



CONEM 2016
CONGRESSO NACIONAL DE
ENGENHARIA MECÂNICA



21 - 25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

PREVISÃO DA EVOLUÇÃO DE TEMPERATURAS DURANTE A ETAPA DE ABSORÇÃO EM RESERVATÓRIOS DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO NA FORMA DE HIDRETOS METÁLICOS DE MAGNÉSIO

Alexandre Tácito Malavolta, malavolta@ufscar.br¹

Lucas Guimarães Leal Lealdini, lucas_lealdini@hotmail.com¹

Daniel Rodrigo Leiva, daniel.leiva@ufscar.br¹

¹Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235 - SP-310, São Carlos (SP). CEP 13565-905

Resumo: Nos últimos anos, equipamentos para a geração e a estocagem de hidrogênio tem sido amplamente pesquisados e desenvolvidos em virtude do aumento da demanda mundial por fontes energéticas renováveis e não poluentes. Dentre as formas de estocagem do gás para posterior geração de energia destaca-se os tanques de armazenamento de hidrogênio na forma de hidretos metálicos sólidos. Esta forma de armazenagem é realizada no interior de reservatórios que operam com altos níveis de pressão e temperatura e utiliza metais como o magnésio e suas ligas para reagir com o gás hidrogênio e formar hidretos sólidos. Neste processo, durante a etapa de absorção do gás H_2 pelo metal ocorre uma reação exotérmica que tende a aumentar a temperatura do meio. Por outro lado, durante a etapa de dessorção do gás ocorre uma reação endotérmica na qual o meio é resfriado. A remoção do calor gerado pela reação exotérmica durante a etapa de absorção do gás H_2 pelo metal e a manutenção da temperatura durante a etapa de dessorção representa um dos grandes desafios ao projeto dos reservatórios de hidretos metálicos. Para garantir uma boa eficiência energética, o projeto do reservatório deve prever dispositivos que garantam que a faixa de operação de temperatura e de pressão do hidreto durante o processo de absorção/dessorção permaneça dentro de limites pré-estabelecidos, pois representam parâmetros fundamentais para garantir uma eficiência energética adequada uma vez que estão diretamente relacionados com o volume de gás H_2 que será absorvido/liberado e do tempo necessário para efetuar tal reação. Neste contexto, o presente trabalho apresenta resultados de modelos térmicos computacionais empregando o método dos elementos finitos, considerando diferentes condições de resfriamento do tanque para previsão dos campos de temperatura do material durante a etapa de absorção de hidrogênio pelo metal. Os resultados obtidos pelos modelos térmicos são discutidos e comparados com dados de trabalhos de outros pesquisadores.

Palavras-chave: hidrogênio, energia, método dos elementos finitos

1. INTRODUÇÃO

O cenário alarmante ocasionado pela emissão de gases resultantes da queima de combustíveis fósseis (petróleo e carvão mineral) associado à diminuição das reservas naturais, aos crescentes custos de produção e às evidências de que a demanda de energia deverá aumentar no mundo tem criado um cenário propício à pesquisa e desenvolvimento de novas matrizes energéticas renováveis e não poluentes. Uma das alternativas é a baseada no gás hidrogênio o qual tem se mostrado promissor pelo seu alto poder calorífico e quase nula emissão de poluentes, apresentando-se, por isso, em consonância com as orientações da nova realidade ambiental.

Nos últimos anos, diversas ligas e compósitos têm sido estudados visando aplicações de armazenagem de hidrogênio no estado sólido na forma de hidretos metálicos (Sakintuna *et al.*, 2007). Os mais importantes sistemas considerados são à base de Mg, de hidretos complexos (principalmente à base de Mg, Al ou Li), de soluções sólidas CCC (como as ligas Ti-Cr-V), e de compostos intermetálicos das famílias AB, A2B, AB2 e AB5 (em que os principais representantes são respectivamente TiFe, Mg₂Ni, ZrV₂ e LaNi₅). Tais sistemas têm demonstrado um grande potencial para aplicações de interesse tecnológico.

