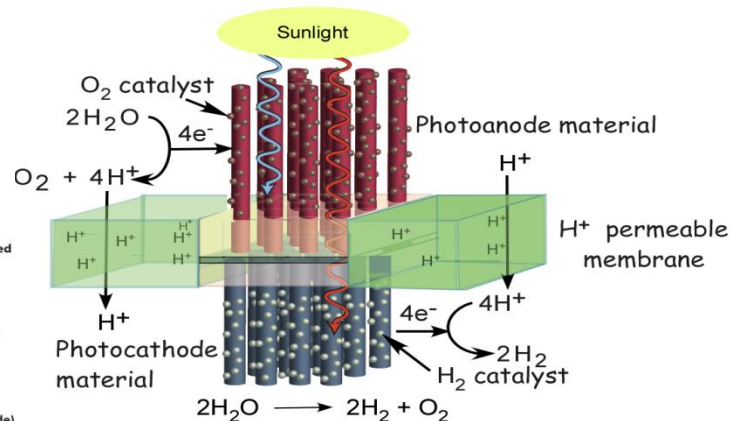
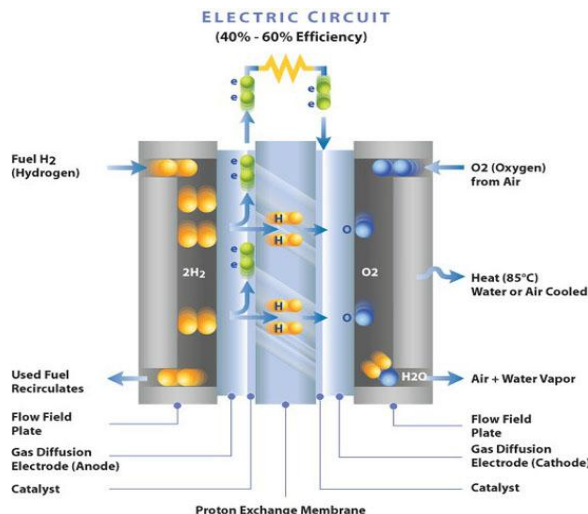




APROVEITAMENTO DE ENERGIA DO HIDROGÊNIO EM MÁQUINAS TÉRMICAS E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Carlos H. Coimbra-Araújo, Helton José Alves e Elisandro Pires Frigo

Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina

Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento - UFPR



DESENVOLVIMENTO E MEIO AMBIENTE
Revista do Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento
Universidade Federal do Paraná

Sistema Eletrônico de Revistas – SER/UFPR (www.ser.ufpr.br)
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação – PRPPG/UFPR



HIDROGÊNIO

- Energia do futuro?
- Eficiente?
- Potente?
- Limpa?
- Barata?
- Fácil de obter?
- Onde usar?
 - Máquinas térmicas, células a combustível
- Fotossíntese artificial? → Novidade do momento



CARACTERÍSTICAS ENERGÉTICAS

- Alto poder calorífico
- Alta velocidade de chama
- Ampla gama de inflamabilidade

Entalpia de combustão, em kJ/kg, para alguns hidrocarbonetos (HC) a 25 °C

Hidrocarboneto	Fórmula	Água líquida nos produtos		Vapor d'água nos produtos	
		HC Líq.	HC Gás	HC Líq.	HC Gás
Metano	CH ₄		-55 496		-50 010
Gasolina	C ₇ H ₁₇	-48 201	-48 582	-44 506	-44 886
Diesel	C _{14,4} H _{24,9}	-45 700	-46 074	-42 934	-43 308
Metanol	CH ₃ OH	-22 657	-23 840	-19 910	-21 093
Etanol	C ₂ H ₅ OH	-29 676	-30 596	-26 811	-27 731
Nitrometano	CH ₃ NO ₂	-11 618	-12 247	-10 537	-11 165
Fenol	C ₆ H ₅ OH	-32 520	-33 176	-31 117	-31 774
Hidrogênio	H ₂		-141 781		-119 953
Combustível de Jato JP8	C ₁₃ H _{23,8}	-45 707	-46 087	-42 800	-43 180

TRABALHOS COM HIDROGÊNIO - UFPR / PTI-ITAIPU

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

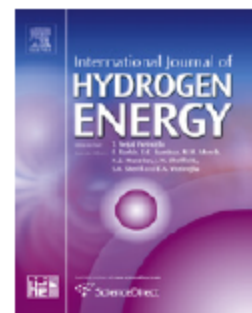


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

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



Review

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

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

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

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

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

**A BRAZILIAN STUDY OF CASE FOR BIOGAS ENERGY:
PRODUCTION OF ELECTRIC POWER, HEAT AND AUTOMOTIVE
ENERGY IN CONDOMINIUMS OF AGROENERGY**

CARLOS H. COIMBRA-ARAÚJO¹, LEIDIANE MARIANE³, CICERO BLEY
JÚNIOR³, ELISANDRO PIRES FRIGO², MICHELLE SATO FRIGO², IZABELA
REGINA COSTA ARAÚJO³, HELTON JOSÉ ALVES¹

¹Biofuels Technology Course

²Agronomy Course

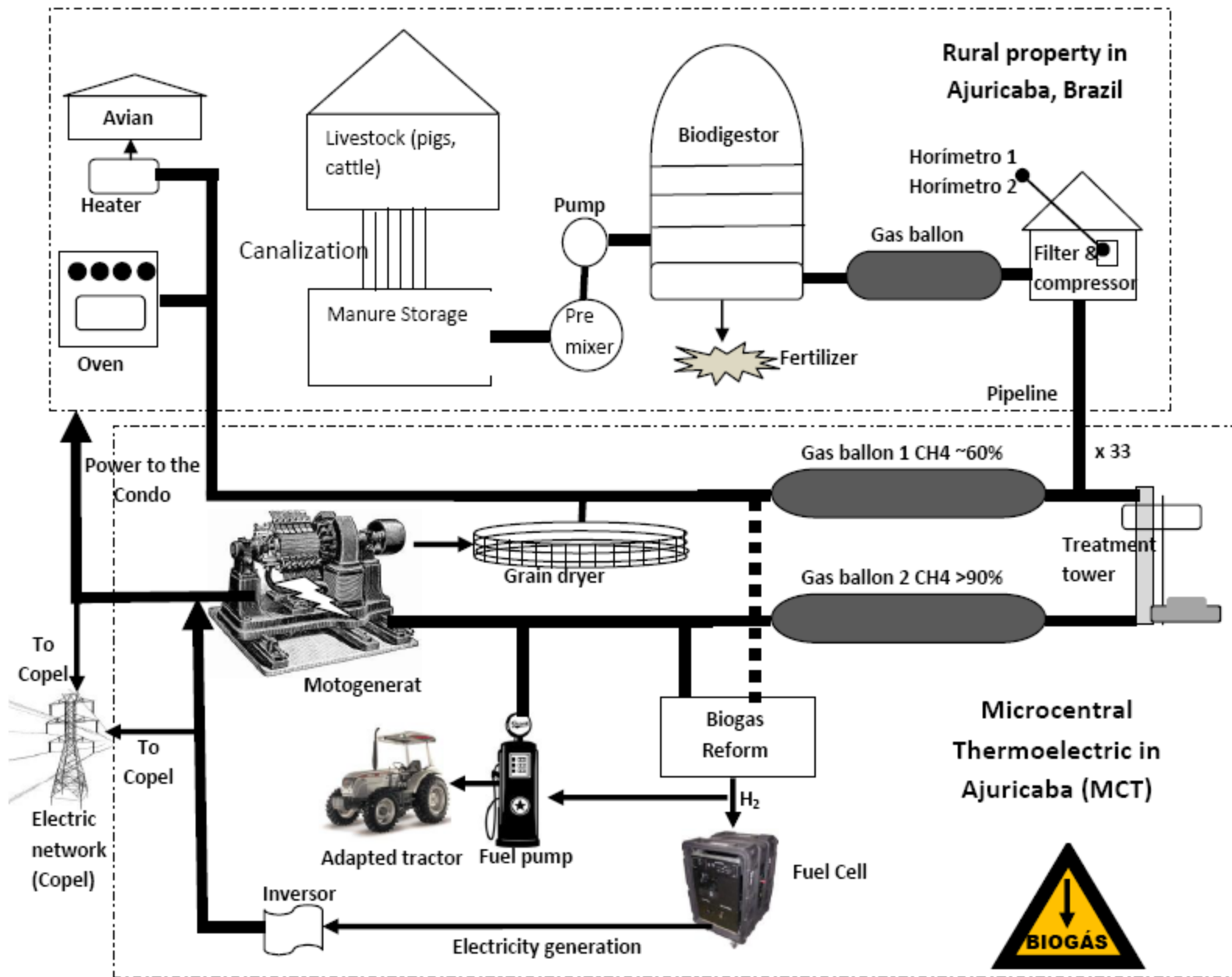
Federal University of Paraná, UFPR, Campus Palotina, R. Pioneiro, 2153, 85950-000, Palotina, PR,
Brazil.

³International Center for Renewable Energies-Biogas,

CIER-Biogas, Itaipu Office of Renewable Energy, Av. Tancredo Neves, 6731, 85856-970, Foz do Iguaçu,
PR, Brazil.

