

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Daniel Gabriel
LOPES E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 18/07/2005

ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Determinação dos Parâmetros Térmicos de um Sistema de Purificação de Hidrogênio para Aplicação em Células a Combustível

Autor: **Daniel Gabriel Lopes**
Orientador: **Prof. Dr. Ennio Peres da Silva**
Co-Orientador: **Prof. Dr. Kamal Abdel Radi Ismail**

14/2010

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Determinação dos Parâmetros Térmicos de um Sistema de Purificação de Hidrogênio para Aplicação em Células a Combustível

Autor: **Daniel Gabriel Lopes**

Orientador: **Prof. Dr. Ennio Peres da Silva**

Co-Orientador: **Prof. Dr. Kamal Abdel Radi Ismail**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Térmica e Fluidos

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2005
SP - Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

L881d Lopes, Daniel Gabriel
Determinação dos parâmetros térmicos de um sistema de purificação de hidrogênio para aplicação em células a combustível / Daniel Gabriel Lopes. --Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientadores: Ennio Peres da Silva, Kamal Abdel Radi Ismail.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Hidrogênio como combustível. 2. Células a combustível. 3. Gás natural. 4. Permutadores térmicos. 5. Calor - Transmissão. I. Silva, Ennio Peres da. II. Ismail, Kamal Abdel Radi. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Determination of thermal parameters of system for hydrogen purification for fuel cells applications

Palavras-chave em Inglês: Hydrogen fuel, Fuel cells, Natural gas, Heat exchangers, Heat transfer

Área de concentração: Térmica e Fluidos

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Newton Pimenta Neves Junior, Jorge Isaias Llagosteira Beltran

Data da defesa: 18/07/2005

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

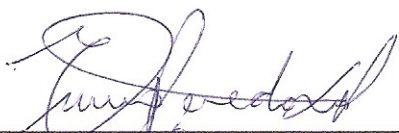
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Determinação dos Parâmetros Térmicos de um
Sistema de Purificação de Hidrogênio para
Aplicação em Células a Combustível**

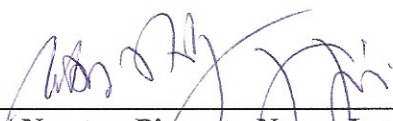
Autor: **Daniel Gabriel Lopes**

Orientador: **Prof. Dr. Ennio Peres da Silva**

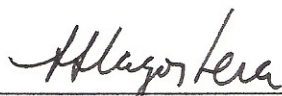
Co-Orientador: **Prof. Dr. Kamal Abdel Radi Ismail**



Prof. Dr. Ennio Peres da Silva, Presidente
Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW / UNICAMP



Prof. Dr. Newton Pimenta Neyes Junior
Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW / UNICAMP



Prof. Dr. Jorge Isaias Llagostera Beltran
Faculdade de Engenharia Mecânica – FEM / UNICAMP

Campinas, 18 de Julho de 2005.

Dedicatória

Dedico este trabalho, que contribuiu significativamente para o meu amadurecimento pessoal e profissional, às pessoas que sempre acreditaram no meu potencial e que me apoiaram sem medir esforços:

Meu Pai Antonio Serra Lopes e Minha Mãe Valéria Gabriel Lopes

Meus dois Irmãos Davi Gabriel Lopes e Antônio Serra Lopes Filho

Meu Orientador Prof. Dr. Ennio Peres da Silva

Agradecimentos

Ao orientador e amigo Ennio Peres, por ter confiado e acreditado no meu potencial e pela oportunidade de participar do seu grupo de trabalho.

A todos do Laboratório de Hidrogênio, em especial a Ana Resende, Antonio, Cristiano, Edison, Fernando, João Carlos, Mirian, Newton Pimenta e Paulo, amigos que contribuíram significativamente no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Antonio e Valeria, aos meus irmãos Davi e Antonio Filho, por toda dedicação, companheirismo, cumplicidade e apoio em todos os passos importantes da minha vida.

À Professora Maria Eugênia, por ter me incentivado a continuar a carreira acadêmica.

A toda a minha família, representada aqui pelas minhas avós Ivete e Florinda e pelos meus tios João Luiz e Gustavo Korte, minhas tias Mônica e Tereza Cristina e aos meus Primos João Victor, Thiago, Lucas e José, que sempre acreditaram no meu potencial e nunca mediram esforços para me ajudar.

À Ana Flávia Lima e sua família, por todo o apoio e incentivo no início da minha jornada profissional.

Ao meu amigo Edson Fraga, por ter me acompanhado durante toda minha fase profissional e por estar ao meu lado como um verdadeiro irmão durante todo o mestrado.

A todos os amigos e amigas que conquistei em Campinas, que em nome de Adriana Aikawa, André Frazão, Débora, Ester, Fabiana, Ismael, Rosimary e Odacir, agradeço o companheirismo e o apoio fraterno nesta importante etapa.

A Sara pela paciência, carinho e apoio durante as correções finais da dissertação.

Ao LH2 – Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP e ao NIPE – Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético pelo suporte financeiro.

Este trabalho não poderia ser realizado sem a ajuda dessas pessoas e instituições, às quais presto minhas sinceras homenagens.

“Gosto de ser gente porque, mesmo sabendo que as condições materiais e econômicas, sociais e políticas, culturais e ideológicas em que nos achamos geram quase sempre barreiras de difícil superação para o cumprimento de nossa tarefa histórica de mudar o mundo, sei também que os obstáculos não se eternizam”

Paulo Freire

Resumo

LOPES, Daniel Gabriel, *Parâmetros Térmicos de um Sistema de Purificação de Hidrogênio para Aplicação em células a combustível*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 94 p. Dissertação (Mestrado).

Ao avaliar a evolução do uso da energia pelo homem, percebe-se uma tendência à utilização de combustíveis com menos carbono e mais hidrogênio. Atualmente, observa-se um empenho pela utilização de combustíveis gasosos, como o gás natural, que possui uma relação de 4 átomos de hidrogênio para 1 átomo de carbono. Esta evolução permite estimar a utilização do hidrogênio gasoso para o futuro. Por se tratar de um vetor energético e não de uma fonte de energia, o hidrogênio precisa ser extraído de algum composto para ser utilizado. Examinando-se a literatura pertinente dos últimos anos, verifica-se que há em todo o mundo um grande esforço e uma grande expectativa quanto ao uso energético do hidrogênio em células a combustível, já que a eficiência destes equipamentos é superior à eficiência dos dispositivos tradicionais que utilizam à combustão. Sua aplicação se dá em diversos sistemas energéticos, estacionários ou móveis.

Devido à exigência de elevada pureza para o hidrogênio utilizado em células a combustível do tipo PEM, a produção de hidrogênio a partir do processo de reforma de gás natural e o sistema de purificação deste hidrogênio tem sido estudado pelos principais centros de pesquisa nacionais. Por se tratar de umas das formas mais baratas para obtenção de hidrogênio para aplicação em células a combustível, o conhecimento desta tecnologia poderá conduzir à competitividade do uso energético do hidrogênio com um menor custo num menor prazo, o que a torna uma tecnologia estratégica. O objetivo geral desta dissertação é apresentar os principais processos de purificação do gás de síntese proveniente da reforma do gás natural para o fornecimento de hidrogênio com pureza suficiente para uso em células a combustível do tipo PEM e apresentar as considerações teóricas e experimentais sobre o funcionamento do sistema de purificação construído pelo Laboratório de Hidrogênio da Unicamp para desenvolvimento desta dissertação

Palavras-Chave: célula a combustível, reforma autotérmica de gás natural, purificação de hidrogênio, parâmetros térmicos, transferência de calor.

Abstract

LOPES, Daniel Gabriel, *Thermal Parameters of a Hydrogen Purification System for a Fuel Cell Application*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 94 p. Dissertation (Master's Degree).

Evaluating the evolution of energy use by humanity it is observed a tendency to use fuels with lower carbon content and more hydrogen. Currently, there is a commitment to use fuels such as natural gas that has a ratio of 4 hydrogen atoms to 1 carbon atom. That evolution allows the estimation of gaseous hydrogen use for the future. Hydrogen is an energy vector, not an energy source, and then it must be extracted from a compound to feed fuel cells. The literature of recent years shows that there is a great effort and a huge expectation for the use of fuel cells which achieve higher efficiencies than traditional combustion devices. Fuel cells can be used in stationary, automotive or portable energy systems and its manufacturing technology has left laboratories and research centers is now being developed by companies with large investments.

Since PEM fuel cells require high purity hydrogen, the hydrogen production from natural gas reforming process and the hydrogen purification systems have been studied by Brazilian research centers. Because this process is one of the cheapest methods to obtain hydrogen for use in fuel cells, the knowledge of this technology could lead to the competitive use of hydrogen energy at a lower cost in a shorter term, making it a strategic technology. The general objective of this dissertation is to present the main processes for the purification of synthesis gas from the reforming of natural gas to supply hydrogen with sufficient purity for its use in PEM fuel cells and present the theoretical and experimental considerations about the purification system built by the Hydrogen Laboratory at Unicamp for the development of this dissertation.

Keywords: fuel cell, autothermal reforming of natural gas, purification of hydrogen, thermal parameters, heat transfer.

Índice

Dedicatória	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Índice	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Abreviações	xiv
Capítulo 1 Introdução	1
1.1 Objetivo	4
1.1.1 Objetivo Geral	4
1.1.2 Objetivos Específicos	4
Capítulo 2 Fundamentação Teórica	6
2.1 As Células a Combustível	6
1.1.3 Definição e Tipos	7
1.1.4 Célula a Combustível do Tipo Alcalina (AFC)	8
1.1.5 Célula a Combustível do Tipo Ácido Fosfórico (PAFC)	9
1.1.6 Célula a Combustível do Tipo Carbonato Fundido (MCFC)	9
1.1.7 Célula a Combustível do Tipo Óxido Sólido (SOFC)	9
1.1.8 Célula a Combustível do Tipo Metanol Direto (DMFC)	10
1.1.9 Célula a Combustível do Tipo Membrana de Troca de Prótons (PEMFC)	11
2.2 Processo de Reforma de Combustíveis	11
1.1.10 Reforma a Vapor	12
1.1.11 Oxidação Parcial	13
1.1.12 Reforma Autotérmica	13
2.3 O Sistema em Estudo	13
2.4 Processo de Purificação	15
1.1.13 Sistemas de purificação de hidrogênio por adsorção molecular	16
1.1.14 Purificação por Adsorção Molecular	20
Capítulo 3 Materiais e Métodos	23
3.1 Sistema de Produção de Hidrogênio	23
1.1.15 Especificações Gerais do Sistema de Geração de Energia Elétrica com Célula a Combustível	26

1.1.16	Subsistemas do Sistema de Geração de Hidrogênio.....	26
1.1.17	Subsistema de Medição de Vazão dos Insumos	27
1.1.18	Subsistema de Controle e Atuação	28
1.1.19	Subsistema de Processamento de Combustível	30
1.1.20	Subsistema de Purificação	31
3.2	Bancada de Purificação	44
1.1.21	Subsistema de purificação	45
1.1.22	Subsistema de aquecimento	46
1.1.23	Subsistema de refrigeração	47
1.1.24	Subsistema de controle, atuação e coleta de dados.....	48
3.3	Metodologia para Teste do Sistema de Purificação.	51
1.1.25	Ensaio e caracterização da coluna de purificação.....	51
Capítulo 4	Resultados e Discussão	56
4.1	Análise e Discussão dos Resultados Experimentais	57
1.1.26	Experimento.....	58
1.1.27	Ensaio de Purificação	65
4.2	Ciclo de Trabalho	67
Capítulo 5	Conclusão e Sugestões para Próximos Trabalhos	68
Capítulo 6	Referências Bibliográficas.....	71

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Processo histórico de descarbonização dos combustíveis. Fonte: Ausubel, 2004.....	2
Figura 2.2 – Reações eletroquímicas que ocorrem em cada tipo de célula a combustível	8
Figura 2.3 – Representação das principais etapas do sistema completo de produção de energia elétrica a partir de H ₂ . Fonte: Elaboração Própria.	14
Figura 2.4 – Zeólitas com estruturas do tipo A (a) e X (b). Fontes: YAGHI (a) XINYUAN (b). .	16
Figura 3.5 – Arranjo do sistema desenvolvido. Fonte: Elaboração Própria.	25
Figura 3.6 – Disposição dos principais componentes nos módulos. Fonte: Elaboração Própria....	27
Figura 3.7 – Painel de medição de vazão. Fonte: Elaboração Própria.....	28
Figura 3.8 – Subsistema de controle e atuação. Fonte: Elaboração Própria.	29
Figura 3.9 – Reator autotérmico para reforma a vapor projetado no Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP. Fonte: Elaboração Própria.	30
Figura 3.10 – Coluna de purificação projetada no Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP. Fonte: Elaboração Própria.	33
Figura 3.11 – Desenho esquemático para análise do problema. Fonte: Elaboração Própria.	37
Figura 3.12 – Atributos de escala do programa FEHT. Fonte: Elaboração Própria.	38
Figura 3.13 – Aparência do contorno do problema em estudo no programa FEHT. Fonte: Elaboração Própria.	39
Figura 3.14 – Aproximação da distribuição de temperatura ao longo do purificador. Fonte: Elaboração Própria.	40
Figura 3.15 – Perfil de temperatura da coluna de purificação para nós localizados no meio das zeólitas. Fonte: Elaboração Própria.....	42
Figura 3.16 – Propagação da temperatura na coluna de purificação para o tempo de 1s. Fonte: Elaboração Própria.	43
Figura 3.17 – Propagação da temperatura na coluna de purificação para o tempo de 3600s. Fonte: Elaboração Própria.	43
Figura 3.18 – Propagação da temperatura na coluna de purificação para o tempo de 7200s. Fonte: Elaboração Própria.	44
Figura 3.19 – Desenho esquemático do módulo de purificação. Fonte: Elaboração Própria.	45
Figura 3.20 – Aquecedor de ar. Fonte: Elaboração Própria.	47
Figura 3.21 – Sistema de refrigeração. Fonte: Elaboração Própria.....	48
Figura 3.22 – Painel de controle atuação e coleta de dados. Fonte: Elaboração Própria.	49
Figura 3.23 – Módulo de medição de vazão (à esquerda), módulo de purificação (ao centro). Fonte: Elaboração Própria.	50

Figura 3.24 – Módulo elétrico/eletrônico (a esquerda), <i>dewar</i> de nitrogênio líquido (purificação do ar de entrada), módulo de medição de vazão (a direita). Fonte: Elaboração Própria.....	51
Figura 3.25 – Foto da coluna ensaiada. Segunda geração da coluna de purificação projetada para operação em ciclos PSA/TSA de purificação de misturas gasosas ricas em hidrogênio. Fonte: Elaboração Própria.	53
Figura 4.26 – Perfil de temperatura no aquecimento do purificador com zeólita 5A. Fonte: Elaboração Própria.	59
Figura 4.27 – Perfil de temperatura de aquecimento do purificador nas regiões de entrada (B4) e de saída (B6). Fonte: Elaboração Própria.....	60
Figura 4.28 – Perfil de temperatura no aquecimento do purificador com zeólita 5A – Simulação computacional. Fonte: Elaboração Própria.	60
Figura 4.29 – Sobreposição dos resultados experimentais e teóricos. Fonte: Elaboração Própria.	61
Figura 4.30 – Perfil de temperatura com zeólita 5A na entrada e na saída do ar de aquecimento B9 e B2, respectivamente. Fonte: Elaboração Própria.....	62
Figura 4.31 – Perfil de temperatura na saída do ar aquecimento com zeólita 5A. Fonte: Elaboração Própria.....	62
Figura 4.32 – Perfil de temperatura da água de refrigeração dentro do purificador com zeólita 5A. Fonte: Elaboração Própria.	63
Figura 4.33 – Perfil de temperatura na refrigeração do purificador com zeólita 5A. Fonte: Elaboração Própria.....	64
Figura 4.34 – Temperatura da água de refrigeração B7: Entrada; B3 (saída). purificador com zeólita 5A. Fonte: Elaboração Própria.	64
Figura 4.35 – Curvas de revelação. Fonte: Elaboração Própria.	66

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Tipo de gás e sua influência no desempenho da célula a combustível.....	12
Tabela 2.2 – Comparação entre Zeólitas e Sílicas-gel. Fonte: Elaboração Própria.	18
Tabela 2.3 – Comparação entre Zeólitas e Sílicas-gel.	19
Tabela 3.4 – Características técnicas dos rotâmetros utilizados no módulo de medição de vazão. Fonte: Elaboração Própria.	27
Tabela 3.5 – Características do hidrogênio para aplicação em célula a combustível. Fonte: Elaboração Própria.	31
Tabela 3.6 – Características termodinâmicas do gás de síntese na saída do reator. Fonte: Elaboração Própria.	37
Tabela 3.7 – Composição teórica do gás de síntese. Fonte: Elaboração Própria.	38
Tabela 3.8 – Propriedades térmicas das zeólitas. Fonte: Elaboração Própria.	40
Tabela 3.9 – Condições de contorno ao longo do comprimento da coluna de purificação. Fonte: Elaboração Própria.	41
Tabela 3.10 – Localização dos nós no FEHT. Fonte: Elaboração Própria.....	41
Tabela 4.11 – Localização dos termopares na coluna de purificação. Fonte: Elaboração Própria.....	57
Tabela 4.12 – Resultado da análise cromatográfica (mol/mol). Fonte: Elaboração Própria.....	67

Abreviações

AFC	Célula a combustível alcalina (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)
ATR	<i>Autothermal Reforming</i> (Reforma Autotérmica)
CaC	Célula a Combustível
CENEH	Centro Nacional de Referencia em Energia do Hidrogênio
CP	Coluna de Purificação
DMFC	Célula a combustível de metanol direto (<i>Direct Metanol Fuel Cell</i>)
DOE	<i>U.S Department of Energy</i> (Departamento de Energia dos EUA)
FEHT	Finite Element Heat Transfer
GS	Gás de Síntese
IPHE	<i>International Partnership for the Hydrogen Economy</i>
LTS	<i>Low Temperature Shift</i> (shift de Baixa Temperatura)
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
MCI	Motor de Combustão Interna
MCT	Ministério de Ciência e Tecnologia
MME	Ministério de Minas e Energia
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i> (Adsorção por Variação de Pressão)
SMR	<i>Steam Reforming</i>
SOFC	<i>Solid Oxid Fuel Cell</i> (Célula a Combustível de Oxido Sólido)
SPH	Sistema de Produção de Hidrogênio
SSP	Subsistema de Purificação

SSPC	Subsistema de Processamento de Combustível
SSCA	Subsistema de Controle e Atuação
SSV	Subsistema de Medição de Vazão dos Insumos
UP	Ultra Puro
ZTM	Zona de Transferência de Massa

Capítulo 1

Introdução

Avaliando-se a evolução do uso da energia pelo homem, observa-se uma tendência à utilização de combustíveis com menos carbono e mais hidrogênio. Num grande período, da origem das civilizações até a era industrial, predominou a fase sólida, com o uso energético da madeira e, posteriormente, do carvão, combustíveis com elevada presença de carbono. Há pouco mais de um século, o aproveitamento do petróleo iniciou a fase líquida, marcada por combustíveis cujas moléculas possuem maior número de átomos de hidrogênio que carbono.

Atualmente, observa-se um empenho pela utilização de combustíveis gasosos, como o gás natural que possui uma relação de 4 átomos de hidrogênio para 1 átomo de carbono o que permite estimar a utilização do hidrogênio gasoso para o futuro. Desta forma, ajusta-se no meio energético a fase gasosa das fontes de energia. Essa evolução na utilização dos combustíveis é citada por muitos autores como a descarbonização da economia, pois os combustíveis utilizados têm cadeias carbônicas cada vez menores, como apresentado na Figura 1.1.

Por se tratar de um vetor energético e não de uma fonte de energia, o hidrogênio precisa ser extraído de algum composto a fim de ser utilizado nas células a combustível. A maior parte do hidrogênio utilizado atualmente ainda é extraída de fontes fósseis (por exemplo, petróleo e gás natural), porém, com o aumento sequenciado do preço destas fontes, com o fato de serem esgotáveis e pelos elevados níveis de emissões, torna-se cada vez mais incentivada a utilização de fontes renováveis (por exemplo, etanol e biomassa) para extração do hidrogênio. Além destes fatores, o hidrogênio pode viabilizar de maneira significativa as fontes renováveis, pois, como

armazenador de energia, ele promove melhor aproveitamento de fontes renováveis de natureza intermitente, como a solar fotovoltaica e a energia eólica.

