

Programa de Pós-Graduação em Bioenergia

Disciplina: Combustíveis e Biocombustíveis



Aula: Tecnologias de Produção de Hidrogênio



Prof. Dr. Helton José Alves



Palotina, 15/09/20



HIDROGÊNIO

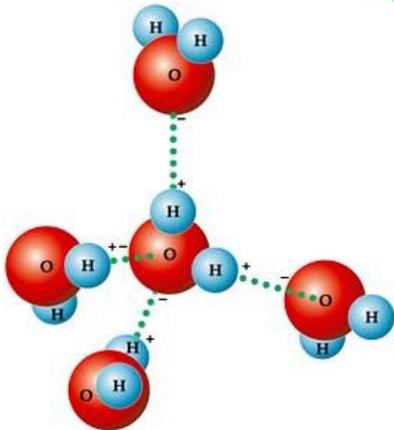
INFRAESTRUTURA

TECNOLOGIA

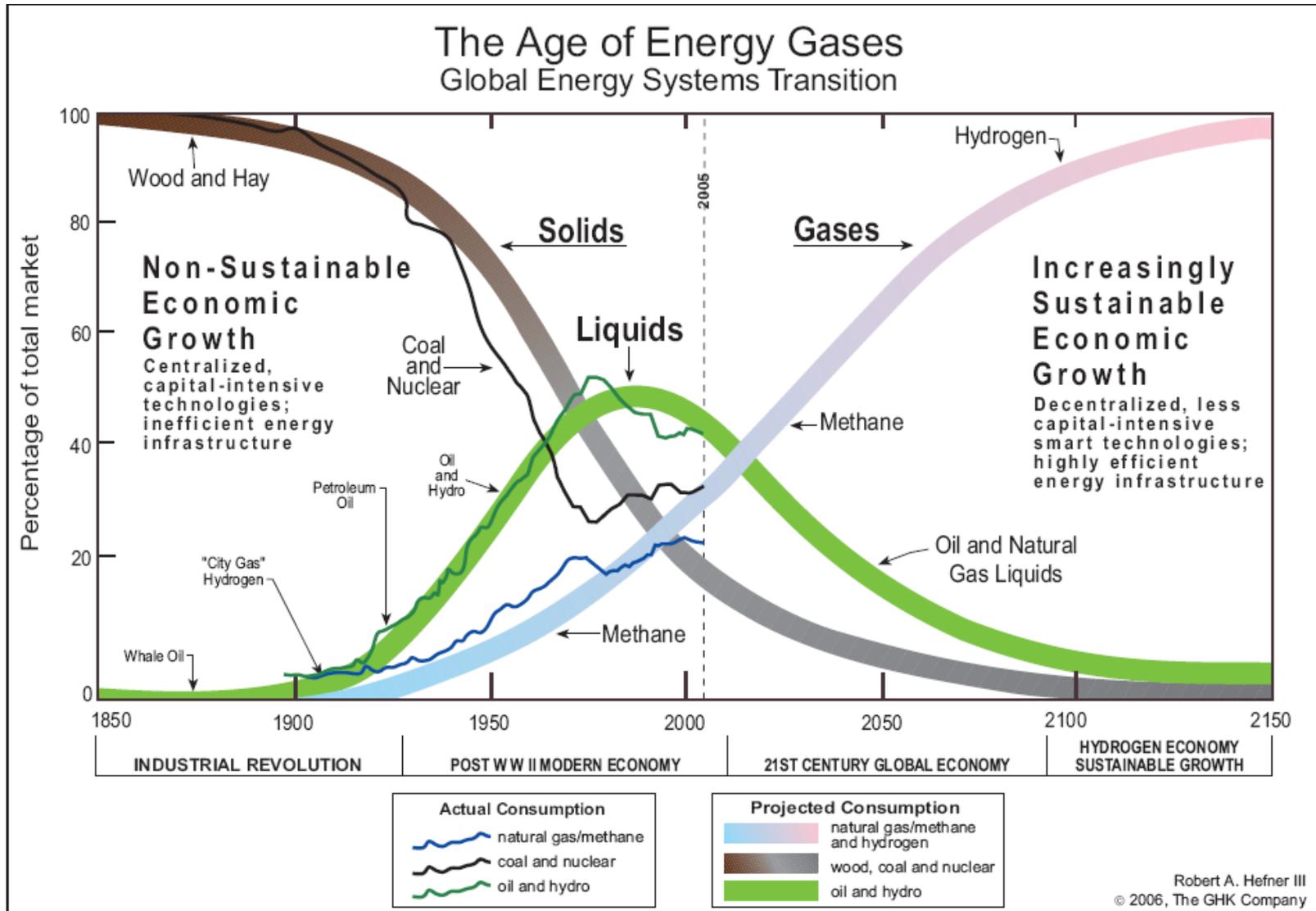


MEIO

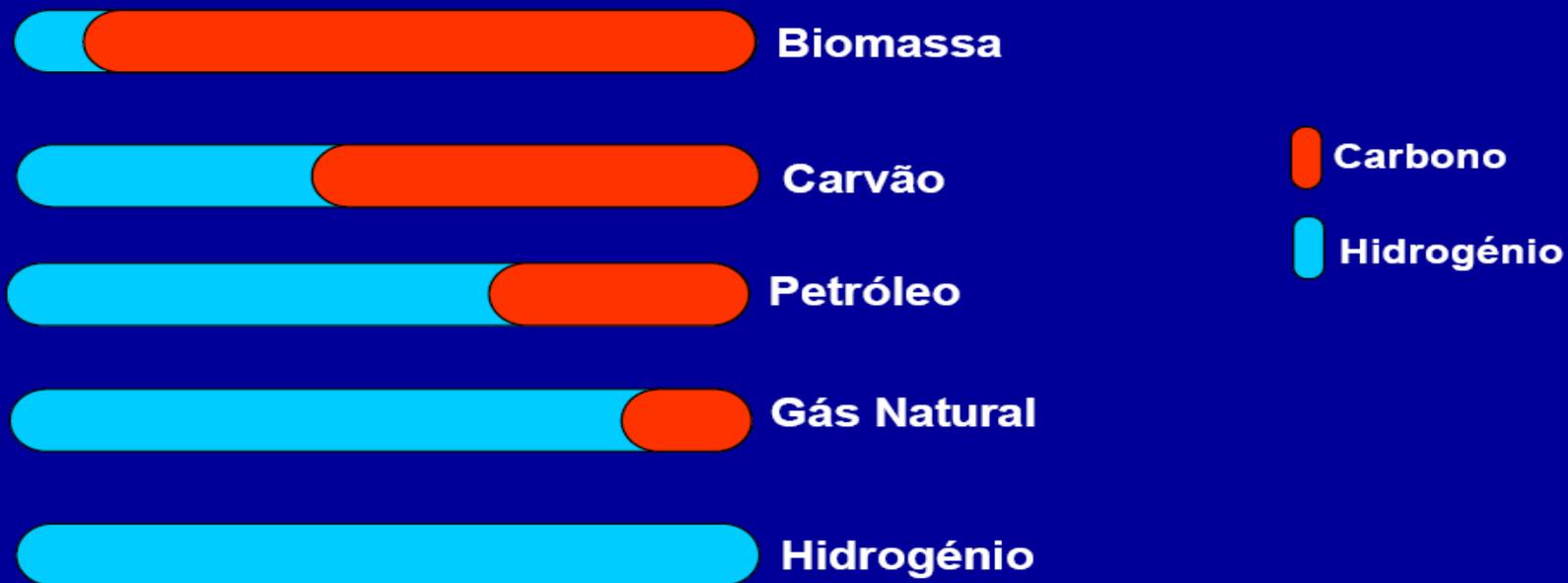
AMBIENTE



TRANSIÇÃO ENERGÉTICA



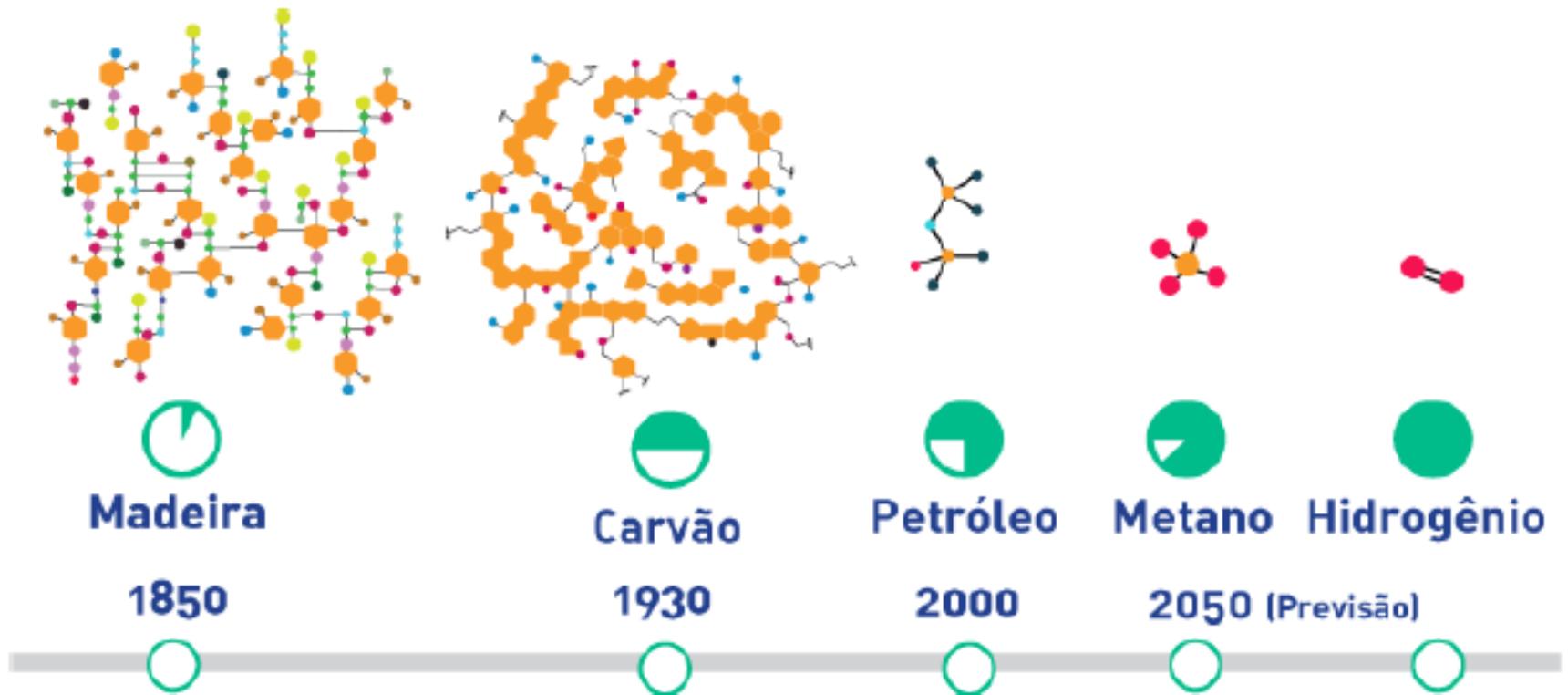
TRANSIÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS



Menos carbono
⇒ menos emissões

TRANSIÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

Progressão no conteúdo em hidrogênio dos combustíveis



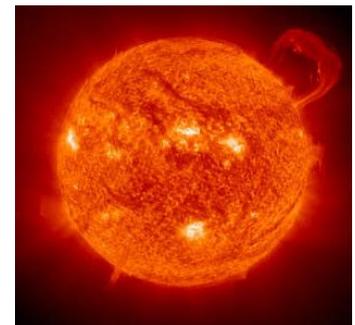
Adaptado de R. B. Gupta, Editor, "Hydrogen Fuel-Production, Transport and Storage". Taylor & Francis Group, B. Raton, FI, USA, 2009.

CONCEITOS GERAIS SOBRE GASES E HIDROGÊNIO

O HIDROGÊNIO



- Elemento mais abundante do universo (95% em número de átomos e 75% em massa);
- 99% da energia do universo é proveniente do hidrogênio;
- fusão nuclear (consumo de 4 milhões de ton de hidrogênio/s) / núcleo do Sol (10 milhões de °C) / pressão 10.000 vezes maior do que no centro da terra / 0,7% mais pesado que o He / sobra de matéria se transforma em luz e calor;
- ocorrência x disponibilidade.
(o ar possui < 1 ppm de hidrogênio)



PROPRIEDADES DO H₂



PROPRIEDADES	VALORES
Fórmula Química	H ₂
Massa Molecular	2,0158 g/mol
Qtde de energia por unidade de massa	145,0 MJ/kg
Massa volumétrica	0,08967 kg/m ³
Ponto de ebulição	- 252,88 °C
Ponto de fusão	- 259,20°C

PROPRIEDADES DO H₂



Tabela 1.1 Propriedades físicas do hidrogênio comparadas a outros combustíveis

Propriedades	H₂	CH₄	Gasolina
Temperatura de autoignição (°C)	585	540	228-501
Temperatura de chama (°C)	2.045	1.875	2.200
Limite de ignição no ar (% v.)	4-75	5,3-15	1,0-7,6
Energia mínima de ignição (mWs)	0,02	0,29	0,24
Velocidade de propagação da chama no ar (m/s)	2,65	0,4	0,4
Coeficiente de difusão no ar (cm ² /s)	0,61	0,16	0,05
Toxicidade	Não	Não	Sim



PRODUÇÃO E USOS DO HIDROGÊNIO

É FÁCIL PRODUZIR HIDROGÊNIO ???



O gás hidrogênio H_2 foi produzido pela reação química entre metais e ácidos fortes (Paracelso 1493-1541).

VÍDEO 1

O HIDROGÊNIO - USO EM TRANSPORTE



- Primeiro dirigível decolado com hidrogênio em 1852 (Henri Giffard);

Zeppelins: voos programados (1900) / plataformas de observação e bombardeadores durante a 1ª Guerra Mundial (1914);

Dirigível Hindenburg: Alemanha para EUA - 97 passageiros (36 mortes)

1937 - acidente (New Jersey)



HIDROGÊNIO - VETOR ENERGÉTICO



Vetor energético: é uma substância ou fenômeno que pode ser usado para produzir trabalho mecânico/calor, ou então para desencadear processos químicos ou físicos.

Características/exemplos:

Dentre os vetores mais comuns encontram-se **molas**, baterias eletroquímicas, condensadores, o **hidrogênio**, **a água represada das barragens**, o ar pressurizado, o carvão, o petróleo, o gás natural, e a lenha.

O hidrogênio é um tipo de vetor energético que poderá vir a ser utilizado na distribuição de energias renováveis.

Ex.: a eletricidade gerada por turbinas eólicas pode ser aplicada na produção de hidrogênio através da eletrólise da água, que é por sua vez usado num veículo de células de combustível a hidrogênio.

HIDROGÊNIO - VANTAGENS



- Pode ser obtido de diversas fontes (fósseis ou renováveis)
- Sua conversão produz apenas água (menor poluição local)
- Torna vários processos mais eficientes

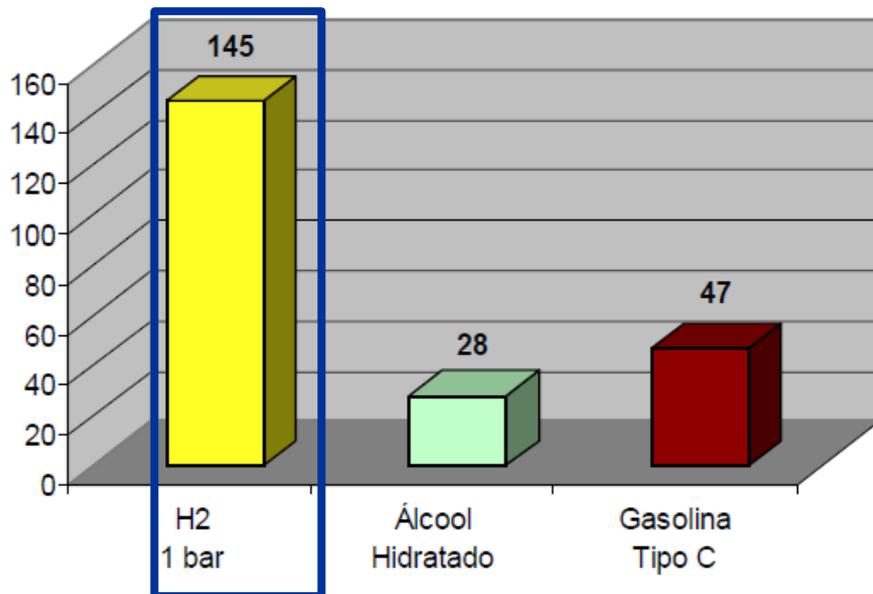




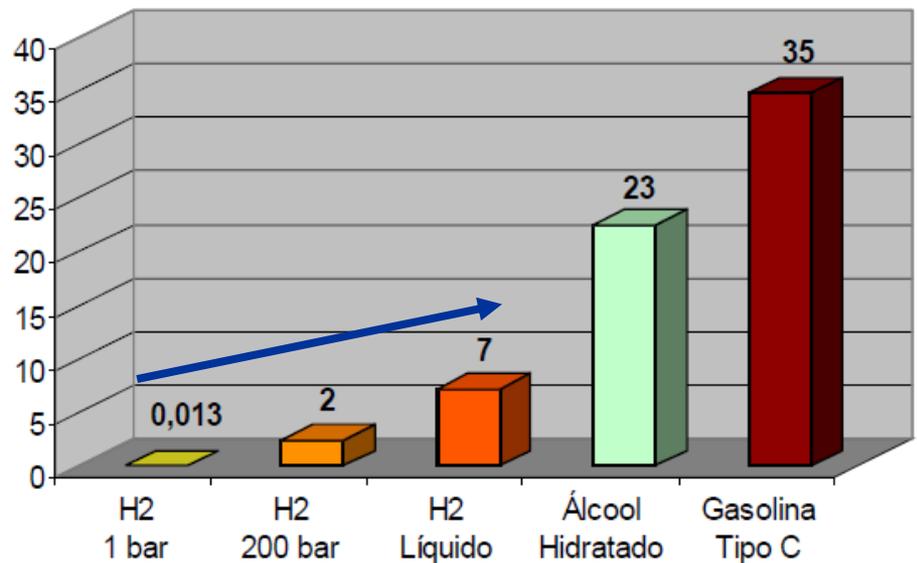
Hidrogênio: Prós e Contras

H₂ necessita ser armazenado a altas pressões ou liquefeito.

Densidade energética por massa (MJ kg⁻¹)



Densidade energética por volume (10³MJ m⁻³)



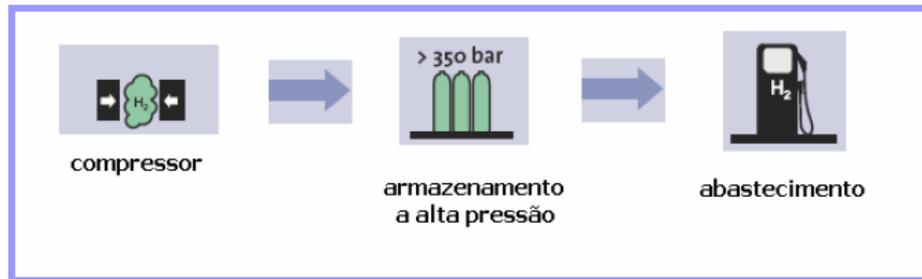
PODER CALORÍFICO MAIOR DO QUE QUALQUER OUTRO TIPO DE COMBUSTÍVEL: 145 MJ/kg

A energia de 1 L de H₂ equivale a 0,27 L de gasolina



ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DE HIDROGÊNIO

ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE - H₂



A massa das carretas “carregadas” é próxima da massa das carretas vazias.

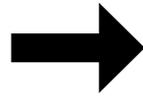
Caminho: GERAÇÃO ON-SITE

Menor densidade no estado gasoso...

