústria siderúrgica.

O hidrogênio utilizado pelos setores mencionados acima é produzido em plantas cativas, conforme a necessidade de cada indústria. Também aparece como sub-produto durante a síntese de hidróxido de sódio (soda cáustica), cloro, clorato e clorito de sódio. Partindo-se do consumo de hidrogênio necessário para estas indústrias pode-se estimar a produção brasileira deste gás.

Hidrogênio utilizado na síntese da amônia

Sabe-se que a amônia é proveniente da reação catalítica do nitrogênio e hidrogênio (Equação 2.2).

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$
  $\Delta H^{\circ} = -91,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (2.2)

A amônia, no Brasil, é utilizada, principalmente, para produção de fertilizantes nitrogenados, tais como a uréia (46% N<sub>2</sub>), nitrato de amônio (33% N<sub>2</sub>), sulfato de amônio (21% N<sub>2</sub>), sulfonitrato de amônio (26% N<sub>2</sub>), nitrocálcio (21% N<sub>2</sub>), fosfato mono amônio (11% N<sub>2</sub>), fosfato diamônio (16% N<sub>2</sub>) e nitrofosfato (20% N<sub>2</sub>) [SHREVE et al., 1980]. Cerca de 89% da amônia produzida no Brasil é utilizada para este fim [ABIQUIM, 2000].

Para a estimativa da quantidade de hidrogênio utilizada nesta aplicação, a produção de amônia é considerada um processo sem perda de produtos, ou seja, os gases ( $H_2$  e  $N_2$ ) que não reagem são reciclados. Pela estequiometria da reação, cada tonelada de amônia necessita de 176,47 kg de  $H_2$ . É possível, então, estimar-se o consumo de  $H_2$  a partir do consumo aparente de amônia no Brasil.

Hidrogênio utilizado na síntese do metanol

O metanol é produzido por meio da reação catalítica entre o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio, conforme a equação 2.3.

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$
  $\Delta H^\circ = -92 \text{ kJ/mol}$  (2.3)

O CO é produzido a partir de derivados de petróleo (nafta, gás natural, etc). Conforme a estequiometria da reação, para a produção de uma tonelada de metanol são consumidos 125,0 kg de H<sub>2</sub>. A produção de metanol é considerada um processo sem perda de produtos, dada a reciclagem dos reagentes.

Hidrogênio como sub-produto da eletrólise do cloreto de sódio aquoso para produção de soda cáustica (NaOH).

O cloro e a soda cáustica, juntamente com o hidrogênio, são produzidos por meio de eletrólise de cloretos fundidos ou soluções aquosas de cloretos de metais alcalinos [SHREVE et al, 1980]. Parte do hidrogênio é utilizado na produção de ácido clorídrico e outra parte é

comercializada. A soda cáustica é utilizada nos setores químico e petroquímico, enquanto o cloro é utilizado no tratamento de água e outros processos.

A reação de produção de soda cáustica, cloro e  $H_2$  via cloreto de sódio aquoso é mostrada abaixo:

NaCl (aq) + H<sub>2</sub>O (l) 
$$\rightarrow$$
 NaOH (aq) +1/2 H<sub>2</sub> (g) + 1/2 Cl<sub>2</sub> (g)  $\Delta H^{\circ}$ =53,4 kcal (2.4)

Por análise estequiométrica da reação acima, a cada tonelada de NaOH são produzidos 25 kg de  $H_2$  como sub-produto.

Hidrogênio utilizado na indústria siderúrgica

O hidrogênio é usado como matéria-prima na indústria siderúrgica, na redução do minério de ferro para produção de ferro-esponja, que atualmente é produzido pela USIBA (Usina Siderúrgica da Bahia) e Aços Finos PIRATINI. Também faz parte de uma atmosfera controlada no tratamento térmico de aços, cujos produtos são os chamados aços especiais (elétricos ou silicosos), sendo a ACESITA a única no país onde esse processo é utilizado.

Durante o processo de redução direta do minério de ferro é utilizada uma mistura de gases composta basicamente de CO e H<sub>2</sub>, cujas reações são as seguintes:

$$Fe_{2}O_{3} + 3H_{2} \rightarrow 2Fe + 3H_{2}O \qquad \Delta H (25^{\circ}C) = 195 \text{ kcal.kg}^{-1}_{Fe}$$
(2.5)  

$$Fe_{2}O_{3} + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_{2} \qquad \Delta H (25^{\circ}C) = -69 \text{ kcal/kg}^{-1}_{Fe}$$
(2.6)

A partir das reações acima, conclui-se que para cada tonelada de ferro há uma demanda de  $600 \text{ m}^3$  de H<sub>2</sub> (53,6 kg) ou  $600 \text{ m}^3$  de CO (690 kg). A USIBA (Usina Siderúrgica da Bahia) é a única que utiliza uma mistura intensiva de hidrogênio para produção de ferro-esponja, ou seja, aproximadamente 88% de H<sub>2</sub> e 12% de CO [CHESF, 1987].

Segundo informações da empresa, atualmente a ACESITA possui duas plantas de eletrólise para produção de hidrogênio, com capacidade de aproximadamente 12.297 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup>. A produção anual é de 4,06 x  $10^6$  m<sup>3</sup>.ano<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>. Estas plantas foram instaladas e postas em funcionamento em 1986; de 1984 a 1985 usava-se uma planta a GLP para produção de H<sub>2</sub>

#### Hidrogênio utilizado na petroquímica

Segundo a PETROBRÁS, a principal utilização do hidrogênio, produzido principalmente a partir da reforma catalítica da nafta e gás natural, é no hidrotratamento de diesel, querosene, nafta, óleos lubrificantes, parafinas e normal parafinas. As refinarias que empregam hidrogênio são a REVAP, REGAP, REDUC e REPLAN; além destas, uma fábrica de fertilizantes na Bahia (antiga Ultrafértil), que pertence à PETROBRÁS, produz o gás para venda.

A capacidade das plantas de produção de hidrogênio da PETROBRÁS está abaixo da quantidade de gás exigida pela demanda na produção. Devido à dificuldade na obtenção de dados relacionados ao fornecimento de hidrogênio junto a PETROBRÁS, não está disponível neste trabalho a forma de obtenção de hidrogênio complementar, mas considera-se que este gás complementar é obtido no mercado nacional.

#### Consumo total de hidrogênio por setor

A Tabela 2.5: Mercado total de  $H_2$  no Brasil através dos diversos setores industriais mostra o mercado total de  $H_2$  de 1991 a 2001, obtido através dos dados dos setores industriais. É interessante notar que os dados para 2000 e 2001 as informações a respeito da produção de amônia, metanol e soda cáustica não se encontram disponíveis.

	Quantidade de hidrogênio (ton.ano <sup>-1</sup> )							
	Amônia para fertilizantes e outras industrias	Produção de metanol	Sub-produto da indústria de soda cáustica	Refino de petróleo	Siderurgia	Total		
1991	198.089	81.515	28.667	14.755	11.025,7	334.051,7		
1992	189.179	77.972	29.612	15.046	11.214,3	323.023,6		
1993	212.681	78.384	30.570	15.245	12.144,6	349.024		
1994	223.590	89.165	30.544	16.331	10.700,7	370.330,7		
1995	233.702	97.351	30.479	16.203	13.912,0	391.647		
1996	230.134	97.892	31.590	16.287	16.125,9	392.028.9		
1997	259.120	104.450	33.170	16.608	15.625,9	428.973.9		
1998	217.076	50.027	32.655	17.350	16.256,1	333.364,1		
1999	249.818	60.275	32.405	17.350	19.223,2	379.071,2		
2000	**	**	**	17.350	19.777,3	37.127,3*		
2001	**	**	**	**	16.391,1	16.391,1*		

Tabela 2.5: Mercado total de H<sub>2</sub> no Brasil através dos diversos setores industriais

\*\*dados inexistentes, \*perspectiva de resultado.

Como pode ser observado na Tabela 2.5, em 1997 chegou-se a uma marca de aproximadamente  $6,13 \cdot 10^9 \text{ m}^3$  de H<sub>2</sub> o que neste ano correspondeu à 0,7% da produção mundial (~810,16 · 10<sup>9</sup> m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>, [BCC, Inc., 2002]).

Todavia, a produção nacional de hidrogênio mostra uma tendência positiva de crescimento até o ano de 1999. Não foram consideradas as aplicações energéticas deste gás devido a insuficiência de informações.

## 2.2 – Eletrólise da Água

Como já comentado anteriormente, embora seja considerado o elemento químico mais abundante do universo [LOF, 1987], o hidrogênio molecular não é encontrado na natureza em quantidade expressiva e suficiente para a sua utilização. Para obtê-lo é necessário extraí-lo de substâncias onde ele esteja presente, como a água e os compostos orgânicos, através de reações que não ocorrem naturalmente e desta forma carecem do fornecimento de energia.

A eletrólise da água é praticada desde o início do século XX, porém com instalações de tamanhos relativamente pequenos. Entre 1920 e o final da década de 30, um grande número de projetos diferenciados para eletrolisadores<sup>1</sup> de grande porte foram desenvolvidos, levando à construção de plantas de 20-25.000 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> de hidrogênio, as quais funcionavam através da utilização de energia hidroelétrica de baixo custo, no Canadá, na Noruega e em outras localidades, para suprir a produção de amônia para fertilizantes nitrogenados [LEROY, 1983].

A disponibilidade de hidrocarbonetos a baixo custo como alternativa à energia hidroelétrica, em alguns poucos anos que antecederam à Segunda Guerra Mundial, fez cessar o desenvolvimento dessas grandes instalações baseadas em eletrolisadores de grande porte. Apenas a instalação de Aswan High Dam foi construída neste período, apresentando no início de sua operação capacidade nominal de 40.000 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>.

Somente na década de 70 renasceu o interesse na produção eletrolítica de hidrogênio em grande escala, neste momento com fortes programas de desenvolvimento nos países da Comunidade Européia, Canadá, USA, Japão e outros, incluindo o Brasil, programas que encaram a eletrólise da água como um importante processo para a produção de grandes quantidades de hidrogênio.

Designa-se por eletrólise da água um processo eletroquímico particular<sup>2</sup> onde os produtos finais das reações desenvolvidas são hidrogênio e oxigênio e o balanço mássico destas reações acusa somente a decomposição da água. É relevante salientar que todo processo desenvolvido num sistema químico onde reações são desencadeadas ou desencadeadoras de uma força eletromotriz é dito um processo eletroquímico [SILVA, 1991]. Pode-se verificar um esquema de eletrolisador de água na Figura 2.1.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Denominação dada aos equipamentos utilizados para produção de hidrogênio e oxigênio através da eletrólise da água.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Processo eletroquímico de decomposição, também conhecido como processo eletrolítico


Figura 2.1 – Diagrama esquemático de um eletrolisador.

## 2.2.1 – O Processo da Eletrólise da Água

Existem vários sistemas onde a eletrólise pode ser desenvolvida, diferenciando-se, basicamente, pelo tipo de condutor iônico utilizado. De qualquer forma, em todos eles, a reação final é a decomposição da água, no caso da eletrólise da água, em seus componentes constituintes:

$$H_2 O \to H_2 \uparrow + \frac{1}{2} O_2 \uparrow \tag{2.7}$$

Considerando-se um sistema reversível, o balanço energético indica:

Energia elétrica fornecida = variação da energia química

Onde:  $E_M$  = tensão mínima para a eletrólise

Q = carga transferida à reação

 $\Delta G$  = variação da energia livre de Gibbs na reação.

A aplicação da teoria termodinâmica ao processo conduz aos seguintes resultados:  $V_{(1)} = -\Delta G_{(n,F)}$  : tensão mínima para o desenvolvimento das reações  $V_{(2)} = \Delta H_{(n,F)}$  : tensão termoneutra, onde não há troca de calor com o ambiente

Sendo: n é o número de elétrons transferidos na reação, F é a constante de Faraday (96.489 C)

 $\Delta H$  a variação da entalpia da reação.

Estes resultados implicam que:

1- A eletrólise da água não ocorre para tensões abaixo de V(1);

2- Para tensões entre  $V_{(1)}$  e  $V_{(2)}$ , a eletrólise ocorre desde que seja fornecido calor ao sistema;

3- Para tensões acima de  $V_{(2)}$ , o calor é transferido ao meio ambiente.

Na prática, os sistemas químicos, operam acima da tensão  $V_{(2)}$ . Devido a esse fator, o efeito produzido pela sobretensão caracteriza-se como um processo irreversível, onde a energia necessária para vencê-la é dissipada na forma de calor. Levando-se em conta os fatores de sobretensão, chega-se a seguinte expressão para a tensão em uma célula eletrolítica:

 $E_M$  = tensão mínima teórica;

n<sub>C</sub> = sobretensão no cátodo;

 $n_A$  = sobretensão no ânodo;

I = corrente na célula;

 $R_0$  = resistência ôhmica da célula (solução + eletrodos).

O termo  $I.R_0$  refere-se à queda de tensão devido à resistência ôhmica da célula e, depende de fatores como a condutividade do meio iônico e dos eletrodos, assim como a distância entre eles, o que pode afetar a resistividade equivalente da célula eletrolítica (de acordo com a segunda Lei de Ohm e o comportamento termodinâmico da solução), condutividade do diafragma (quando existir) e resistência de contato entre os componentes da célula.

Eletrólise Convencional e Moderna

O processo de produção de hidrogênio por eletrólise já é conhecido a muitas décadas mas seu grande desenvolvimento deu-se a partir da década de 60. Hoje em dia pode-se dizer que existem dois tipos de eletrolisadores comerciais, os convencionais e os modernos.

Os modelos convencionais utilizam uma solução eletrolítica e possuem como características maiores dimensões e menores densidades de corrente, além do uso de materiais convencionais na sua construção. Em geral operam em uma faixa de temperatura entre 70 e 80°C (343,15 a 353,15 K) e apresentam eficiências entre 70 e 80% (experimentalmente, são desenvolvidos eletrolisadores com eficiências superiores a estes valores). Os eletrolisadores modernos são bastante semelhantes aos convencionais, porém apresentam deposições de catalisadores nos eletrodos que, além da catálise, promovem o aumento da superfície de contato com a solução eletrolítica, diminuição da sobretensão nos eletrodos, desta forma, promovem maiores eficiências à eletrólise.

Alguns modelos possuem membranas separadoras à base de teflon, permitindo a operação em faixas de temperaturas mais altas, entre 80 e 120°C e sob pressão. Em geral possuem rendimento entre 75 e 85%.

