

Filomena Pinto

Filomena.pinto@Ineg.pt

210 92 4787

Critérios de avaliação

Avaliação Contínua

0,60 Teste + 0,20 Trabalho Teórico + 0,20 Apresentação

Nota: Classificação mínima na prova escrita – 9 v. (0 – 20v.)

Avaliação por Exame

100% Exame

Evaluation Options

Continuous Evaluation

0,60 Test + 0,20 Theoretical work + 0,20 Presentation of the work

Nota: Minimum mark in written test – 9 v. (0 – 20v.)

By Examination

100% Examination

Índice

➤ Introdução

- ❖ O que é o hidrogénio
- ❖ Historial
 - Aplicações actuais do hidrogénio
- ❖ Porquê do uso do hidrogénio como forma de energia
- ❖ Economia do Hidrogénio
 - Barreiras
 - Políticas/Sociais
 - Económicas
 - Infra-estruturas
 - Questões de segurança e regulamentação
 - Incentivos
 - Desenvolvimento económico e aumento populacional
 - Segurança energética e de fornecimento
 - Alterações climáticas
 - Qualidade do ar
 - Investimento de grandes empresas
 - Investimentos institucionais
 - Portugal
 - O curto prazo e as células de combustível

Índice

➤ Fontes e meios de produção

❖ “Reforming de combustíveis”

- “Steam reforming”
- Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados
- Reforming Autotérmico

❖ Conversão termoquímica de combustíveis sólidos

Gasificação

- Gasificação do carvão
- Gasificação de biomassa

Pirólise

- Pirólise de hidrocarbonetos
- Pirólise de biomassa

❖ Electrólise

- Origem não renovável
- Origem renovável
 - Hidroeléctrica
 - Eólica
 - Geotérmica
 - Solar
 - Fotovoltaica
 - Térmica

Índice

- ❖ Fotoelectrólise ou electrólise assistida
- ❖ Conversão biológica
 - ❑ Digestão anaeróbia
 - ❑ Processos fotobiológicos
- ❖ Processos térmicos
 - ❑ Processos termoquímicos
 - Ciclo do Zinco
 - Ciclo Westinghouse
 - Ciclo GA's Sulfur – Iodine
 - Ciclo UT-3
 - ❑ Decomposição térmica da água
- **Ciclo de vida dos sistemas energéticos do H₂**
 - ❖ Emissões de CO₂
 - ❖ Custos associados
- **Manuseamento do H₂**
 - ❖ Propriedades Físicas e Químicas
 - ❖ Segurança

Índice

➤ Armazenamento e Transporte

- ❖ Armazenamento líquido
- ❖ Armazenamento de gás comprimido
- ❖ Hidretos metálicos
- ❖ Nanotubos
- ❖ Micro-esferas de vidro
- ❖ Armazenamento sob a forma de outros compostos químicos

➤ Aplicações

❖ Tipos

- Combustão directa em motores de combustão interna e turbinas
- Processos electroquímicos em pilhas de combustível
 - Células de combustível alcalinas (AFC)
 - Células de combustível ácido fosfóricas (PAFC)
 - Células de combustível de carbonato fundido (MCFC)
 - Células de combustível de óxido sólido (SOFC)
 - Células de combustível com membrana de permuta de protões
 - Células de combustível de metanol directo (DMFC)
 - Células de combustível de Zinco-ar
 - Células de combustível regenerativas

Índice

- **O futuro do H2: soluções para a mobilidade sustentável**
 - ❖ Células de combustível
 - ❖ Combustão interna de hidrogénio

- **Situação internacional**
 - ❖ Japão
 - ❖ EUA
 - ❖ União Europeia
 - ❖ Islândia

- **O Hidrogénio em Portugal**

- **Necessidades de I&D para incrementar a utilização de hidrogénio para produção de energia**

Calendarização das Aulas Teorico-Práticas

Data	Sumário
27 de Fevereiro	Apresentação. Descrição do funcionamento da disciplina.
5 de Março	Problema I
12 de Março	Problema II
19 de Março	Problema III
26 de Março	Problema IV
2 de Abril	Problema IV
16 de Abril	Apresentações do índice e do progresso dos trabalhos Conclusão dos Problemas Anteriores
23 de Abril	Problema V
30 de Abril	Problema VI
7 de Maio	Problema VI
14 de Maio	Revisões – Problema de Revisão
21 de Maio	Apresentações dos Trabalhos
28 de Maio	Apresentações dos Trabalhos/Teste ?