○ Submetido





Incremento das Fontes Renováveis e Alternativas

Justificativas:

- Redução da oferta de petróleo (futuramente)
- Segurança no suprimento
- Emissões de gases de efeito estufa
- Necessidade de aumento das eficiências de conversão
- Restrições ao uso da energia nuclear

**BUSCA POR COMBUSTÍVEIS DE
ALTA EFICIÊNCIA**

O HIDROGÊNIO



Vantagens

- Pode ser obtido de diversas fontes (fósseis ou renováveis)
- Sua conversão produz apenas água (menor poluição local)
- Torna vários processos mais eficientes (dependendo das etapas)
- Alta densidade de energia por massa (vantagem no uso aeroespacial)

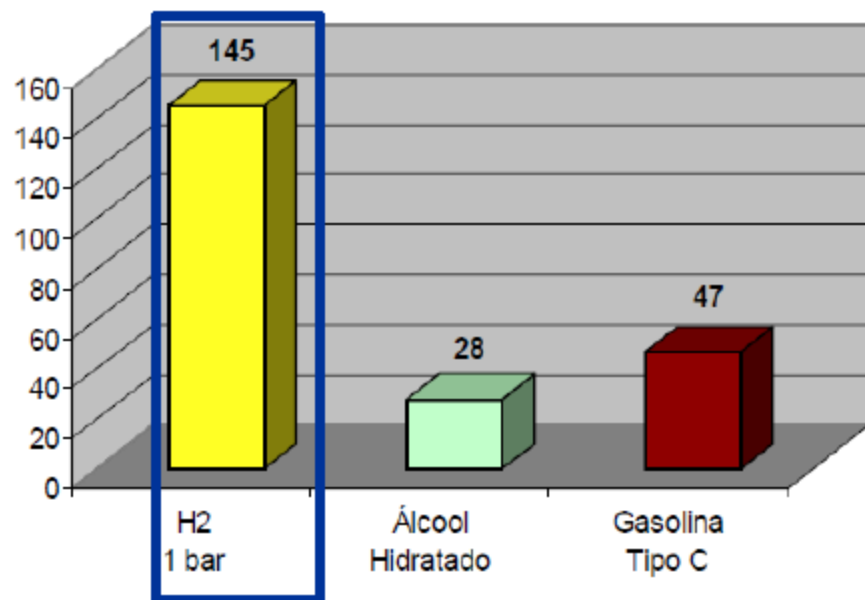




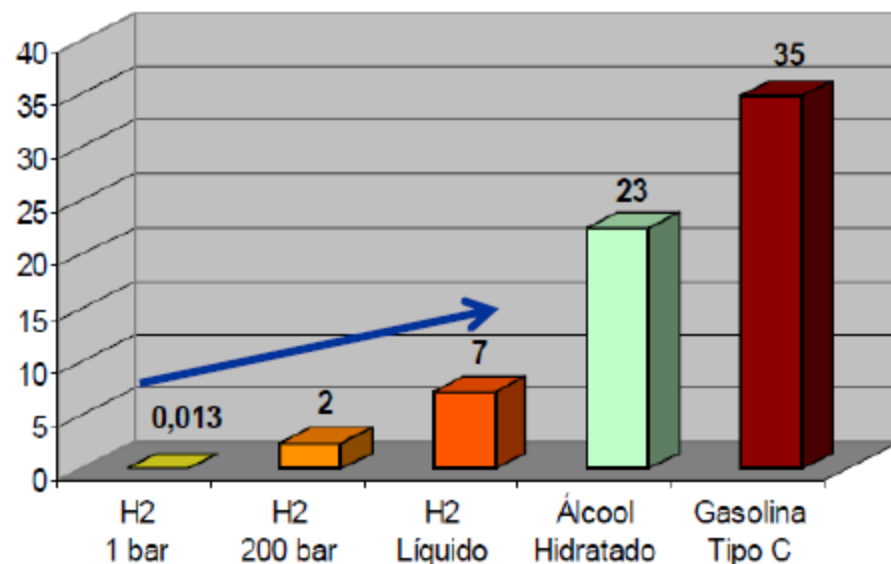
Hidrogênio: Prós e Contras

H₂ necessita ser armazenado a altas pressões ou liquefeito.

Densidade energética por massa (MJ kg⁻¹)

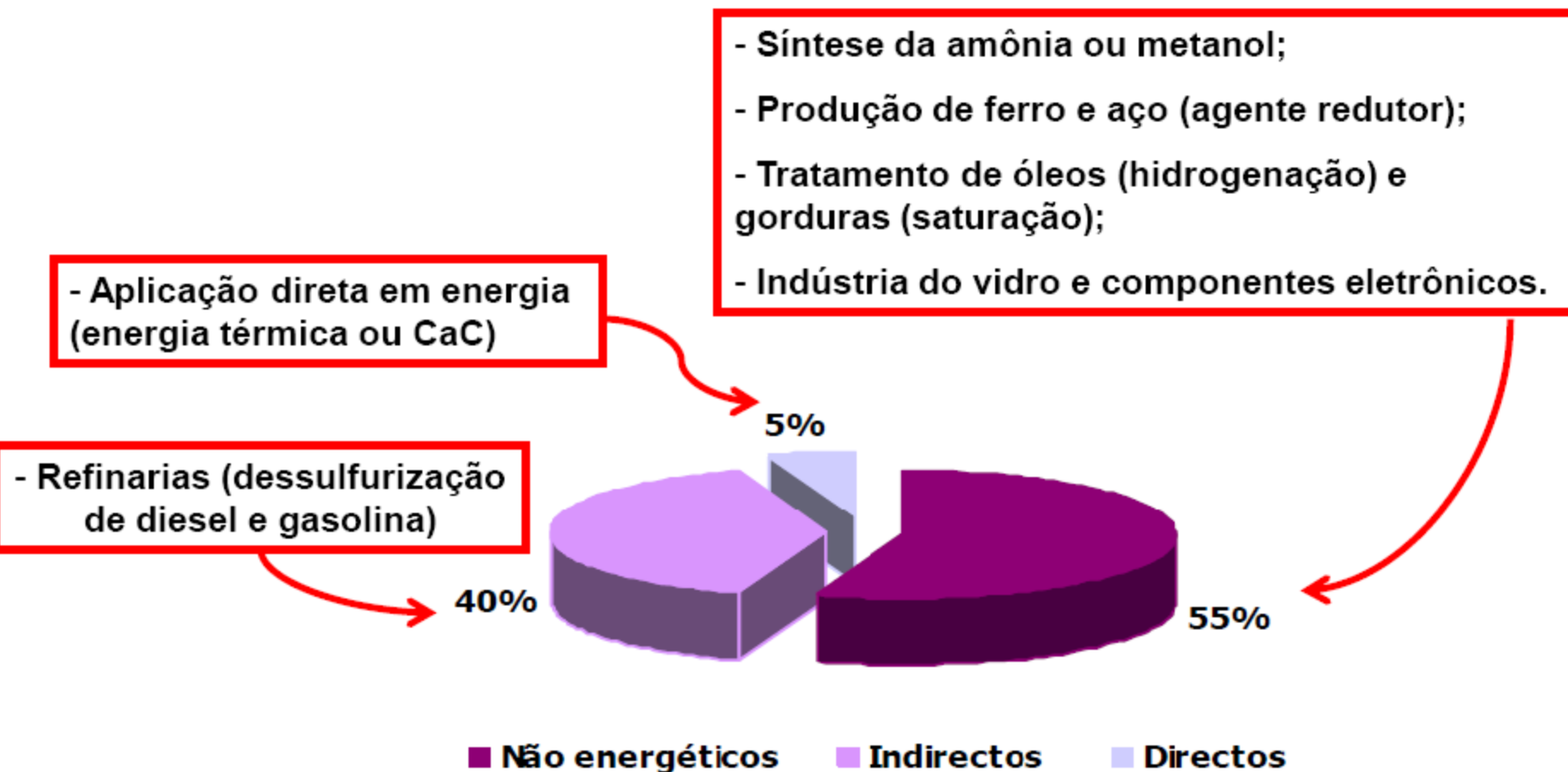


Densidade energética por volume (10³ MJ m⁻³)