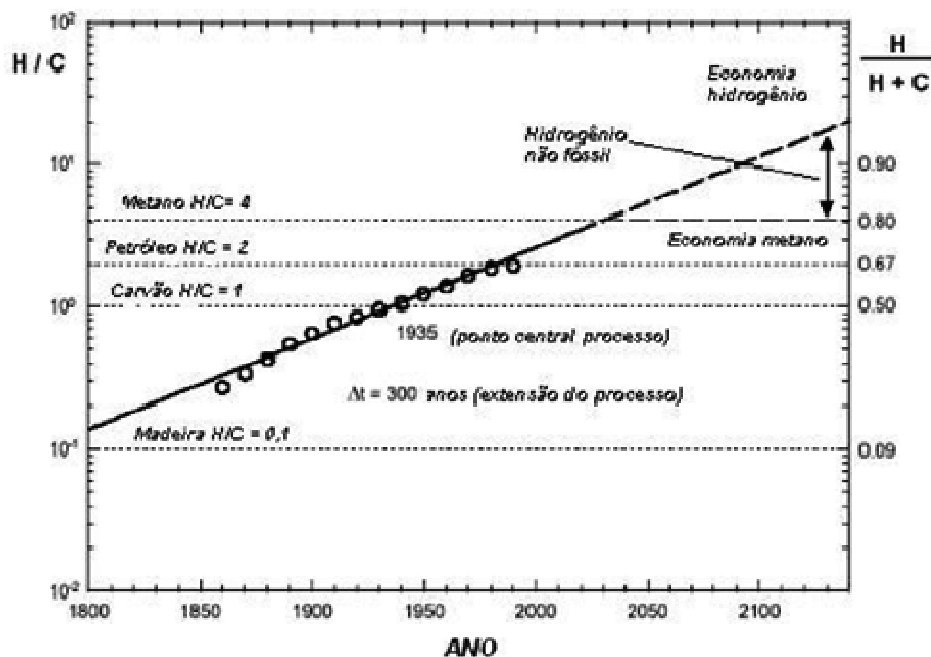


Figura 1.1 – Processo histórico de descarbonização dos combustíveis. Fonte: Ausubel, 2004.

O desenvolvimento da tecnologia das células a combustível, inicialmente utilizadas em naves espaciais e, nas últimas duas décadas, para geração de energia elétrica, tanto estacionária como veicular é um fator extremamente importante que poderá contribuir como uso do hidrogênio como vetor energético.

Examinando-se a literatura pertinente dos últimos anos, verifica-se que há em todo o mundo um grande esforço e uma enorme expectativa quanto ao uso das células a combustível, dispositivo eletroquímico que transforma energia química em eletricidade. Utilizando na maioria dos casos o hidrogênio e o oxigênio do ar, produz energia elétrica, calor e água, num processo de eletrólise reversa da água. Sua eficiência de transformação é superior a eficiência dos dispositivos tradicionais que utilizam a combustão como uma etapa térmica intermediária para aproveitamento da energia de um combustível fóssil. Sua aplicação se dá em diversos sistemas energéticos, estacionários ou móveis. A tecnologia de fabricação destes equipamentos já deixou

os laboratórios dos centros de pesquisa e está agora sendo desenvolvida por empresas, na maioria, grandes multinacionais com vultosos investimentos financeiros.

Um dos principais fatores que estimulam a procura pela economia do hidrogênio¹ é o aquecimento global do planeta, o efeito estufa, causado pelo aumento da concentração de gases, principalmente o dióxido de carbono (CO₂) advindo da queima de combustíveis com o alto teor de carbono. O protocolo de Quioto² é uma tentativa de minimizar as emissões de CO₂, principalmente, a fim de controlar os efeitos prejudiciais na atmosfera.

Mesmo se negado a assinar o protocolo de Quioto, os Estados Unidos, sob administração Bush, consideram relevante e defendem a introdução da economia do hidrogênio investindo um montante de 1,2 bilhões de dólares em pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de veículos movidos a hidrogênio. Em novembro de 2003, a administração Bush promoveu um encontro em Washington DC com ministros da área de energia, especialistas e pesquisadores de vários países, dentre eles o Brasil para traçar um roteiro para a adoção da economia do hidrogênio, criando uma parceria nessa área, o *International Partnership for the Hydrogen Economy* (IPHE).

Países como o Japão e a Comunidade Européia já haviam despertados há mais tempo para esta nova perspectiva energética. Está previsto investimentos por volta de 2,8 bilhões de euros em projetos relacionados ao hidrogênio como fonte de energia (Fuelcelltoday, 2003). Sem dúvida pode-se afirmar que a economia do hidrogênio está sendo encarada por esse países como uma alternativa para diminuir os impactos ambientais e sua dependência do petróleo importado do Oriente Médio.

Como alternativa para implementação da tecnologia do hidrogênio, pode-se imaginar um período intermediário entre a utilização de combustíveis fósseis e combustíveis renováveis. Assim, o gás natural surge como uma alternativa interessante para a produção do hidrogênio sob o ponto de vista energético, tecnológico e ambiental. Do aspecto energético e tecnológico o

¹ Economia do hidrogênio: expressão originalmente introduzida pela General Motors Co., em 1970 para designar uma nova economia baseada no hidrogênio como vetor energético.

² Documento elaborado por cerca de 180 países em dezembro de 1997 na cidade de Quioto no Japão. No protocolo 38 países industrializados (que fazem parte do anexo 1 do acordo) concordam em cortar suas emissões de gases de efeito estufa entre 2008 e 2010 para níveis 5,2% menores que os registrados em 1990.

aproveitamento deste combustível configura como uma opção importante frente ao óleo Diesel, especialmente quando utilizado para o atendimento de localidades que tenham o gás natural disponível. No aspecto ambiental, trata-se de um combustível mais limpo que os demais derivados de petróleo, pois para obter uma mesma quantidade de energia aproveitável a emissão de CO₂ é comparativamente menor. Conseqüentemente, o uso de gás natural poderá contribuir para a redução da taxa de emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa na atmosfera.

A extração de hidrogênio a partir do processo de reforma do gás natural com utilização de sistema de purificação deste hidrogênio tem sido objetivo de grande esforço envolvendo os principais centros de pesquisa nacionais. Por se tratar de umas das formas mais baratas para obtenção de hidrogênio para aplicação em células a combustível, o conhecimento desta tecnologia poderá conduzir à competitividade do uso energético do hidrogênio com um menor custo num menor prazo, o que a torna uma tecnologia estratégica como assinalado no Roteiro para Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil, elaborado pelo Ministério de Minas e Energia (MME, 2003).

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação é apresentar os principais processos de purificação do gás de síntese proveniente da reforma do gás natural, as considerações teóricas e experimentais sobre o funcionamento do sistema de purificação construído para desenvolvimento desta dissertação, que fornece hidrogênio com pureza suficiente para uso em células a combustível do tipo PEM.

1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos têm-se a apresentação:

1. Do projeto do sistema de purificação construído;
2. Dos cálculos teóricos e sua comparação com a literatura;
3. Dos dados experimentais obtidos com os testes desenvolvidos no sistema de purificação;

4. Da análise do comportamento dos elementos de purificação em função do tempo de purificação;
5. Da determinação de um procedimento para utilização do sistema de purificação.

Para alcançar os objetivos aqui propostos, a dissertação foi organizada em 5 capítulos, sendo o Capítulo 1, esta introdução; O Capítulo 2, a fundamentação teórica a cerca dos sistemas de purificação de hidrogênio, dos tipos de reforma de combustível e das células a combustível; O Capítulo 3, materiais e métodos; O Capítulo 4 os resultados teóricos e experimentais obtidos; e o Capítulo 5, as conclusões e sugestões para próximos trabalhos.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo são apresentadas informações sobre os principais tipos de células a combustível existentes atualmente, sobre o processo de reforma de gás natural e sobre purificação de hidrogênio por adsorção molecular.

2.1 As Células a Combustível

Em 1839, Sir William Grove inventou uma “bateria voltaica gasosa” que convertia diretamente a energia química do hidrogênio em energia elétrica na forma de corrente contínua, utilizando um ânodo e um cátodo de platina imerso numa solução aquosa de ácido sulfúrico. Esta bateria ficou conhecida por Célula a Combustível (CaC) após melhorias introduzidas por Ludwig Monde Charles Langer em 1889 (Camargo, 2004).

Em 1932, os primeiros dispositivos bem sucedidos de células a combustível resultaram das invenções de Francis Bacon. Bacon empregou um eletrólito alcalino menos corrosivo numa célula alimentada por hidrogênio e oxigênio, deste modo, pôde empregar eletrodos de níquel, mais baratos que os empregados por Mond e Langer, que eram de platina.

É a partir de 1950, com o advento da indústria espacial, que o desenvolvimento tecnológico das células a combustível ganhou um grande impulso. A Agência Espacial Americana, a NASA, passou a procurar um gerador compacto de eletricidade para fornecer

energia a bordo das naves espaciais. A escolha recaiu sobre as células a combustível, sendo empregadas com sucesso nas missões Apolo (Penner et al. 1995).

1.1.3 Definição e Tipos

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos similares às baterias, que fornecem eletricidade em corrente contínua a partir de uma reação química. No entanto, ao contrário das baterias que precisam ser recarregadas, as células a combustível fornecem energia elétrica indefinidamente enquanto forem abastecidas por combustível (hidrogênio) e oxidante (oxigênio).

Numa célula do tipo polímero sólido, por exemplo, o hidrogênio é introduzido no ânodo, onde o catalisador que recobre este eletrodo decompõe a molécula de hidrogênio, separando os átomos em prótons e elétrons, sendo estes últimos retidos no ânodo, tornando-o eletronegativo. O cátodo, com a presença do oxigênio, torna-se eletropositivo. Com isso estabelece-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, por volta de 1 V, o que permite a circulação de corrente (elétrons). O íon positivo (H^+), o próton, que atravessou o eletrólito em direção ao cátodo, combina-se com um íon hidroxila, formado no cátodo, resultando em água. A Figura 2.1, mostra as trocas iônicas que ocorrem em cada tipo de célula. A explicação precedente é mostrada entre as linhas pontilhadas PEMFC e PAFC.

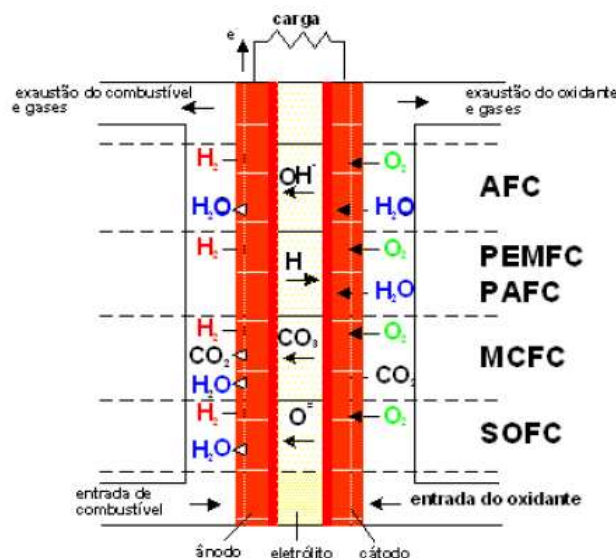


Figura 2.2 – Reações eletroquímicas que ocorrem em cada tipo de célula a combustível

Fonte: Camargo, 2004.

A classificação das células a combustível dá-se normalmente pelo tipo de eletrólito e temperatura nas quais operam. Assim, as principais tecnologias atualmente em desenvolvimento e em utilização são (Appebly, 1993):

AFC – Célula a combustível alcalina (*Alkaline Fuel Cell*)

PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)

MCFC – Célula a combustível de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell*)

SOFC – Célula a combustível de óxido sólido (*Solid Oxid Fuel Cell*)

DMFC – Célula a combustível de metanol direto (*Direct Metanol Fuel Cell*)

PEMFC – Célula a combustível de membrana de troca de prótons (*Próton Exchange Membrane Fuel Cell*). Também chamada de SPFC – Célula a combustível de polímero sólido (*Solid Polymer Fuel Cell*)

1.1.4 Célula a Combustível do Tipo Alcalina (AFC)

São as mais eficientes e foram as primeiras a serem desenvolvidas para as naves espaciais tripuladas, onde há hidrogênio puro disponível. A célula a combustível tipo alcalina não pode

operar na presença do dióxido de carbono (CO₂), nem no combustível nem no oxidante. Até mesmo pequenas quantidades do CO₂ no ar podem ser prejudiciais. Portanto, este tipo de célula é geralmente limitada às aplicações onde o hidrogênio e oxigênio puros estão disponíveis. Ela opera em várias temperaturas, e a eficiência de produção de eletricidade pode chegar a 60%.

1.1.5 Célula a Combustível do Tipo Ácido Fosfórico (PAFC)

As células a combustível do tipo ácido fosfórico são consideradas células de primeira geração e encontram-se num estágio mais avançado de pesquisa. O sistema PAFC em geral opera a 200 °C, pressão de 8 atm, utilizando hidrogênio proveniente de reforma de um combustível e ar como reagentes (Appleby, 1993). A maioria das plantas tem de 50 a 200 kW_e³ de capacidade, mas plantas de 1 MW_e e 5 MW_e têm sido construídas. A maior planta em operação alcançou a potência de 11 MW_e (Hirschenhofer, 1993). Os maiores fabricantes industriais são a UTC Fuel Cell (antiga IFC – International Fuel Cell Corporation) nos Estados Unidos, Fuji Electric Corporation, Toshiba Corporation e Mitsubishi Electric Corporation no Japão.

1.1.6 Célula a Combustível do Tipo Carbonato Fundido (MCFC)

A célula a combustível do tipo carbonato fundido é considerada de segunda geração. Sua temperatura de operação varia entre 600 e 650 °C, e é consideravelmente mais eficiente que a PAFC. Possui vantagens como fazer a reforma do combustível dentro da célula, dispensando o reformador externo. Sua desvantagem é a corrosividade do eletrólito de carbonato fundido. Grandes plantas de geração usando turbina à gás para operar com calor excedente da célula poderiam alcançar até 60% de eficiência quando operando com gás natural.

1.1.7 Célula a Combustível do Tipo Óxido Sólido (SOFC)

A célula a combustível de óxido sólido é também considerada uma célula de segunda geração e uma das mais promissoras para a geração de eletricidade a partir de combustíveis à base de hidrocarbonetos. Isto porque é tolerante às impurezas, altamente eficiente e pode

³ O índice subscrito (e) é utilizado para indicar potência elétrica.

reformat internamente os hidrocarbonetos combustíveis. A SOFC trabalha em altas temperaturas, entre 800 e 1.000 °C. Uma das vantagens da SOFC é que tanto o hidrogênio quanto o monóxido de carbono são usados como combustível pela célula. Isto significa que a SOFC pode usar combustíveis tais como gás natural, gasolina, álcool e gás de carvão. Outras células necessitam de um reformador externo quando utilizam algum tipo de hidrocarboneto para produzir hidrogênio, enquanto a SOFC pode reformat estes combustíveis em hidrogênio e monóxido de carbono dentro da própria célula.

A SOFC necessita de algum tempo para atingir uma temperatura mínima de trabalho de 650 °C, que é conseguida com a queima de combustível. O calor gerado pela a célula é então usado para reformat o combustível. Este tempo necessário para iniciar seu funcionamento é considerado uma desvantagem da SOFC, principalmente em aplicações automotivas. Já em plantas geradoras de energia, que trabalham continuamente, isso não constitui necessariamente um problema.

1.1.8 Célula a Combustível do Tipo Metanol Direto (DMFC)

No mundo, atualmente, algumas empresas estão trabalhando com uma célula a combustível que oxida diretamente o metanol, sem a necessidade de reformá-lo para produzir hidrogênio. A temperatura de operação da célula é baixa, entre 50 e 100 °C, e, portanto, ideal para pequenas e médias aplicações. Seu eletrólito é um polímero fino similar ao da PEMFC. Este tipo de célula foi de certa forma abandonada no início da década de 90 por ter uma eficiência muito baixa, em torno de 25%. Preferiu-se o investimento nas PEMFC de maior eficiência e maior densidade de potência (Camargo, 2004).

Nos últimos 6 anos, no entanto, tem havido um grande progresso no desenvolvimento deste tipo de célula atingindo, em alguns protótipos, eficiências de 40%, principalmente em aplicações automotivas, e densidade de potência 20 vezes maior que as desenvolvidas no início da década. Atualmente vislumbra-se um grande mercado para este tipo de célula, que são as aplicações portáteis como laptops e telefones celulares, onde energia, mais que potência, é necessária (Larminie, 2003).

1.1.9 Célula a Combustível do Tipo Membrana de Troca de Prótons (PEMFC)

A célula consiste de uma membrana sólida que age como eletrólito entre dois eletrodos porosos de carbono e utiliza platina como catalisador. Em geral, operam em vários níveis de pressão e abaixo de 100 °C. A temperatura de operação é limitada porque os polímeros condutores de prótons atualmente disponíveis dependem de água para ter condutividade aceitável.

As características das células tipo PEMFC, tais como partida rápida, ausência de um eletrólito líquido e funcionamento a baixa temperatura, colocam este tipo de célula como a principal opção para utilização como gerador de energia elétrica nos veículos, proporcionando a utilização de motores elétricos para substituir os tradicionais motores a explosão. Vários protótipos de veículos já foram lançados pelas grandes montadoras, como GM, Ford, Daimler – Chrysler, Honda, Toyota, etc. Este parece ser o grande mercado para este tipo de célula. Outro grande nicho de desenvolvimento dessas células são as aplicações portáteis como *notebooks* e *laptops*. Além disto, unidades pequenas de 10 kW_e estão sendo desenvolvidas para abastecimento de eletricidade e calor de residências utilizando gás natural como fonte de hidrogênio (Camargo, 2004).

2.2 Processo de Reforma de Combustíveis

O conceito de reforma de um combustível é definido como a conversão desse combustível sólido, líquido ou gasoso numa mistura gasosa rica em H₂. O processo de purificação deste gás de reforma compreende a limpeza e remoção de componentes prejudiciais à célula a combustível, de acordo com as especificações de cada tipo de célula. De fato, certos elementos presentes nos gases reformados podem ser extremamente prejudiciais às reações anódicas e às próprias células. A Tabela 2.1 mostra a influência dos principais gases geralmente presentes nos sistemas com células a combustível.

Tabela 2.1 – Tipo de gás e sua influência no desempenho da célula a combustível

(Fonte: DOE, 2000).

Tipo de Gás	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
H ₂	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível
CO	Prejudicial	Prejudicial	Prejudicial	Combustível ^a	Combustível
CH ₄	Diluyente	Prejudicial	Diluyente	Diluyente ^b	Combustível ^a
CO ₂ e H ₂ O	Diluyente	Prejudicial	Diluyente	Diluyente	Diluyente
S como H ₂ S e COS	Sem estudo relatado	Prejudicial	Prejudicial	Prejudicial	Prejudicial

a. Na realidade, CO com H₂O, “*shift*” para H₂ e CO₂, e CH₄, com H₂O, é reformado para H₂ e CO mais rápido do que reage como combustível no eletrodo.

b. Um combustível na reforma interna

Os três métodos mais desenvolvidos comercialmente para a reforma de combustíveis são:

1.1.10 Reforma a Vapor

O combustível aquecido e vaporizado é injetado com vapor de água superaquecido numa câmara de reação. É uma reação endotérmica, lenta e requer um grande reformador. É normalmente realizada usando catalisadores à base de níquel. O processo pode ser utilizado com hidrocarbonetos leves ou pesados.

A reforma a vapor é o método mais comum usado para produzir misturas gasosas ricas em hidrogênio. É uma conversão endotérmica e catalítica de hidrocarbonetos leves (do metano à gasolina) com vapor de água. Os processos em escala industrial são realizados a temperaturas de 850 °C e pressões na ordem de 2,5 MPa, de acordo com a Equação (1):



A conversão exotérmica catalítica (reação de *shift*) do monóxido de carbono resultante produz hidrogênio puro, segundo a Equação (2):



Usando uma membrana de separação, o dióxido de carbono é removido da mistura de gases, que por sua vez passa por processos posteriores para a remoção de componentes indesejáveis. O gás remanescente constituído de aproximadamente 60% de combustível (H_2 , CH_4 , CO), sendo uma parte deste gás, junto com uma porção do próprio gás primário, usado para alimentar o reformador.