Por razões práticas, na grande maioria dos casos, o eletrólito constitui-se de uma solução aquosa básica forte, em geral hidróxido de potássio (KOH, 28–29% em peso para eletrolisadores comerciais), operando a uma temperatura entre 70-100°C (343,15 a 373,15 K) e à pressão de 1 a 20 atm  $(1.10^5 \text{ a } 2.10^6 \text{ Pa})$ , fatores otimizados para cada modelo.

De forma simplificada, reações processadas em cada eletrodo são as seguintes:

Cátodo: 
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$$
 (2.10)

$$\hat{A}nodo: \qquad \begin{array}{l} 2OH^- \to [OH]_2 + 2e^- \\ [OH]_2 \to H_2O = \frac{1}{2}O_2 \uparrow \end{array}$$
(2.11)

Global: 
$$H_2 O \rightarrow H_2 \uparrow + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$$
 (2.12)

As seqüências da reação acima são bastante simplificadas, uma vez que o processo realmente desenvolvido possui passos adicionais pouco conhecidos.

Pode-se verificar que a passagem de 96.489 C de carga (1 F) através da célula produz 1g de H<sub>2</sub>. A energia elétrica mínima consumida no processo é dada pela variação da energia livre de Gibbs e possui o valor:

$$\Delta G_{\min} \left( T = 300K, P = 1 a t m \right) = 120,61 \frac{kJ}{g} \text{ de H}_2, \tag{2.13}$$

o que corresponde a uma tensão de 1,23V nas condições especificadas.

Fisicamente os eletrodos podem ser dispostos de duas formas, o que implica no desenvolvimento de dois tipos de eletrolisadores: o unipolar (tipo tanque) ou bipolar (filtroprensa). A diferença principal destes tipos de arranjos diz respeito à condução de eletricidade no interior da célula: no caso unipolar é feita com os eletrodos em paralelo e no caso bipolar os eletrodos encontram-se em série sendo que, neste caso cada eletrodo, exceto os das extremidades, atua como ânodo de uma célula e como cátodo da célula seguinte, o que é provocado pela indução elétrica dos eletrodos das extremidades. Outra diferença está na distribuição do eletrólito, que é comum no caso unipolar e individual para cada célula no caso bipolar.

A configuração unipolar é de construção mais simples e manutenção mais barata; entretanto, devido às baixas tensões, requer altas correntes, o que significa retificadores e barras de condução de maiores custos. Já a configuração bipolar não requer barramentos individuais para cada célula, uma vez que o eletrólito é o meio condutor entre as mesmas; é uma configuração mais compacta para a mesma produção de hidrogênio.

Considerando-se os custos finais, ambos os arranjos são equivalentes, costumando-se empregar o arranjo unipolar para unidades com capacidade de até 100 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> de hidrogênio e o arranjo bipolar para capacidades superiores.

Além do eletrolisador, um sistema para produção industrial de hidrogênio deve possuir uma série de outros equipamentos, podendo-se destacar entre eles um retificador de corrente, separadores de gases, unidade de purificação dos gases e unidades de armazenamento.

#### Eletrólise Avançada

Os principais objetivos do desenvolvimento de eletrolisadores avançados referem-se ao aumento da densidade de corrente nos eletrodos, diminuição das dimensões dos eletrolisadores e aumento da eficiência de conversão. Várias modificações foram implementadas nestes tipos de eletrolisadores em relação aos modelos convencionais, dentre elas:

1- aumento da superfície específica dos eletrodos utilizando materiais porosos;

2- maior proximidade dos eletrodos, diminuindo perdas ôhmicas;

25

- 3- aumento da temperatura de operação das células;
- 4- deposição de catalisadores nos eletrodos, diminuindo as sobretensões;
- 5- melhora na retirada dos gases e na circulação do eletrólito.

Vários modelos de células avançadas foram construídos ou propostos, mas atualmente quase todos dependem do desenvolvimento ou barateamento de materiais para tornarem-se economicamente viáveis.

Uma categoria de eletrolisadores avançados utiliza eletrólitos sólidos baseados em uma membrana iônica semelhante ao teflon, denominada Náfion (membrana de ácido perfluorsulfônico). Uma vez que o eletrólito é sólido, este também funciona como um separador de gases, permitindo grande proximidade dos eletrodos. As densidades de corrente obtidas neste tipo de eletrolisador são bastante altas, chegando até a 20 kA.m<sup>-2</sup>. A desvantagem deste sistema é que as membranas sólidas atacam severamente os metais, corroendo os eletrodos e, os catalisadores depositados sobre eles.

Em outra configuração de célula avançada o diafragma de separação de gases é substituído por uma membrana de troca de íons, em geral baseada na estrutura do teflon e contendo agentes condutores iônicos como titanato de potássio ou ácido poliantimônico. Neste caso os eletrodos são porosos e encontram-se junto à membrana; o eletrólito é circulado junto aos eletrodos. Da mesma forma que no caso anterior a circulação do eletrólito permite boa remoção dos gases. A temperatura de operação situa-se entre 120 e 150°C (393,15 a 423,15 K). Neste modelo de célula não existem problemas graves de corrosão, mas apesar das vantagens, não consegue-se atingir altas densidades de corrente, chegando ao limite de 10.000 A.m<sup>-2</sup>, no entanto, devido às características do condutor, as eficiências são semelhantes.

Existem ainda outras formas de eletrólise da água como a eletrólise de seu vapor, realizado a altas temperaturas, mas que ainda encontra-se em fase de desenvolvimento, exigindo a solução de problemas relacionados aos materiais de construção para tais condições de aplicação, em meio altamente oxidante.

#### 2.2.2 - O Estado da Arte dos Eletrolisadores Comerciais

## Tipo unipolar

A Electrolyser, uma divisão da Stuart Energy Systems Corporation, é a empresa líder no ramo de produção e desenvolvimento de eletrolisadores unipolares há mais de 50 anos. A partir de 1995 a Electrolyser desenvolveu uma nova tecnologia denominada célula EI 250, que é uma versão avançada da célula Stuart convencional [ELECTROLYSER, 1995]. Atualmente utiliza a tecnologia DEP (Double Electrode Plate) para produzir equipamentos mais eficientes e leves, com menor tamanho e custo.

O eletrolisador modelo Stuart, o primeiro comercializado pela Electrolyser, consiste de um tanque vedado retangular de aço carbono, que é banhado na parte interna com níquel para proteção contra corrosão. No interior do tanque estão os eletrodos dispostos na forma unipolar. O eletrólito, à base de KOH, sobe junto com os gases formados, é condensado e desce por gravidade de volta ao tanque. A circulação do eletrólito é natural e interna (interior do tanque) [BOCKRIS, 1981].

#### Tipo bipolar

Os principais fabricantes de células bipolares são as empresas De Nora Permelec S. A. (Itália), Norsk-Hydro (Noruega), Teledyne Energy Systems (USA).

A Norsk Hydro Tecnology tem produzido e operado eletrolisadores desde 1927. Nos seus eletrolisadores a alimentação do eletrólito e saída da mistura gás-eletrólito é feita através de dutos, dentro da estrutura filtro prensa, os quais possuem cavidades junto às câmaras onde são formados os gases  $H_2$  e  $O_2$ , para a entrada do eletrólito e saída da mistura gás/eletrólito.

As capacidades dos eletrolisadores da Norsk variam de 10 a 400 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. Para aumentar a capacidade é só acrescentar células à estrutura filtro prensa [NORSK HYDRO, 1993].

A De Nora Permelec produz eletrolisadores que consistem de uma bateria de células bipolares prensadas entre duas placas finais, conforme os modelos tradicionais, mas com um duplo diafragma separando o compartimento anódico do catódico. Os gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> produzidos escoam através de tubos individuais e são coletados em separadores de gás/eletrólito, instalados na parte superior do eletrolisador. Os gases dos separadores passam através de resfriadores, nos quais são desumidificados, e escoam para os gasômetros, sendo então enviados para as instalações de processamento seguintes [DE NORA, 1992].

Nos eletrolisadores da Teledyne Energy Systems apenas um eletrodo é banhado com eletrólito. A célula de eletrólise contém eletrodos porosos, que são separados por uma matriz porosa de asbesto, cujos poros tem diâmetro igual a 0,7 µm, embebida com uma solução de 25% de KOH. A aplicação de uma voltagem conveniente aos eletrodos resulta na produção de hidrogênio e oxigênio, que fluem através de cavidades apropriadas.

A matriz impede que o gás escoe diretamente do cátodo ao ânodo, o que permite à célula operar com hidrogênio gasoso a pressão mais alta do que o  $O_2$  gasoso, assegurando que todo líquido livre permaneça dentro do compartimento anódico da célula. Como o  $H_2$  é gerado em um compartimento seco, é necessário apenas um sistema separador, tanque, resfriador e bomba [BOCKRIS, 1981].

Os eletrolisadores comercializados pela Teledyne, recomendados para produção de hidrogênio em grande escala, são os da série EC, que possuem capacidade de geração entre 28 e 42 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. Outras séries (HM, HG e Altus 20) têm menores capacidades de geração, sendo recomendados para aplicações que utilizem hidrogênio em menor escala [TELEDYNE, 1995].

A Tabela 2.6 mostra os dados técnicos dos eletrolisadores descritos acima, tais como pressão e temperatura de operação, eficiência, voltagem, consumo de água e outros.

Fabricante	Electroly-ser	Norsk Hydro	De Nora	Teledyne
	Co.		Permelec	Energy
				Systems
Eletrolisador	EI-250	Padrão	Padrão	Tipo-EC
Tipo de célula	unipolar	bipolar	bipolar	bipolar
Pressão de operação	1,9.10 <sup>6</sup> Pa	1,3.10 <sup>7</sup> Pa	2,6.10 <sup>7</sup> Pa	$4,1.10^{6}-9.10^{6}$
				Pa
Temperatura de operação	343-363 K	348-353 K	348 K	
Densidade de corrente	2.500		2.000	
	$A.m^{-2}$		$A.m^{-2}$	
Voltagem da célula	1,85 V		1,9 V	
Eficiência da célula	81%			
Consumo de energia	$4,4 \text{ kWh.m}^{-3}$	4,1 kWh.m <sup>-3</sup>	$4,7 \text{ kWh.m}^{-3}$	6,4 kWh.m <sup>-3</sup>
	$(1,6.10^7 \text{J.m}^{-3})$	$(1,4.10^7 \text{J.m}^{-3})$	$(1,7.10^7 \text{J.m}^{-3})$	$(2,3.10^7 \text{J.m}^{-3})$
Consumo de água	0,001	0,0009	0,85	
	$m^3.m^{-3}H_2$	$m^3.m^{-3}H_2$	$m^3.m^{-3}H_2$	
Grau de pureza do	99,9%	99,5%	99,8%	99,9993%
hidrogênio				
Eletrólito	30%	25%	29%	25%
	KOH	КОН	КОН	KOH

Tabela 2.6: Dados técnicos de eletrolisadores

Fonte: TELEDYNE (1995); ELECTROLYSER (1995); NORSK HYDRO (1993); DE NORA, (1992)

Observa-se na Tabela 2.6 que o consumo médio de energia elétrica por eletrolisadores que trabalham nas condições padrões (Electrolyser, Norsk Hydro e De Nora) é da ordem de 4,4 kWh.m<sup>-3</sup> (1,58.10<sup>7</sup> J.m<sup>-3</sup>), ou seja, uma eficiência de aproximadamente 80%.

# 2.3 – Células a Combustível

As células a combustível podem ser definidas como dispositivos eletroquímicos em que a energia química de um combustível é convertida em eletricidade em corrente contínua de baixa tensão [SILVA, 1991]. Seu princípio de funcionamento consiste em converter a energia livre de Gibbs da oxidação isotérmica do combustível em trabalho elétrico. O hidrogênio é introduzido no ânodo, onde o catalisador que recobre este eletrodo quebra o hidrogênio em prótons e elétrons. O íon positivo atravessa o eletrólito para o cátodo onde combina com o oxigênio formando água e calor. Os elétrons, incapazes de passar pelo eletrólito, são forçados a circular pelo circuito externo, criando uma corrente elétrica contínua conforme demonstrado na Figura 2.2.

Em alguns aspectos, as células a combustível são dispositivos eletroquímicos similares às baterias, que fornecem eletricidade em corrente contínua. a partir de uma reação química. No entanto, as baterias precisam ser recarregadas, ao contrário das células a combustível que fornecem energia elétrica indefinidamente enquanto forem abastecidas por combustível (hidrogênio).



Figura 2.2 – Esquema geral de funcionamento de uma célula a combustível

A classificação das células a combustível dá-se normalmente pelo tipo de eletrólito e temperatura. Assim as principais tecnologias atualmente em desenvolvimento são:

SOFC – Solid Oxid Fuel Cell (Célula a combustível do tipo óxido sólido)

PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (Célula a combustível do tipo de membrana de troca de prótons)

PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell (Célula a combustível do tipo ácido fosfórico)

MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell (Célula a combustível do tipo carbonato fundido)

AFC – Alkaline Fuel Cell (Célula a combustível do tipo alcalino)

SPFC – Solid Polymer Fuel Cell (Célula a combustível do tipo polímero sólido)

DMFC – Direct Methanol Fuel Cell (Célula a combustível tipo metanol direto)

## 2.3.1 – Célula a Combustível Tipo Óxido Sólido (SOFC)

A célula a combustível de óxido sólido (SOFC) é considerada uma das mais promissoras células a combustível para geração estacionária de eletricidade a partir de hidrocarbonetos. Isto porque é simples, altamente eficiente, tolerante às impurezas e pode reformar internamente os hidrocarbonetos.

A SOFC trabalha a altas temperaturas entre, 600 e 1000°C (873,15 e 1273,15 K). Uma das grandes vantagens da SOFC é que o eletrólito é um sólido. Isto significa que não há necessidade de bombas para reciclar o eletrólito.Uma SOFC plana pequena de 1 kW poderia ser construída com muitas folhas finas, resultando em uma embalagem muito compacta. Outra grande vantagem da SOFC é que tanto o hidrogênio e o monóxido de carbono são usados na célula. Na PEMFC o monóxido de carbono é um veneno, enquanto na SOFC é um combustível. Isto significa que a SOFC pode rápida e seguramente usar muitos hidrocarbonetos como gás natural, gasolina, álcool e gás de carvão

Já que as reações químicas na SOFC ocorrem em altas temperaturas de operação, a compressão de ar não é necessária. Especialmente em sistemas menores isto resulta em sistemas mais simples, operação silenciosa e maiores eficiências. Catalisadores exóticos não são necessários também. A SOFC necessita de algum tempo para atingir uma temperatura mínima de 650 °C, que é conseguido com a queima de combustível. O calor gerado pela célula é então usado para reformar o combustível. Este tempo necessário para iniciar seu funcionamento é considerado uma desvantagem da SOFC, principalmente em aplicações automotivas. Já em plantas geradoras de energia, que trabalham continuamente, isso não é problema.

