

Laboratório de Produção de Hidrogênio da Cemig: Análise Cromatográfica

Cláudio Homero Ferreira da Silva, Alaíse Junia Vieira Madureira, André Martins Carvalho

Resumo – O futuro da questão energética indica a possibilidade de uso do hidrogênio como vetor energético. Tal ação é baseada principalmente no argumento ambiental e do ponto de vista de eficiência energética. O uso do hidrogênio se dará em equipamento de transformação eletroquímica, chamado de célula a combustível. Desta forma a Cemig GT SA construiu o laboratório de experimental de hidrogênio, instalação localizada na UTE Igarapé em Juatuba/MG e realizou o Projeto de P&D 181 (Código Aneel 0049-135/2005) de operação desta instalação. A qualificação do gás hidrogênio produzido é de fundamental importância, principalmente considerando-se contaminantes orgânicos, que podem envenenar as células a combustível. Desta forma se faz necessário que os procedimentos de cromatografia sejam eficazes. Este artigo aborda a problemática envolvida na análise de gás do laboratório de hidrogênio, indicando o procedimento e principais resultados.

Palavras-chave – Hidrogênio, Eletrólise, Reforma de etanol, célula a combustível, Cromatografia gasosa.

I. INTRODUÇÃO

Há bastante tempo, o hidrogênio é uma matéria-prima importante na indústria química e de petróleo [1]. Este gás possui uso relevante na fabricação de amoníaco, hidrogenação de óleos combustíveis, indústrias de máquinas e eletrônica, mísseis, fornos, tratamento de metais e craqueamento catalítico.

A origem do interesse real pelo hidrogênio leva à corrida espacial da década de 1960 e a crise do petróleo na década de 1970. A busca por segurança energética, principalmente considerando-se o segmento de transportes e as preocupações com o aquecimento global tem levado a procura de alternativas ambientalmente amigáveis, socialmente corretas, econômica e tecnicamente viáveis. Nesse contexto a produção e uso de hidrogênio em células a combustível tem recebido um grande esforço de pesquisa, em âmbito mundial. O hidrogênio energético ainda pode ser considerado como uma visão de futuro, uma vez que o problema científico estabelecido não permite grandes avanços, principalmente porque existe, em alguns casos, a necessidade de desenvolvimento de novos materiais. A pesquisa e o desenvolvimento, em um horizonte de longo prazo, têm o trabalho de modificar o

problema científico posto para se atingir novos patamares onde a tecnologia se viabilize. Existe amplo numero de publicações que defendem a viabilização da economia do hidrogênio e por outro lado alguns autores que em sua argumentação procuram avaliar o hidrogênio energético de uma forma mais cética.

Apesar de ser o elemento mais abundante em nosso planeta, o hidrogênio não existe de forma isolada no meio ambiente. Para obtê-lo são necessários processos químicos, tais como a eletrólise alcalina da água e o processo de reforma. Alguns novos processos têm sido pesquisados e existe a expectativa de que os resultados tenham sucesso e também que consiga realizar a ampliação de escala [2].

O Laboratório Experimental de Produção de Hidrogênio da Cemig, resultado de diversas pesquisas, possui duas linhas de produção de hidrogênio. Uma por eletrólise alcalina da água [3] com capacidade de produção de 10 Nm³/h. E outra linha de produção de reforma de etanol [4] com capacidade de 1 Nm³/h. O processo de eletrólise já é conhecido industrialmente há bastante tempo, produzindo um gás naturalmente puro (99%, hidrogênio industrial) mas com elevado custo. A forma mais comum de se produzir o hidrogênio é através de processos de decomposição térmica e química, chamados de reforma.

Dentre as formas de produção consagradas, a produção de hidrogênio energético por reforma de combustíveis fósseis torna-se mais critica para o uso em células a combustível. Isto porque existe a possibilidade de contaminação de corrente de hidrogênio por monóxido de carbono. Este gás envenena severamente a célula a combustível, mesmo em frações bastante reduzidas (10 μmol/mol) [5]. Por isso se torna necessário um processo rigoroso de qualificação do gás produzido para fins energéticos.

