



Filomena Pinto

Filomena.pinto@Ineg.pt

mfpinto@fc.ul.pt

210 92 4787

Critérios de avaliação

Avaliação Contínua

0,50 Prova Escrita + 0,25 Trabalho Teórico + 0,25 Apresentação

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

Avaliação por Exame

100% Exame

Evaluation Options

Continuous Evaluation

0,50 Test + 0,25 Theoretical work + 0,25 Presentation of the work

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

By Examination

100% Examination

2021 – Presentations

7/12 Room 8.2.3
17/12 Room 8.2.13

– Practical Classes Room 3.1.8

| Setembro | | | | | | | Outubro | | | | | | | Novembro | | | | | | | Dezembro | | | | | | |
|---------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------|---------|---------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------|---------|---------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------|---------|---------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------|---------|
| Segunda-Feira | Terça-Feira | Quarta-Feira | Quinta-Feira | Sexta-Feira | Sábado | Domingo | Segunda-Feira | Terça-Feira | Quarta-Feira | Quinta-Feira | Sexta-Feira | Sábado | Domingo | Segunda-Feira | Terça-Feira | Quarta-Feira | Quinta-Feira | Sexta-Feira | Sábado | Domingo | Segunda-Feira | Terça-Feira | Quarta-Feira | Quinta-Feira | Sexta-Feira | Sábado | Domingo |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
| 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| 27 | 28 | 29 | 30 | | | | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 29 | 30 | | | | | | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | | |

Calendários Michel Zbinden / Portugal

©MichelZbinden.com

2022

– Exams



2022

| Janeiro | | | | | | | Fevereiro | | | | | | | Março | | | | | | | Abril | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------|---------|---------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------|---------|---------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------|---------|---------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------|---------|--|--|--|--|---|---|---|
| Segunda-Feira | Terça-Feira | Quarta-Feira | Quinta-Feira | Sexta-Feira | Sábado | Domingo | Segunda-Feira | Terça-Feira | Quarta-Feira | Quinta-Feira | Sexta-Feira | Sábado | Domingo | Segunda-Feira | Terça-Feira | Quarta-Feira | Quinta-Feira | Sexta-Feira | Sábado | Domingo | Segunda-Feira | Terça-Feira | Quarta-Feira | Quinta-Feira | Sexta-Feira | Sábado | Domingo | | | | | | | |
| | | | | 1 | 2 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | | | | | | | | | 1 | 2 | 3 |
| 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | | | | | |
| 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | | | | | | | |
| 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | | | | | | | |
| 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 28 | | | | | | | 28 | 29 | 30 | 31 | | | | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | | | | | | | | |
| 31 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Proposta

| | Apresentações dos Trabalhos | Entrega dos Trabalhos | Saída das Notas |
|-----------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------|
| Todos os Grupos | 7/12 Sala 8.2.3 17/12 Sala 8.2.13 | 16 de Janeiro | 25 de Janeiro |
| | | | |
| | | | |

Aula de Dúvidas da Parte Teórico-Prática (Zoom): 3 de Janeiro, 15:00h

Exame 1.^a Época - 6 de Janeiro (5^a feira), 9h00, Sala 6.2.47

Exame 2.^a Época - 1 de Fevereiro (3^a feira), 13h00, Sala 6.2.47

Época Especial - 22 de Julho, 13h00, Sala 8.2.14

Suggestion

| | Work Presentation | Delivery of Works | Course grades |
|------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| All Groups | 7/12 Room 8.2.3 17/12 Room 8.2.13 | 16 th January | 25 th January |
| | | | |
| | | | |

Revisions Lesson (Zoom): 3rd January, 15:00h

Examination 1st Date – 6th January, 9h00, Room 6.2.47

Examination 2nd Date – 1st February, 15h00, Room 6.2.47

Examination Especial Date – 22nd July, 13h00, Room 8.2.14

Summary of Theoretical and Practical Lessons

| Date | | Summary |
|-------|-------|---|
| 22-09 | PC/FP | Introdução. Historial da utilização do hidrogénio como forma de energia. |
| 29-09 | PC | Métodos de produção de Hidrogénio: reforma de combustíveis. Conversão termoquímica de combustíveis sólidos: gasificação, sistemas de limpeza e separação de gases. |
| 06-10 | PC | Eletrólise: origem renovável e não renovável. Fotoeletrólise ou eletrólise assistida. |
| 13-10 | FP | Problema 1 – Reforma com vapor |
| 20-10 | PC | Sistemas de armazenamento, transporte e abastecimento de hidrogénio. Desafios associados ao armazenamento. |
| 03-11 | FP | Problema 2 – Gasificação de biomassa |
| 10-11 | FP | Problema 2 – Gasificação de biomassa |
| 17-11 | FP | Problema 3 - Produção de hidrogênio por eletrólise da água e por reforma do metano |
| 24-11 | PC | Aplicações do hidrogénio: combustão direta em motores de combustão interna e turbinas; tipos de células de combustível e seu funcionamento. |
| 15-12 | FP | Problema 4 - Células de combustível |

