

Programa de Pós-Graduação em Bioenergia

Disciplina: Combustíveis e Biocombustíveis



Aula: Tecnologias de Produção de Hidrogênio



Prof. Dr. Helton José Alves

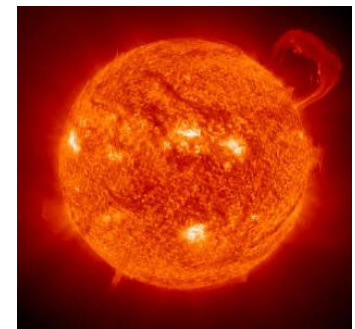
Foz do Iguaçu, 16/05/18



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)



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);

1937 – primeiro acidente (New Jersey)



Noticiário recente...

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 **mol**as, 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



PROPRIEDADES DO H₂



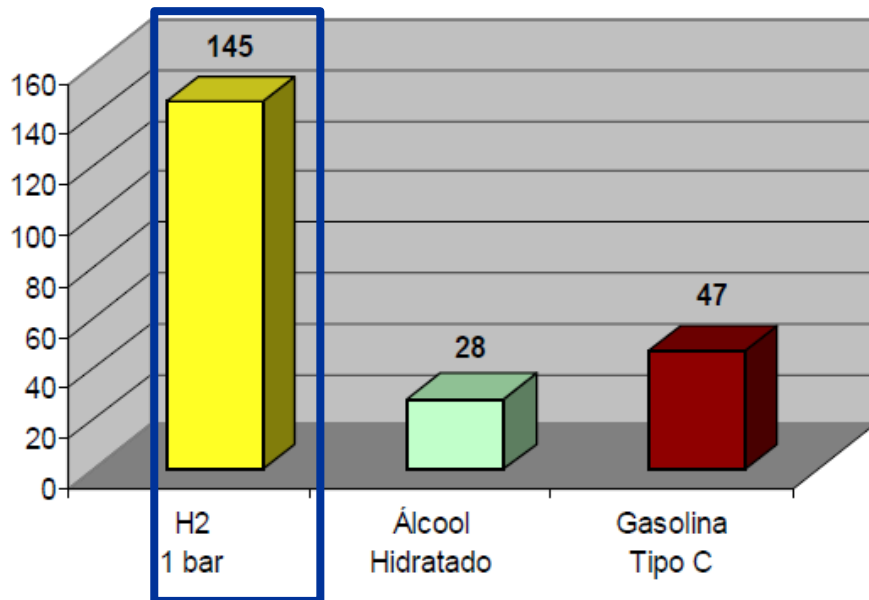
PROPRIEDADES	VALORES
Fórmula Química	H ₂
Massa Molecular	2,0158 g/mol
Qtde de energia por unidade de massa	145,0 MJ/kg
Massa volumétrica	0,08967 kg/m ³
Ponto de ebulição	- 252,88 °C
Ponto de fusão	- 259,20°C



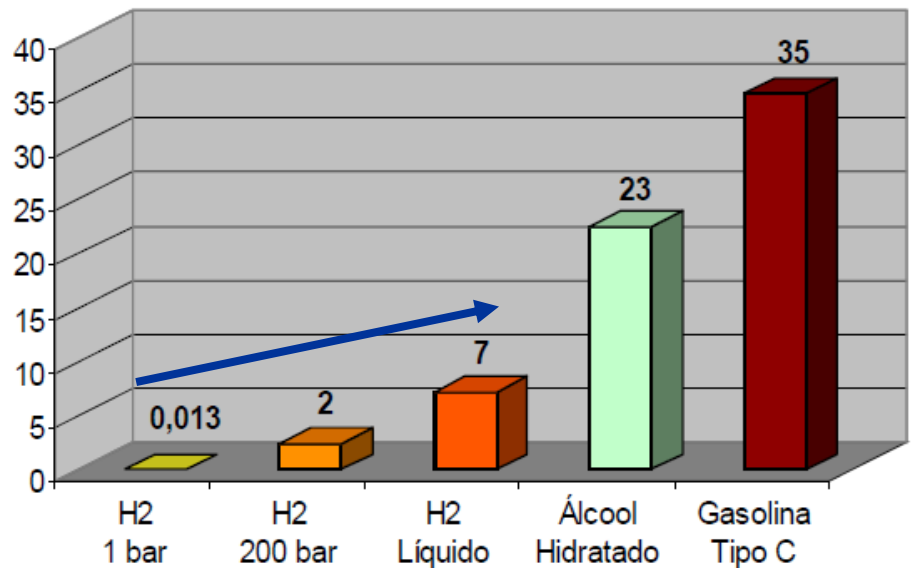
Hidrogênio: Prós e Contras

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

ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE - H₂



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

Caminho: GERAÇÃO ON-SITE



Inflamável: > 4% em mistura com o ar ou ignição

Menor densidade no estado gasoso...

ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE - H₂



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

ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE - H₂



Reservatório de Gás Hidrogênio Comprimido:



Cilindros de **alta pressão** normalmente armazenam hidrogênio com pressão de 3.600 psi (**250 bar**) embora novos desenhos já tenham conseguido certificação para operar com 5000 psi (**350 bar**). O estado da arte da tecnologia atualmente em desenvolvimento já superou o teste padrão de explosão para 23.500 psi (1620 bar) utilizando um cilindro de 10.000 psi (**700 bar**).

MATERIAIS: AÇO, ALUMÍNIO, FIBRAS DE CARBONO, RESINAS, ETC.

Reservatório de Hidrogênio Líquido:



Para que atingir o **estado líquido** o hidrogênio deve estar abaixo do seu ponto de ebulição (**-253 ° C**) na pressão ambiente num tanque muito bem isolado, geralmente com **vácuo entre duas camadas**, muito parecido com uma garrafa térmica.



HIDRETOS METÁLICOS:



Os sistemas de armazenamento de hidrogênio através de hidretos metálicos são baseados no princípio de que alguns metais **absorvem o hidrogênio gasoso sob condições de alta pressão e temperatura moderada** para formar os hidretos metálicos.

Esses **metais liberam o gás hidrogênio quando aquecidos em baixa pressão e em alta temperatura**. Resumindo, os metais absorvem e liberam o hidrogênio como uma **esponja**.



Adsorção de Carbono

A adsorção de carbono é uma técnica similar à aplicada aos hidretos metálicos onde o **hidrogênio salta quimicamente para a superfície dos grânulos de carbono porosos**. O carbono adsorve na temperatura de **-185° C a -85° C** e na pressão de 300 a 700 psi (**21 a 48 bar**). A quantidade de carbono capaz de adsorver aumenta em baixas temperaturas. O calor em excesso de aproximadamente **150° C libera o hidrogênio**.

Microesferas

Os sistemas de armazenamento de microesferas utilizam pequenas **esferas de vidro** no qual o **hidrogênio é forçado a entrar sob alta pressão**. Uma vez armazenado, as esferas podem ser mantidas na **temperatura ambiente** sem perda de hidrogênio.

Dependendo da temperatura, o vidro é **impermeável ao hidrogênio** que está dentro da esfera (baixa temperatura) ou **permeável (alta temperatura)** para que seja libertado.

A adição de uma **pequena quantidade calor é suficiente para liberar o hidrogênio**. Para aumentar a taxa de **hidrogênio libertado**, experimentos de **choque entre as esferas** estão sendo feitos.

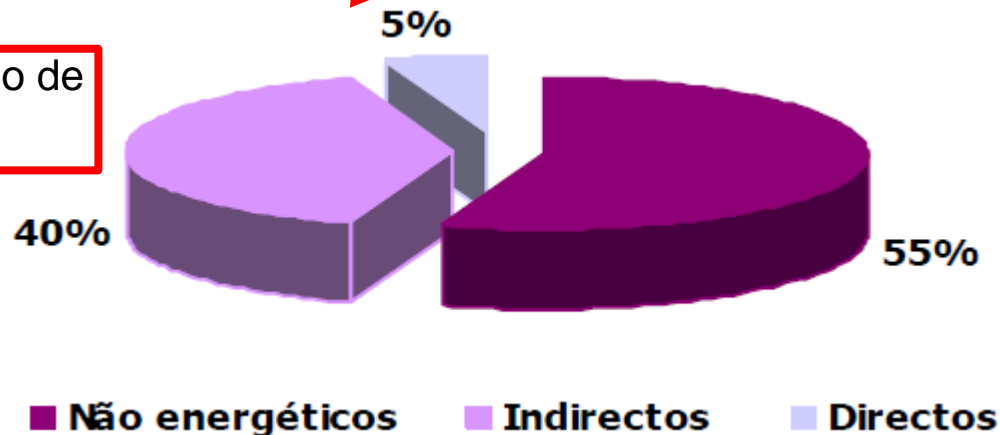
USOS DO HIDROGÊNIO



- 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)



PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO



Mercado Mundial de H₂

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



Cortesia: Linde GmbH.

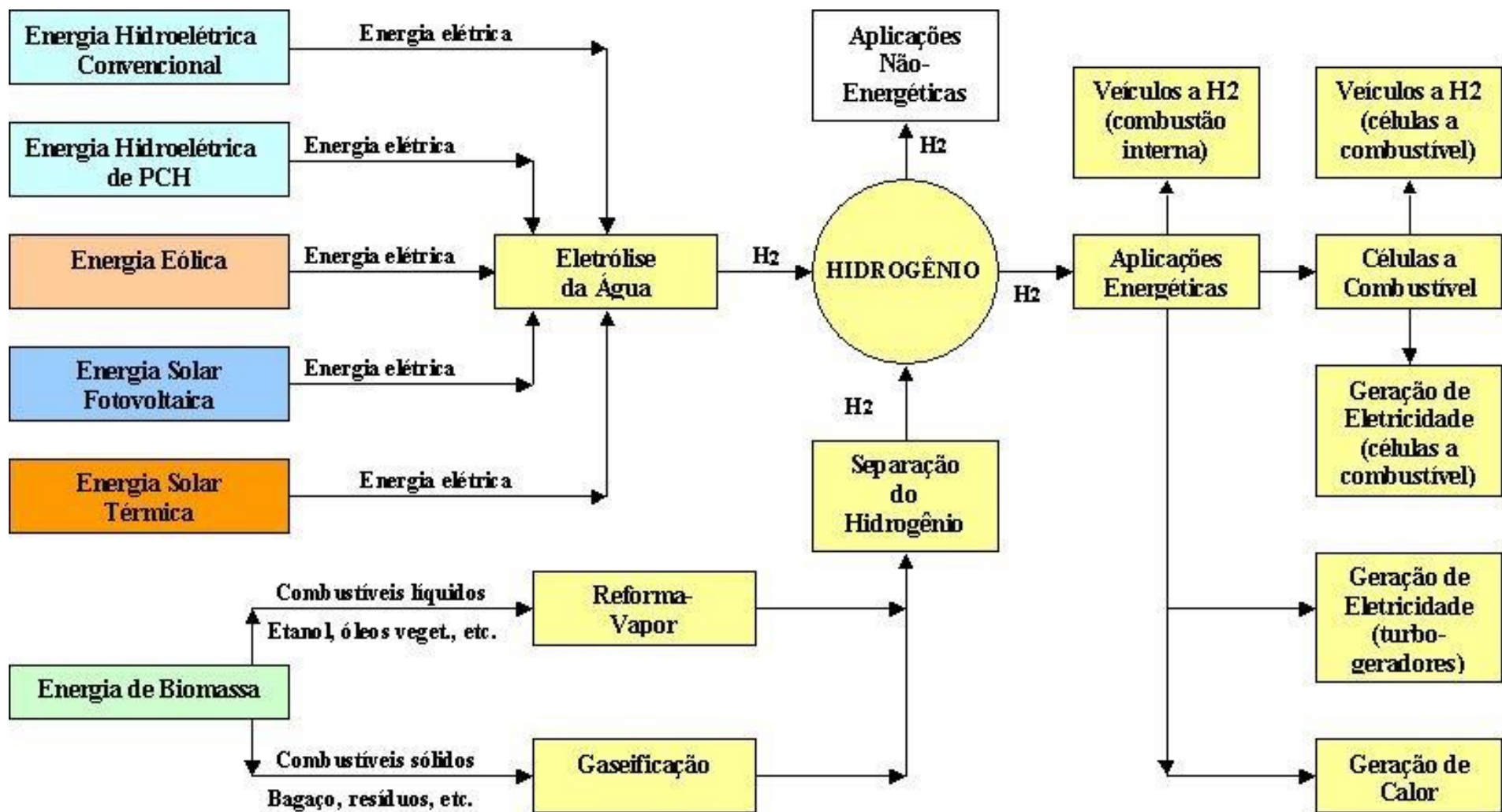


Fonte	10⁹ m³/ano (CNTP)	(%)
Gás Natural	240	48
Óleo Pesado	150	30
Carvão	90	18
Eletrólise	20	4
Total	500	100