Summary of Theoretical and Practical Lessons

Data	Summary
27th February	Presentation. Description of the semester
5th March	Problem I
12th March	Problem II
19th March	Problem III
26th March	Problem IV
2nd April	Problem IV
16th April	Presentations of the index and of the work progress. Revision/conclusion of previous Problems
23rd April	Problem V
30th April	Problem VI
7th May	Problem VI
14th May	Revisions
22th May	Presentation of Theoretical Works
28th May	Presentation of Theoretical Works / Examination ?

Temas para trabalhos teóricos

- 1) Problemas e benefícios duma economia baseada no hidrogénio, considerando os aspetos da produção e utilização.
- 2) A utilização de hidrogénio como fonte de energia - problema ou solução para a crise energética?
- 3) Comparação entre os principais métodos de produção de hidrogénio.
- 4) Produção de hidrogénio a partir da utilização de fontes renováveis.
- 5) Métodos para produção de bio-hidrogénio.
- 6) Produção de energia a partir da utilização de hidrogénio em pilhas de combustível.
- 7) Produção de energia a partir da combustão de hidrogénio.
- 8) Produção de hidrogénio a partir de gasificação de biomassa e/ou de resíduos.
- 9) Opções para a utilização de hidrogénio no sector automóvel.
- 10) Problemas e soluções associados ao armazenamento e transporte de hidrogénio.
- 11) Necessidades de I&D para incrementar a utilização de hidrogénio para produção de energia.
- 12) Principais projetos de demonstração na área da utilização de hidrogénio.
- 13) Outros.

Themes for theoretical work

- 1) Problems and benefits of an economy based on hydrogen, considering the aspects of use.
- 2) The use of hydrogen for energy - a problem or solution to the energy crisis?
- 3) Comparison of the main methods for producing hydrogen.
- 4) Production of hydrogen by the use of renewable sources.
- 5) Methods for the production of bio-hydrogen.
- 6) Energy production by using hydrogen in fuel cells.
- 7) Energy generation from hydrogen combustion.
- 8) Hydrogen production from biomass and/or wastes gasification.
- 9) Hydrogen use methods for the automotive sector.
- 10) Problems and solutions associated with the storage and transport of hydrogen.
- 11) R&D needs to increase the use of hydrogen for energy production.
- 12) Most important demonstration projects in the area of hydrogen use.
- 13) Others.

Grupo		Trabalho Teórico
Grupo 1 21 de Maio		
Group 2 21 de Maio		
Grupo 3 21 de Maio		
Grupo 4 21 de Maio		
Grupo 5 21 de Maio		

Trabalho Teórico

Partes do Trabalho

- 1) Capa
 - Título
 - Autores
 - Instituição
 - Data de realização
- 2) Agradecimentos
- 3) Resumo
- 4) Palavras Chave
- 5) Índice Geral
- 6) Índice de Figuras
- 7) Índice de Tabelas
- 8) Nomenclatura
- 9) Lista de Abreviaturas

Partes do Trabalho

10) Introdução:

- Motivação
- Importância do tema abordado

11) Desenvolvimento do Tema

12) Conclusões

- Síntese dos pontos principais abordados
- Principais conclusões do que foi apresentado
- Considerações finais

Partes do Trabalho

13) Tendências Futuras

- Referir temas para reflexão

14) Bibliografia (listagem da bibliografia consultada, a qual pode ou não ser referida no texto).

15) Anexos

Nota: O trabalho em grupo não pode ser a junção de várias partes feitas por pessoas diferentes. O relatório ter de ser uma sequência lógica e coerente.

Bibliografia

Relatórios de organismos reconhecidos

Lista de Revistas:

Renewable and Sustain. Energy Reviews

Int. J. Hydrogen Energy

Energy & Fuels

Fuel

Fuel Processing Technology

Ind. Eng. Chem. Res.

Biomass Bioenergy

Renewable Energy

Applied Catal A/B

Catalysis Today

Theoretic Work

Work Main Parts

- 1) Cover
 - Title
 - Authors
 - University
 - Date
- 2) Acknowledgments
- 3) Abstract
- 4) Key words
- 5) General Index
- 6) Figures Index
- 7) Tables Index
- 8) Nomenclature
- 9) List of Abbreviations

Work Main Parts

10) Introduction:

- Motivation
- Importance of the subject

11) Development of the subject

12) Conclusions

- Summary of the main points addressed
- Key findings of what was presented
- Final considerations

Work Main Parts

13) Tendências Futuras

- Referir temas para reflexão

14) Bibliografia (listagem da bibliografia consultada, a qual pode ou não ser referida no texto).

15) Anexos

Nota: O trabalho em grupo não pode ser a junção de várias partes feitas por pessoas diferentes. O relatório ter de ser uma sequência lógica e coerente.