No caso de hidretos de magnésio, os principais atrativos são sua alta capacidade gravimétrica de 7,6 %, a maior entre os hidretos metálicos e sua reversibilidade e estabilidade cíclica. A sua densidade volumétrica de hidrogênio também é elevada: 101 kg de H_2/m^3 . Para comparação, no caso do hidrogênio líquido esta densidade é de 70 kg de H_2/m^3 . As princi-

tais desvantagens do MgH_2 como meio de armazenagem são a necessidade de altas temperaturas para absorção/dessorção de H_2 e sua baixa resistência a contaminantes presentes no ar, como o oxigênio e a umidade. Nanocompósitos à base de Mg processados por moagem de alta energia (HEBM, high-energy ball milling) têm sido desenvolvidos visando a obtenção de cinética rápida de absorção/dessorção de H_2 em temperaturas em torno de 300°C . Tais melhorias resultam da microestrutura refinada do material moído, que favorece a absorção/dessorção e a difusão do hidrogênio. Trata-se de pós de elevada área superficial, frequentemente formados por aglomerados de nanopartículas.

Nestes materiais, a transformação entre as fases Mg e MgH_2 durante os processos de reação química ocorre pela combinação direta do metal com o hidrogênio e sua dependência com a pressão e temperatura pode ser observada a partir do diagrama de equilíbrio de fases ilustrado na Fig. 1. Durante a fase de absorção do H_2 para formação do hidreto de magnésio (MgH_2) ocorre uma reação química exotérmica e consequentemente a tendência de aquecimento do meio. Tal aquecimento implica em aumento da pressão requerida para que a transformação continue ocorrendo o que na prática representa um fator complicador à operação do reservatório e uma perda de eficiência. Por outro lado, a etapa de liberação do H_2 ocorre através de uma reação endotérmica fazendo com que ocorra uma tendência de resfriamento do meio o que também representa um problema para manter a taxa de liberação do gás.

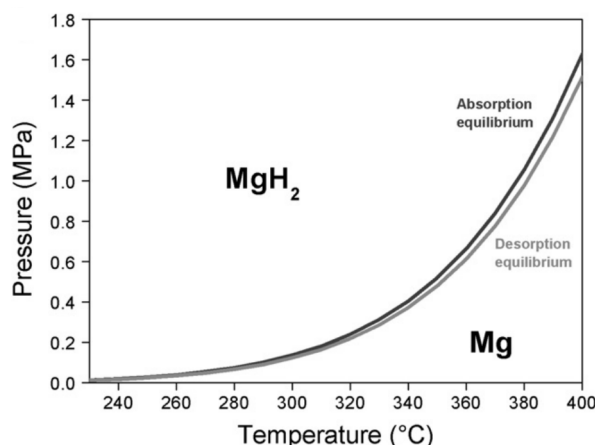


Figura 1: Diagrama de equilíbrio pressão x temperatura (Chaise *et al.*, 2010).

A remoção do calor gerado pela reação exotérmica durante a etapa de absorção do gás H_2 pelo metal e a manutenção da temperatura na sua liberação durante a etapa de dessorção representa um dos grandes desafios ao projeto dos reservatórios de hidretos metálicos. Para garantir uma boa eficiência energética, o projeto do reservatório deve prever dispositivos que garantam que a faixa de operação de temperatura e de pressão do hidreto durante o processo de absorção/dessorção permaneça dentro de limites pré-estabelecidos, pois representam parâmetros fundamentais uma vez que estão diretamente relacionados com o volume de gás H_2 que será absorvido/liberado e do tempo necessário para efetuar tal reação. Esta caracterização energética da transformação entre as fases Mg e MgH_2 é geralmente realizada com a utilização da curva da cinética de reação a qual mostra a evolução da porcentagem de gás H_2 (armazenada ou liberada) em função do tempo.