Dentre os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa um lugar de destaque devido à facilidade com que efetua a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise [6]. A cromatografia é um método físico-químico de separação de componentes de uma mistura e trata-se da forma apropriada de se analisar os contaminantes do hidrogênio ultra purificado.

A seção II apresenta o Laboratório Experimental de Produção de Hidrogênio e os processos de produção deste gás. A seção III apresenta a metodologia desenvolvida e utilizada na análise cromatográfica na instalação. Na seção IV encontram-se os resultados e principais discussões decorrentes das análises. As conclusões do trabalho encontram-se na seção V e no encerramento do trabalho estão às referências bibliográficas.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica regulado pela ANEEL.

C. H. F da. Silva, A. J. V. Madureira e A. M. Carvalho trabalham na Cemig GT SA. (e-mails: chomero@cemig.com.br; alaise.madureira@cemig.com.br e amartins@cemig.com.br).

ficas para a elaboração deste artigo.

II. LABORATÓRIO EXPERIMENTAL DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A construção do Laboratório Experimental de Hidrogênio da Cemig ocorreu dentro do Projeto de P&D Cemig/Aneel nº 050 [7]: A montagem da instalação foi concluída em Maio/2006, possibilitando assim o início da operação da instalação. A instalação foi construída em uma área de 1354 m², delimitada por cerca de segurança, sendo 284 m² de área construída. A Figura 1 mostra a fachada do Laboratório de Hidrogênio. Após a aquisição dos equipamentos e periféricos, realizou-se a montagem do laboratório, conforme projeto, englobando os aspectos civis, mecânicos, elétricos, hidráulicos e pneumáticos [8].



Figura 1. Laboratório Experimental de Hidrogênio - Cemig – Juatuba/MG.

O protótipo de reformador de etanol foi agregado à instalação em agosto de 2006 e resultou do desenvolvimento do projeto de P&D 108 [9].

O P&D Cemig/Aneel 181 (Código Aneel 0049-135/2005), que trata da operação integrada da instalação, se incluiu ai os processos de eletrólise alcalina e reforma de etanol, se iniciou no ciclo 2004/2005 e foi encerrado em Maio/2009, tendo como principais objetivos:

- Produção de hidrogênio para ser utilizado como vetor energético.
- Qualificar e quantificar o gás produzido;
- Purificar, monitorar a qualidade do gás usando o processo de cromatográfica gasosa;
- Quantificar os custos do hidrogênio

A. Eletrólise da alcalina água

Denomina-se eletrólise da água um processo eletrolítico particular onde os produtos finais das reações envolvidas são o hidrogênio e o oxigênio, e o balanço das reações químicas envolvidas resulta unicamente na decomposição da água [10]. Um esquema simplificado do processo executado no laboratório é apresentado na Figura 2. O hidrogênio produzido possui uma pureza industrial e pode ser utilizado na célula a combustível diretamente. Entretanto, como o mercado de hidrogênio como transportador de energia ainda

encontra-se nas fases iniciais, torna-se necessário adaptar a produção para as exigências de mercado estabelecida, e para isso busca-se aproveitar o nicho de maior valor agregado que se trata do gás com pureza 4.0, ou seja, 99,99%, ou acima. Cabe ainda lembra que as diversas aplicações atuais de hidrogênio já definiram o seu valor de mercado. Tal valor não é compatível com o seu uso na forma energética em células a combustível, carecendo então de pesquisas, desenvolvimentos e inovações na busca de processos que viabilizem técnica e economicamente o uso deste gás na produção de energia.

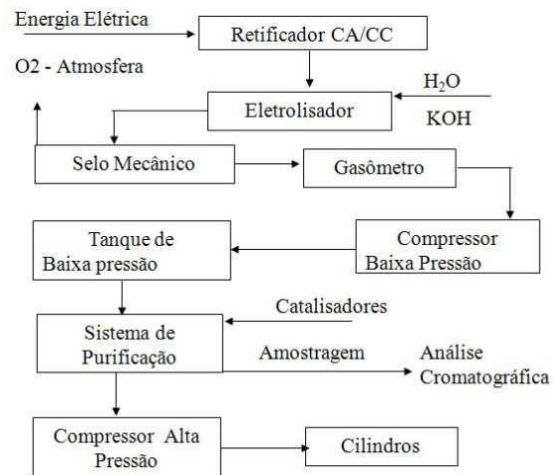


Figura 2. Esquemático do processo de eletrólise – P&D 181 (Código Aneel 0049-135/2005).