#### 2.3.2 – Célula a Combustível do Tipo Membrana de Troca de Prótons (PEMFC)

A PEMFC é considerada pelos defensores da economia baseada no hidrogênio a mais promissora das células a combustível. Automóveis emitindo água pura de seus escapamentos é o sonho de muitos visionários. Entretanto, não é provável que haja gasodutos transportando hidrogênio, suprindo casas, empresas e estações de serviço em um futuro muito próximo. As reações eletroquímicas que ocorrem sob a ação da platina são:

Reação Anódica:

$$2 \operatorname{H}_2 \Rightarrow 4 \operatorname{H}^+ + 4 \operatorname{e}^-$$
(2.14)

Reação Catódica:

$$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \Rightarrow 2 H_2 O \tag{2.55}$$

Reação global:

$$2 H_2 + O_2 \Rightarrow 2 H_2 O \tag{2.66}$$

Muitas companhias estão propondo que os sistemas baseados em PEMFC extraiam hidrogênio de algum hidrocarboneto como gás natural ou metanol. Enquanto a eficiência da PEMFC, quando trabalhando com hidrogênio e sem ar pressurizado, é alta, sistemas práticos que usam reforma de combustível e ar pressurizado têm sua eficiência diminuída. Pequenas unidades de 30 kW C.A. possuem eficiências em torno de 35 % - incluindo a transformação CC/CA, unidades de 200 kW em torno de 40% e unidades maiores, 45%.

A PEMFC tem a desvantagem de que só o hidrogênio pode ser utilizado na célula. Os hidrocarbonetos devem ser reformados cuidadosamente pois até mesmo pequenas quantidades de monóxido de carbono no hidrogênio podem envenenar o catalisador permanentemente. Se um reformador é utilizado, este requer um tempo de pré-aquecimento. Hidrogênio armazenado pode ter que ser usado na fase de partida. Um sistema de refrigeração também é necessário para a célula. PEMFC maiores que 1 kW são geralmente pressurizadas, para aumentar a reação química nas baixas temperaturas envolvidas. Pressões de ar de 3 atm (3.10<sup>5</sup> Pa) ou maiores devem ser usadas para a célula ter uma densidade de potência razoável. Em pequenos sistemas isto resulta em substancial perda de eficiência. Os compressores de ar também adicionam considerável complexidade à célula a combustível. Em automóveis e ônibus dois compressores de ar são geralmente utilizados.

## 2.3.3 – Célula a Combustível do Tipo Ácido Fosfórico (PAFC)

A célula a combustível tipo ácido fosfórico (PAFC) tem estado sob desenvolvimento nos últimos 15 anos. Enquanto ela tem eficiência real menor que a MCFC ou SOFC, sua mais baixa temperatura de operação de 160 – 220 °C foi considerada mais apropriada para pequenas e médias unidades geradoras de eletricidade. Unidades geradoras médias de 200 kW CA possuem eficiência em torno de 40% e grandes unidades de 11 MW cerca de 45%, quando operadas com gás natural.

### 2.3.4 – Célula a Combustível do Tipo Carbonato Fundido (MCFC)

A célula a combustível tipo carbonato fundido (MCFC) também está sendo desenvolvida nos últimos 15 anos como uma planta de geração de energia elétrica. Sua temperatura de operação de 600-650 °C é mais baixa que a SOFC. É consideravelmente mais eficiente que a PAFC. Possui a vantagem de poder fazer a reforma dentro da célula, dispensando o reformador. Sua desvantagem é a corrosividade do eletrólito de carbonato fundido. Grandes plantas de geração usando turbina à gás para extrair o calor excedente da célula poderia alcançar até 60% de eficiência quando operando com gás natural.

#### 2.3.5 – Célula a Combustível do Tipo Alcalina (AFC)

A célula a combustível tipo alcalina não pode operar com dióxido de carbono, nem no combustível nem no oxidante. Até pequenas quantidades de CO<sub>2</sub> no ar podem ser prejudiciais. Portanto este tipo de célula é geralmente limitado para aplicações onde hidrogênio puro e oxigênio são disponíveis, por exemplo nas aplicações espaciais. Ela opera em várias temperaturas; 250°C (523,15 K) foi escolhido para veículos espaciais. A eficiência de produção de eletricidade CC pode chegar a 60%.

A Tabela 2.17 mostra um resumo das principais características das células a combustível atualmente em uso e em desenvolvimento.

Tipo	Temp.	Eficiência	Eletrólitos	Combustível	Agente
	(°C)	Energética			de
					Oxidaçã
					0
			45% KOH a 28,5 atm. ou		
AFC	60 a 80	60%	80% a 85% KOH a	H <sub>2</sub> puro	O <sub>2</sub> puro
			pressões entre 2 e 3 atm.		
PEMFC	60-100	60%	Membrana polimérica	H <sub>2</sub> puro	O <sub>2</sub> puro
				H <sub>2</sub> puro.	
PAFC	160-220	45%	$H_3PO_4$	Eletrodos cobertos:	O <sub>2</sub> puro
			95-97% em peso	gás reformado ou	O <sub>2</sub> puro
				gás de carvão	
			Mistura de carbonatos	H <sub>2</sub> (impuro),	
MCFC	600-700	60%	alcalinos fundidos	CO (monóxido de	$O_2$
			(basicamente Na, K e Li)	carbono),	(impuro)
				hidrocarbonetos	Ar
			Liga estabilizada de ítrio-	H <sub>2</sub> (impuro),	
SOFC	800-1200	60%	zircônio (ZrO <sub>2</sub> e 8-10% de	CO,	Ar
			Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;YSZ)	hidrocarbonetos	

Tabela 2.7 - Classificação e caracterização das células a combustível [THOROGOOD, 1995]

Fonte: LEAL, 2000

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Os objetivos principais deste capítulo são a descrição do sistema de produção e reconversão de hidrogênio em energia elétrica, caracterização dos seus componentes mais importantes, descrição dos procedimentos de operação deste sistema e determinação de uma metodologia de experimentação e tratamento dos dados.

# 3.1 – Descrição do Sistema

O sistema de produção e reconversão de hidrogênio em energia elétrica é composto por seis categorias de equipamentos, dentre os quais destacam-se o sistema de eletrólise da água e as células a combustível. Os demais equipamentos compõem o sistema de purificação de hidrogênio, de armazenamento do gás, de inversão de corrente e de aquisição de dados. A representação esquemática do sistema completo pode ser encontrada na .



Figura 3.1 - Sistema completo de produção a reconversão de hidrogênio em energia elétrica Medidores: V-tensão, A-corrente, T-temperatura, P-pressão, F-fluxo

Neste sistema é utilizada eletricidade da rede de distribuição para a eletrólise da água; antes, porém a energia em corrente alternada deve ser retificada, ou seja, transformada em corrente contínua. O sistema de retificação é integrado ao eletrolisador, não constituindo um componente isolado do sistema. A água utilizada no processo de eletrólise é também proveniente da rede de distribuição, sendo necessário que ela seja deionizada para evitar danos ao sistema de eletrólise. Após a eletrólise da água o hidrogênio e o oxigênio resultantes são separados, o oxigênio é liberado na atmosfera e o hidrogênio é levado a um sistema de purificação e secagem. Após este tratamento o hidrogênio é armazenado em um tanque a uma pressão máxima de 3,2 bar. Para que seja realizada uma limpeza no sistema, no caso de uma possível contaminação do gás produzido, todos os pontos de circulação de hidrogênio possuem válvulas de purga, que também são utilizadas como pontos de amostragem do gás para a realização de análises de pureza.

O gás produzido, purificado e armazenado pode então ser enviado ao conjunto de duas células a combustível para sua reconversão em eletricidade. As células a combustível possuem uma saída elétrica em corrente contínua variando entre 42 e 62V; para a utilização da energia produzida em aparelhos elétricos convencionais é necessário que a corrente contínua seja convertida para corrente alternada e a tensão seja aumentada para 110V por um inversor de corrente.

Todos os dados provenientes dos sensores são indicados em um painel de instrumentos e são retransmitidos a um computador onde são armazenados. A Figura 3.2 apresenta uma foto do sistema completo de produção e reconversão de hidrogênio em energia elétrica.



Figura 3.2 – Foto do sistema completo de produção e reconversão de hidrogênio em energia elétrica

# 3.2 – Descrição dos Componentes

## 3.2.1 - Eletrolisador

Um dos componentes principais do sistema, o eletrolisador modelo P 1.5 é fabricado pela Piel Tecnologia, da Itália. É definido pelo fabricante como um gerador eletrolítico para a produção de hidrogênio e oxigênio para uso em laboratórios de pesquisa. Existem dois trocadores de calor, um para o resfriamento do gás gerado, com temperatura mais alta e com um alto nível de umidade, que resfriado à temperatura próxima da ambiente faz com que o eletrólito se condense por. O outro faz o resfriamento do pacote de células através do resfriamento do eletrólito, que também sai aquecido das células e fica circulando entre estas e o trocador de calor.

Um outro componente importante é o separador gás-eletrólito, que é composto por dois pequenos reservatórios cilíndricos com uma comunicação entre si na parte inferior, que retêm o eletrólito proveniente das células para que os gases se desprendam por gravidade e possam ir para os seus respectivos trocadores de calor.

A Figura 3.3 apresenta uma visão geral do eletrolisador. Em (a) observa-se a parte dianteira, com o painel de controle e os manômetros na parte superior, os secadores de gás à direta e o reservatório de água desmineralizada colocado no chão, à frente. Em (b) têm-se a vista do fundo do mesmo, onde se observa à esquerda o primeiro elemento secador dos gases produzidos, que ainda passarão pelo purificador e por mais dois conjuntos de secagem; e à direta os ventiladores de arrefecimento dos trocadores de calor já referidos.

A Figura 3.4 mostra as fotos com os detalhes do pacote de células eletrolíticas, elemento principal do eletrolisador. Em (a) observa-se um dos contatos elétricos e a saída de oxigênio, também vista em (b), que apresenta uma visão lateral do mesmo pacote. Nestas células é aplicada uma tensão de 177 Vdc, que é fornecida pela fonte elétrica que também compõe o equipamento.



Figura 3.3 - Apresentação física do eletrolisador P 1.5. Em (a) observa-se a vista frontal do equipamento e em (b) uma vista da parte de trás do mesmo.

- A Células a Combustível
- B Eletrolisador
- C Reservatório de gás

- D Secadores
- E Sistema de aquisição de dados
- F Painel elétrico e de indicadores



(a)



(b)

Figura 3.4 - Apresentação do pacote de células eletrolíticas ("stack"). Em (a) observa-se a visão frontal e em (b) uma vista da parte lateral.

## 3.2.2 – Sistema de Purificação

Para que seja utilizado nas células a combustível o hidrogênio deve passar por um processo de purificação para que atinja uma pureza mínima de 99,995% (50.000 µmol.mol<sup>-1</sup>). Durante o processo de eletrólise os principais componentes a contaminar o hidrogênio produzido são o oxigênio, o eletrólito dissolvido em água e vapor de água. Um elemento secador no interior do eletrolisador garante que o eletrólito retorne a um reservatório, aumentando a pureza do hidrogênio e diminuindo a necessidade de reposição do eletrólito. Um sistema de secagem exterior ao eletrolisador utiliza um sal higroscópico (hidrófilo), no caso cloreto de cálcio (CaCl), para absorver o vapor de água e condensá-lo, o condensado é posteriormente retirado sistema por meio de purgas. A contaminação por oxigênio com o hidrogênio, formando água. Após a retirada do oxigênio o gás deve novamente passar por um secador para que a água produzida seja retirada do gás. Após este processo de tratamento o hidrogênio produzido possui uma pureza de 99,999% (10.000 µmol.mol<sup>-1</sup>), comprovada por análises cromatográficas, pureza satisfatória para sua utilização nas células a combustível.

# A Figura 3.5 mostra o sistema de secagem do hidrogênio (cor vermelha) e de remoção de oxigênio (cor chumbo).



Figura 3.5 – Sistema de secagem e remoção de oxigênio

#### 3.2.3 – Sistema de Medição e Aquisição de Dados

O sistema de monitoramento de dados utilizado pode ser dividido em três subsistemas: transdutores, indicadores e sistema de aquisição por computador.

Como transdutores pode-se entender os equipamentos responsáveis pela medida da grandeza física e conversão desta para um sinal elétrico. Inicialmente o sistema possuiria dois transdutores de tensão, dois de corrente, dois de vazão, dois de temperatura e dois de pressão, como indicado na Figura 3.1. Entretanto, após o início da operação do sistema, fez-se necessária a inclusão de mais um transdutor de tensão e um transdutor de corrente. Estes equipamentos foram colocados entre as células de combustível e o inversor de corrente para a medida da saída em corrente contínua das células a combustível.

Indicadores são os equipamentos responsáveis pela transformação do sinal elétrico proveniente dos transdutores em um valor numérico. Neste sistema todos os transdutores, exceto os de tensão e corrente adicionados após a montagem da planta, possuem respectivos indicadores localizados em um painel de monitoramento. Um segundo papel desempenhado pelos indicadores foi a transformação do sinal elétrico vindo dos transdutores em um sinal padrão de 0 a 5V, exceto pelos indicadores de tensão e corrente que já possuem saída padrão 0 a 5V. Este padrão é necessário para a aquisição de dados por via do computador.

O sistema de aquisição de dados compreende um computador, uma placa de aquisição de dados e um software responsável pela leitura e interpretação dos dados.

## 3.2.4 - Sistema de Armazenamento de Hidrogênio

Para o armazenamento do hidrogênio produzido foi encomendado à empresa Exportecno – Trocadores de Calor, Calderaria e Usinagem um vaso de pressão para utilização com hidrogênio com volume interno de 0,5 m<sup>3</sup> e pressão de trabalho de 6 bar (6.10<sup>5</sup> Pa). Vários modelos foram propostos pela empresa e, após algumas modificações como remoção de janelas de inspeção e de conexões desnecessárias, chegou-se ao desenho final com todas as características necessárias.