O comportamento da cinética da reação é, portanto, um dado fundamental para avaliar a eficiência energética do sistema, pois fornece informações sobre a densidade de energia acumulada ou liberada pelo material e dos tempos necessários para efetuar tal processo. Com base na cinética de reação, diversos trabalhos (Askri *et al.*, 2003), (Askri *et al.*, 2009), (Chaise *et al.*, 2010) e (Bao *et al.*, 2013) investigam a influência de parâmetros como o nível de pressão, faixas de temperatura, propriedades termomecânicas do metal, porosidade do material etc. para a quantificação da eficiência energética.

Para compensar os efeitos da variação da temperatura do meio durante a transformação entre as fases, maximizar a eficiência energética de reservatórios e minimizar os tempos de absorção/liberação do gás, diversos pesquisadores, (Mellouli *et al.*, 2007), (Mellouli *et al.*, 2009), (Melnichuk and Silin, 2012) e (Muthukumar and Ramana, 2009), apresentam trabalhos teóricos e experimentais com propostas de configurações para o controle térmico do tanque.

Neste contexto, este trabalho investiga a evolução dos campos de temperaturas em discos de magnésio utilizados para o armazenamento do gás H_2 . Para tal são desenvolvidos modelos térmicos computacionais, utilizando o método dos elementos finitos, considerando uma configuração de tanque com discos de magnésio resfriados por um tubo central para compensar o efeito de aquecimento do meio durante a etapa de absorção do gás H_2 .

2. METODOLOGIA

A configuração de reservatório adotada para realizar os estudos sobre a evolução dos campos de temperatura em discos de magnésio foi baseada no trabalho de Chaise (2008). Em seu trabalho, o pesquisador apresenta dados experimentais sobre a cinética de absorção e dessorção do gás hidrogênio considerando diversas condições de operação do reservatório. A Fig. 2 ilustra os detalhes da configuração mecânica do reservatório a qual utiliza um tubo central de cobre com circulação de um fluido refrigerante para realizar o resfriamento dos cinco discos de magnésio que são apoiados sobre um conjunto de aletas.

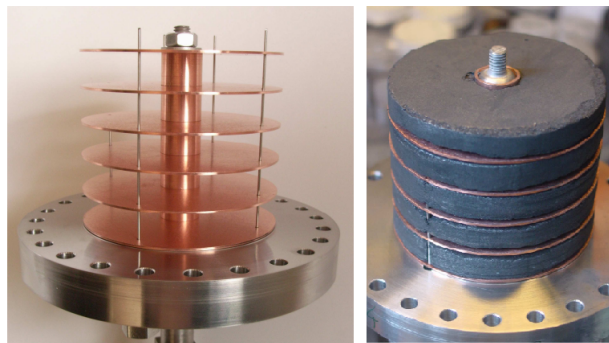


Figura 2: Detalhes da configuração de reservatório (Chaise, 2008).

A estimativa da potência dissipada pela reação exotérmica durante a etapa de absorção foi obtida a partir dos dados experimentais do volume de H_2 absorvido ao longo do tempo ilustrado na Fig. 3. Na figura também são mostradas a evolução das temperaturas obtidas pela leitura de termopares distribuídos em diferentes posições do reservatório. A curva do volume absorvido ao longo do processo foi convertida para massa de gás H_2 empregando-se a lei geral dos gases. Com a determinação da massa absorvida e com o valor da entalpia de reação de absorção ($\Delta H = 75 [kJ/mol]$ no caso do magnésio), a energia dissipada ao longo do tempo foi determinada e convertida em pulsos de potência.