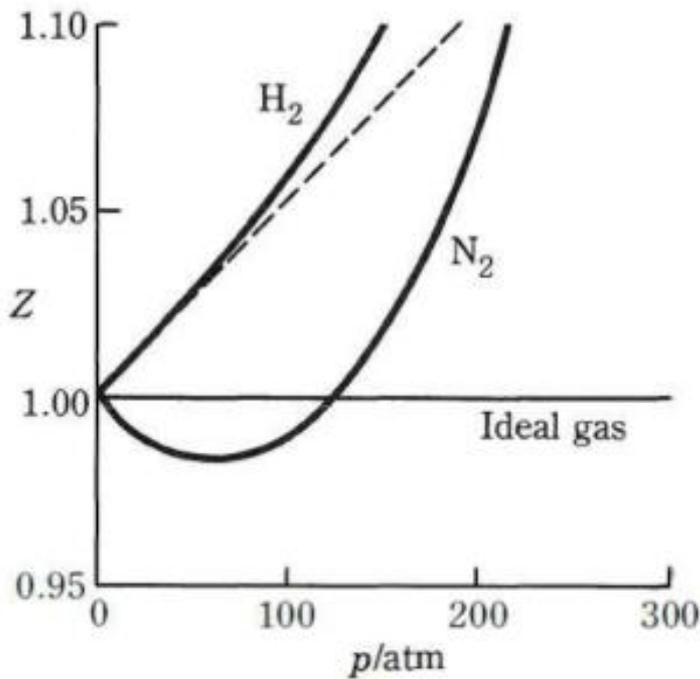
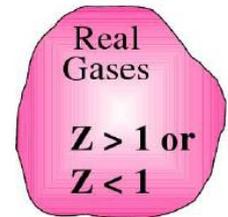
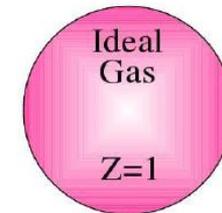
GASES REAIS: Desvios do Comportamento Ideal



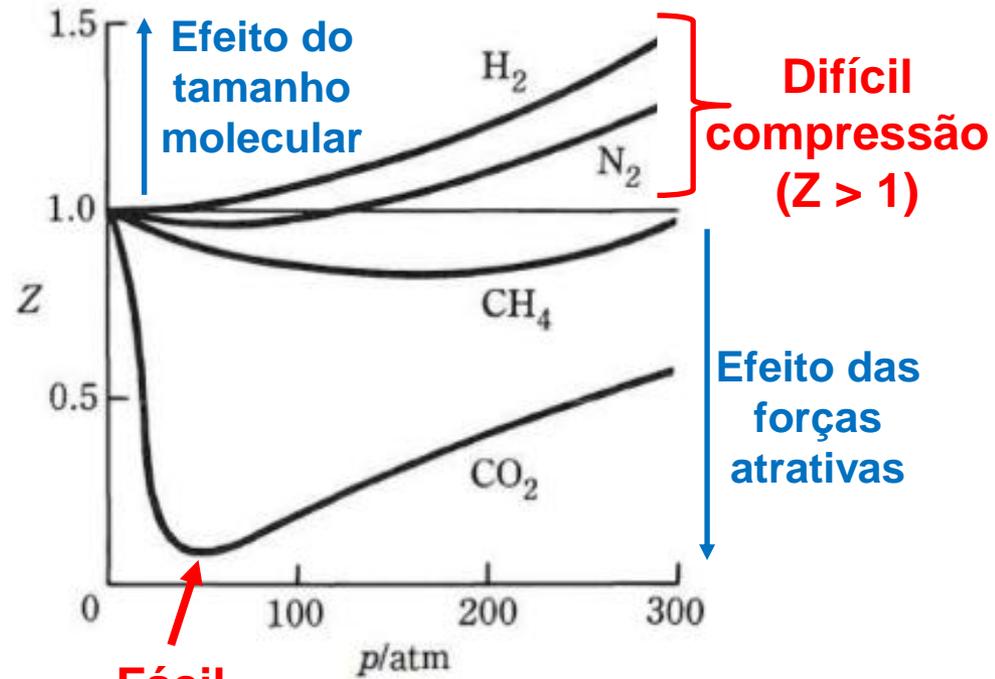
Fator de compressibilidade



$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}(\text{ideal})} = \frac{P\bar{V}}{RT}$$



0 °C



Fácil liquefação (Z < 1)

0 °C

ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE - H₂



CNTP = 1 atm e 0 °C

1 kg de H₂ = 11,2 m³

1 kg de CH₄ = 1,4 m³

- Reservatórios de Gás Hidrogênio Comprimido;
- Reservatórios para Hidrogênio Líquido;
- Hidretos Metálicos;
- Adsorção de Carbono;
- Microesferas.

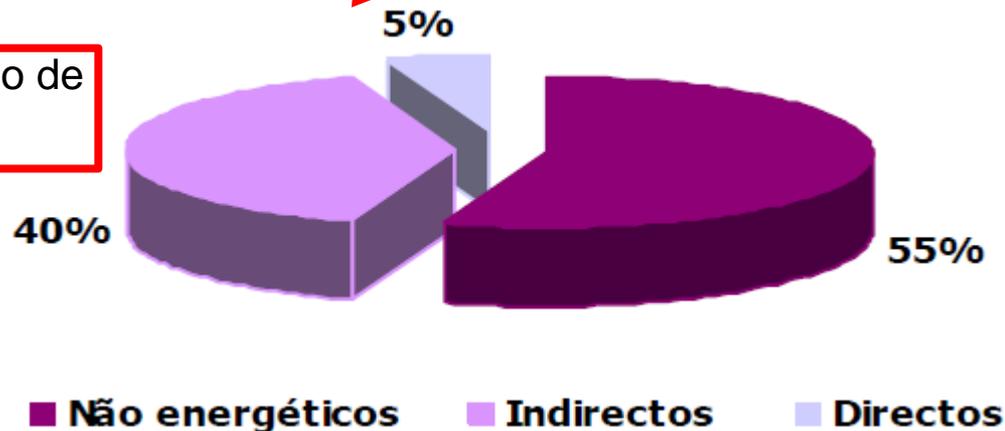
USOS DO HIDROGÊNIO



- Síntese da amônia ou metanol;
- Produção de ferro e aço (agente redutor);
- Tratamento de óleos (hidrogenação) e gorduras (saturação);
- Indústria do vidro e componentes eletrônicos.

- Aplicação direta em energia (energia térmica ou CaC)

- Refinarias (dessulfurização de diesel e gasolina)



MERCADO DO HIDROGÊNIO



Mercado Mundial de H₂

Produção Global: 50 bilhões m³ / ano
Produção USA: 11 bilhões m³ / ano
Crescimento: 10% / ano



Cortesia: Linde GmbH.

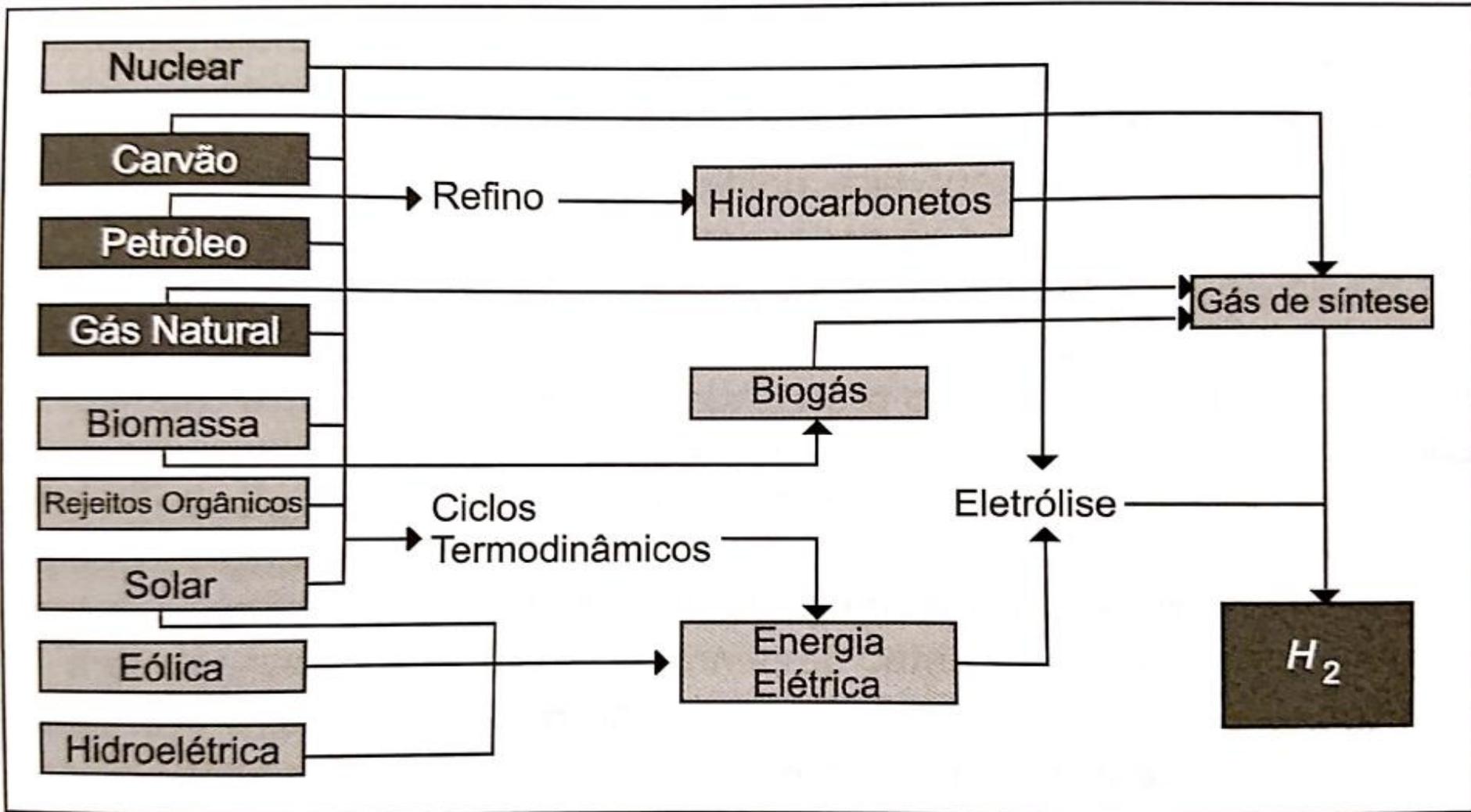


Fonte	10⁹ m³/ano (CNTP)	(%)
Gás Natural	240	48
Óleo Pesado	150	30
Carvão	90	18
Eletrólise	20	4
Total	500	100



TECNOLOGIAS E ROTAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

GERAÇÃO DE H₂ POR DIVERSAS FONTES



CENTROS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO RENOVÁVEL

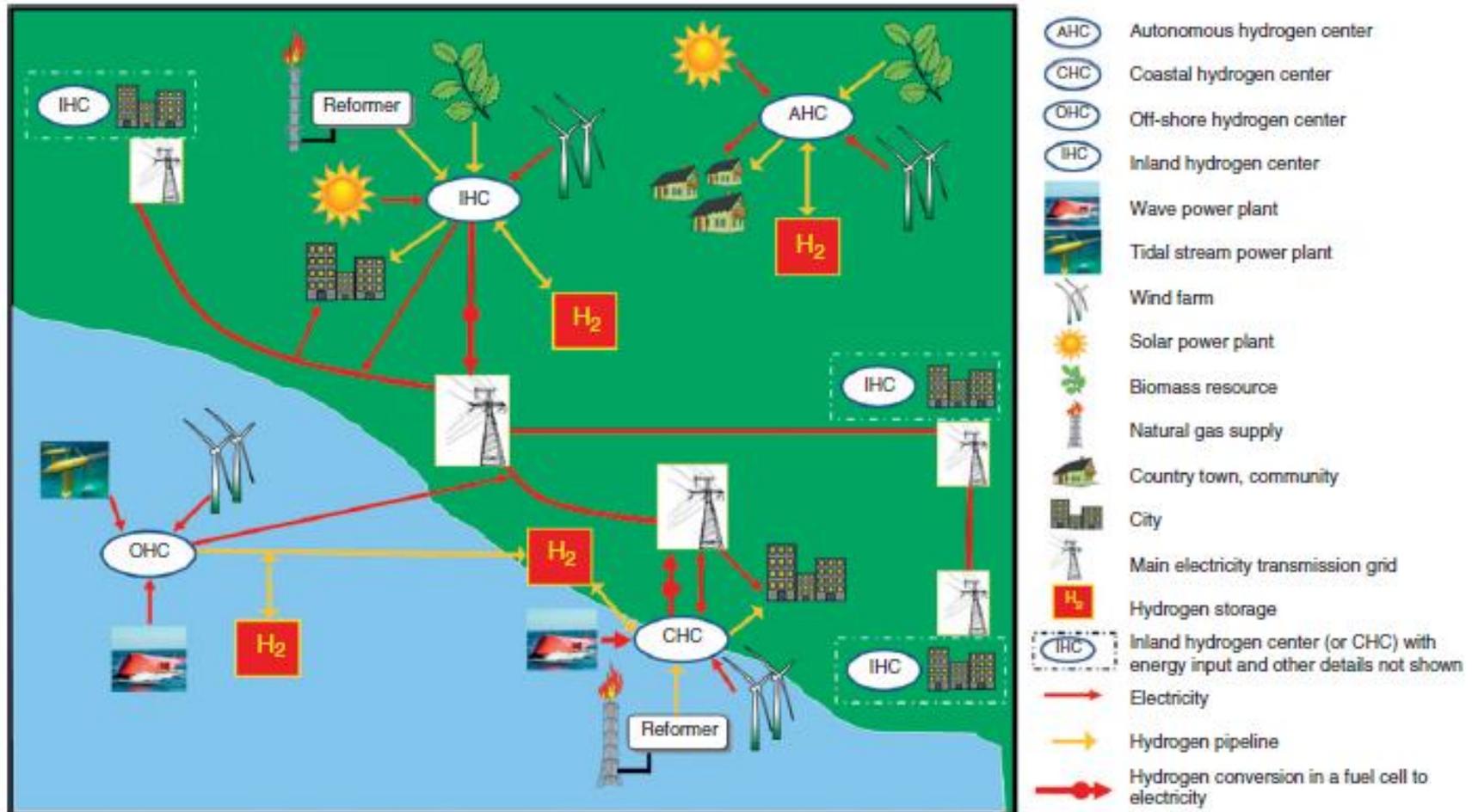
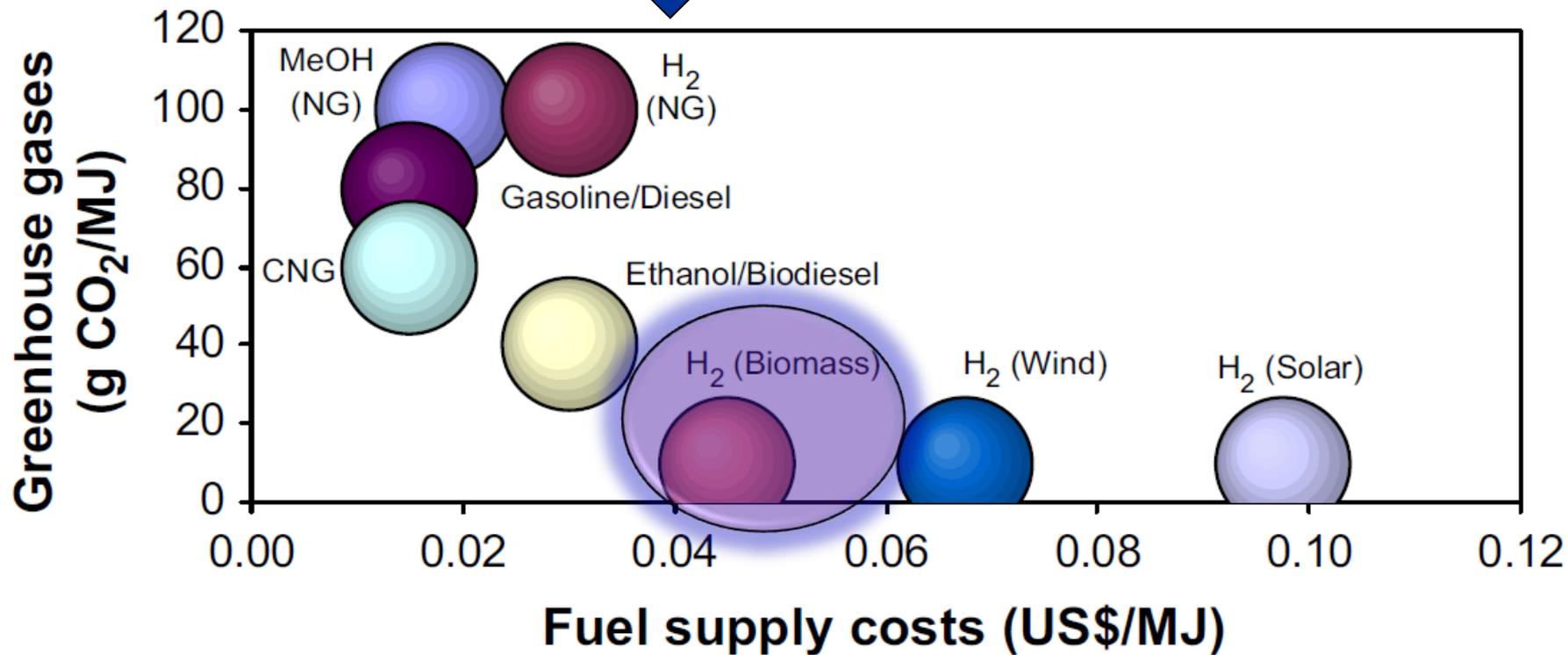
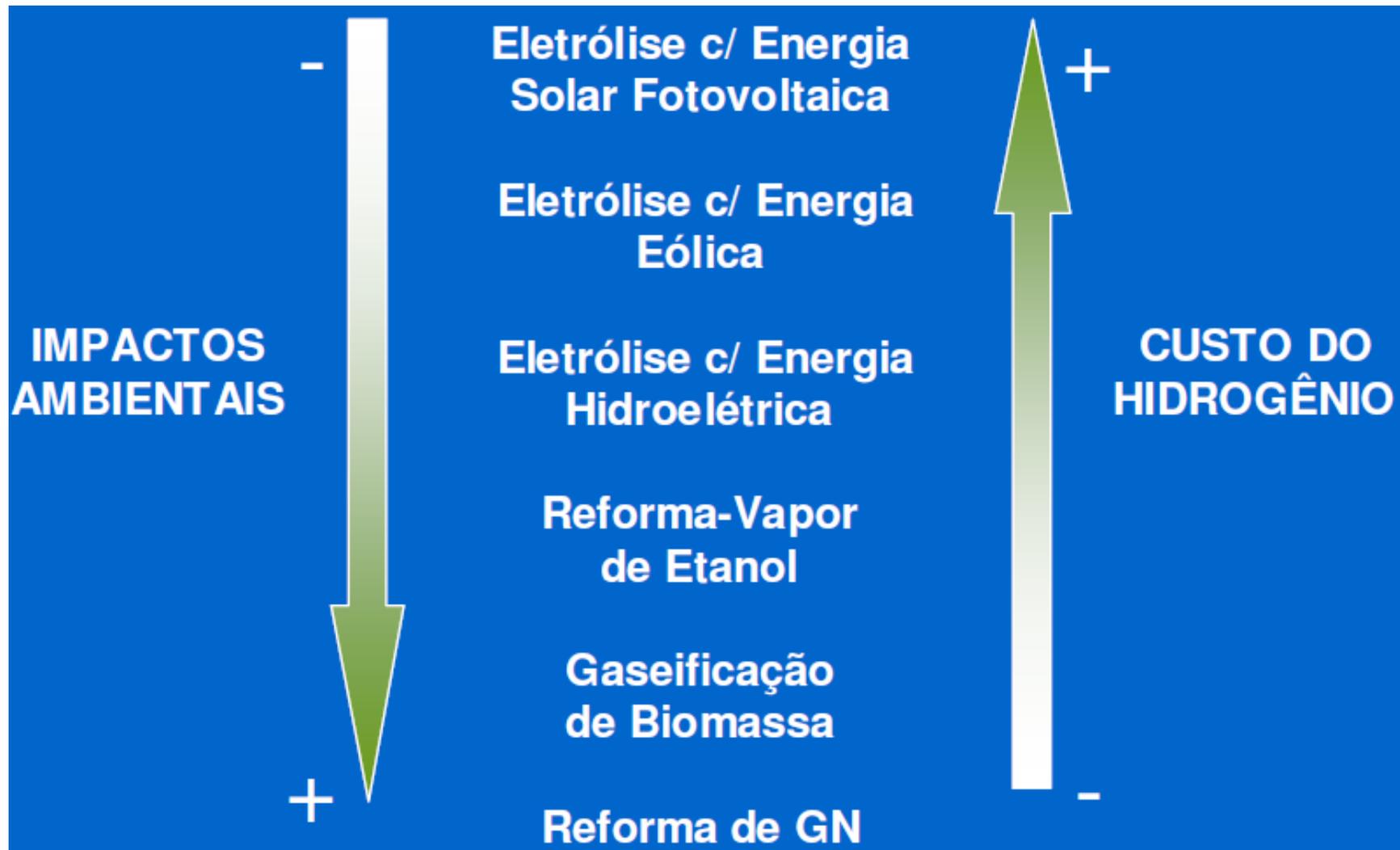