## 3.2.5 - Deionizador de Água

Para o fornecimento de água de para o sistema de eletrólise é necessário um equipamento deionizador. Devido ao pequeno consumo de água deionizada,  $11.h^{-1}(1,66.10^{-5} \text{ m}^3.\text{s}^{-1})$ , um equipamento de pequeno porte foi adquirido. Este equipamento tem capacidade de fornecimento de 50  $1.h^{-1}$  (8,33.10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) de água com condutividade entre 0,7 e 4  $\mu$ S.cm<sup>-1</sup> (70 a 400  $\mu$ S.m<sup>-1</sup>), sendo que o sistema de eletrólise exige uma condutividade da água menor que 6  $\mu$ S.cm<sup>-1</sup> (600  $\mu$ S.m<sup>-1</sup>).

O processo de deionização é feito por resinas trocadoras de íons em leito misto. A qualidade da água é ainda garantida por uma pré-filtragem, com dois filtros instalados entre a rede e o deionizador. O primeiro é um filtro simples de partículas suspensas (interface com porosidade de 25µm) e o segundo correspondendo a um filtro de carvão ativado, que livra a água de solutos inertes ionicamente, tal como o nitrogênio atmosférico.

#### 3.2.6 – Células a Combustível

O sistema de reconversão do hidrogênio em eletricidade é composto por duas células a combustível tipo PEM, fabricadas pela H-Power, modelo Power PEM 500. Cada célula possui potência nominal de 500W, totalizando 1kW elétrico de saída. O hidrogênio a ser consumido pelas células deve possuir pureza maior ou igual a 99,995% (50.000 •mol.mol<sup>-1</sup>) e pressão entre 2 e 4 bar ( 2.10<sup>5</sup> e 4.10<sup>5</sup> Pa).

No manual do usuário das células a combustível existe a especificação de que sua utilização seja feita a altitudes iguais ou inferiores à 1.000 pés (328 m), o que está diretamente ligado à concentração de oxigênio na atmosfera, uma vez que a tomada deste gás é feita a partir do ar atmosférico, onde encontra-se uma concentração média de 20,4% de oxigênio por unidade de volume. Acima dos 328 metros recomendados, a concentração de oxigênio presente no ar

torna-se menor e o número de moles deste gás pode não ser suficiente para reagir estequiométricamente com o hidrogênio mantido na faixa de pressão constante recomendada pelo fabricante.

Como o município de Campinas encontra-se a aproximadamente 680 metros do nível médio do mar (~2.073 pés), a concentração de oxigênio difere da condição de atmosfera padrão, numa relação exponencial, possuindo um valor menor, uma vez que este gradiente de concentração é negativo (para maiores altitudes, menores concentrações de gases atmosféricos). Assim, utilizando-se as células em Campinas deve-se esperar um menor rendimento energético, já que haverá falta de oxigênio nos cátodos e, conseqüentemente, excesso de hidrogênio nos ânodos. Como parte deste hidrogênio não reagirá para a geração de energia elétrica e será descartado com o gás residual, o cálculo da eficiência estará na prática considerando um consumo de hidrogênio superior ao necessário.

Como o subproduto de geração de energia elétrica através de células a combustível é unicamente vapor de água, o sistema de exaustão não necessita de nenhum equipamento especial, sendo os gases liberados diretamente para a atmosfera. A Figura 3.6 mostra as células a combustível utilizadas no sistema.



Figura 3.6 – Células a Combustível

## 3.2.7 – Inversor de Corrente

A saída elétrica das células a combustível é em corrente contínua e possui tensão variável entre 42 e 62V, sendo o valor típico de trabalho de 48V. Os aparelhos elétricos convencionais trabalham em corrente alternada e com tensão de 110 ou 220V; portanto para a adequação do sistema à utilização de aparelhos elétricos convencionais foi necessária a inclusão de um inversor de corrente.

Como qualquer tipo de bateria eletroquímica, as células a combustível permitem ligações em série ou em paralelo, sendo que nas ligações em série e corrente total do sistema corresponde à corrente de uma única célula, mas com suas tensões são somadas; nas ligações em paralelo, a corrente total fornecida é a soma das correntes individuais, sendo a tensão igual e de uma única célula. Desta forma tem-se para cada uma das configurações:

Série:

Tensão: 48 + 48V = 96Vcc Corrente: 1000W / 96V = 10,4 A

Paralelo: Tensão: 48Vcc Corrente: 1000W / 48V = 20,8 A

Em geral é preferível que um sistema trabalhe em tensões maiores e correntes menores, isto porque altas correntes necessitam de condutores de maior diâmetro e causam maior dissipação de potência na forma de calor. Entretanto, devido à inexistência de inversores de corrente comerciais operando em 96V, optou-se pela configuração em paralelo das células a combustível.

Foi utilizado um sistema "No Break" convencional como inversor de corrente, sendo as células a combustível conectadas como baterias deste aparelho. O No Break adquirido trabalha com baterias de 48V e possui potência máxima de 2000W, porém, devido a questões de custo, não possui uma saída senoidal como a rede elétrica e sim uma saída trapezoidal. Este tipo de saída impede a utilização de equipamentos de indução, tais como motores.

## 3.3 – Procedimento de Manutenção

Como todo equipamento, o sistema de produção e reconversão de hidrogênio deve passar por manutenções periódicas para garantir seu bom funcionamento durante toda sua vida útil. Especial atenção deve ser dada ao sistema de eletrólise, uma vez que seu desgaste é maior que o dos demais subsistemas da planta. Os itens constantes da Tabela 3.1 devem ser realizados para que se garanta um sistema funcionando em condições ideais:

Equipamento	Periodicidade	Ação
Eletrolisador	6 meses	Remoção dos ventiladores do eletrolisador e limpeza dos filtros de ar.
Eletrolisador	6 meses	Substituição do eletrólito do eletrolisador e limpeza dos tanques de armazenamento dos mesmos.
Eletrolisador	6 meses	Remoção da bomba de água e limpeza do sistema de circulação de água.
Eletrolisador	1 ano	Abertura do stack de eletrólise e verificação das condições dos eletrodos, remoção e limpeza dos mesmos se necessário.
Secadores	6 meses	Remoção e limpeza das válvulas de purga
Secadores	1 ano	Substituição do cloreto de cálcio (CaCl)
Secadores	6 meses	Limpeza das válvulas anti-retorno de chamas

Tabela 3.1 – Agenda da manutenção periódica nos equipamentos do sistema.

Deve-se observar que o calendário de manutenção periódica baseia-se na freqüência de utilização do equipamento. Para períodos de utilização menores do que 23 horas diárias o tempo entre as inspeções pode aumentar. Entretanto, caso o equipamento permaneça por longos períodos sem funcionamento, a realização de todos os procedimentos de manutenção antes do início da utilização pode ser necessária.

# 3.4 – Procedimento e Metodologia de Coleta de Dados

Para a caracterização da planta de produção de hidrogênio foram realizadas medições na planta piloto de produção e reconversão de hidrogênio em energia elétrica utilizando o sistema de aquisição de dados citado no item 3.2.3. As grandezas mensuradas foram: pressão do hidrogênio na entrada e saída do reservatório, temperatura na entrada e saída do reservatório, tensão e

corrente consumidas pelo sistema completo, tensão e corrente fornecidas pelas células a combustível e tensão e corrente fornecidos pelo inversor. Medidores de vazão foram instalados na entrada a saída do reservatório; estes, porém, não funcionaram corretamente devido aos seguintes fatores:

1- baixa vazão de gás: o medidor de vazão na entrada do reservatório foi dimensionado para uma vazão de gás muito próximo ao seu limite inferior de operação e esse medidor mostrouse inadequados nesse limite.

2- vazão descontínua de gás: o medidor de vazão instalado na saída do reservatório possui bom funcionamento para uma vazão contínua de gás; entretanto as células a combustível admitem a entrada de gás em intervalos e não continuamente. Este comportamento particular das células a combustível adquiridas inviabilizou a medição direta da vazão consumida de hidrogênio.

Mesmo sem as medidas diretas de vazão do hidrogênio foi possível o cálculo teórico da produção e consumo do gás através das demais grandezas termodinâmicas e do volume físico do reservatório. Para tanto considerou-se o hidrogênio um gás ideal na faixa de pressão manométrica de trabalho<sup>3</sup> (0 a 3,2 bar) e, aplicou-se a equação 3.1:

$$P_1 V = n_1 R T_1 \tag{3.1}$$

Onde: P = pressão do gás [Pa] V = volume do reservatório [m<sup>3</sup>] n = número de mols do gás R = constante dos gases [m.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>]T = temperatura do gás [K]

Desta forma, conhecidas pressão, temperatura iniciais e finais e o volume do tanque sabendo que 1 mol de um gás ideal possui um volume de 0,022427 m<sup>3</sup> nas CNTP pôde-se

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> à pressões próximas à pressão atmosférica, o erro introduzido ao considerarmos o hidrogênio um gás ideal é inferior a 0,5%, o que para este trabalho é considerado desprezível.

calcular a variação do volume de gás e, conhecendo-se o tempo decorrido, pôde-se calcular a vazão do gás.

Para a medida de potência elétrica foi simplesmente considerada a relação:

$$Pot = Vo.I \tag{3.2}$$

Onde: Pot = potência elétrica [W] Vo = tensão [V] I = Corrente [A]

E para o cálculo da energia:

$$E = Pot.Te \tag{3.3}$$

Onde: E = energia [J] Te = tempo [s]

Entretanto, para a adequação das unidades a um sistema mais usual no cotidiano, foram realizadas as seguintes conversões: P[bar], T[°C], Pot[kW], E[kWh] e Te[h].

As seguintes convensões foram utilizadas:

Eficiência global: razão entre a energia utilizada na eletrólise e a energia obtida do inversor, dada em percentual.

Eficiência do eletrolisador: razão entre a energia teórica para a realização da eletrólise  $(3,55 \text{ kWh.m}^{-3} \text{ ou } 1,08.10^7 \text{ J.m}^3)$  e a energia gasta no processo, descontada a energia de compressão.

Energia de compressão: apresentada na equação I-10

Eficiência da célula a combustível: razão entre a energia elétrica obtida na saída da célula a combustível e a energia teórica obtida da reconversão do hidrogênio (3,55 kWh.m<sup>-3</sup> ou 1,08.10<sup>7</sup> J.m<sup>3</sup>).

Eficiência do inversor: razão entre a energia elétrica em corrente alternada obtida na saída do inversor e energia elétrica em corrente contínua obtida da saída da célula a combustível.

Como carga elétrica conectada ao sistema foi utilizado um conjunto de lâmpadas de filamento, todas em paralelo, que eram ligadas ou desligadas para o aumento e diminuição do consumo elétrico do sistema. Foi utilizado este tipo de carga por se tratar de uma carga resistiva (facilitando o cálculo do consumo elétrico), por possuir baixo custo e por funcionar corretamente em qualquer nível tensão até o limite máximo de 110V.

# Capítulo 4

# **Resultados Experimentais**

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos através das medidas realizadas como descrito na seção 3.4. Baseando-se nos dados será apresentada, no capítulo 5, uma análise econômica para a implantação de sistemas de produção e reconversão de hidrogênio em energia elétrica para a aplicação em usinas hidrelétricas e em indústrias.

# 4.1 – Eficiências energéticas individuais e regime de funcionamento

## 4.1.1 - Eletrolisador e Sistema de Purificação

Como primeira característica do sistema foi analisado o desempenho do eletrolisador em relação ao tempo de seu funcionamento e a quantidade de hidrogênio produzida neste intervalo.

Conforme pode ser visto na Figura 4.1 , a variação de pressão, num período de aproximadamente 1:50 h.(6600 s), foi de 2,6 (2,6.10<sup>5</sup> Pa) bar, numa situação em que a pressão inicial do reservatório de hidrogênio encontrava-se em 0,5 bar (0,5.10<sup>5</sup> Pa).

O eletrolisador foi acoplado diretamente à rede elétrica (220 V), trabalhando a uma potência média de 6.600 W; a corrente elétrica média situou-se em 30 A.



Figura 4.1 - Evolução da pressão no reservatório com a produção de hidrogênio comparado ao consumo elétrico do eletrolisador

A pressão dentro do reservatório não deve ser menor que 1,5 bar (1,5.  $10^5$  Pa), pressão considerada como crítica para o funcionamento das células a combustível, e a máxima pressão de trabalho alcançada pelo eletrolisador é 3,2 bar (3,2.  $10^5$  Pa); tem-se desta forma uma diferença de pressão padrão para o funcionamento do eletrolisador de 1,7 bar (1,7. $10^5$  Pa). Nas condições descritas acima, o tanque estará suprido de hidrogênio em aproximadamente 72 minutos (4320 s).

É interessante notar na Figura 4.1 o padrão serrilhado que a curva da potência elétrica fornecida ao eletrolisador assume durante o período de máxima produção de hidrogênio. Isto é ocasionado pelo sistema de resfriamento do eletrólito, feito a partir de um radiador acoplado à uma hélice de circulação de ar, que aumenta a energia consumida cada vez que é acionado.

Controlando a corrente máxima do eletrolisador foi possível variar a potência média utilizada pelo equipamento e assim variar o tempo de produção de hidrogênio. Verificou-se, como mostrado na Figura 4.2, que a eficiência energética do eletrolisador é função da potência aplicada na eletrólise e, conseqüentemente, do tempo de produção.

Desta forma podemos determinar como máximo um valor de eficiência de 54,7 % alcançado em um tempo de produção de 2h55 (9300 s) ou a uma potência média de 3000W, como pode ser observado na Figura 4.2.



Figura 4.2 – Eficiência energética na produção de hidrogênio em função do tempo de produção.

A eficiência energética obtida de 54,7% está muito aquém da eficiência energética mínima esperada no projeto do sistema. De fato eletrolisadores comerciais avançados operam com eficiências energéticas de até 90% e eletrolisadores alcalinos de boa qualidade devem possuir eficiência energética de, no mínimo, 80%, o que caracteriza o eletrolisador adquirido como de muito baixa qualidade energética, como pode ser observado pela Tabela 2.6: Dados técnicos de eletrolisadores.