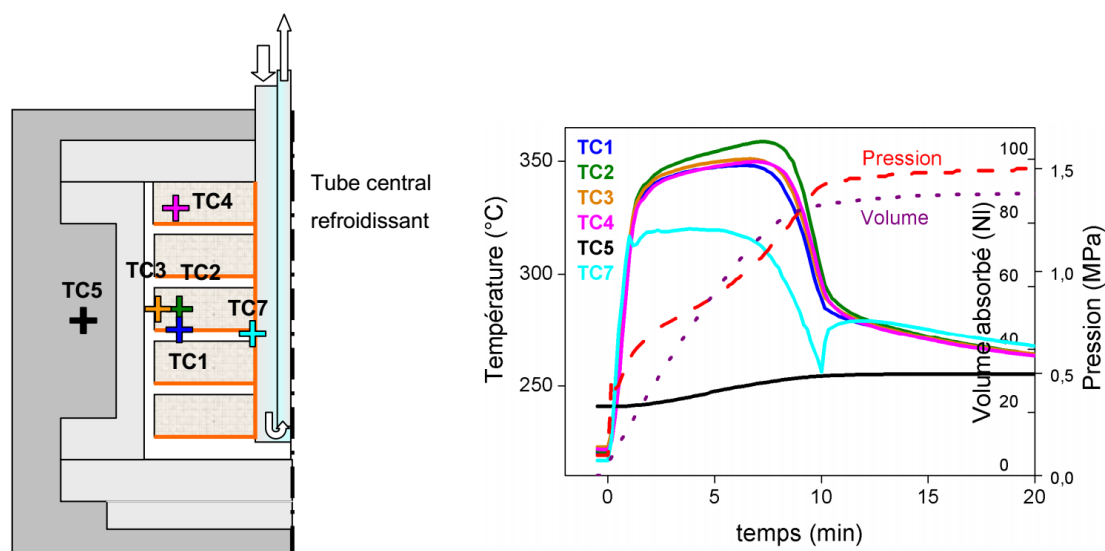


Figura 3: Dados experimentais do volume absorvido e evolução de temperaturas (Chaise, 2008).

O modelo térmico de elementos finitos utilizado foi elaborado empregando-se o módulo específico para análises térmicas do software NX-Siemens ®. A malha do modelo, ilustrada na Fig. 4, empregou elementos isoparamétricos de quatro nós e foi simplificada considerando-se a axissimetria do problema.

As condições de contorno foram aplicadas entre as malhas do tubo de cobre e aletas considerando-as acopladas com a malha dos discos de magnésio com uma condutância de $15 [W/K]$ ao longo de toda a interface de contato. O resfriamento do processo de absorção foi modelado por meio do acoplamento da superfície interna do tubo central com uma temperatura de $20^\circ C$ representando o fluido refrigerante.

Como carregamentos foram aplicados os pulsos de potência ao longo do tempo nos setores radiais da malha dos discos de magnésio identificados na Fig. 5. Pode-se observar que os pulsos iniciam com maior intensidade de potência na borda externa do disco de magnésio e seus valores decrescem a medida em que se aproxima da região central do disco, representando a propagação da frente de reação em função do volume absorvido de gás ao longo do tempo. Após os 700 [s], conforme os dados experimentais de volume absorvido da Fig. 3, praticamente o processo de absorção se estabiliza e a potência dissipada passa a ser nula.

Os resultados da evolução de temperatura nos discos foram obtidos considerando-se cinco casos variando-se o coeficiente de transferência de calor h_c desta superfície interna do tubo de resfriamento com o temperatura do fluido ($h_c = 500, 750, 1000, 1250$ e $1500 [W/m^2K]$). A temperatura inicial para todos estes casos modelados foi de $220^\circ C$ e as análises foram do tipo transiente.