FIGURE 5 | A schematic illustration of the proposed hierarchy of sustainable hydrogen centers showing the principal renewable energy (RE) inputs to each type of center, the local hydrogen distribution system, and the interconnection of higher-order centers via the main electricity grid (Ref 13, p. 1188). (Reproduced with permission from Ref 13. Copyright 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC)

CUSTOS DOS COMBUSTÍVEIS X EMISSÃO CO2



CUSTOS DO H₂ X IMPACTOS AMBIENTAIS



PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

- **COMBUSTÃO DIRETA**
(queima do bagaço de cana)



- **PROCESSOS QUÍMICOS E TERMOQUÍMICOS**
(óleo-biodiesel / reforma-gás natural / gaseificação)

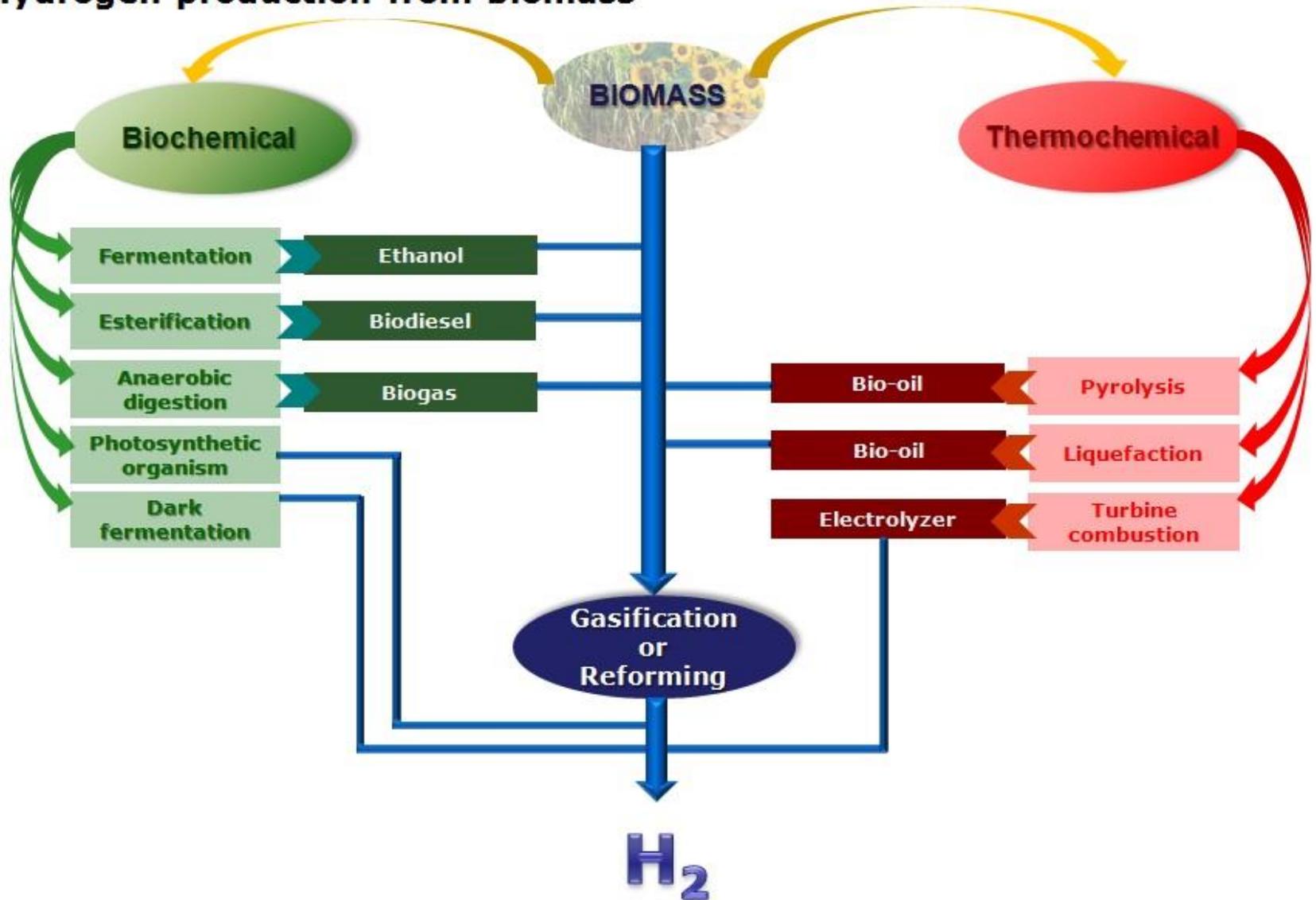


- **PROCESSOS BIOLÓGICOS**
(biodigestão)

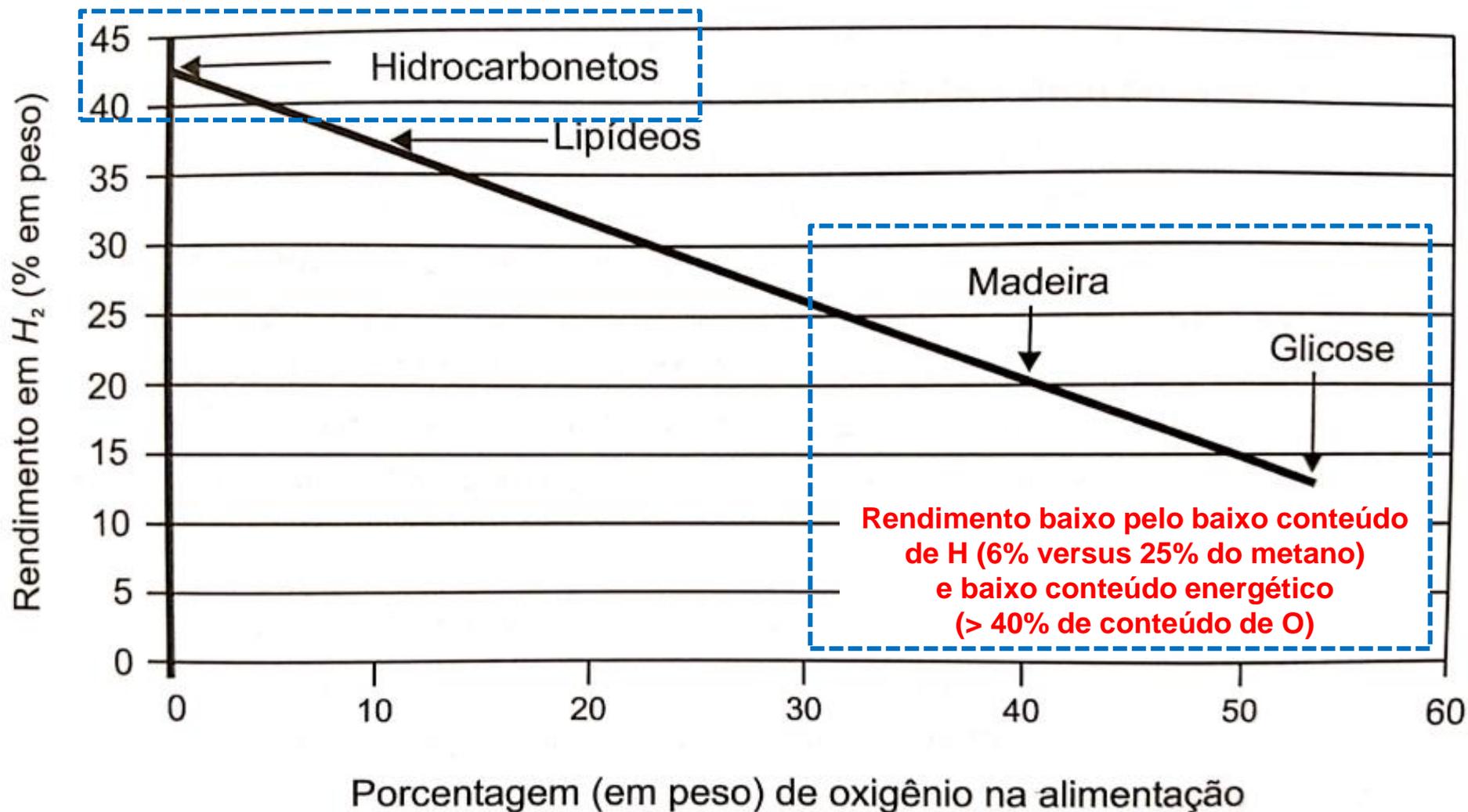


BIOMASSA NA PRODUÇÃO DE H₂

⦿ Hydrogen production from biomass



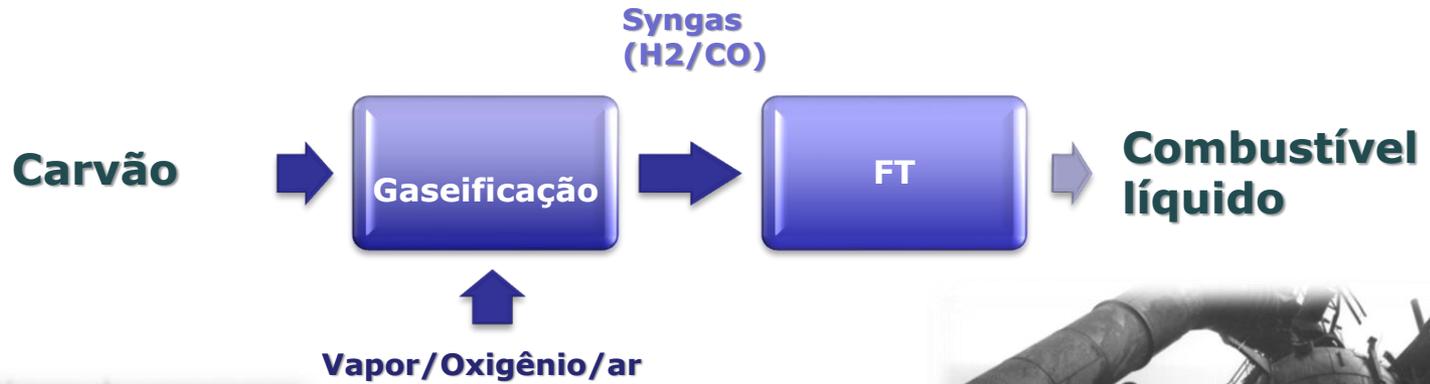
USO DA BIOMASSA NA PRODUÇÃO DE H₂



Rendimento teórico em H₂ em função do conteúdo de oxigênio da alimentação.

GASEIFICAÇÃO

GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA - PRODUÇÃO DE H2



GASOGÊNIO



GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA - PRODUÇÃO DE H₂

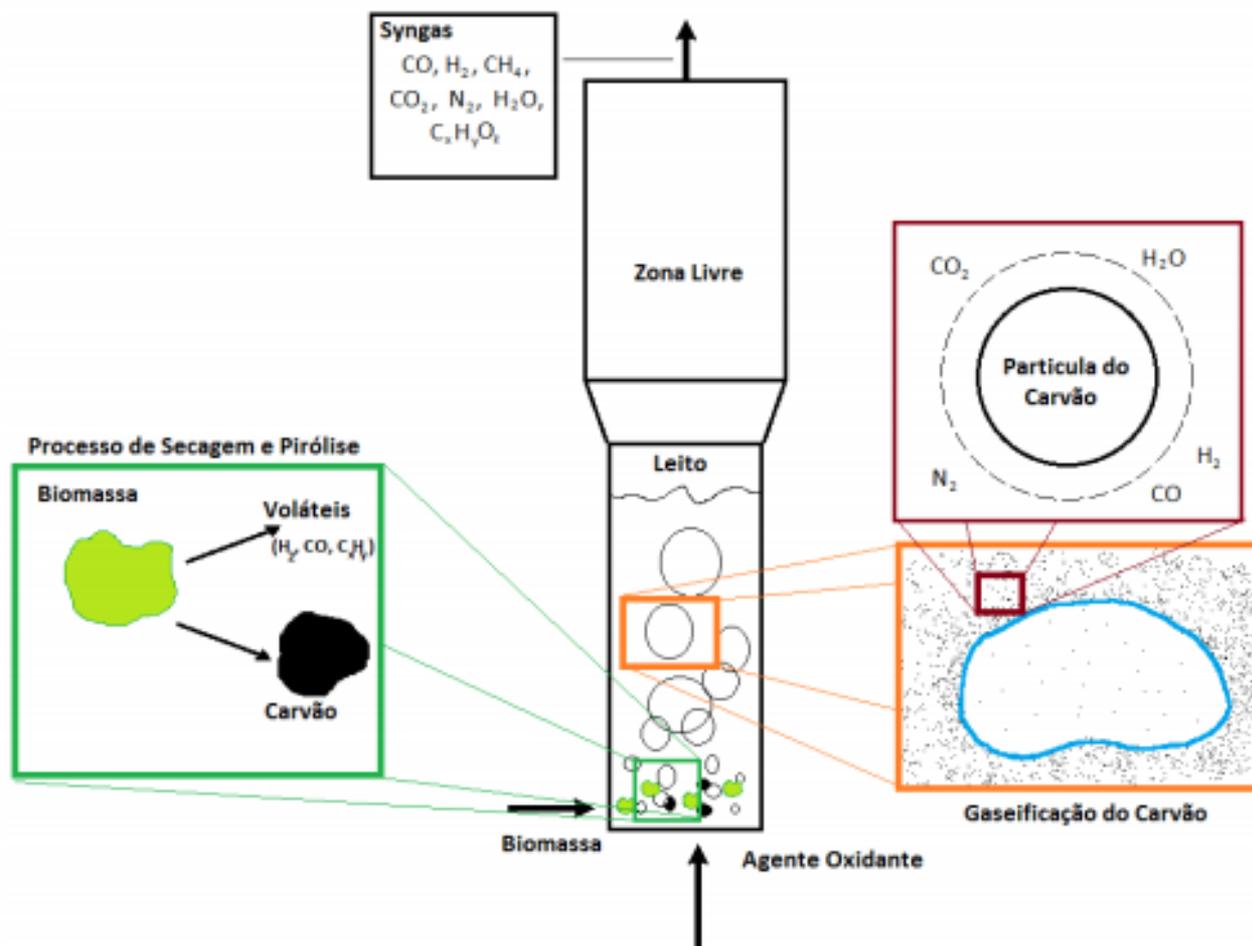


Figura 2.3 Descrição do processo de gaseificação em um leito fluidizado. Adaptada de Gómez-Barea e Leckner [18]

CLASSIFICAÇÃO DOS GASEIFICADORES

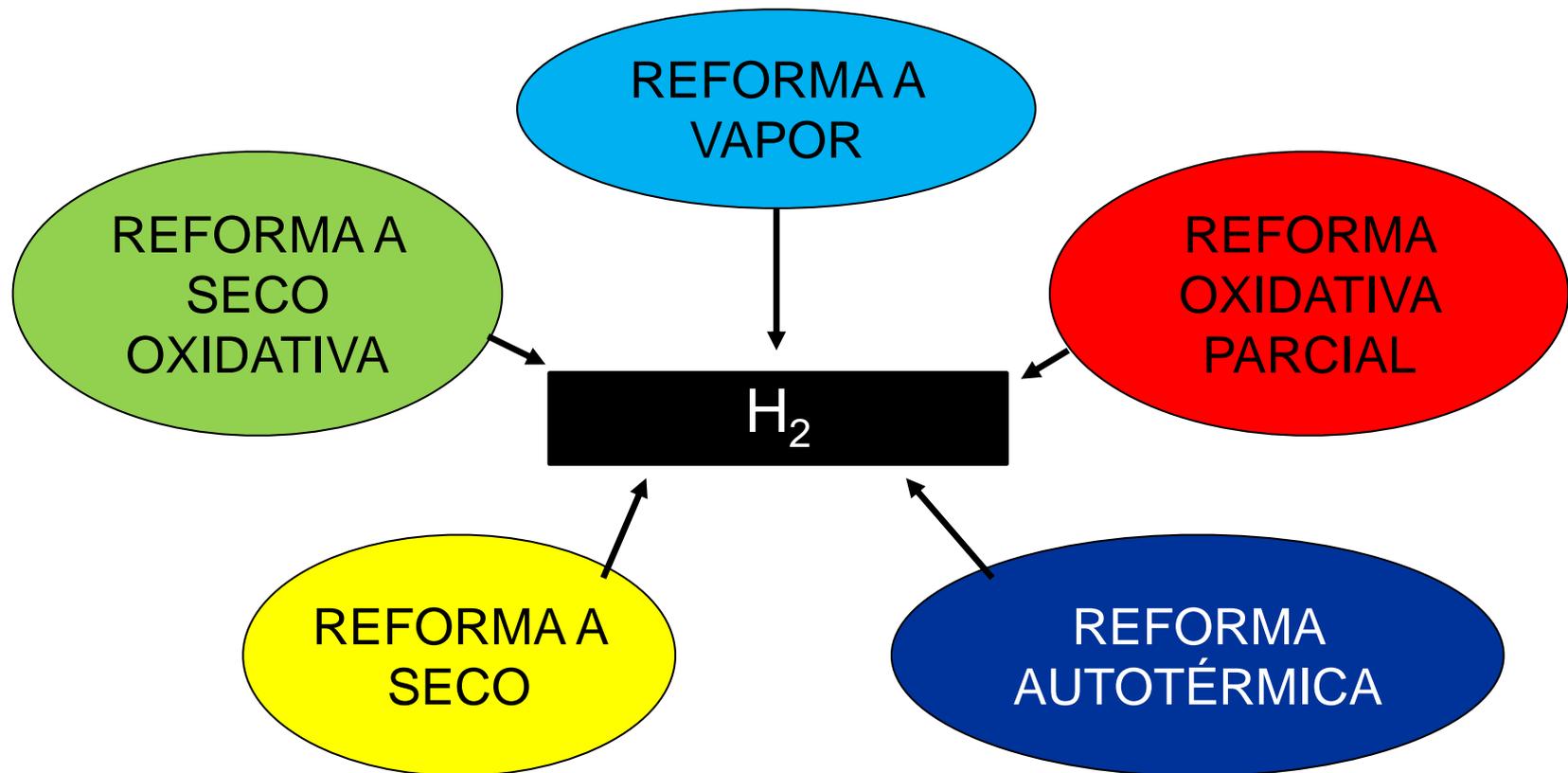
Tipo de gaseificador	Leito fixo			Leito fluidizado	
	Contracorrente	Cocorrente	Fluxo cruzado	Borbulhante	Circulante
Biomassa	Madeira	Madeira	Madeira	Madeira	Madeira
Limite para <i>scale up</i> (t biomassa/dia) base seca	<10	<15	<1	Na realidade não existe limitações para o <i>scale up</i> . A faixa de potência depende da viabilidade econômica do projeto	
PCI (MJ/Nm ³)	4 a 5 (ar)	5 (ar)	-	3,5 a 5 (ar), e 5-13 (O ₂ e vapor)	4 a 7 (ar)
Conteúdo de alcatrão no gás (mg/Nm ³)	35 000	500-1 000	Alto	13 500	Baixo
Agente de gaseificação	Usualmente ar	Ar, oxigênio, vapor	Usualmente ar	Ar, oxigênio, vapor de água	
Pressão, bar	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica	1 a 35	1 a 19
Temperatura, °C	300-1 000	300-1 000	300-1 000	650-950	800-1 000