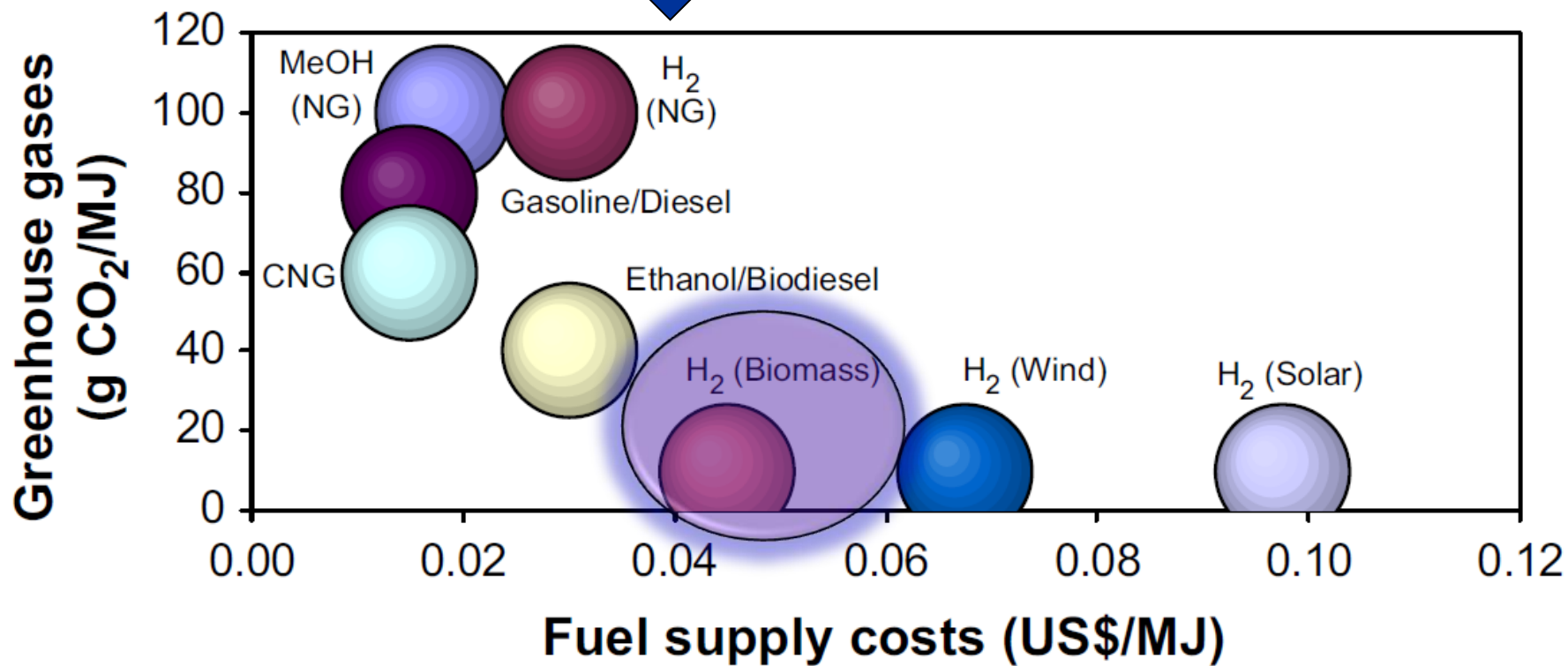


TECNOLOGIAS E ROTAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

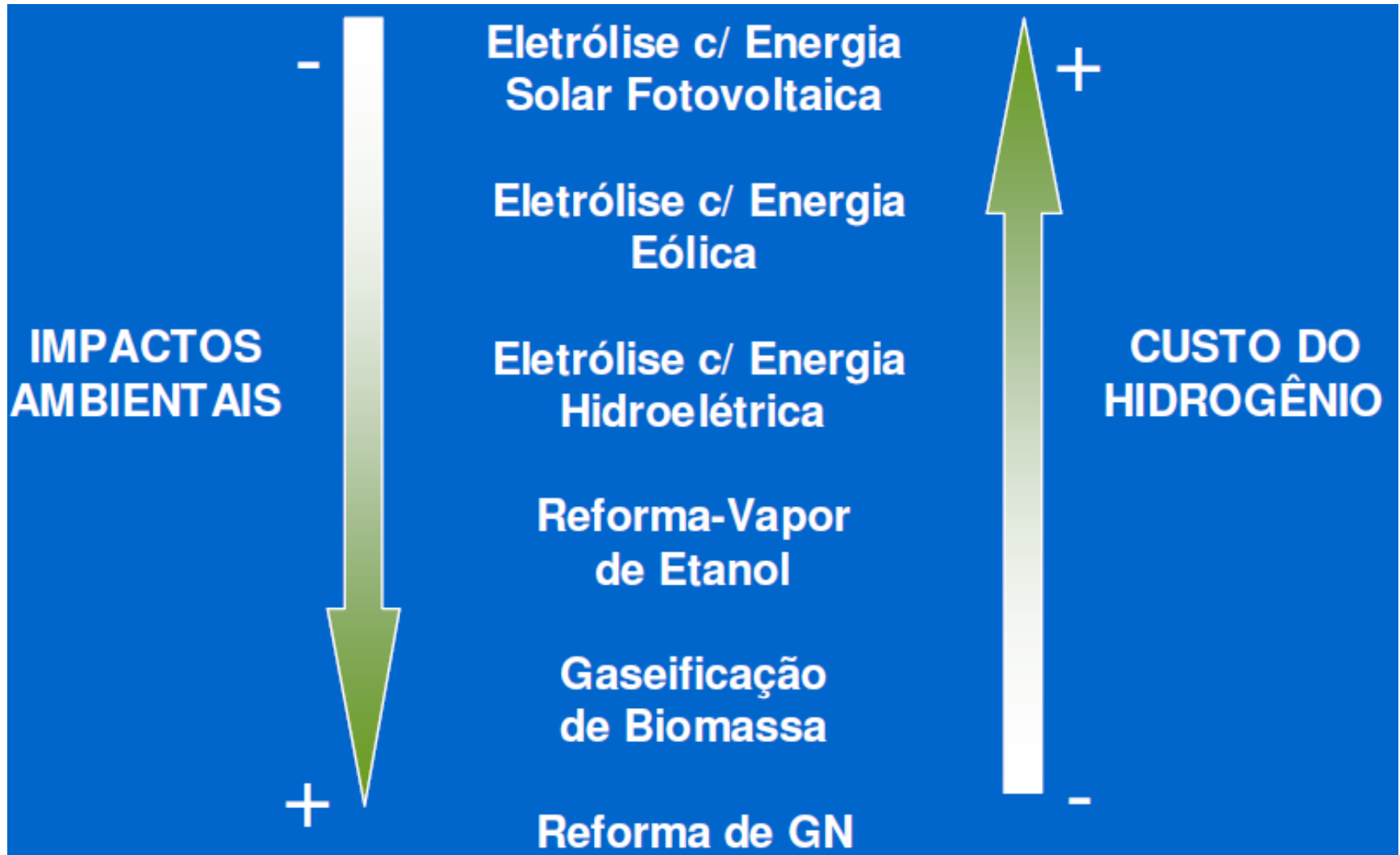
GERAÇÃO DE H₂ VIA FONTES RENOVÁVEIS



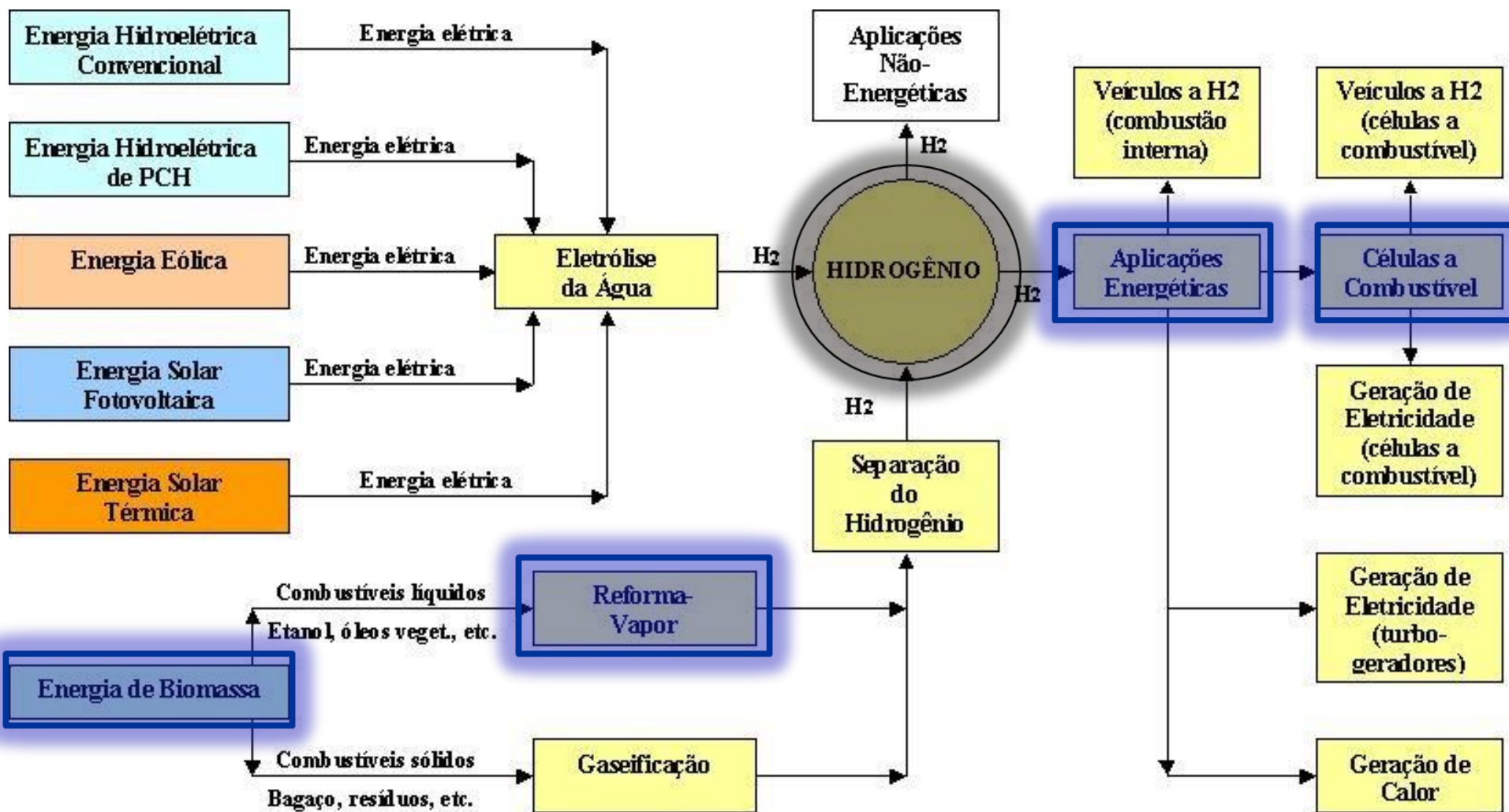
CUSTOS DOS COMBUSTÍVEIS X EMISSÃO CO2



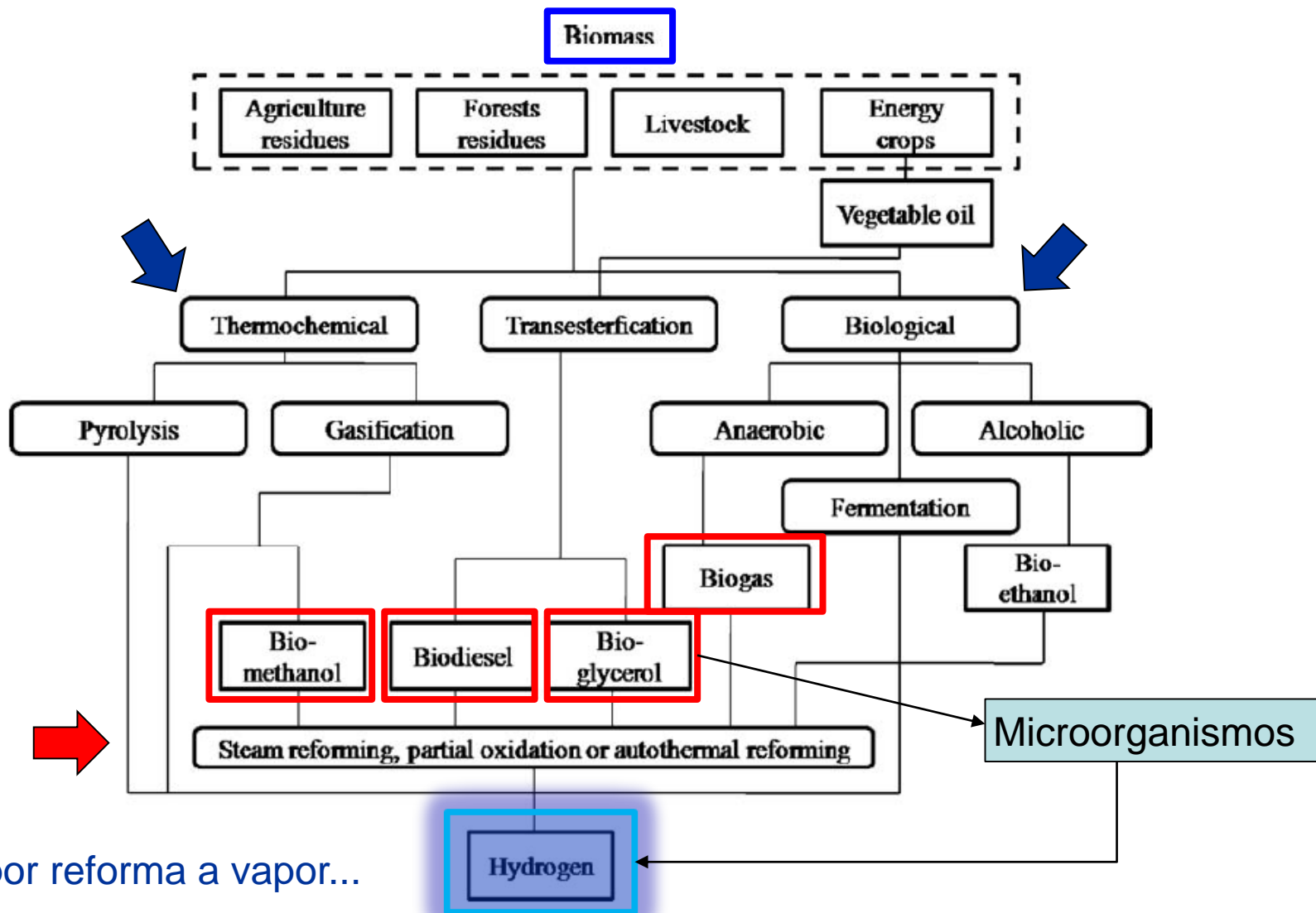
CUSTOS DO H2 X IMPACTOS AMBIENTAIS



GERAÇÃO DE H₂ VIA FONTES RENOVÁVEIS



ROTAS DO HIDROGÊNIO A PARTIR DA BIOMASSA



Não só por reforma a vapor...

Fig. 1. Selected hydrogen production technologies from various biomass.

O que se entende por Bio-H₂ ?



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

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



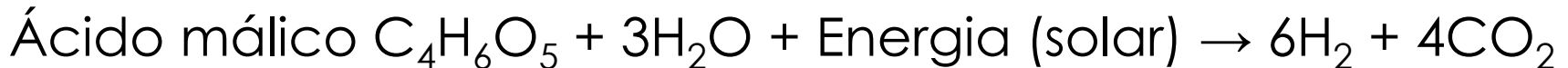
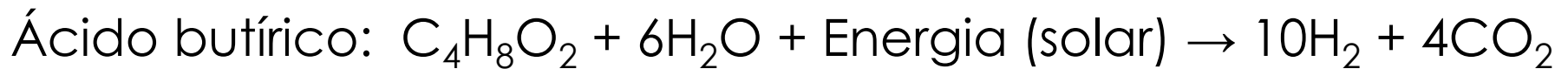
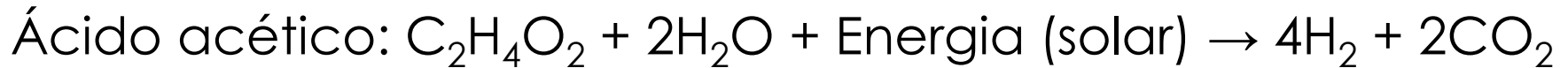
* Ação de enzimas hidrogenases

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

O que se entende por Bio-H₂ ?



Ex: via **fotofermentação** (microrganismos **fotoheterotróficos**)



* Ação de enzimas hidrogenases e nitrogenases

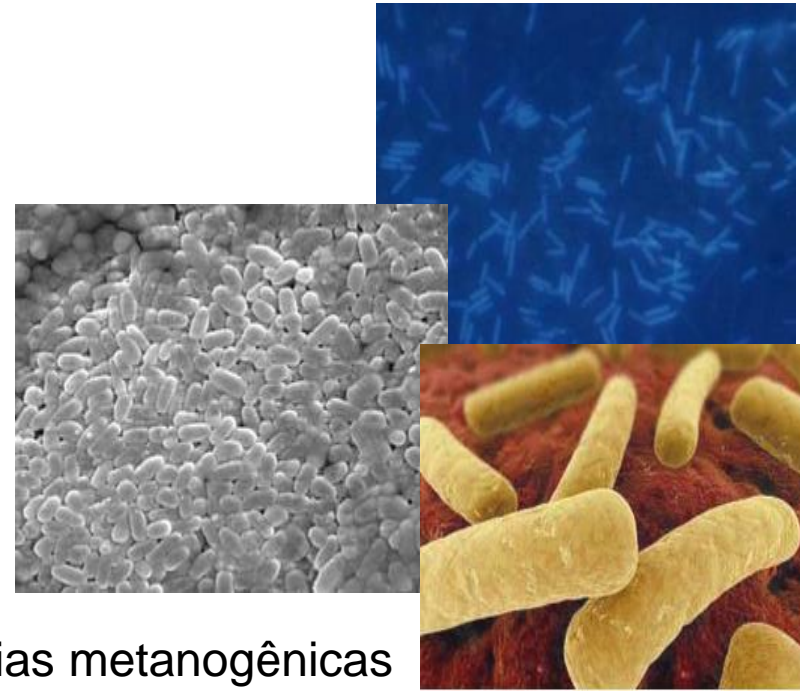
Limitações: alto consumo de energia por nitrogenases = ↓ rendimento;
fotobioreator