1.1.11 Oxidação Parcial

Como o próprio nome diz, é uma combustão parcial ou incompleta do combustível. Uma quantidade sub-estequiométrica de ar ou oxigênio é utilizada. Esta reação é altamente exotérmica e conduz os componentes para altas temperaturas. Para algumas aplicações algum tipo de catalisador pode ser usado. Processos não-catalíticos para reforma da gasolina, por exemplo, necessitam temperaturas acima de $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse tipo de reação tem como vantagem, possuir um reformador mais compacto e leve e, como desvantagem, a necessidade do uso de materiais resistentes a altas temperaturas.

1.1.12 Reforma Autotérmica

É a combinação dos dois processos descritos anteriormente num único reformador. A reforma a vapor absorve parte do calor gerado pela reação de oxidação parcial, resultando em um processo levemente exotérmico. O reformador é pequeno, de partida mais rápida e possui alta eficiência. Mas o gás de síntese resultante apresenta um menor teor de hidrogênio em relação ao processo de reforma a vapor devido à quantidade elevada de nitrogênio existente no ar utilizado para oxidação parcial. Esse gás passa necessariamente por todo o processo de reforma e, posteriormente, pela etapa de purificação, o que deve ser levado em consideração no balanço energético global de sistema e na comparação com os demais processos.

2.3 O Sistema em Estudo

O sistema de geração de energia elétrica objeto deste estudo pode ser separado em quatro fases, como mostrado na Figura 2.2.

Antes de entrar no reator, é efetuado um processo de limpeza do gás natural, como a remoção de enxofre, haletos e amônia para prevenir o envenenamento dos catalisadores do reformador e a conversão do combustível primário (hidrocarboneto) em um gás rico em hidrogênio (gás de síntese – GS);

Etapa 1 - Ocorre a reforma do gás natural e a conversão do monóxido de carbono (CO) e água (H_2O) presentes no gás reformado para hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2) via reação de *shift*, reduzindo o teor de CO para poucos $\mu\text{mol/mol}$ com remoção da água por condensação para aumentar a concentração de H_2 ;

Etapa 2 - É realizada a purificação do gás de síntese (GS) passando a concentração de hidrogênio no gás de síntese de aproximadamente 48% para 99,99%;

Etapa 3 - A célula a combustível produz energia elétrica em corrente contínua com a reação do hidrogênio produzido e purificado nas etapas anteriores com o oxigênio do ar;

Etapa 4 - Há a conversão da tensão CC gerada na célula a combustível em tensão CA, que será introduzida na rede de energia elétrica ou disponibilizada para uso específico.

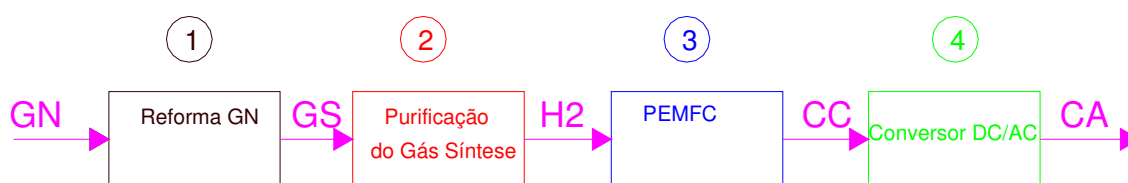


Figura 2.3 – Representação das principais etapas do sistema completo de produção de energia elétrica a partir de H_2 . Fonte: Elaboração Própria.

2.4 Processo de Purificação

A primeira utilização da adsorção está perdida na antiguidade. Talvez tenha sido associada com a observação que a água tinha um sabor diferente, supostamente melhor, quando tratada com madeira parcialmente queimada. A habilidade de certos materiais removerem a cor de algumas soluções foi identificada no século quinze e carvão animal foi utilizado comercialmente para descolorir soluções com açúcar no final do século dezoito. Na metade do século dezenove o carvão vegetal passou a ser utilizado na purificação do ar em sistemas de respiração hospitalar. Os primeiros sistemas de adsorção de gás para processos de larga escala comerciais começaram a operar quase simultaneamente por volta de 1920 pela Bayer AG da Alemanha, para remoção de álcool e benzina de um fluxo gasoso, e pela *Union Carbide Corporation* dos Estados Unidos, para recuperação de etano e de hidrocarbonetos mais pesados (com mais carbono) a partir do gás natural, Keller II et al, (1987). Atualmente existem várias aplicações comerciais para os sistemas de adsorção.

O conceito abordado neste trabalho para o desenvolvimento do sistema de purificação do hidrogênio produzido através do processo termoquímico de reforma e purificação por adsorção molecular, já é aplicado há muitos anos na indústria, em sistemas que variam em capacidade entre alguns metros cúbicos até dezenas de milhares de metros cúbicos por hora.

Antes que se entenda a operação de tais sistemas, é necessário que se conheça o princípio físico por trás do processo de adsorção e as limitações físicas das peneiras moleculares, elementos responsáveis pela separação ou enriquecimento de um determinado componente da mistura destinada à purificação. O próximo tópico é dedicado ao processo de adsorção molecular para purificação de hidrogênio.

1.1.13 Sistemas de purificação de hidrogênio por adsorção molecular

Dentre as peneiras moleculares utilizadas destacam-se as zeólitas, estruturas cristalinas altamente porosas, possuidoras de elevadas áreas superficiais, pertencentes à classe dos aluminosilicatos. Estes cristais são caracterizados por um sistema tridimensional de poros, com diâmetros equivalentes e precisamente definidos. Tais estruturas são formadas por tetraedros do tipo (AlO_4) e (SiO_4) , os blocos básicos de vários tipos de zeólitas, tais como os tipos A e X, comercialmente muito conhecidas. As estruturas destas zeólitas podem ser vistas na Figura 2.3. BAYER (1980)

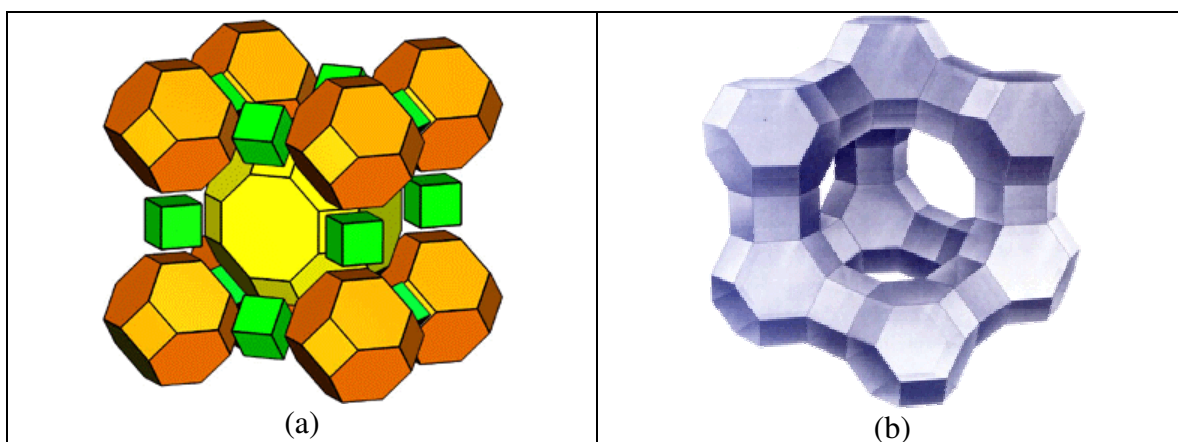


Figura 2.4 – Zeólitas com estruturas do tipo A (a) e X (b). Fontes: YAGHI (a) XINYUAN (b).

Devido à presença da alumina, as zeólitas exibem eletrostaticamente uma rede negativamente potencializada, o que é contrabalanceada pelos cátions que são a elas adicionados e acabam por proporcionar fortes campos eletrostáticos no interior de suas estruturas. Tais cátions são escolhidos para que o tamanho dos poros e a intensidade dos campos eletrostáticos sejam precisamente determinados e características específicas de adsorção sejam alcançadas.

Como exemplo, quando sódio (Na) é utilizado para compor a estrutura de uma zeólita do tipo A, obtém-se uma abertura do poro formado de aproximadamente 4 Å e por isso a estrutura é chamada de peneira molecular do tipo 4A. Se o sódio é substituído pelo potássio (K), então o poro é reduzido para uma abertura de 3 Å, mas caso a substituição seja feita por um íon cálcio

(Ca), então o tamanho é aumentado para 5 Å. Já o sódio, para a composição de uma estrutura do tipo X, ocasiona um poro com abertura de aproximadamente 8 Å.

Cada cristal das zeólitas sintéticas obtidas tem apenas alguns micrômetros de grandeza dimensional, de forma que para sua utilização em leitos de purificação é necessário formar partículas na faixa de 0,5 a 5 mm (4 – 40 *mesh*) de diâmetro. Com estas medidas consegue-se uma otimização dos parâmetros utilizados quanto à compactação do leito, sua capacidade de adsorção e a queda de pressão ao longo do seu comprimento.

Outra importante estrutura adotada nos sistemas de separação, ou purificação, é a sílica-gel, formas amorfas de SiO₂. Diferentes de outros materiais também compostos por sílica, a sílica-gel é caracterizada por uma vasta rede interconectada de poros com diâmetros entre 5 – 300 Å. Outra diferença notável entre estas estruturas e as zeólitas é a impossibilidade das sílicas-gel de separarem moléculas diferentes tamanhos. Sua utilização está na maioria das vezes voltada à desidratação do gás conduzido à purificação e à proteção do sistema contra inundamento acidental.

Assim como as zeólitas, as sílicas-gel mantêm suas estruturas quando ativadas, situação em que sua área superficial é maximizada, possibilitando máxima adsorção e condensação capilar, principal característica explorada. Também estão disponíveis comercialmente em grãos na faixa de 0,5 – 6 mm (4 – 48 *mesh*). A Tabela 2.2 apresenta as principais características das zeólitas e das sílicas-gel em modo comparativo.

Muitos materiais porosos quando expostos a um fluido, líquido ou gasoso, exibem uma grande afinidade química a estes e sua adsorção é denominada fisissorção. As moléculas constituintes do fluido, que pode ser não apenas uma substância, mas uma mistura de muitas delas ou uma solução, que ficam retidas pelos campos eletrostáticos do interior das estruturas de poros específicos, são ditos adsorvidos pela estrutura. Diferentes tipos e composições destas estruturas adsorvem determinadas substâncias com maior ou menor intensidade, em diferentes graus, podendo ocorrer eventos de substâncias deslocadas por outras de maior afinidade àquela específica estrutura, implicando que diferentes adsorvedores devem ser combinados num leito a

fim de se obter máxima capacidade de adsorção neste conjunto de “peneiras” de seleção molecular. Tanto para zeólitas quanto para sílicas-gel, estes processos de adsorção são completamente reversíveis e o sentido das reações físicas é determinado pelo equilíbrio característico destes sistemas numa determinada condição termodinâmica.

Tabela 2.2 – Comparação entre Zeólitas e Sílicas-gel. Fonte: Elaboração Própria.

Propriedades	Peneiras Moleculares – Zeólitas	Sílica-gel
Composição Química	$Me_x^+[(AlO_2^-)_x(SiO_2)_x] \cdot yH_2O$, onde <i>Me</i> são cátions como sódio, potássio, cálcio, lítio, etc.	SiO ₂ , quimicamente inerte, sem metais ou cátions presentes
Estabilidade Química	Estável quimicamente em bases, soluções neutras ou meios levemente ácidos	Estável quimicamente em ácidos, soluções neutras ou meios levemente básicos
Estabilidade Mecânica	A presença de água pode afetar adversamente a estabilidade mecânica	Poros pequenos (< 20 Å) tornam a sílica-gel instável na presença de água líquida
Tamanho de Poros	Tamanhos únicos Zeólita A: ~ 3, 4 ou 5 Å Zeólita X: ~ 8 Å	Poros variando entre 5 – 300 Å. Tamanho médio em <i>gel de poro estreito</i> : 20 Å Tamanho médio em gel de poro largo: 110 Å
Área Superficial	800 m ² /g	<i>Gel de poro estreito</i> : 800 m ² /g Gel de poro largo: 400 m ² /g
Volume Efetivo de Poros	0,25 – 0,3 cm ³ /g	<i>Gel de poro estreito</i> : 0,4 cm ³ /g Gel de poro largo: 1,2 cm ³ /g
Condutividade Térmica	Corpo: 0,12 W/(m.K)	0,14 – 0,2 W/(m.K)
Calor de Adsorção de Água	4.187 kJ/kg H ₂ O	2.512 kJ/kg H ₂ O
Capacidade Calorífica	0,96 kJ/(kg.K)	0,92 kJ/(kg.K)

Esta capacidade e estas características de adsorção são principalmente determinadas pelas seguintes propriedades: forma e tamanho do adsorvedor, forma e tamanho das moléculas da mistura em questão e polaridade molecular. Com relação ao tamanho das moléculas, cujos diâmetros críticos podem ser vistos na Tabela 2.3, esta é uma propriedade apenas indicativa do tipo de peneira que, pode ser utilizada, uma vez que tamanhos compatíveis entre as moléculas e as estruturas das peneiras moleculares tornam os eventos de adsorção mais prováveis.

Assim como as zeólitas, as sílicas-gel também estão fundamentadas no princípio da fisissorção. A adsorção ocorre devido à interação de Van der Waals e condensação capilar em níveis de umidade muito elevados. Todavia a adsorção ocorre de maneira menos intensa, com menores calores associados de adsorção, em menores concentrações dos compostos que devem

ser removidos. Em maiores concentrações, a capacidade das sílicas-gel pode ultrapassar a capacidade de adsorção das zeólitas devido ao seu maior volume de poro, chegando, em alguns casos, à capacidade de adsorver até 1,2 vezes o seu próprio peso em água.

Tabela 2.3 – Comparação entre Zeólitas e Sílicas-gel.

Classe	Molécula	Diâmetro Crítico [Å]
<i>Gases Nobres</i>	Hélio	2,0
	Argônio	3,8
<i>Vapores Inorgânicos e Gases</i>	Água	2,6
	Amônia	2,9
	Monóxido de Carbono	3,7
	Dióxido de Carbono	3,3
	Nitrogênio	3,6
	Oxigênio	3,5
	Ácido Sulfídrico	3,6
<i>Compostos de Enxofre</i>	Metil-mercaptana	3,8
	Etil-mercaptana	3,8
	Tiofina	5,3
<i>Alcanos</i>	Metano	3,8
	Etano	4,2
	Propano	4,3
	n-Butano e maiores n-parafinas	4,3
	i-Butano e maiores i-parafinas	5,1
	n-Pentano	6,2
	Ciclohexano	6,0
<i>Insaturados</i>	Acetileno	3,3
	Etileno	3,9
	Propileno	4,0
	Buteno-1	4,0
	Buteno-2 trans	5,1
	1,3 Butadieno	4,0
<i>Aromáticos</i>	Benzeno, Tolueno	5,8
	p-Xileno	5,9
	o-Xileno	6,6
	m-Xileno	6,3
<i>Aminas</i>	Trietilamina	7,8
<i>Álcoois</i>	Metanol	3,6 ⁽¹⁾
	Etanol	4,2 ⁽²⁾
<i>Compostos de Cloro</i>	Tetracloroeto de Carbono	5,9
	Clorofórmio	6,9

⁽¹⁾ adsorvido em peneiras moleculares 3 Å.

⁽²⁾ adsorvido em peneiras moleculares 4 Å.

Quando em contato com a mistura que deve ser enriquecida ou purificada, a adsorção ocorre até que se atinja o equilíbrio para uma determinada condição de operação. Este equilíbrio está principalmente vinculado à natureza e concentração do composto que deve ser retirado e do adsorvedor utilizado, da temperatura de operação e da pressão, relevantes no caso de gases. Além destes fatores, outros fatores como efeitos de co-adsorção e estado de integridade do adsorvedor são da mesma forma importante.

1.1.14 Purificação por Adsorção Molecular

Os processos de purificação de uma mistura gasosa por adsorção molecular mais conhecidos e utilizados pela indústria são os processos denominados PSA (*Pressure Swing Adsorption*: Adsorção por Variação de Pressão) e TSA (*Temperature Swing Adsorption*: Adsorção por Variação de Temperatura).

Estas denominações envolvem os ciclos termodinâmicos aos quais as peneiras moleculares são submetidas a fim de alterar a condição de equilíbrio de adsorção entre a peneira molecular e as moléculas constituintes da mistura ou solução, e com isso separar componentes e regenerar o estado de ativação da estrutura das peneiras moleculares.

De forma geral, as peneiras moleculares apresentam maiores capacidades de adsorção, ou seja, menores concentrações de equilíbrio, na condição de baixas temperaturas e elevadas pressões. Quando esta condição é propiciada ao leito de purificação até que toda sua extensão esteja saturada pelas moléculas a serem retiradas da mistura empregada, o componente de menor afinidade às peneiras moleculares é purificado. Em condições reais de operação é um admissível um sobre-dimensionamento da coluna, o qual deve ser ponderado economicamente. Devido às características cinéticas de adsorção de determinadas moléculas por determinados tipos de peneiras moleculares, este sobre-dimensionamento pode apresentar grande importância na pureza máxima e na confiabilidade da manutenção desta pureza durante o funcionamento do sistema.

Estas características cinéticas, juntamente à geometria dos leitos de purificação, determinam uma região dentro do leito onde o processo de adsorção é ocorrente, denominada Zona de Transferência de Massa (ZTM). O estudo da frente de propagação destas zonas, em termos de sua velocidade e extensão, é realizado por um método denominado curvas de revelação, método no qual a composição do gás na saída do sistema de purificação é analisada com relação ao tempo. Sendo que a capacidade de adsorção de cada espécie química é determinada pela medida de sua concentração de entrada no sistema, a ordem da saída destas moléculas na saída do sistema de purificação e o monitoramento do perfil e comportamento da temperatura dentro do leito de purificação em diferentes posições.

O projeto inicial do sistema passa pelo estudo das isotermas de adsorção de cada componente selecionado, para cada tipo de molécula componente da mistura de trabalho e as conclusões sobre o projeto final devem passar pelo estudo dos efeitos de co-adsorção.

Observando todos estes parâmetros, na condição de segura saturação do leito de purificação, e submetendo tal sistema à condição de maiores concentrações de equilíbrio, tal sistema tenderá a dessorver os componentes retirados do gás por uma quantidade igual à diferença das concentrações de equilíbrio para as distintas condições termodinâmicas.

Com base na pureza requerida para o componente a ser purificado, no balanço energético global do sistema de purificação e em fatores tais como o custo, pode-se determinar as condições de operação em regime de purificação e regeneração para tal leito e o tempo de ciclo termodinâmico a ser utilizado, PSA, TSA ou ciclos mistos.

No caso de ciclos PSA, sistemas de vácuo podem ser utilizados para a implementação da etapa de regeneração, o que garante elevadas concentrações de equilíbrio ou eficientes ciclos de regeneração. Tais sistemas operam com pressões entre 6 a 20 bar (0,607 – 2,02 MPa) e são regenerados em vácuo ou pressões próximas à pressão atmosférica.

Para ciclos TSA, etapas de adsorção em condições criogênicas, com temperaturas da ordem de 57 K (-216°C), podem ser adotadas para a geração de gases ultra-purificados (entre

99,999 mol/mol e 99,9999mol/mol), com dessorção à temperatura ambiente ou em temperaturas máximas entre 200 e 300°C. Etapas térmicas são indicadas para a geração de gases com superior nível de pureza.

Para ambos os modos de operação é altamente recomendável a lavagem do leito de purificação com um fluxo do componente purificado. Isso garante a qualidade do gás purificado desde o início do novo ciclo de purificação após a regeneração. Esta lavagem deve ser considerada na quantidade final do insumo de entrada,

Quando o componente purificado é um gás combustível, o gás resultante da lavagem do leito pode, e deve, ser aproveitado energeticamente, o que agrega um ganho significativo à eficiência global do sistema em questão.

O que se pode concluir destas formas de operação de um sistema de purificação por adsorção molecular é que a eficiência está intimamente atrelada ao tipo de ciclo escolhido (PSA, TSA ou misto), à dificuldade em separar um determinado componente, e as condições de operação, ou mais especificamente, ao diferencial nas condições de operação do sistema em modo de purificação e regeneração.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

O subsistema de purificação – SSP foco deste trabalho é parte integrante de um sistema de produção de hidrogênio – SPH a partir do gás natural. Além do SSP este sistema também é constituído por um subsistema de processamento de combustível - SSPC, neste caso o gás natural, um subsistema de medição de vazão dos insumos - SSV e um subsistema de controle e atuação – SSCA. Desta forma, são apresentados neste capítulo todos os subsistemas integrantes deste sistema de produção de hidrogênio, com suas características técnicas, metodologia de operação e requisitos necessários para produção de hidrogênio com a qualidade para sua aplicação em células a combustível do tipo PEM.