References

Reports from entities with recognized merit

List of Main Journals:

Renewable and Sustain. Energy Reviews

Int. J. Hydrogen Energy

Energy & Fuels

Fuel

Fuel Processing Technology

Ind. Eng. Chem. Res.

Biomass Bioenergy

Renewable Energy

Applied Catal A/B

Catalysis Today

Problema I

Supondo que se pretende produzir hidrogénio a partir de “reforming” do gás natural com vapor, considere que o gás natural apresenta a composição a seguir indicada e que a conversão global da reacção de “reforming” é de 87%. Admita que o vapor de água condensa e considere o gás seco. Calcule:

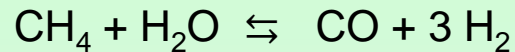
- 1) A composição final do gás admitindo que ocorre somente a reacção de formação de CO a partir de “reforming” de metano ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$).
- 2) A composição final do gás admitindo que ocorre também a conversão do etano.
- 3) A composição final do gás admitindo que para além das reacções anteriores, ocorrem também as reacções correspondentes à formação de CO_2 ($\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_6 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2$). Admita que a conversão desta reacção é de 40%.
- 4) O caudal de hidrogénio produzido à temperatura ambiente (25°C) e nas condições consideradas na alínea 3), se o caudal total de gás após “reforming” à temperatura de 100°C for de $199 \text{ m}^3/\text{h}$.
- 5) O caudal de hidrogénio produzido se o caudal de gás natural for de $39,1 \text{ m}^3/\text{h}$ ($T=25^\circ\text{C}$).
- 6) A quantidade molar de vapor utilizado para as condições da alínea 3), considerando um excesso de vapor de 70%.
- 7) Supondo que 10% do gás produzido diariamente por “reforming” é escoado em reservatórios de 50 L à temperatura ambiente e à pressão de 245 atmosfera, calcule o número de reservatórios necessários.

	% molar
Metano	93,3
Etano	3,8
Propano	0
Azoto	1,9
Dióxido de Carbono	1,0

Problema I

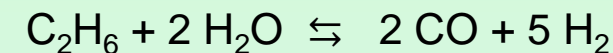
Informação Adicional:

1) A composição final do gás admitindo que ocorre somente a reacção de formação de CO



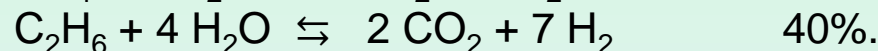
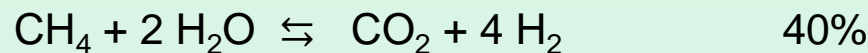
95 moles

2) Que ocorre também a conversão do etano.



2,5 moles

3) Que para além das reacções anteriores, ocorrem também as reacções correspondentes à formação de CO₂



$$4) P_1 V_1 = nRT_1$$

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

$$7) V = C \cdot Vt$$

V é o volume de gás em condições normais de P e T (1 atmosfera e 25°C), Vt volume do tanque e C factor de compressão, é função da temperatura e pressão do gás.

(pé ³)	T (°F)	3 600 Psi
C	76	210.8
	78	210.1

Problema I

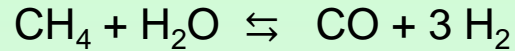
Suponiendo que se pretende producir hidrógeno a partir de "reforming" del gas natural con vapor, considerando que el gas natural presenta la composición siguiente y que la conversión global de la reacción de "reforming" es del 87%. Admita que el vapor de agua condensa y considere el gas seco. Calcular

- 1) La composición final del gas considerando que ocurre solamente la reacción de formación de CO a partir de "reforming" de metano ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$) La composición final del gas admitiendo que ocurre también la conversión del etano.
- 2) La composición final del gas admitiendo que además de las reacciones anteriores, ocurren también las reacciones correspondientes a la formación de CO_2 . Admita que la conversión de esta reacción es del 40%.
- 3) El caudal de hidrógeno producido a temperatura ambiente (25°C) si el caudal total de gas después de "reforming" a la temperatura de 100°C es de $199 \text{ m}^3 / \text{h}$.
- 4) El caudal de hidrógeno producido si el caudal de gas natural es de $39,1 \text{ m}^3 / \text{h}$ ($T = 25^\circ\text{C}$).
- 5) La cantidad de vapor utilizada en las condiciones del apartado 3), considerando un exceso de vapor del 50%.
- 6) Si 10% del gas producido diariamente por "reforming" se vierte en depósitos de 50 L a temperatura ambiente y a la presión de 245 atmósfera, calcule el número de depósitos necesarios para el efecto.