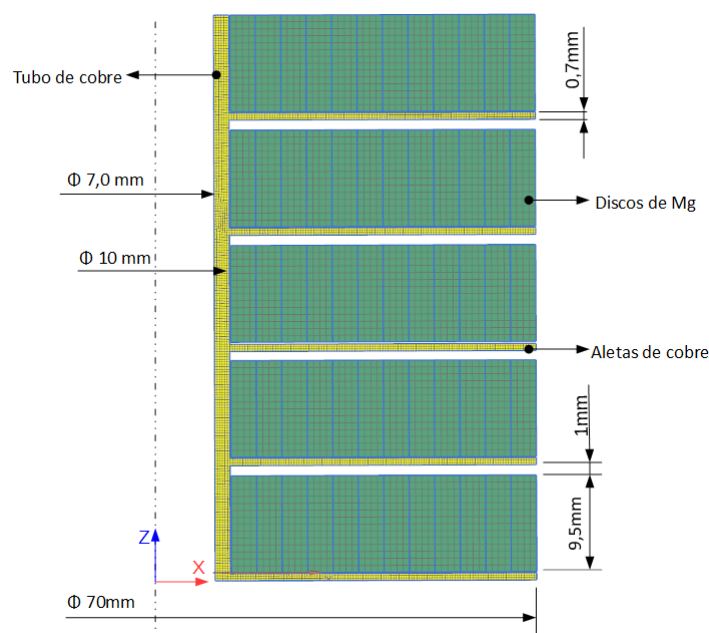


Figura 4: Malha do modelo de elementos finitos.

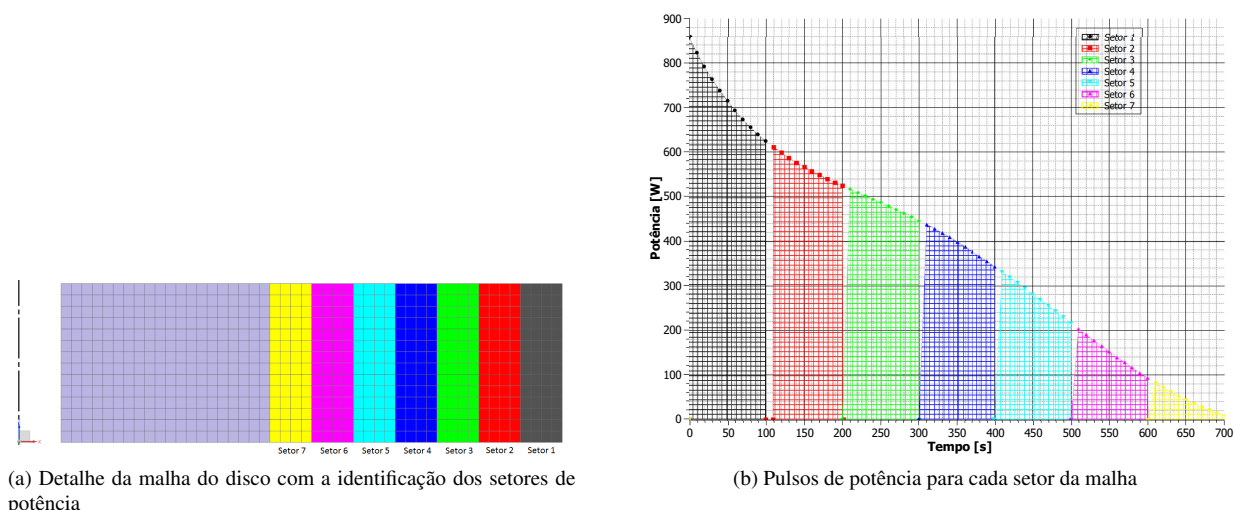


Figura 5: Identificação dos setores de aplicação dos pulsos de potência e curvas ao longo do tempo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aplicando-se a metodologia descrita anteriormente, os modelos térmicos de elementos finitos foram desenvolvidos e analisados com simulações transientes para os cinco casos variando-se para cada um deles o coeficiente de transferência de calor h_c da superfície interna do tubo central de resfriamento com a temperatura do fluido ($h_c = 500, 750, 1000, 1250$ e $1500 [W/m^2K]$).

