

**Filomena Pinto**

**[Filomena.pinto@Ineg.pt](mailto:Filomena.pinto@Ineg.pt)**

**210 92 4787**

# Critérios de avaliação

## Avaliação Contínua

<b>Ficha 1 - Teórica</b>	<b>15 %</b>
<b>Ficha 2 - Teórica-Prático</b>	<b>15 %</b>
<b>Ficha 3 - Teórica</b>	<b>15 %</b>
<b>Ficha 4 - Teórica-Prático</b>	<b>15 %</b>
<b>Trabalho Teórico</b>	<b>20 %</b>
<b>Apresentação</b>	<b>20 %</b>

## Avaliação por Exame

100% Exame

# Proposta 2020

	<b>Apresentações dos Trabalhos</b>	<b>Entrega dos Trabalhos</b>	<b>Saída das Notas</b>
Todos os Grupos	<b>28/29 de Maio</b>	<b>12 de Junho</b>	<b>18 de Junho</b>

<b>Ficha 1</b>	<b>24 de Abril</b>	<b>Teórico</b>
<b>Ficha 2</b>	<b>30 de Abril 15h</b>	<b>Teórico-Prático</b>
<b>Ficha 3</b>	<b>22 de Maio</b>	<b>Teórico</b>
<b>Ficha 4</b>	<b>5 de Junho</b>	<b>Teórico-Prático</b>

**Exame 1.<sup>a</sup> Época - 22 de Junho (2<sup>a</sup> feira), 9h00, Não presencial**

**Exame 2.<sup>a</sup> Época - 6 de Julho (2<sup>a</sup> feira), 9h00, Não presencial**

**Época Especial - 23 de Julho (5<sup>a</sup> feira), 13h00, Não presencial**

# 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				

# 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
  - Hidroelétrica
  - 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 H<sub>2</sub>**
  - ❖ Emissões de CO<sub>2</sub>
  - ❖ Custos associados
- **Manuseamento do H<sub>2</sub>**
  - ❖ 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

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

# 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.

<b>Grupo</b>		<b>Trabalho Teórico</b>
<b>Grupo 1</b> <b>21 de Maio</b>	49916 Sofia Aleixo 49932 João Caires	10) Problemas e soluções associados ao armazenamento e transporte de hidrogénio
<b>Group 2</b> <b>28 de Maio</b>	48238 Ana Farto, 48245 Sónia Guiga, 48744 Pedro Silva 8748 Rita Costa	9) Opções para a utilização de hidrogénio no sector automóvel
<b>Grupo 3</b> <b>28 de Maio</b>	48351 Yan Souza 48740 David Gonçalves	5) Métodos para produção de bio-hidrogénio
<b>Grupo 4</b> <b>28 de Maio</b>	49928 André Pereira 49921 José Grosso 49937 Eduardo Santo	1) Problemas e benefícios duma economia baseada no hidrogénio, considerando os aspetos da produção e utilização
<b>Grupo 5</b> <b>28 de Maio</b>	5395 Leandro Barbosa	3) Comparação entre os principais métodos de produção de hidrogénio
<b>Grupo 6</b> <b>28 de Maio</b>	49922 Mariana Corda 49934 Mariana Raposo	6) Produção de energia a partir da utilização de hidrogénio em pilhas de combustível.
<b>Grupo 7</b> <b>28 de Maio</b>	50369 Teresa Costa	4) Produção de hidrogénio a partir da utilização de fontes renováveis.

# 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.

# **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  $\text{CO}_2$  ( $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$  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 m<sup>3</sup>/h.
- 5) O caudal de hidrogénio produzido se o caudal de gás natural for de 39,9 m<sup>3</sup>/h (T=25°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.