	% molar
Metano	93,3
Etano	3,8
Propano	0
Nitrógeno	1,9
Dióxido de Carbono	0,9

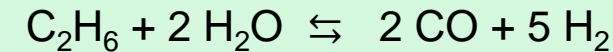
Problema I

1) La composición final del gas considerando que ocurre solamente la reacción de formación de CO a partir de "reforming" de metano ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$).



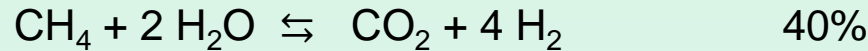
95 moles

2) Que ocurre también la conversión del etano.



2,5 moles

3) Que además de las reacciones anteriores, ocurren también las reacciones correspondientes a la formación de CO_2



$$4) P_1 V_1 = nRT_1$$

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

$$7) V = C \cdot Vt$$

V es el volumen de gas en condiciones normales de P y T (1 atmósfera y 25°C), Vt volumen del tanque y C factor de compresión, es función de la temperatura y presión del gas.

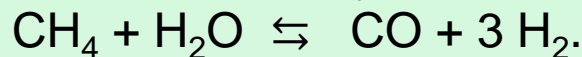
(pé ³)	T (°F)	3 600 Psi
C	76	210.8
	78	210.1

Problem I

To produce hydrogen from natural gas reforming is used a gas whose composition is shown in the following table. The global conversion of reforming reactions is 87%.

After steam condensation the produced gas is dry. Determine:

1) The final gas composition if only the next methane reforming reaction occurs



2) The final gas composition if ethane reforming reaction also occurs.

3) The final gas composition if methane and ethane reforming reactions leading to CO_2 formation also take place ($\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$). Please consider that these reactions conversions are 40%.

4) Hydrogen flow rate at 25°C in the conditions of 3) if total reforming gas flow rate is 199 m³/h at 100°C.

5) Hydrogen flow rate if the flow rate of initial gas is 39,1 m³/h (T=25°C).

6) Steam molar flow rate in the conditions of 3) if an excess of 70% of steam is used.

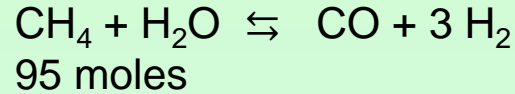
7) If 10% of the produced gas is compressed till 245 atmosphere and stored in tanks with 50 L at 25°C.

Determine the number of tanks needed.

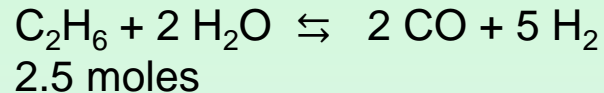
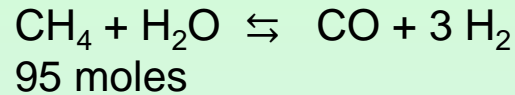
	% molar
Methane	93,3
Ethane	3,8
Propane	0
Nitrogen	1,9
Carbon Dioxide	0.9

Problem I

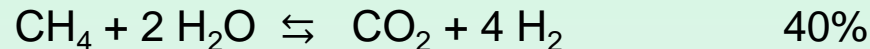
- 1) Consider that only the next reaction occurs



- 2) Consider that the next 2 reaction occur.



- 3) Besides the previous reactions, the following ones also take place:



4) $P_1V_1 = nRT_1$

$P_2V_2 = nRT_2$

7) $V = C \cdot V_t$

V is the H₂ volume at standard P and T conditions (1 atmosphere and 25°C), V_t is the tank volume and C is the compression factor, it depends on gas temperature and pressure.

	T (F)	3 600 Psi
C (ft ³)	76	210.8
	78	210.1

PROBLEMA II

Pretende-se produzir hidrogénio a partir de gasificação de carvão. Supondo que se pretende projectar uma instalação para processar cerca de 36 500 ton/ano de resíduos de biomassa com 12% de humidade e 11% de cinzas com cerca de 2% de enxofre. Calcule:

- 1) A **capacidade horária** que projectava para a instalação, se a instalação parar um mês em cada seis para limpeza e manutenção.
- 2) O **volume total de gás** produzido (**em m³/h**) se a conversão gasosa for de 55% (em massa) e o gás apresentar a composição volumétrica apresentada na tabela anexa.