Calendarização das Aulas Teorico-Práticas

| Data | | Sumário |
|-------|-------|---|
| 22-09 | PC/FP | Introduction. History of the use of hydrogen as a form of energy. |
| 29-09 | PC | Hydrogen production methods: fuel reforming. Thermochemical Conversion of Solid Fuels: gasification, cleaning systems and gas separation. |
| 06-10 | PC | Electrolysis: renewable and non-renewable source. Photoelectrolysis or assisted electrolysis. |
| 13-10 | FP | Problem 1 – Steam reforming |
| 20-10 | PC | Hydrogen storage, transport and supply systems. Challenges associated with storage. |
| 03-11 | FP | Problem 2 – Biomass gasification |
| 10-11 | FP | Problem 2 - Biomass gasification |
| 17-11 | FP | Problem 3 – Hydrogen production by water electrolysis and by methane reforming |
| 24-11 | PC | Applications of hydrogen: direct combustion in internal combustion engines and use in turbines. Types of fuel cells and their operation. |
| 15-12 | FP | Problem 4 - Fuel cells |

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.

Só estão disponíveis os temas a preto

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.

Only black written themes are available

| Group | | Theoretical Work |
|--|--|--|
| Group 1 7th December 13:30h | Agnese Branca Beatriz Gameiro Marcelo Rosário | 2) The use of hydrogen for energy - a problem or solution to the energy crisis? |
| Group 2 7th December 14:00h | Maria Taborda 50373 João Santos 55144 Beatriz Ferreira 51405 | 1) Problems and benefits of an economy based on hydrogen, considering the aspects of use |
| | | |
| | | |
| | | |

| Group | | Theoretical Work |
|---|---|--|
| Group 3 17th December 14:30h | Carlota Mamede Mariana Pereira Laura Santos Maria Teresa Calado | 10) Problems and solutions associated with the storage and transport of hydrogen |
| Group 4 17th December 14:00h | André Gomes 53249 Diogo Vicente 53247 Tiago Neves 53250 Vasco Diniz 53241 | 4) Production of hydrogen by the use of renewable sources |
| Group 5 17th December 15:00h | Guillermo Martínez Provencio 57739 María López Jiménez de Andrade 57795 Antonio Campanale 57692 Lars Finck 57685 | 12) Most important demonstration projects in the area of hydrogen use |
| Group 6 17th December 15:30h | Catarina Marcelino n°53245 Laura Pereira n°53555 Sofia Andrade n°53228 | 9) Hydrogen use methods for the automotive sector |

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

References

Reports from entities with recognized merit:

United States Department of Energy – Clean Energy

IEA – International Energy Agency

IRENA – International Renewable Energy Agency

IEF – International Energy Forum –

EERA – European Energy Research Alliance

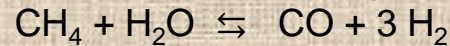
EUREC – The Association of European Renewable Energy Research Centers



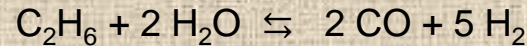
Problema I

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 83%. Admita que o vapor de água condensa e considere o gás seco. Calcule:

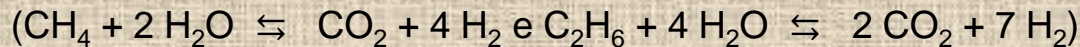
- 1) A composição final do gás admitindo que ocorre somente a reacção de formação de CO a partir de “reforming” de metano.



- 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 CO₂. Admita que a conversão destas reacções é de 38%.



- 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 190,26, m³/h.

- 5) O caudal de hidrogénio produzido se o caudal de gás natural for de 40,1 m³/h (T=25°C).

- 6) A quantidade molar de vapor utilizado nas condições de 3), considerando um excesso de vapor de 65%.