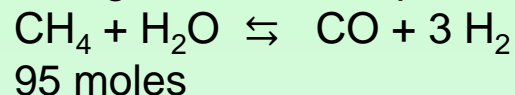
	% molar
Metano	93,3
Etano	3,8
Propano	0
Azoto	1,9
Dióxido de Carbono	1,0



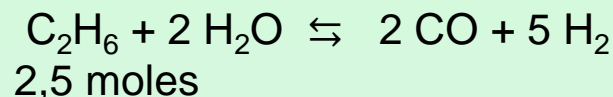
# Problema I

## Informação Adicional:

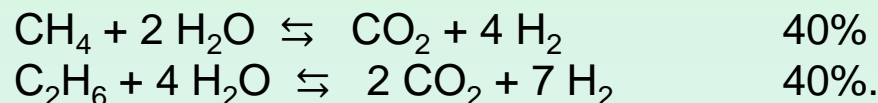
1) A composição final do gás admitindo que ocorre somente a reacção de formação de CO



2) Que ocorre também a conversão do etano.



3) Que para além das reacções anteriores, ocorrem também as reacções correspondentes à formação de CO<sub>2</sub>



$$4) P_1 V_1 = nRT_1$$

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

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

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 <sup>3</sup> )	T (°F)	3 600 Psi
C		76	210.8
		78	210.1

# PROBLEMA II

Pretende-se produzir hidrogénio a partir de gasificação de resíduos de biomassa. 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 m<sup>3</sup>/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 <sub>2</sub>	28
H <sub>2</sub>	35
CH <sub>4</sub>	11
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	3

Massa Volúmica (MV<sub>Gas</sub>)

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

- 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)

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

$G_v$  – 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  $\text{H}_2$  e que  $\text{C}_n\text{H}_m$  corresponde ao etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ).
- 10) Calcule a % de conversão em massa da biomassa em  $\text{H}_2$ .
- 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  **$\text{m}^3/\text{dia}$**  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. Considere que este hidrogénio é obtido por eletrólise da água e que as perdas de energia no sistema de eletrólise são de cerca de 35%. Admita ainda que a energia necessária para o sistema de eletrólise é fornecida por diversas fontes renováveis e que os rendimentos globais, consoante a fonte de energia renovável, seriam os apresentados na tabela seguinte.

	<b>Rendimento Global (%)</b>
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 o hidrogénio necessário por eletrólise da água, se a energia necessária for fornecida pelas seguintes fontes renováveis. Considere que no futuro 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 H<sub>2</sub> produzido (m<sup>3</sup>/h), considerando que a massa volúmica do H<sub>2</sub> 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 70 000 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 CO<sub>2</sub> pelo facto de 60 % das necessidades energéticas serem asseguradas pela produção de hidrogénio, considerando que são emitidas 510g de CO<sub>2</sub> por cada kWh de energia produzida a partir de combustíveis fósseis. Admita que a contribuição das energias renováveis no consumo de energia final se mantinha em 30,3%.  
$$1 \text{ kWh} = 3\,600\,000 \text{ J}$$
- 7) Determine a percentagem de redução da emissão direta de CO<sub>2</sub>, se o H<sub>2</sub> produzido por electrólise 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 m<sup>3</sup>/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”.

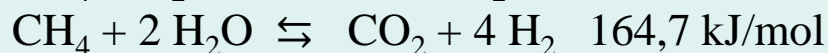
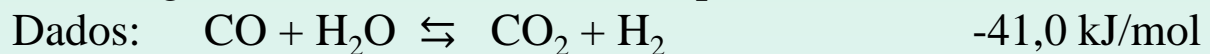
- 1) Proponha um **diagrama de processo** que permita obter H<sub>2</sub> a partir de gasificação de biomassa e numere as diversas correntes.
- 2) Calcule o **caudal mássico de H<sub>2</sub> (kg/h)** antes e após as operações de limpeza. Admita que a massa volumica do gás pode ser determinada pela equação 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 H<sub>2</sub>**. 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.
- 6) 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 CO<sub>2</sub> ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ).

Gás de Síntese (%)	Após gasificação	Após Limpeza
H <sub>2</sub>	33	60
CO	25	15
CO <sub>2</sub>	15	20
CH <sub>4</sub>	22	5
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	5	0

## Problema IV

- 7) 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  $\text{H}_2$**  se 90% do CO existente for convertido em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Admita que todo o metano restante é convertido em CO e  $\text{H}_2$ .
- 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 “reforming” do metano for de **200 m<sup>3</sup>/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 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

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

$C_p$   $\text{H}_2\text{O}$  Vapor (150°C) = 8,185 cal/mole °C

$C_p$   $\text{H}_2\text{O}$  Vapor (850°C) = 10,145 cal/mole °C

$\Delta H$  vaporização  $\text{H}_2\text{O}$  = 9717 cal/mole

Massa volúmica  $\text{H}_2\text{O}$  Liq. = 1kg/L

Massa volúmica  $\text{H}_2\text{O}$  a 150°C = 0,516 kg/m<sup>3</sup>

## Problema IV

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 <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
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 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

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

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

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

$\Delta H \text{ vaporização H}_2\text{O} = 9717 \text{ cal/mole}$

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 operar sem fornecimento de energia.



