

Filomena Pinto

filomena.pinto@Ineg.pt

mfpinto@fc.ul.pt

210 92 4787

Critérios de avaliação

Avaliação Contínua

0,60 Prova Escrita + 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

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

By Examination

100% Examination

Critérios de avaliação

Avaliação Contínua

Ficha 1 - Teórica	10 %
Ficha 2 - Teórica-Prático	10 %
Teste (ou Ficha 3 - Teórica)	20 %
Teste (ou Ficha 4 - Teórica-Prática)	20 %
Trabalho Teórico	20 %
Apresentação	20 %

Avaliação por Exame

100% Exame

Evaluation Options

Continuous Evaluation

Test 1 – Theoretical Part	10 %
Test 2 – Practical Part	10 %
Test 3 – Theoretical Part	20 %
Test 4 – Practical Part	20 %
Theoretical work	20 %
Presentation	20 %

By Examination

100% Examination

Proposta 2021

	Apresentações dos Trabalhos	Entrega dos Trabalhos	Saída das Notas
Todos os Grupos	10 de Maio?	14 de Maio	20 de Maio

Ficha 1	17 de Março	Teórico
Ficha 2	8 de Abril	Teórico-Prático
Ficha 3	6 ou 7 de Maio?	Teórico
Ficha 4	6 ou 7 de Maio?	Teórico-Prático

Exame 1.^a Época – 22/05/2021 (sábado), 9h00, Sala 6.2.47

Exame 2.^a Época - 04/06/2021 (6^a feira), 9h00, Sala 6.2.47

Época Especial - 26/07/2021 (2^a feira), 13h00, Sala 6.2.46

Proposal 2021

	Works Presentations	Delivery of Works	Course grades
All Groups	10th May?	14th May	20th May

Test 1	17th March	Theoretical Part
Test 2	8th April	Practical Part
Test 3	6 or 7th May?	Theoretical Part
Test 4	6 or 7th May?	Practical Part

Examination 1st Date – 22/05/2021, 9h00, Room 6.2.47

Examination 2nd Date – 04/06/2021, 9h00, Room 6.2.47

Examination Especial Date – 26/07/2021, 13h00, Room 6.2.46

Janeiro

D	S	T	Q	Q	S	S
					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	1: Confraternização Universal					
☾ 6	● 13	☾ 20	☉ 28			

Fevereiro

D	S	T	Q	Q	S	S
	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	16: Carnaval 17: Cinzas					
☾ 4	● 11	☾ 19	☉ 27			

Março

D	S	T	Q	Q	S	S
	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	8: Dia Internacional da Mulher		
☾ 5	● 13	☾ 21	☉ 28			

Abril

D	S	T	Q	Q	S	S
					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	2: Paixão de Cristo 4: Páscoa 19: Dia do Índio 21: Tiradentes 22: Descobrimento do Brasil
☾ 4	● 11	☾ 20	☉ 27			

Maio

D	S	T	Q	Q	S	S
					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	1: Dia do Trabalho 9: Dia das Mães				
☾ 3	● 11	☾ 19	☉ 26			

Junho

D	S	T	Q	Q	S	S
			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: Corpus Christi 12: Dia dos Namerados		
☾ 2	● 10	☾ 18	☉ 24			

Julho

D	S	T	Q	Q	S	S
					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
☾ 1	● 9	☾ 17	☉ 23	☾ 31		

Agosto

D	S	T	Q	Q	S	S
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	8: Dia dos Pais			
● 8	☾ 15	☉ 22	☾ 30			

Calendarização das Aulas Teorico-Práticas

Nº	Data	Sumário
1	11 de Fevereiro	Apresentação. Descrição do funcionamento da disciplina.
2	18 de Fevereiro	Problema I
3	25 de Fevereiro	Problema II
4	4 de Março	Problema III
5	11 de Março	Problema IV
6	18 de Março	Problema IV
7	25 de Março	Problema IV
8	1 de Abril	Apresentações do índice e do progresso dos trabalhos. Problema V
9	8 de Abril	Ficha nº 2
10	15 de Abril	Apresentações do índice e do progresso dos trabalhos. Problema VI
11	22 de Abril	Problema VI
12	29 de Abril	Revisões – Problema de Revisão
13	6 / 7 de Maio	Ficha nº 3 e 4
14	10 de Maio	Apresentações dos Trabalhos