REFORMA CATALÍTICA



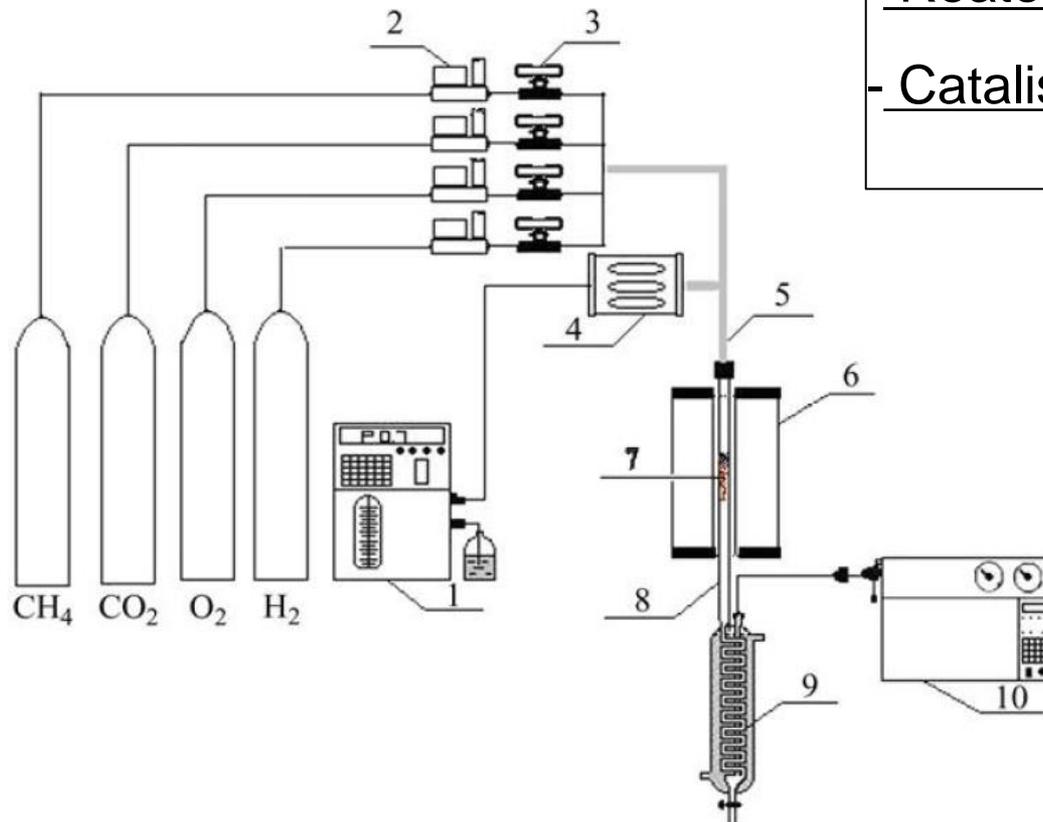
DEFINIÇÃO DE REFORMA

Processo endotérmico ou exotérmico de conversão catalítica, de um combustível líquido, sólido ou gasoso para um gás que pode ser utilizado como combustível (Sordi *et al*, 2006).





Reformador Convencional



- Reator: leito fixo ou fluidizado
- Catalisador: pó, pastilha, monolítico, etc

Figure 1. Schematic diagram of the experiment. 1—Plunger pump, 2—Mass flow meter, 3—Valve, 4—Evaporator, 5—Heating belt, 6—Furnace, 7—Catalyst bed, 8—Quartz reactor, 9—Cold trap, 10—GC



REFORMA À VAPOR - VÁRIAS FONTES



Reforma do gás natural: mais utilizada mundialmente

Table 1 – Conventional steam reforming (CSR) reactions [25].

Feedstock and process	Reactions	ΔG° (KJ/mole)	ΔH° (KJ/mole)
Methane (CH ₄) reforming: CSR	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	+130.5	+253.1
Methanol (CH ₃ OH) reforming: CSR	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	+9.2	+131.8
Ethanol (C ₂ H ₅ OH) reforming: CSR	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	+97.5	+348.5
Glycerin (C ₃ H ₈ O ₃) reforming: CSR	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{CO}_2 + 7\text{H}_2$	+5.0	+346.0
Glucose (C ₆ H ₁₂ O ₆) reforming: CSR	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 6\text{CO}_2 + 12\text{H}_2$	-34.3	+628.4

Reações
Endotérmicas

Reforma do metano: modelo para a reforma do biogás

REFORMA A VAPOR DO METANO

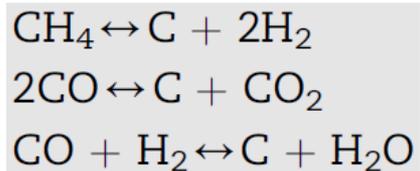
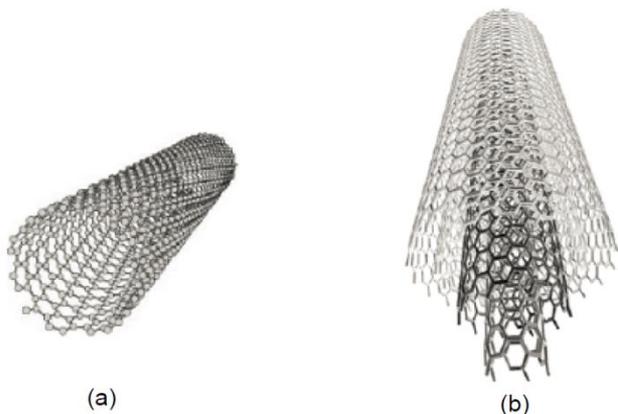


Reação endotérmica

- (1) - Reação entre o metano e o vapor d' água
- (2) - Reação de deslocamento gás-água (Shift)
- (3) - Formação do coque

Reações	Características	Nº
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ Maior relação H ₂ /CO (3:1)	$\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = 206 \text{ KJ.mol}^{-1}$	(1)
	$\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = 142 \text{ kJ.mol}^{-1}$	
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = -41,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$	(2)
	$\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = -28,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$	
$2 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	$\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = -172 \text{ KJ.mol}^{-1}$	(3)
	$\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = 50,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$	

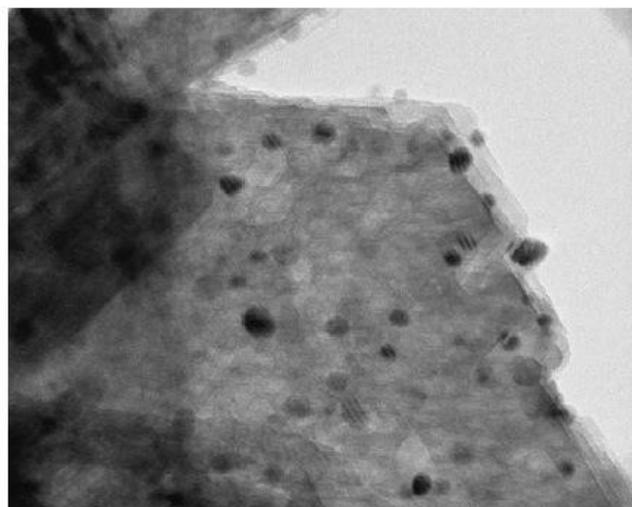
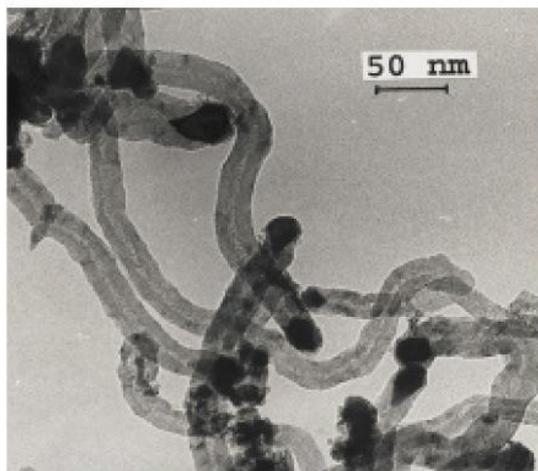
PROBLEMAS COM O CATALISADOR NA REFORMA



Nanotubos de carbono: (a) de parede simples e (b) de parede múltipla

Desativação:

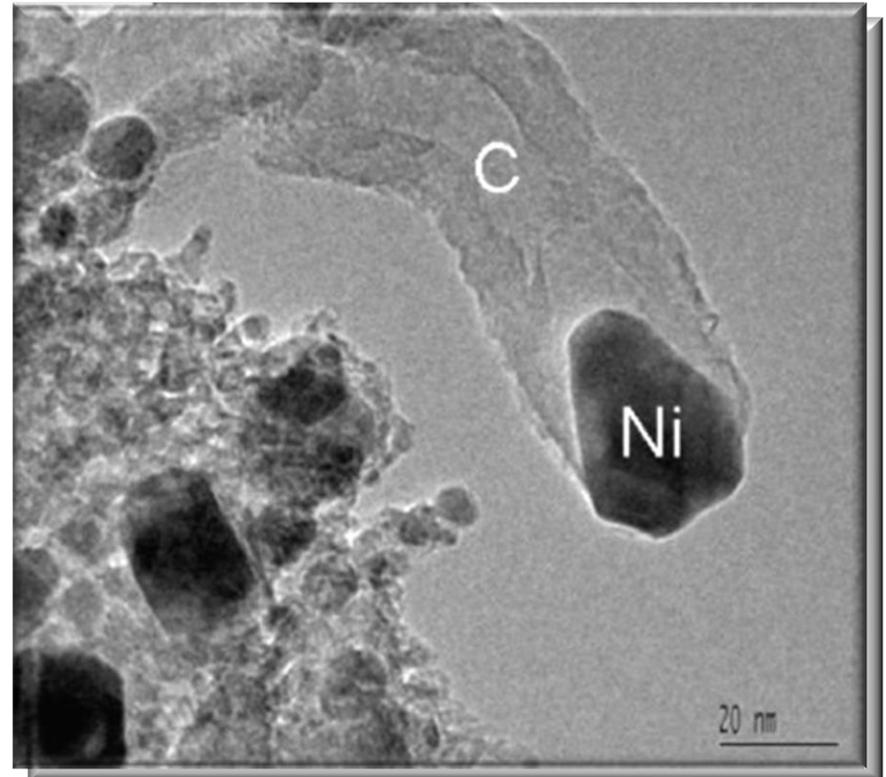
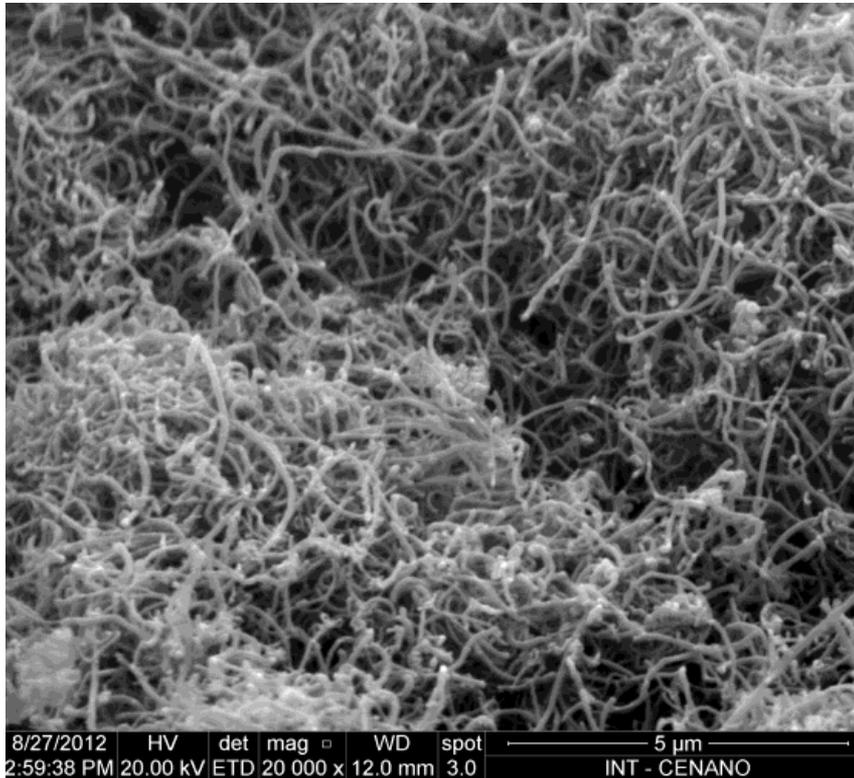
- Depósito de C (coque)
- Envenenamento (enxofre)
- Sinterização (fase líquida)



Soluções

- Vapor de H₂O
- Catalisador com suportes básicos contendo Ca, Mg ou K

PROBLEMAS COM O CATALISADOR NA REFORMA



PRINCIPAIS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA REFORMA DO METANO

Table 1
Possible reactions in dry reforming of methane [13,14].

Reaction	ΔH 298 K kJ/mol	Ln (Keq) at 573 K	Ln (Keq) at 1373 K	Favored by
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247	-20	13	High Temperatures
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41	-5	2	High Temperatures
$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	106	-19	-5	High Temperatures
$2\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	284	-36	0	High Temperatures
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	136	-14	4	High Temperatures
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	-90.6	-10	-20	Low Temperatures
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49.1	-12	-20	Low Temperatures
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	74.9	-6	5	High Temperatures
$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172.4	15	-7	Low Temperatures
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90	8	-5	Low Temperatures
$\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131.3	12	-6	Low Temperatures
$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 3\text{CO} + 3\text{H}_2$	258.4	10	40	High Temperatures
$3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	136	20	37	High Temperatures
$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	204.8	14	37	High Temperatures
$2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-37	3	-1	Low Temperatures
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165	14	-10	Low Temperatures
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.2	14	-11	Low Temperatures

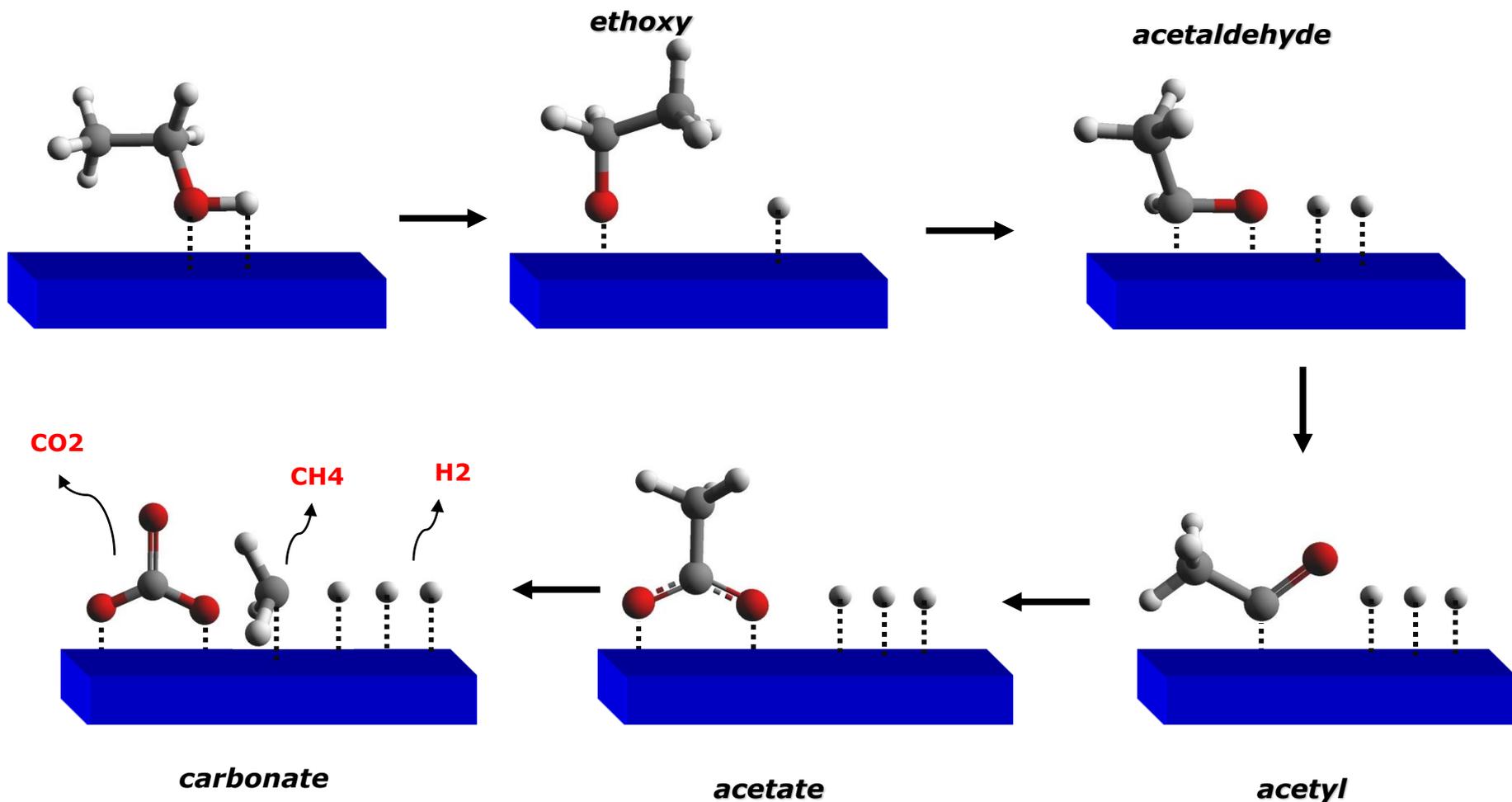
REFORMA A VAPOR DO ETANOL



- **Vantagens**

- ✓ **Líquido derivado da biomassa e portanto é uma fonte neutra de CO₂**
- ✓ **Pode ser produzido a partir de uma grande variedade de biomassas**
- ✓ **Biorefinarias baseadas na cana de açúcar**
- ✓ **A infraestrutura de produção e distribuição do etanol já está bem estabelecida em países como Brasil e EUA já que ele já é atualmente distribuído em misturas com gasolina**

