

Filomena Pinto

Filomena.pinto@Ineg.pt

210 92 4787

Critérios de avaliação

Avaliação Continua

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 climatéricas
 - 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 Teórico-Práticas

Data	Sumário
23 de Fevereiro	Apresentação. Descrição do funcionamento da disciplina.
2 de Março	Problema I
9 de Março	Problema II
16 de Março	Problema III
23 de Março	Problema IV
30 de Março	Problema IV
6 de Abril	Apresentações do índice e do progresso dos trabalhos Conclusão dos Problemas Anteriores
20 de Abril	Problema V
27 de Abril	Problema VI
4 de Maio	Problema VI
11 de Maio	Problema de Revisão
18 de Maio	Apresentações dos Trabalhos
25 de Maio	Visita de Estudo

Summary of Theoretical and Practical Lessons

Data	Summary
23th February	Presentation. Description of the semester
2nd March	Problem I
9th March	Problem II
16th March	Problem III
23th March	Problem IV
30th March	Problem IV
6th e April	Presentations of the index and of the work progress. Revision/conclusion of previous Problems
20th April	Problem V
27th April	Problem VI
4th May	Problem VI
11th May	Revisions Problem
18th May	Presentation of Theoretical Works
25th May	Study Visit to LNEG

Temas para trabalhos teóricos

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

Themes for theoretical work

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

Calendar for Year 2017 (United Kingdom)

January						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
				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					
5: ●	12: ○	19: ●	28: ●			

February						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
			1	2	3	4
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28					
4: ●	11: ○	18: ●	26: ●			

March						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
			1	2	3	4
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		
5: ●	12: ○	20: ●	28: ●			

April						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
			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
3: ●	11: ○	19: ●	26: ●			

May						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
			1	2	3	4
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				
3: ●	10: ○	19: ●	25: ●			

June						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
			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		
1: ●	9: ○	17: ●	24: ●			

Grupo		Trabalho Teórico
Grupo 1 18 de Maio	1. Márcio Sobral 43729 2. Pedro Rosa 44367	6) Hydrogen use methods for the automotive sector 6) Métodos de utilização de hidrogénio no sector automóvel
Grupo 2 18 de Maio	1. Rita Matias 43700 2. Inês Martinho 43719	7) Métodos para produção de bio-hidrogénio 7) Methods for the production of bio-hydrogen
Grupo 3 18 de Maio	1. Beatriz Ildefonso 50 202 2. Maria Patricio 50 163	9) Problemas e soluções associados ao armazenamento e transporte de hidrogénio 9) Problems and solutions associated with the storage and transport of hydrogen
Grupo 4 18 de Maio	1. Antonio Vedes 43703 2. Frederico Matos 45 856	8) Produção de hidrogénio a partir da utilização de fontes renováveis 8) Production of hydrogen by the use of renewable sources
Grupo 5 18 de Maio	1.	

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

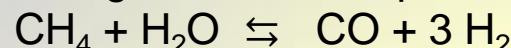
Supondo que se pretende produzir hidrogénio a partir de “reforming” do gás natural com vapor, considerando que o gás natural apresenta a composição a seguir indicada e que a conversão global da reacção de “reforming” é de 90%. Admita que o vapor de água condensa e considere o gás seco. Calcule:

- 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	95
Etano	2,5
Propano	0
Azoto	1,6
Dióxido de Carbono	0,9

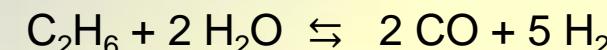
Problema I

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



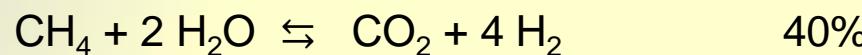
95 moles

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



$$4) \text{P}_1\text{V}_1 = nRT_1$$

$$\text{P}_2\text{V}_2 = nRT_2$$

$$7) V = C^*V_t$$

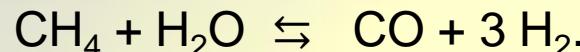
V é o volume de gás em condições normais de P e T (1 atmosfera e 25°C), V_t volume do tanque e C factor de compressão, é função da temperatura e pressão do gás.

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

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 90%. 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.

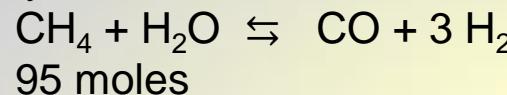
7) Consider that 10% of the gas produced by day is compressed till 245 atmosphere and stored in tanks with 50 L at 25°C.