Ao contrário da eficiência energética obtida pelo eletrolisador, o sistema de purificação integrado ao sistema mostrou-se bastante eficiente e confiável. Análises cromatrográficas indicaram que o hidrogênio, após purificado, possuía contaminações da ordem de 10 ppm ou seja, pureza de 99,999% (10.000 µmol.mol<sup>-1</sup>). Desta forma o gás produzido não necessitou de maior purificação para ser utilizado nas células a combustível.

#### 4.1.2 – Células a Combustível

Diferente do sistema de eletrólise, as células a combustível são equipamentos de desenvolvimento muito recente e nenhuma experiência anterior ou conhecimento sobre o mesmo existia anteriormente ao projeto, tanto pelo autor quanto pelo grupo de pesquisa onde este estudo foi realizado. De fato, as células PEM adquiridas foram umas das primeiras deste tipo no país. Este fato implicou em uma análise mais detalhada do funcionamento das células sob diferentes condições a fim de especificar-se, da melhor maneira possível, as condições de trabalho e um ponto ótimo de funcionamento.

Já nos primeiros ensaios realizados, foi percebida uma ligeira diferença no comportamento do fornecimento elétrico com a variação da carga. Isto é, para uma carga especificada, a célula a combustível irá fornecer uma determinada tensão de saída e, conseqüentemente, uma determinada corrente. Ao modificar-se a carga novos valores de tensão e corrente são obtidos, porém, ao retornar-se ao valor original da carga, os valores originais de tensão e corrente não são obtidos.

Desta forma as curvas de tensão x corrente fornecida pela célula, quando do acréscimo ou decréscimo da carga associada, não são coincidentes. Ou seja o mesmo valor de carga imporá diferentes valores de tensão e corrente para os ciclos de redução ou elevação da carga. Este comportamento anômalo do fornecimento elétrico pode ser observado na Figura 4.3, caracterizando algo como uma curva de histerese.

54



Figura 4.3 – Comportamento da curva de carga com o aumento ou diminuição da carga.

Não foi encontrada nenhuma justificativa para este comportamento da célula a combustível. Devido ao fato de que, por cláusulas contratuais, não é permitida a abertura e o estudo dos componentes da célula, só é possível especular que este efeito seja causado por sistemas eletrônicos auxiliares ao pacote, tais como sistemas de proteção contra sobrecargas.

Tal como foi descrito na seção 3.2.6, houve uma preocupação quanto à pressão atmosférica ser inferior à mínima necessária para a operação da célula. Desta forma, a curva V x I foi analisada para pressões do hidrogênio dentro e fora da faixa de operação aconselhada pelo fabricante. Como mostra a Figura 4.4, não existem diferenças significantes para pressões pouco abaixo da faixa de operação apropriada que é de 2 bar  $(2.10^5 \text{ Pa})$ . Este fato pode comprovar que a menor concentração de oxigênio no ar devido à maior altitude do local de utilização da célula a combustível pode estar de fato diminuindo a eficiência energética da célula, pois uma quantidade de hidrogênio superior ao necessário para a realização da reação com o oxigênio do ar pode estar

sendo admitida. Assim sendo, uma diminuição da admissão de hidrogênio provocada por uma pressão do gás menor que o necessário não provoca mudança no fornecimento energético.



Figura 4.4 – Comportamento da curva de carga em função da pressão do hidrogênio

A Figura 4.5, mostra um gráfico da potência fornecida pela célula a combustível em função da corrente para diferentes pressões de entrada de hidrogênio. Este gráfico, além de confirmar as deduções realizadas utilizando a Figura 4.4, mostra também que a célula a combustível funciona bem mesmo fornecendo potência elétrica de saída acima da especificada pelo fabricante.

Como pode ser observado na Figura 4.5, não existe uma queda brusca na potência de saída após um máximo, valor considerado a potência nominal do equipamento, no caso da célula a combustível 500 W. A queda abrupta na potência de saída é um comportamento conhecido e esperado em outros tipos de equipamentos capazes de fornecimento elétrico, tal como painéis fotoelétricos. A Figura 4.6 mostra um gráfico comparativo para painéis fotovoltaicos com dois valores de radiação solar.



Figura 4.5 – Potência de saída da célula a combustível em função da corrente para diferentes pressões.



Figura 4.6 - Curva da potência em função da corrente para painéis fotovoltaicos
Durante a fase de testes das células a combustível ficou evidente que o consumo de hidrogênio para diferentes potências de saída não é constante, o que era esperado. Foram então realizadas medições para verificar o consumo de hidrogênio em função da potência elétrica de saída da célula a combustível. O resultado, não esperado, pode ser visto na Figura 4.7.



Figura 4.7 – Consumo de hidrogênio na célula a combustível em função da potência de saída

Como pode ser visto na Figura 4.7, o consumo de hidrogênio não é uma função linear da potência de saída, o que indica que a eficiência de conversão do hidrogênio em energia elétrica não é constante para todos os valores de potência. Desta forma a eficiência de conversão é função da potência e um máximo de eficiência deve ser determinado. A Figura 4.8 mostra a eficiência energética da célula a combustível.



Figura 4.8 – Eficiência energética do conjunto de células a combustível em função da potência de saída

Através da Figura 4.8 pode-se observar que o máximo de eficiência energética alcançado pela célula a combustível é de 45,3% quando trabalhando em uma potência de 500 W, valor que, não por coincidência, é igual à potência nominal da célula. Destes dados pode-se determinar que o ponto ótimo de funcionamento da célula a combustível se dá a uma potência de saída elétrica de 500 W, totalizando 1 kW com a utilização das duas células. Entretanto, em situações especiais, é possível um aumento na capacidade de geração elétrica de até 40%, quando o sistema de duas células pode chegar a fornecer até 1,4 kW de potência, mas o comprometimento da vida útil deste equipamento em função da sobrecarga não foi avaliado neste trabalho.

#### 4.1.3 - Reservatório de Hidrogênio

Outro aspecto observado ao sistema de produção e reconversão de hidrogênio em energia elétrica diz respeito à autonomia do reservatório de hidrogênio. Para que o sistema proposto possa ser utilizado no horário de pico de consumo elétrico (Figura 1.1), o reservatório deverá

comportar uma quantidade de hidrogênio suficiente para que as células a combustível operem durante um período mínimo de duas horas. Devido às restrições impostas à pressão mínima necessária para o bom funcionamento das células a combustível, o reservatório de hidrogênio deve ser considerado vazio quando a pressão interna atingir 1,5 bar  $(1,5.10^5 \text{ Pa})$  acima da pressão atmosférica e, devido a restrição na pressão imposta pelo eletrolisador, o tanque será considerado cheio quando sua pressão for de 3 bar  $(3.10^5 \text{ Pa})$ .

Nestas condições a autonomia do reservatório foi determinada conforme mostrado na Figura 4.9.



Figura 4.9 – Autonomia do Reservatório em função da potência elétrica fornecida pela célula a combustível

Deve-se novamente observar que os dados para a determinação da autonomia do reservatório de hidrogênio foram obtidos utilizando-se apenas uma das duas células a combustível. Ao se utilizar as células em conjunto a potência de saída tem seu valor duplicado e a autonomia do reservatório cai pela metade.

Podemos observar da Figura 4.9 que, caso as duas células sejam utilizadas em conjunto em sua potência nominal de 500 W cada, a autonomia do reservatório será apenas de 80 minutos (4800 s), tempo insuficiente para a utilização do sistema durante o horário de pico. Esta insuficiência deve-se, principalmente, a uma pressão de trabalho do eletrolisador inferior à inicialmente admitida no projeto, que seria de 6 bar ( $6.10^5$  Pa), o que envolveria o uso de um compressor de hidrogênio, retirado do projeto por questões orçamentárias.

#### 4.1.4 – Inversor de Corrente

O inversor de corrente, responsável pela transformação da corrente contínua em corrente alternada, foi o último dos equipamentos adquiridos para o sistema e suas especificações mostraram-se bastante inadequadas para a utilização no projeto. Os principais problemas relacionados ao inversor de corrente são listados a seguir:

1 – Saída de tensão trapezoidal: por razões financeiras, o inversor de corrente adquirido não possui uma saída de tensão senoidal, como a encontrada na rede elétrica, mas sim, trapezoidal.
 Esta forma de onda impede que cargas indutivas, tais como motores e aparelhos com transformadores, sejam utilizadas.

2 – Tensão de saída variável: devido à construção do circuito eletrônico do inversor, este não mantém sua tensão de saída em 110V para valores pequenos de carga. De fato, ao ser utilizada como carga apenas uma lâmpada de 60 W, a tensão de saída atinge um valor de apenas 80 V. Com o aumento da carga a tensão de saída sobe. Com uma carga superior a 400 W a tensão chega a um patamar aceitável de 100 V.

3 – Proteção contra bateria baixa: baterias eletroquímicas do tipo chumbo ácido podem ser danificadas se forem descarregadas de forma que sua tensão fique abaixo de 11 V. Desta forma o inversor de corrente mede continuamente a tensão de entrada do conjunto de baterias e, se esta for inferior a 46 V, um alarme de bateria fraca é acionado e automaticamente o sistema é desligado. Como as células a combustível fazem o papel do conjunto de baterias para o inversor e

sua tensão de saída varia de 62 a 42 V, em altas potências o inversor invariavelmente é desligado. Outro problema decorrente deste sistema de proteção do inversor deve-se ao fato de que, ao ser repentinamente adicionada carga às células a combustível, a tensão de saída destas sofre uma queda momentânea e, ocasionalmente, cai a um valor inferior a 46 V; assim sendo o sistema é desativado. Para a solução deste problema o fabricante do equipamento inversor, TS Shara, foi contatado, mas recusou-se a desativar o sistema de proteção ou a fornecer o esquema elétrico do inversor para que fosse possível desativar esta proteção.

4 – Baixa eficiência energética: o fabricante deste equipamento, em consulta prévia à compra, informou que a eficiência energética do inversor era de 95%; porém, esta eficiência é alcançada em sua potência nominal de operação e cai drasticamente fora deste ponto. O desconhecimento desta característica do funcionamento do inversor levou à aquisição de um sistema com potência nominal superior à necessária, 2 kW, em contraposição à potência de 1 kW requerida pelo sistema. Decorrente deste fato, a eficiência energética deste equipamento alcançou um patamar muito aquém do esperado, como pode ser observado nas Figura 4.10(a) e (b).



(a)



Figura 4.10 – Eficiência energética do inversor de corrente em função da potência de saída (a) e de entrada (b).



A eficiência do conjunto célula a combustível e inversor pode ser observada na Figura 4.11.

Figura 4.11 – Eficiência do conjunto inversor e célula a combustível

A informação mais importante a ser obtida do conjunto célula a combustível e inversor seja o consumo de hidrogênio para cada kWh elétrico gerado. Esta grandeza varia com a potência elétrica de saída do sistema e pode ser observada na Figura 4.12.



Figura 4.12 – Consumo de H<sub>2</sub> por kWh elétrico gerado em função da potência de saída

#### 4.2 – Determinação de um ponto ótimo de operação

Com base nos resultados apresentados no item 4.1, foi possível determinar um ponto ótimo de funcionamento do sistema. A determinação deste ponto levou em consideração as eficiências energéticas individuais e regimes de operação que não oferecessem riscos aos equipamentos envolvidos. Alem do ponto ótimo pode-se determinar pontos de máxima geração de energia e de otimização da autonomia.

Como o sistema de produção de hidrogênio não influencia nas configurações descritas acima, o eletrolisador será considerado como operando em seu ponto ótimo, ou seja, 3000 W e eficiência de 54,7%.

#### 4.2.1 – Ponto de ótima autonomia

Pode-se definir o ponto de ótima autonomia como sendo o ponto onde a capacidade de armazenamento de reservatório de hidrogênio é aquela necessária para que o sistema de reconversão de hidrogênio em energia elétrica funcione ininterruptamente durante as três horas consideradas como horário de pico (18h00 – 21h00).

Para determinar as condições de operação de cada componente do sistema deve-se observar a Figura 4.9 e determinar que a potência de trabalho das células a combustível deve ser de 300 W cada, totalizando 600W em corrente contínua. Da figura 4.10(b) pode-se identificar que a eficiência do inversor é de aproximadamente 60% para esta potência de entrada, o que dá uma potência de saída em corrente alternada de 360 W. Nestas condições a eficiência do inversor de corrente é de 60% e da célula a combustível 45% e, portanto, a eficiência do conjunto é de 27%, como se pode observar na Figura 4.11.

Um sumário das características de operação para o ponto de ótima autonomia pode ser encontrado na Tabela 4.1

Grandeza	Valor	Unidade
Potência de Saída AC	360	W
Potência de Saída da Célula	600	W
Potência do Eletrolisador	3	kW
Eficiência Inversor	60	%
Eficiência Célula	45	%
Eficiência Eletrolisador	54,7	%
Eficiência Global	14,8	%
Consumo Hidrogênio	1,15	$m^3.kWh^{-1}$
Autonomia Reservatório	120	min

Tabela 4.1 – Sumário das características de operação do sistema para ótima autonomia

#### 4.2.2 – Ponto de máxima geração elétrica

Nesta configuração é priorizado o fornecimento elétrico em detrimento das demais características do sistema. Deve-se, entretanto, evidenciar que, exigir uma potência da célula a combustível acima do especificado pelo fabricante pode comprometer de maneira não determinada a vida útil do equipamento.

Procedendo de maneira semelhante ao descrito no item anterior determina-se como máxima potência a ser fornecida pela célula a combustível 700 W (Figura 4.7), portanto, a potência de entrada em corrente contínua para o inversor será de 1400 W. Através das Figuras 4.10(b) e 4.8 pode-se determinar que a eficiência energética do inversor será de 85% e das células a combustível 43,15%. A Figura 4.11 dá a eficiência energética do conjunto e a figura 4.12 o consumo de hidrogênio por kWh elétrico produzido. A Tabela 4.2 apresenta um sumário do ponto de operação do sistema na condição de geração elétrica máxima.

Deve-se lembrar que, esta configuração exige das células a combustível uma potência superior à sua potência nominal e, portanto pode diminuir a vida útil deste equipamento.