	(% v/v)
CO	23
CO ₂	28
H ₂	35
CH ₄	11
C _n H _m	3

Massa Volúmica (MV_{Gas})

$$MV_{\text{Gás}} = y_{\text{CO}} \times 1,2501 + y_{\text{H}_2} \times 0,0898 + y_{\text{CH}_4} \times 0,7167 + y_{\text{C}_n\text{H}_m} \times 1,2644 + y_{\text{CO}_2} \times 1,9768 \quad (\text{g/NL})$$

- 3) O PCS do gás à saída do gasificador.

$$\text{PCS}_{\text{Gás}} = y_{\text{CO}} \times 12\,625 + y_{\text{H}_2} \times 12\,750 + y_{\text{CH}_4} \times 39\,710 + y_{\text{C}_n\text{H}_m} \times 62\,930 \quad (\text{J/NL})$$

- 4) A quantidade de Hidrogénio produzida em **kg/h** à saída do gasificador.

5) O **rendimento volumétrico** do gás (LN/g ssc de gás)

$$\eta_G = \frac{\left(G_v \times \frac{273,15}{273,15 + t_{amb}} \right)}{S_m \times (1 - W_w - W_a)}$$

G_v – caudal volumétrico de gás ($L \cdot \text{min}^{-1}$)

t_{amb} – temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)

S_m – caudal de alimentação do combustível sólido ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)

W_w – fração mássica da humidade do combustível tal qual

W_a – fração mássica de cinzas do combustível tal qual

PROBLEMA II

- 6) Calcule a **conversão global mássica da biomassa em hidrogénio** à saída do gasificador.
- 7) Proponha um **diagrama para o processo** de conversão da biomassa em hidrogénio.
- 8) Quais considera serem os pontos mais críticos da instalação e como poderia controlá-los?
- 9) Calcule a **composição molar do gás após as operações de limpeza**. Admita que todos os hidrocarbonetos são convertidos em CO e H_2 e que C_nH_m corresponde ao etano (C_2H_6).
- 10) Calcule a % de conversão em massa da biomassa em H_2 .
- 11) Como poderia explicar que após a limpeza e melhoramento do gás de gasificação, a conversão global em hidrogénio fosse de 6%. Qual seria a quantidade de hidrogénio que seria produzida em **m^3/dia** nestas condições?
- 12) De que forma poderia **simplificar o diagrama de processo**, se em vez destes resíduos de biomassa a instalação utilizasse biomassa florestal?

Problema III

Admita que o consumo anual de energia em Portugal é de cerca de 4,2 milhões de tep (1tep=41 868MJ). Considere que cerca de 60% das necessidades energéticas eram asseguradas pela produção de hidrogénio por electrólise da água, que as perdas de energia no sistema são de cerca de 35% e que os rendimentos globais para a produção de hidrogénio por electrólise, consoante a fonte de energia renovável, seriam os apresentados na tabela seguinte.

	Rendimento Global (%)
Hidroelétrica	65 - 80
Solar Fotovoltaica	3 - 17
Solar Térmica	7 - 24
Eólica	25 - 30

1) Calcule a energia necessária (**em kJ**) **por dia e por pessoa** para produzir hidrogénio por electrólise da água, se a energia necessária for fornecida pelas seguintes fontes renováveis.

Considere que existem 10 800 000 habitantes:

- Hidroelétrica
- Solar térmica
- Solar fotovoltaica
- Eólica

Problema III

- 2) Considere que a energia que é necessário fornecer ao sistema para provocar a reacção de electrólise é de 286 kJ/mole. Calcule a quantidade de **água necessária** (em **L por dia e por pessoa**) para produzir hidrogénio por electrólise da água.
- 3) Calcule o caudal de H₂ produzido (m³/h), considerando que a massa volúmica do H₂ é 0,0898 g/NL.
- 4) Calcule o acréscimo no consumo diário de água provocado pela produção de hidrogénio por electrólise da água, considerando as fontes renováveis anteriormente referidas. Admita que o consumo anual de água por habitante em Portugal é de 76 000 litros/habitante.
- 5) Qual a fonte de energia renovável mais penalizante em termos energéticos e de consumo de água? Justifique.
- 6) Calcule a redução nas emissões de CO₂ pelo facto de 60 % das necessidades energéticas serem asseguradas pela produção de hidrogénio, considerando que são emitidas 510g de CO₂ por cada kWh de energia produzida a partir de combustíveis fósseis e que a contribuição das energias renováveis para a produção energética se mantinha em 21%.
$$1 \text{ kWh} = 3\,600\,000 \text{ J}$$
- 7) Determine a percentagem de redução da emissão direta de CO₂, se o H₂ produzido por eletrólise utilizar energia hidroelétrica (60%) e energia eólica (40%) em relação ao uso exclusivo de energia hidroelétrica (100%).

Problema IV

Admita que a partir de gasificação de biomassa se produz 245 m³/h de gás de síntese, o qual após operações de limpeza sofre um aumento de cerca de 35%. Para aumentar a conversão em hidrogénio, o metano sofre “reforming” com vapor e depois o gás obtido é submetido à reacção de “water gas shift”.