## Problema V

Considere que as necessidades energéticas anuais de uma cidade são de 0,5 milhões de tep (1tep=41 868MJ) e que no futuro 55% destas necessidades energéticas serão asseguradas pela combustão de H<sub>2</sub>, com uma eficiência global de 45%. A produção de H<sub>2</sub> é feita por diferentes processos, entre eles eletrólise da água (que fornece 15% do H<sub>2</sub> necessário) e “reforming” de metano (que fornece 57% do H<sub>2</sub> necessário).

- 1) Calcule a quantidade de H<sub>2</sub> (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<sub>2</sub> (mole/h) que a eletrólise 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 m<sup>2</sup>, onde a radiação solar média anual é de 3 200 kWh/m<sup>2</sup>. Admita que a eficiência na central é de 40% e que há 5% de perdas durante o transporte de energia até ao 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 eletrólise da água, considerando:  $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \quad \Delta H = 284 \text{ kJ/mol} \quad \eta = 65\%$

## Problema V

- 5) Tendo em conta a energia disponível fornecida pela central fotovoltaica, calcule o aumento da % de H<sub>2</sub> e essa quantidade em (mole/h) que poderia ser fornecida pela eletrólise, 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 eletrólise. Apresente os cálculos respetivos.
- 8) Calcule as emissões de CO<sub>2</sub> atribuídas à eletrólise da água e ao “reforming” de metano. Admita que são emitidas 510g de CO<sub>2</sub> por cada kWh de energia associada ao processo de “reforming” de metano. Considere que as emissões de CO<sub>2</sub> associadas à construção e desmantelamento da central fotovoltaica são de 4,1 x10<sup>-3</sup> kg CO<sub>2</sub>/MJ.
- 9) Calcule o decréscimo nas emissões de CO<sub>2</sub> se a eletrólise da água passasse a assegurar a produção de H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> que no cenário anterior era feita por reforming. Compare as duas situações em termos de consumo de energia e de emissões de CO<sub>2</sub>.
- 11) Que alternativas proporia para garantir o fornecimento da energia necessária para os dois cenários considerados: só eletrólise ou eletrólise 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 <sub>2</sub>	18,1
H <sub>2</sub>	77,2
CH <sub>4</sub>	2,1
H <sub>2</sub> O	1,4
Massa Molecular (MM)	10,43

(% molar)	Composição do ar	Composição do ar com CO <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	0	30,4
N <sub>2</sub>	78	54,3
O <sub>2</sub>	20,5	14,3
H <sub>2</sub> 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 consumo horário mássico e volúmico de oxidante (kg/h e L/h). O volume molar do ar é 22,4 L/mole.
  - 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 e em L/h.
  - 2.4) A quantidade de  $\text{CO}_2$  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  $\text{MW}_{\text{CC}}$  e a operação decorrer nas seguintes condições: 600mV e com uma densidade de corrente de 430 mA/cm<sup>2</sup>.
- 6) Se cada célula apresentar uma área de 1m<sup>2</sup> 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 CO<sub>2</sub> 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 m<sup>3</sup>/h à temperatura de 135°C se o caudal de gás natural for de 65 m<sup>3</sup>/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 <sup>3</sup> )	T (°C)	245 atmosfera
C	22	798
	30	795

- d) O caudal molar de H<sub>2</sub> em moles/h. Admita a composição molar do gás seco calculada em a).

Massa Volúmica H<sub>2</sub> = 0,0898 (g/NL), Massa Molecular H<sub>2</sub> = 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<sub>p</sub> gás (cal/mole °K) = 8,980 gás seco a 750 °C