3.1 Sistema de Produção de Hidrogênio

Reportar-se aqui as atividades desenvolvidas na implementação de um sistema piloto de reforma de metano para geração de hidrogênio em quantidade e com qualidade para ser utilizado num sistema de células a combustível do tipo PEM, com potência de 5 kW_e. O desenvolvimento deste equipamento deverá resultar numa máquina autônoma de processamento de gás natural para produção de hidrogênio.

Neste projeto optou-se pela técnica de reforma autotérmica por possuir uma disposição simplificada do sistema em relação à reforma a vapor. Porém isto implica num maior número de parâmetros de controle do sistema e maior número de espécies contaminantes no gás de síntese,

já que o ar utilizado para a manutenção da temperatura do leito catalítico segue a mesma rota do gás de síntese aumentando principalmente a quantidade nitrogênio presente no mesmo.

Todavia a purificação de gases de processo é assunto fortemente trabalhado pelo LH2. Durante aproximadamente 20 anos este laboratório forneceu hidrogênio ultra-puro (99,999 mol/mol de pureza, qualidade muito superior àquela exigida para aplicação energética em células a combustível) para emprego na indústria na pesquisa e desenvolvimento de componentes de micro-eletrônica, tendo como seu principal consumidor o Centro de Tecnologia da Telebrás, atual CPqD.

Durante este período, a equipe do LH2 obteve uma preciosa experiência em purificação através de sistemas criogênicos utilizando peneiras moleculares, adsorvente que será empregado no protótipo avançado deste trabalho.

Em primeira aproximação o sistema de produção de hidrogênio está sendo montado como uma plataforma com alto grau de sensoriamento para que as características da máquina possam ser conhecidas e seus componentes possam ser conferidos quanto ao projeto inicial e, caso necessário, redimensionados.

O arranjo geral do sistema de produção de hidrogênio por reforma autotérmica de gás natural é apresentado na Figura 3.1, seguindo-se uma detalhada descrição de cada um dos principais componentes.

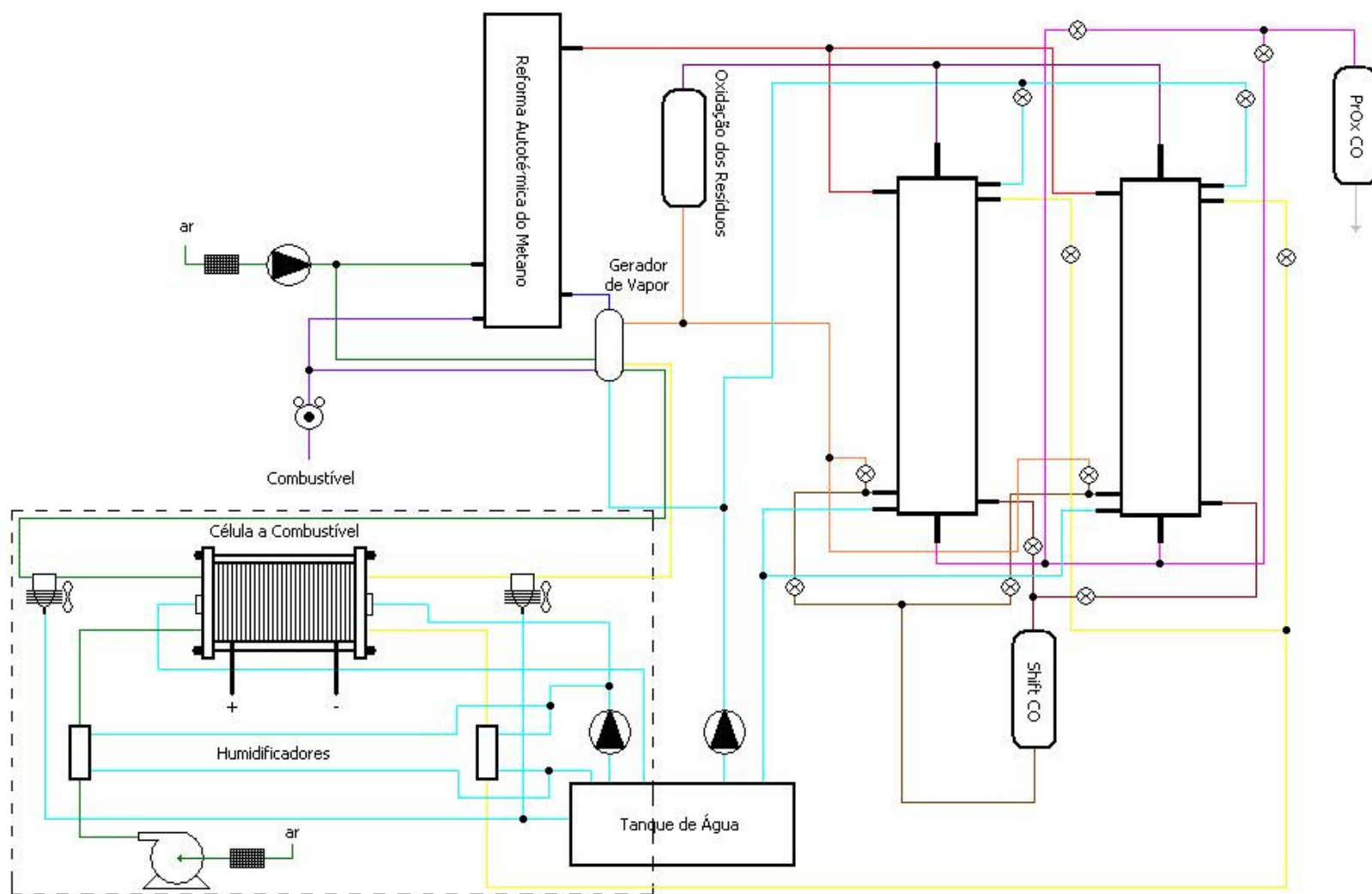


Figura 3.5 – Arranjo do sistema desenvolvido. Fonte: Elaboração Própria.

1.1.15 Especificações Gerais do Sistema de Geração de Energia Elétrica com Célula a Combustível

- Fonte de Hidrogênio: Extraído do gás natural fornecido pela concessionária COMGAS em Campinas, com Poder Calorífico Superior: $9400 \text{ kcal/Nm}^3 = 39.348,4 \text{ kJ/Nm}^3$ a pressão 1 atm (101,32 kPa) e temperatura 20 °C. Consumo estimado de 1,25 Nm³/h.
- Sistema de Reforma: Reforma autotérmica do gás natural utilizando catalisadores a base de níquel suportados em alumina, com sistema de *shift* do CO. Purificação do gás de síntese através de peneiras moleculares a base de zeólitas e sistema de remoção de CO remanescente, até os níveis aceitáveis para a célula a combustível especificada (CO < 10 ppm). Produção estimada de 3,5 Nm²/h de hidrogênio.
- Célula a Combustível: Tipo membrana de troca de prótons - PEM com potência de pico de 6 kW, alimentada com hidrogênio.
- Sistema de conversão CC/CA: O conjunto da célula a combustível será fornecido com um conversor CC/CA de potência compatível com a célula, para fornecer tensão trifásica de 220V – 60 Hz.

1.1.16 Subsistemas do Sistema de Geração de Hidrogênio

Como dito anteriormente, o sistema de geração de hidrogênio, foco de estudo desta dissertação, é subdividido em quatro subsistemas. Desta forma, possibilitou-se o estudo individual dos principais componentes por sub-equipes organizadas dentro do corpo técnico do LH2. A Figura 3.2 apresenta simplificadamente a disposição dos principais componentes do sistema de reforma.

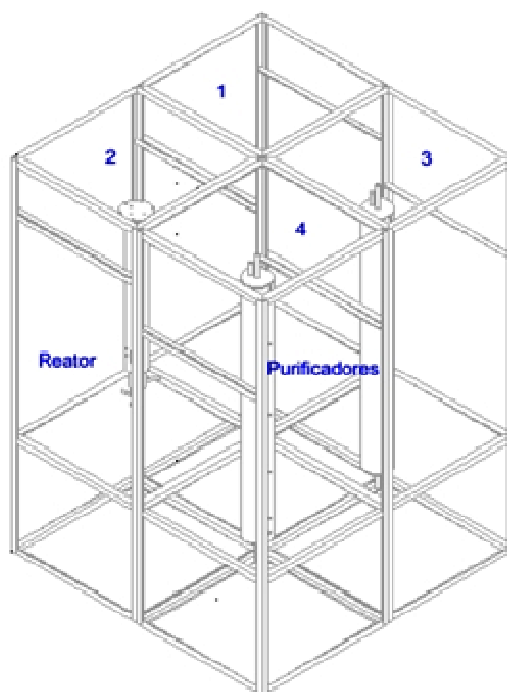


Figura 3.6 – Disposição dos principais componentes nos módulos. Fonte: Elaboração Própria.

1.1.17 Subsistema de Medição de Vazão dos Insumos

Todos os insumos de entrada do módulo de purificação passam pelo módulo de medição de vazão. Neste módulo encontra-se quatro rotâmetros Omel descritos em detalhes na Tabela 3.1 e três manômetros CHP com escala de 0 a 12 bar (0 a 1200 kPa) e mostrado na Figura 3.3.

Tabela 3.4 – Características técnicas dos rotâmetros utilizados no módulo de medição de vazão. Fonte: Elaboração Própria.

Insumo	Características	Escala
H ₂	40 psi (275,8 kPa) – 40°C	0 a 100 l/min
N ₂	40 psi (275,8 kPa) – 40°C	0 a 150 l/min
Ar	40 psi (275,8 kPa) – 40°C	0 a 150 l/min
H ₂ O	40°C	0 a 150 l/min

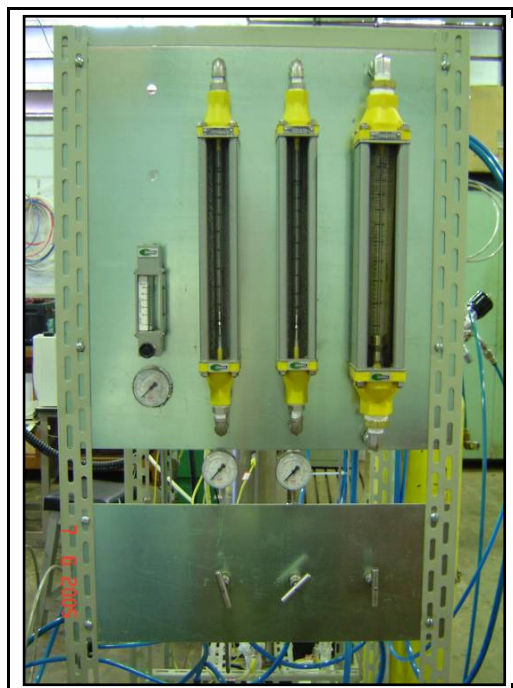


Figura 3.7 – Painel de medição de vazão. Fonte: Elaboração Própria.

1.1.18 Subsistema de Controle e Atuação

Este subsistema foi idealizado como uma parte comum a todos os outros subsistemas desenvolvidos. Esta parte é ligada às outras através de “chicotes de cabos” elaborados de acordo com as necessidades de cada módulo.

É através deste subsistema que o fornecimento elétrico de potência é realizado aos componentes como bombas, compressores, válvulas e demais dispositivos como transdutores e sensores. Deve-se salientar que neste estágio de desenvolvimento do sistema de processamento de gás natural monitoramento abrangente está sendo implantado para que todos os parâmetros relevantes do sistema sejam conhecidos quanto ao seu comportamento, inclusive nos limites do dispositivo. Este sensoramento será reduzido ao nível fundamental indispensável quando da finalização do projeto.



Figura 3.8 – Subsistema de controle e atuação. Fonte: Elaboração Própria.

Neste subsistema, Figura 3.4, estão instalados todos indicadores/transmissores de grandezas do sistema para que haja um acompanhamento visual da evolução dos parâmetros pertinentes ao equipamento, controle de temperatura para estudo de desempenho e durabilidade dos catalisadores empregados no processador de gás natural, os quais serão mais detalhadamente descritos quando se tratar do módulo do reator, e do aproveitamento térmico dos produtos envolvidos no processo, sempre na tentativa de se buscar eficiência, durabilidade e economicidade para o equipamento projetado.

1.1.19 Subsistema de Processamento de Combustível

O subsistema de processamento de combustível está composto por duas entradas de produtos, um deles contínuo e o outro apenas utilizado em caso de emergência⁴; um tanque interno de água destilada/deionizada, conectado a uma bomba para circulação e elevação de pressão, e um compressor de ar. Estes produtos compõem todos os insumos requeridos pelo sistema.

A compressão do ar ambiente para a reforma autotérmica, ocorre à aproximadamente 500 kPa e é realizada por um compressor de diafragma, isento de óleo para garantir a qualidade do ar de processo.

A Figura 3.5 mostra o desenho do reator autotérmico projetado no Laboratório de Hidrogênio para utilização no sistema descrito acima.



Figura 3.9 – Reator autotérmico para reforma a vapor projetado no Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP. Fonte: Elaboração Própria.

⁴ Às entradas estão conectados o suprimento de gás natural, combustível do processo, e um pequeno *manifold* de nitrogênio, utilizado para inertização do sistema em casos de emergência ou longa parada de operação, através da diluição do gás de síntese que poderá estar acrescido de uma quantidade não processada de ar e, desta forma, estar compondo uma mistura que satisfaça as condições de inflamabilidade.

1.1.20 Subsistema de Purificação

No módulo de purificação do sistema completo de reforma, a coluna de purificação⁵ deve ser inicialmente instalada e acoplada ao circuito de purificação e todos os circuitos auxiliares (aquecimento, resfriamento e descompressão) e posteriormente preenchida pelos elementos de purificação de um sistema de adsorção molecular (peneiras moleculares) para o gás-de-síntese gerado através da reforma autotérmica do metano. Estes elementos deverão separar o hidrogênio e torná-lo puro para aplicação em células a combustível do tipo PEM. A Tabela 3.2 mostra as características do hidrogênio para esta aplicação.

**Tabela 3.5 – Características do hidrogênio para aplicação em célula a combustível.
Fonte: Elaboração Própria.**

Grandeza	Valor
Volume	3,5 Nm ³ /h
Pressão	300 a 500 kPa
Pureza	99,95%
Quantidade máxima de CO	10 µmol/mol

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar o comportamento térmico da coluna de purificação, tanto na fase de aquecimento como na fase de resfriamento, e desta forma determinar o tempo necessário para realização de um ciclo de trabalho da coluna desde a etapa de purificação do gás de síntese para obtenção do hidrogênio purificado até a regeneração da coluna, que é realizada com o aquecimento do leito de purificação, passagem de hidrogênio purificado e finalmente o resfriamento da mesma. Após a realização da regeneração, a coluna está preparada para realizar nova purificação, o que finaliza o ciclo de trabalho.

A determinação do tempo necessário para realização do ciclo de trabalho é importante para o dimensionamento do sistema de purificação que deve produzir um fluxo constante de hidrogênio purificado para utilização em células a combustível, ver Tabela 3.2. Com a caracterização desta coluna de purificação pode-se determinar o funcionamento de duas colunas de purificação trabalhando em ciclos alternados de purificação e regeneração.

⁵ Também chamada de Purificador

Para garantir a qualidade do hidrogênio exigido pela CaC, optou-se pela purificação por adsorção molecular (peneiras moleculares) que deverão remover do gás-de-síntese, após o *shift* do monóxido de carbono:

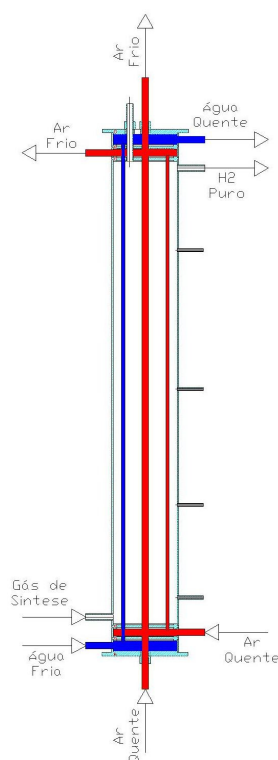
- Água residual, que será em quantidade igual à pressão-de-vapor da água à temperatura do gás-de-síntese após o reator de *shift* e após secagem física num condensador já instalado no sistema, do tipo casca e tubos e com água como elemento de refrigeração, para a qual se utilizou uma sílica-gel (*Synth*, esferas de 1-2 mm);
- Dióxido de carbono e metano, que deverão ser removidos num leito de carvão ativado (*Synth*, material granulado com dimensões entre 1-4 mm);
- Nitrogênio, removido com o auxílio de uma zeólitas 13X (também denominada 10A)
- Monóxido de carbono residual, que será especialmente adsorvido num leito de zeólitas do tipo 5A. Ambas zeólitas são fabricadas pela Grace-Davison e possuem caráter esférico com diâmetros entre 1-2 mm.

Deve-se manter em vista que os materiais relacionados à separação de cada um dos compostos apresentados acima foram escolhidos com respeito a sua principal seletividade, de forma que estes materiais não são inertes às outras substâncias. A maior preocupação do sistema deve estar com relação à água, elemento preferencial em qualquer um dos leitos implementados e que pode, deslocando substâncias já adsorvidas, tornar o hidrogênio purificado menos puro e comprometer não apenas a confiabilidade do sistema, como também seu tempo útil em ciclo de purificação.

Definido o tipo de peneira molecular a ser utilizada, optou-se pelo ciclo TSA (*Temperature Swing Adsorption*) para purificação e regeneração com o intuito de aproveitar a energia térmica contida no gás de síntese na saída do reator para aquecer a coluna de purificação, antes de passar nas peneiras moleculares para ser purificado, podendo assim, chegar a uma melhor eficiência térmica global no sistema de reforma. Para isto foram avaliadas varias configurações possíveis até chegar a que apresentasse um custo beneficio melhor, sendo levado em consideração a facilidade na

fabricação de componentes não comerciais, um melhor aproveitamento de componentes encontrados no mercado, um alto grau de monitoramento para avaliar os parâmetros a serem medidos e uma melhor aproveitamento térmico possível.

Desta forma idealizou-se a coluna de purificação apresentada na Figura 3.6 que possui três câmaras. Na câmara mais interna, representada pela cor branca, estão os elementos de purificação, bem como dois feixes circulares concêntricos com tubos de cobre, metade para circulação do ar aquecido e metade para circulação de água para refrigeração. A segunda câmara, representada na cor vermelha, é utilizada para passagem do gás de síntese logo após sua saída do reator para elevar a temperatura dos elementos de purificação no momento da regeneração da coluna de purificação. A câmara mais externa, representada em azul, é utilizada para passagem da água, a ser utilizada para resfriar as peneiras moleculares para a fase de purificação dos gases de síntese.



**Figura 3.10 – Coluna de purificação projetada no Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP.
Fonte: Elaboração Própria.**

Para analisar o funcionamento da coluna de purificação, optou-se por utilizar soluções numéricas para analisar o potencial térmico contido no gás de síntese e prever o comportamento térmico da passagem desta mistura gasosa no sistema de aquecimento da coluna de purificação.

Existem duas abordagens numéricas comuns: método de diferenças finitas e o método de elementos finitos. Em ambas as abordagens, a equação diferencial parcial de condução, Equação 3.1, sujeita a condições de contorno específicas é transformada em um sistema de equações diferenciais ordinárias (para problemas transientes) ou equações algébricas (no caso de problemas em estado estacionário) que são resolvidas para fornecer uma solução aproximada para distribuição de temperatura. No método de diferenças finitas, a discretização espacial do problema, utilizando um conjunto de pontos nodais seguida da aplicação dos balanços de energia e equações das taxas para cada um dos seguimentos discretos, resulta diretamente em um sistema de equações que são resolvidas para se obter a temperatura em cada ponto nodal.

No método de elementos finitos, a equação diferencial parcial é transformada na forma integral. A aproximação numérica da integral resulta no sistema de equações algébricas ou diferenciais ordinárias. Seja nos métodos de diferenças finitas ou de elementos finitos, a precisão da solução é melhorada conforme o número de nós utilizados para a discretização da região é aumentado. O método de elementos finitos tem sido escolhido em vez do método de diferenças finitas porque o uso de elementos triangulares simplifica enormemente a aproximação discreta das geometrias não-retangulares.