- 7) A massa volúmica (MV_{Gas}) e o poder calorífico superior (PCS_{Gás}) do gás obtido nas condições consideradas na alínea 3).

$$\text{MV}_{\text{Gas}} = y_{\text{CO}} \times 1,2501 + y_{\text{H}_2} \times 0,0898 + y_{\text{CH}_4} \times 0,7167 + y_{\text{C}_n\text{H}_m} \times 1,2644 + y_{\text{CO}_2} \times 1,9768 + y_{\text{N}_2} \times 1,1606 \text{ (g/NL)}$$

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

y_i - fração molar do componente *i*

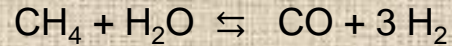
- 8) Supondo que 14% do gás produzido diariamente por “reforming” é escoado em reservatórios de 50 L à temperatura ambiente e à pressão de 245 atmosfera, calcule o número de reservatórios necessários.

| | % molar |
|--------------------|---------|
| Metano | 91,7 |
| Etano | 3,9 |
| Propano | 0 |
| Nitrogénio | 2,1 |
| Dióxido de Carbono | 2,3 |

Problema I

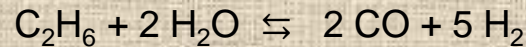
Informação Adicional:

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



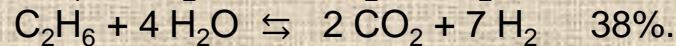
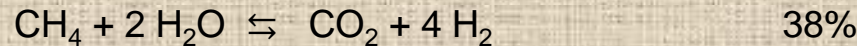
91,7 moles

2) Que ocorre também a conversão do etano.



3,9 moles

3) Que para além das reacções anteriores, ocorrem também as reacções correspondentes à formação de CO_2



4) $P_1V_1 = nRT_1$

$P_2V_2 = nRT_2$

8) $V = C \cdot Vt$

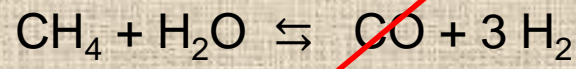
V é o volume de gás em condições normais de P e T (1 atmosfera e 25°C), Vt volume do tanque e C factor de compressão, é função da temperatura e pressão do gás.

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

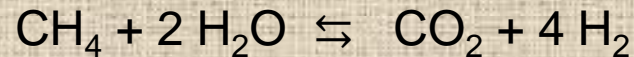
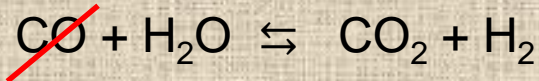
Natural Gas Steam Reforming

Main Reactions

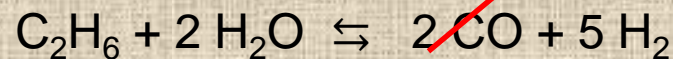
Methane (CH₄) reactions



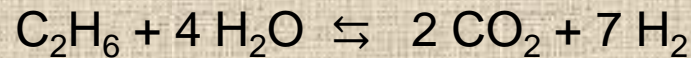
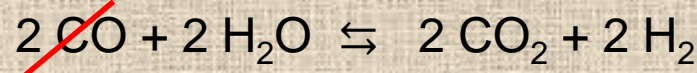
Water Gas Shift Reaction



Ethane (C₂H₆) reactions.



Water Gas Shift Reaction



<https://www.youtube.com/watch?v=eoF2EoFhIJw>

<https://www.youtube.com/watch?v=xAjHJ49VOUM>

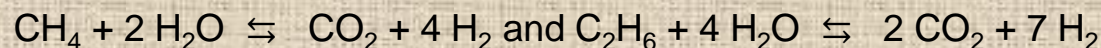
Problem I

To produce hydrogen from natural gas reforming, a gas whose composition is shown in the next table is used. The global conversion of reforming reactions is 83%. It should be considered that after steam condensation the produced gas is dry. Determine:

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

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$$
- 2) The final gas composition if ethane reforming reaction to form CO also occurs.

$$\text{C}_2\text{H}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 5 \text{H}_2$$
- 3) The final gas composition if reactions leading to the formation of CO_2 also take place. Please consider that these reactions conversions are 38%.



| | % molar |
|----------------|---------|
| Methane | 91.7 |
| Ethane | 3.9 |
| Propane | 0 |
| Nitrogen | 2.1 |
| Carbon Dioxide | 2.3 |

- 4) Hydrogen flow rate at 25°C in the conditions of 3) if total reforming gas flow rate is 190.26 m³/h at 100°C.
- 5) Hydrogen flow rate, if the flow rate of initial gas is 40.1 m³/h (T=25°C).
- 6) Steam molar flow rate in the conditions of 3) if an excess of 65% of steam is used.
- 7) Density (ρ_{Gas}) and HHV of gas leaving the gasifier (MV_{Gas}) in the conditions of 3).