Determine the number of tanks needed.

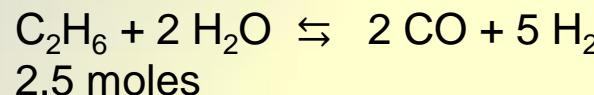
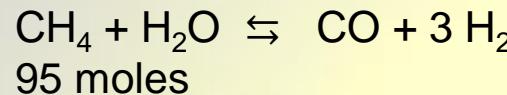
	% molar
Methane	95
Ethane	2.5
Propane	0
Nitrogen	1.6
Carbon Dioxide	0.9

Problem I

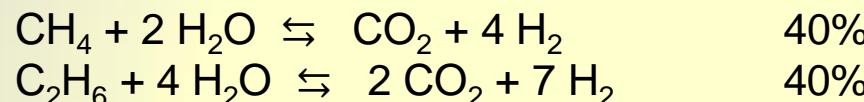
- 1) Consider that only the next reaction occurs



- 2) Consider that the next 2 reactions occur.



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



4) $P_1V_1 = nRT_1$ $P_2V_2 = nRT_2$

7) $V = C^*V_t$

V is the H_2 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 37 000 ton/ano de carvão com 10% de humidade e 15% de cinzas. 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 60% (em massa) e o gás apresentar a seguinte composição volumétrica.

	% v/v
CO	24
CO ₂	27
H ₂	36
CH ₄	10
C _n H _m	3

Massa Volúmica (MV_{Gas})

$$MV_{\text{Gás}} = yCO \times 1,2501 + yH_2 \times 0,0898 + yCH_4 \times 0,7167 + yC_nH_m \times 1,2644 + yCO_2 \times 1,9768 \quad (\text{g/NL})$$

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

$$PCS_{\text{Gás}} = yCO \times 12625 + yH_2 \times 12750 + yCH_4 \times 39710 + yC_nH_m \times 62930 \quad (\text{J/NL})$$

PROBLEMA II

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

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

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

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

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

W_w – fracção mássica da humidade do combustível tal qual

W_a – fracção mássica de cinzas do combustível tal qual

- 5) A quantidade de Hidrogénio produzida em **kg/h** à saída do gasificador.
- 6) Calcule a conversão global mássica do carvão em hidrogénio à saída do gasificador.
- 7) Proponha um **diagrama para o processo** de conversão de carvão em hidrogénio.
- 8) Quais considera serem os pontos mais críticos da instalação e como poderia controlá-los.
- 9) Se após a limpeza e melhoramento do gás de gasificação, o rendimento global em hidrogénio for de 6%, qual seria a quantidade de hidrogénio que seria produzida em **m³/dia**.
- 10) De que forma poderia **simplificar o diagrama de processo**, se em vez de carvão a instalação utilizasse biomassa florestal.

PROBLEM II

Hydrogen is produced from coal gasification. The amount of coal available to be used in this installation is about 37 000 ton/year. This coal has a moisture content of 10% and 15% of ashes. Determine:

- 1) Coal flow rate per hour, considering that the installation stops one month for each six for cleaning and maintenance.
- 2) Volumetric gas flow rate (in m³/h) for a gas conversion of 60% (in weight), considering the gas composition of the following table.

	% v/v
CO	24
CO ₂	27
H ₂	36
CH ₄	10
C _n H _m	3

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

- 3) HHV of gas leaving the gasifier.

$$HHV_{\text{Gas}} = y\text{CO} \times 12625 + y\text{H}_2 \times 12750 + y\text{CH}_4 \times 39710 + y\text{C}_n\text{H}_m \times 62930 \quad (\text{J/NL})$$

PROBLEM II

- 4) Gas yield (LN/g daf)

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

G_v – gas flow rate ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)

t_{amb} – ambient temperature ($^{\circ}\text{C}$)

S_m – feedstock flow rate ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)

W_w – feedstock moisture content (w/w)

W_a – feedstock ashes content (w/w)

- 5) The amount of H_2 (kg/h) in the gas leaving the gasifier.
- 6) The mass global conversion of coal into H_2 in relation to the gas leaving the gasifier.
- 7) Draw a flow sheet with the main unit operations from coal gasification till H_2 production.
- 8) Mention the more important unit operations for achieving a pure H_2 stream.
- 9) The amount of H_2 produced (in m^3/day) if after gas cleaning and upgrading, the global H_2 conversion increases to around 6%.
- 10) If instead of coal it was gasified forestry biomass, how the flow sheet considered for coal could be simplified.