A equação diferencial parcial para transferência de calor bidimensional pode ser escrita em coordenadas cartesianas como:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \dot{q} - \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

Onde:

T é a temperatura

x é a posição na coordenada horizontal

y é a posição na coordenada vertical
 k é a condutividade térmica do material
 c é o calor específico do material
 $\dot{q}$ é a taxa de geração interna por unidade de volume
 ρ é a densidade do material
 t é o tempo

O objetivo é satisfazer à Equação (3) fornecendo uma área delimitada por condições de contorno (convecção, calor específico em escoamento interno e temperatura específica) e uma condição inicial.

O programa utilizado para a simulação da coluna de purificação foi o FEHT (Finite Element Heat Transfer), que é projetado para facilitar a solução numérica de problemas de transferência bidimensional de calor por condução em estado estacionário e transiente. Optou-se por este programa pela facilidade de utilização, associada a confiabilidade para resolução de complexos problemas de transferência de calor bidimensionais, além de fazer parte integrante do livro de transferência de calor de Incropera e DeWitt (2003) que fornecem a teoria necessária para formular o problema e interpretar os resultados.

O FEHT fornece três funções essenciais: Definição do Problema, Cálculos e Saída. O comando de Definição do Problema fornece o ambiente de definição no qual o mouse é utilizado para esboçar o contorno de materiais com linhas retas. Elementos triangulares de dimensões arbitrárias necessários na análise de elementos finitos são formados clicando-se simplesmente o botão do mouse nas extremidades dos pontos extremos das linhas. O programa monitora o processo de discretização para garantir que as linhas não se cruzem. Uma vez que a malha triangular grosseira está preparada, um comando automático de malha pode ser utilizado para reduzir a medida da malha. A Definição do Problema é completada especificando o contorno e (para problemas transientes) as condições iniciais.

Quando os cálculos são iniciados, o programa verifica, inicialmente, se todos os materiais estão apropriadamente discretizados e se as propriedades, condições de contorno iniciais estão

especificadas. Qualquer erro detectado durante a verificação é assinalado e descrito. Para problemas transientes, o método computacional (Euler ou Crank-Nicolson) e o início, a interrupção e o intervalo de tempo são seleccionados na caixa de diálogo; se nenhum erro for detectado, os cálculos são iniciados.

Uma variedade de saídas é possível. Para problemas em estado estacionário, as temperaturas nos pontos no interior do material(is) podem ser mostradas nas posições nodais ou em um dos diversos tipos de gráficos de contorno. A temperatura na posição do cursor é exibida quando o botão do mouse é pressionado. Os gradientes de temperatura no interior dos materiais podem ser exibidos por setas na direção do gradiente com o comprimento proporcional à grandeza do gradiente. O fluxo de calor através de qualquer elemento de linha pode ser determinado. Para problemas de transferência de calor transientes, as temperaturas dos nós seleccionados podem ser exibidas em um gráfico de temperatura versus tempo. Fluxo de calor pode ser representado graficamente como uma função do tempo. Os contornos e/ou os gradientes de temperatura para cada intervalo de tempo podem ser mostrados em sequência fornecendo um ‘filme’ representando as variações com o tempo.

O sistema de purificação analisado trata da transferência bidimensional de calor, em regime transiente entre dois cilindros concêntricos: um interno e um externo com diâmetro de 0,127 m, preenchidos completamente por peneira molecular como apresentado esquematicamente na Figura 3.7. No cilindro interno considera-se uma temperatura de 400 °C na entrada de ar aquecido e 100 °C na saída do sistema⁶. A superfície externa do cilindro maior é considerada exposta ao ar ambiente a 25 °C. objetiva-se determinar o tempo necessário para o início da estabilização da temperatura na área mais aquecida da peneira molecular.

⁶ Este é o menor valor de temperatura de saída admissível para evitar problemas com a condensação do vapor de água contido no ar de entrada.

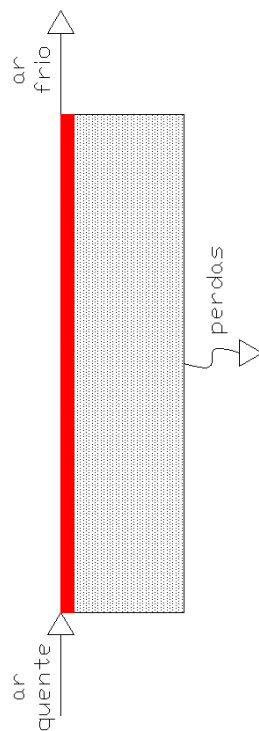


Figura 3.11 – Desenho esquemático para análise do problema. Fonte: Elaboração Própria.

Pela simetria do problema, foi considerada apenas a metade do cilindro analisado, como apresentado esquematicamente na Figura 3.6. As condições termodinâmicas do gás de síntese na saída do reator, bem como sua composição teórica são apresentadas nas Tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente.

Tabela 3.6 – Características termodinâmicas do gás de síntese na saída do reator. Fonte: Elaboração Própria.

GRANDEZA	VALOR
Vazão	$2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ (120 L/min)
Pressão	100 kPa
Temperatura	673 K (400 °C)

Tabela 3.7 – Composição teórica do gás de síntese. Fonte: Elaboração Própria.

Gás	Concentração (mol/mol)	Concentração ($\mu\text{mol/mol}$)
CH ₄	1,78 %	17.817,4
CO	3,03 %	30.282,4
CO ₂	13,99 %	139.881,7
N ₂	33,01 %	330.152,5
H ₂	48,19 %	481.866,0

3.1.1.1 Simulação do sistema de purificação utilizando o FEHT

Iniciou-se a resolução do problema no programa FEHT especificando o sistema de unidades, escala e espaçamento do *grid* como apresentado na Figura 3.8.

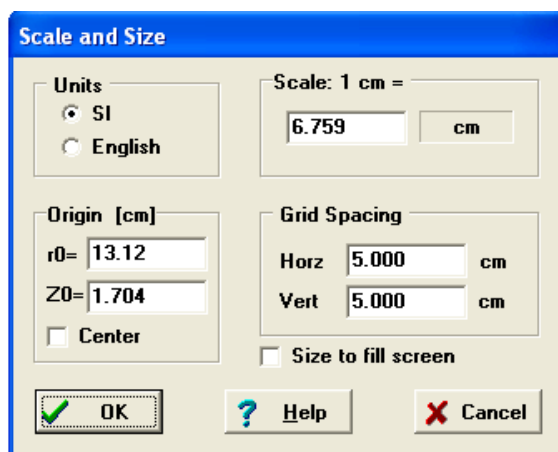


Figura 3.12 – Atributos de escala do programa FEHT. Fonte: Elaboração Própria.

O segundo passo é esboçar o contorno do problema em coordenadas cilíndricas. No caso em estudo os pontos que delimitam os quatro extremos do cilindro são:

- **Ponto 1:** **R = 1,3 e Z = 0,0 cm**
- Ponto 2: R = 4,5 e Z = 0,0 cm
- Ponto 3: R = 4,5 e Z = 100 cm
- Ponto 4: R = 1,3 e Z = 100 cm

A Figura 3.9 mostra o contorno especificado no programa FEHT.

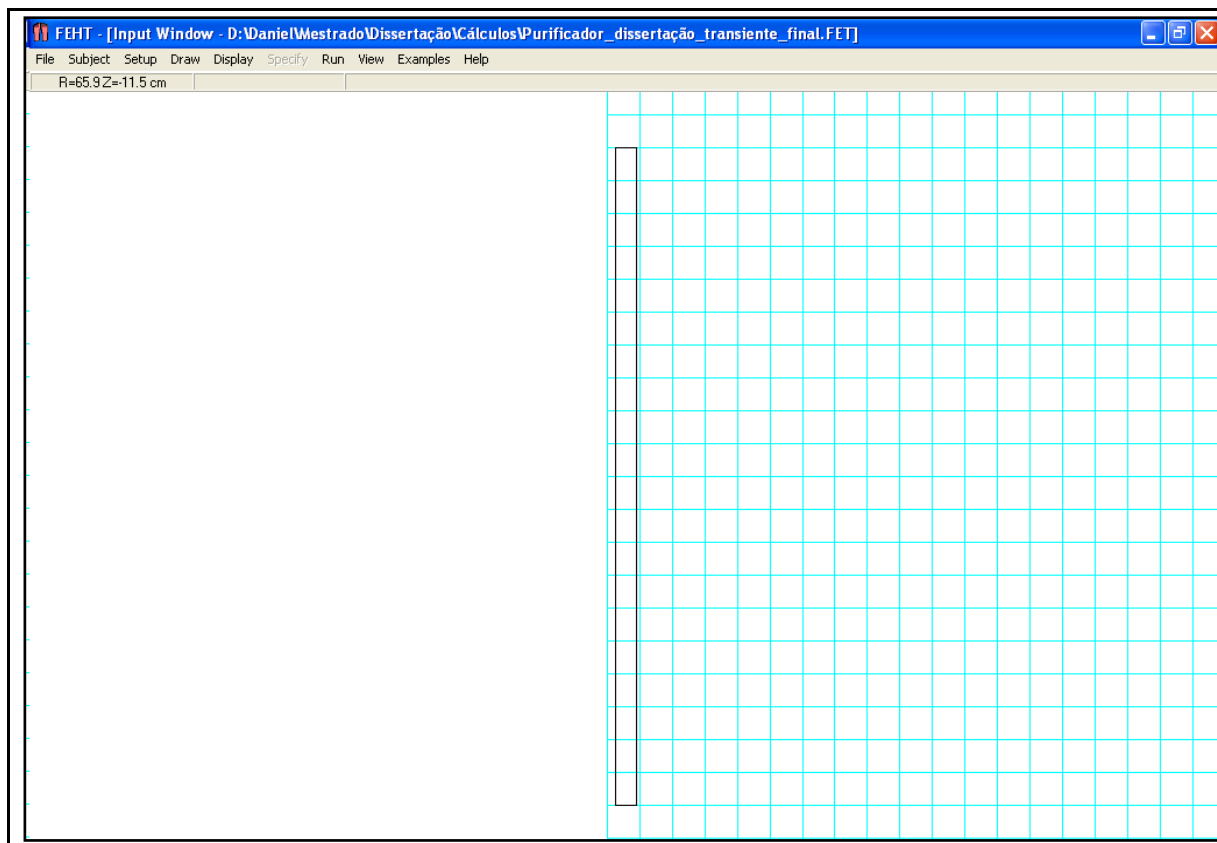


Figura 3.13 – Aparência do contorno do problema em estudo no programa FEHT.
Fonte: Elaboração Própria.

Para especificar as condições de contorno necessárias para resolução do problema, optou-se por aproximar como linear a variação da temperatura do ar de aquecimento ao longo do comprimento da coluna de purificação, como apresentado na Figura 3.10.

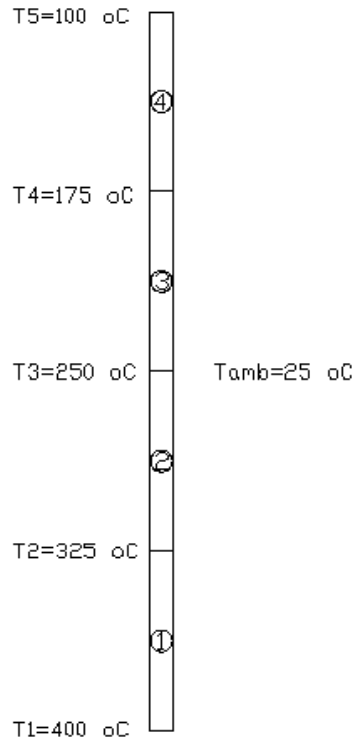


Figura 3.14 – Aproximação da distribuição de temperatura ao longo do purificador.
Fonte: Elaboração Própria.

A Tabela 3.6 apresenta as condições de contorno de entrada atribuídas a cada região da coluna de purificação de acordo com as considerações apresentadas na Figura 3.10. As condições de contorno na região externa ao sistema é dada pela convecção natural do ar ambiente a 25 °C e Coeficiente de convecção de 10 W/(m²K) Incropera e DeWitt (2003). É considerado que contorno do problema está completamente preenchido por zeólitas cujas propriedades térmicas estão apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.8 – Propriedades térmicas das zeólitas. Fonte: Elaboração Própria.

Grandeza	Valor
Condutividade	0,12 W/(mK)
Densidade	699,6 kg/m ³
Calor específico	960 J/(kgK)

Tabela 3.9 – Condições de contorno ao longo do comprimento da coluna de purificação.
Fonte: Elaboração Própria.

Localização	Condição de Contorno na Entrada
Região 1	Temperatura Média = 362,5 °C Coeficiente de Convecção = 7,7 W/(m ² K)
Região 2	Temperatura Média = 287,5 °C Coeficiente de Convecção = 7,7 W/(m ² K)
Região 3	Temperatura Média = 212,5 °C Coeficiente de Convecção = 7,7 W/(m ² K)
Região 4	Temperatura Média = 137,5 °C Coeficiente de Convecção = 7,7 W/(m ² K)

Para completar a definição do problema, é necessário discretizar a região das zeólitas em elementos triangulares e especificar a condição inicial que, neste problema, foi considerada como sendo a temperatura ambiente de 25 °C para toda a coluna de purificação. A definição do problema está finalizada. Os resultados estão apresentados logo a seguir:

Para o problema em questão foi realizado uma análise do comportamento da temperatura ao longo de 7200 s (2 horas) os nós apresentados no gráfico são referentes a temperatura no centro de cada região. O Gráfico 3.1 mostra o perfil de temperatura da coluna de purificação ao longo do tempo para nós localizados no centro do elemento de controle, com alturas explicitadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.10 – Localização dos nós no FEHT. Fonte: Elaboração Própria.

Região	Nó	Altura
1	14	54 mm
2	251	234 mm
3	16	460 mm
4	68	730 mm

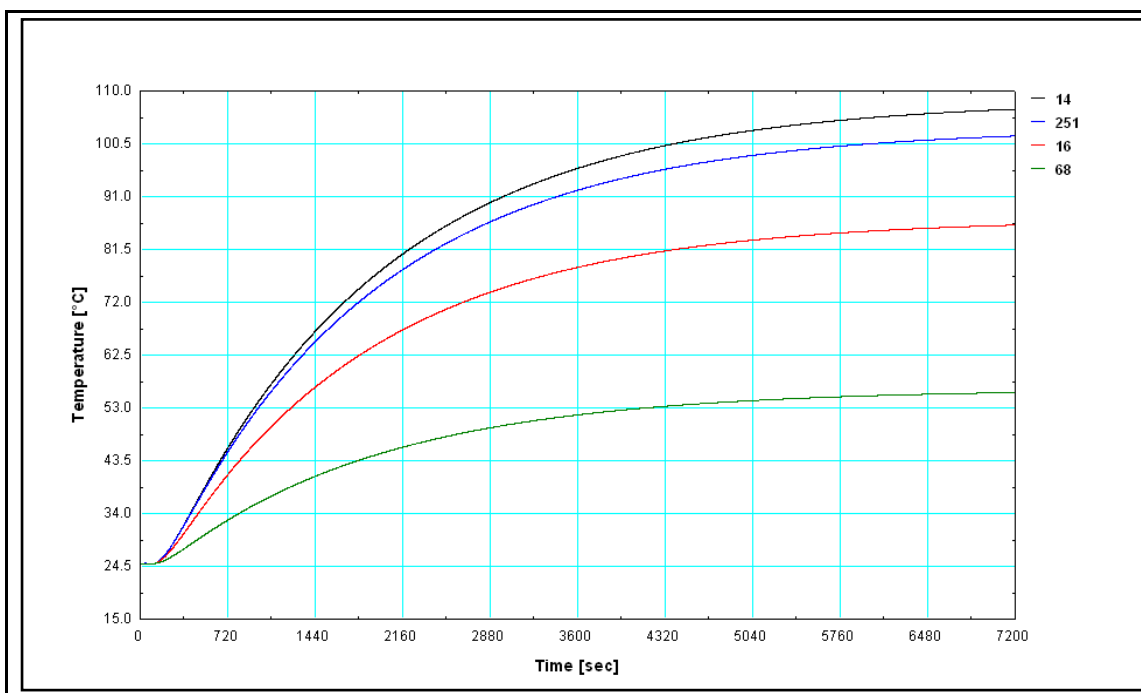


Figura 3.15 – Perfil de temperatura da coluna de purificação para nós localizados no meio das zeólitas. Fonte: Elaboração Própria.

Da Figura 3.11 pode-se observar que a partir dos 3600 s (1 hora) o aumento de temperatura ao longo da coluna de purificação torna-se menos considerável e que provavelmente não compense trabalhar a coluna em valores maiores que o de 1 hora. As Figuras 3.12, 3.13 e 3.14 apresentam a propagação da temperatura ao longo do purificador para os tempos de 1 s, 3600 s e 7200 s respectivamente.

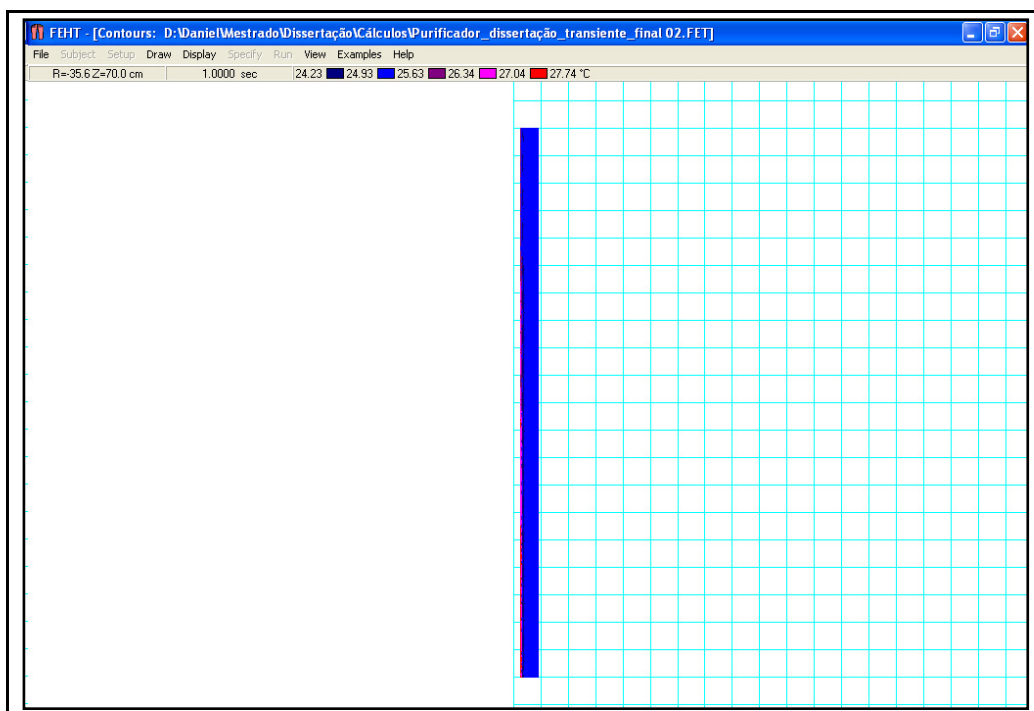


Figura 3.16 – Propagação da temperatura na coluna de purificação para o tempo de 1s.
Fonte: Elaboração Própria.