A evolução das temperaturas ao longo do tempo para o nó localizado no ponto médio entre o raio interno e externo do disco de magnésio é ilustrada na Fig. 6 para todos os casos analisados. Pode-se observar que as máximas temperaturas ocorrem entre os instantes 400 [s] e 500 [s] e que os picos de temperatura decrescem, conforme esperado, com o aumento do coeficiente de transferência de calor h_c .

A Fig. 7 ilustra a evolução do campo de temperatura do disco central para diferentes instantes de tempo da simulação do caso $h_c = 1000 [W/m^2K]$ do processo absorção do gás H_2 . Para facilitar a visualização do campo de temperaturas o disco é mostrado na forma de um quarto do modelo. Pode-se observar a dinâmica do processo de aquecimento decorrente da frente de reação modelada pelos pulsos de potência aplicados a partir da borda externa para o centro do disco.

A Tab. 1 resume os valores das máximas temperaturas ocorridas para cada caso analisado considerando-se três posições radiais distintas do nó do disco, localizadas na região externa (nó externo), na posição média (nó intermediário) e na posição interna (nó interno).

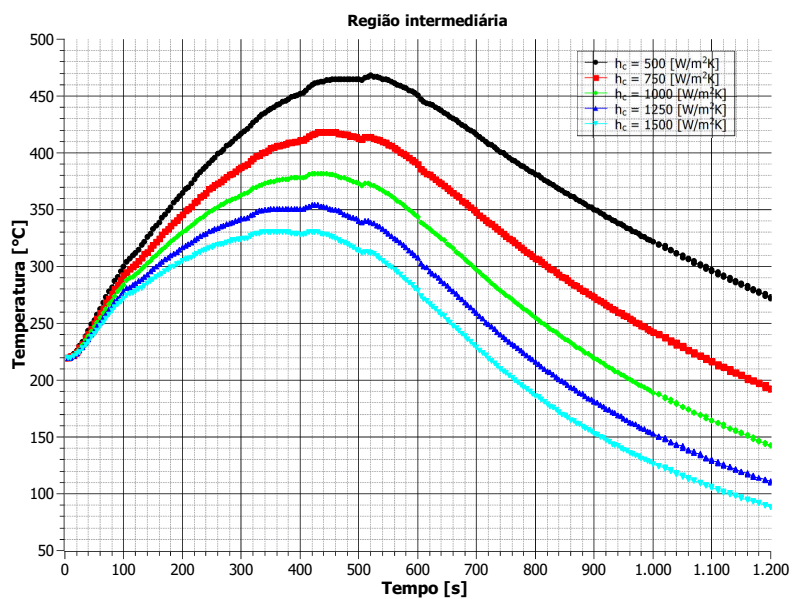


Figura 6: Evolução das temperaturas na região intermediária.