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:

- a) Hidroeléctrica
- b) Solar térmica
- c) Solar fotovoltaica
- d) 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_2 produzido (m^3/h), considerando que a massa volémica do H_2 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 CO_2 pelo facto de 60 % das necessidades energéticas serem asseguradas pela produção de hidrogénio, considerando que são emitidas 510g de CO_2 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 CO_2 , se o H_2 produzido por eletrólise utilizar energia hidroelétrica (60%) e energia eólica (40%) em relação ao uso exclusivo de energia hidroelétrica (100%).

Problem III

Annual consumption of energy in Portugal is around 4.2×10^6 **tonne of oil equivalent (toe)** ($1\text{toe} = 41\,868\text{MJ}$). 60% of this consumption is obtained from hydrogen produced by water electrolysis and the energetic losses of this process are around 35%. The energy necessary for electrolysis may be supplied by one of the following renewables.

	Global Yield
Hydroelectric	65 - 80
Solar Photovoltaic	3 - 17
Solar Thermal	7 - 24
Wind	25 - 30

1) Determine the energy necessary (in kJ) per day and per person to produce hydrogen by water electrolysis, considering that the needed energy is supplied by the following renewables:

- a) Hydroelectric
- b) Solar Photovoltaic
- c) Solar Thermal
- d) Wind

Problem III

- 2) If the energy necessary for the electrolysis reaction is 286 kJ/mol, determine the amount of water necessary per day and per person to produce hydrogen by water electrolysis.
- 3) Determine H₂ flow rate (m³/h). H₂ density is 0,0898 g/NL.
- 4) If the annual water consumption is around 76 000 litre /person in Portugal, determine the increase in water consumption due to hydrogen production by water electrolysis for each of the renewable mentioned before.
- 5) What is the renewable resource that obliges to higher water and energy consumption. Justify your answer.
- 6) Determine the reduction in CO₂ emissions when 60% of the energy consumption is obtained from hydrogen. Consider that CO₂ emissions are around 510g / kWh when fossil fuels are used and that renewable contribution to energy production is 21% for both situations.
1 kWh = 3 600 000 J
- 7) Determine the percentage of reduction of CO₂ direct emissions, if the H₂ produced by electrolysis uses hydroelectric power (60%) and wind power (40%) in relation to the use of only hydroelectric power (100%).

Problema IV

Admita que a partir de gasificação de biomassa se produz $245\text{ m}^3/\text{h}$ 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”.

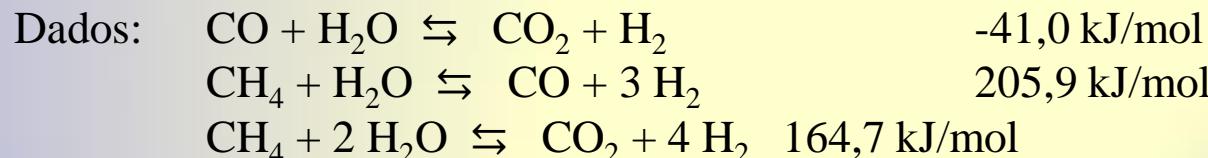
- 1) Proponha um **diagrama de processo** que permita obter H_2 a partir de gasificação de biomassa e numere as diversas correntes.
- 2) Calcule o **caudal mássico de H_2 (kg/h)** antes e após as operações de limpeza. Admita que a massa volumica do gás pode ser determinada pela equação seguinte:

$$\text{MV}_{\text{Gas}} = y\text{CO} \times 1,2501 + y\text{H}_2 \times 0,0898 + y\text{CH}_4 \times 0,7167 + y\text{CnHm} \times 1,2644 + y\text{CO}_2 \times 1,9768 \quad (\text{g/NL})$$
- 3) Calcule o acréscimo observado no caudal mássico de H_2 . 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 CO_2 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$).