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.

REFORMA À VAPOR - VÁRIAS FONTES



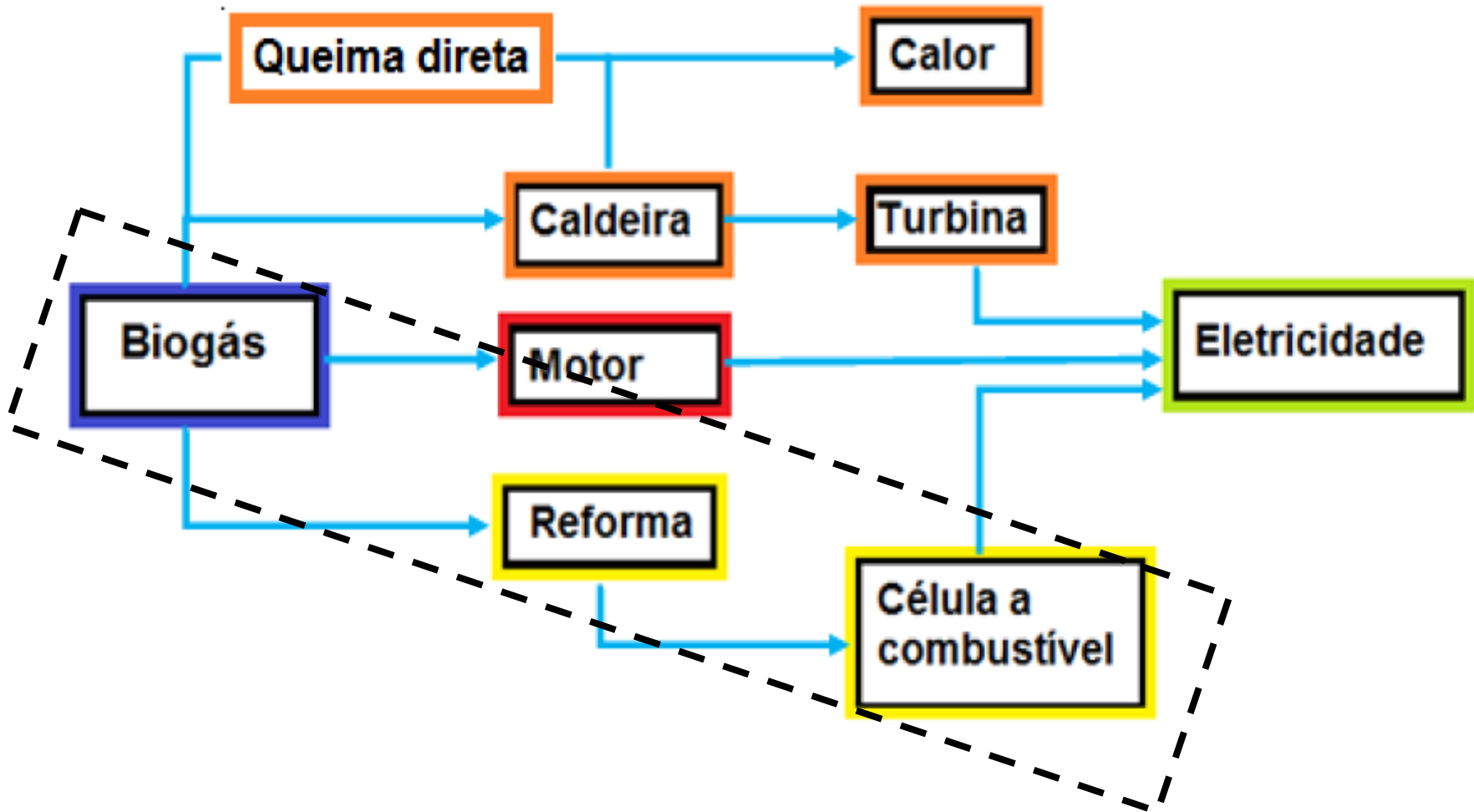
Table 1 - Conventional steam reforming (CSR) reactions [25].

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

ROTAS ENERGÉTICAS - BIOGÁS



PRODUÇÃO DE BIOGÁS - DIVERSOS RESÍDUOS

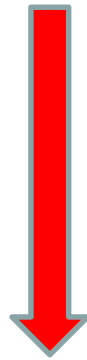


Itens	Dejetos (Kg.sv.dia⁻¹)	Produção de Biogás (m³CH₄.Kg.sv⁻¹)
Bovinos de corte-extensiva	2,50	0,10
Bovinos de leite	2,90	0,13
Bovinos confinados	2,50	0,10
Suínos	0,30	0,29
Frangos (galináceos)	0,02	0,24
Ovinos	0,32	0,13
Caprinos	0,35	0,13
Equinos	1,72	0,26
Bubalinos	3,90	0,20
População -*Lixo	1	0,05

COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS X DENSIDADE E PCI



Composição química biogás	Densidade (Nm ³ .Kg ⁻¹)	Poder Calorífico Inferior (PCI -Kcal.Kg ⁻¹)
10% CH ₄ e 90% CO ₂	1,8393	465,43
40% CH ₄ e 60% CO ₂	1,460	2.333,85
60% CH ₄ e 40% CO ₂	1,2143	4.229,98
65% CH ₄ e 35% CO ₂	1,1518	4.831,14
75% CH ₄ e 25% CO ₂	1,0268	6.253,01
95% CH ₄ e 05% CO ₂	0,7768	10.469,60
99% CH ₄ e 01% CO ₂	0,7268	11.661,02



Fonte: Adptado de IANNICELLI (2008)

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)

COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS - PERFIL

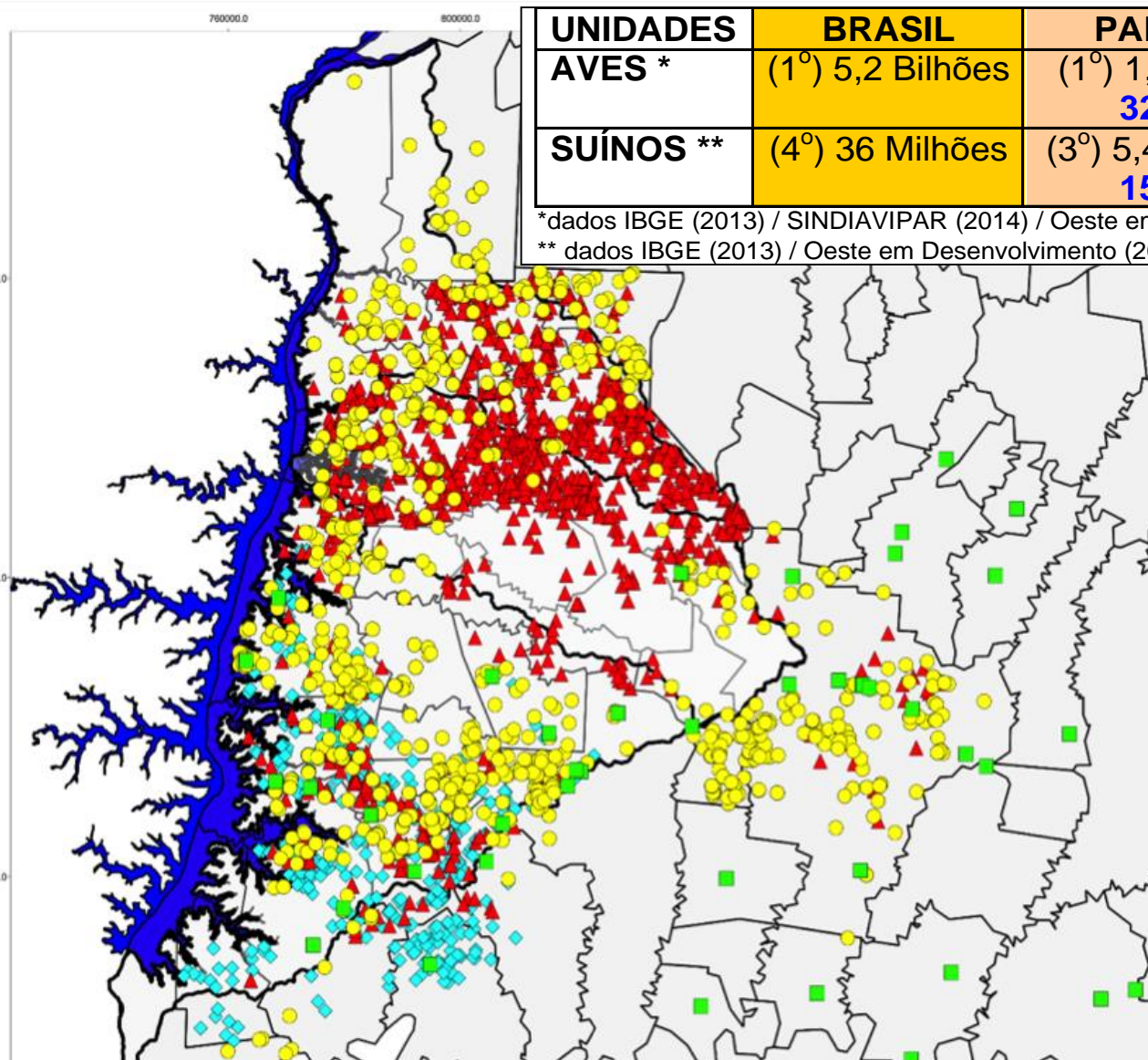
- 1) Biogás *in natura*: 55 – 70% CH₄ (metano)
30 – 45% CO₂
500-4000 ppm H₂S (depende do dejetos)
- 2) Biogás parcialmente tratado: remoção de H₂S
- 3) Biogás enriquecido em **biometano**: > 96,5% CH₄
3% CO₂
< 10 ppm H₂S

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

POTENCIAL DO BIOGÁS NA REGIÃO OESTE - PR

UNIDADES	BRASIL	PARANÁ	OESTE - PR
AVES *	(1º) 5,2 Bilhões	(1º) 1,6 Bilhão 32,0%	(1º) 464 Milhões 29,0%
SUÍNOS **	(4º) 36 Milhões	(3º) 5,4 Milhões 15,0%	(1º) 2,4 Milhões 45,0%

* dados IBGE (2013) / SINDIAVIPAR (2014) / Oeste em Desenvolvimento (2014)
** dados IBGE (2013) / Oeste em Desenvolvimento (2014)



**Potencial de geração
de EE:**

**20% da demanda da
região**

- Produção dispersa
- Arranjos locais (Condomínios)

Amarelo: aves

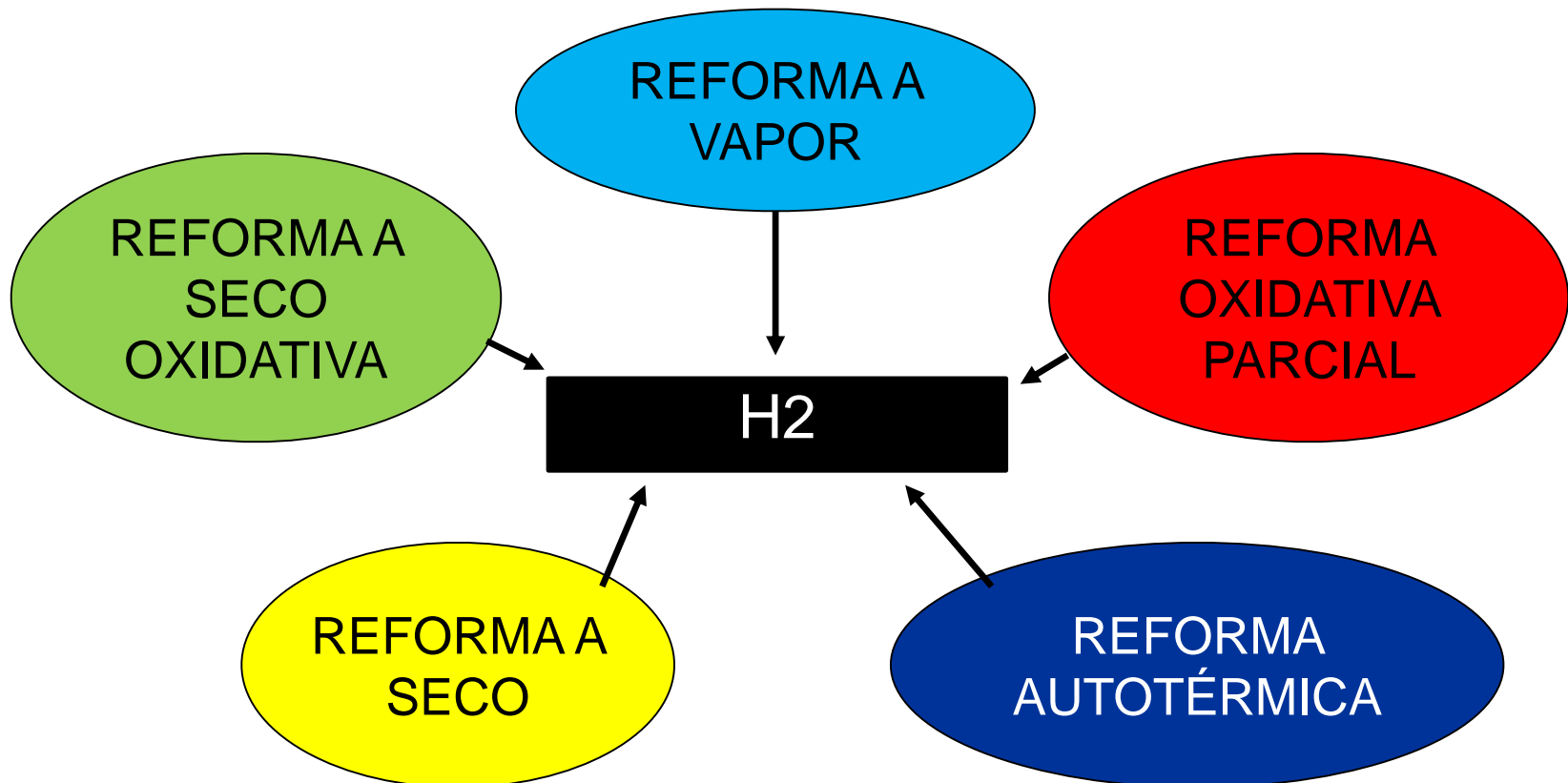
Vermelho: suínos

Azul: bovinos



DEFINIÇÃO DE REFORMA

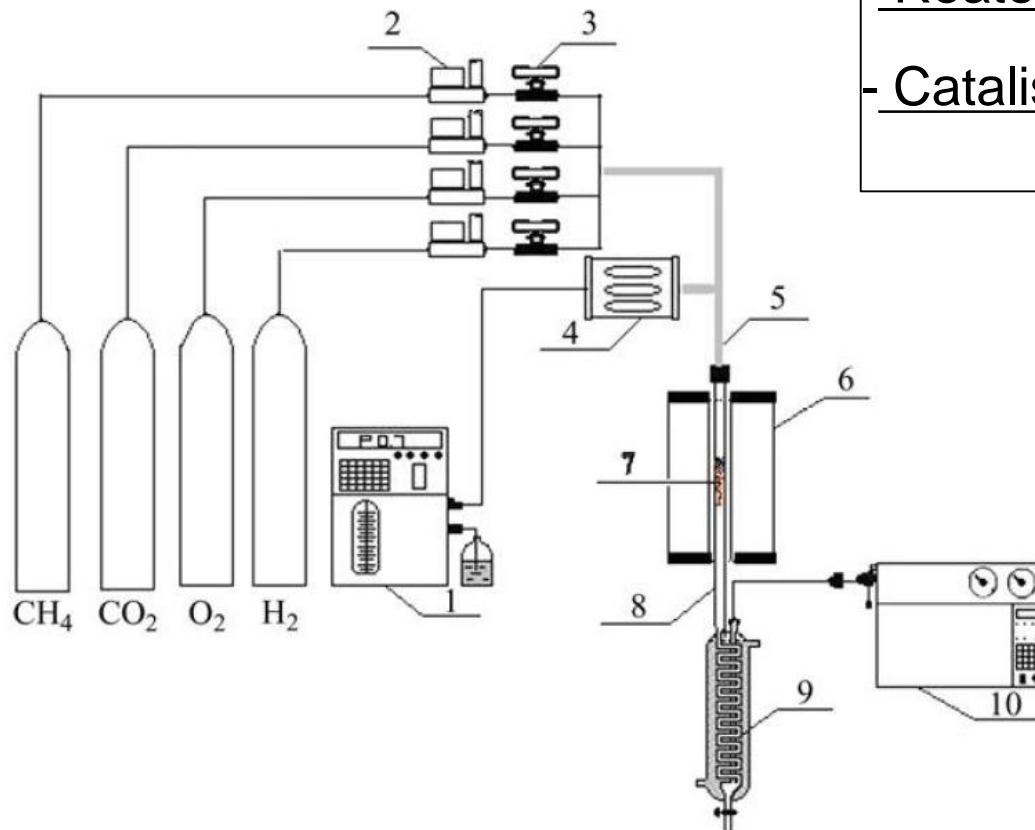
Processo endotérmico ou exotérmico de conversão catalítica, de um combustível líquido, sólido ou gasoso para um gás que pode ser utilizado como combustível (Sordi *et al*, 2006).