Grandeza	Valor	Unidade
Potência de Saída AC	1200	W
Potência de Saída da Célula	1400	W
Potência do Eletrolisador	3	kW
Eficiência Inversor	85	%
Eficiência Célula	43,15	%
Eficiência Eletrolisador	54,7	%
Eficiência Global	20	%
Consumo Hidrogênio	0,78	$m^3.kWh^{-1}$
Autonomia Reservatório	45	min

Tabela 4.2 – Sumário das características de operação do sistema para máxima potência

#### 4.2.3 – Ponto de Ótima Eficiência

Nesta configuração as células a combustível trabalham em sua potência nominal, 500 W cada, com uma eficiência energética de 45,4%. Nestas condições a potência útil de saída do sistema será de 660 W e o reservatório terá autonomia de 75 minutos. Devido aos problemas descritos na seção 4.1.4, o valor de eficiência energética global não é máximo para esta configuração. Este inconveniente pode ser facilmente corrigido através do dimensionamento correto do inversor de corrente, o que muito aumentaria a eficiência energética do sistema. A Tabela 4.3 apresenta um sumário das características elétricas do sistema operando nessas condições.

Grandeza	Valor	Unidade
Potência de Saída AC	660	W
Potência de Saída da Célula	1000	W
Potência do Eletrolisador	3	kW
Eficiência Inversor	66	%
Eficiência Célula	45,4	%
Eficiência Eletrolisador	54,7	%
Eficiência Global	16,40%	%
Consumo Hidrogênio	0,96	m3.kWh <sup>-1</sup>
Autonomia Reservatório	75	min

Tabela 4.3 – Sumário das características de operação do sistema para ótima eficiência.

Esta configuração é a ideal para a operação do sistema de maneira a minimizar os custos da eletricidade gerada e, maximizar o tempo de produção assim como a vida útil de todos os equipamentos envolvidos.

## Capítulo 5

## Análise da Viabilidade Econômica

Neste capítulo é apresentada uma análise econômica para sistemas de produção e reconversão de hidrogênio em energia elétrica utilizando células a combustível. Para melhor compreensão das equações apresentadas é sugerida a leitura do Anexo I onde é realizada a dedução das mesmas.

Os resultados de eficiência energética obtidos no capítulo 4 são utilizados para a realização da análise econômica, com exceção da eficiência energética do eletrolisador, considerada muito abaixo dos limites mínimos necessários.

O procedimento de manutenção descrito na seção 3.3 justifica os custos de operação e manutenção adotados nesta análise, assim como, a inexistência de manutenção para o sistema de células a combustível justifica os baixos custos de O&M atribuídos a este equipamento.

Como parâmetros para o cálculo da viabilidade são utilizados a potência útil desejada para a saída do sistema, a tarifa para energia elétrica fora da ponta e a tarifa para energia elétrica no horário de ponta. A viabilidade econômica do sistema é definida como:

$$V = C_{EP} - C_{EH} \tag{5.1}$$

Onde: V = viabilidade econômica do sistema [US\$.ano<sup>-1</sup>] $<math>C_{EP} = custo anual da energia elétrica no horário de ponta [US$.ano<sup>-1</sup>]$  $<math>C_{EH} = custo anual da energia elétrica obtida da reconversão do hidrogênio$ [US\$.ano<sup>-1</sup>]

Qualquer valor positivo para a variável V representa que o sistema é economicamente viável. Para a facilitar a demonstração dos resultados são estudados três níveis de potência distintos:

Alta potência:	800 kW
Média potência:	400 kW
Baixa potência:	200 kW

Os três níveis de potência são definidos utilizando como parâmetro sistemas modulares de células a combustível já existentes, de 200 kW.

Pode-se definir o custo anual com energia elétrica no horário de ponta como:

$$C_{EP} = 365.P_U.T_R.Tr_P \tag{5.2}$$

Onde:  $P_U$  = potência útil do sistema [kW]  $T_R$  = tempo diário de reconversão [horas]  $Tr_P$  = tarifa elétrica no horário de ponta [US\$.kWh<sup>-1</sup>] O custo anual com a energia elétrica obtida através da reconversão do hidrogênio pode ser dividido da maneira que se segue:

$$C_{EH} = C_{PH} + C_{RH} \tag{5.3}$$

Onde:  $C_{PH}$  = custo anual da produção do hidrogênio [US\$.ano<sup>-1</sup>]  $C_{RH}$  = custo anual da reconversão do hidrogênio [US\$.ano<sup>-1</sup>]

### 5.1 - Custo Anual da Produção de Hidrogênio

O custo anual da geração do hidrogênio é composto por custos de três diferentes naturezas: custos fixos ou de capital, custos com operação e manutenção de equipamentos e, custos com insumos para a produção. Os custos fixos representam os investimentos na montagem da planta de geração de hidrogênio e são compostos pelos custos dos equipamentos e da infra-estrutura. Os custos de operação e manutenção envolvem custos com mão de obra, gerenciamento e reposição de peças. Os custos com insumos representam os custos com água deionizada, eletrólito e, principalmente, com energia elétrica.

Segundo [PLASS, 1989] o custo do hidrogênio é expresso pela razão entre soma dos custos anuais com investimento, O&M e eletricidade, de acordo com a expressão:

$$C_{PH} = C_I + C_{O\&M} + C_{INS}$$
(5.4)

Onde: 
$$C_{PH}$$
 = custo anual com a produção de hidrogênio [US\$.ano<sup>-1</sup>]  
 $C_{I}$  = custo de investimento anual [US\$.ano<sup>-1</sup>]  
 $C_{O\&M}$  = custo anual com Operação e Manutenção [US\$.ano<sup>-1</sup>]  
 $C_{INS}$  = custo anual com insumos [US\$.ano<sup>-1</sup>]

Com base em [Winter et al, 1990] pode-se calcular  $C_{O\&M}$  como uma fração dos custos de investimento, portanto:

$$C_I + C_{O\&M} = (F + OM)C_{EL} P_{EL}$$

$$(5.5)$$

Onde: F = fator anual de recuperação de capital [ano<sup>-1</sup>]OM = taxa anual de operação e manutenção [ano<sup>-1</sup>] $<math>C_{EL} = custo unitário da planta de eletrólise [US$.kW<sup>-1</sup>]$  $<math>P_{EL} = potência da planta de eletrólise [kW]$ 

A potência da planta de eletrólise pode ser obtida através da equação I-8 do Anexo I.

O fator anual de recuperação de capital é dado por:

$$F = \frac{d(1+d)^{n_{El}}}{(1+d)^{n_{El}} - 1}$$
(5.6)

Onde: d = taxa anual de desconto

 $n_{El}$  = número de anos para a amortização do capital

O custo unitário da planta de eletrólise cai com o aumento da potência da mesma e, pode ser estimado através das referências [BOCKRIS et al., 1981], [ANDREASSEN et al., 1993], [BERRY et al. 1996], [STUCK 1991], [NORSK HYDRO 1983] e [OUELLETTE 1995]. A Figura 5.1 e a Tabela 5.1 mostram o custo unitário.



Figura 5.1 – Custo unitário da planta de eletrólise

O ajuste da curva apresentada na Figura 5.1 dá para o custo unitário da planta de eletrólise a equação:

$$C_{EL} = 9822.(C_{Elet})^{-0.2946}$$
(5.7)

Capacidade de produção 1000 m <sup>3</sup> /h	Custo unitário da planta de eletrólise US\$/kW
1,0	1100.00
4,0	800.00
10,0	600.00
20,0	500.00
30,0	479.00
40,0	478.00
50,0	477.00

Tabela 5.1 – Custo unitário da planta de eletrólise

Os custos com insumos para a produção do hidrogênio são compostos pelos custos com eletrólito, água e eletricidade. Os custos referentes à reposição de eletrólito são mínimos, uma vez que o este é reaproveitado, sendo reposto apenas em situações de manutenção. Como especificado na Tabela 3.1. Portanto, podem ser absorvidos nos custos de O&M. A água utilizada na eletrólise também possui baixo custo uma vez que a operação das célula a combustível pode fornecer água com qualidade suficiente para a eletrólise. Desta forma o principal insumo para a

produção do hidrogênio eletrolítico é a energia elétrica e esta é utilizada em dois momentos do processo: durante a produção do hidrogênio e durante a compressão do gás. A aproximação dos custos anuais com insumos para custos anuais com eletricidade é então adotada.

$$C_{INS} = C_E \tag{5.8}$$

$$C_E = (Cons_P + Cons_C)Tr_E$$
(5.9)

Onde:  $C_E = custo anual com eletricidade [US$.ano<sup>-1</sup>]$ Cons<sub>P</sub> = consumo elétrico anual com a produção do hidrogênio [kWh.ano<sup>-1</sup>]Cons<sub>C</sub> = consumo elétrico anual com a compressão do hidrogênio [kWh.ano<sup>-1</sup>]Tr<sub>F</sub> = tarifa elétrica fora do horário de ponta [US\$.kWh<sup>-1</sup>]

O consumo elétrico anual com a produção do hidrogênio pode ser calculado pela expressão:

$$Cons_p = 365.T_p.P_{El} \tag{5.10}$$

O consumo elétrico anual com a compressão do hidrogênio pode ser calculado através da equação 5.11.

$$Cons_{C} = 365.T_{P}.P_{Comp}$$

$$(5.11)$$

A Tabela 5.2 resume os parâmetros utilizados para o cálculo dos custos anuais com a produção de hidrogênio.

Grandeza	Símbolo	Valor	Unidade	Referência
Taxa anual de desconto	d	10	$\%.ano^{-1}$	
Tempo de amortização	n	20	ano <sup>-1</sup>	[Winter et al, 1990]
Taxa de O&M	OM	6	$\%.ano^{-1}$	[Winter et al, 1990]
Tempo diário de reconversão	T <sub>R</sub>	3	hora	Anexo I
Tempo diário de produção	T <sub>P</sub>	21	hora	Anexo I

Tabela 5.2 – Parâmetros utilizados no cálculo dos custos anuais da produção de hidrogênio

#### 5.2 – Custo Anual da Reconversão do Hidrogênio em Energia Elétrica

Diferente dos custos de geração do hidrogênio, os custos de reconversão do gás em energia elétrica não dependem dos custos com insumos. Assim sendo, os principais custos envolvendo o sistema de reconversão do hidrogênio são os custos de investimento e de operação e manutenção.

O custo anual de um sistema de células a combustível pode ser expresso da forma:

$$C_{C} = \left(F_{Cel} \cdot C_{Cel} + C_{CO\&M}\right) P_{Cel}$$

$$(5.12)$$

Onde:  $C_{C}$  = custo anual do sistema de células a combustível [US\$.ano<sup>-1</sup>]  $F_{Cel}$  = fator de recuperação de capital para células a combustível [ano<sup>-1</sup>]  $C_{CO\&M}$  = custo anual com operação e manutenção [US\$.kW<sup>-1</sup>.ano<sup>-1</sup>]  $C_{Cel}$  = custo unitário de sistemas de células a combustível [US\$.kW<sup>-1</sup>]

O fator de recuperação de capital para células a combustível, semelhantemente ao sistema de eletrólise, pode ser calculado pela expressão:

$$F = \frac{d_{Cel} \left(1 + d_{Cel}\right)^{n_{Cel}}}{\left(1 + d_{Cel}\right)^{n_{Cel}} - 1}$$
(5.13)

Onde:  $d_{Cel}$ : taxa anual de desconto para células a combustível  $n_{Cel}$ : número de anos para a amortização do capital

O tempo de amortização do capital é considerado como o mesmo da vida útil das células a combustível. Muita polêmica é gerada sobre a vida útil desses equipamentos, na literatura são encontrados valores que vão de 3 a 15 anos sendo esses limites bastante discutidos, tanto pelos favoráveis quanto pelos opositores a sistemas utilizando células a combustível. Segundo [RALPH, T, 1997] a vida útil desses equipamentos pode ser considerada de até 50.000 horas o que para as condições de trabalho aqui apresentadas equivalem a 45 anos. Para efeito de cálculos, é utilizada um tempo de amortização de 20 anos, o mesmo utilizado no sistema de eletrólise.

A potência necessária para o sistema de células a combustível pode ser determinada através da equação I-2. Por se tratarem de equipamentos em pleno desenvolvimento tecnológico, as células a combustível não possuem um custo unitário bem determinado, uma vez que este cai com o amadurecimento da tecnologia e, muitos sistemas instalados, por se tratarem de sistemas utilizados em pesquisa e desenvolvimento, não têm seus custos revelados. Entretanto, pode-se com base em [THOMAS et al, 2000] assumir a seguinte relação para o custo de células a combustível do tipo PEM com potências superiores a 20kW.

$$C_{cel} = 1.500 \text{ US}\$.\text{kW}^{-1}$$
 (5.14)

Onde:  $C_{Cel}$  = custo unitário de sistemas de células a combustível [US\$.kW<sup>-1</sup>]

De [LIPMAN et al, 2003] pode-se obter um custo anual de operação e manutenção para sistemas com potência superior a 250kW, como o expressado na relação:

$$C_{CO\&M} = 49 \text{ US}\$.\text{kW}^{-1}$$
 (5.15)

Onde:  $C_{CO\&M}$  = custo anual com operação e manutenção para o sistema de células a combustível [US\$.kW<sup>-1</sup>]

## 5.3 – Análise da Viabilidade Econômica

Utilizando as equações demonstradas, pode-se analisar a viabilidade econômica para os sistemas de pequena, média e grande potência apresentados no início do capítulo, para tanto devemos incluir uma nova variável a fim de facilitar os cálculos:

$$R = \frac{Tr_P}{Tr_F}$$
(5.16)

Onde: R = razão entre as tarifas elétricas na ponta de carga e fora da ponta de carga

As tabelas 5.3 e 5.4 resumem os parâmetros comuns a todos os sistemas utilizados para os cálculos.

Parâmetro	Sigla	Valor	Unidade
Potência útil do sistema	Pu	200	kW
Tempo de produção	Тр	21	horas
Tempo de reconversão	Tr	3	horas
Eficiência eletrolisador	ηel	0,8	
Eficiência célula	ηcel	0,5	
Eficiência inversor	ηi	0,9	
Eficiência compressor	ηc	0,75	
Taxa de compressão	С	200	
Razão entre calores específicos	k	1,41	
Pressão de entrada do gás	P1	100000	Pa
Densidade do hidrogênio	$\rho_{H2}$	0,08987	kg.m⁻³

Tabela 5.3 – Parâmetros físicos comuns aos sistemas de pequena, média e alta potência.

Tabela 5.4 – Parâmetros econômicos comuns aos sistemas de pequena, média e alta potência.