1) Proponha um **diagrama de processo** que permita obter H₂ a partir de gasificação de biomassa e numere as diversas correntes.

2) Calcule o **caudal mássico de H₂ (kg/h)** antes e após as operações de limpeza. Admita que a massa volumica do gás pode ser determinada pela equação seguinte:

$$MV_{\text{Gas}} = y_{\text{CO}} \times 1,2501 + y_{\text{H}_2} \times 0,0898 + y_{\text{CH}_4} \times 0,7167 + y_{\text{C}_n\text{H}_m} \times 1,2644 + y_{\text{CO}_2} \times 1,9768 \quad (\text{g/NL})$$

3) Calcule o **acrécimo observado no caudal mássico de H₂**. Sugira razões para o acréscimo calculado em 2).

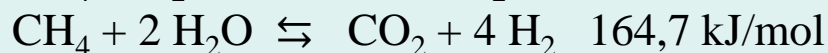
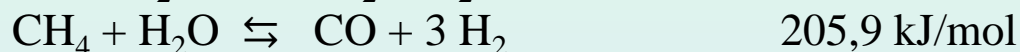
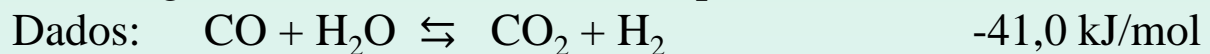
4) Determine a **percentagem mássica do gás** antes e após as operações de limpeza. Comente os valores obtidos, comparando-os com a percentagem molar.

5) Calcule a **composição volumétrica do gás seco após “reforming”** do metano com vapor. Considere que ocorrem as reacções $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$, (70% do metano que reage) e $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ (30% do metano que reage), que 80% do metano existente é convertido e que 60% do CO inicial é convertido em CO₂ ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$).

Gás de Síntese (%)	Após gasificação	Após Limpeza
H ₂	33	60
CO	25	15
CO ₂	15	20
CH ₄	22	5
C _n H _m	5	0

Problema IV

- 6) Para aumentar a conversão em hidrogénio, após “reforming” do metano com vapor, o gás é submetido à reacção de “water gas shift” ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$). Calcule o **caudal volumétrico (gás seco) de H_2** se 90% do CO existente for convertido em CO_2 e H_2 . Admita que todo o metano restante é convertido em CO e H_2 .
- 7) Calcule a composição **volumétrica do gás seco após** a reacção de “water gas shift”.
- 8) Se o caudal de vapor utilizado para a operação de “reforming” do metano for de **200 m³/h** a 150 °C, qual será o **caudal de vapor a introduzir na operação de “water gas shift”**, admitindo que o gás não é arrefecido, nem ocorre condensação de vapor entre as duas operações.
- 9) Calcule o excesso de vapor que existe no reator de “water gas shift”.
- 10) Calcule a **energia que é necessário fornecer ao reator** de “reforming” do metano, se o gás entrar a 750 °C e sair a 850 °C. Admita que o vapor entra a 150 °C e que as perdas de energia são cerca de 15% da entalpia da corrente de saída deste reator.



C_p (gás seco a 750 °C) = 8,980 cal/mole °K

C_p (gás seco a 850 °C) = 8,914 cal/mole °K

C_p H_2O Liq = 1 cal/g °C

C_p H_2O Vapor (150°C) = 8,185 cal/mole °C

C_p H_2O Vapor (850°C) = 10,145 cal/mole °C

ΔH vaporização H_2O = 9717 cal/mole

Massa volúmica H_2O Liq. = 1kg/L

Massa volúmica H_2O a 150°C = 0,516 kg/m³

Problema IV

11) Calcule o C_p (em cal/mole °K) do gás seco nas correntes de entrada e de saída do reator de “water gas shift”. Admita que as correntes de entrada e de saída estão respetivamente a 750° e 600°C.

Temperatura (°C)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
750	7.217	7.932	12.995	17.21
600	7.139	7.787	12.678	16.210

12) Calcule a **energia que é necessário fornecer ao reator** de “water gas shift”. Admita que o gás entra à temperatura de 750 °C e vai sair a 600 °C. Considere que as perdas de energia são cerca de 23% da entalpia da corrente de saída deste reator.

Dados: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ -41.0 kJ/mol

$C_p \text{H}_2\text{O Liq (cal/g °C)} = 1$

$C_p \text{H}_2\text{O Vapor (cal/mole °C)} = 9.861 (750^\circ\text{C})$

$C_p \text{H}_2\text{O Vapor (cal/mole °C)} = 9.559 (600^\circ\text{C})$

ΔH vaporização H₂O = 9717 cal/mole

13) Calcule qual a percentagem que as perdas de energia poderiam ter (em relação à entalpia da corrente de saída do reator de “water gas shift”) para operar sem fornecimento de energia.