Summary of Theoretical and Practical Lessons

Date	Summary
11th February	Presentation. Description of the semester
18th February	Problem I
25th February	Problem II
4th March	Problem III
11th March	Problem IV
18th March	Problem IV
25th March	Problem IV
1st April	Presentations of the index and of the work progress. Problem V
8th April	Test 2 – Practical Part
15th April	Presentations of the index and of the work progress. Problem VI
22th April	Problem VI
29th April	Revisions – Revision Problem
6th May	Test 3 and 4
10th May	Presentation of Theoretical Works

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 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**

Temas para trabalhos teóricos

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

Themes for theoretical work

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

Only black written themes are available

Grupo		Trabalho Teórico
Grupo 1 10 de Maio	49714 Cláudia Bento 49924 Duarte Abreu 49927 Maria Beatriz Costa	Problemas e benefícios duma economia baseada no hidrogénio.
Grupo 2 10 de Maio	49915 Ricardo Duarte 55084 Emanuel Parracho 49724 Miguel da Fonte	Produção de hidrogénio a partir da utilização de fontes renováveis
Grupo 3 10 de Maio	51538 Beatriz Ferreira 51544 Cátia Santos 49933 Laura Jesus 50367 Rita Coelho	Produção de energia a partir da combustão de hidrogénio
Grupo 4 10 de Maio	45859 João Manita 45070 Luis Martins 45279 Rui Caldeira	A utilização de hidrogénio como fonte de energia - problema ou solução para a crise energética?
Grupo 5 10 de Maio	48057 Afonso Lamy 49713 Carlos Churro 51095 Duarte Batista	Opções para a utilização de hidrogénio no sector automóvel

Grupo		Trabalho Teórico
Grupo 6 10 de Maio	48746 José Campos 47239 André Serrano 48831 Pedro Vieira 50372 Rodrigo Lourenço	Aposta da Europa no hidrogénio verde
Group 7 10th May	55863 Felix Capellari 51777 João Curto	Principais projetos de demonstração na área da utilização de hidrogénio
Grupo 8 10 de Maio		

Trabalho Teórico

Partes do Trabalho

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

Partes do Trabalho

10) Introdução:

- Motivação
- Importância do tema abordado

11) Desenvolvimento do Tema

12) Conclusões

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

Partes do Trabalho

13) Tendências Futuras

- Referir temas para reflexão

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

15) Anexos

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

Bibliografia

Relatórios de organismos reconhecidos

Exemplos de Revistas a consultar:

Renewable and Sustain. Energy Reviews

Int. J. Hydrogen Energy

Energy & Fuels

Fuel

Fuel Processing Technology

Ind. Eng. Chem. Res.

Biomass Bioenergy

Renewable Energy

Applied Catalysis 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) Future Trends

- Refer themes for reflection

14) Bibliography (list of consulted bibliography, which may or may not be mentioned in the text).

15) Annexes

Note: The work cannot be the addition of different parts made by different people. The report must show a logical and consistent sequence.

References

Reports from entities with recognized merit

Examples of Important 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 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 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$).
- 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 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 $190,26 \text{ m}^3/\text{h}$.
- 5) O caudal de hidrogénio produzido se o caudal de gás natural for de $40,1 \text{ m}^3/\text{h}$ ($T=25^\circ\text{C}$).
- 6) A quantidade molar de vapor utilizado para as condições da alínea 3), considerando um excesso de vapor de 65%.
- 7) 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
Azoto	2,1
Dióxido de Carbono	2,3

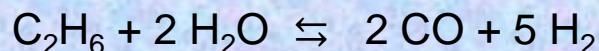
Problema I

Informação Adicional:

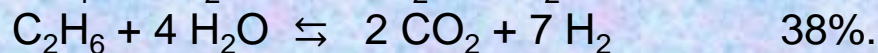
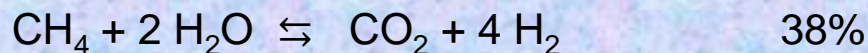
1) A composição final do gás admitindo que ocorre somente a reacção de formação de CO



2) Que ocorre também a conversão do etano.



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



$$4) P_1 V_1 = nRT_1$$

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

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

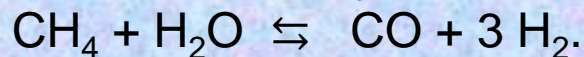
V é o volume de gás em condições normais de P e T (1 atmosfera e 25°C), Vt volume do tanque e C factor de compressão, é função da temperatura e pressão do gás.

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

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%. 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 38%.

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.

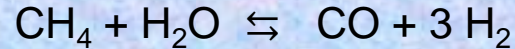
7) If 14% of the produced gas is compressed till 245 atmosphere and stored in tanks with 50 L at 25°C.