Parâmetro	Sigla	Valor	Unidade
Taxa anual de desconto	d	0,1	ano <sup>-1</sup>
Tempo de amortização do sistema de			
eletrólise	n	20	ano
Taxa de O&M	OM	0,06	ano <sup>-1</sup>
Taxa anual de desconto	dcel	0,1	ano <sup>-1</sup>
Tempo de amortização do sistema de			
células a combustível	ncel	20	ano

#### Sistema de Baixa Potência

Neste sistema a potência útil de saída é de 200kW, a Tabela 5.5 resume as características físicas particulares deste sistema. A Tabela 5.6 resume as características econômicas do sistema

A viabilidade econômica do sistema pode ser observada através da Figura 5.2. Nesta figura a linha vermelha representa o custo anual de energia elétrica gerada utilizado o sistema de produção e reconversão de hidrogênio. As linhas pretas representam o custo anual da energia elétrica consumida no horário de ponta para vários valores de R. Nas situações onde a linha vermelha está abaixo das linhas pretas existe a possibilidade econômica da implantação do sistema.

Grandeza	Sigla	Valor	Unidade
Potência Inversor	Pi	200	kW
Potência Célula	Pcel	222,22	kW
Energia útil de saída	Eu	600	kWh
Energia armazenada no H2	Ea	1333,333	kWh
Volume de Hidrogênio	Vh2	375,5869	m3
Capacidade do eletrolisador	Celet	17,88509	m3/hora
Potência do eletrolisador	Pelet	79,36508	kW
Energia teórica de compressão	Ec	11,82606	kWh
Potência teórica do compressor	Pc	0,563146	kW
Energia de compressão	Ecomp	15,76808	kWh
Potência do compressor	Pcomp	0,750861	kW
Vazão mássica	Q	0,000446	kg/s
Energia gasta na eletrólise	Eel	1666,667	kWh
Energia total para produção do H <sub>2</sub>	Eg	1682,435	kWh

Tabela 5.5 – Características físicas do sistema de baixa potência

Grandeza	Sigla	Valor	Unidade	Equação
Custo anual da energia na ponta/Trp	$C_{ep}/T_{rp}$	219000	kWh.ano <sup>-1</sup>	5.2
Custo anual da energia obtida do H2	C <sub>eh</sub>		US\$.ano <sup>-1</sup>	5.3
Custo anual da produção do hidrogênio/Trf	Cph/Trf		US\$.ano <sup>-1</sup>	5.4
Custo anual de investimento + O&M	$C_i + C_{om}$	39150,21	US\$.ano <sup>-1</sup>	5.5
Fator de recuperação de capital	F	0,11746	ano <sup>-1</sup>	5.6
Custo unitário da planta de eletrólise	Cel	4199,679	US\$.kW⁻¹	5.7
Custo anual com eletricidade/Trf	Ce/Trf	614088,7	US\$.ano <sup>-1</sup>	5.9
Consumo elétrico anual para geração H2	Consp	608333,3	kWh.ano <sup>-1</sup>	5.10
Consumo elétrico anual para compressão do H2	Consc	5755,349	kWh.ano <sup>-1</sup>	5.11
Custo anual da reconversão do H2	Сс	50042	US\$.ano <sup>-1</sup>	5.12
Fator de recuperação de capital	Fcel	0,11746	ano⁻¹	5.13
Custo unitário das células a combustível	Ccel	1500	US\$.kW⁻¹	5.14
Custo anual de O&M	C <sub>co&amp;m</sub>	49	US\$.kW <sup>-1</sup> .ano <sup>-1</sup>	5.15

Tabela 5.6 - Características econômicas do sistema de baixa potência



Figura 5.2 – Representação da viabilidade econômica do sistema de produção e reconversão de hidrogênio de baixa potência

Para o sistema de média potência ou seja, 400 kW, os fatores econômicos são apresentados na Tabela 5.7

Grandeza	Sigla	Valor	Unidade	Equação
Custo anual da energia na ponta/Trp	Cep/Trp	438000	kWh.ano <sup>-1</sup>	5.2
Custo anual da energia obtida do H2	Ceh		US\$.ano <sup>-1</sup>	5.3
Custo anual da produção do hidrogênio / Trf	Cph/Trf		US\$.ano <sup>-1</sup>	5.4
Custo anual de investimento + O&M	Ci + Com	63838,21	US\$.ano <sup>-1</sup>	5.5
Fator de recuperação de capital	F	0,11746	ano⁻¹	5.6
Custo unitário da planta de eletrólise	Cel	3423,991	US\$.kW⁻¹	5.7
Custo anual com eletricidade / Trf	Ce/Trf	1228177	US\$.ano <sup>-1</sup>	5.9
Consumo elétrico anual para geração H <sub>2</sub>	Consp	1216667	kWh.ano⁻¹	5.10
Consumo elétrico anual para compressão do H <sub>2</sub>	Consc	11510,7	kWh.ano <sup>-1</sup>	5.11
Custo anual da reconversão do H2	Сс	100084	US\$.ano <sup>-1</sup>	5.12
Fator de recuperação de capital	Fcel	0,11746	ano <sup>-1</sup>	5.13
Custo unitário das células a combustível	Ccel	1500	US\$.kW⁻¹	5.14
Custo anual de O&M	Cco&m	49	US\$.kW <sup>-1</sup> .ano <sup>-1</sup>	5.15

Tabela 5.7 – Características econômicas do sistema de média potência

A viabilidade econômica do sistema de medis potência está representada na Figura 5.3.



Figura 5.3 – Representação da viabilidade econômica do sistema de produção e reconversão de hidrogênio de média potência

Sistema de Alta Potência

O sistema de alta potência possui a capacidade de alimentar instalações de até 800kW, nessas condições a Tabela 5.8 resume suas características econômicas.

Grandeza	Sigla	Valor	Unidade	Equação
Custo anual da energia na ponta/Trp	Cep/Trp	876000	kWh.ano <sup>-1</sup>	5.2
Custo anual da energia obtida do H2	Ceh		US\$.ano <sup>-1</sup>	5.3
Custo anual da produção do hidrogênio/Trf	Cph/Trf		US\$.ano <sup>-1</sup>	5.4
Custo anual de investimento + O&M	Ci + Com	104094,4	US\$.ano <sup>-1</sup>	5.5
Fator de recuperação de capital	F	0,11746	ano <sup>-1</sup>	5.6
Custo unitário da planta de eletrólise	Cel	2791,574	US\$.kW⁻¹	5.7
Custo anual com eletricidade/Trf	Ce/Trf	2456355	US\$.ano <sup>-1</sup>	5.9
Consumo elétrico anual para geração H2	Consp	2433333	kWh.ano <sup>-1</sup>	5.10
Consumo elétrico anual para compressão do H2	Consc	23021,4	kWh.ano <sup>-1</sup>	5.11
Custo anual da reconversão do H2	Сс	200168	US\$.ano <sup>-1</sup>	5.12
Fator de recuperação de capital	Fcel	0,11746	ano <sup>-1</sup>	5.13
Custo unitário das células a combustível	Ccel	1500	US\$.kW⁻¹	5.14
Taxa de O&M	Cco&m	49	US\$.kW <sup>-1</sup> .ano <sup>-1</sup>	5.15

Tabela 5.8 – Características econômicas do sistema de alta potência





Figura 5.4 – Representação da viabilidade econômica do sistema de produção e reconversão de hidrogênio de alta potência

# 5.4 – Perspectivas de Inserção de Sistemas de Produção e Reconversão de Hidrogênio em Energia Elétrica no Mercado

Pode ser observado nas figuras 5.2, 5.3 e 5.4 que um sistema de produção e reconversão de hidrogênio em energia elétrica apenas é viável para grandes diferenças entre as tarifas elétricas na ponta e fora da ponta e, para altos valores de tarifas. Isto se deve ao grande investimento necessário para a implantação do sistema, investimento que deve ser diluído na diferença tarifária. Entretanto as atuais tarifas aplicadas não correspondem aos requisitos de viabilidade do sistema e raros são os casos onde a razão entre as tarifas é superior a 4. Neste item será desenvolvido um cálculo inverso para determinar, partindo das condições tarifárias atuais, quais os custos a serem atingidos pelos componentes do sistema de maneira que este seja viável para a aplicação industrial.

A Tabela 5.9 mostra as tarifas aplicadas por diferentes concessionárias para a ponta e fora da ponta para o grupo industrial.

Subgrupo	Concessionária	Resolução	Tarifa na Ponta	Tarifa Fora da	R
		ANEEL	US\$.kWh <sup>-1</sup>	Ponta US\$.kWh <sup>-1</sup>	
A2	ENERSUL	389 de 17/07/02	0,0243	0,0171	1,42
A2	ELEKTRO	333 de 18/07/02	0,0256	0,0183	1,39
A4	CELTINS	328 de 03/07/03	0,270	0,031	8,71
A4	CELPE	127 de 27/03/03	0,0529	0,0251	2,1
A4	DEMEI	297 de 26/06/03	0,0501	0,0229	2,18

Tabela 5.9 – Tarifas aplicadas para a ponta e fora da ponta de carga

Fonte: ANEEL

Dadas as tarifas apresentadas na Tabela 5.9, são utilizados os seguintes valores na análise de viabilidade do sistema:  $Tr_F = 0,0229 \text{ US}\$.\text{kWh}^{-1}$  e R = 4. Nessas condições tarifárias o sistema como proposto no item 5.3 não é viável o que pode ser observado nas figuras 5.2, 5.3 e 5.4. Para tornar o sistema viável devemos diminuir os altos custos de instalação e diluir estes custos em uma maior produção elétrica. Isto pode ser realizado das seguintes maneiras:

1- Aumento na eficiência energética: para um sistema com eficiência da ordem de 35% nenhuma razão entre as tarifas na ponta e fora da ponta de carga menor que 2,85 tornará o sistema viável, mesmo que os custos de investimento no sistema sejam iguais a zero. Isso ocorre devido à perda de energia durante as etapas do processo. Incrementos na eficiência energética do sistema aumentam a sua viabilidade econômica. Os componentes passíveis de melhorias em suas eficiências energéticas são os eletrolisadores e as células a combustível e os inversores. Segundo [DOE, 2000] pode-se assumir uma eficiência energética de 96,5% para inversores de corrente com potências superiores a 1 MW.

Eletrolisadores avançados, como os citados no capítulo 2, possuem eficiência energética da ordem de 90% e já se encontram disponíveis no mercado, porém, com um custo mais alto. Entretanto estes custos tendem a cair com o amadurecimento da tecnologia a ponto de se equivalerem aos custos atuais.

Com base em [THOMAS et al, 2000] assume-se que a eficiência de sistemas de células a combustível tipo PEM alcancem até 56%. Porém é de se esperar um aumento na eficiência energética de equipamentos deste tipo para a casa dos 65% nos próximos anos.

2- Aumento da capacidade de eletrólise: podemos observar da figura 5.1 que a capacidade do sistema eletrolisador é bastante baixa e desta forma o custo unitário deste equipamento é bastante alto, um aumento na potência de saída do sistema e, conseqüentemente, na capacidade do sistema de eletrólise reduziria consideravelmente o custo unitário deste sistema. Nesta linha de raciocínio pode-se imaginar um grupo de indústrias fazendo uso de um único sistema de produção e reconversão de hidrogênio, é atribuída arbitrariamente uma potência de saída de 150.000 kW a este sistema e, desta forma, tem-se:

Potência do eletrolisador: 38000 kW Capacidade do eletrolisador: 9600 m<sup>3</sup>.hora<sup>-1</sup> Custo unitário do eletrolisador: 660 US\$.kW<sup>-1</sup> 3- Diminuição dos custos das células a combustível: os sistemas eletrolisadores são equipamentos que já possuem tecnologia madura e, pouco tem-se a ganhar nos custos deste equipamento, por outro lado, as células a combustível são de desenvolvimento recente e seus custos vem caindo exponencialmente ao longo dos últimos anos.

Trabalhando com estas hipóteses otimistas, pode-se determinar o custo alvo dos sistemas de células a combustível, para que o armazenamento de energia elétrica na forma de hidrogênio seja economicamente viável. O que pode ser observado na Figura 5.5



Figura 5.5 – Custo alvo das células a combustível

Da Figura 5.5 pode-se observar que o custo unitário a ser atingido pelas células a combustível para que sistemas trabalhando com baixos valores de R possam ser economicamente viáveis é de 300 US\$.kW<sup>-1</sup>. Entretanto, sistemas trabalhando com altos valores de R como os apresentados pela CELTINS na Tabela 5.9 podem ser viáveis nos custos atuais dos equipamentos.

Um importante resultado diz respeito à possibilidade teórica do sistema ser economicamente viável. A relação I-17 é condição necessária, mas não suficiente para a existência de viabilidade econômica, dadas quaisquer características físicas ou econômicas do sistema.

#### Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos

### 6.1 – Conclusões

As principais conclusões obtidas neste trabalho podem ser resumidas:

1- Sistemas de armazenamento de energia elétrica utilizando o hidrogênio como um vetor energético são tecnicamente viáveis; entretanto seus principais componentes ainda carecem de maior desenvolvimento tecnológico a fim de tornar a tecnologia mais confiável, mais eficiente e, sobretudo, mais barata.

2- O armazenamento do hidrogênio é um grande empecilho tecnológico a ser solucionado antes que sistemas como os propostos neste trabalho possam ser utilizados.

Como mencionado na seção 2.1.2, os atuais sistemas de armazenamento de hidrogênio gasoso possuem baixa densidade energética por unidade de volume, ou seja, são muito grandes. Em alguns casos os gastos energéticos e custos de implantação para a aplicação proposta são inaceitáveis, como no exemplo do armazenamento líquido ou, ainda, necessitam de desenvolvimento tecnológico para tornarem-se viáveis, caso dos compostos intermediários.

3- As células a combustível ainda carecem de diminuição nos custos para se tornarem economicamente viáveis.

Os sistemas utilizando células a combustível vem, ao longo dos últimos anos, recebendo atenção especial em todo mundo. Para todos os tipos de células tem havido grande desenvolvimento e grandes ganhos vêm sendo obtidos no sentido de aumentar a vida útil desses equipamentos, melhorar sua eficiência energética e, diminuir seus custos. Espera-se que, com o início da produção em série destes equipamentos, seus custos caiam a níveis próximos dos necessários para sua utilização em alguns nichos de mercado e, em um futuro próximo, esses equipamentos tornem-se uma alternativa viável para geração de energia elétrica.