$$\rho_{\text{Gas}} = y_{\text{CO}} \times 1.2501 + y_{\text{H}_2} \times 0.0898 + y_{\text{CH}_4} \times 0.7167 + y_{\text{C}_n\text{H}_m} \times 1.2644 + y_{\text{CO}_2} \times 1.9768 + y_{\text{N}_2} \times 1.1606 \text{ (g/NL)}$$

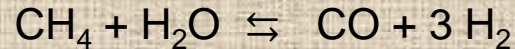
$$\text{HHV}_{\text{Gas}} = y_{\text{CO}} \times 12\,625 + y_{\text{H}_2} \times 12\,750 + y_{\text{CH}_4} \times 39\,710 + y_{\text{C}_n\text{H}_m} \times 62\,930 \text{ (J/NL)}$$

y_i - molar fraction of component i

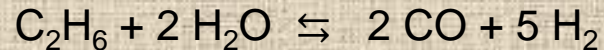
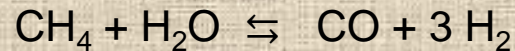
- 8) If 14% of the produced gas per day is compressed till 245 atmosphere and stored in tanks with 50 L at 25°C. Determine the number of tanks needed.

Problem I

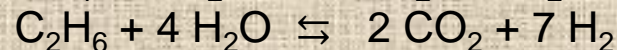
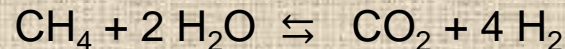
- 1) Consider that only the next reaction occurs



- 2) Consider that the next 2 reactions occur.



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



4) $P_1 V_1 = nRT_1$

$P_2 V_2 = nRT_2$

8) $V = C \cdot V_t$

V is the gas 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

Admita que a partir de gasificação de biomassa se produz 250 m³/h de gás de síntese, o qual após operações de limpeza sofre um aumento de cerca de 38%. Para aumentar a conversão em hidrogénio, o metano sofre “reforming” com vapor e depois o gás obtido é submetido à reação de “water gas shift”.

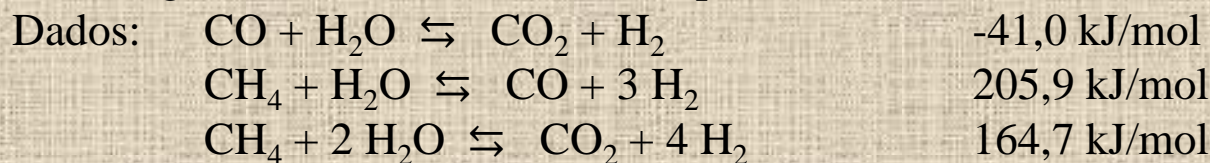
- 1) Proponha um **diagrama de processo** que permita obter H₂ a partir de gasificação de biomassa e numere as diversas correntes.
- 2) Calcule quantidade em **massa de H₂ (kg/h)** antes e após as operações de limpeza. Admita que a massa volumica do gás pode ser determinada pela equação seguinte:

$$MV_{\text{Gas}} = y_{\text{CO}} \times 1,2501 + y_{\text{H}_2} \times 0,0898 + y_{\text{CH}_4} \times 0,7167 + y_{\text{C}_n\text{H}_m} \times 1,2644 + y_{\text{CO}_2} \times 1,9768 \quad (\text{g/NL})$$
- 3) Calcule o **acréscimo observado no caudal mássico de H₂**. Sugira razões para o acréscimo calculado em 2).
- 4) Determine a **percentagem molar do gás** antes e após as operações de limpeza.
- 5) Determine a **percentagem mássica do gás** antes e após as operações de limpeza. Comente os valores obtidos, comparando-os com a percentagem molar. Compare os resultados de percentagem molar com os de percentagem volumétrica.
- 6) Calcule a **composição volumétrica do gás seco após reforma** do metano com vapor. Considere que 83% do metano existente é convertido e que ocorrem as reações CH₄ + H₂O ⇌ CO + 3 H₂, (65% do metano que reage) e CH₄ + 2 H₂O ⇌ CO₂ + 4 H₂ (35% do metano que reage). Admita que 68% do CO inicial é convertido em CO₂ (CO + H₂O ⇌ H₂ + CO₂).

| 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 II

- 7) Para aumentar a conversão em hidrogénio, após reforma 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 91% do CO existente for convertido em CO_2 e H_2 . Admita que todo o metano restante é convertido em CO e H_2 .
- 8) Calcule a composição **volumétrica do gás seco após** a reacção de “water gas shift”.
- 9) Se o caudal de vapor utilizado para a operação de reforma do metano for de **190 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.
- 10) Calcule o excesso de vapor que existe no reator de “water gas shift”.
- 11) Calcule a **energia que é necessário fornecer ao reactor** 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 20% da entalpia da corrente de saída deste reactor.