REFORMADOR PARA A PRODUÇÃO DE H₂



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 DO BIOGÁS PARA A PRODUÇÃO DE H₂



Reforma a Seco do Biogás



LABCATPROBIO
LABORATÓRIO DE CATÁLISE E
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

REFORMA DO GLICEROL PARA A PRODUÇÃO DE H₂



Reforma a Vapor do Glicerol

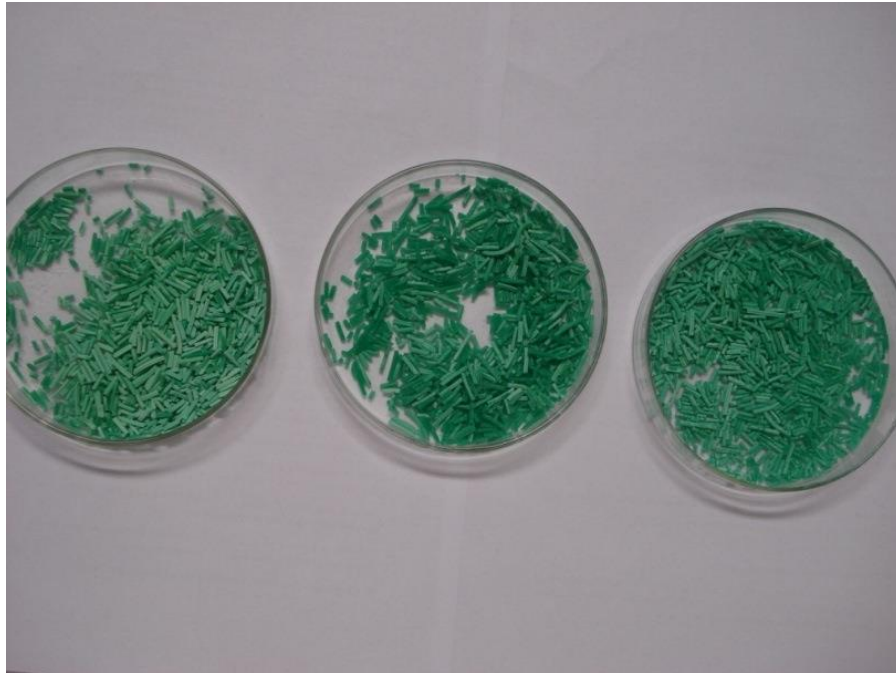


LABCATPROBIO
LABORATÓRIO DE CATÁLISE E
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

REFORMA PARA A PRODUÇÃO DE H₂



Catalisadores Heterogêneos



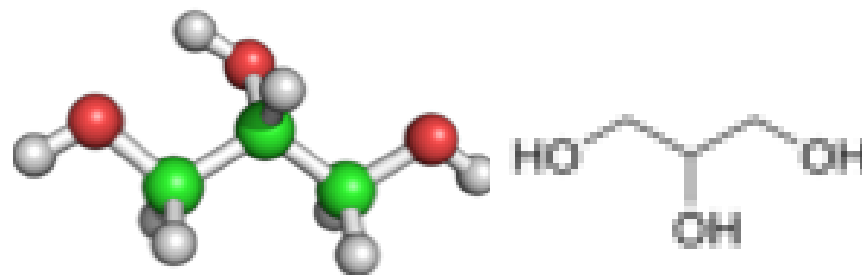
LABCATPROBIO
LABORATÓRIO DE CATÁLISE E
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

REFORMADOR PARA A PRODUÇÃO DE H₂



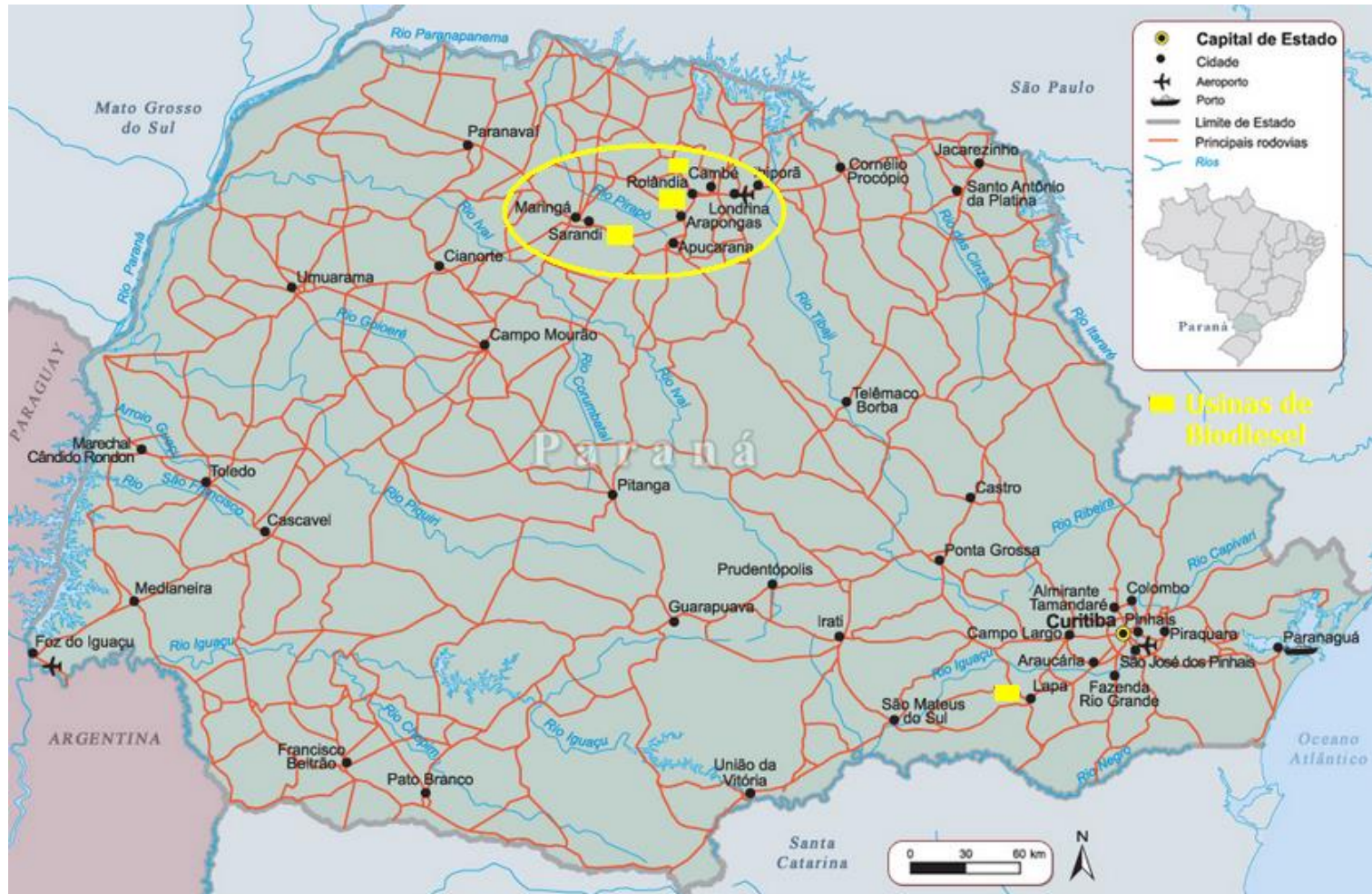
Reforma do Glicerol

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

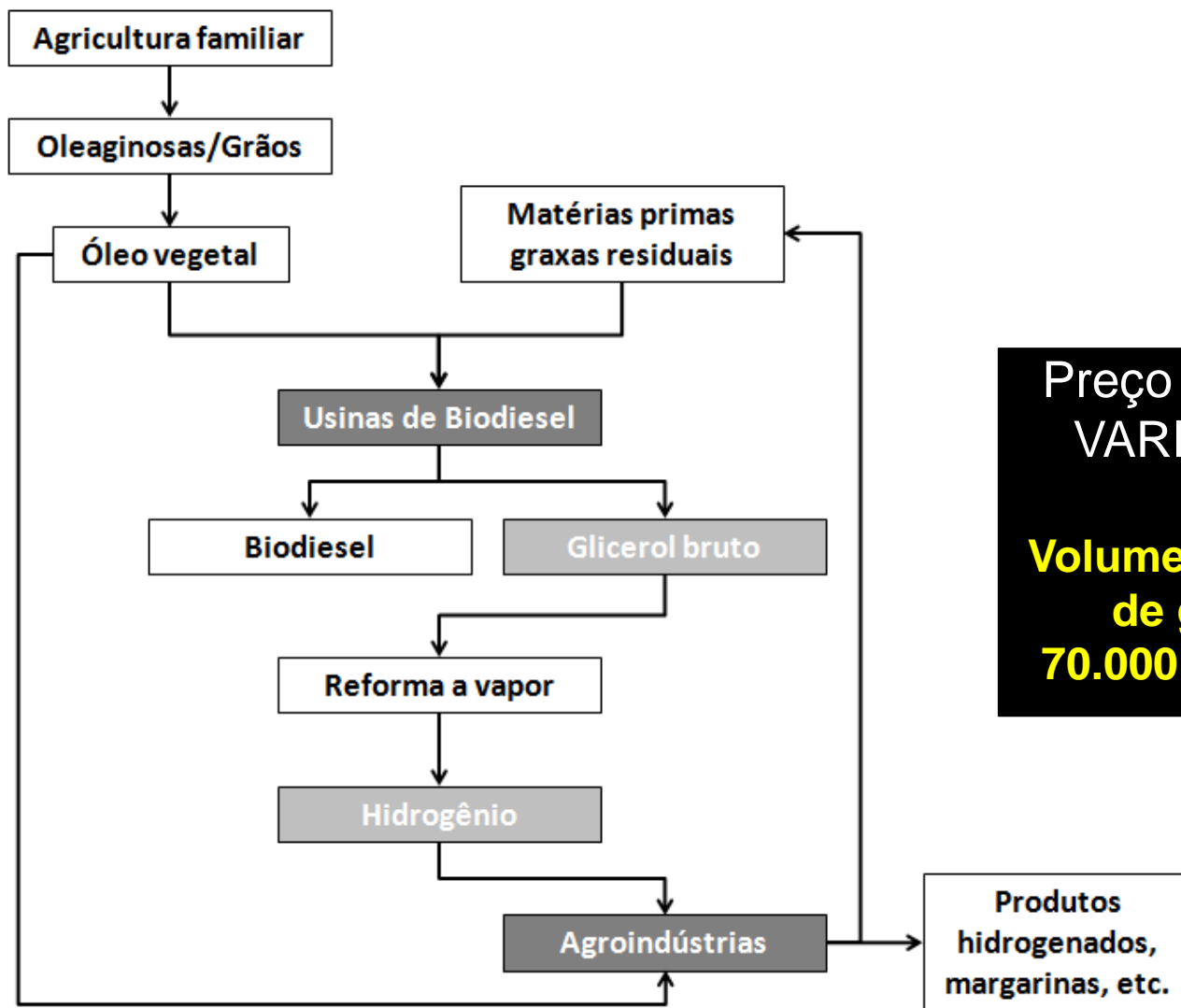


EQ.	EQUAÇÃO	ΔH^0_{298} (kJ/mol)	TIPO DE REAÇÃO
1	$C_3H_8O_3 + 3 H_2O \leftrightarrow 3CO_2 + 7H_2$	+ 128	Global de reforma a vapor ou reforma da fase líquida
2	$C_3H_8O_3 + O_2 \leftrightarrow CO + 2CO_2 + 4H_2$	-314,76	Oxidação do glicerol
3	$C_3H_8O_3 + 1,5 O_2 \leftrightarrow 3CO_2 + 4H_2$	- 598	Oxidação do glicerol
4	$C_3H_8O_3 + 3,5 O_2 \leftrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	-1564,93	Oxidação do glicerol
5	$C_3H_8O_3 \leftrightarrow 4H_2(g) + 3CO(g)$	+250	Decomposição do Glicerol

USINAS DE BIODIESEL DO PR - GLICEROL



PRODUÇÃO E USO DE H2 NA AGROINDÚSTRIA



Preço no interior:
VARIA MUITO

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

REFORMA A VAPOR DO METANO

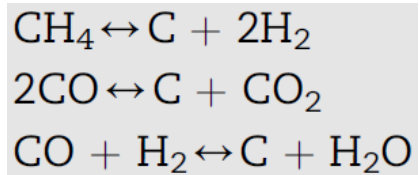
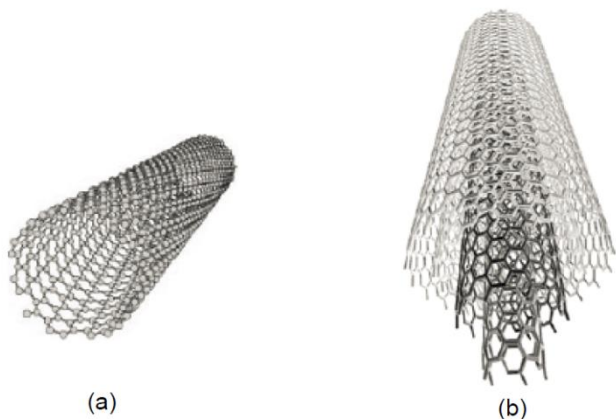


Reação endotérmica

- (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)
	$\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = 50,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$	

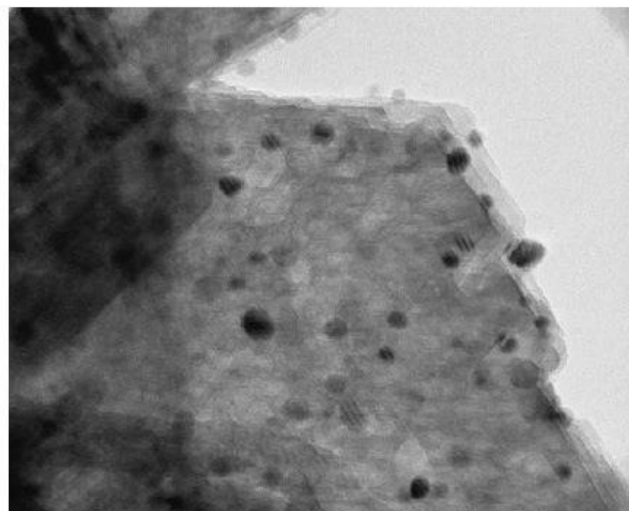
PROBLEMAS COM O CATALISADOR NA REFORMA



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

REFORMA OXIDATIVA



Reações exotérmicas

(4) - Reação parcial: entre metano e oxigênio

(5) - Reação completa: entre metano e oxigênio

Seguido de reações paralelas...