REFORMA A VAPOR DO ETANOL



PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO - REFORMA



- Tecnologias para produção de hidrogênio a partir do etanol



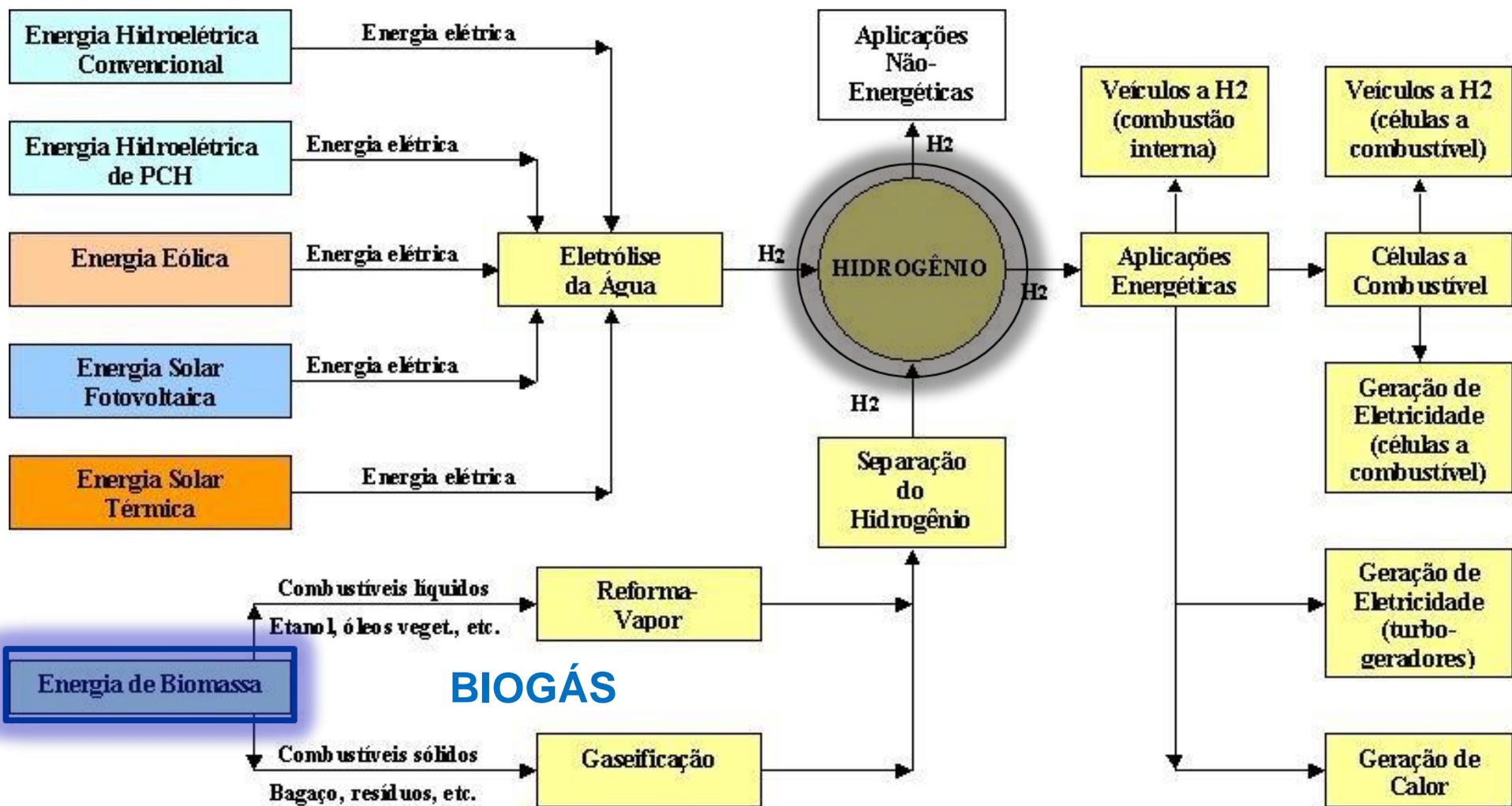
1 a 20 kg H₂/h

1 kg de H₂ equivale a aproximadamente 11 m³ H₂

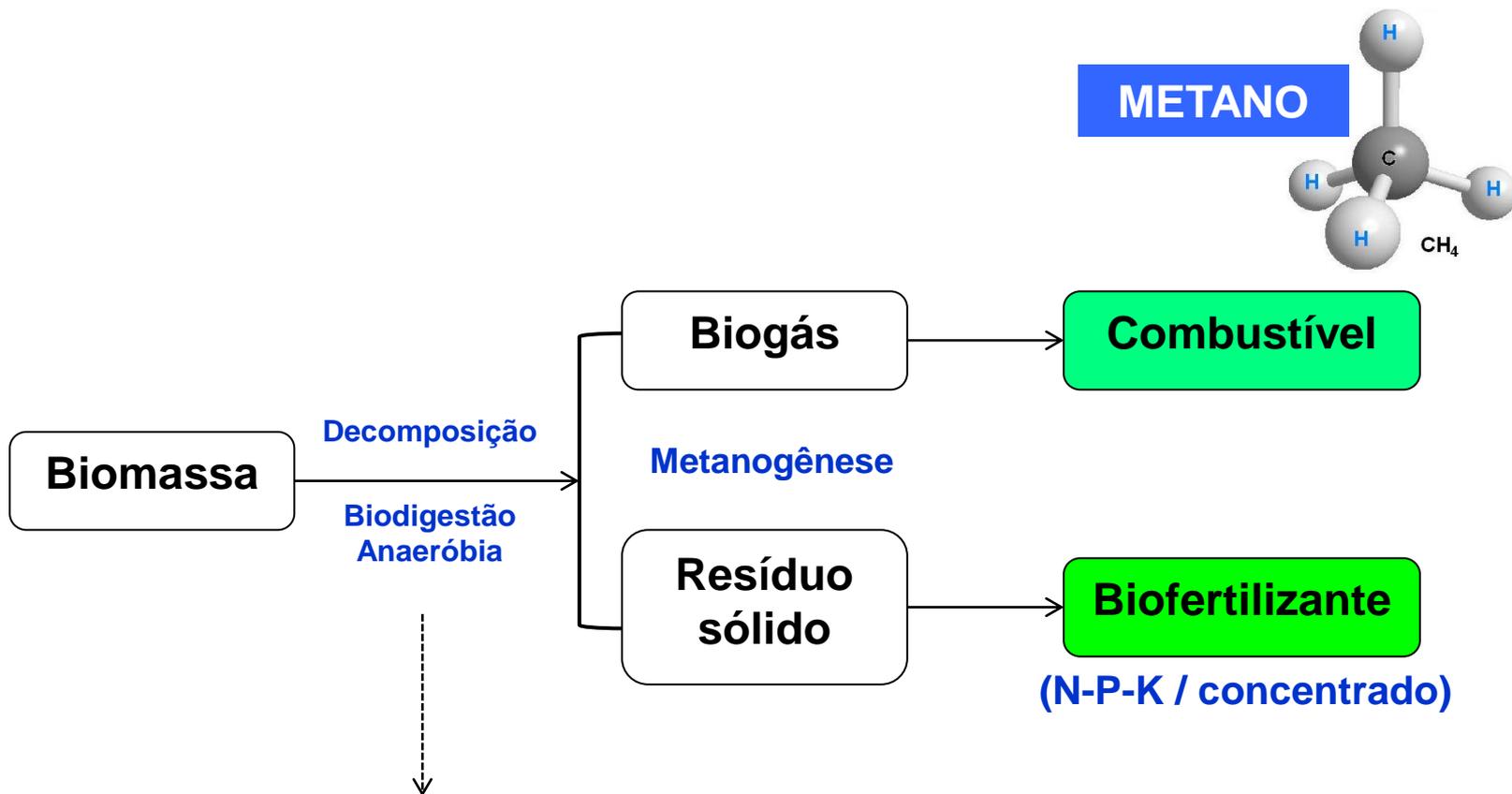
Produção: até 220 m³ H₂/h



GERAÇÃO DE H₂ VIA FONTES RENOVÁVEIS



Biodigestão, Biogás e Biofertilizante



Biodigestão anaeróbia: diversos grupos de **microrganismos** trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica na **ausência de ar**.

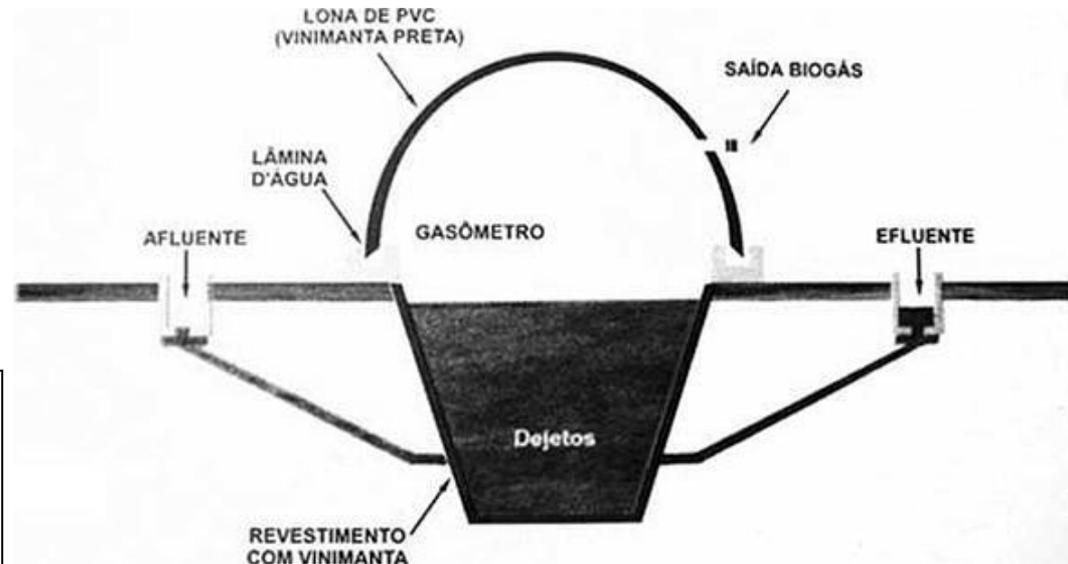
BIODIGESTOR E BIODIGESTÃO

- Sistema de Digestão Contínuo
- ✓ Biodigestor: **Modelo Canadense**
(lagoa coberta / mais caro / mais usado no Brasil)



Flanges de captação do biogás

- Maior área de exposição ao sol.
- Cúpula de PVC (maleável).
- Produção de biogás em maior escala.



FATORES QUE INFLUENCIAM NA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

- IMPERMEABILIDADE AO AR
- NATUREZA DO SUBSTRATO
- TEMPERATURA
- pH
- TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICA

PRODUÇÃO DE BIOGÁS - ESTIMATIVA

Animal (peso vivo)	Esterco (kg.animal ⁻¹ .dia ⁻¹)	Biogás (m ³ .kg _{esterco} ⁻¹)	Biogás (m ³ .kg ⁻¹ SV)	Biogás (m ³ .animal ⁻¹ .dia ⁻¹)
Suínos (90 kg)	2,3 – 2,8	0,079	0,37 – 0,50	0,24
Bovinos (500 kg)	10 - 15	0,038	0,094 – 0,31	0,36
Aves (2,5 kg)	0,12 – 0,18	0,050	0,31 – 0,62	0,014

SV: Sólidos voláteis

COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS - PERFIL

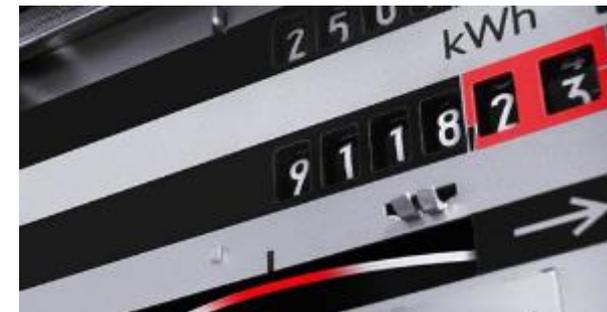
- 1) Biogás *in natura*: 55 – 70% CH₄ (metano)
30 – 45% CO₂
500-4000 ppm H₂S (depende do dejetos)
- 2) Biogás parcialmente tratado: remoção de H₂S
- 3) Biogás enriquecido em **biometano**: > 96,5% CH₄
3% CO₂
< 10 ppm H₂S

Composição semelhante a do gás natural (≈ 90% CH₄)

ENERGIA DO BIOGÁS - EQUIVALÊNCIA

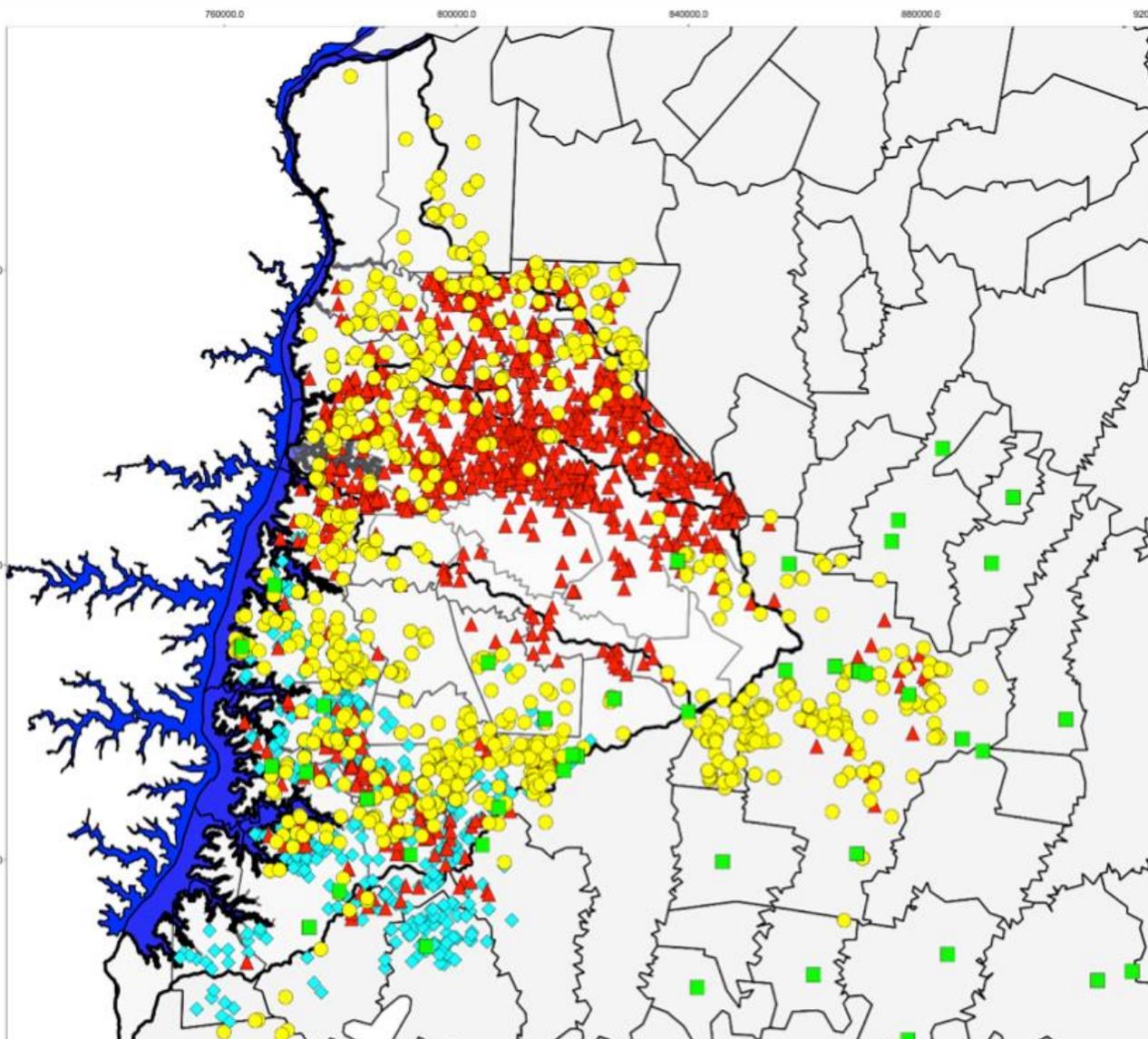
Combustível	Quantidade equivalente a 1Nm ³ de biogás
Carvão Vegetal	0,8 kg
Lenha	1,5 kg
Óleo Diesel	0,55 l
Querosene	0,58 l
Gasolina Amarela	0,61 l
GLP (Gás Liquefeito de Petróleo)	0,45 l
kWh	1,43
Alcool Carburante	0,80 l
Carvão Mineral	0,74 kg

Base: biogás com 65% de metano



Chuveiro a gás: 1,0 Nm³ / banho (15 min)

POTENCIAL DO BIOGÁS NA REGIÃO OESTE - PR



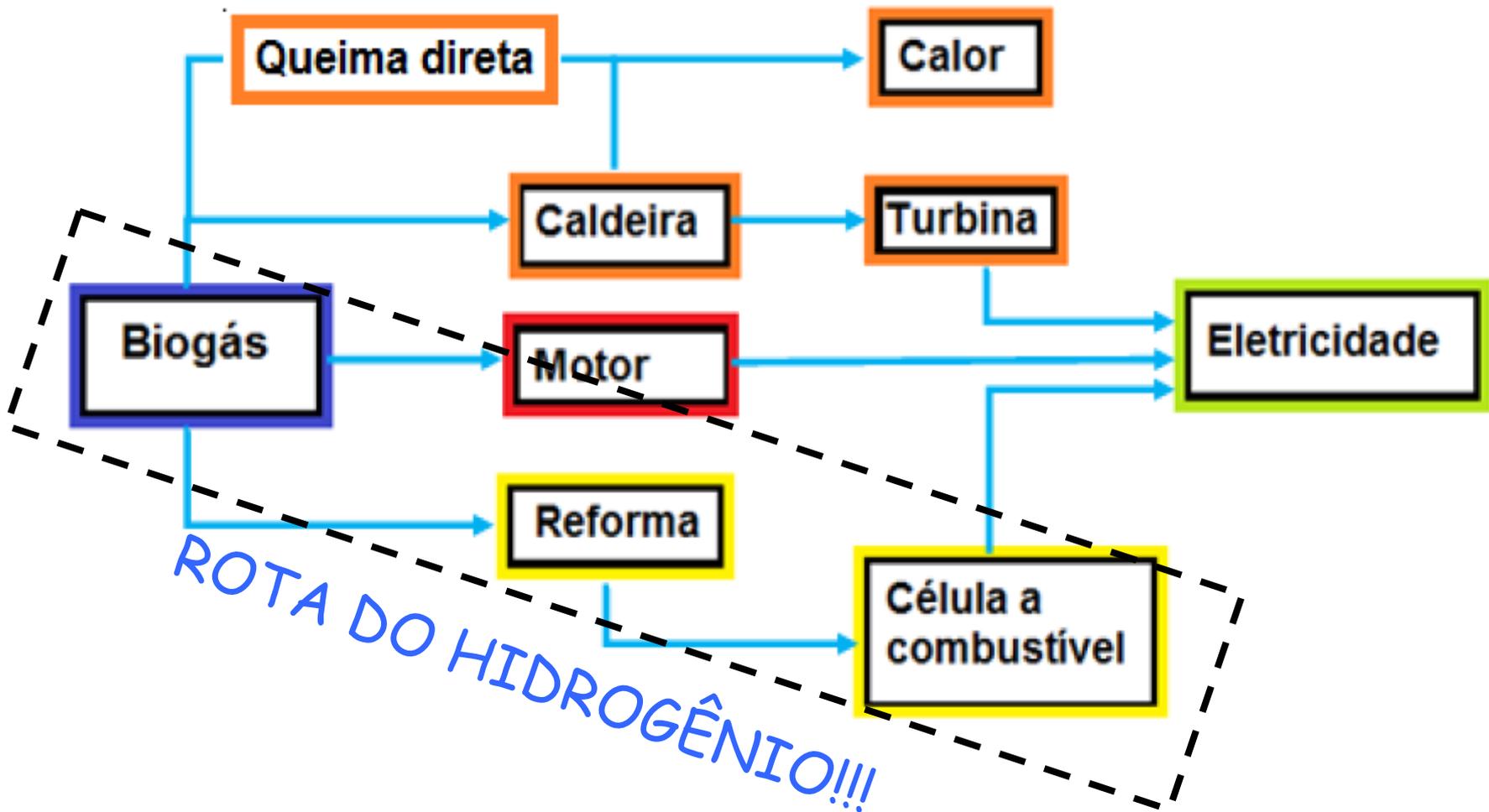
- Produção dispersa
- Arranjos locais (Condomínios)

Amarelo: aves

Vermelho: suínos

Azul: bovinos

ROTAS ENERGÉTICAS - BIOGÁS



IMPUREZAS E PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS



Impureza	Processo	Técnica
Água	Adsorção	Silica gel
		Peneira molecular
	Absorção	Alumina
		Etileno glicol (temperatura -6,7°C)
Refrigeração	Solexol	
Hidrocarbonetos	Refrigeração	Resfriamento 2°C
	Adsorção	Carvão Ativado
	Absorção	Óleo leve
		Etileno Glicol Selexol (temperatura entre -6,7°C e -33,9°C)
Combinação	Refrigeração com Etileno glicol e adsorção em carvão ativado	
CO ₂ e H ₂ S	Absorção	Solventes orgânicos
		Selexol
		Flúor
		Rectisol
		Soluções de sais alcalinos
	Adsorção	Potássio quente e potássio quente inibido
		Alcanolaminas
		Mono, di-tri-etanol amina
		Deglicolamina
		Ucarsol-CR
Adsorção	Peneiras moleculares	
	Carvão ativado	
Membrana de fibra oca	Separação por membranas	

FONTE: Adptado de ALVES (2000)