Determine the number of tanks needed.

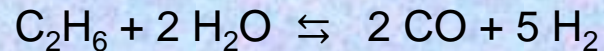
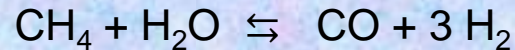
	% molar
Methane	91.7
Ethane	3.9
Propane	0
Nitrogen	2.1
Carbon Dioxide	2.3

Problem I

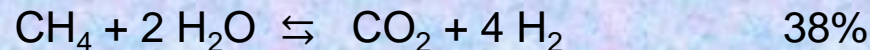
- 1) Consider that only the next reaction occurs



- 2) Consider that the next 2 reaction occur.



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



4) $P_1V_1 = nRT_1$

$P_2V_2 = nRT_2$

7) $V = C \cdot V_t$

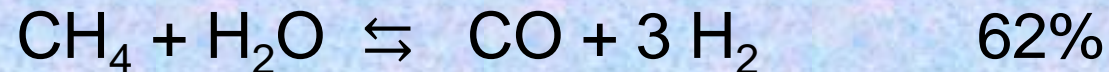
V is the H₂ volume at standard P and T conditions (1 atmosphere and 25°C), V_t is the tank volume and C is the compression factor, it depends on gas temperature and pressure.

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

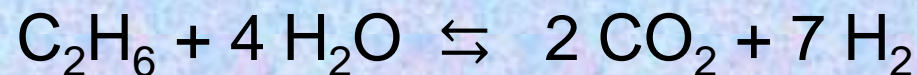
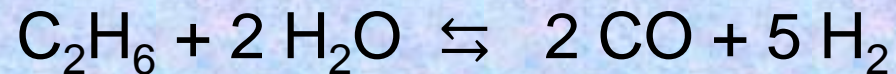
Natural Gas Steam Reforming

Main Reactions

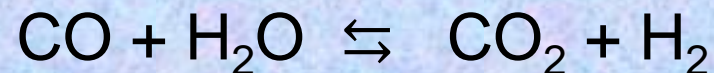
Methane (CH₄) reactions



Ethane (C₂H₆) reactions.



Water Gas Shift Reaction



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 38 300 ton/ano de resíduos de biomassa com 14% de humidade e 13% de cinzas com cerca de 1,6% de enxofre.

Calcule:

- 1) A **capacidade horária** que projectava para a instalação, se a instalação parar um mês em cada seis para limpeza e manutenção.
- 2) O **volume total de gás** produzido (**em m³/h**) se a conversão gasosa for de 65% (em massa) e o gás apresentar a composição volumétrica apresentada na tabela anexa.

	(% v/v)
CO	21
CO ₂	29
H ₂	35
CH ₄	12
C _n H _m	3

Massa Volúmica (MV_{Gas})

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

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

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

- 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 H_2 e que C_nH_m corresponde ao etano (C_2H_6).
- 10) Calcule a % de conversão em massa da biomassa em H_2 .
- 11) Como poderia explicar que após a limpeza e melhoramento do gás de gasificação, a conversão global em hidrogénio fosse de 8%. Qual seria a quantidade de hidrogénio que seria produzida em **m^3/dia** nestas condições?
- 12) De que forma poderia **simplificar o diagrama de processo**, se em vez destes resíduos de biomassa a instalação utilizasse biomassa florestal?

PROBLEM II

Hydrogen is produced from biomass wastes gasification. The amount of wastes available to be used in this installation is about 38 300 ton/year. These wastes have a moisture content of 14% and 13% of ashes with around 1.6% of sulphur. Determine:

- 1) Wastes 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 65% (in weight), considering the gas composition of the following table.

	(% v/v)
CO	21
CO ₂	29
H ₂	35
CH ₄	12
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.**

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

- 4) The amount of H₂ (kg/h)** in the gas leaving the gasifier.

5) 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 (L·min⁻¹)

t_{amb} – ambient temperature (°C)

S_m – feedstock flow rate (g·min⁻¹)

W_w – feedstock moisture content (w/w)

W_a – feedstock ashes content (w/w)

PROBLEM II

- 6) Determine **weight conversion of wastes into H₂** in relation to the gas leaving the gasifier.
- 7) Draw a **flow sheet diagram** with the main unit operations from wastes gasification till H₂ production.
- 8) Mention **the most important unit operations** for achieving a pure H₂ stream.
- 9) Calculate the **molar composition** of the gas after the cleaning operations, considering that all hydrocarbons are converted into CO and H₂ and that C_nH_m corresponds to ethane (C₂H₆).
- 10) Calculate **wastes conversion into H₂** in % wt. (weight).
- 11) **How could it be explained** that after gasification gas cleaning and upgrading, **the overall wastes conversion into H₂ was 8%**? Determine **the amount of hydrogen** that would be produced in **m³/day** under these conditions.
- 12) **If instead of wastes, forestry biomass was gasified**, how the flow sheet considered for wastes 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 43% 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 33%. 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.