Formação de pontos quentes

Reações	Características	Nº
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ Relação H ₂ /CO (2:1)	$\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = -35,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$	(4)
	$\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = -86,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$	
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = -801,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$	(5)
	$\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = -801 \text{ KJ.mol}^{-1}$	

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)
	$\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = 170,78 \text{ KJ/mol}^{-1}$	

REFORMA AUTOTÉRMICA



Reações exotérmicas e endotérmicas

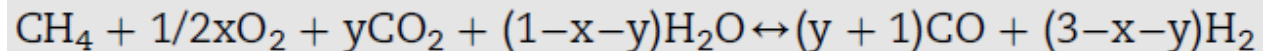
(4, 5) - Reação entre o metano e oxigênio

(1) - Reação entre metano e vapor d' água

(6) - Reação entre metano e CO2

Maior eficiência energética

Maior controle reacional

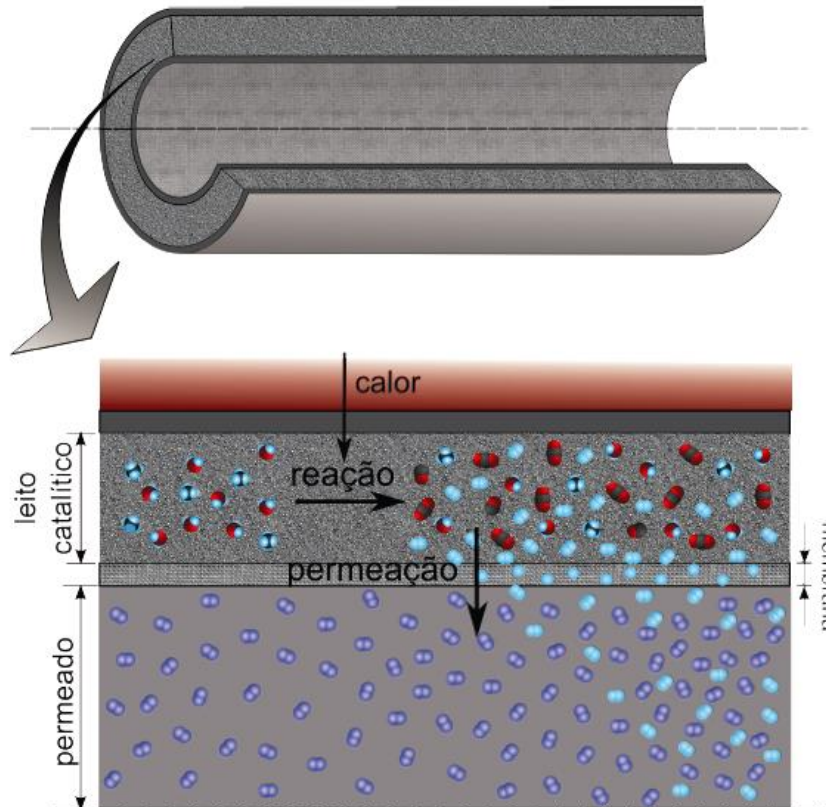


Reações	Características	Nº
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = 206 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	(1)
	$\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = 142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	$\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = -35,5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	(4)
	$\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = -86,5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = 247,5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	(6)
	$\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = 170,78 \text{ KJ/mol}^{-1}$	
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = -801,7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	(5)
	$\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = -801\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	



PURIFICAÇÃO DO HIDROGÊNIO

MEMBRANA SELETIVA À HIDROGÊNIO



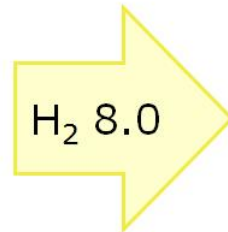
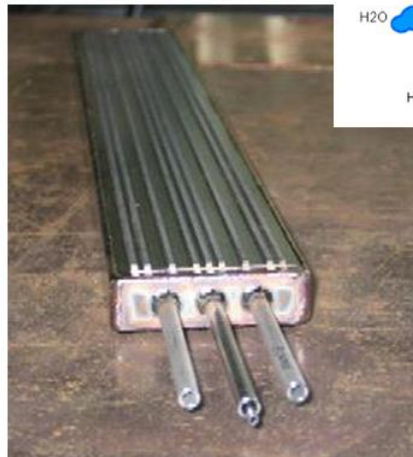
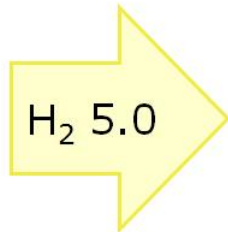
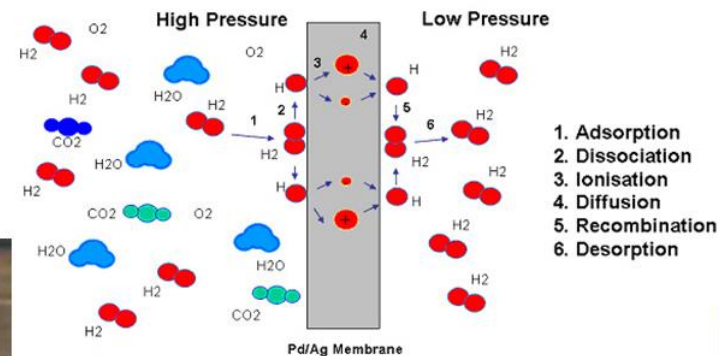
Leito catalítico envolvido por membrana densa de Paládio



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.



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



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]



ELETRÓLISE PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

ELETRÓLISE



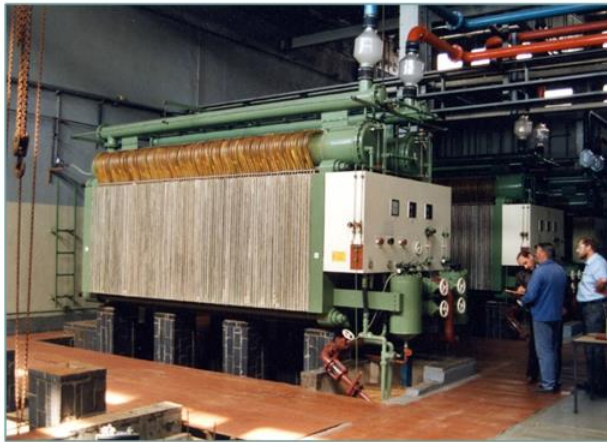
VÍDEO 7



ELETRÓLISE



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.

H₂O
(1,2 ton/h)

Energia Elétrica
(7,8 MW)

ELETRÓLISE

H₂ (0,1 ton/h)



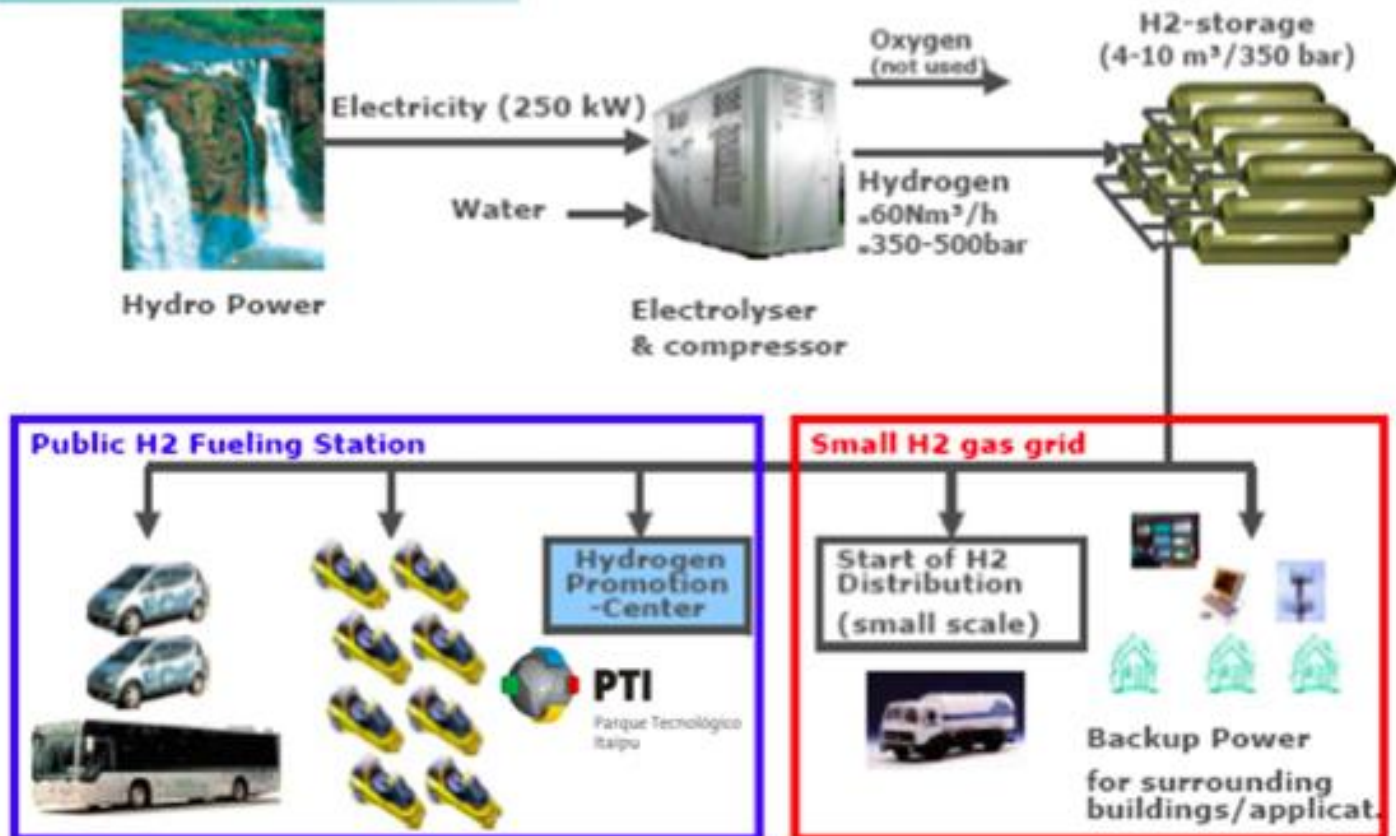
ELETRÓLISE



PROJETO HIDROGÊNIO



Project Approach





USO DE HIDROGÊNIO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

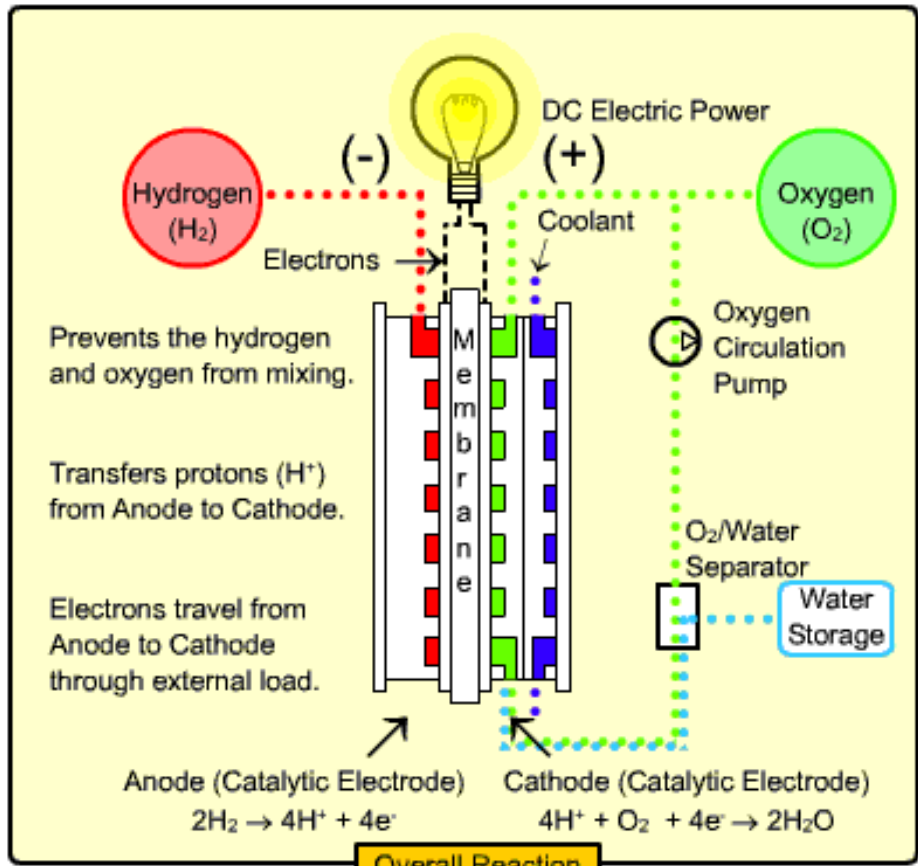


Energia química \longrightarrow Energia elétrica
(corrente contínua e baixa tensão)