Problema V

Considere que as necessidades energéticas anuais de uma cidade são de 0,5 milhões de tep (1 tep = 41 868 MJ) e que no futuro 55% destas necessidades energéticas serão asseguradas pela combustão de H₂, com uma eficiência global de 45%. A produção de H₂ é feita por diferentes processos, entre eles electrólise da água (que fornece 15% do H₂ necessário) e “reforming” de metano (que fornece 57% do H₂ necessário).

- 1) Calcule a quantidade de H₂ (mole/h) que é necessário produzir para o processo de combustão.
$$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = - 284 \text{ kJ/mol}$$
- 2) Calcule a quantidade de H₂ (mole/h) que a electrólise da água e o “reforming” de metano têm que fornecer.
- 3) Considere que a energia necessária para cada um dos processos é a energia solar produzida por uma central de painéis fotovoltaicos com uma área de 1 500 000 m², onde a radiação solar anual é de 3 200 kWh/m². Admita que a eficiência na central é de 40% e que há 5% de perdas durante o transporte de energia até o lugar da sua utilização.
Calcular :
 - a) A energia total produzida pela central em MJ/h (1 kWh = 3600 kJ).
 - b) A energia disponível nas instalações após o transporte.
- 4) Calcule a % da energia disponibilizada pela central fotovoltaica que é consumida pela electrólise da água, considerando: $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \quad \Delta H = 284 \text{ kJ/mol} \quad \eta = 65\%$

Problema V

- 5) Tendo em conta a energia disponível fornecida pela central fotovoltaica, calcule o aumento da % de H₂ e essa quantidade em (mole/h) que poderia ser fornecida pela electrólise, se toda a energia disponível fosse consumida.
- 6) Determine se a energia produzida pela central fotovoltaica poderia abastecer a instalação de “reforming” de metano. Que alternativas proporia para garantir o fornecimento de energia só para “reforming” (considere o aumento do número de centrais ou o aumento da área da central anterior). Apresente os cálculos respetivos, incluindo a percentagem de aumento de área.

“Reforming” de metano:



- 7) Que alternativas proporia para garantir o fornecimento de energia necessária para as instalações de “reforming” e de electrólise. Apresente os cálculos respetivos.
- 8) Calcule as emissões de CO₂ atribuídas à electrólise da água e ao “reforming” de metano. Admita que são emitidas 510g de CO₂ por cada kWh de energia associada ao processo de “reforming” de metano. Considere que as emissões de CO₂ associadas à construção e desmantelamento da central fotovoltaica são de 4,1 x10⁻³ kg CO₂/MJ.
- 9) Calcule o decréscimo nas emissões de CO₂ se a electrólise da água passasse a assegurar a produção de H₂ que no cenário anterior era feita por reforming.
- 10) Calcule o acréscimo no consumo de energia se a electrólise da água passasse a assegurar a produção de H₂ que no cenário anterior era feita por reforming. Compare as duas situações em termos de consumo de energia e de emissões de CO₂.
- 11) Que alternativas proporia para garantir o fornecimento da energia necessária para os dois cenários considerados: só electrólise ou electrólise e reforming.

Problema VI

Considere que estava a projetar um sistema de pilhas de combustível para produzir eletricidade a partir da utilização de 950 kg/h de um gás com a composição a seguir indicada e que dispunha de dois gases oxidantes com as composições apresentadas:

Composição do gás	(% molar)
CO	1,2
CO ₂	18,1
H ₂	77,2
CH ₄	2,1
H ₂ O	1,4
Massa Molecular (MM)	10,43

(% molar)	Composição do ar	Composição do ar com CO ₂
CO ₂	0	30,4
N ₂	78	54,3
O ₂	20,5	14,3
H ₂ O	1,5	1,0
Total	100,0	100
MM	28,67	

- 1) Comece por considere que ia utilizar uma PAFC (célula de combustível de ácido fosfórico) com uma utilização de combustível de 85% face a uma utilização de oxidante de 70%. Calcule:
 - 1.1) O consumo de hidrogénio em mole/h.
 - 1.2) O consumo de gás combustível em kg/h
 - 1.3) O fornecimento de oxidante em kg/h e L/h
 - 1.4) A produção de água em L/h
 - 1.5) A composição molar final dos efluentes gasosos (combustível e ar)