Gás de Síntese (%)	Após gasificação	Após Limpeza
H_2	33	60
CO	25	15
CO_2	15	20
CH_4	22	5
C_nH_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”. Calcule o **caudal volumétrico (gás seco) de H₂** se 90% do CO existente for convertido em CO₂ e H₂. Admita que todo o metano restante é convertido em CO e H₂.
- 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 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 15% da entalpia da corrente de saída deste reactor.



$$C_p \text{ (gás seco a } 750 \text{ °C}) = 8,980 \text{ cal/mole } ^\circ\text{K}$$

$$C_p \text{ (gás seco a } 850 \text{ °C}) = 8,914 \text{ cal/mole } ^\circ\text{K}$$

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

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

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

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

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

$$\text{Massa volúmica H}_2\text{O a } 150^\circ\text{C} = 0,516 \text{ kg/m}^3$$

Problema IV

- 10) Calcule o Cp (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

- 11) Calcule a **energia que é necessário fornecer ao reactor** 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 reactor.

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

Cp H₂O Liq (cal/g °C) = 1

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

Cp H₂O Vapor (cal/mole °C) = 9.559 (600°C)

ΔH vaporização H₂O = 9717 cal/mole

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

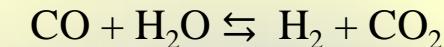
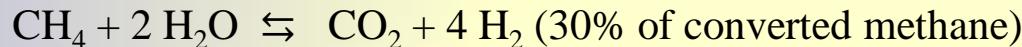
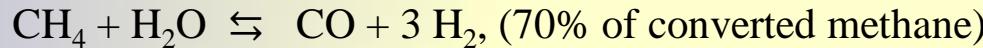
Problem IV

Synthesis gas with a flow rate of $245 \text{ m}^3/\text{h}$ is produced by biomass gasification. After syngas cleaning and upgrading gas flow rate increases 35%. Afterwards the operations of methane reforming and “water gas shift” are performed to produce H_2 .

- 1) Draw a flow sheet with the main unit operations from biomass gasification till H_2 production.
- 2) Determine **H_2 flow rate (kg/h)** before and after syngas cleaning and upgrading operations.

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

- 3) What are the reasons for the increase H_2 flow rate calculated in 2).
- 4) Determine the mass percentage of the gas before and after the cleaning operations. Comment the values obtained, comparing them with the molar percentage
- 5) Determine **dry syngas volumetric fraction** after methane reforming operation, considering that 80% of initial methane and 60% do CO are converted by reactions:

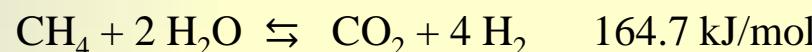
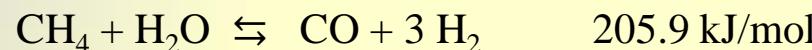
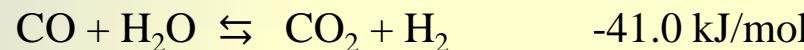


- 6) To increase H_2 content, water gas shift is used after CH_4 steam reforming. Determine **H_2 flow rate (m^3/h) after water gas shift**, if 90% of initial CO is converted into CO_2 and H_2 and all methane is also converted into CO and H_2 .

Synthesis gas (%)	After gasification	After Cleaning and upgrading
H_2	33	60
CO	25	15
CO_2	15	20
CH_4	22	5
C_nH_m	5	0

Problem IV

- 7) Determine the **volumetric fraction** of the dry gas after water gas shift reaction.
- 8) If the steam flow rate used for methane reforming is **200 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.
- 9) 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 15% of the enthalpy of the output gas.



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

Cp (dry gas at 850 °C) = 8.914 cal/mole °K

Cp H₂O Liq = 1 cal/g °c

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

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

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

Density H₂O Liq. = 1kg/L

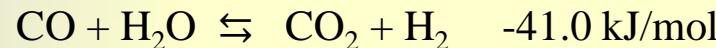
Density H₂O at 150°C = 0.516 kg/m³

Problem IV

- 10) Determine the Cp (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

- 11) 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 23% of the enthalpy of the output gas.



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

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

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

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

- 12) 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.

Proposta

	Apresentações dos Trabalhos	Entrega dos Trabalhos	Saída das Notas
Todos os Grupos	19 de Maio	27 de Maio	6 de Junho
Teste	1 de Junho, 9:30h, Sala: 8.2.30		6 de Junho

Aula de Dúvidas da Parte Teórico-Prática – **27/5/2015**

Exame 1.^a Época - 8 de Junho, 9H00, Sala 8.2.39

Exame 2.^a Época - 1 de Julho, 9H00, Sala 8.2.10 e 8.2.11

Época Especial - 21 de Julho, 9H00, Sala 8.2.15