	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** (10 284 000 habitantes em 2018) 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 H₂ produzido (m³/h), considerando que a massa volúmica do H₂ é 0,0898 g/NL.
- 4) Calcule o acréscimo no consumo diário de água provocado pela produção de hidrogénio por electrólise da água, considerando as fontes renováveis anteriormente referidas. Admita que o consumo anual de água por habitante em Portugal é de 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 CO₂ pelo facto de 43 % das necessidades energéticas serem asseguradas pela produção de hidrogénio, considerando que são emitidas 510g de CO₂ por cada kWh de energia produzida a partir de combustíveis fósseis. 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 CO₂, se o H₂ produzido por electrólise utilizar energia hidroelétrica (55%) e energia eólica (45%) 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)** (1toe = 41 868MJ). 43% of this consumption is obtained from hydrogen produced by water electrolysis and the energetic losses of this process are around 33%. 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 (10 284 000 inhabitants in 2018) to produce hydrogen by water electrolysis, considering that the needed energy is supplied by the following renewables:

- Hydroelectric
- Solar Photovoltaic
- Solar Thermal
- Wind

Problem III

- 2) If the energy necessary for the electrolysis reaction is 286 kJ/mol, determine the amount of water necessary in litres 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 70 000 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 requires higher water and energy consumption? Justify your answer.
- 6) Determine the reduction in CO₂ direct emissions when 43% 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 30.3% 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 (55%) and wind power (45%) in relation to the use of only hydroelectric power (100%).

Problema IV

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 reacção de “water gas shift”.

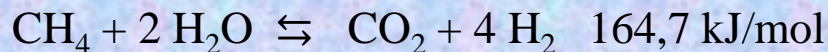
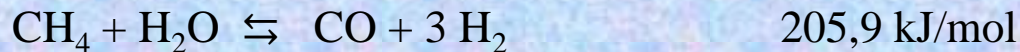
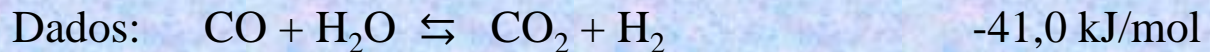
- 1) Proponha um **diagrama de processo** que permita obter H₂ a partir de gasificação de biomassa e numere as diversas correntes.
- 2) Calcule o **caudal mássico de H₂ (kg/h)** antes e após as operações de limpeza. Admita que a massa volumica do gás pode ser determinada pela equação seguinte:

$$MV_{\text{Gas}} = y_{\text{CO}} \times 1,2501 + y_{\text{H}_2} \times 0,0898 + y_{\text{CH}_4} \times 0,7167 + y_{\text{C}_n\text{H}_m} \times 1,2644 + y_{\text{CO}_2} \times 1,9768 \quad (\text{g/NL})$$
- 3) Calcule o **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 percentagem volumétrica.
- 6) Calcule a **composição volumétrica do gás seco após “reforming”** do metano com vapor. Considere que ocorrem as reacções CH₄ + H₂O ⇌ CO + 3 H₂, (65% do metano que reage) e CH₄ + 2 H₂O ⇌ CO₂ + 4 H₂ (35% do metano que reage), que 83% do metano existente é convertido e 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 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 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 “reforming” 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 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 20% da entalpia da corrente de saída deste reator.



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

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

C_p H_2O Liq = 1 cal/g °C

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

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

ΔH vaporização H_2O = 9717 cal/mole

Massa volúmica H_2O Liq. = 1kg/L

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

Problema IV

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: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ -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.

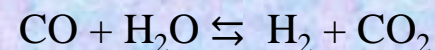
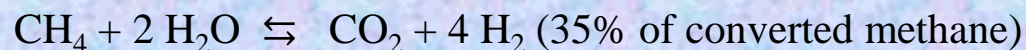
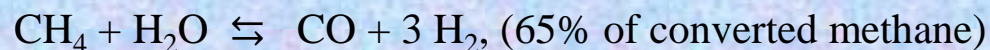
Problem IV

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 **H₂ flow rate (kg/h)** before and after syngas cleaning and upgrading operations.