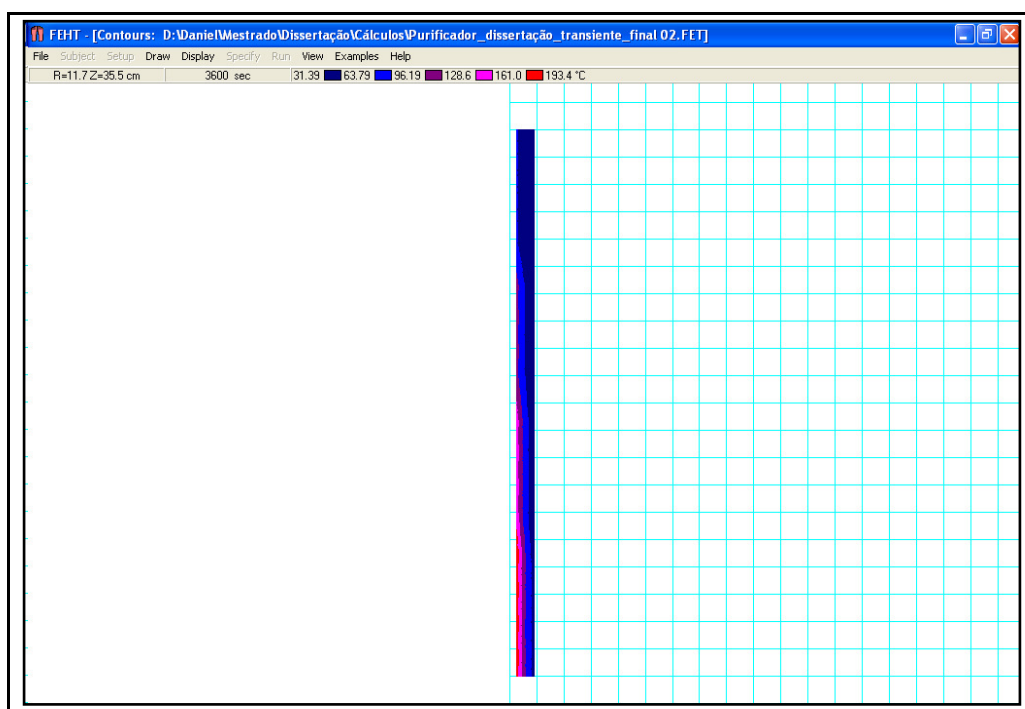


Figura 3.17 – Propagação da temperatura na coluna de purificação para o tempo de 3600s.
Fonte: Elaboração Própria.

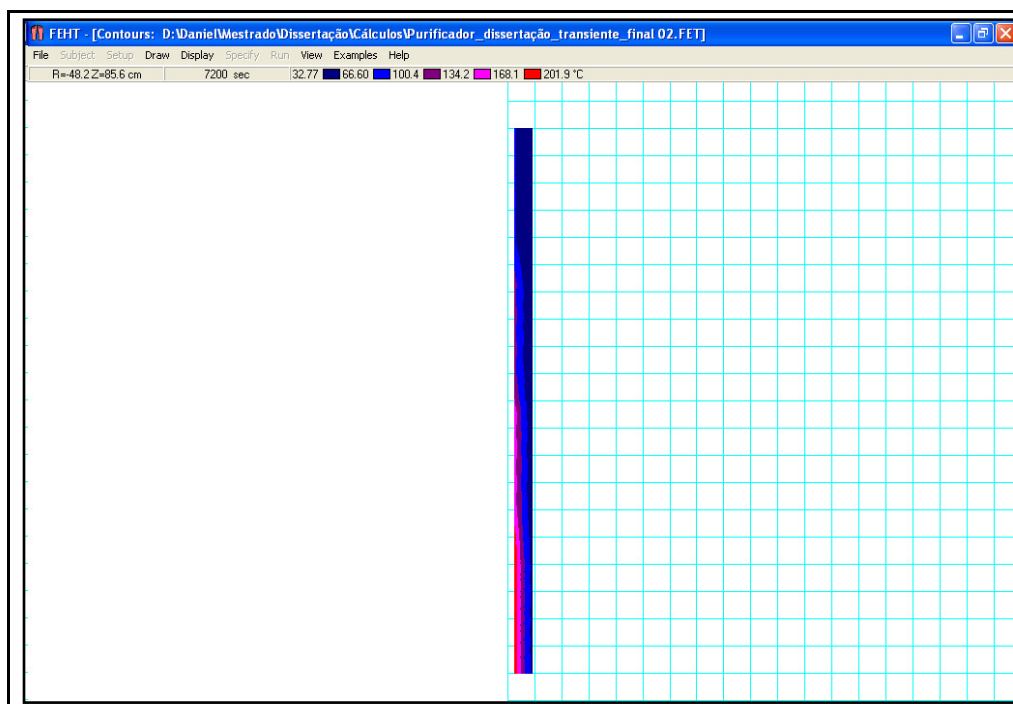


Figura 3.18 – Propagação da temperatura na coluna de purificação para o tempo de 7200s.
Fonte: Elaboração Própria.

Após verificar o comportamento da coluna de purificação através da simulação computacional passou-se a fase de fabricação e montagem do módulo de purificação apresentado a seguir.

3.2 Bancada de Purificação

Para atender às características técnicas exigidas para o sistema de purificação desenvolveu-se um módulo de purificação que é composto por quatro subsistemas: Subsistema de purificação, subsistema de aquecimento, subsistema de refrigeração, subsistema de controle, atuação e coleta de dados. Um desenho esquemático do módulo de purificação é apresentado na Figura 3.15.

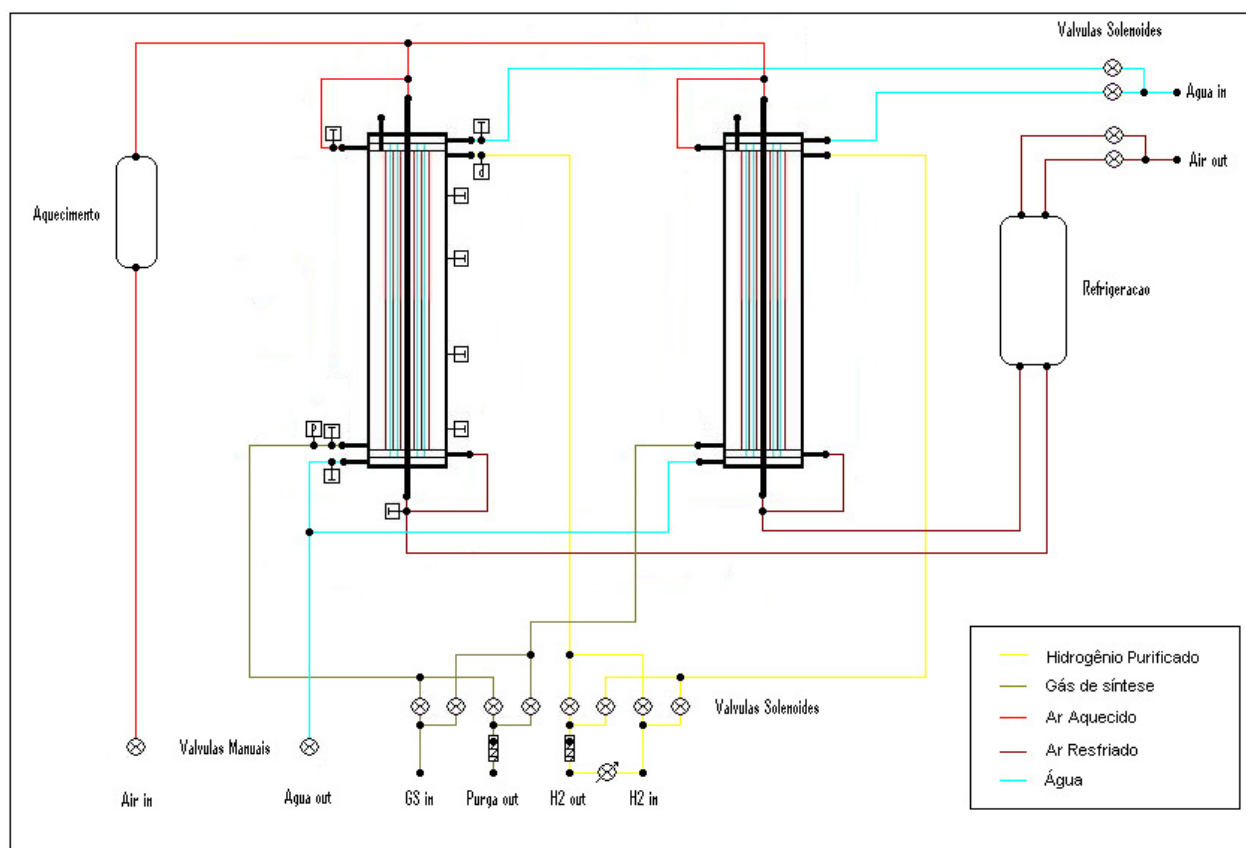


Figura 3.19 – Desenho esquemático do módulo de purificação. Fonte: Elaboração Própria.

1.1.21 Subsistema de purificação

Como apresentado na Figura 3.15, a coluna de purificação foi construída em um tubo de aço inox 316 com 127mm (5”) de diâmetro externo. Na câmara mais interna, representada pela cor branca, encontram-se os elementos de purificação, bem como dois feixes circulares concêntricos com dezesseis tubos de cobre com o diâmetro de 6,35 mm (1/4”), oito para circulação do ar aquecido e oito para circulação de água para refrigeração. A segunda câmara, representada na cor vermelha, é utilizada para passagem do ar aquecido que será utilizado para elevar a temperatura dos elementos de purificação no momento da regeneração da coluna de purificação. A câmara mais externa, representada em azul, é utilizada para passagem da água de resfriamento, que é será utilizada para resfriar os elementos de purificação para a fase de purificação dos gases de síntese.

O funcionamento do subsistema de aquecimento de ar é descrito a mais adiante:

1.1.22 Subsistema de aquecimento

O subsistema de aquecimento é composto por uma entrada de ar comprimido, um rotâmetro para medição da vazão de ar, um aquecedor de ar, dois termopares para medição da temperatura do ar na entrada e na saída da coluna de purificação e um reservatório para resfriamento do ar para posterior descarte na atmosfera.

O funcionamento do subsistema de aquecimento de ar é descrito a seguir:

1. Primeiramente o ar proveniente de um compressor externo ao módulo passa por um rotâmetro calibrado para temperatura de 40 °C, pressão de utilização de 40 Psi (275,8 kPa), com escala de 0 a 150 NL/min. Ao passar pelo rotâmetro é fixado o volume de ar que será aquecido.
2. O ar proveniente do rotâmetro passa por um aquecedor de ar que possui dez resistências aletadas cada uma com potência máxima de 600 W, apresentado da Figura 3.16. Ao passar pelo aquecedor de ar, mede-se a temperatura do ar que é previamente estipulada. Esta medição controla a potência das resistências para ter-se uma homogeneidade da temperatura do ar de saída do aquecedor.
3. Ao passar pela coluna de purificação, este ar aquecido é responsável pela elevação da temperatura da coluna de purificação, um dos procedimentos necessários para realizar a regeneração da coluna de purificação.
4. Depois de ser utilizado para o aquecimento da coluna de purificação, é realizada a medição da temperatura deste ar, que é antes encaminhado para um recipiente contendo água à temperatura ambiente, onde este ar é borbulhado e descartado a baixa temperatura no ambiente.



Figura 3.20 – Aquecedor de ar. Fonte: Elaboração Própria.

1.1.23 Subsistema de refrigeração

O subsistema de refrigeração é composto por uma bomba de água, um reservatório para água, um rotâmetro para realizar a medição da vazão de água e dois termopares para medição da temperatura da água na entrada e na saída da coluna de purificação.

O funcionamento do subsistema de refrigeração é descrito a seguir:

1. Uma bomba centrífuga com 0,37 kW de potência e vazão máxima de 40 L/min, faz circular a água de refrigeração, que fica armazenada em um recipiente de 5 litros, através da câmara de resfriamento da coluna de purificação, a Figura 3.17 apresenta uma foto do sistema de refrigeração.
2. Após ser bombeada, a água passa por um rotâmetro calibrado para a temperatura de 40 °C, pressão de 40 psi (275,8 kPa) com escala de 0 a 50 l/min.

3. Após o rotâmetro, esta água passa pela coluna de purificação com o papel de resfriá-la, numa etapa posterior à regeneração onde foi necessário aquecê-la. A temperatura da água é medida na entrada e na saída da coluna de purificação.
4. A água retorna para o recipiente, fechando assim o circuito da água de refrigeração.



Figura 3.21 – Sistema de refrigeração. Fonte: Elaboração Própria.

1.1.24 Subsistema de controle, atuação e coleta de dados

Para os testes do módulo de purificação foi implementado o controlador programável S7 – 200 da Siemens e um *touch screen* 43QR03, da mesma empresa, onde são indicadas as medições de temperatura e pressão, armazenado os dados coletados e que poderá não somente descrever o funcionamento das partes e do todo, como também alertar quanto a situações incompatíveis ao funcionamento adequado da máquina, e gerando arquivos que registrem o desempenho do sistema em cada uma de suas operações. A Figura 3.18 apresenta uma foto do sistema de controle atuação e coleta de dados.



Figura 3.22 – Painel de controle atuação e coleta de dados. Fonte: Elaboração Própria.

Todas as válvulas manuais, tubos e conexões foram escolhidos em aço inox 316 e os vasos do sistema dimensionados para 1.000 kPa (10 bar). As válvulas solenóides, assim como todos os componentes elétricos do sistema, foram normalizados com padrão elétrico de 220 Vac 50-60 Hz monofásicos, com corpo em latão, solenóide blindado e para pressão máxima de 1.000 kPa (10 bar). A vedação de todos os componentes, com exceção das conexões que têm vedação realizada com anilha, foi normalizada para a utilização de Viton®, material de maior resistência à temperatura (600°C). Os trechos que devem conduzir o gás de síntese à alta temperatura (temperaturas mais próximas às temperaturas do processo) não devem portar válvulas, sendo seu direcionamento determinado *a posteriori* de sua utilização térmica. Todos os dobramentos de tubos, montagens de conexões e válvulas foram realizados segundo recomendações internacionais da empresa Swagelok.

O sistema desenvolvido pode ser visualizado nas Figuras 3.19 e 3.20 abaixo.



**Figura 3.23 – Módulo de medição de vazão (à esquerda), módulo de purificação (ao centro).
Fonte: Elaboração Própria.**



Figura 3.24 – Módulo elétrico/eletrônico (a esquerda), *dewar* de nitrogênio líquido (purificação do ar de entrada), módulo de medição de vazão (a direita). Fonte: Elaboração Própria.

3.3 Metodologia para Teste do Sistema de Purificação.

1.1.25 Ensaio e caracterização da coluna de purificação.

Para o referido teste conta-se com a montagem experimental apresentada na Figura 3.1 (página 42).

O sistema foi testado com relação aos seus possíveis vazamentos, utilizando-se ar comprimido limpo por procedimento criogênico, através de sua passagem por um leito de condensação imerso em *dewar* contendo nitrogênio líquido (*trap* criogênico), contendo limalha metálica e, posteriormente,

por um leito de carvão ativado de forma a garantir que nenhuma impureza significativa, como água e óleo, possa alcançar a bancada de ensaios em seus sistemas e componentes de purificação.

Anteriormente à sua utilização, o referido leito de carvão ativado foi ativado através de seu aquecimento à temperatura de aproximadamente 220 °C sob baixo vácuo (cerca de 10^{-1} Torr) por período de duas horas.

Este procedimento com ar comprimido ultra-purificado deverá ainda contribuir para limpeza do sistema com relação à poeiras e traços de impurezas relacionadas à sua construção e montagem.

Feito o teste relacionado à possíveis vazamentos, procedeu-se aos testes com relação ao funcionamento (atuação e controle) de todas as válvulas e componentes auxiliares do sistema. O principal componente avaliado neste momento foi o aquecedor de ar, utilizado para simular a passagem do gás de síntese à elevadas temperaturas pela coluna de purificação, o que estará vinculado ao ciclo de regeneração do referido leito. O termopar (tipo K, com bainha em aço inox, cabeçote de compensação do tipo macho/fêmea e junta de medição aterrada, assim como todos os demais termopares do sistema) foi posicionado na saída do aquecedor e ligado a um controlador eletrônico de temperatura do tipo integral/diferencial, responsável pela temperatura final do ar utilizado.

Adiante a esta avaliação, o sistema foi avaliado quanto à utilização do ar aquecido na distribuição de calor e homogeneidade térmica do leito vazio, sendo que os pontos de medição foram posicionados conforme a Figura 3.15, que também mostra os componentes projetados para implementação da segunda geração de colunas de purificação por adsorção molecular, que pode ser operada em ciclos mistos do tipo PSA/TSA alternadamente à coluna ensaiada.

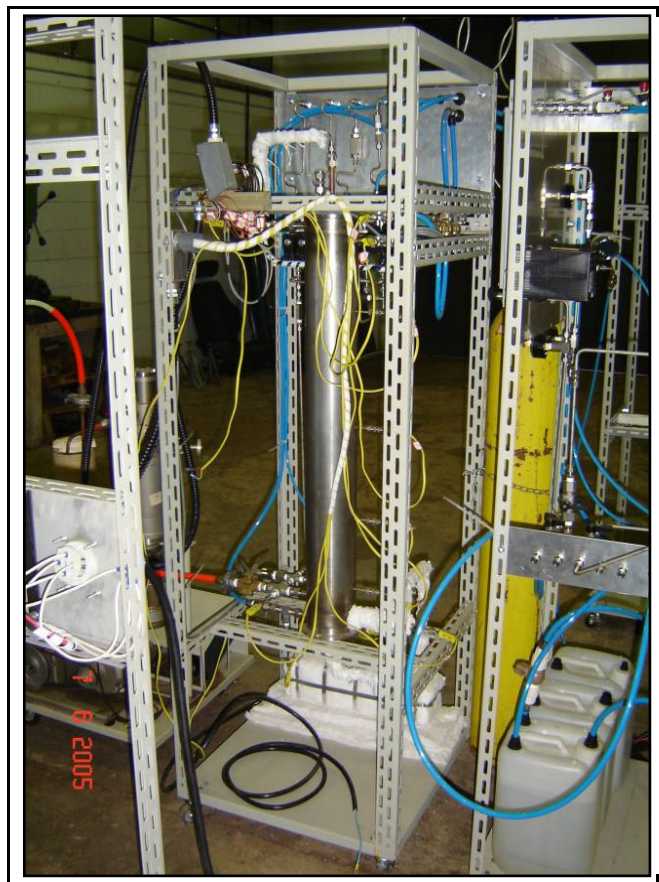


Figura 3.25 – Foto da coluna ensaiada. Segunda geração da coluna de purificação projetada para operação em ciclos PSA/TSA de purificação de misturas gasosas ricas em hidrogênio.
Fonte: Elaboração Própria.

Todos os termopares fixados ao longo do comprimento da coluna de purificação foram fixados à 1 cm adentro do casco externo, na metade da distância entre os tubos de aquecimento/refrigeração do leito de purificação. Tais termopares foram fixados com o auxílio de conexões retas do tipo 1/4" x 1/8" modificadas no lado de menor diâmetro, onde há a fixação e vedação dos termopares. Tais conexões, dotadas originalmente de dupla anilha foram substituídas por três *o-rings* de borracha natural que garantiram a estanqueidade de nitrogênio à 1,0 MPa em testes preliminares, apenas com o aperto manual da referida conexão.

Já no momento destes testes com a coluna vazia, todos os dados foram transmitidos para indicadores digitais de grandezas, para que se possa avaliar o comportamento do sistema.

Tais testes foram precedidos pela avaliação da zeólita 5A da marca Grace-Davidson, admitindo-se o mesmo procedimento para todas as possibilidades de implementação do sistema.

Para ativação do leito preenchido pela peneira molecular sem nenhum tratamento prévio, estes foram aquecidos pelo aquecedor de ar até que a temperatura média do leito fosse entre 200 - 250°C, sob baixo vácuo, garantido por uma bomba mecânica intermediada por um *trap* criogênico de nitrogênio líquido, por um período de duas horas.

Durante este procedimento a coluna recebeu duas lavagens com hidrogênio limpo, numa quantidade total aproximadamente igual a 5 vezes o volume da coluna, e também foi pressurizada no final por este gás até o momento de sua utilização numa pressão de cerca de 500 kPa. Para sua avaliação foi utilizado um gás de síntese sintético, elaborado artificialmente como padrão gasoso, apresentado na Tabela 3.4.

O desempenho inicial do leito de purificação foi quantificado através de cromatografia gasosa com amostras colhidas à baixa pressão, com o auxílio de seringas de coleta, numa frequência de 13 amostras por hora.

Tais testes de desempenho inicial foram conduzidos numa vazão que correspondia à 1 Nm³/h de hidrogênio o que, em condições reais de operação de uma planta integrada, deverá corresponder ao consumo por kilowatt elétrico gerado numa célula a combustível com 50% de eficiência elétrica, levando em consideração o consumo do próprio sistema com relação ao hidrogênio purificado utilizado para lavagem do leito de purificação durante sua regeneração, o que, em média, consome cerca de 10 a 20% do hidrogênio purificado. A pressão de operação do sistema está por volta de 500 kPa.