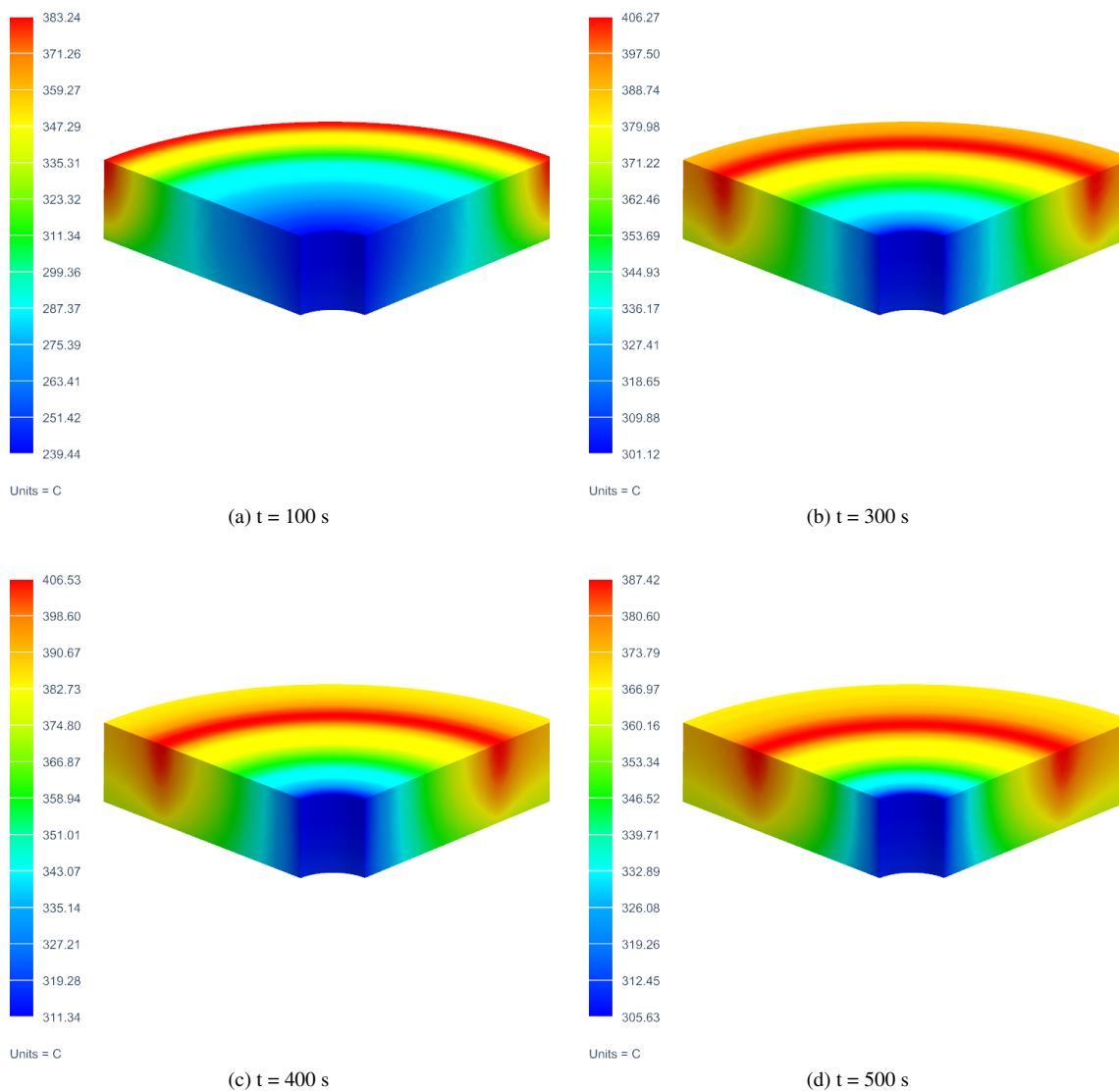


Figura 7: Evolução das temperaturas [°C] para o caso $h_c = 1000$ [W/m²K] para diferentes instantes de tempo.

Tabela 1: Resumos dos valores de máximas temperaturas.

	Temperatura máxima [°C]		
	Nó externo	Nó intermediário	Nó interno
Caso A: $h = 500 \text{ [W/m}^2\text{K]}$	460.2	467.6	414.9
Caso B: $h = 750 \text{ [W/m}^2\text{K]}$	418.0	418.2	355.3
Caso C: $h = 1000 \text{ [W/m}^2\text{K]}$	388.0	382.4	312.3
Caso D: $h = 1250 \text{ [W/m}^2\text{K]}$	368.2	353.8	279.7
Caso E: $h = 1500 \text{ [W/m}^2\text{K]}$	360.2	330.5	253.8

4. CONCLUSÕES

A metodologia apresentada forneceu resultados satisfatório para determinação da evolução de temperaturas em discos de magnésio utilizados para armazenamento de hidrogênio durante a etapa de absorção do gás.