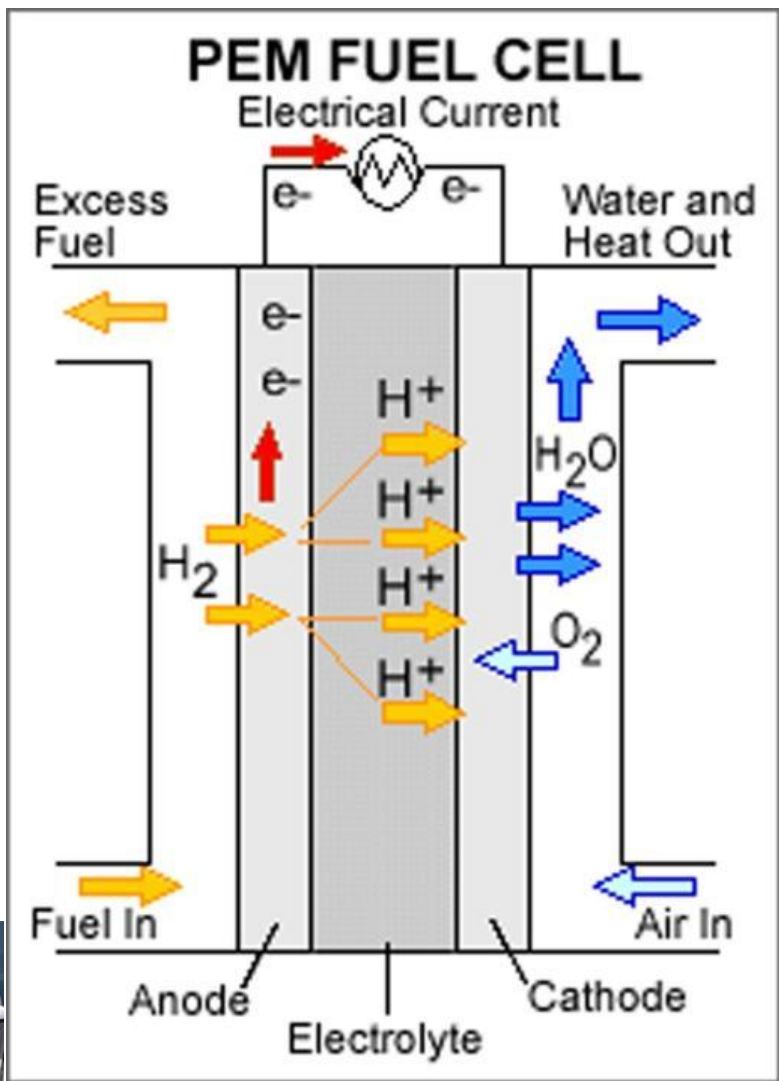
Classificação

- Célula a Combustível de Membrana de Troca Protônica (**PEMFC**);
- Célula a Combustível Alcalina (**AFC**);
- Célula a Combustível de Carbonato Fundido (**MCFC**);
- Célula de Injeção Direta de Metanol (**DMFC**);
- Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (**PAFC**);
- Célula a Combustível de Óxido Sólido (**SOFC**).

USO VEICULAR – CaCs - PEM



Overall Reaction
 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



CÉLULAS A COMBUSTÍVEL - MEA

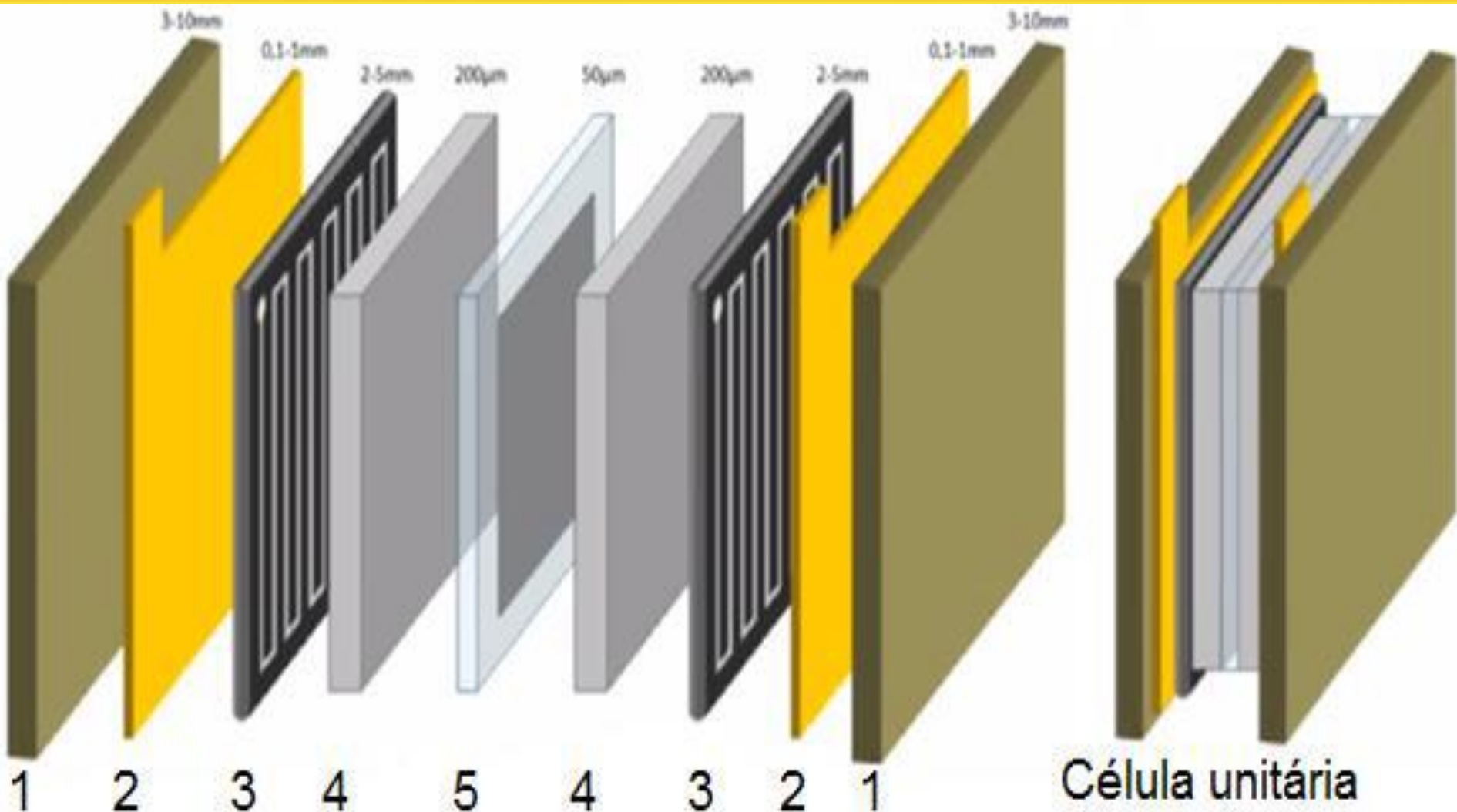
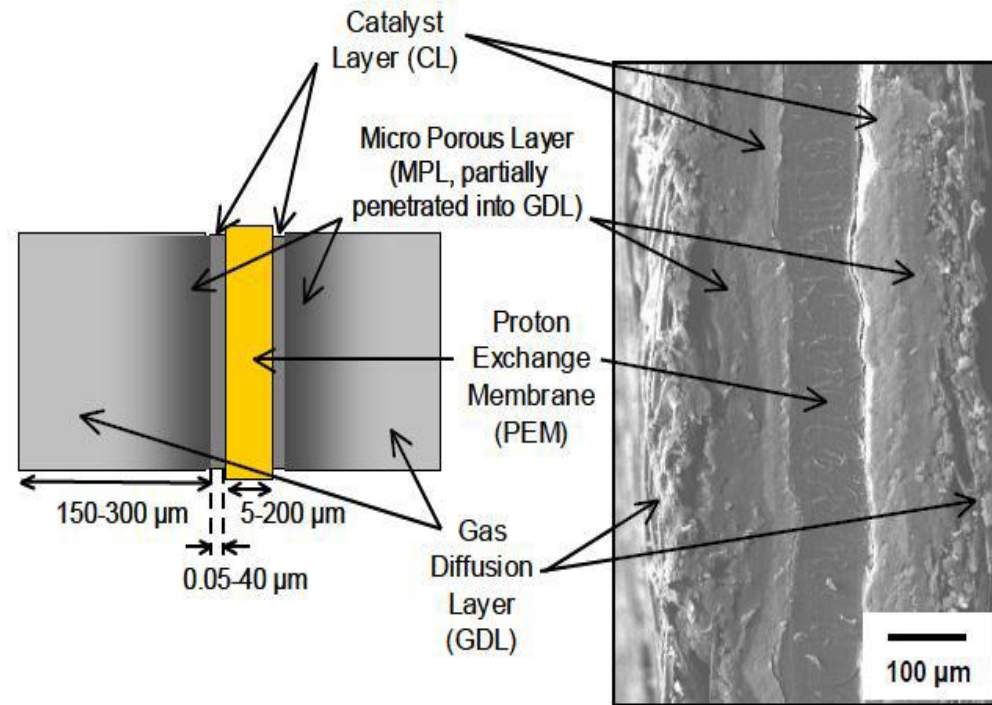
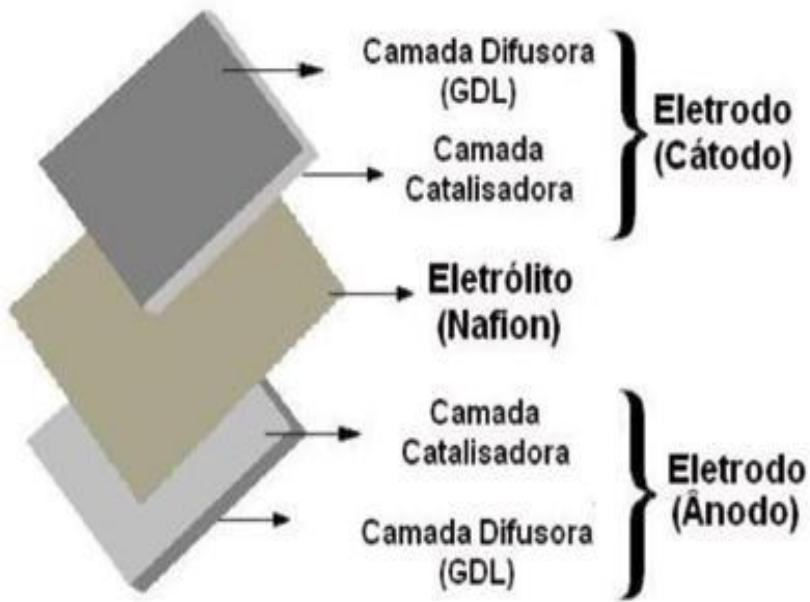


Figura esquemática de uma célula unitária. 1- placas compressoras; 2- coletores de corrente; 3- placas bipolares; 4- placas difusoras de gás e 5- MEA.