REFORMA A SECO



Reação endotérmica

(6) - Reação entre metano e CO₂

Processo Fischer-Tropsch (gás de síntese)

Maior tendência de formação de coque

Uso de gases de efeito estufa

$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ Menor razão H ₂ /CO (1:1)	$\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = 247,5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	(6)
	$\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = 170,78 \text{ KJ/mol}^{-1}$	



LABCATPROBIO

LABORATÓRIO DE CATÁLISE E
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 38 (2013) 5215–5225

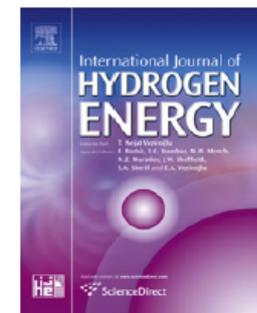


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he



Review

Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells

Helton José Alves^{a,*}, Cícero Bley Junior^c, Rafael Rick Niklevicz^c, Elisandro Pires Frigo^b, Michelle Sato Frigo^b, Carlos Henrique Coimbra-Araújo^a

^a Biofuels Technology Course, Federal University of Paraná (UFPR-Campus Palotina), R. Pioneiro, 2153, Jardim Dallas, 85950-000 Palotina, PR, Brazil

^b Agronomy Course, Federal University of Paraná (UFPR-Campus Palotina), R. Pioneiro, 2153, Jardim Dallas, 85950-000 Palotina, PR, Brazil

^c International Renewable Energy Center-Emphasis on Biogas (CIER-Biogas), ITAIPU Binacional-Parque Tecnológico Itaipu (PTI), Av. Tancredo Neves, 6731, 85867-900 Foz do Iguaçu, PR, Brazil

PARÂMETROS - PROCESSOS DE REFORMA DO BIOGÁS

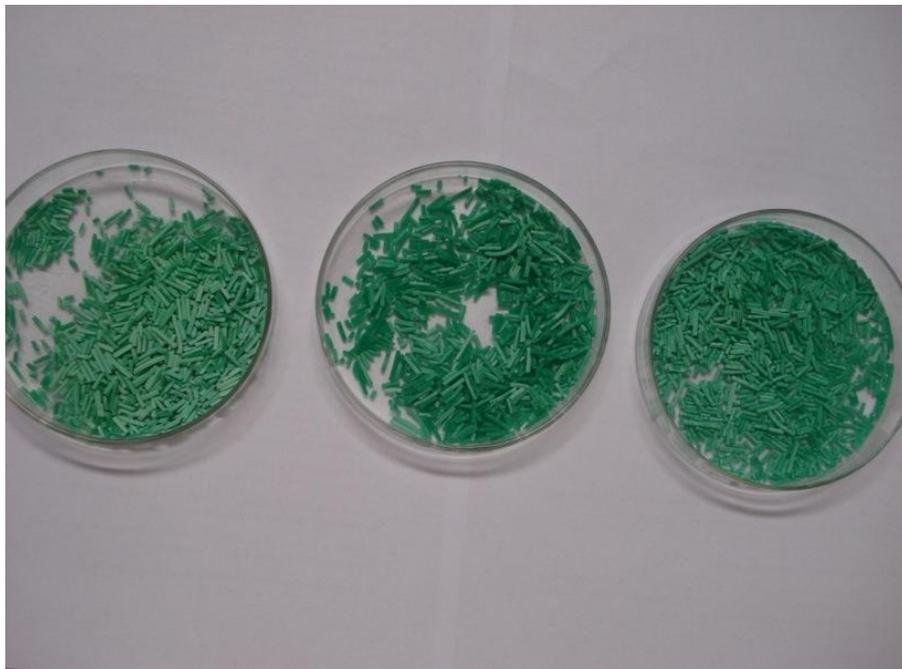
Table 3 – A summary of studies on H₂ production using methane or biogas in conventional reforming processes.

Process	Reactor	Temperature (°C)	Catalyst	H ₂ /CO	Conversion of CH ₄ (%)	Reference
SR	Fixed-bed	600	Ni-Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	3.4	70	[41]
	Fixed-bed	650	NiMg _{17.4} Al _{1.6} O _{20.8}	3.7	98	[43]
	Fixed-bed	700	Ni/Al ₂ O ₃	a	85	[39]
	Fixed-bed	715	Ru/Al ₂ O ₃	2.7	90	[105]
	Fluidized-bed	850	Ni/Al ₂ O ₃	2.1	98	[2]
	Fixed-bed	750	Ni/CaO-Al ₂ O ₃	2.5	95	[3]
	Fixed-bed	750	Ni/Al ₂ O ₃	2.0	85	[106]
	Fluidized-bed	750	Ni/Al ₂ O ₃	2.2	96	[106]
POR	Fixed-bed	800	Pt/CeO ₂	2.0	85	[44]
	Fixed-bed	850	NiO/MgO	2.0	87	[45]
	Fixed-bed	700	Ni/Al ₂ O ₃	2.0	100	[46]
	Fixed-bed	800	NiCoMgCeO _x /ZrO ₂ -HfO ₂	2.0	95	[48]
ATR	Fixed-bed	700	Ni/MgAl ₂ O ₄	3.2	92	[52]
	Fixed-bed	800	Pt/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	2.0	100	[53]
	Fixed-bed	700	Rh/Al ₂ O ₃	3.5	95	[55]
	Fixed-bed	750	Ni/Cu ₅ Zr ₁₀ Ce ₂₀ Al ₆₅ O ₈	3.9	100	[56]
	Fixed-bed	750	Ni/cordierite	2.6	90	[74], ^b
	Fixed-bed	850	Ni/insulating (Si,Mg,Al) (monolithic)	2.8	95	[75], ^b
	Fixed-bed	800	Ni/SBA-15	1.4	92	[31]
	Fixed-bed	750	Ni/NiO-MgO	1.2	75	[111]
DR	Fixed-bed	860	Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	1.3	90	[60]
	Fixed-bed	750	Rh-NiLa/γ-Al ₂ O ₃	0.9	70	[92]
	Fixed-bed	700	La/hydrotalcite	0.7	67	[62]
	Fixed-bed	700	Ni/CeZrO ₂ -MgAl ₂ O ₄	1.2	85	[63]
DOR	Fixed-bed	750	Rh-NiLa/γ-Al ₂ O ₃	1.0	86	[92]
	Fluidized-bed	900	Pt-Rh/Ce-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	1.0	100	[1]
	Fixed-bed	850	NdCoO ₃ perovskite	1.7	95	[66]
	Fluidized-bed	750	5Ni/5ZrO ₂ -SiO ₂	1.9	77	[47]

REFORMA PARA A PRODUÇÃO DE H₂



Catalisadores Heterogêneos



LABCATPROBIO

LABORATÓRIO DE CATÁLISE E
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

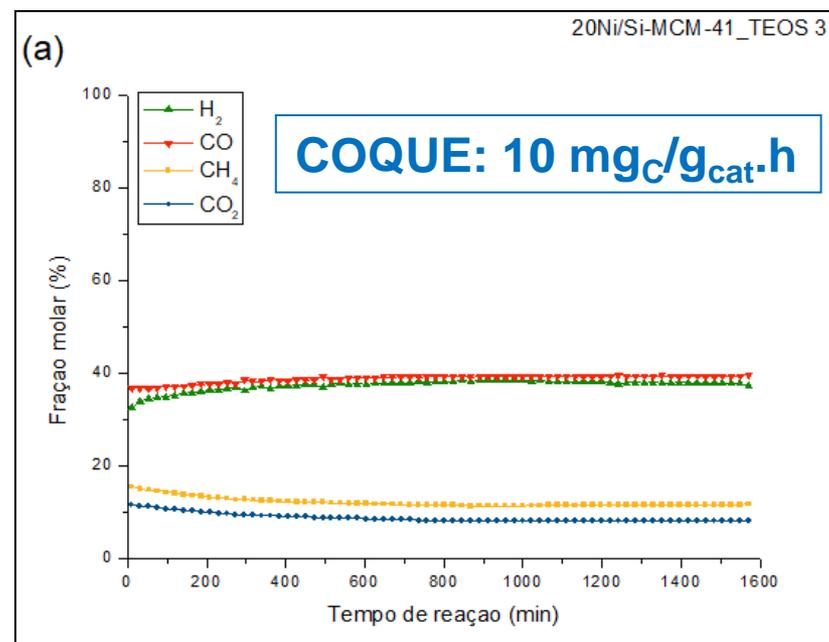
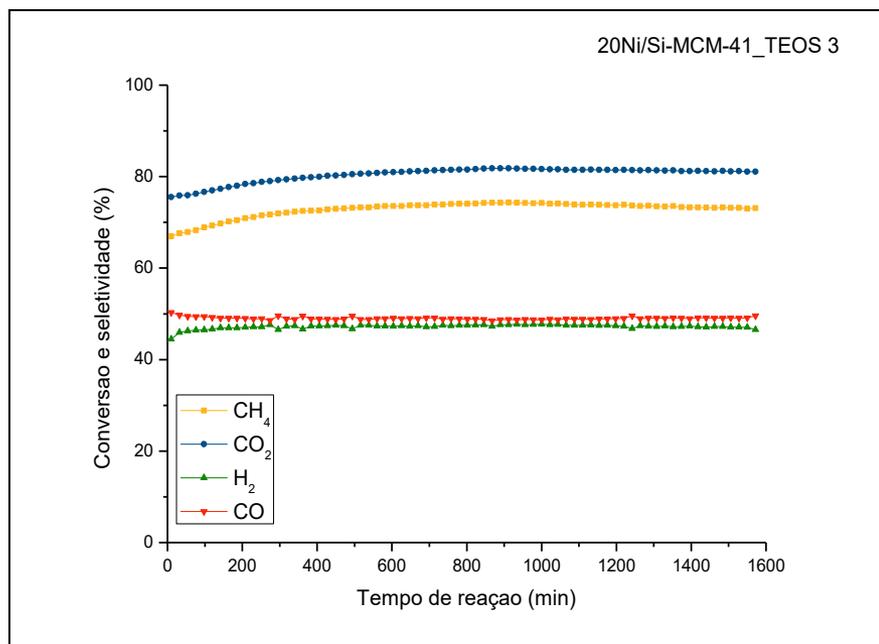
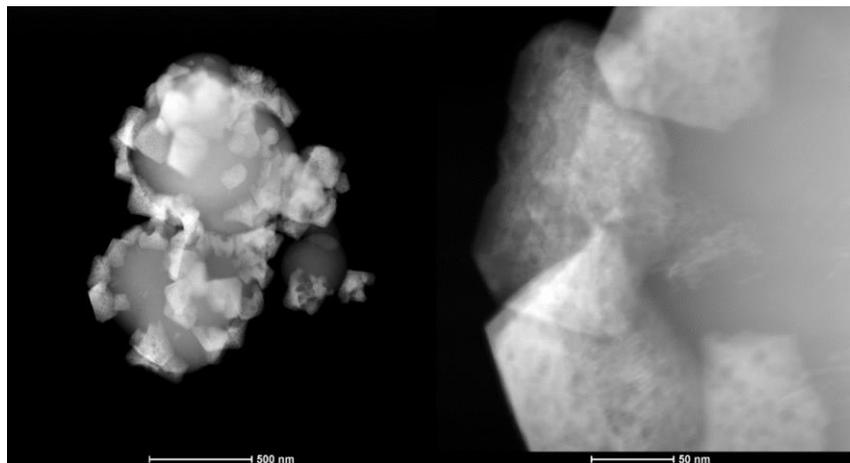
CATALISADORES NA REFORMA A SECO DO METANO



LABCATPROBIO

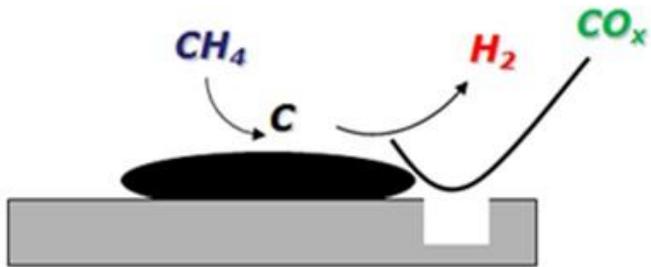
LABORATÓRIO DE CATÁLISE E
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Micrografia eletrônica de transmissão para o catalisador **20Ni/Si-MCM-41**

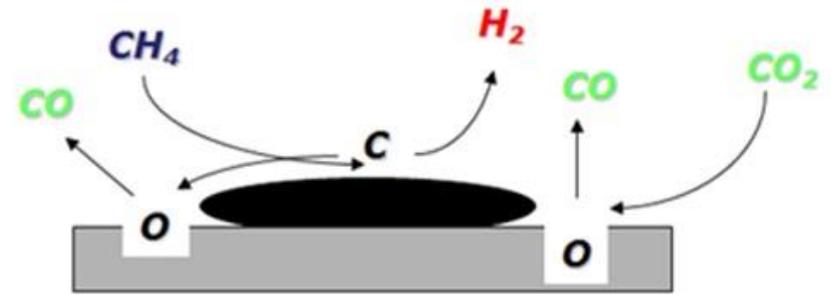
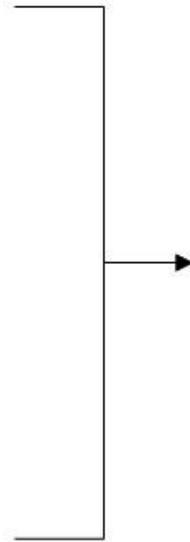
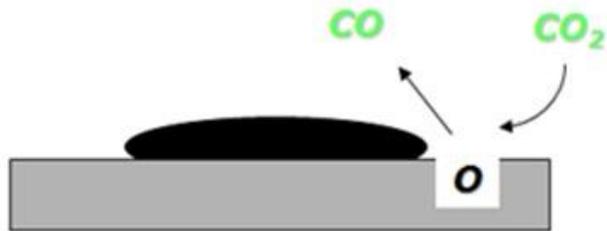


MECANISMO - REFORMA A SECO DO METANO

Methane decomposition on Ni particles
generating
oxygen vacancies



CO_2 adsorption on support and
dissociation at metal-support
interface





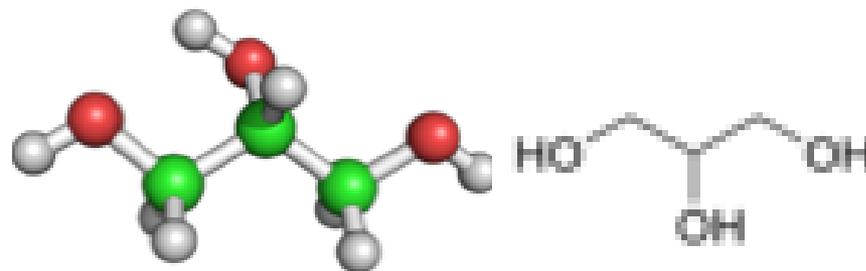
DEMAIS PROCESSOS DE REFORMA PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

REFORMADOR PARA A PRODUÇÃO DE H₂



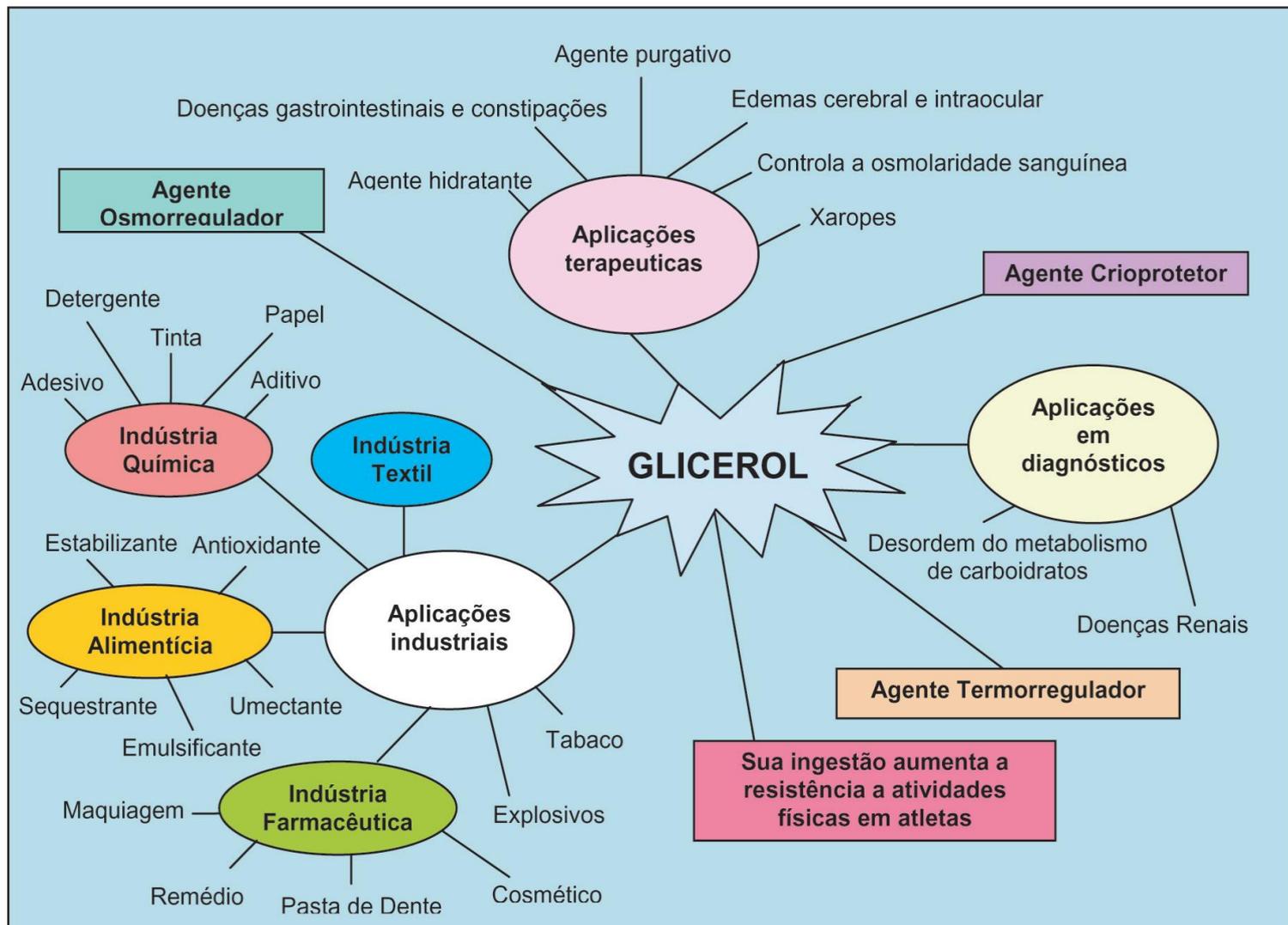
Reforma do Glicerol

PROPRIEDADES	VALORES
Fórmula Química	C ₃ H ₈ O
Massa Molecular	92,09 g/mol
Densidade (20 ° C)	1,261 g/cm ³
Viscosidade (20 ° C)	1,5 Pa.s
Ponto de fusão	18° C
Ponto de ebulição (1atm)	290 ° C