Problema VI

- 2) Admita agora que ia utilizar uma MCFC (célula de combustível de carbonato fundido) com uma utilização de combustível de 75% face a uma utilização de oxidante de 60%. Calcule:
- 2.1) O consumo de hidrogénio em mole/h.
 - 2.2) O consumo de gás combustível em kg/h
 - 2.3) O fornecimento de oxidante em kg/h
 - 2.4) A quantidade de CO_2 transferido do cátodo para o ânodo em mole/h
 - 2.5) A produção de água em L/h
 - 2.6) A composição final dos efluentes gasosos (combustível e oxidante) em mole/h
- 3) Compare cada uma das pilhas PAFC e MCFC em termos de:
- 3.1) Consumo de hidrogénio em mole/h.
 - 3.2) Consumo de gás em kg/h
 - 3.3) Consumo de oxidante em kg/h
 - 3.4) Produção de água em L/h
- 4) Calcule o caudal de hidrogénio em g/h necessário para gerar uma corrente de 1 Ampere numa pilha de combustível (Constante de Faraday = 96 485.3365 Colomb / mole).
- 5) Determine a área total necessária para a pilha de combustível se a produção elétrica for de 2 MW_{CC} e a operação decorrer nas seguintes condições: 600mV e com uma densidade de corrente de 430 mA/cm².
- 6) Se cada célula apresentar uma área de 1m² e o número de células por stack for the 280. Calcule o número de stacks necessários.
- 7) Compare cada uma das pilhas PAFC e MCFC em termos da produção elétrica.

Problema de Revisão

Pretende-se produzir hidrogénio a partir de “reforming” com vapor do gás natural com a composição a seguir indicada, considere que a conversão global dos hidrocarbonetos e do CO durante o “reforming” é de 87% e que ocorrem as reacções a seguir indicadas. A conversão das reacções de hidrocarbonetos que originam CO é de 60%, enquanto que as reacções de hidrocarbonetos que produzem CO₂ é de 40%. Admita que apenas o CO inicial participa na reacção 5). Calcule:

	% molar	Principais Reações
Metano	73.5	1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$
Etano	4.5	2) $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$
Azoto	4	3) $\text{C}_2\text{H}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 5 \text{H}_2$
Monóxido de Carbono	10	4) $\text{C}_2\text{H}_6 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2$
Dióxido de Carbono	8	5) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

- A composição final do gás seco (% molar) após “reforming”.
- O caudal total de gás produzido após “reforming” em m³/h à temperatura de 135°C se o caudal de gás natural for de 65 m³/h (T=25°C).

Problema de Revisão

- c) Supondo que 15% do gás produzido diariamente por “reforming” é escoado em reservatórios de 50 L à temperatura ambiente e à pressão de 245 atmosfera, calcule o número de reservatórios necessários para o efeito ($V = C Vt$).

(dm ³)	T (°C)	245 atmosfera
C	22	798
	30	795

- d) O caudal molar de H₂ em moles/h. Admita a composição molar do gás seco calculada em a).

Massa Volúmica H₂ = 0,0898 (g/NL), Massa Molecular H₂ = 2g /mole.

- e) A entalpia do gás seco produzido após “reforming” ($H = m C_p \Delta T$). Considere que o gás sai à temperatura de 750 °C. Admita a composição molar do gás seco calculada em a).

C_p gás (cal/mole °K) = 8,980 gás seco a 750 °C

2020

January						
Su	M	Tu	W	Th	F	Sa
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

February						
Su	M	Tu	W	Th	F	Sa
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29

March						
Su	M	Tu	W	Th	F	Sa
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

April						
Su	M	Tu	W	Th	F	Sa
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30		

May						
Su	M	Tu	W	Th	F	Sa
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

June						
Su	M	Tu	W	Th	F	Sa
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30				

Proposta

	Apresentações dos Trabalhos	Entrega dos Trabalhos	Saída das Notas
Todos os Grupos	21/28 de Maio	4 de Junho?	12 de Junho
Teste	4 de Junho?, 9:00h, Sala: ??		12 de Junho

Exame 1.^a Época - 15 de Junho (2^a feira), 9h00, Sala 6.2.47

Exame 2.^a Época - 29 de Junho (2^a feira), 9h00, Sala 6.2.47

Época Especial - 16 de Julho (5^a feira), 13h00, Sala 8.2.14

Suggestion

	Work Presentation	Delivery of Works	Course grades
All Groups	23rd May	4th June	12th June
Test	4th June, 9:00h, Room:		12th June

Examination 1st Date – 15th June, 9h00, Room 6.2.47

Examination 2nd Date – 29th July, 9h00, Room 6.2.47

Examination Especial Date – 18th July, 13h00, Room 8.2.14