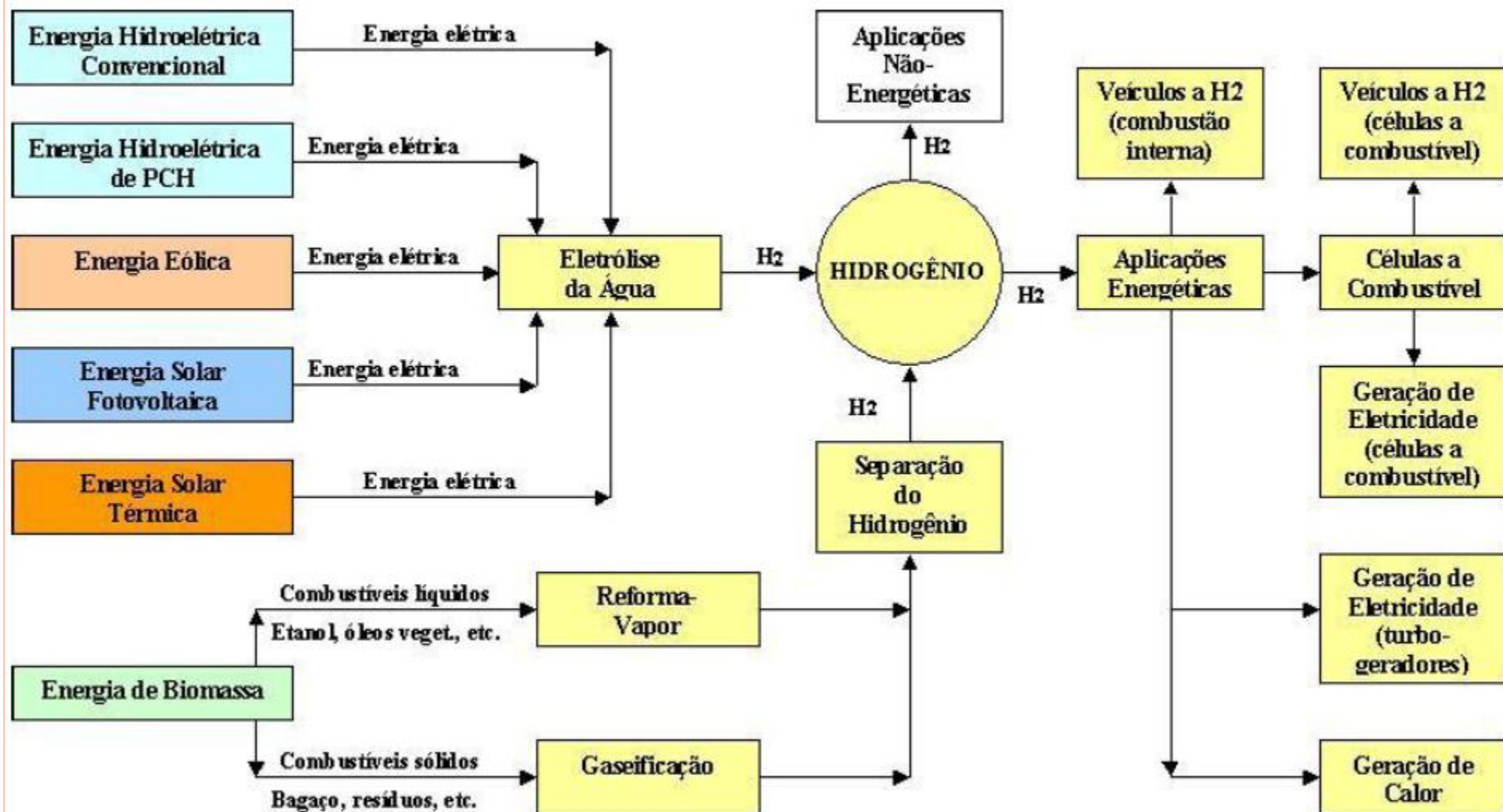


PODER CALORÍFICO MAIOR DO QUE QUALQUER OUTRO TIPO DE COMBUSTÍVEL: **145 MJ/kg**

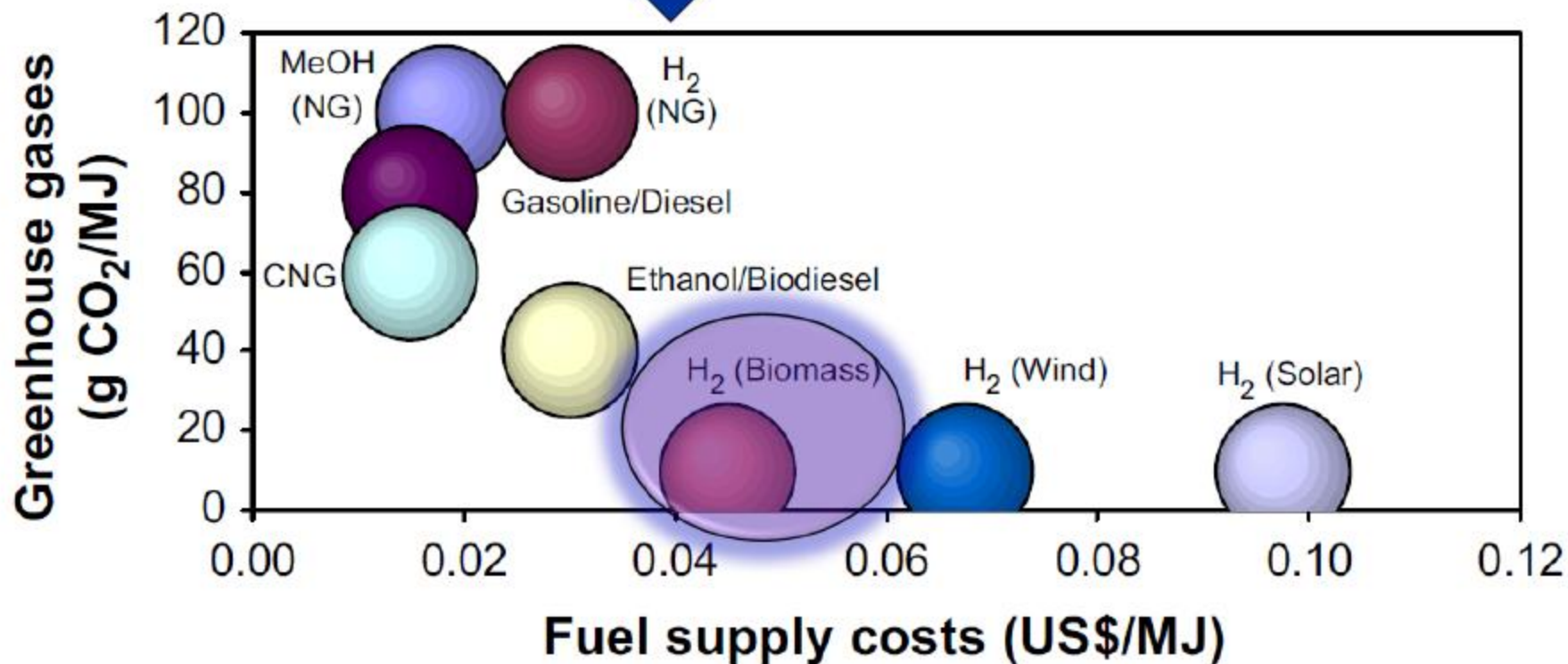
USOS DO HIDROGÊNIO



GERAÇÃO DE H₂ VIA FONTES RENOVÁVEIS



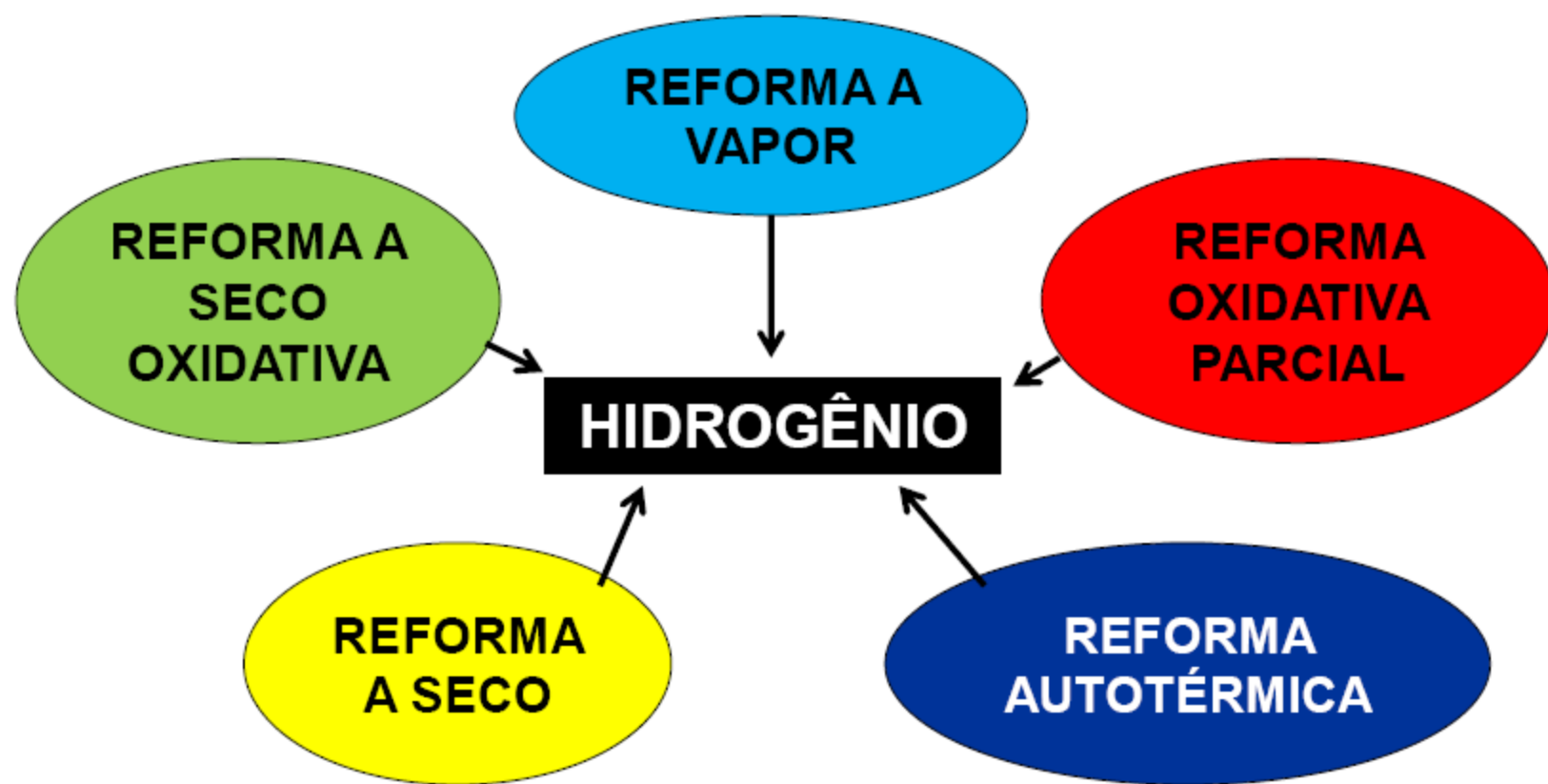
CUSTOS DOS COMBUSTÍVEIS X EMISSÃO CO_2





DEFINIÇÃO DE REFORMA

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



FLUXOGRAMA: BIOGÁS - HIDROGÊNIO - CaC

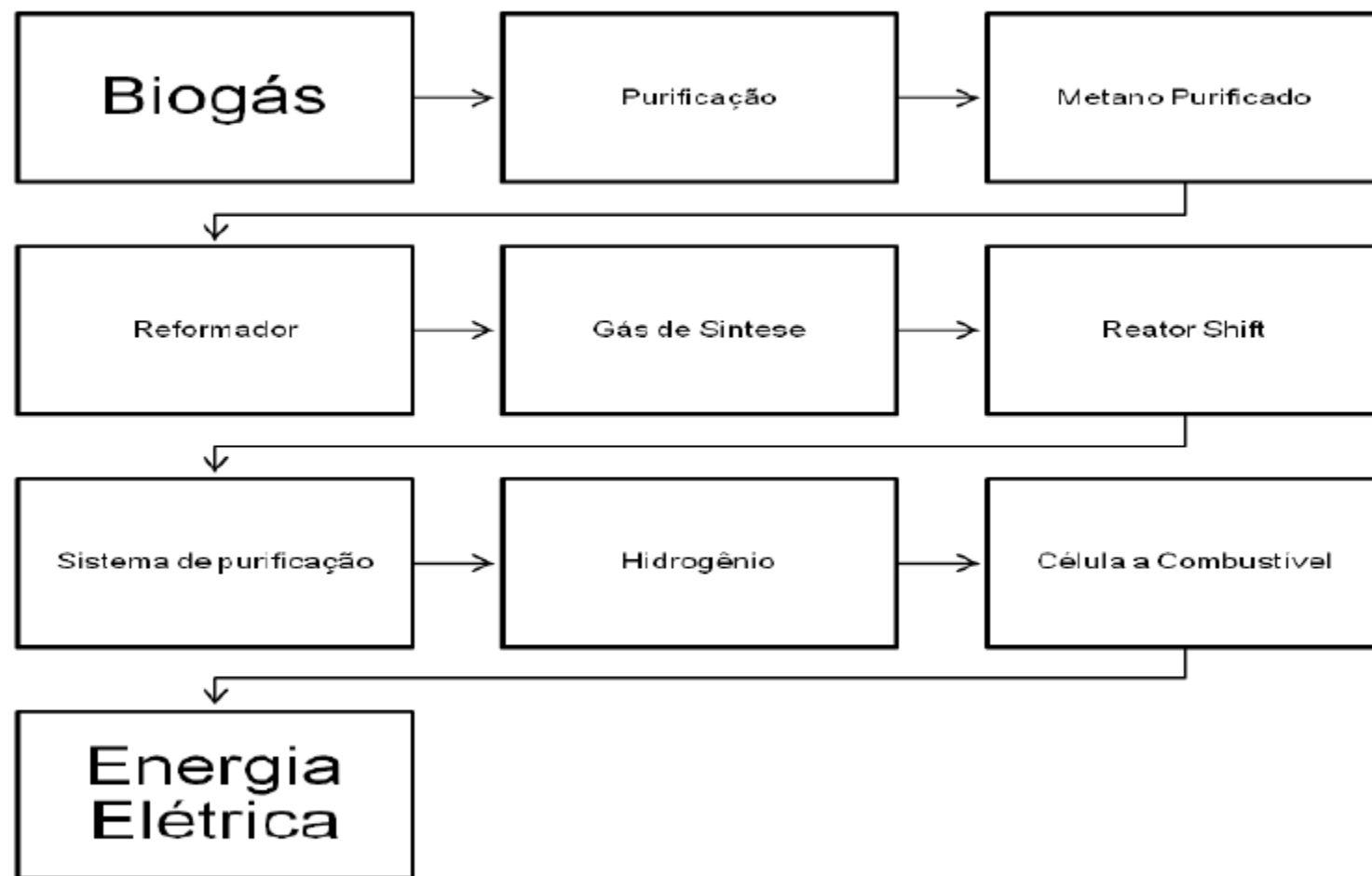


FIGURA 3. Fluxograma da produção de energia do hidrogênio por reforma de biogás
Fonte: Adaptado SORDI *et al.* (2006)

MÁQUINAS TÉRMICAS

- Máquinas que funcionam a partir do fluxo de calor para a obtenção de trabalho mecânico
 - Máquina a vapor (usinas termoelétricas), motor de combustão interna (carros, ônibus, caminhões), motor a jato, motor de foguete, etc.



USO DE HIDROGÊNIO EM MÁQUINAS TÉRMICAS

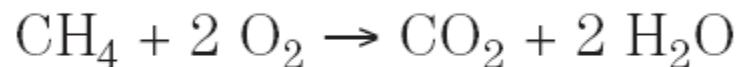
- Uso direto de H_2 puro em motor de combustão interna
 - Aumento na economia de combustível devido a seu alto poder calorífico
 - Ausência de produção de CO_2 , continuando produção de óxidos nitrosos (como esperado)
 - Problema: segurança $\longrightarrow$ risco de vazamento acarreta alto risco de incêndio com chama invisível
- Uso do H_2 misturado (blend) a algum combustível líquido como gasolina, álcool ou diesel ou gasoso como gás natural ou biogás (ex. Ronn Scorpion)
 - Aumento do poder calorífico do combustível
 - Diminuição da concentração de CO_2 no escapamento
- Uso em motor de foguete



EXEMPLOS

- Combustão de metano (biometano) em um motor:

Quando um combustível constituído por hidrocarbonetos é queimado, o carbono e o hidrogênio são oxidados. Por exemplo, considere a combustão do metano.

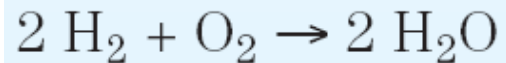


Nesse caso, os produtos de combustão incluem dióxido de carbono e água. A água pode estar na fase vapor, líquida ou sólida, dependendo da temperatura e pressão dos produtos de combustão.



EXEMPLOS

- Combustão do hidrogênio puro em um motor de foguete (tanque de oxigênio puro)

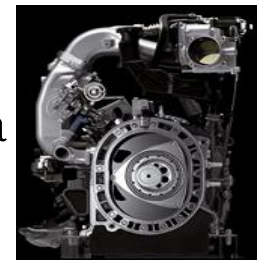


- Combustão do hidrogênio puro em um motor de carro
 - A mesma reação de combustão acima com a presença de nitrogênio nos reagentes e nos produtos
 - Não há presença de CO₂
 - Eficiência térmica é maior? Não necessariamente, pois em motores do ciclo Otto, p.ex., eficiência térmica depende da taxa de compressão do motor!
 - A economia de combustível é maior? Sim, pois o poder calorífico é alto!

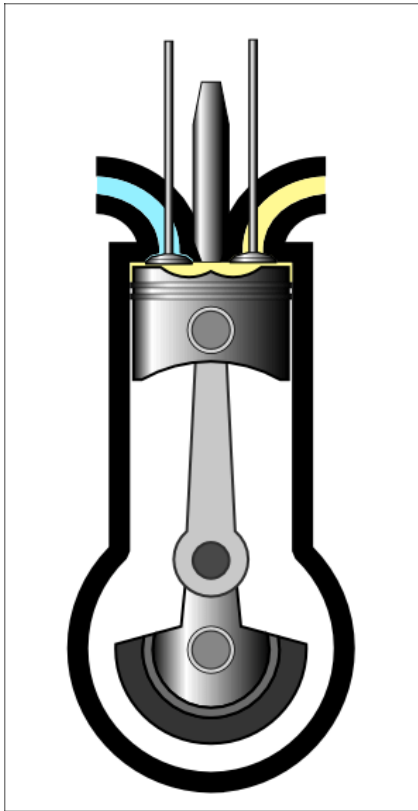


USOS HISTÓRICOS

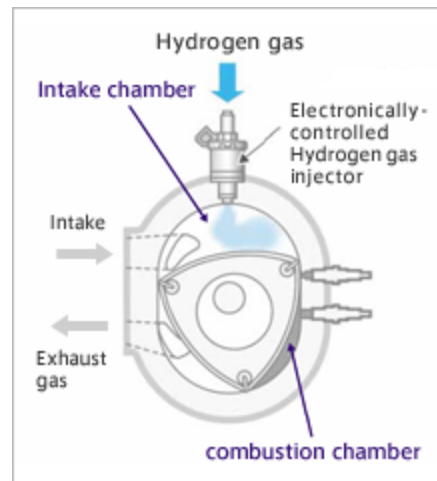
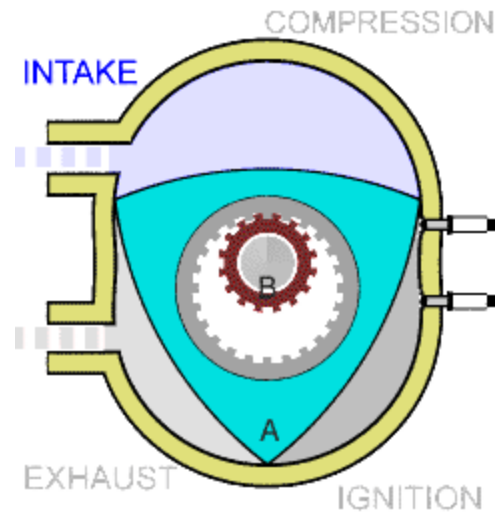
- 1807: motor a hidrogênio de François de Rivaz
- 1820: “On the Application of Hydrogen Gas to Produce Moving Power in Machinery”, Cambridge Philos. Soc. (W. Cecil)
- 1863: Hippomobile de Lenoir (carro movido a gás hidrogênio)
- 1870: motores Otto gasolina+H₂
- 1991: Mazda HR-X
 - Autonomia: 230 km
 - Câmara de combustível e pistão em locais diferentes (pistão e virabrequim horizontal) a partir da tecnologia Hydrogen Rotary (HR) Engine (motor do tipo Wankel)
 - 100 HP
 - Até 2007 foram lançados outros modelos semelhantes como HR-X2 (1993), MX-5 (1993), Capella Cargo (1995), RX-8 (2003), Premacy (2007)