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

C_p H_2O Liq = 1 cal/g °C

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

ΔH vaporização H_2O = 9717 cal/mole

Massa volúmica H_2O Liq. = 1kg/L

C_p (gás seco a 850 °C) = 8.938 cal/mole K

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

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

Problema II

12) 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 |

13) 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 28% da entalpia da corrente de saída deste reator.

Dados: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad -41.0 \text{ kJ/mol}$
 $C_p \text{ H}_2\text{O Liq (cal/g °C)} = 1$
 $C_p \text{ H}_2\text{O Vapor (cal/mole °C)} = 9.861 \text{ (750°C)}$
 $C_p \text{ H}_2\text{O Vapor (cal/mole °C)} = 9.559 \text{ (600°C)}$
 $\Delta H \text{ vaporização H}_2\text{O} = 9717 \text{ cal/mole}$

14) 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 este reator operar sem fornecimento de energia.

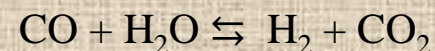
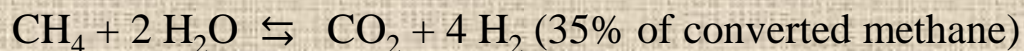
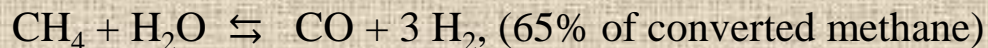
Problem II

Synthesis gas with a flow rate of 250 m³/h is produced by biomass gasification. After syngas cleaning and upgrading gas flow rate increases 38%. Afterwards the operations of methane reforming and “water gas shift” are performed to produce H₂.

- 1) Draw a flow sheet with the main unit operations from biomass gasification till H₂ production.
- 2) Determine mass amount of **H₂ (kg/h)** before and after syngas cleaning and upgrading operations.

$$\rho_{\text{Gas}} = y_{\text{CO}} \times 1.2501 + y_{\text{H}_2} \times 0.0898 + y_{\text{CH}_4} \times 0.7167 + y_{\text{C}_n\text{H}_m} \times 1.2644 + y_{\text{CO}_2} \times 1.9768 \quad (\text{g/NL})$$

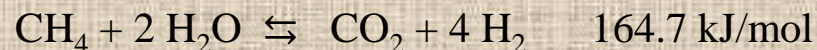
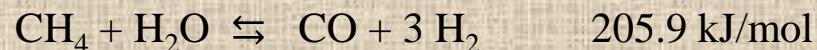
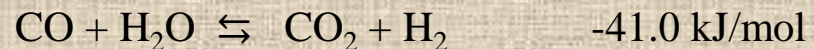
- 3) Calculate the **increase** observed in **H₂ mass flow** after syngas cleaning and upgrading. What are the reasons for this increase.
- 4) Determine the **molar percentage of the gas** before and after cleaning operations.
- 5) Determine the **mass percentage of the gas** before and after the cleaning operations. Comment the values obtained, comparing them with the molar percentage. Compare the molar percentage results with volumetric percentage.
- 6) Determine **dry syngas volumetric fraction** after methane reforming operation, considering that 83% of initial methane and 68% do CO are converted by the following reactions:



| Synthesis gas (%) | After gasification (%) | After Cleaning and upgrading (%) |
|-------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| H ₂ | 33 | 60 |
| CO | 25 | 15 |
| CO ₂ | 15 | 20 |
| CH ₄ | 22 | 5 |
| C _n H _m | 5 | 0 |

Problem II

- 7) To increase H₂ content, water gas shift is used after CH₄ steam reforming. Determine **H₂ flow rate (m³/h) after water gas shift reaction** (CO + H₂O ⇌ H₂ + CO₂), if 91% of initial CO is converted into CO₂ and H₂ and all methane is also converted into CO and H₂.
- 8) Determine the **volumetric fraction** of the dry gas after water gas shift reaction.
- 9) If the steam flow rate used for methane reforming is **190 m³/h** at 150 °C, determine **steam flow rate added for water gas shift**, considering that syngas temperature is kept constant between the two operations and there is no steam condensation.
- 10) Determine the **excess of steam in water gas shift reactor**.
- 11) Determine the amount of **energy that needs to be supplied to the methane reforming reactor**, assuming that the input and output flows are respectively at 750° and 850 °C. Consider that energy losses in this reactor is around 20% of the enthalpy of the output gas.