Os resultados podem ser utilizados como dados de suporte para o dimensionamento de um controle de temperatura do reservatório, por exemplo, por meio da determinação de uma vazão mássica de refrigerante (geralmente água) que corresponda ao coeficiente de transferência h_c utilizado no modelo de elementos finitos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Departamento de Engenharia Mecânica (DEMec) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pela motivação e infraestrutura fornecida e ao CNPq, por ter possibilitado e financiado esta pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

- Askri, F., Jemni, A. and Nasrallah, S.B., 2003. "Study of two-dimensional and dynamic heat and mass transfer in a metal-hydrogen reactor". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 28, pp. 537–557.
- Askri, F., Salah, M.B., Jemni, A. and Nasrallah, S.B., 2009. "Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 897–905.
- Bao, Z., Yang, F., Wu, Z., Cao, X. and Zhang, Z., 2013. "Simulation studies on heat and mass transfer in high-temperature magnesium hydride reactors". *Applied Energy*, Vol. 112, pp. 1181–1189.
- Chaise, A., de Rango, P., Marty, P. and Fruchart, D., 2010. "Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank". *International Journal of hydrogen energy*, Vol. 35, pp. 6311–6322.
- Chaise, A., 2008. *Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier – France.
- Mellouli, S., Askri, F., Dhaou, H., Jemni, A. and Nasrallah, S.B., 2007. "A novel design of a heat exchanger for a metal-hydrogen reactor". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 3501–3507.
- Mellouli, S., Dhaou, H., Askri, F., Jemni, A. and Nasrallah, S.B., 2009. "Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 9393–9401.
- Melnichuk, M. and Silin, N., 2012. "Guidelines for thermal management design of hydride containers". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 18080–18094.
- Muthukumar, P. and Ramana, S.V., 2009. "Numerical simulation of coupled heat and mass transfer in metal hydride-based hydrogen storage reactor". *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 472, pp. 466–472.
- Sakintuna, B., Darkrim, F.L. and Hirscher, M., 2007. "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review". *International Journal of hydrogen energy*, Vol. 32, pp. 1121–1140.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

TEMPERATURES EVOLUTION PREDICTION DURING ABSORPTION STAGE IN TANKS OF HYDROGEN STORAGE WITH METALLIC MAGNESIUM HYDRIDES

Alexandre Tácito Malavolta, malavolta@ufscar.br¹

Lucas Guimarães Leal Lealdini, lucas_lealdini@hotmail.com¹

Daniel Rodrigo Leiva, daniel.leiva@ufscar.br¹

¹Federal University of São Carlos - UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235 - SP-310, São Carlos (SP). CEP 13565-905

Abstract: *In the last years, equipments for hydrogen generation and storage have been widely researched and developed due to the worldwide rising demand for renewables and non polluting energy sources. Among the ways of storage of the gas for further energy generation, the hydrogen storage tanks using solid metal hydride are highlighted. This configuration of storage happens inside reservoirs that operate with high levels of pressure and temperature and uses metals, as magnesium and its alloys, to react with hydrogen gas and become solid hydrides. In this process, during the absorption phase of H_2 gas by the metal, an exothermic reaction occurs and it intends to rise the environment temperature. On the other hand, during the desorption phase of the gas, an endothermic reaction occurs and this leads to colling of the environment. The removal of the heat generated by the exothermic reaction during the H_2 absorption phase and the temperature maintained during the desorption phase represent one of the biggest challenges to the metal hydride reservoir project. To ensure a reasonable energetic efficiency, the tank project must foresee gadgets that assure that the preset limits for the operational hydride temperature and pressure during the process of absorption and desorption are kept inside the operational tolerance, because they represent mainly parameters to guarantee a suitable energetic efficiency, since they're straight connected with the H_2 absorbed/desorbed volume and the time necessary to perform this reaction. In this context, this project presents computational thermal models results using the finite element method and considering several tank cooling conditions that are used for the material's temperature fields forecast during the hydrogen's absorption phase performed by the metal. The results obtained by the thermal models are discussed and compared with another researchers data.*

Keywords: Hydrogen, Energy, Finite Element Method