CURIOSIDADE: HR DA MAZDA



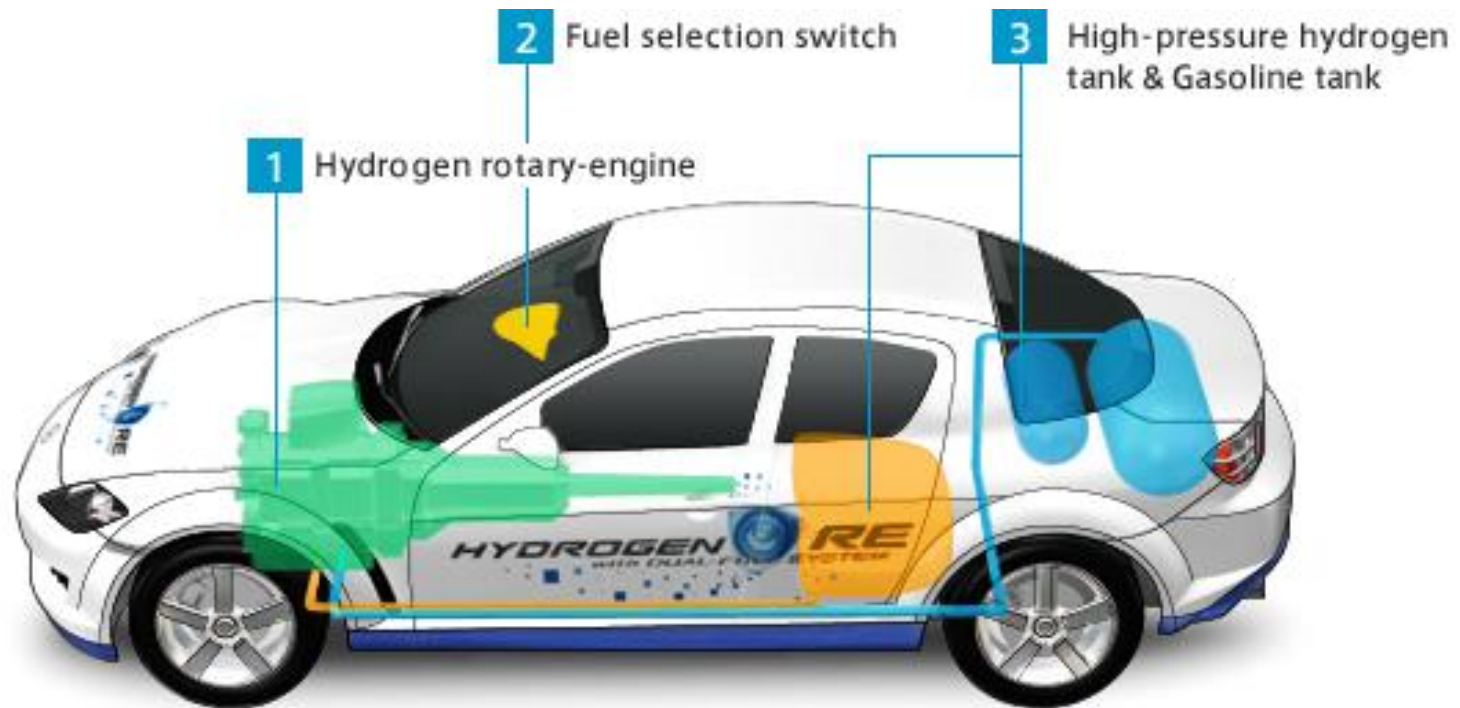
Motor quatro tempos
comum



Motor do tipo Wankel,
Com adaptação para a
Entrada de H₂ na tecnologia
HR da Mazda



MAZDA RX-8 HRE



USOS HISTÓRICOS

○ 2002: BMW 750hl

- Híbrido gasolina/hidrogênio
- Alimentado com água tratada
- Hidrólise da água realizada via energia solar
- H₂ é armazenado em um sistema de liquefação a -253° C (140l)
- O hidrogênio líquido alimenta um motor híbrido de 12 cilindros; autonomia com H₂: 400 km; potência: 180 HP
- Outros da BMW: BMW H2R (2007), BMW Hydrogen 7 (301 km/h), BMW VAD.HO (2008)



USOS HISTÓRICOS

- 2006: F-250 Super Chief Pickup (Ford) – Motor tricombustível



Supercharger only engages when the Tri-Flex engine is consuming fuel

Unique hydrogen fuel system includes separate fuel rails and injectors



Tri-Fuel Engine

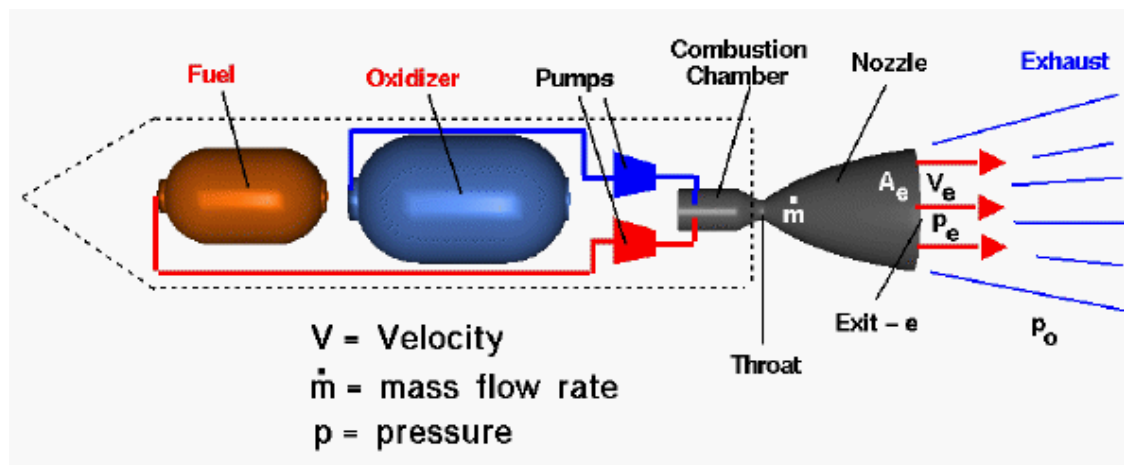


Source : Ford Motor Company



E MAIS:

- A partir da década de 1960
 - Motor de foguete das missões Apollo, Viking, Voyager
 - H₂ líquido como propelente



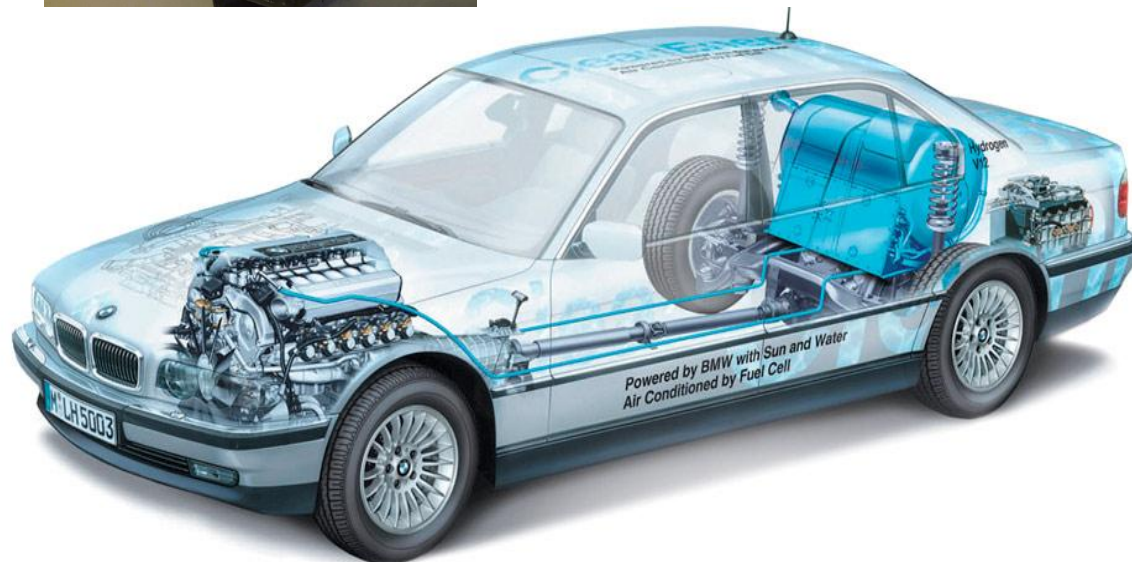
EXEMPLOS DE APLICAÇÃO ATUAL

- Carro “Emperor” da UFRJ
 - Ainda um protótipo teórico
 - Motores nas rodas
- Ford Focus Wagon
 - H₂ gasoso a alta pressão
 - 120 HP
- Van da Revolve (H₂ICE)
 - 3 tanques de H₂ de alta pressão
 - Baixa emissão de NO_x
 - 70 kW de potência
- Custos de carros a hidrogênio (combustão): nos EUA, em torno de US\$ 70 mil.