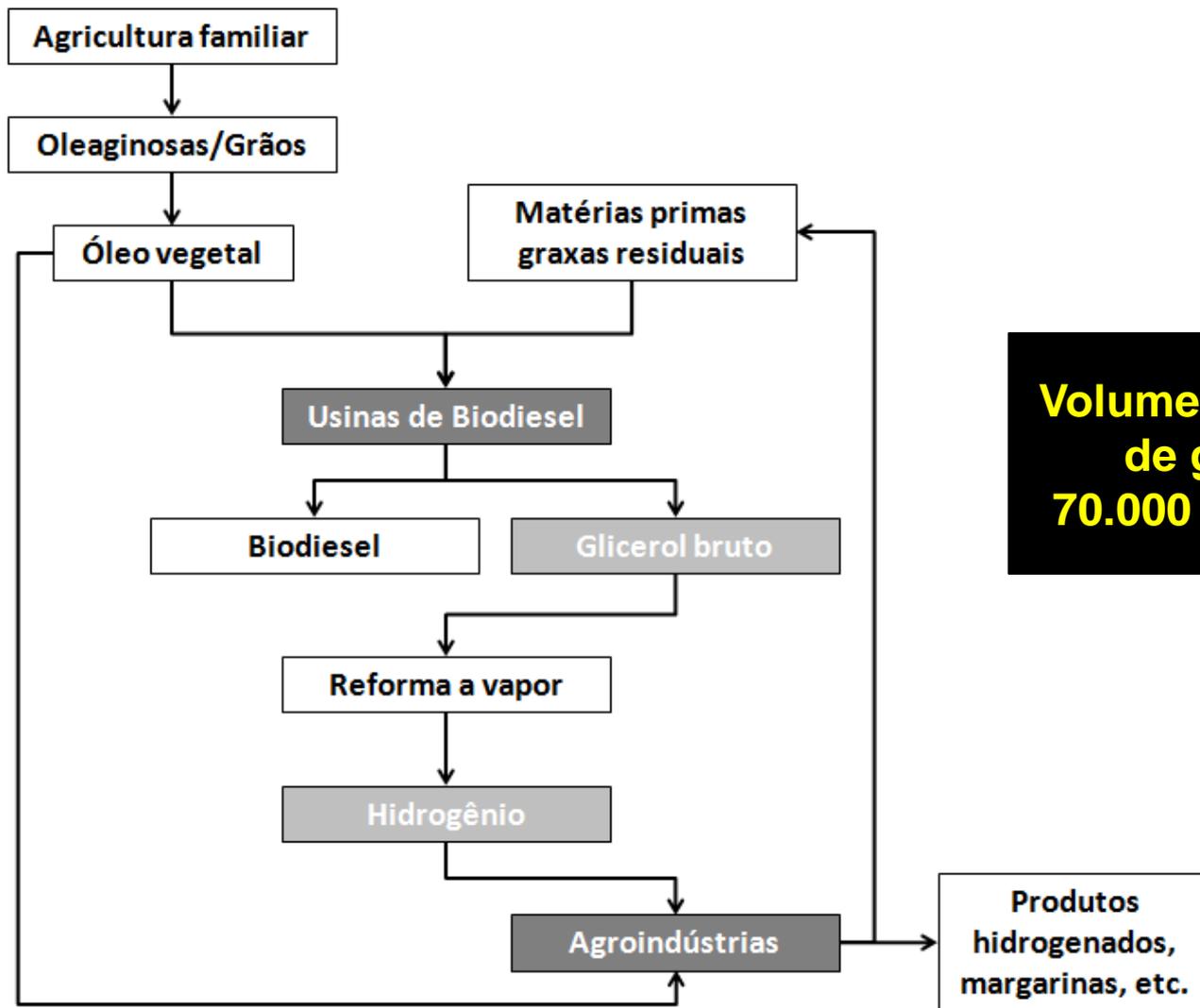


EQ.	EQUAÇÃO	$\Delta H^{\circ} 298$ (kJ/mol)	TIPO DE REAÇÃO
1	$C_3H_8O_3 + 3 H_2O \leftrightarrow 3 CO_2 + 7 H_2$	+ 128	Global de reforma a vapor ou reforma da fase líquida
2	$C_3H_8O_3 + O_2 \leftrightarrow CO + 2 CO_2 + 4 H_2$	-314,76	Oxidação do glicerol
3	$C_3H_8O_3 + 1,5 O_2 \leftrightarrow 3 CO_2 + 4 H_2$	- 598	Oxidação do glicerol
4	$C_3H_8O_3 + 3,5 O_2 \leftrightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$	-1564,93	Oxidação do glicerol
5	$C_3H_8O_3 \leftrightarrow 4H_{2(g)} + 3 CO_{(g)}$	+250	Decomposição do Glicerol

USOS DO GLICEROL



PRODUÇÃO E USO DE H₂ NA AGROINDÚSTRIA



**Volume acumulado
de glicerol:
70.000 L / dia - PR**

O que se entende por Bio-H₂ ?



H₂ obtido através da ação bioquímica (células, organismos vivos: bactérias, algas, etc)

Ex: **via biofotólise** (microalgas (fotossintetizantes))



* Ação de enzimas hidrogenases

Limitações: substrato não residual (meio sintético); *fotobioreator*

O que se entende por Bio-H₂ ?



Ex: via **fotofermentação** (microrganismos **foto**heterotróficos)

Ácido acético: $C_2H_4O_2 + 2H_2O + \text{Energia (solar)} \rightarrow 4H_2 + 2CO_2$

Ácido butírico: $C_4H_8O_2 + 6H_2O + \text{Energia (solar)} \rightarrow 10H_2 + 4CO_2$

Ácido málico $C_4H_6O_5 + 3H_2O + \text{Energia (solar)} \rightarrow 6H_2 + 4CO_2$

* Ação de enzimas hidrogenases e nitrogenases

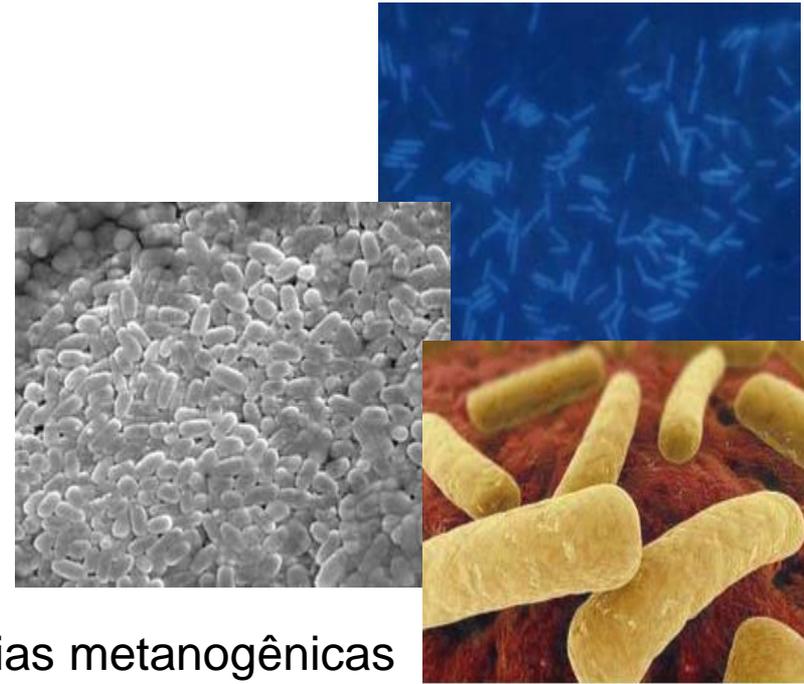
Limitações: alto consumo de energia por nitrogenases = ↓ rendimento;
fotobioreator

O que se entende por Bio-H₂ ?



Ex: via fermentação anaeróbia (*dark fermentation*)

- Microrganismos que fermentam a matéria orgânica (biodigerstores);
- **Matéria orgânica residual (fonte C);**
- Não depende de luz;
- Ocorre em condições mesofílicas (similar às condições ambiente)



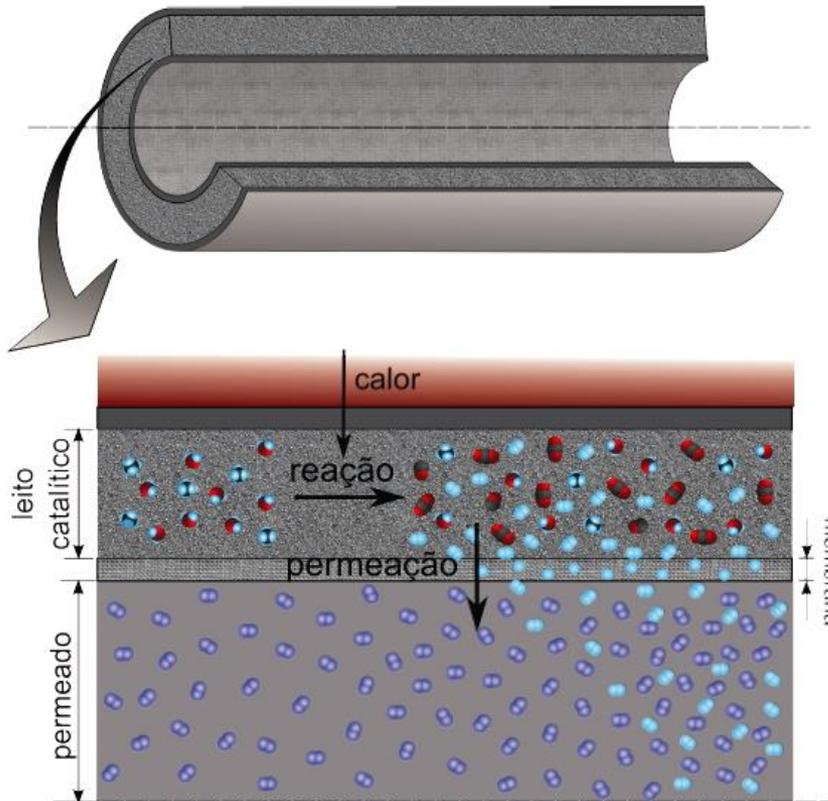
Acidogênese

→ Inibição de bactérias metanogênicas por: pH, temperatura, agente químico, etc.



PURIFICAÇÃO DO HIDROGÊNIO

MEMBRANA SELETIVA À HIDROGÊNIO

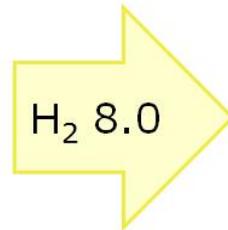
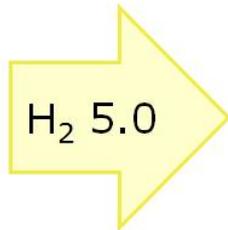
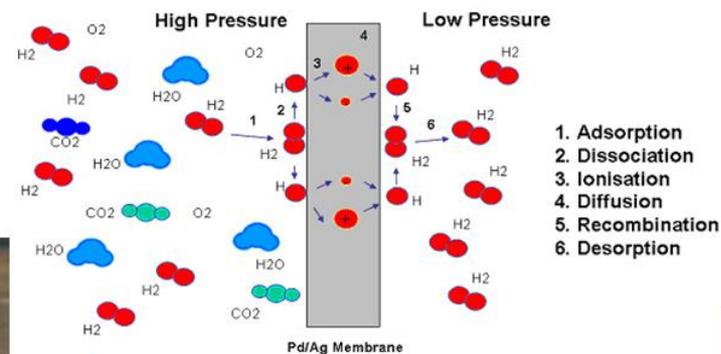


Leito catalítico
envolvido por
membrana densa de
Paládio

PURIFICAÇÃO DO HIDROGÊNIO



H₂ Purificação: Membrana (Inorg.)



Material responsável pelas propriedades de aplicação: Pd (Paládio).

Liga empregada praticamente: Pd-Ag

Elemento de percolação seletiva de H₂.

Cortesia: Tokyo Gas.



ELETRÓLISE PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

ELETROLISADORES COMERCIAIS

Eletrolisador H2Nitidor
Capacidade: 10 Nm³/h
Cortesia: NUPHI/FPTI/ITAIPU

H₂ Produção: Eletrólise da Água



Eletrolisadores NEL (tecnologia Norsk Hydro BP)
Capacidade: ~500 Nm³/h
Cortesia: NEL Hydrogen.



Eletrolisadores IHT (tecnologia Lurgi, AP, e Bamag, BP)
Capacidade: ~700 Nm³/h
Cortesia: IHT.

ELETROLISADORES COMERCIAIS

Tabela 4.1 Dados técnicos de alguns eletrolisadores comerciais

Fabricante	Electrolyser Co.	Norsk Hydro	De Nora Permelec	Teledyne Energy Systems	General Electric
Tipo	unipolar	bipolar	bipolar	bipolar	bipolar
Eletrólito	30%KOH	25% KOH	29% KOH	25% KOH	Nafion
Pressão	atm	atm	atm	4,1-8,9 bar	4 bar
Temperatura	70°C	75-80°C	75°C	82°C	80°C
Densidade de corrente (A/m^2)	2.500	1.750	2.000	3.000	13.000
Tensão (V)	1,85	1,75	1,9	–	–
Consumo de energia (kWh/m^3)	4,4	4,1	4,7	6,4*	–
Consumo de água (L/m^3)	1,0	0,9	0,85	–	–
Grau de pureza do H_2	99,9%	99,5%	99,8%	99,9993%	>99%

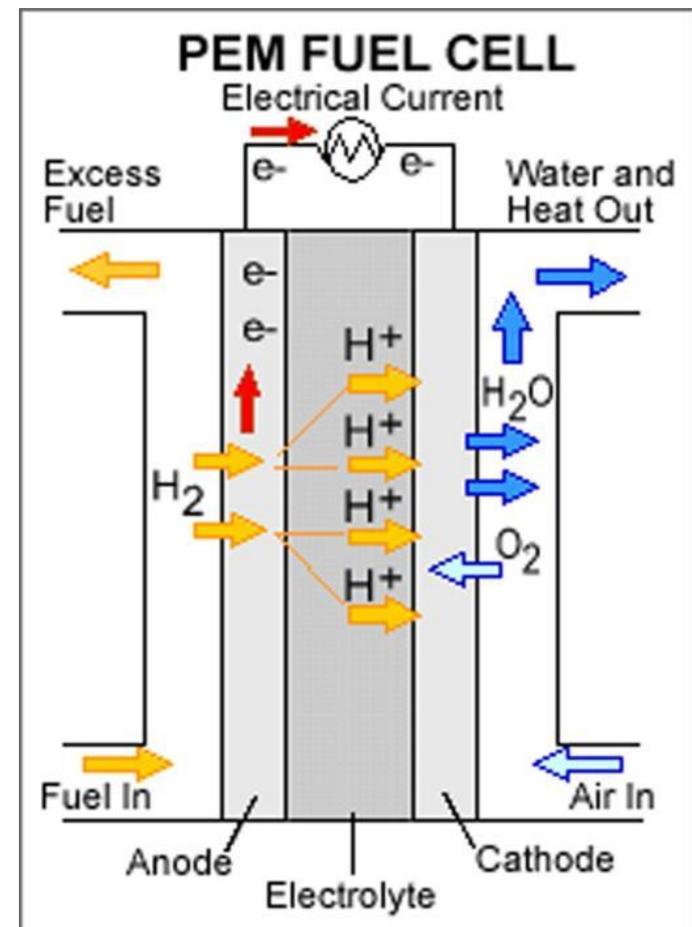
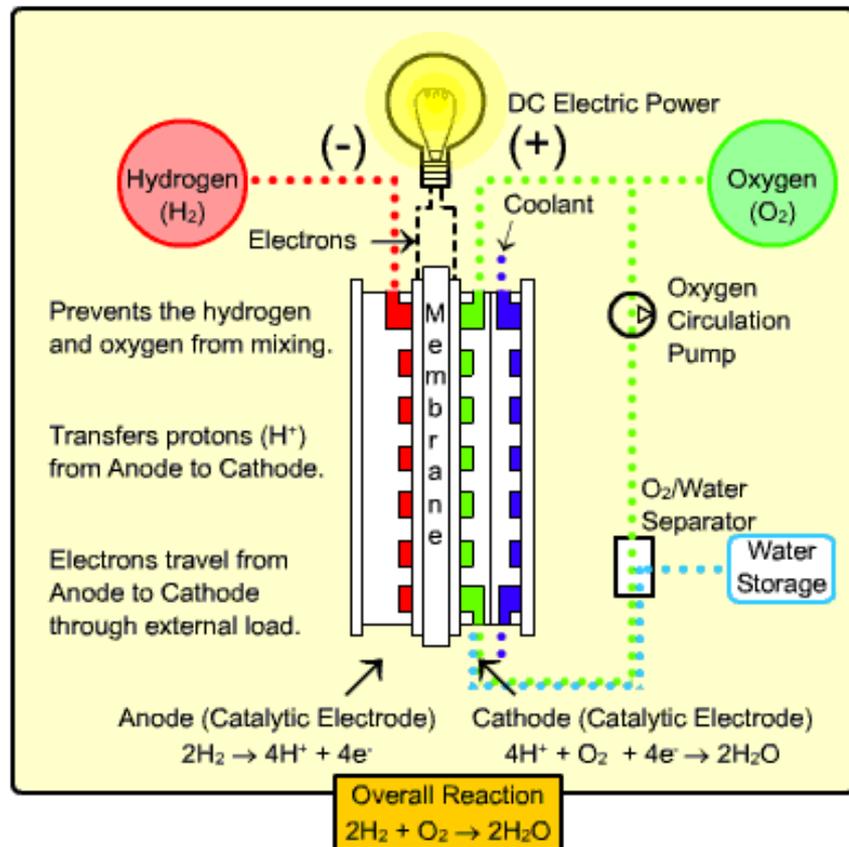
* Parte da energia é consumida na pressurização.



USO DE HIDROGÊNIO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a Combustível

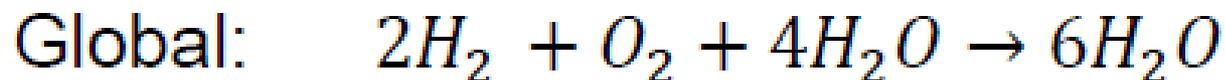
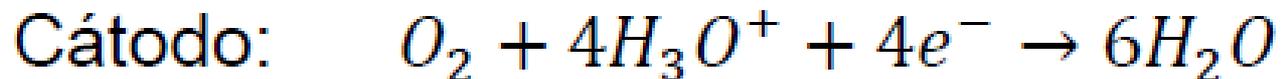
Energia química \longrightarrow Energia elétrica
(corrente contínua e baixa tensão)





Mecanismos de funcionamento da PEM

Reações químicas parciais e global



Células a Combustível

Tecnologias

Se diferenciam de acordo com:

- **Eletrólito**
- **Temperatura de Operação**
- **Reforma Interna ou Externa**
- **Sensibilidade ao CO, H₂S**
- **Tempo de partida**
- **Eficiência**
- **Dimensão**
- **Aplicação**
- **Catalisadores**
- **Potencial de Cogeração**
- **Maturidade Tecnológica**

Células a Combustível

Principais Tecnologias

- AFC – Alkaline Fuel Cell
- PEMFC – Proton Exchange Fuel Cell
- MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell
- SOFC – Solide Oxide Fuel Cell
- PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell
- DMFC – Direct Methanol Fuel Cell



Células a Combustível Tecnologias



PEMFC– Membrana Polimérica de Troca de Prótons, até 64% eficiência

Baixa Temperatura – 60°C a 100°C

Aplicações – Portátil, Mobilidade, Estacionária, VANTs

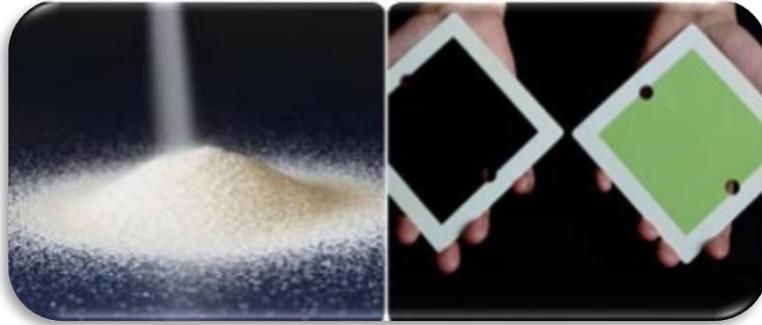
Eletrólito – polímero

Potência – mW a 1MW

Reforma externa do hidrogênio

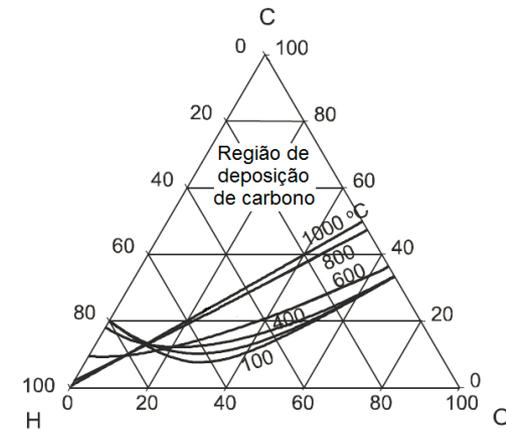
Sensibilidade à contaminação por – CO, H₂S, Halogênios, Siloxanos, etc