C_p (Specific Heat) (dry gas at 750 °C) = 8.980 cal/mole K

C_p (dry gas at 850 °C) = 8.938 cal/mole K

C_p H₂O Liq = 1 cal/g °C

C_p H₂O Vapour (150°C) = 8.185 cal/mole °C

C_p H₂O Vapour (850°C) = 10.145 cal/mole °C

Density H₂O Liq. = 1kg/L

Density H₂O at 150°C = 0.516 kg/m³

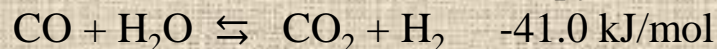
ΔH evaporation H₂O = 9717 cal/mole (Latent heat of evaporation)

Problem II

- 12) Determine the **C_p** (Specific Heat) (in cal/mole K) of the **dry gas** in the inlet and outlet flows of the water gas shift reactor, assuming that the input and output temperatures are 750° and 600° C respectively.

| 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 |

- 13) Determine the amount of **energy that needs to be supplied to the “water gas shift” reactor**, assuming that the input and output flows are respectively at 750° and 600 °C. Consider that energy losses in this reactor are around 28% of the enthalpy of the output gas.



C_p (Specific Heat) H₂O Liq (cal/g °C) = 1

C_p H₂O Vapour (cal/mole °C) = 9.861 (750°C)

C_p H₂O Vapour (cal/mole °C) = 9.559 (600°C)

ΔH evaporation H₂O = 9717 cal/mole (Latent heat of evaporation)

- 14) Considering the enthalpy of the water gas shift reactor output stream, calculate the **maximum of the energy losses** to allow the reactor to operate without power supply.

Problema III

Considere que as necessidades energéticas anuais de uma cidade são de 700 000 tep (tonelada equivalente de petróleo) ($1\text{ tep}=41\,868\text{ MJ}$) e que no futuro 42% destas necessidades energéticas serão asseguradas pela combustão de H_2 , com uma eficiência global de 37%. A produção de H_2 é feita por diferentes processos, entre eles eletrólise da água (que fornece 20% do H_2 necessário) e reforma de metano (que fornece 65% do H_2 necessário).

- 1) Calcule a quantidade de H_2 (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 H_2 (mole/h) que a eletrólise da água e a reforma de metano têm que fornecer.
- 3) Considere que a energia necessária para cada um dos processos (eletrólise e reforma) é a energia solar produzida por uma central de painéis fotovoltaicos com uma área de $3\,250\,000 \text{ m}^2$, onde a radiação solar anual é de $1\,900 \text{ kWh/m}^2$. Admita que a eficiência na central é de 47% e que há 5% de perdas durante o transporte de energia até ao local da sua utilização. Calcular:
 - a) A energia total produzida pela central em MJ/h ($1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$).
 - b) A energia disponível nas instalações após o transporte.
- 4) Calcule a % da energia disponibilizada pela central fotovoltaica que é consumida pela eletrólise da água, considerando: $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \quad \Delta H = 284 \text{ kJ/mol} \quad \eta = 70\%$

Problema III

- 5) Se **toda a energia** disponibilizada pela central fotovoltaica fosse consumida, calcule o **aumento da % de H₂** e essa **quantidade** em (mole/h) que poderia ser obtida pela **eletrólise**.
- 6) Determine se a energia produzida pela central fotovoltaica poderia abastecer a instalação de reforma de metano.

Reforma de metano:



- 7) Que alternativas proporia para garantir o fornecimento de energia necessária para as instalações de reforma e de eletrólise.
- 8) Calcule as **emissões de CO₂ atribuídas à eletrólise** da água e **à reforma 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 $4,1 \times 10^{-3} \text{ kg CO}_2/\text{MJ}$.
- 9) Calcule o **decréscimo nas emissões de CO₂** se a **eletrólise** 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 **eletrólise da água** passasse a assegurar a produção de H₂ que no cenário anterior era feita por reforma. **Compare** as duas situações (**eletrólise e reforma**) 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: (I) só eletrólise ou (II) eletrólise e reforma.

Problem III

Annual energetic needs of a city are about 700 000 tonne of oil equivalent (toe) (1toe = 41 868MJ). In the future, 42% of these energetic needs will be supplied by hydrogen combustion with an efficiency of 37%. Hydrogen production is mainly obtained by 2 different processes: water electrolysis (that supplies 20% of the needed H₂) and methane reforming (that supplies 65% of H₂).