4- A eficiência energética dos componentes envolvidos é determinante para a viabilidade econômica do sistema, e as características de operação de cada equipamento devem ser cuidadosamente analisadas durante a fase de projeto de sistemas do tipo proposto por este trabalho.

5- Dados os custos e eficiências energéticas atualmente encontrados na literatura, existe a possibilidade econômica da utilização de sistemas de armazenamento de energia elétrica na forma de hidrogênio em alguns nichos de mercado, onde exista grande diferença entre as tarifas para energia elétrica na ponta e fora da ponta. Além de uma grande diferença entre as tarifas é importante que o custo da eletricidade seja alto, a fim de se diluir mais rapidamente os custos de implantação do sistema.

6- Para a viabilização econômica de sistemas como os propostos é um requisito fundamental que a razão entre tarifas R seja maior que o inverso da eficiência energética global do sistema.

7- Para as atuais eficiências energéticas dos componentes do sistema e relações de tarifas aplicadas na Região Sudeste, o sistema proposto não é viável.

88

8- O sistema proposto irá se tornar viável para uma razão de tarifas R = 4 quando os sistemas de células a combustível atingirem um custo unitário de 300 US\$.kW<sup>-1</sup>.

#### 6.2 – Sugestões para Futuros Trabalhos

Podemos sugerir para futuros trabalhos:

1- Análise do custo unitário de células a combustível. Assim como os sistemas de eletrólise, os sistemas de células a combustível possuem um custo de instalação unitário variável com a potência do sistema. Neste trabalho foi admitido um custo unitário de 1.500 US\$.kW<sup>-1</sup> para todos os sistemas independente de sua potência.

2- Aprofundamento da análise de viabilidade econômica: a análise de viabilidade econômica realizada neste trabalho não leva em consideração impostos, legislação e a possibilidade da negociação das tarifas elétricas por consumidores livres (que possuem demanda superior a 3MW) e, por esta razão, podem optar pela concessionária e pelas condições de pagamento da energia.

3- Análise da possibilidade da comercialização do hidrogênio. Como apresentado na seção 2.1.3, o mercado brasileiro de hidrogênio possui tendência de crescimento. Neste contexto futuros trabalhos abordando a questão da venda de parte ou de toda a produção de hidrogênio como um insumo químico é importante.

4- Comparação dos custos de implantação dos sistema de armazenamento aqui proposto com outros meios de produção de energia elétrica na ponta de carga, como por exemplo sistemas utilizando geradores diesel.

## **Referências Bibliográficas**

- ABIQUIM. Anuário Estatístico da Indústria Química Brasileira. São Paulo, 1990 2000.
- Amankwah, K. A. G. et. al. Hydrogen Storage on Superactivated Carbon at Refrigeration Temperatures, First Annual Meeting of the National Hydrogen Association, EPRI - Electric Power Research Institute - GS - 7248s, Report Summary, Califórnia, 1991.
- Andreassen, K. et al. *Norwegian Hydro Energy in Germany (NHEG)*, Int. J. Hydrogen Energy, v.18, n.4, p.325-336, 1993.
- BCC INC., World Global Hydrogen Demand by Type of Category with Table: Bulk Hydrogen Demand, 2002.
- Berry, G. D. et al *Hydrogen as a Future Transportation Fuel*, Energy, v. 21, n. 4, p. 289-303, 1996
- Bockris, J. O'M. et al. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, v.2, p.1-104, Plenum Press, New York, U.S.A, 1981.
- CHESF Companhia Hidrelétrica do São Francisco. *Fontes Energéticas Brasileiras*, Inventário de Tecnologias. Vol. IV. 1987.
- DOE Departament Of Energy. Fuel Cell Handbook, 5 ed., outubro 2000.

- Friberg, R. A Photovoltaic Solar-Hydrogen Power Plant for Rural Electrification in India Part 1: A General Survey of Technologies Applicable within the Solar-Hydrogen Concept, Int. J. Hydrogen Energy, v.18, n. 10, p. 853-882, 1993.
- IBGE, Anuário Estatístico 2000, 2001.
- Kelley, J. H., Laumann, E. A. Hydrogen Tomorrow: Demands & Technology Requirements, Report of the Nasa Hydrogen Energy Systems Technology Study, p. 1-142, NASA, E.U.A, 1975.
- L'Air Liquide. Gas Encyclopaedia. Elsevier Science Publishers, p. 909, Holanda, 1976.
- Leroy, R.L.; *Industrial Water Electrolysis: Present and Future*; International Journal of Hydrogen Energy (IJHE); v.08 (06); pp. 401-407; 1983;
- Lipman, E. T., Edwards, J. L., Kammen, D. M. Fuel Cell Economics: Comparing the Costs of Generating Power With Stationary and Motor Vehicle PEM Fuel Cell Systems, Enegy Policy, em publicação.
- Lof, P. Elsevier's Periodic Table of the Elements; Elsevier Science Publishers B.V.; 1987;
- Norsk Hydro, Usina de Fertilizante Fabricado por Processo Eletrolítico para a Área de Minas Gerais - Estudo de Viabilidade, Relatório Interno, 40p, Noruega, 1983.
- Öney, F. et al. *Evaluation of Pipeline Transportation of Hydrogen and Natural Gas Mixtures*, Int. J. Hydrogen Energy, V. 19, No. 10, pp. 813-822, 1994.
- Ouellette, N. et al. *Hydrogen from Remote Excess Hydroelectricity. Part I: Production Plant Capacity and Production Costs*, Int. J. Hydrogen Energy, v.20, n.11, p.865-871, 1995.
- Plass Jr, H. J. *Hydrogen System Application Analysis*, Task A, Internal Report, University of Miami, 1989.
- Pottier, J. et. al *Large Scale Storage and Transmission of Gaseous Hydrogen*, Proc. 7th World Hydrogen Energy Conf., pp.1095-1107, 1988.

- Ralph, T. Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Progress in Cost Reduction of Key Components, Platinum Metals Review, v 41, pp 102 107, 1997.
- Santarelli, M. G. L. et al, Different Fuelling Technologies For Urban Transport Bus Service in an Italian Big Town: Economic, Environmental and Social Considerations, Energy Conversion & Management, v 44, n 11, pp 2353 – 2370, 2003.
- Shreve, R.N., Brink Jr., A., Indústria de Processos Químicos, Ed. Guanabara Dois. Rio de Janeiro, 1980.
- Silva, E. P. Introdução a Tecnologia e Economia do Hidrogênio, Editora da UNICAMP, 1991.
- Souza, S. N. M., Silva, E. P. Integração da Energia Hidroelétrica Secundária e do Gás Natural por meio do Hidrogênio, II Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, UNICAMP, Campinas - SP, Brasil, dezembro, 1994.
- Stucki, S. *The Cost of Electrolytic Hydrogen from Off-Peak Power*, Int. J. Hydrogen Energy, v.16, n. 7, p. 461-467, 1991.
- Thomas, C. E. et al, *Analysis of Residential Fuel Cell Systens & PNGV Fuel Cell Vehicles*, Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, 2000.
- Winter, C. J. et al. *Hydrogen as an Energy Carrier: What is known ? What do we need to learn ?*, Int. J. Hydrogen Energy, v.15, n.2, p.79-81, 1990.
- Zwanziger, M. G. et al. *Tecnologia e Economia do Ciclo do Hidrogênio*, Relatório Interno, Laboratório de Hidrogênio Unicamp, Campinas, 1980.

## Anexo I

## Metodologia para Dimensionamento de uma Planta de Produção e Reconversão de Hidrogênio em Energia Elétrica

Neste anexo é apresentada uma metodologia para o dimensionamento de um sistema de produção e reconversão de hidrogênio. Algumas das equações aqui demonstradas são utilizadas no Capítulo 5 para o cálculo da viabilidade econômica do sistema.

Como parâmetros principais para o dimensionamento do sistema são utilizados:

$$\begin{split} P_U: & \text{potência útil de saída em corrente alternada desejada para o sistema} \\ \eta_{Cel}: & \text{eficiência energética da célula a combustível} \\ \eta_I: & \text{eficiência energética do inversor} \\ \eta_{El}: & \text{eficiência energética do eletrolisador} \\ \eta_C: & \text{eficiência energética do compressor} \\ C: & \text{taxa de compressão do hidrogênio} \\ T_R: & \text{tempo diário de reconversão do hidrogênio} \\ T_P: & \text{tempo diário de produção do hidrogênio} \end{split}$$

Dada a potência elétrica de saída  $P_U$  pode-se determinar a potência elétrica do sistema inversor e calcular a potência elétrica das células a combustível.

$$P_I = P_U \tag{I-1}$$

$$E_U = T_R \cdot P_U \tag{I-2}$$

Onde:  $P_I$  = potência nominal do inversor [kW]  $E_U$  = energia útil de saída [kWh]  $\eta_I$  = eficiência energética do inversor  $P_U$  = potência útil de saída [kW]

Tomando o tempo de reconversão do hidrogênio em energia elétrica como  $T_R$  horas, podemos determinar o conteúdo energético a ser armazenado na forma de hidrogênio e, portanto, o volume necessário deste gás.

$$P_{Cel} = \frac{P_U}{\eta_I} \tag{I-3}$$

$$E_A = \frac{T_R P_U}{\eta_I \eta_{Cel}}$$
(I-4)

Onde: 
$$T_R$$
 = tempo de reconversão [hora]  
 $E_A$  = energia armazenada na forma de hidrogênio [kWh]  
 $\eta_{Cel}$  = eficiência energética do inversor  
 $P_{Cel}$  = potência das células a combustível [kW]

O volume de hidrogênio armazenado em condições normais de temperatura e pressão é dado por:

$$V_{H_2} = \frac{E_A}{3,55}$$
(I-5)
Onde:  $V_{H2}$  = volume de hidrogênio armazenado [m<sup>3</sup>]

O fator 3,55 kWh.m<sup>-3</sup> (12,78 MJ.m<sup>-3</sup>) é a energia contida no hidrogênio por unidade de volume para conversão com eficiência de 100%, utilizando o poder calorífico superior do hidrogênio.

Substituindo a equação I-4 na equação I-5 tem-se:

$$V_{H_2} = \frac{T_R P_U}{3,55.\eta_I \eta_{Cel}}$$
(I-6)

Para o dimensionamento do sistema de produção e compressão de hidrogênio devemos partir do volume de gás necessário e então determinar os parâmetros do sistema.

Dado o volume  $V_{H2}$  de hidrogênio a ser produzido em  $T_P$  horas, a capacidade de produção do sistema eletrolisador é dada por:

$$C_{Elet} = \frac{V_{H_2}}{T_p} \tag{I-7}$$

Onde:  $C_{Elet}$  = capacidade de produção do eletrolisador [m<sup>3</sup>.hora<sup>-1</sup>]  $T_P$  = tempo de produção [horas]

A potência da planta de eletrólise pode ser calculada diretamente da equação I-7 e é dada por:

$$P_{EL} = \frac{3,55.C_{Elet}}{\eta_{El}} \tag{I-8}$$

Onde:  $P_{El}$  = potência consumida pelo eletrolisador

O tempo de produção deve ser determinado de maneira que o sistema de eletrólise trabalhe no horário de menor custo da energia elétrica, minimizando o custo final da energia reconvertida. No caso de grandes quantidades de hidrogênio produzido, devemos comprimir o gás de maneira a diminuir o volume dos tanques de armazenamento. Podemos determinar a energia gasta na compressão através da relação:

$$E_{Comp} = \frac{E_C}{\eta_C}$$
(I-9)

Onde:  $E_{Comp}$  = energia gasta na compressão [kWh]  $E_{C}$  = energia teórica necessária para a compressão do gás em uma taxa C  $\eta_{C}$  = eficiência do compressor

A potência necessária para a compressão do hidrogênio é dada pela equação I-10 [Öney et al, 1994]

$$P_{C} = P_{1}Q\frac{k}{k-1}\left(C^{(k-1)/k} - 1\right)$$
(I-10)

Onde:  $P_C$  = potência teórica do compressor [W] P1 = pressão de entrada do gás [Pa] Q = vazão mássica de gás [kg.s<sup>-1</sup>] k = razão entre calores específicos C = taxa de compressão

Dada a produção de hidrogênio determinada pela equação (I-7) pode-se calcular a vazão mássica:

$$Q = \frac{C_{Elet} \cdot \rho_{H2}}{3600} \tag{I-11}$$

Onde: 
$$\rho_{H2}$$
 = densidade do hidrogênio na CNTP [kg.m<sup>-3</sup>]

O fator 3.600 corresponde à conversão de m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> para m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

A energia para a compressão do hidrogênio será dada por:

$$E_{C} = \frac{P_{C} T_{P}}{1000}$$
(I-12)

O fator 1.000 corresponde à conversão de W para kW.

Utilizando a equação I-9 pode-se calcular a energia utilizada na compressão do hidrogênio. Para a produção do hidrogênio utiliza-se a equação I-13 e o aporte energético necessário para a produção e armazenamento do hidrogênio é dado pela equação I-14.

$$E_{El} = \frac{E_A}{\eta_{El}} \tag{I-13}$$

Onde:  $E_{El}$  = energia gasta na eletrólise [kWh]  $\eta_{El}$  = eficiência do eletrolisador

$$E_G = E_{El} + E_{Comp} \tag{I-14}$$

Onde:  $E_G$  = energia utilizada na produção e compressão do hidrogênio [kWh].

Desta forma todas as características de uma planta de geração e reconversão de hidrogênio em energia elétrica podem ser determinadas tendo como parâmetros apenas a potência de saída desejada e a taxa de compressão do hidrogênio. Outros parâmetros como o tempo de produção e de reconversão do hidrogênio são fixados aos horários fora da ponta de carga, 21h00 a 18h00 e na ponta de carga 18h00 a 21h00.

Define-se como eficiência global do sistema:

$$\eta_G = \eta_I \eta_{Cel} \eta_{El} \tag{I-15}$$

ou

$$\eta_G = \frac{E_U}{E_G} \tag{I-16}$$

Onde:  $\eta_G$  = eficiência energética global do sistema

Uma importante relação entre fatores econômicos e físicos do sistema é apresentada na equação I-17. Esta relação deve ser verdadeira para qualquer sistema economicamente viável.

$$\eta_G \ge \frac{1}{R} \tag{I-17}$$

Onde: R = razão entre as tarifas elétricas fora da ponta e na ponta de carga.