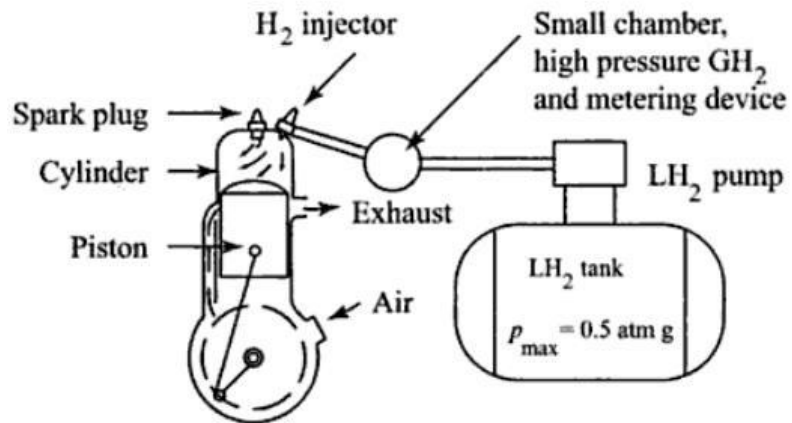


FUNCIONAMENTO GERAL DE MOTORES ALIMENTADOS A H₂ PURO

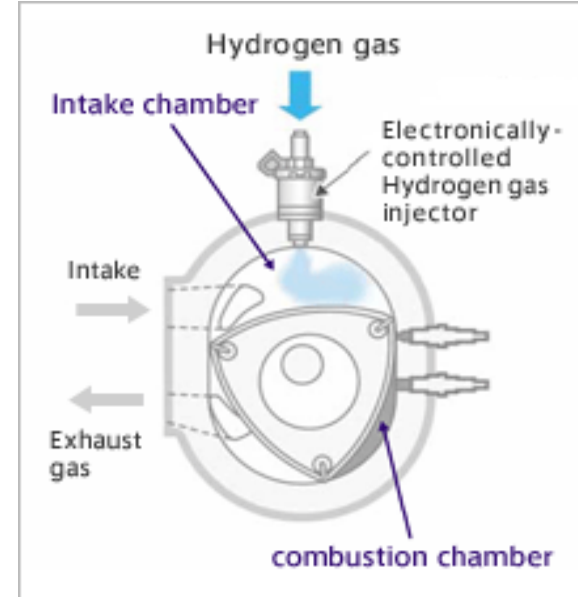
- Tanque: alta compressão (~ 5.000 a 10.000 psi gasoso ou sistema resfriamento a -253° C para líquido)



FUNCIONAMENTO GERAL

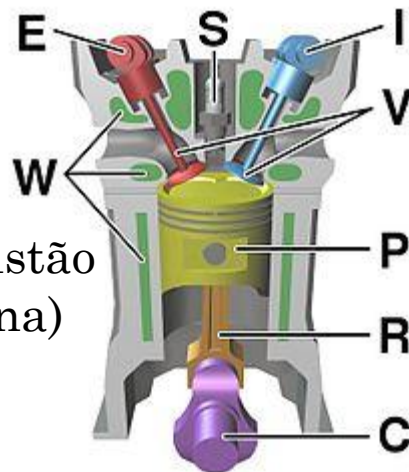


A pistão (H_2)



Wankel

Por comparação, motor a pistão do tipo Otto comum (gasolina)



DESVANTAGENS E SOLUÇÕES DO USO DE H₂ COMO COMBUSTÍVEL DE MÁQUINAS TÉRMICAS

○ Segurança

- Como dito, o H₂ tem alta facilidade de inflamação superficial e baixa energia de ignição
- Mal-funcionamentos como o backfire (retorno de chama no escape) pode causar acidentes graves
- Parcialmente resolvido se utilizadas velas com material apropriado, cooling apropriado do pistão e da câmara de combustão

○ Problemas com tanque e armazenamento (pequenos tanques requerem resfriamento e alta compressão)

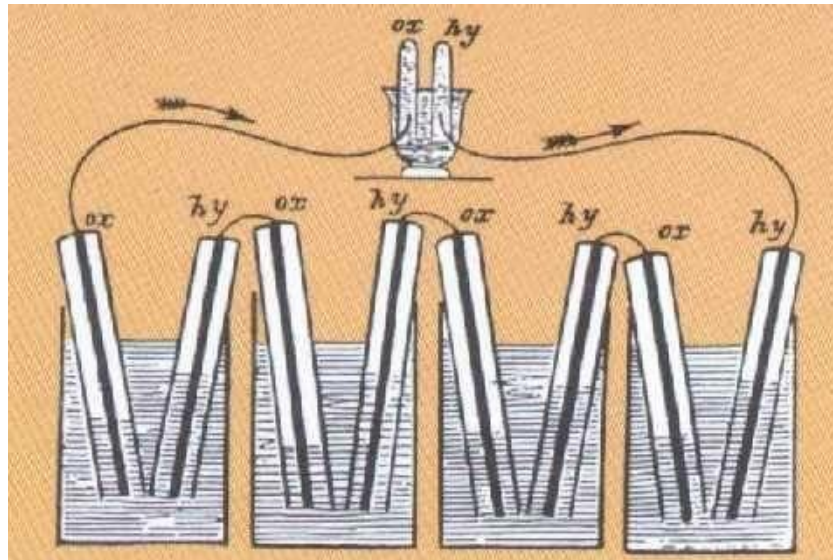
○ Mistura ar-combustível tende a ter mais H₂ que a mistura estequiométrica teórica

- Não restringe demasiadamente a potência do motor, mas gera mais NO_x que o esperado (maior poder poluente)
- Tende a gerar menor potência que motores a gasolina (85%)
- Por outro lado, para compensar isso e reduzir NO_x, aumenta-se a câmara de combustão, utiliza-se tecnologia turbo e aumenta-se a taxa de compressão (H₂ suporta isso!)



APLICAÇÕES ENERGÉTICAS DE CÉLULAS A HIDROGÊNIO

- Aproveitamento do hidrogênio para geração de energia elétrica (máquina elétrica)
- Primeiro trabalho publicado sobre o assunto:
 - Alternating H_2 and O_2 electrodes in a 'gas battery' – W. Grove, *Philos. Mag.*, Ser. 3, 1839, 14, 127

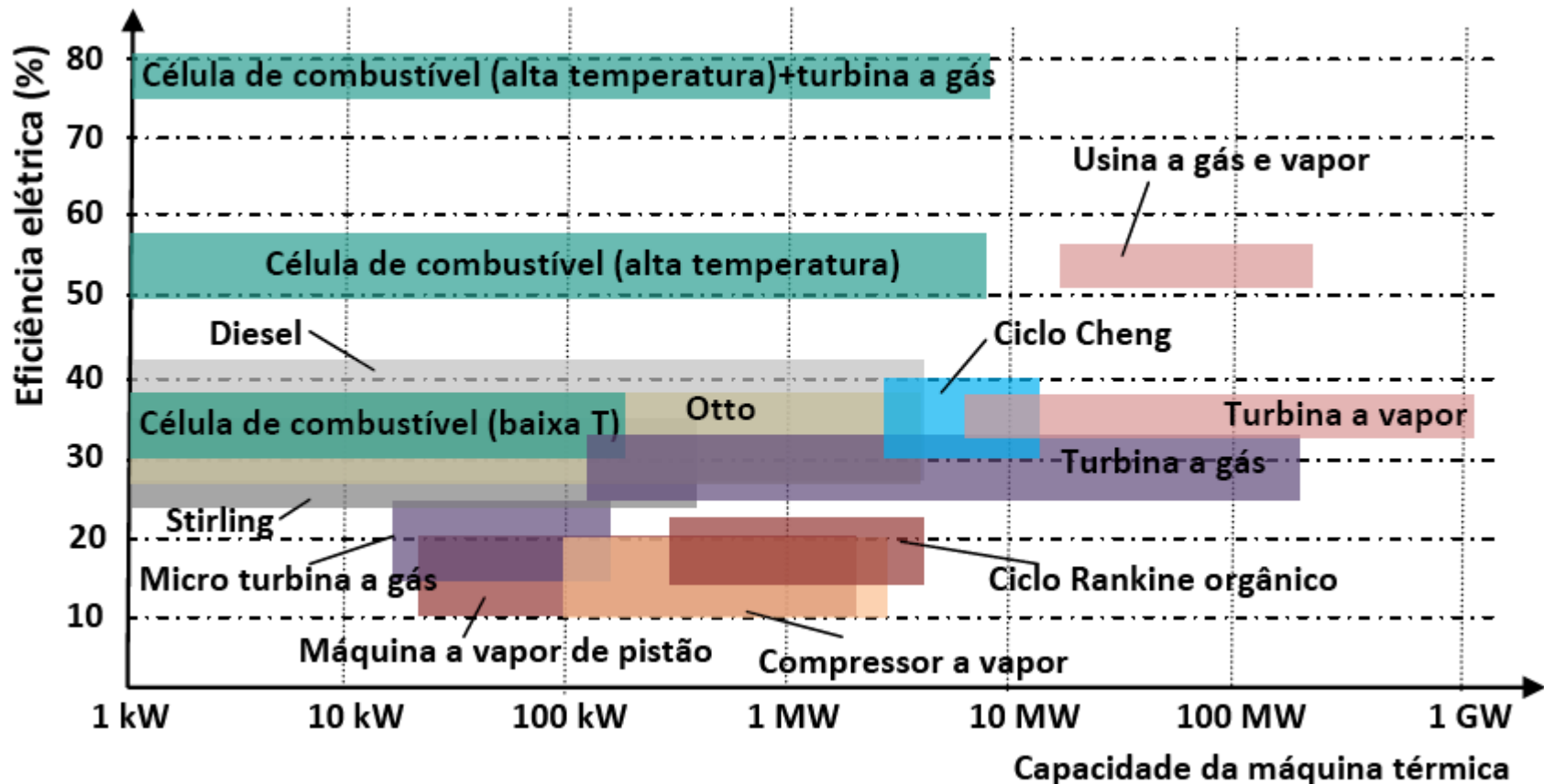


HISTÓRICO DAS APLICAÇÕES

- 1955-1959: Células de H_2 alcalinas de alta temperatura (Grubb, Niedrach e Bacon)
 - Usadas pela NASA no Programa Apollo para alimentar eletricamente as cápsulas espaciais
 - Potência instalada: ~ 5 kW
- Veículos e outros:
 - D12 – Trator 15 kW (1958)
 - Mini submarino (1964)
 - Golf carts a célula de H_2 (1965)
 - GM EletroVan (1966)
 - Década de 1990: Mazda usa células em seus carros (os mesmos HR-X a H_2) para o sistema de ar condicionado
 - Décadas de 2000 e 2010: uso crescente em veículos, indústria e geração de energia