1) Determine the amount of H₂ (mole/h) that has to be produced for the combustion process.



2) Determine the amount of H₂ (mole/h) that water electrolysis and methane reforming have to supply.

3) These processes use solar energy supplied by a solar power plant. The area of the photovoltaic field is 3 250 000m² and solar annual radiation is 1 900kWh/m².

Solar power plant efficiency is about 47% and there are 5% of energy losses due to transportation till its utilization place. Determine:

a) Total energy produced by solar power plant in MJ/h (1 kWh = 3 600 kJ)

b) Energy available after transportation.

4) Determine the % of energy produced by solar power plant that is consumed by water electrolysis.



$$\Delta H = 284 \text{ kJ/mol} \quad (\eta) = 70\%$$

Problem III

5) Calculate the increase in H₂ (in % and in mole/h) that could be produced by electrolysis, if all the power available from the photovoltaic plant energy was consumed.

6) Determine if the solar power plant is capable of producing all the energy needed for the methane reforming installation.

Methane reforming: $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ $\Delta H = 254 \text{ kJ/mol}$ $(\eta) = 65\%$

7) What alternatives do you propose to ensure the power supply for both reforming and electrolysis.

8) Determine CO₂ emissions due to water electrolysis and methane reforming, considering that CO₂ emissions due to solar power plant building and dismantling are around 4.1×10^{-3} kg CO₂/MJ and that 510g of CO₂ are emitted for each kWh of energy associated to methane reforming process.

9) Calculate the decrease in CO₂ emissions if the electrolysis of water ensured the production of H₂ that in the previous scenario was produced by reforming.

10) Calculate the increase in power consumption if the electrolysis of water ensured the production of H₂ that in the previous scenario was made by reforming. Compare the two situations in terms of energy consumption and CO₂ emissions.

11) What alternatives do you propose to ensure the supply of energy necessary for the two scenarios: (I) only electrolysis or (II) electrolysis and reforming.

Problema IV

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 Combustível | (% molar) |
|-------------------------------|-----------|
| CO | 1,3 |
| CO ₂ | 17,6 |
| H ₂ | 77,7 |
| CH ₄ | 2,1 |
| H ₂ O | 1,3 |
| Massa Molecular (MM) | 10,23 |

| Oxidante (% molar) | Composição do ar | Composição do ar com CO ₂ |
|--------------------|------------------|--------------------------------------|
| CO ₂ | 0 | 30,1 |
| N ₂ | 78 | 54,5 |
| 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. (Massa volumica da água = 1 g/cm³)

1.5) A composição molar final dos efluentes gasosos (combustível e ar)

2) 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).

Problema IV

- 3) 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: 600 mV e com uma densidade de corrente de 430 mA/cm^2 .
- 4) Se cada célula apresentar uma área de 1 m^2 e o número de células por stack for the 280. Calcule o número de stacks necessários.
- 5) Calcule a produção elétrica da pilha PAFC.
- 6) 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:
 - 6.1) O consumo de hidrogénio em mole/h.
 - 6.2) O consumo de gás combustível em kg/h
 - 6.3) O fornecimento de oxidante em kg/h
 - 6.4) A quantidade de CO_2 transferido do cátodo para o ânodo em mole/h
 - 6.5) A produção de água em L/h
 - 6.6) A composição final dos efluentes gasosos (combustível e oxidante) em mole/h
- 7) Compare cada uma das pilhas PAFC e MCFC em termos de:
 - 7.1) Consumo de hidrogénio em mole/h.
 - 7.2) Consumo de gás em kg/h
 - 7.3) Consumo de oxidante em kg/h
 - 7.4) Produção de água em L/h
 - 7.5) Produção elétrica

Problem IV

To produce electricity by a fuel cell system, 950 kg/h of gas with the composition indicated below is used, together with two oxidizing gases having the following compositions.

| Fuel Gas Composition | (% molar) |
|-----------------------|-----------|
| CO | 1.3 |
| CO ₂ | 17.6 |
| H ₂ | 77.7 |
| CH ₄ | 2.1 |
| H ₂ O | 1.3 |
| Molecular Weight (MW) | 10.23 |

| Oxidant (% molar) | Air Composition | Air and CO ₂ Composition |
|----------------------|-----------------|--|
| CO ₂ | 0 | 30.1 |
| N ₂ | 78 | 54.5 |
| O ₂ | 20.5 | 14.3 |
| H ₂ O | 1.5 | 1.0 |
| Total | 100.0 | 100 |
| MW | 28.67 | |

- 1) Consider that a PAFC (phosphoric acid fuel cell) is going to be used with 85% of fuel gas and 70% of oxidant. Determine:
 - 1.1) Hydrogen consumption in mole/h
 - 1.2) Fuel gas consumption in kg/h
 - 1.3) Air supplied in kg/h and L/h
 - 1.4) Water production in L/h (Water density = 1 g/cm³)
 - 1.5) Final gases composition (flue gas and air)
- 2) Determine the H₂ flow rate (in g/h) necessary to produce a current of 1 Ampere in a fuel cell. (Faraday Constant = 96 485.3365 Colomb / mole).