Células a Combustível Tecnologias



SOFC – CaC de Óxido Sólido, 55 a 65% eficiência

- Alta Temperatura – 600°C a 1000°C
- **Aplicações – Estacionária**
- Eletrólito – Cerâmico – CO_3^{2-}
- Potência – 10kW a 200kW
- **Reforma interna para produção de H_2**
- Sensibilidade à contaminação por – H_2S , Halogênios, Siloxanos



CÉLULAS A COMBUSTÍVEL – MEA/PEM

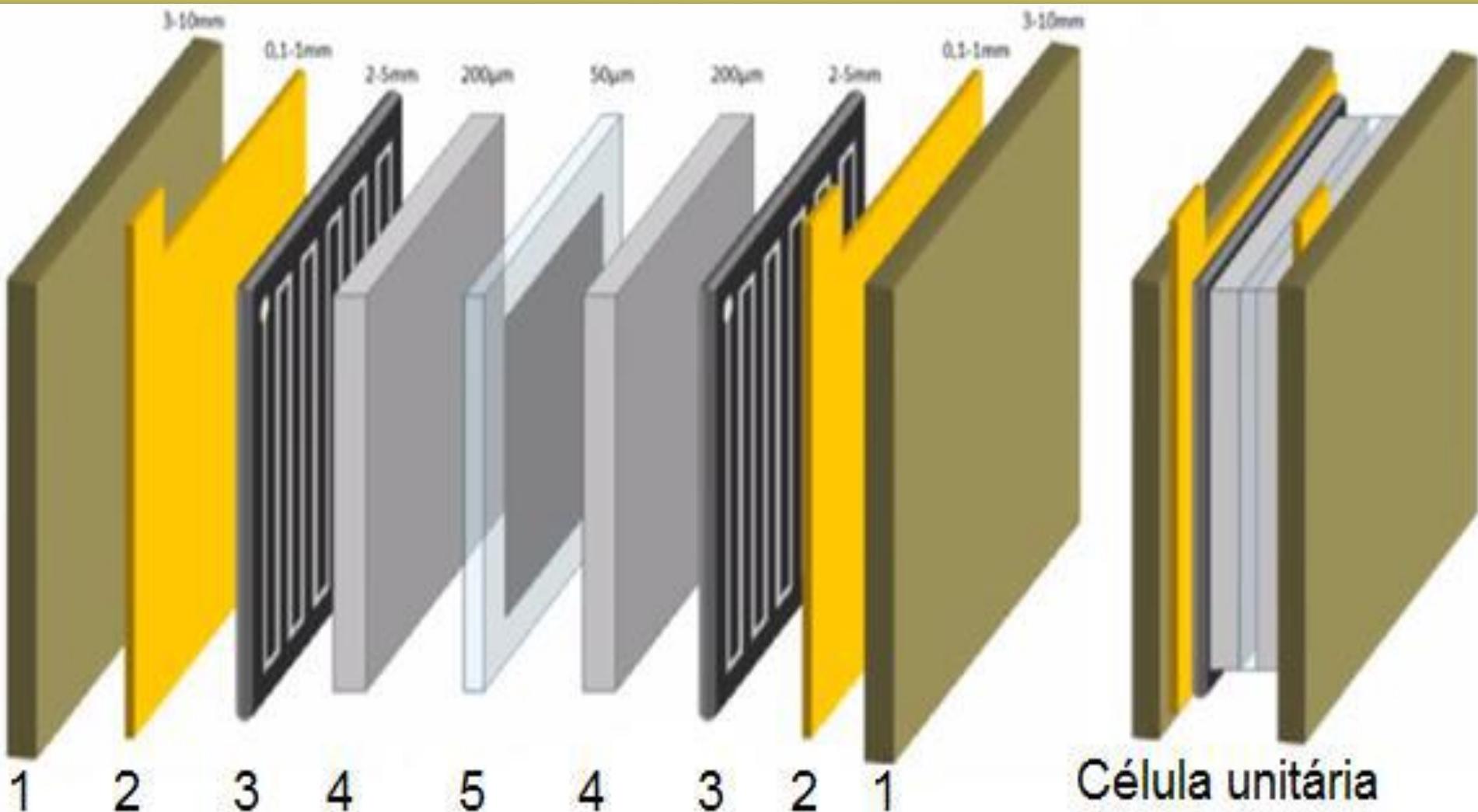
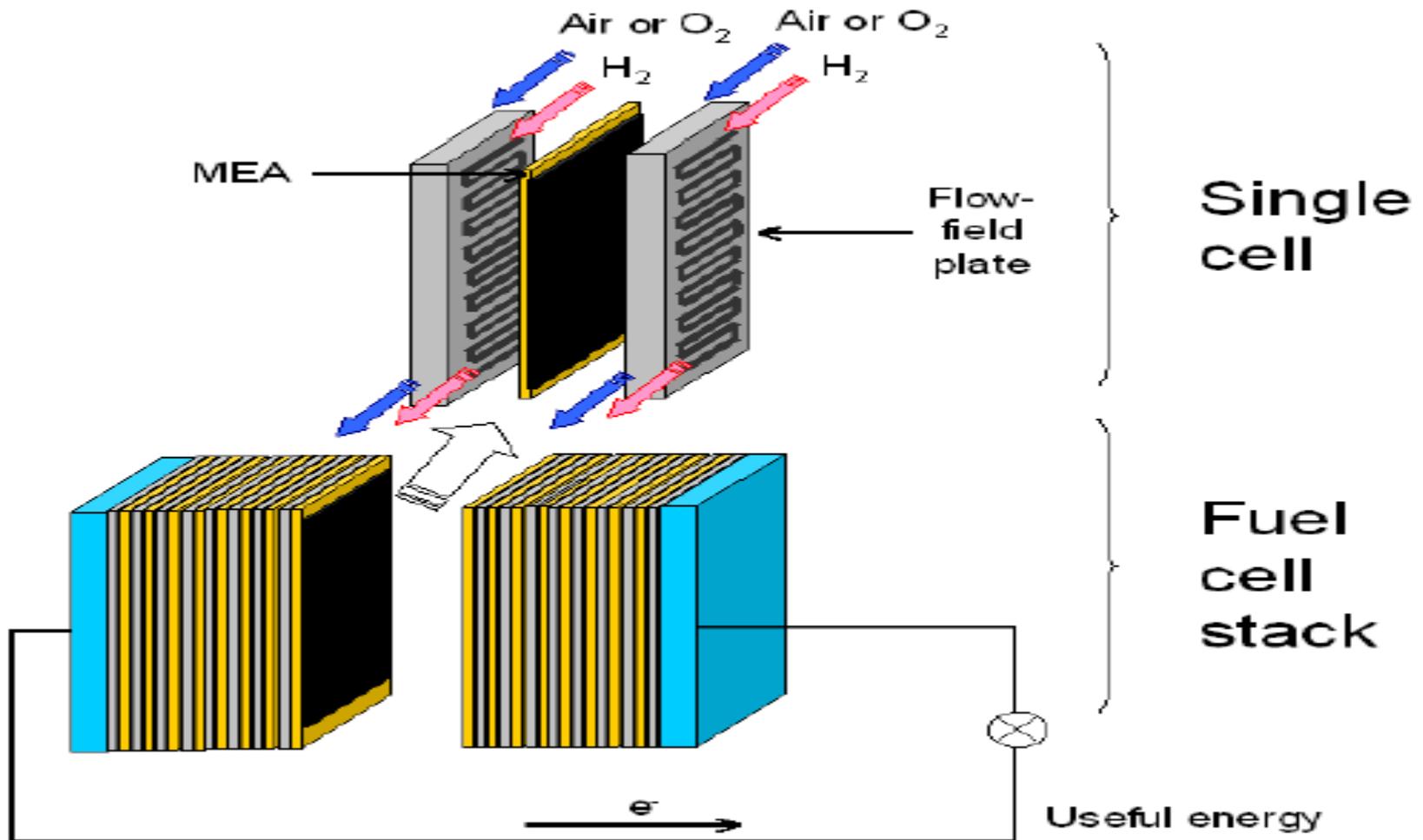


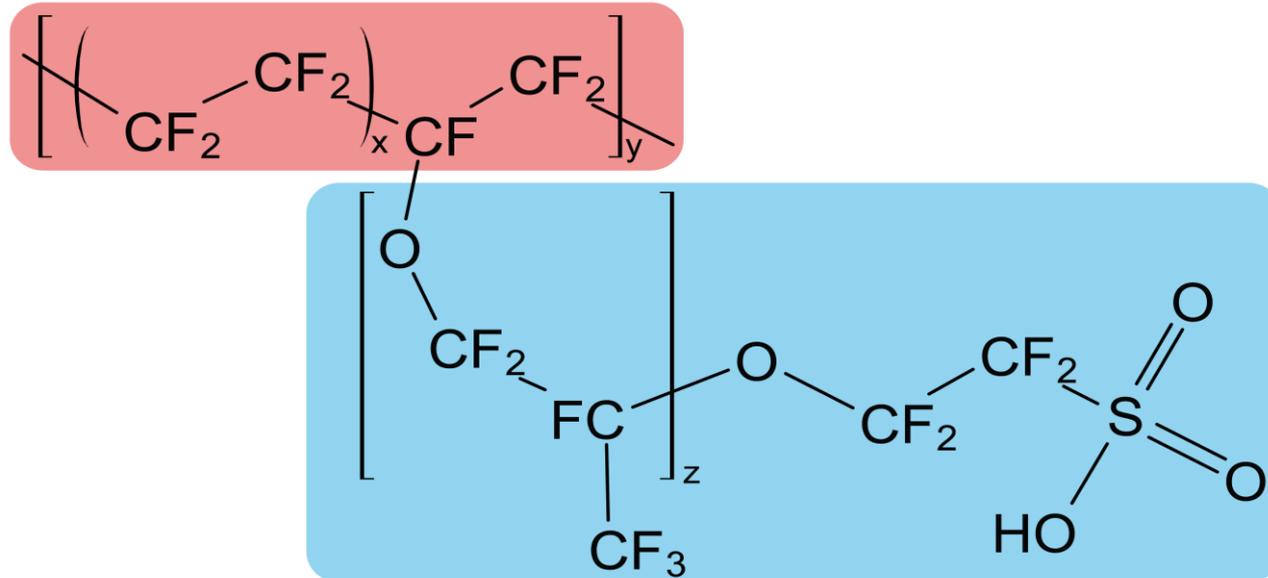
Figura esquemática de uma célula unitária. 1- placas compressoras; 2- coletores de corrente; 3- placas bipolares; 4- placas difusoras de gás e 5- MEA.

CÉLULAS A COMBUSTÍVEL



Esquema de uma célula unitária e um *stack* de PEMFC

NAFION®



Estrutura química do Nafion®.

- Elevada Condutividade Protônica;
- Resistência mecânica e térmica;
- Insolubilidade à água.

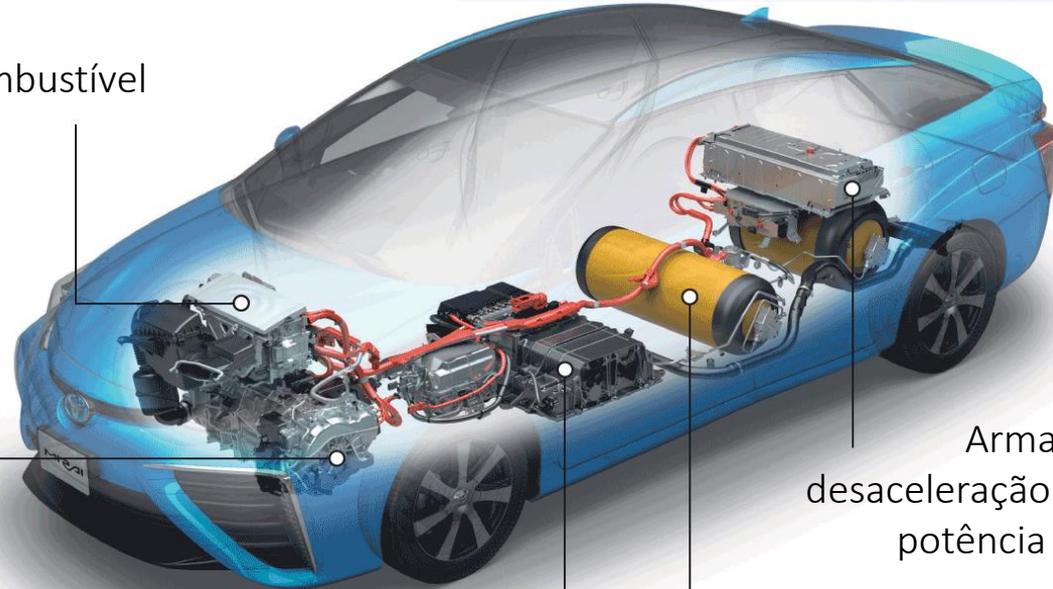
- Custo elevado;
- Perda de propriedades hidrofílicas

Toyota Mirai Fuel Cell

MIRAI

Unidade de Controle

Gerencia a célula a combustível e a bateria



Bateria

Armazena a energia da desaceleração e fornece pico de potência para a aceleração

Motor elétrico

Eletricidade fornecida pela célula a combustível e bateria
113kW

Stack – célula a combustível

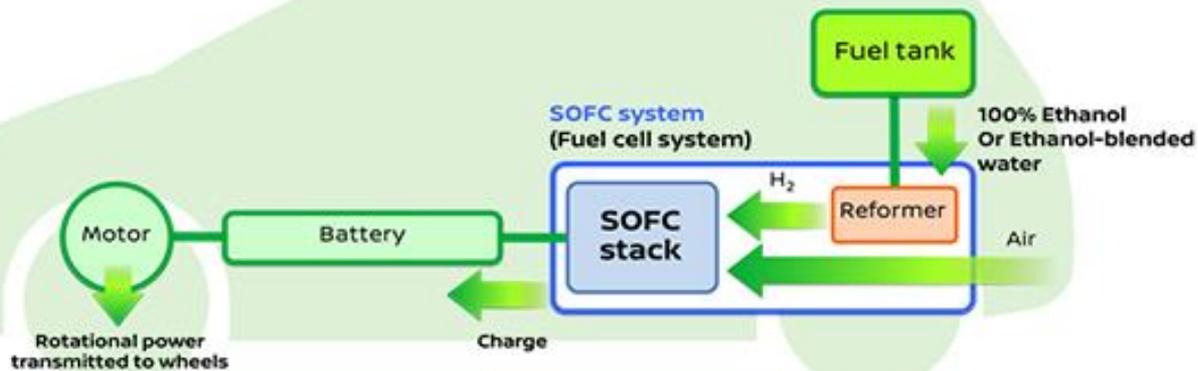
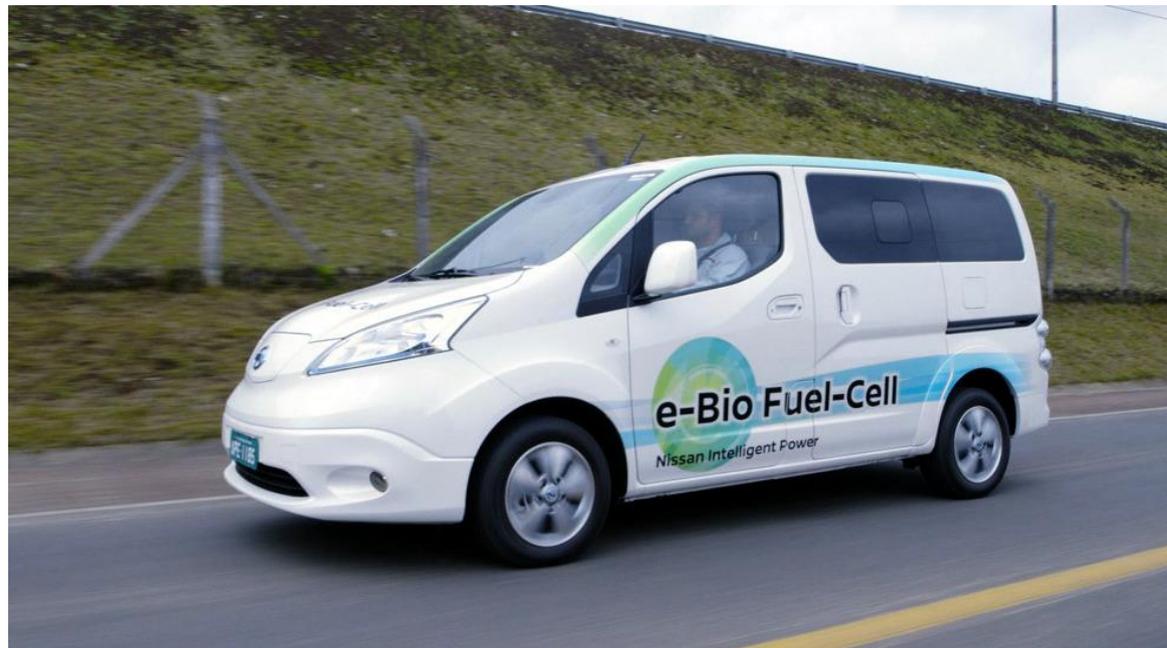
Converte o hidrogênio em eletricidade
Potência Máx: 114kW

Tanque de hidrogênio

Armazenamento do combustível em alta pressão
Autonomia de 700km



Nissan SOFC/Etanol



SOFC : Solid Oxide Fuel Cell

Aplicações Estacionárias no Japão

200 mil residências com células a combustível até 2016



- ❑ Sucesso alcançado a partir de um programa de governo que subsidiou a aquisição das células pelos consumidores residenciais. Como consequência, possibilitou a produção em escala de componentes específicos para células a combustível e a redução dos custos desde 2009, bem como o avanço tecnológico.

Aplicações Estacionárias no Japão

200 mil residências com células a combustível



- ❑ Os sistemas de células a combustível residenciais tem potência elétrica entre 250 watts e 750 watts.
- ❑ Células a combustível instaladas: PEMFC e SOFC.

Principais desafios da célula a combustível

- **Alto custo da tecnologia da célula a combustível**
- ✓ **Stacks das células a combustível usam metais caros, e os baixos volumes de produção impedem os ganhos de economia de escala**

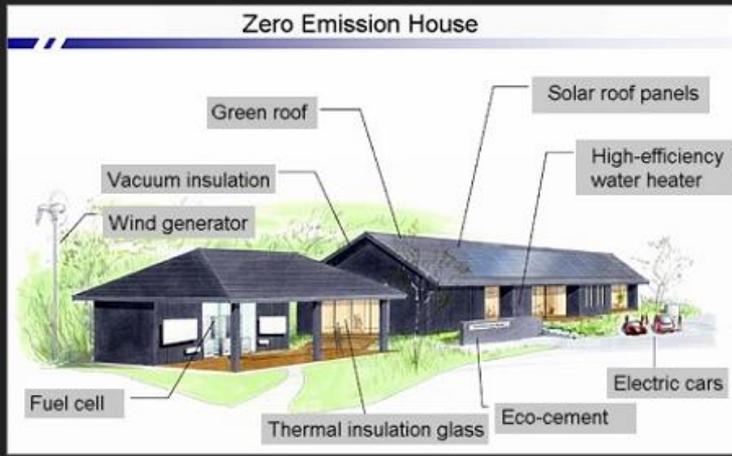


Desenvolvimento de componentes da célula de custo mais baixo e comercialmente viáveis

Aplicações Estacionárias

Zero Emission House

17 Jun 2008



Back-up power/ Gerador de Emergência



Portable fuel cell powered by water and aluminum

24 Apr 2006

On April 24, Hitachi Maxell announced the development of a fuel cell battery that relies on water and aluminum to generate electricity.



USO VEICULAR DO HIDROGÊNIO



Primeiro de uma frota de quatro ônibus a hidrogênio fabricados no Brasil. [Imagem: EMTU]

USO VEICULAR - CaCs



VÍDEO 2