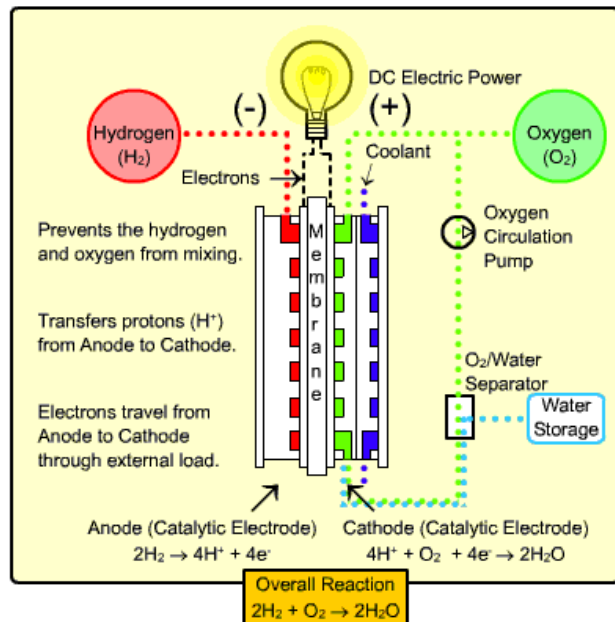


COMPARANDO EFICIÊNCIAS DE MÁQUINAS TÉRMICAS VS MÁQUINAS ELÉTRICAS



FÍSICA DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

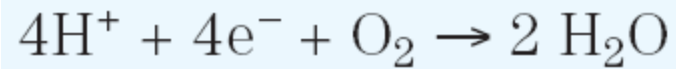
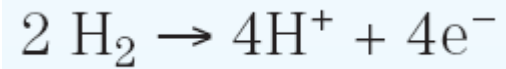
- Conversão química da energia do H₂ em eletricidade através de uma reação oxidativa



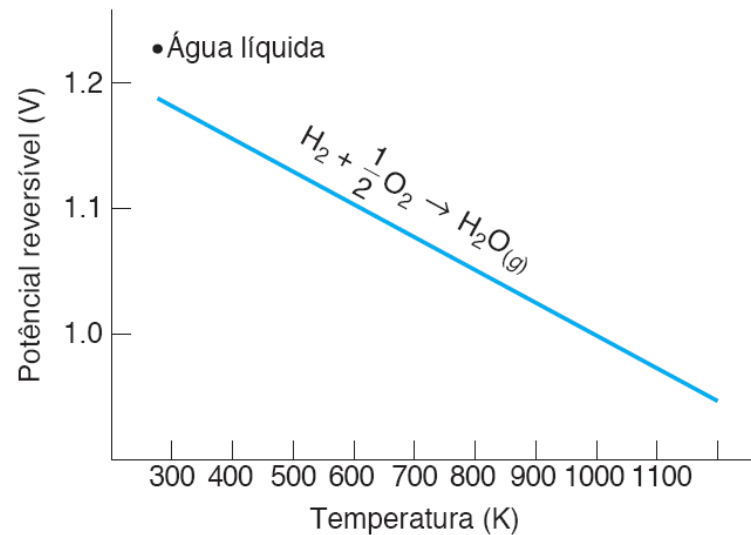
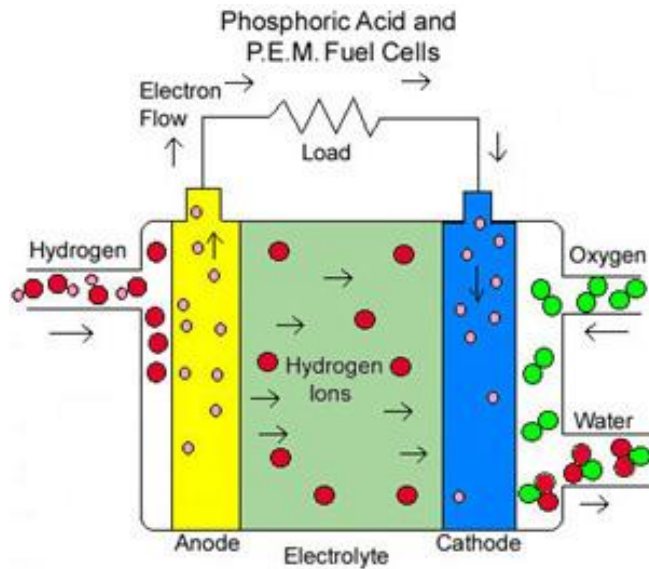
$$W^{\text{rev}} = \left(\sum n_s \bar{g}_s - \sum n_e \bar{g}_e \right) = -\Delta G$$

$$W = \mathcal{E} n_e N_0 e$$

$$\mathcal{E}^0 = \frac{-\Delta G}{96\,485\,n_e}$$



$$\mathcal{E}^0 = \frac{-(-474\,283)}{96\,485 \times 4} = 1,229 \text{ V}$$

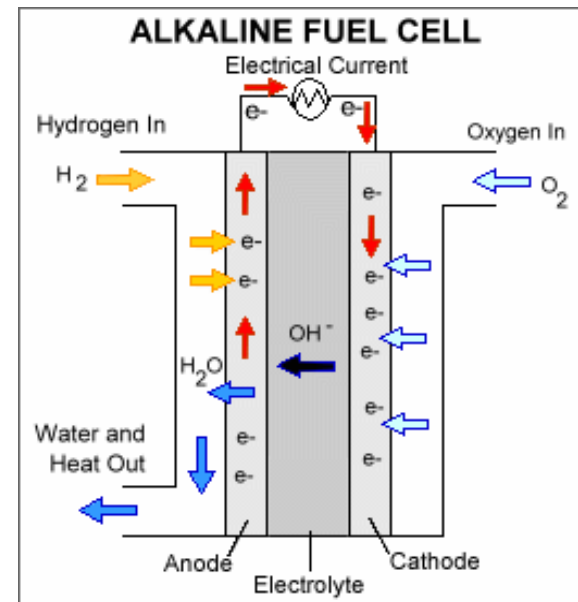
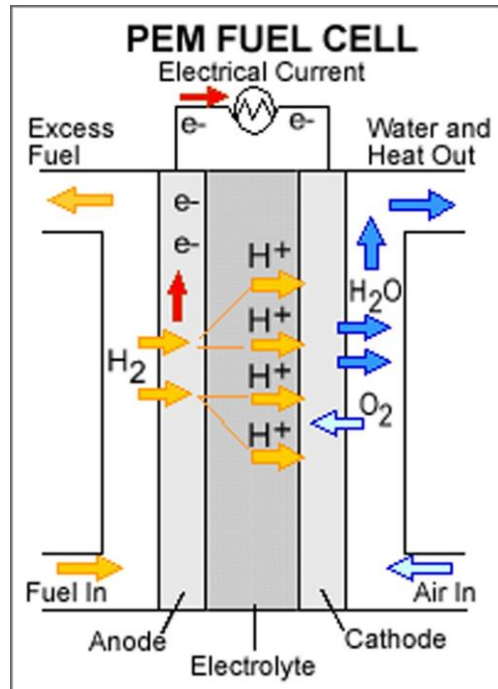


TIPOS DE CÉLULAS E CARACTERÍSTICAS

Fuel Cell Type	Common Electrolyte	Operating Temperature	Typical Stack Size	Efficiency	Applications
Polymer Electrolyte Membrane (PEM)	Perfluoro sulfonic acid	50-100°C 122-212° typically 80°C	< 1kW-100kW	60% transportation 35% stationary	• Backup power • Portable power • Distributed generation • Transportation • Specialty vehicles
Alkaline (AFC)	Aqueous solution of potassium hydroxide soaked in a matrix	90-100°C 194-212°F	10-100 kW	60%	• Military • Space
Phosphoric Acid (PAFC)	Phosphoric acid soaked in a matrix	150-200°C 302-392°F	400 kW 100 kW module	40%	• Distributed generation
Molten Carbonate (MCFC)	Solution of lithium, sodium, and/or potassium carbonates, soaked in a matrix	600-700°C 1112-1292°F	300 kW-3 MW 300 kW module	45-50%	• Electric utility • Distributed generation
Solid Oxide (SOFC)	Yttria stabilized zirconia	700-1000°C 1202-1832°F	1 kW-2 MW	60%	• Auxiliary power • Electric utility • Distributed generation