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

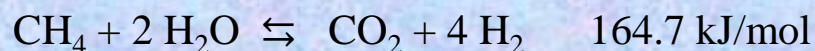
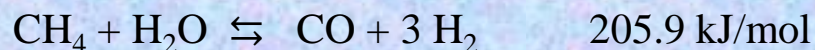
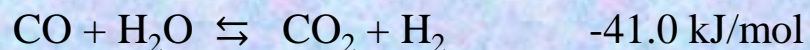
- 3) Calculate the increase observed in H₂ mass flow after syngas cleaning and upgrading. What are the reasons for this increase.
- 4) Determine the molar percentage of the gas before and after cleaning operations.
- 5) Determine the mass percentage of the gas before and after the cleaning operations. 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 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 IV

- 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) = 8.914 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

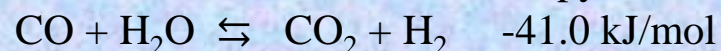
ΔH evaporation H₂O = 9717 cal/mole (Latent heat of evaporation)

Problem IV

- 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 V

Considere que as necessidades energéticas anuais de uma cidade são de 0,5 milhões de tep (1tep=41 868MJ) e que no futuro 57% destas necessidades energéticas serão asseguradas pela combustão de H₂, com uma eficiência global de 43%. A produção de H₂ é feita por diferentes processos, entre eles electrólise da água (que fornece 18% do H₂ necessário) e “reforming” de metano (que fornece 62% do H₂ necessário).

- 1) Calcule a quantidade de H₂ (mole/h) que é necessário produzir para o processo de combustão.
$$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = - 284 \text{ kJ/mol}$$
- 2) Calcule a quantidade de H₂ (mole/h) que a electrólise da água e o “reforming” de metano têm que fornecer.
- 3) Considere que a energia necessária para cada um dos processos é a energia solar produzida por uma central de painéis fotovoltaicos com uma área de 1 950 000 m², onde a radiação solar anual é de 3 200 kWh/m². Admita que a eficiência na central é de 40% e que há 5% de perdas durante o transporte de energia até o lugar da sua utilização.
Calcular :
 - a) A energia total produzida pela central em MJ/h (1 kWh = 3600 kJ).
 - b) A energia disponível nas instalações após o transporte.
- 4) Calcule a % da energia disponibilizada pela central fotovoltaica que é consumida pela electrólise da água, considerando: $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \quad \Delta H = 284 \text{ kJ/mol} \quad \eta = 62\%$

Problema V

- 5) Tendo em conta a energia disponível fornecida pela central fotovoltaica, calcule o aumento da % de H₂ e essa quantidade em (mole/h) que poderia ser fornecida pela electrólise, se toda a energia disponível fosse consumida.
- 6) Determine se a energia produzida pela central fotovoltaica poderia abastecer a instalação de “reforming” de metano.

“Reforming” de metano:



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

Problem V

Annual energetic needs of a city are about 0.5×10^6 tonne of oil equivalent (toe). In the future, 57% of these energetic needs will be supplied by hydrogen combustion with an efficiency of 43%. Hydrogen production is mainly obtained by 2 different processes: water electrolysis (that supplies 18% of the needed H_2) and methane reforming (that supplies 62% of H_2).

(1toe = 41 868MJ)

1) Determine the amount of H_2 (mole/h) that has to be produced for the combustion process.



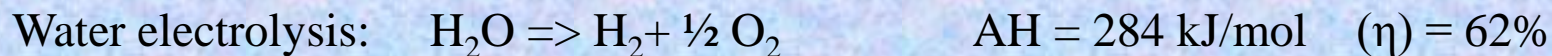
2) Determine the amount of H_2 (mole/h) that water electrolysis and methane reforming have to supply.

3) These processes use solar energy supplied by a solar power plant. The area of the photovoltaic field is $1\,950\,000\text{m}^2$ and solar annual radiation is $3\,200\text{kWh/m}^2$. Solar power plant efficiency is about 40% 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.



Problem V

- 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: $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ $\Delta H = 254 \text{ kJ/mol}$ $(\eta) = 60\%$

- 7) What alternatives do you propose to ensure the power supply for both "reforming" and electrolysis. Analyse two options: increasing the number of centrals or increasing the area of the former central. Determine the increase of area needed.
- 8) Determine CO₂ emissions due to water electrolysis and methane reforming, considering that CO₂ emissions due to solar power plant building are around $4.1 \times 10^{-3} \text{ kg CO}_2/\text{MJ}$ 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 made 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 considered: only electrolysis or electrolysis and reforming.