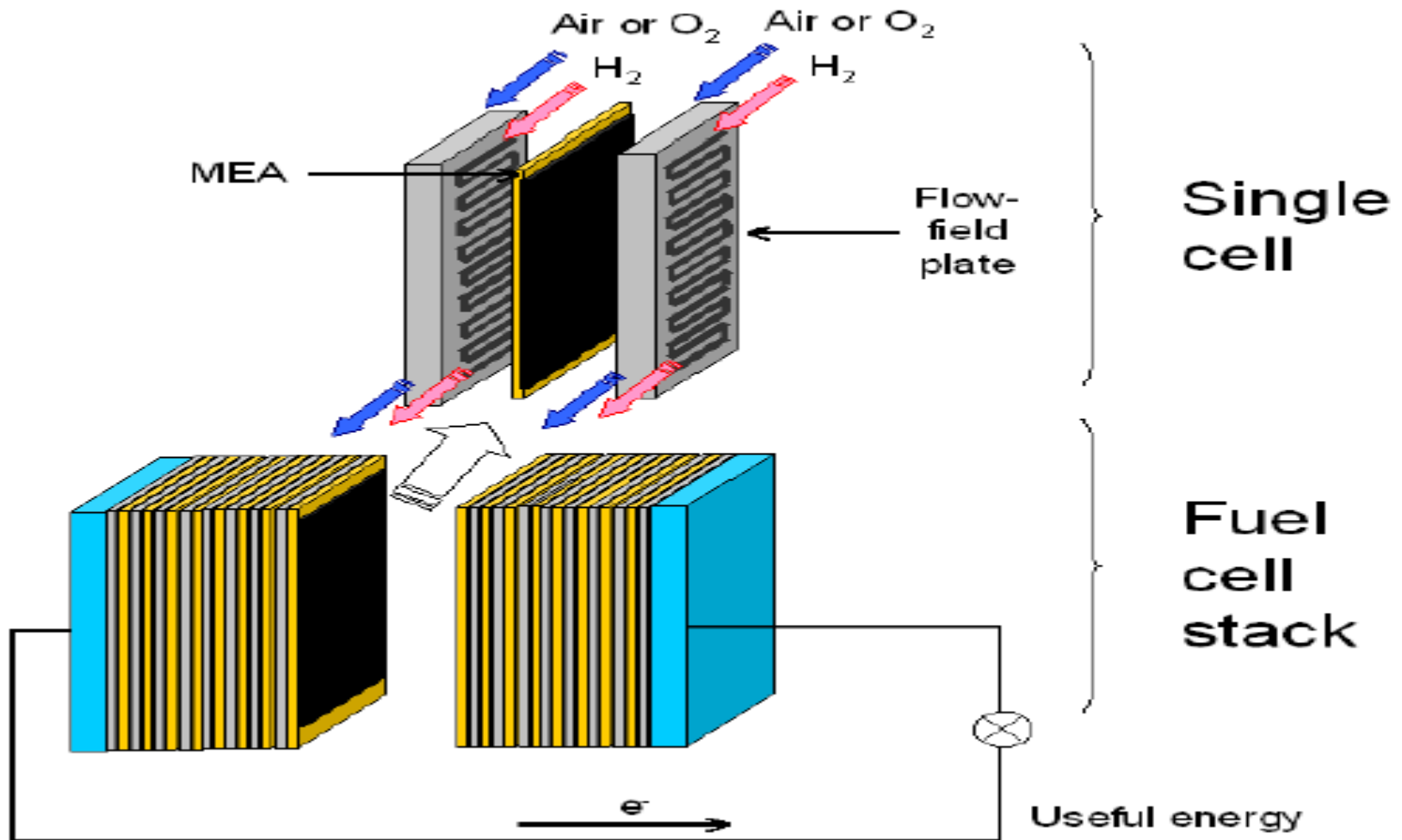
MEA - MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY



Componentes de um MEA.

Fases do eletródo de difusão gasosa.

CÉLULAS A COMBUSTÍVEL



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

MEMBRANAS POLIMÉRICAS



Elemento fundamental das PEMFC

Fatores Influenciantes

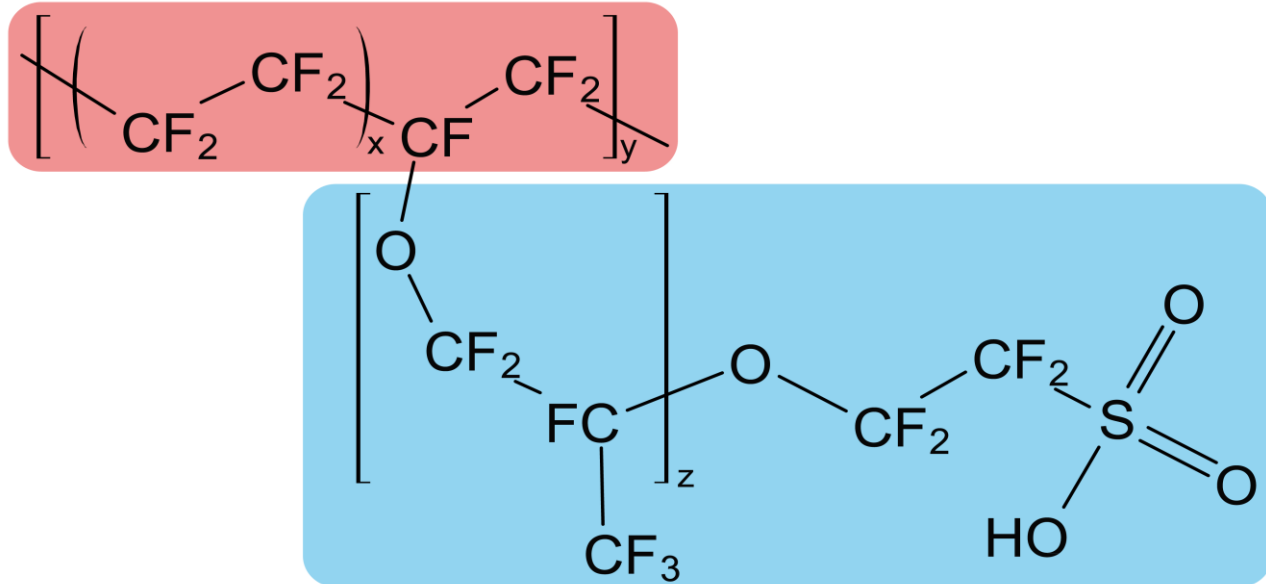
- Temperatura de operação;
- Pressão dos gases reagentes;
- Hidratação do material;
- Espessura da membrana;

Matéria-prima
de baixo custo

Aspectos Desejáveis

- Estabilidade térmica e química;
- Condutividade protônica elevada;
- Suficiente retenção de água;
- Baixa permeabilidade aos gases reagentes;
- Baixo custo;
- Durabilidade.

NAFION[®]



Estrutura química do Nafion[®].

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

- Custo elevado;
- Perca de propriedades hidrofílicas

EFEITO DA TEMPERATURA

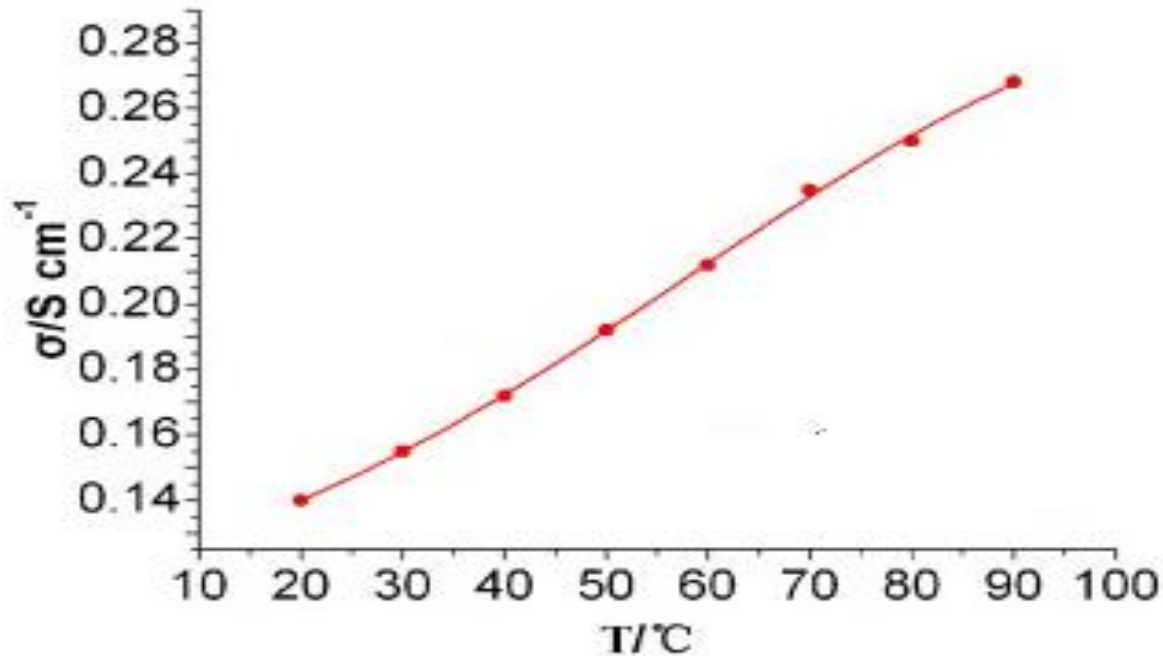


Aumento de temperatura \longrightarrow

Expansão dos poros e canais da membrana

Porém, $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ \longrightarrow

Ressecamento



Condutividade x Temperatura (*Luo et al., 2010*).

USO VEICULAR - CaCs



VÍDEO 8



Exemplos de uso do H2



VÍDEO 9





2017

UFPR
PALOTINA-PR
26 A 28/04

“Criação da Rede Paranaense de Pesquisa em Hidrogênio - RPPH”



Palotina, 27/04/2017

OBJETIVOS DA RPPH

- 1) Articular ações entre grupos de pesquisa que atuam na área de hidrogênio;
- 2) Inserir a rede em outras iniciativas já existentes no Estado e no Brasil no âmbito do hidrogênio e das energias renováveis;
- 3) Despertar o interesse de Graduandos e de Pós-Graduandos pelo hidrogênio;
- 4) Contribuir na capacitação de recursos humanos de qualidade na área;
- 5) Promover a divulgação científica (eventos, publicações conjuntas, etc)
- 6) Aproximar empresas e outras instituições que atuam na área ou que tenham interesse pela mesma.

ABH2

AB
H2



ASSOCIAÇÃO
BRASILEIRA DE
HIDROGÊNIO

- Organização de banco de dados com informações científicas, tecnológicas, econômicas, sociais e ambientais à comunidade científica
- Vínculo da RPPH com a ABH2

- **Diretor Presidente:** Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda (COPPE/UFRJ)
- **Diretor Técnico-Científico:** Prof. Helton José Alves (UFPR)
- **Conselho Consultivo:** Prof. Fábio Bellot Noronha (INT)
- **Conselho Fiscal:** Sr. Marcelo Miguel (ITAIPU)



ABH2



- Grande oportunidade
- Principal evento mundial

- ABH2 (criada)
- Adesão de associados

Bibliografia Recomendada

LIVROS

DEMIRBAS, A. Biohydrogen. For future engine fuel demands. Springer. London, 2009, 275 p.

NAYERIPOUR, M., KHESHTI, M. Renewable energy – trends and applications. Ed. InTech. Rijeka-Croatia, 2011, 250 p.

ARTIGOS

Alves, H. J., et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 5215-5225.

Hotza, D., Costa, J. C. Diniz. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) 4915-4935.

Schwengber, C. A., Alves, H. J., Schaffner, R. A., Silva, F. A., Sequinel, R., Bach, V. R., Ferracin, R. J. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58 (2016) 259-266.

ARANTES, MABEL KARINA; Alves, Helton José; SEQUINEL, RODRIGO ; DA SILVA, EDSON ANTÔNIO. Treatment of brewery wastewater and its use for biological production of methane and hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy, 42 (2017) 26243-26256.

Bibliografia Recomendada

PERIÓDICOS

Applied Energy

Biomass and Bioenergy

Biomass & Energy

Bioresource Technology

Energy & Fuels

Energy & Environmental Science

Environmental Science & Technology

Fuel

Global Environmental Change

International Journal of Energy Research

International Journal of Hydrogen Energy

Journal Brazilian Chemical Society

Journal of Power Sources

Journal of Solar Energy Engineering

Renewable Energy

Renewable & Sustainable Energy Reviews



LABCATPROBIO

LABORATÓRIO DE CATÁLISE E
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

OBRIGADO PELA ATENÇÃO!!!

CONTATO:

Prof. Dr. Helton José Alves

Universidade Federal do Paraná – UFPR

Setor Palotina

R. Pioneiro, 2153, Jd. Dallas,

CEP: 85950-000, Palotina – PR

Fone: (44) 3211-8595

e-mail: helquimica@gmail.com