Problem IV

- 3) Calculate the total area of the fuel cell necessary for the production 2 MW_{CC} when the operation takes place under the following conditions : 600 mV and with a current density of 430 mA/cm^2 .
- 4) If each cell has the area of 1 m^2 and the number of cells by stack is 280. Calculate the number of stacks needed.
- 5) Calculate electricity production of previous PAFC.
- 6) Consider that a MCFC (molten-carbonate fuel cell) is going to be used with 75% of fuel gas and 60% of oxidant. Determine:
 - 6.1) Hydrogen consumption in mole/h
 - 6.2) Fuel gas consumption in kg/h
 - 6.3) Oxidant supplied in kg/h
 - 6.4) The amount of CO_2 transferred from the cathode to the anode in mole/h
 - 6.5) Water production in L/h
 - 6.6) Final gases composition (flue gas and oxidant) in mole/h
- 7) Compare the PAFC with the MCFC considering:
 - 7.1) Hydrogen consumption in mole/h .
 - 7.2) Fuel gas consumption in kg/h
 - 7.3) Water production in L/h
 - 7.4) Oxidant consumption in kg/h
 - 7.5) Electricity production

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 Reacções |
|---------------------|---------|--|
| 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 seco 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 seco 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

- f) A entalpia do gás húmido produzido após “reforming” a 750 °C, se o gás apresentar um teor de vapor de 15% face à quantidade de gás seco.

C_p H₂O Liq (cal/g °C) = 1

C_p H₂O Vapor (cal/mole °C) = 9.861 (750°C)

ΔH vaporização H₂O = 9717 cal/mole

Revision Problem

To produce hydrogen from natural gas steam reforming, the gas with the composition shown below is used. Consider that the overall conversion of hydrocarbons and CO during reforming is 87% and that hydrocarbons conversion into CO is 60%, while hydrocarbons conversion into CO₂ is 40%. Consider that only the initial CO participates in reaction 5). Calculate:

| | % molar | Main Reactions |
|-----------------|---------|--|
| Methane | 73.5 | 1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$ |
| Ethane | 4.5 | 2) $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ |
| Nitrogen | 4 | 3) $\text{C}_2\text{H}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 5 \text{H}_2$ |
| Carbon Monoxide | 10 | 4) $\text{C}_2\text{H}_6 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2$ |
| Carbon Dioxide | 8 | 5) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ |

- The dry gas composition after reforming in mole % of dry gas.
- The total dry gas flow produced after reforming in m³/h at 135°C, if the natural gas flow rate is 65 m³/h at 25°C.

Revision Problem

- c) Assuming that 15% of the dry gas produced daily by reforming is bottled in 50L reservoirs at ambient temperature and at 245 atmosphere, calculate the number of reservoirs required for this purpose ($V = C Vt$).

| (dm ³) | T (°C) | 245 atmosphere |
|--------------------|--------|----------------|
| C | 22 | 798 |
| | 30 | 795 |

- d) The molar flow rate of H₂ in moles/h, assuming the molar composition of the dry gas calculated in a).

$$\text{H}_2 \text{ Density} = 0.0898 \text{ (g/NL)}, \text{ H}_2 \text{ Molecular Weight} = 2 \text{ g /mole.}$$

- e) The enthalpy of the dry gas produced after reforming ($H = m C_p \Delta T$). Consider the molar composition of the dry gas calculated in (a) and that the gas exits at 750°C.

$$C_p \text{ gas (cal/mole } ^\circ\text{K)} = 8.980 \text{ dry gas at } 750^\circ\text{C}$$

- f) The enthalpy of the wet gas produced after "reforming" at 750 °C, if steam content is 15% of dry gas flow rate.

$$C_p \text{ (Specific Heat) H}_2\text{O Liq (cal/g } ^\circ\text{C)} = 1$$

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

$$\Delta H \text{ evaporation H}_2\text{O} = 9717 \text{ cal/mole (Latent heat of evaporation)}$$