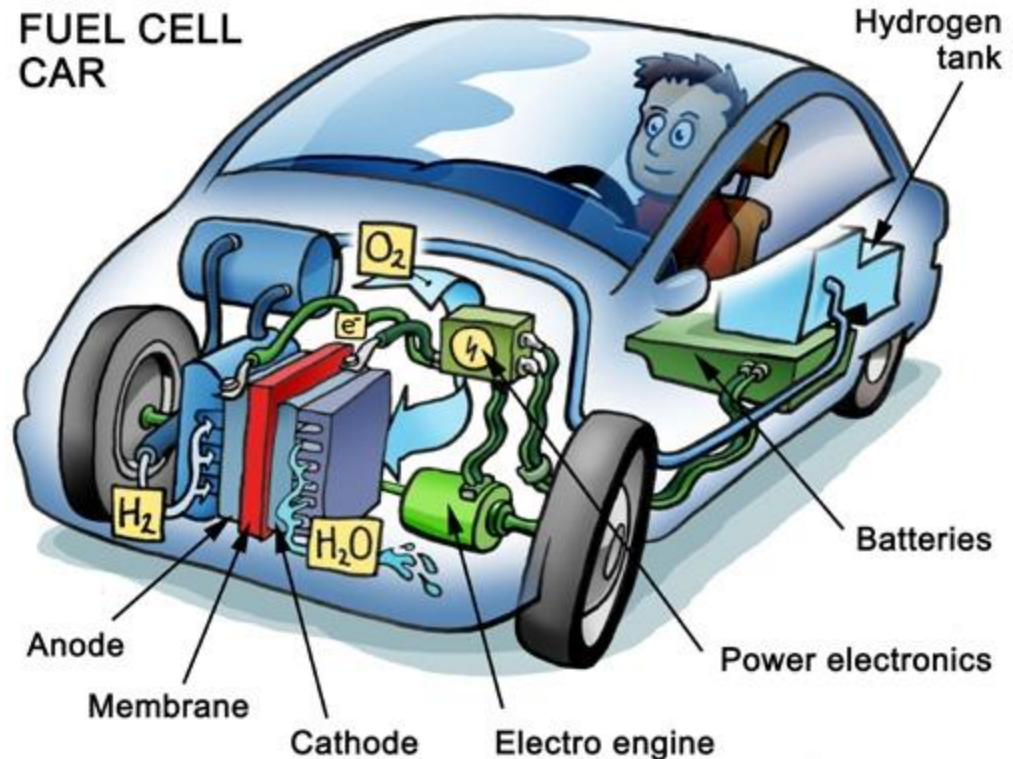


TIPOS



EXEMPLOS ATUAIS DE UTILIZAÇÃO

- Geração de energia (60% eficiência)
- Co-geração (até 85% eficiência)
- Veículos elétricos





BNFS FC Lokomotiv
(protótipo)

VW Space Up! Blue
(protótipo)



VOLKSWAGEN SPACE UP! BLUE

www.vwfox.com



Toyota FCHV
(protótipo, lançamento 2015)





Honda FCX Clarity
(à venda no Japão e EUA)
134 HP, ~ 115 km/kg, tanque
comporta 4 kg de H₂
Venda sob encomenda

Mercedez Classe B F-Cell
(primeiro automóvel da história
movido a F-Cell produzido em
série, a partir de 2010)
134 HP, autonomia de 402 km
Comercialização em
concessionárias a partir de 2014



FIAT PHYLLA (PROTÓTIPO) -- CARACTERÍSTICAS

O Phylla, desenvolvido pela Fiat em parceria com diversas outras empresas, como o IED (Istituto Europeo di Design), da Itália, tem exatos 2,995 m de comprimento, quatro lugares (2+2, na verdade, com os lugares atrás menores que os da frente) e tração nas quatro rodas. Com potência máxima de 73 cv (54 kW), o Phylla chega a uma velocidade máxima de 130 km/h. Isso porque seu peso é de apenas 750 kg e a relação peso/potência é de 10,2 kg/cv. A recarga total leva no máximo quatro horas, mas meia hora de carga pode garantir uma autonomia de até 80% da máxima.

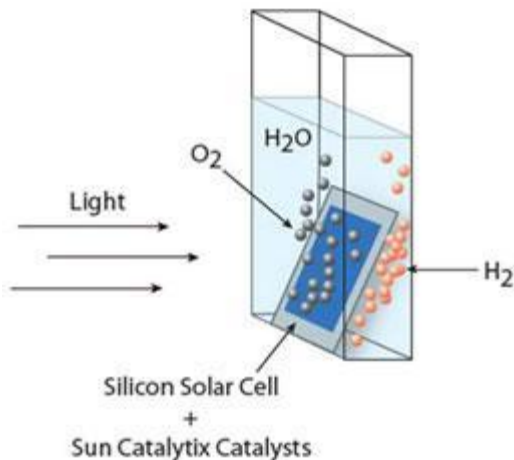
Como se poderia esperar de um carro que se pretende limpo, o Phylla é inteiramente reciclável e conta com células fotoelétricas espalhadas pela carroceria.

Com baterias de íons de lítio, ele percorre até 145 km; com baterias de polímeros de lítio, a autonomia bate em 220 km, distância suficiente até para pequenas viagens.

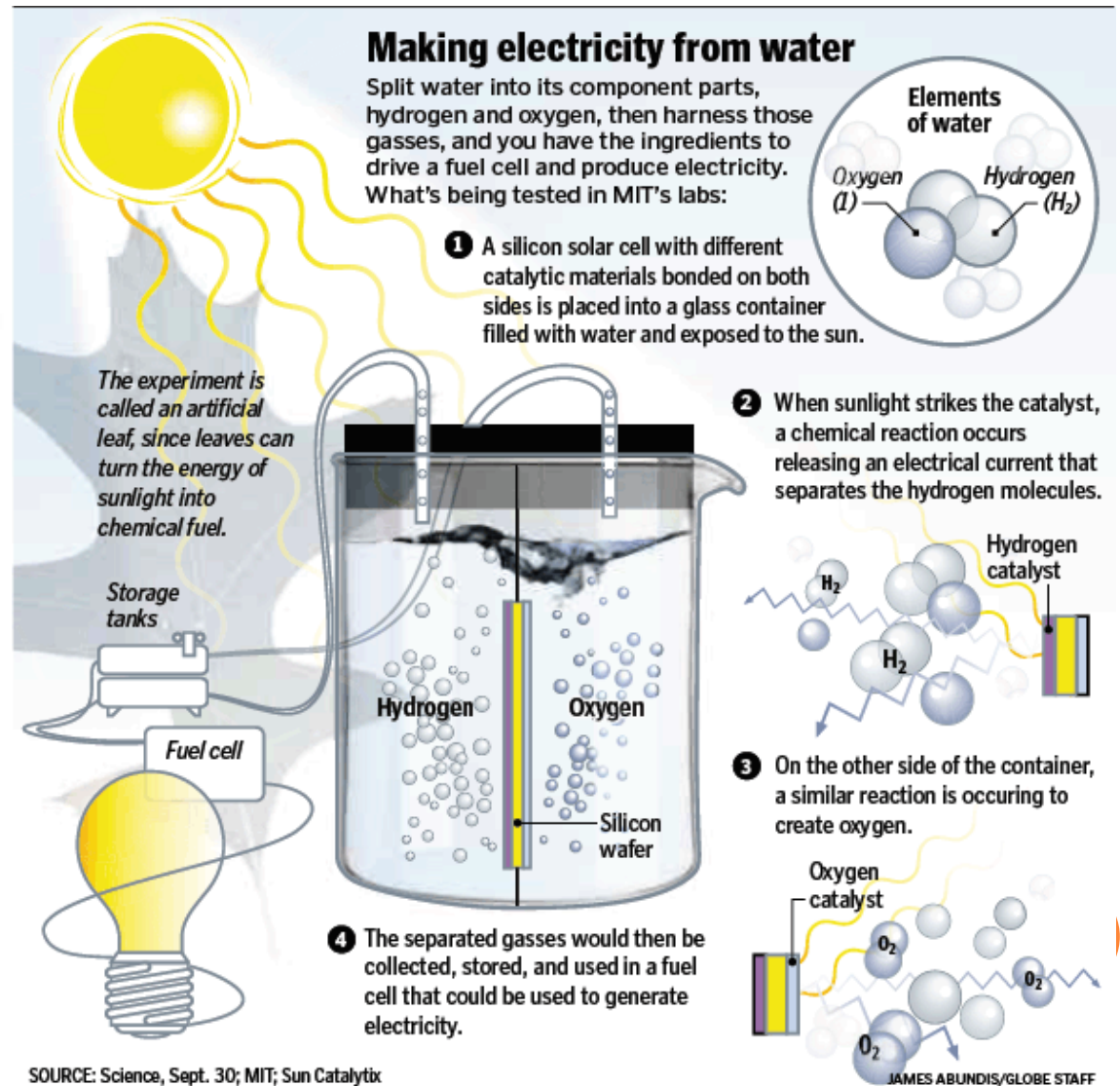
Três tipos de fonte de energia: carregamento externo via rede elétrica + células de hidrogênio + energia solar.



NOVIDADE DE ÚLTIMA HORA: FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL



Daniel Nocera
MIT



OBRIGADO PELA ATENÇÃO!

○ Contato:

- Carlos Henrique Coimbra Araújo
(carlos.coimbra@ufpr.br)

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis
Universidade Federal do Paraná - UFPR

Setor Palotina

R. Pioneiro, 2153, Jd. Dallas,
CEP: 85950-000, Palotina – PR

Fone: (44) 3211-8595

www.campuspalotina.ufpr.br