Os testes iniciais foram finalizados quando a composição do gás na saída do leito de purificação assemelhou-se à composição do padrão gasoso de entrada, técnica denominada por curvas de revelação. Nestas condições não apenas a pureza alcançada para o produto final foi avaliada como também o tempo que esta pureza foi mantida, indicando a seletividade de adsorção para os componentes do gás de síntese o que determinou uma ordem de revelação dos componentes

na saída do leito de purificação, o comportamento térmico do leito durante o processo exotérmico de adsorção, a queda de pressão ocasionada pela peneira molecular em sua condição de utilização, assim como os tempos de pressurização, despressurização e aquecimento do leito.

Com vista no perfil prático de aquecimento do leito de purificação e de seu tempo de vida em processo de purificação de hidrogênio, foi determinado um tempo de aquecimento, e assim uma temperatura de regeneração, para o qual o leito, despressurizado, foi aquecido para que a dessorção dos componentes separados durante processo de purificação fosse privilegiada. Após esta etapa, a coluna recebeu uma lavagem por hidrogênio puro, igual a aproximadamente 5 vezes o volume do leito de purificação, sendo re-pressurizada e posta novamente em operação de purificação de forma que seu desempenho fosse novamente, e da mesma forma que descrita anteriormente, avaliado. Isto proporcionou uma eficiência relativa ao procedimento de regeneração e indicou necessárias modificações ou adaptações ao processo.

Por final, conhecendo-se a capacidade da coluna de purificação e os tempos críticos de seu funcionamento, foi simulado, o funcionamento da coluna em regime de processo, operando num ciclo TSA.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Os dados apresentados a seguir foram obtidos nos testes experimentais do subsistema de purificação apresentado no Capítulo 3. O objetivo deste capítulo é apresentar o comportamento da coluna de purificação simulada em condições reais de utilização, bem como o funcionamento de todo o sistema de purificação com seus sistemas auxiliares.

O comportamento do módulo de purificação foi avaliado tanto na fase de aquecimento como na fase de resfriamento do purificador, de modo a determinar o tempo real necessário para realização de um ciclo de trabalho da coluna de purificação. Como apresentado no Capítulo 3, este ciclo é iniciado com a regeneração da coluna, que é realizada através do aquecimento do leito de purificação, seguido da passagem de hidrogênio purificado e finalmente do resfriamento da mesma. Neste momento, é iniciada a passagem do gás de síntese no leito de purificação até a saturação das peneiras moleculares, quando então é encerrado o ciclo de purificação e iniciado o novo ciclo de regeneração e assim sucessivamente.

A determinação do tempo necessário para realização do ciclo de trabalho da coluna de purificação mostra-se importante para o dimensionamento final do sistema de purificação, o qual deve produzir um fluxo constante de hidrogênio purificado para utilização em células a combustível, ver Tabela 3.2 (Capítulo 3). Com a caracterização desta coluna de purificação pode-se determinar, ainda, o funcionamento de duas colunas de purificação trabalhando em ciclos alternados de purificação e regeneração.

4.1 Análise e Discussão dos Resultados Experimentais

Para avaliar os diversos pontos do sistema de purificação, foram implementados 11 pontos de medição de temperatura, sendo um no controlador de temperatura do aquecedor de ar e os outros 10 ao longo da coluna de purificação, segundo indicado na Tabela 4.1.

Tabela 4.11 – Localização dos termopares na coluna de purificação. Fonte: Elaboração Própria.

Termopar	Localização
B1	Saída de H ₂
B2	Saída do ar aquecido
B3	Saída da água de refrigeração
B4	730 mm de altura da CP
B5	460 mm de altura da CP
B6	54 mm de altura da CP
B7	Entrada da água de refrigeração
B8	234 mm de altura da CP
B9	Entrada do ar aquecido
B10	Entrada do GS
TC	Saída do aquecedor de ar

Onde: TC – Termopar do controlador

CP – Coluna de Purificação

GS – Gás de síntese

Além destes termopares, constam no módulo de purificação dois sensores de pressão localizados na entrada do gás de síntese e na saída do hidrogênio purificado, utilizados para medir a queda de pressão na coluna de purificação.

Para realização do aquecimento da coluna de purificação, o ar aquecido foi nela introduzido com uma vazão mássica equivalente à utilizada para os gases de síntese aquecidos provenientes do reator de reforma. A utilização do gás de síntese aquecido na coluna de purificação, por sua vez, será efetuada somente nos momentos em que o módulo de purificação estiver acoplado ao módulo do reator.

1.1.26 Experimento

4.1.1.1 Aquecimento do Purificador

Como explicado anteriormente, o aquecimento do purificador é utilizado para regeneração das peneiras moleculares. Por não possuírem diferenças nas suas características térmicas, o estudo em questão poderia ter sido realizado para qualquer uma das peneiras moleculares. Neste trabalho, foi utilizado a zeólita 5A, que tem preferência na adsorção do CO₂ proveniente do gás de síntese.

Para realização da ativação da zeólita 5A, foi utilizado o seguinte procedimento: (1) Introdução de vácuo dentro da câmara de purificação e concomitante elevação da temperatura da coluna, realizada através da passagem de ar quente pelos tubos de aquecimento do sistema de purificação; (2) Após o início da estabilização das temperaturas ao longo do purificador, aos 90 min, foi realizada uma “lavagem” do leito de purificação com a passagem de H₂ ultra puro (H₂ UP), utilizando uma quantidade equivalente a cinco vezes o volume do mesmo; (3) Após nova estabilização da temperatura, ocorrida cerca de 120 min a partir do início da lavagem, encerrou-se o aquecimento e realizou-se a última purga com H₂ ultra puro.

Pôde-se verificar um comportamento similar no perfil de temperatura em cada ponto da coluna de purificação; porém, como esperado, as regiões com temperatura mais elevada encontraram-se próximas à entrada do ar de aquecimento, como demonstrado na Figura 4.1.

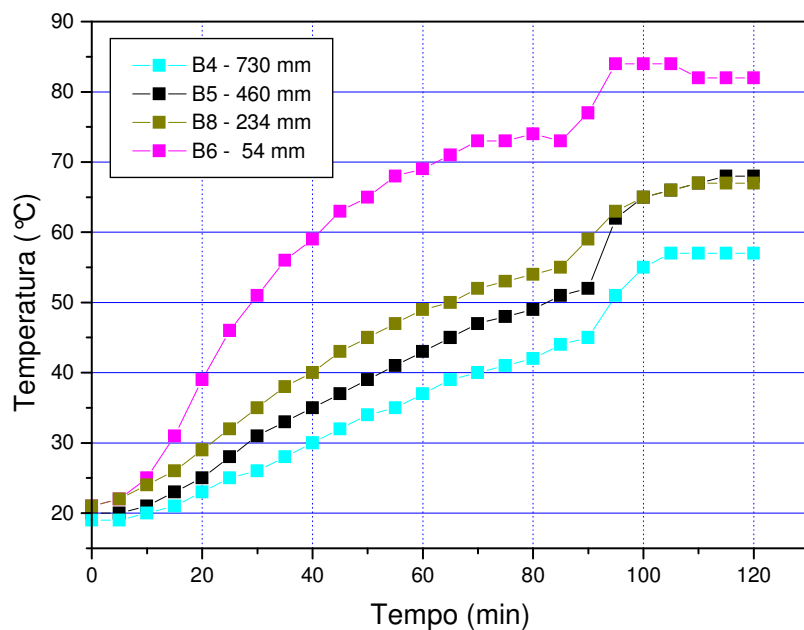


Figura 4.26 – Perfil de temperatura no aquecimento do purificador com zeólita 5A.
Fonte: Elaboração Própria.

O comportamento das temperaturas da zeólita nas duas regiões extremas da coluna de purificação, medida através dos termopares B4 e B6, está apresentado na Figura 4.2. A avaliação do comportamento das temperaturas nestas duas regiões é importante por representarem as condições mais relevantes: maior e menor temperatura, respectivamente. Na Figura 4.3 apresenta o resultado obtido para os mesmos pontos através da simulação computacional apresentada no Capítulo 3.

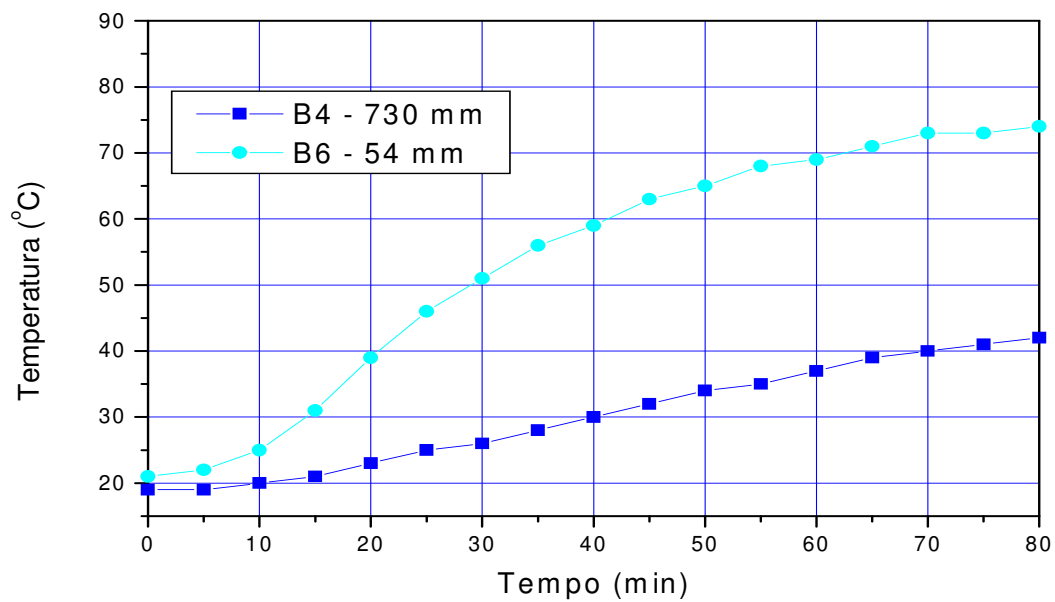


Figura 4.27 – Perfil de temperatura de aquecimento do purificador nas regiões de entrada (B4) e de saída (B6). Fonte: Elaboração Própria.

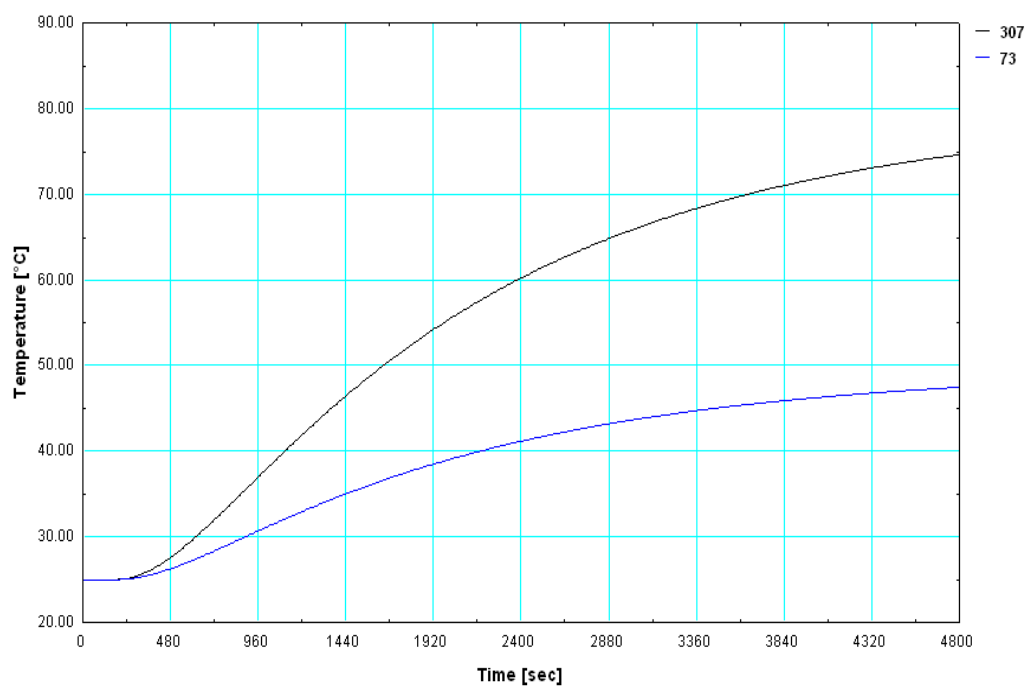


Figura 4.28 – Perfil de temperatura no aquecimento do purificador com zeólita 5A – Simulação computacional. Fonte: Elaboração Própria.

Pode-se observar um comportamento bastante parecido entre as temperaturas obtidas experimentalmente e através da simulação computacional.

A Figura 4.4 apresenta a sobreposição dos resultados experimentais e teóricos. Através dele observa-se que a condição de contorno utilizada na simulação computacional para a região de entrada do ar de aquecimento está bastante adequada. Para a região de saída foi considerado um decréscimo linear da temperatura deste ar ao longo da coluna de purificação, simplificação que se mostrou apropriada para o caso da simulação realizada já que o comportamento da temperatura é equivalente ao experimental. Porém pode-se refinar caso requerida uma maior precisão do comportamento real da temperatura na região de saída.

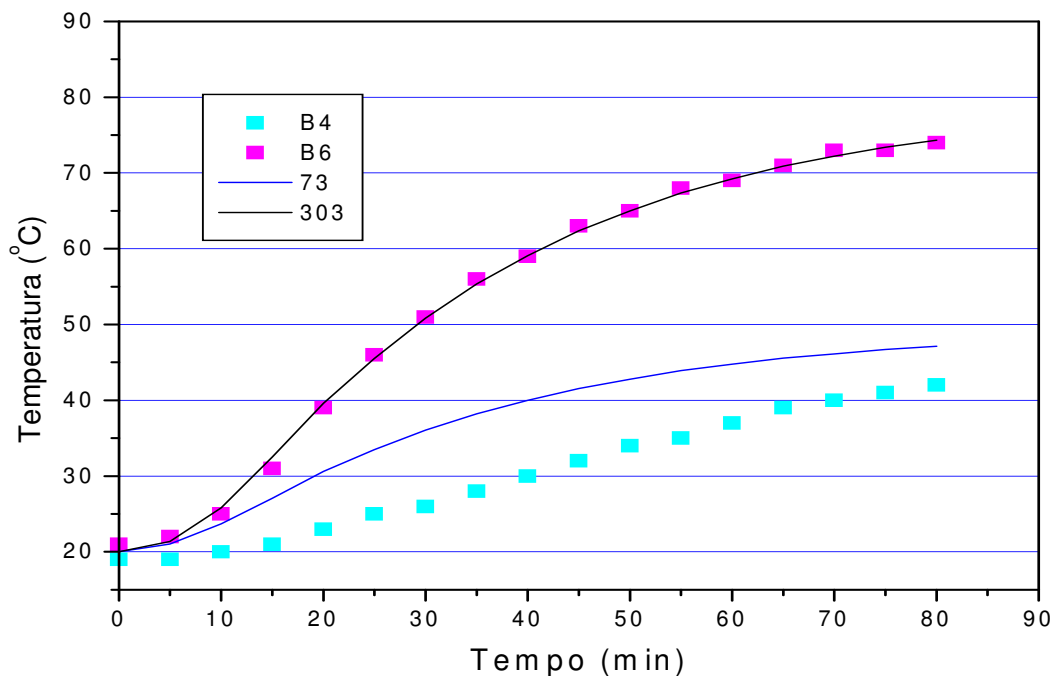


Figura 4.29 – Sobreposição dos resultados experimentais e teóricos. Fonte: Elaboração Própria.

A Figura 4.5 apresenta o comportamento das temperaturas de entrada e saída do ar de aquecimento. Pode-se notar pelo perfil de temperatura do termopar B9, a atuação do controlador para

estabilizar a temperatura de entrada em torno de 400 °C. Neste mesmo gráfico, pode-se ter uma idéia de escala entre a variação da temperatura de saída do ar e a de entrada, observando-se uma queda de aproximadamente 330 °C. Na Figura 4.6, apresenta-se, em uma escala mais apropriada, a variação da temperatura de saída do ar ao longo do tempo.

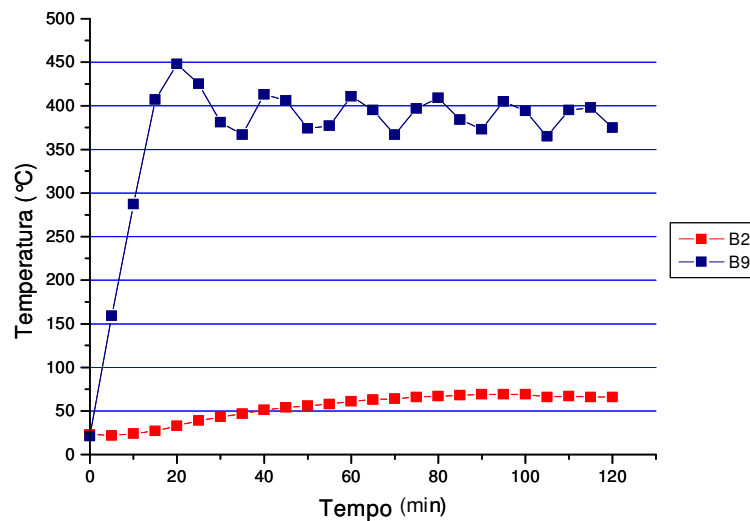


Figura 4.30 – Perfil de temperatura com zeólita 5A na entrada e na saída do ar de aquecimento B9 e B2, respectivamente. Fonte: Elaboração Própria.

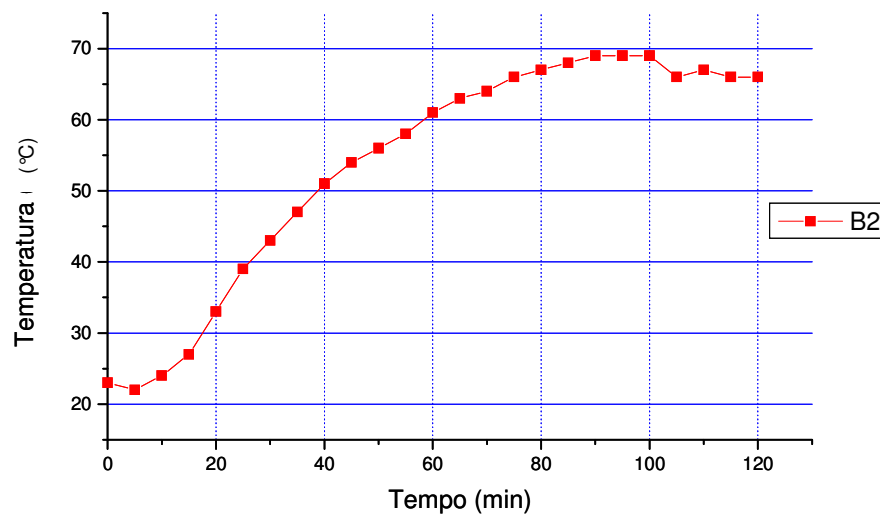


Figura 4.31 – Perfil de temperatura na saída do ar de aquecimento com zeólita 5A. Fonte: Elaboração Própria.

Durante o aquecimento do purificador, a passagem da água de refrigeração é interrompida, permanecendo, porém, um volume de $0,253 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (0,253 l) de água nos oito tubos de refrigeração, cujo perfil de temperatura é mostrado na Figura 4.7. Neste caso, a temperatura da água não ultrapassa os 70 °C, reduzindo-se após 90 min.

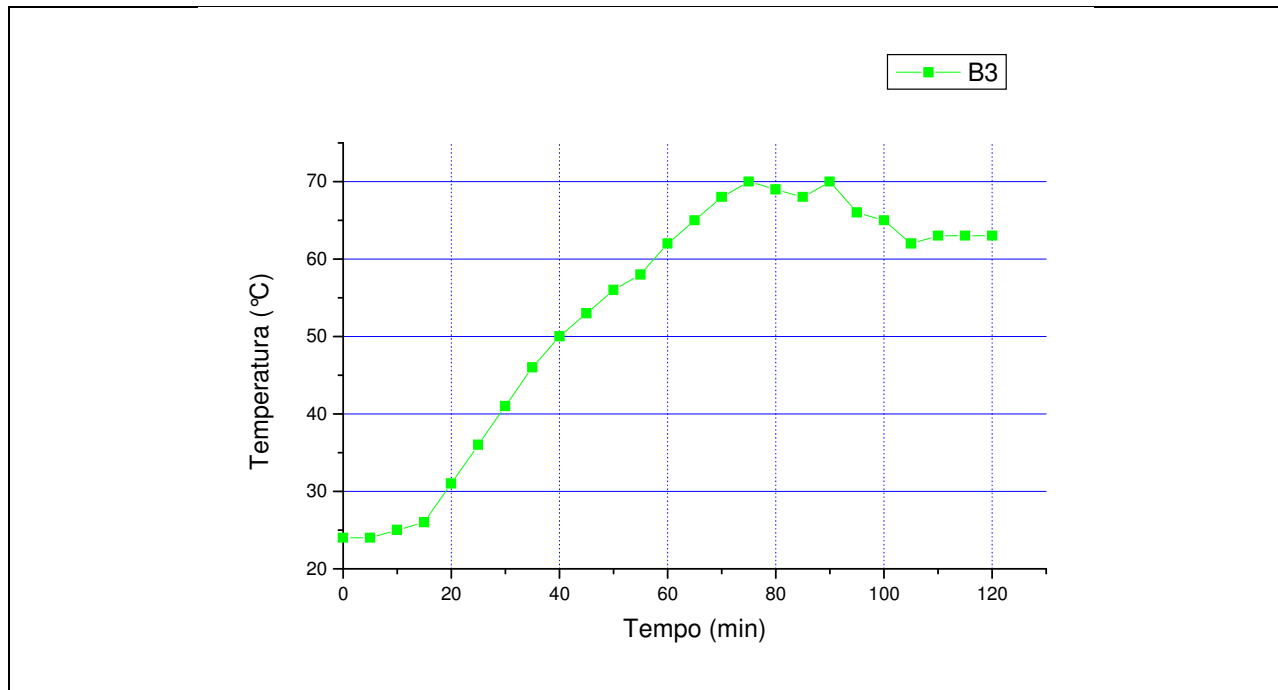


Figura 4.32 – Perfil de temperatura da água de refrigeração dentro do purificador com zeólita 5A. Fonte: Elaboração Própria.

Ao notar a estabilização da temperatura de saída do ar de aquecimento, interrompeu-se o processo de aquecimento e iniciou-se o processo de resfriamento da coluna de purificação.

4.1.1.2 Resfriamento do Purificador

A Figura 4.8 apresenta o perfil de temperatura ao longo do comprimento do purificador durante o processo de resfriamento. Pode-se verificar a tendência da temperatura do purificador de se aproximar da temperatura da entrada da água de refrigeração. Por sua vez, a Figura 4.9 apresenta o perfil de temperatura de entrada e saída da água de refrigeração. Nota-se neste gráfico um aumento da temperatura de entrada da água de resfriamento, causado pelo pequeno volume do recipiente de armazenamento de água. Algumas soluções para este problema seriam a utilização de recipientes

maiores ou o acréscimo de um trocador de calor visando diminuir a temperatura da água na saída do sistema de purificação. Esta última solução, no entanto, só se justificaria para o funcionamento contínuo do sistema, tendo em vista o seu maior custo de implementação.

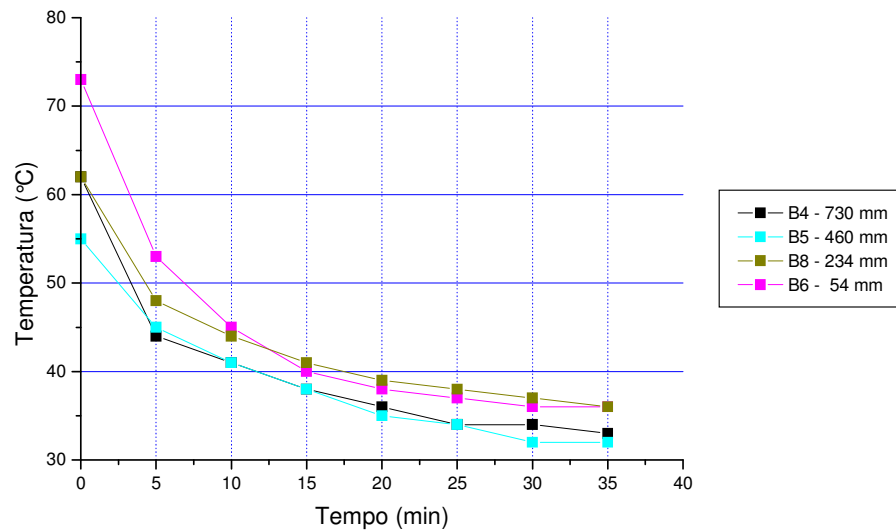


Figura 4.33 – Perfil de temperatura na refrigeração do purificador com zeólita 5A.
Fonte: Elaboração Própria.

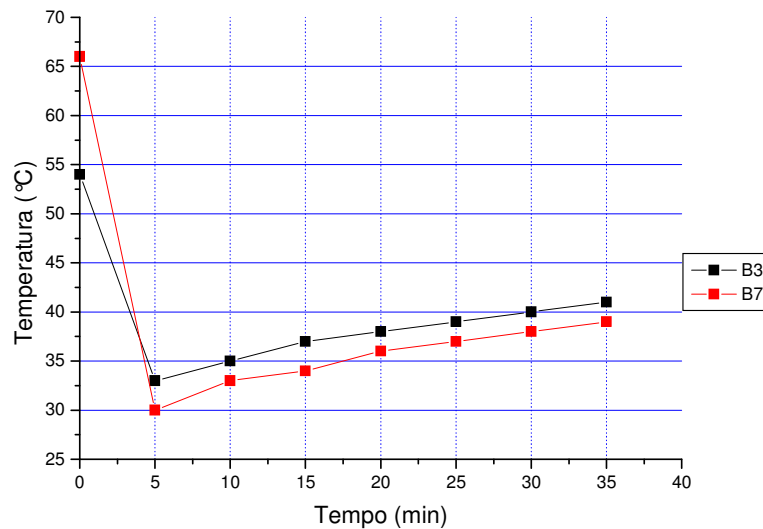


Figura 4.34 – Temperatura da água de refrigeração B7: Entrada; B3 (saída). purificador com zeólita 5A. Fonte: Elaboração Própria.

1.1.27 Ensaio de Purificação

Uma característica do processo de adsorção é a variação de temperatura causada pelo calor de adsorção. Por ser um processo exotérmico, a purificação por adsorção apresenta um comportamento característico quando se realiza a purificação. No caso da zeólita 5A, que possui preferência na absorção do CO₂, pode-se verificar a zona ao longo da coluna de purificação onde este gás está sendo adsorvido pela variação da temperatura desta zona. Durante os testes de purificação foram realizados medições de temperatura para acompanhar esta variação. A Figura 4.10 apresenta o comportamento da temperatura na purificação ao longo do tempo. Verifica-se uma onda de concentração se propagando ao longo do leito de purificação, devido ao aumento de temperatura causado pelo calor de adsorção no leito. Um histórico da temperatura para os quatro termopares instalados ao longo da coluna de purificação pode ser observado na Figura 4.10.

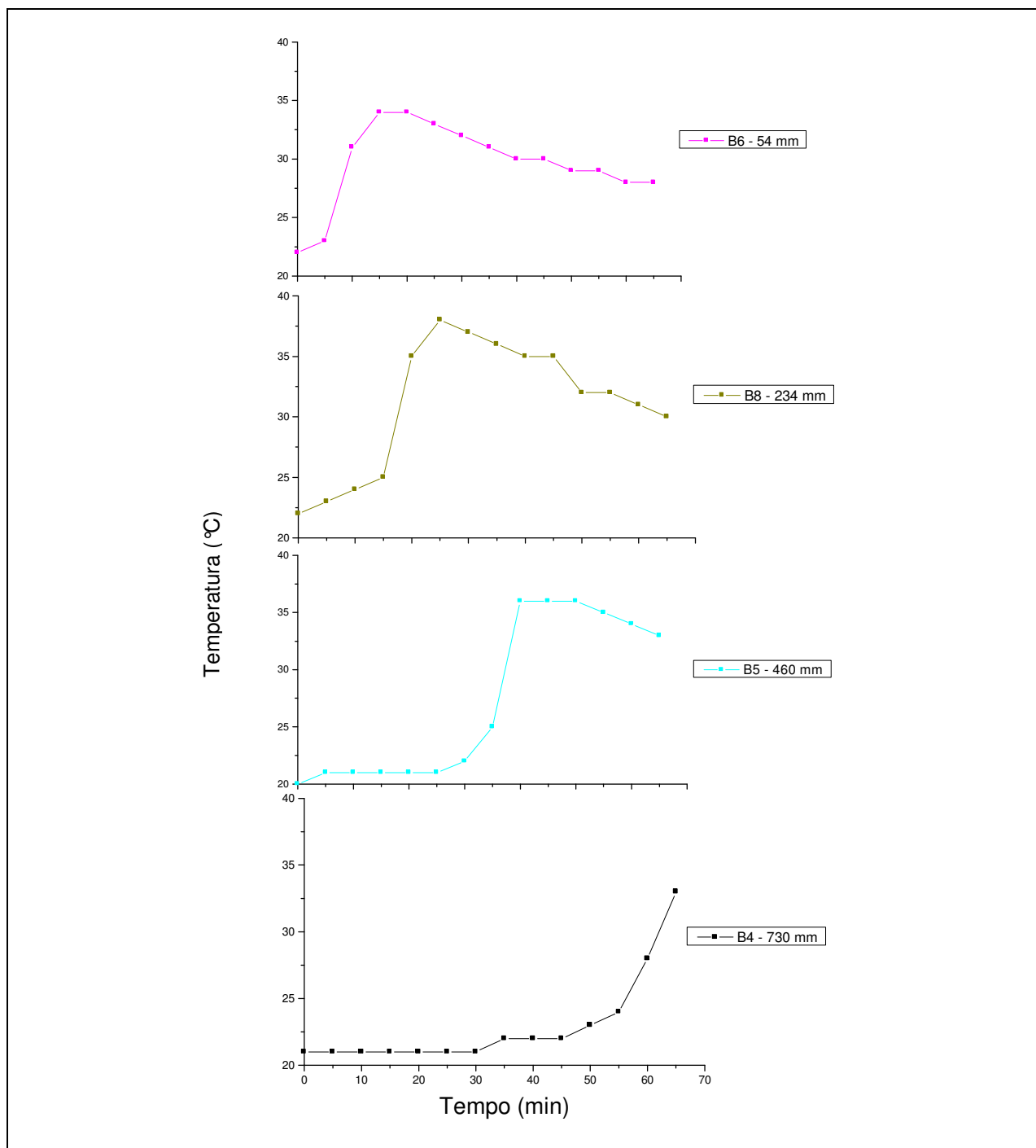


Figura 4.35 – Curvas de revelação. Fonte: Elaboração Própria.

Pelo comportamento da temperatura B4 pode-se observar que a coluna de purificação não saturou nos primeiros 60 min, mas que por volta dos 70 minutos esta condição estaria bem próxima de ocorrer. Isto mostra que o volume de zeólita que está sendo utilizado está apropriado para um

ciclo de regeneração inferior a 70 minutos. A Tabela 4.2 apresenta o resultado da análise cromatográfica das amostras do gás de síntese purificado retiradas em intervalos de 5 minutos durante o ensaio de purificação. Pode-se observar uma redução significativa dos níveis de CO₂ de 13,99% para aproximadamente 51 µmol/mol.

Tabela 4.12 – Resultado da análise cromatográfica (mol/mol). Fonte: Elaboração Própria.

Gás	H₂ (%)	O₂ (%)	N₂ (%)	CO (%)	CH₄ (%)	CO₂ (%)
Padrão Gasoso	48,2	-----	33,01	3,03	1, 8	13,99
Amostra 1	54,8	0,37	40,0	5,0	1,3	-----
Amostra 2	54,8	0,29	39,1	4,8	2,1	0,0044%
Amostra 3	52,9	0,49	39,1	4,7	2,2	-----
Amostra 4	54,9	0,28	38,9	4,8	2,3	0,0050%
Amostra 5	53,3	0,30	38,3	4,7	2,2	-----
Amostra 6	54,1	0,30	38,7	4,7	2,2	0,0049%
Amostra 7	53,4	0,34	37,8	4,7	2,3	-----
Amostra 8	53,0	0,29	37,9	4,6	2,2	0,0048%
Amostra 9	54,2	0,29	38,6	4,7	2,2	0,0057%
Amostra 10	54,6	0,33	38,9	4,7	2,2	0,0052%
Amostra 11	54,3	0,19	38,1	4,7	2,1	0,0059%
Amostra 12	55,2	0,21	38,5	4,7	2,1	0,0051%

4.2 Ciclo de Trabalho

De acordo com o apresentado neste capítulo foi determinado o seguinte ciclo de trabalho:

1. Aquecimento da coluna de purificação por 50 minutos;
2. Resfriamento da coluna de purificação a partir dos 50 minutos perdurando durante a purificação;
3. Aos 55 minutos é realizada a primeira purga de hidrogênio ultra-puro;
4. Aos 60 minutos é inicializada a purificação que é realizada durante 60 minutos.

Capítulo 5

Conclusão e Sugestões para Próximos Trabalhos

O sistema de purificação dimensionado, simulado, construído testado neste trabalho, funcionou de acordo com as especificações necessárias para a sua utilização em aplicações com células a combustível.

A simulação computacional realizada mostrou-se adequada para a análise do comportamento térmico da coluna de purificação apresentada, que em conjunto com os resultados experimentais, serviu para determinação do tempo necessário para realização do ciclo de trabalho da coluna de purificação que para a quantidade de zeólita utilizada e para a vazão especificada ficou sendo de 1 hora.

Os ensaios realizados com a zeólita 5A foram de fundamental importância para o conhecimento do comportamento térmico deste tipo de sistema. Os dados obtidos servem para o aprimoramento dos estudos e para estipular o comportamento de uma coluna com um leito misto com este tipo de material.

O elevado grau de sensoriamento da bancada de purificação utilizada neste trabalho pode ser utilizado para o estudo de outros sistemas de purificação hidrogênio inclusive com outros ciclos, como o PSA ou um misto PSA / TSA.

5.1 – Sugestões para Próximos Trabalhos

Considerando que esta dissertação poderá evoluir para futuros estudos, são apresentadas aqui algumas recomendações para o melhoramento da análise térmica realizada e da coluna de purificação.

Deve-se realizar o mesmo experimento para a Zeólita 13 X e para o carvão ativado e determinar o tempo de saturação para cada peneira molecular. Desta forma, avaliar uma mistura de peneiras moleculares adequada para retirada de todas as impureza prejudiciais a célula a combustível.

Com os dados obtidos experimentalmente, pode-se aprimorar as condições de contorno utilizadas no método numérico apresentado. A simplificação de que a temperatura varia linearmente ao longo do comprimento do purificador, gerou uma pequena diferença no perfil de temperatura da região menos aquecida.

Deve-se estudar um projeto de coluna de purificação que possa ser utilizada para o aquecimento gás de síntese com temperaturas mais elevadas.

Realizar os ensaios com o gás de síntese proveniente do reator e desta forma verificar o comportamento real do aquecimento da coluna de purificação.

Realizar testes com o ciclo PSA e ciclo misto PSA/TSA

Realizar teste regenerando a coluna de purificação com hidrogênio aquecido

Discorrida esta metodologia para todas as peneiras moleculares consideradas, deverá selecionar-se duas peneiras moleculares mais apropriadas ao referido padrão gasoso, de forma a implementar-se um leito misto e avaliar seu desempenho ao processo de estudo. Em primeiro momento, a proporção adotada para o leito deverá ser a metade para cada adsorvedor selecionado, deforma que trabalhos futuros deverão abordar não apenas outros tipos de peneiras moleculares

como também outras vazões e pressões de operação do sistema, assim como diferentes topologias da coluna de purificação.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

APPLEBY, A. J. Characteristics of Fuel Cell Systems. In: BLOMEN, L. J. M. J., MUGERWA, M.N. Fuel Cell Systems New York: Plenum Press, 1993. 614p.

AUSUBEL, J. H. Can Technology Spare The Earth? American Scientist 84 (2): 166-178, 1996.

BAYER Catálogo de Produtos. Bayer do Brasil S. A., 1980.

CAMARGO, J. C., O Etanol como Fonte de Hidrogênio para Células a Combustível na Geração Distribuída de Energia Elétrica 2004. (Tese de Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CENEH, Centro Nacional de Referencia em Energia do Hidrogênio. **Apresentação sobre a experiência da UNICAMP e do Brasil em Tecnologia do Hidrogênio.** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por danielg@fem.unicamp.br em 21/07/2004.

DOE – Department of Energy. Fuel Cell Handbook. 5ª edição. EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation. Morgantown, West Virginia, EUA, 352p. 2000.

DUANE, M. B.; JAMES B.D.; LETTOW, J. S.; THOMAS, C.E.; KUHN, R.C.; “Cost and performance comparison of stationary hydrogen fueling appliance: Task 2 Report”. Directed Technologies, Inc. 2002, www.directedtechnologies.com

EES, Engineerig Equation Solver, 1992 – 2004 S.A Klein; Educational version distributed by McGraw – Hill. Software disponibilizado pela Faculdade de Engenharia Mecânica FEM – UNICAMP.

FEHT, Finite Element Analysis. 1996 – 2000 by S.A. Klein, W.A. Beckman, and G.E. Myers Version 7.135; Academic Version for use with Introduction to Heat Transfer Incrpera and DeWitt. F-Chart Software.

FERREIRA, P.F.P.; SILVA, E. P; MARIN NETO, A.J; APOLINÁRIO, F.R.; “Sistema de Armazenamento de Energia Elétrica Utilizando Células a Combustível Para Uso Industrial”, Preceedings do V CLAGTEE, in press, 2003.

FERREIRA, P.F.P. “**Análise da Viabilidade de Sistemas de Armazenamento de Energia Elétrica na Forma de Hidrogênio utilizando Células a Combustível**”, 94p. Dissertação. FEM - UNICAMP, 2003.

FUELCELLTODAY (2003). Europe plans to invest further 2.8 bilion Euro in Hydrogen Research till 2015. Referência disponível na internet em 28;02;2004 às 11h23min <http://www.fuelcelltoday.com/FuelCellToday/IndustryInformation/IndustryInformationExterna/NewsDisplayArticle/0,1602,3636,00.html>

HIRSCHENHOFER, J Status of Fuel Cell Commercialization Efforts, American Power Conference, Chicago, IL, April 1993.

HOOGERS, G. **Fuel cell technology handbook**. CRC Press. Boca Raton, Flórida, EUA.

- HÜBNER, P., **Research on the reforming of ethanol**, in Proceedings of 3rd LAMNET Workshop, pp. 69-74, Brasilia, Brasil, Dezembro de 2002.
- INCROPERA, F. P., DEWITT, D. P., Fundamentos de Transferência de Calor e Massa, Editora LTC. Rio de Janeiro 5^a ed.
- LARMINNIE, J. Fuel Cell System Explained. Editora John Willey & Sons. West Sussex, Inglaterra. 2003. 2^a ed. 405p.
- MME Novo Modelo Institucional do Setor Elétrico. Ministério de Minas e Energia (2003). Documento obtido da internet no Site: <http://www.mme.gov.br>
- PENNER, S.S., et al. Commercialization of Fuel Cells. Energy, V. 20, n° 5, p. 331-470, 1995.
- SILVA da, E. P. Introdução a Tecnologia e Economia do Hidrogênio. Campinas: Editora da UNICAMP, 1991, 204p.
- SILVA, E. P., **Hidrogênio: Geração, Armazenamento e Conservação**. In: E. L. La Rovere; L. P. Rosa; A. P. Rodrigues. (Org.). Hidrogênio: Geração, Armazenamento e Conservação. Rio de Janeiro: Marco Zero/FINEP, 1985, v. , p. 402-420.
- SWAGELOK – Tube Fitter’s Manual por F.J. Callahan; www.swagelok.com
- TOLMASQUIM, M.T., **Fontes Renováveis de Energia no Brasil**, CENERGIA, 2003.
- XINYUAN Molecular Sieve, Figura obtida na internet em 02/02/2005 no endereço http://www.molecularsieve.org/image/Zeolite_Molecular_Sieve_B.gif
- WHITE HOUSE The State of the Union President’s Speech. 28/01/2003. Texto obtido na internet em 21/12/2003 às 11h00min no endereço: www.whitehouse.gov/news/release/2003/01/20030128-19.html
- YAGHI Laboratory, Figura obtida na internet em 02/02/2005 no endereço: <http://yaghi.chem.ucla.edu/images292x258/zeolite.gif>