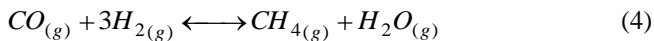
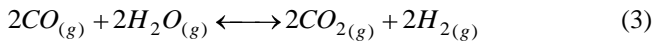
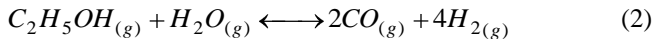
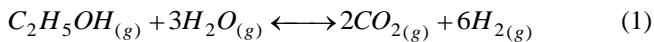
Neste processo, os principais possíveis contaminantes do gás produzido são:

- Nitrogênio, uma vez que tudo está envolto pelo ar, cuja maior fração é dada por esse gás;
- Oxigênio, originado por difusão no processo de eletrólise;
- Frações de material orgânico. Estes componentes podem entrar no processo principalmente por decomposição de insetos no selo d'água e no gasômetro, que na realidade trata-se de um reservatório aberto, cuja vedação para a atmosfera é feita com água. Esta decomposição resulta em compostos carbônicos que por processos de difusão são coletadas pela fração gasosa dada pelo hidrogênio produzido. Outra forma desta contaminação é a reações entre o hidrogênio e o aço dos tanques e tubulações.

B. Reforma de etanol

A produção de hidrogênio através da reforma a vapor ocorre, basicamente, em duas etapas catalíticas, sendo que uma etapa ocorre em altas temperaturas “reações de reforma a vapor – *Steam Reforming Reactions (SRR)*” e a outra etapa em temperaturas mais baixas “reações de troca água-gás – *Water Gas Shift Reactions (WGSR)*” [9]. Na primeira etapa há a conversão catalítica da mistura combustível/vapor d'água em um fluxo de gases de síntese que apresenta, geralmente, como produtos majoritários o H₂ e CO₂ e, como produtos secundários o CO, CH₄. A etapa WGSR do processo remove parte do CO e produz hidrogênio adicional através da reação catalítica reversível exotérmica entre o CO e

vapor de água. As equações do processo são apresentadas em (1)-(5). Uma etapa posterior de purificação do gás produzido se faz necessário, considerando-se que as células a combustível do tipo PEMFC são envenenadas quando existe a presença de CO.



O estudo cinético leva a modelos onde para esse processo de reforma ocorrem mais de 30 reações simultâneas, gerando inúmeros produtos carbônicos, sendo os principais o dióxido de carbono, o monóxido de carbono e o metano, conforme indicam as análises cromatográficas dadas por [9]. Um esquema simplificado do processo de reforma é apresentado na Figura 3.

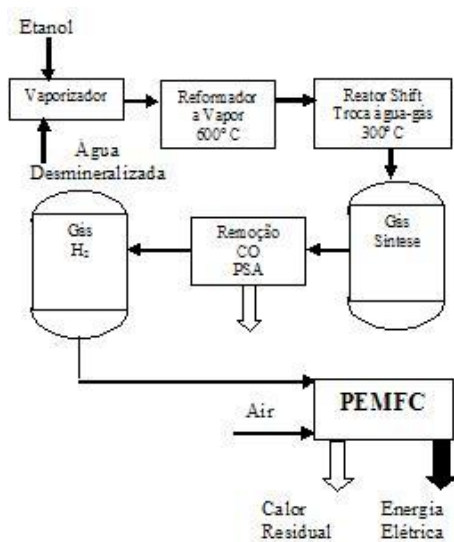


Figura3. Esquemático do processo de reforma – P&D 108.

III. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Gases ou substâncias voláteis podem ser separados utilizando-se a técnica denominada “cromatografia gasosa”. A separação baseia-se entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). A Figura 4 apresenta um esquema simplificado.

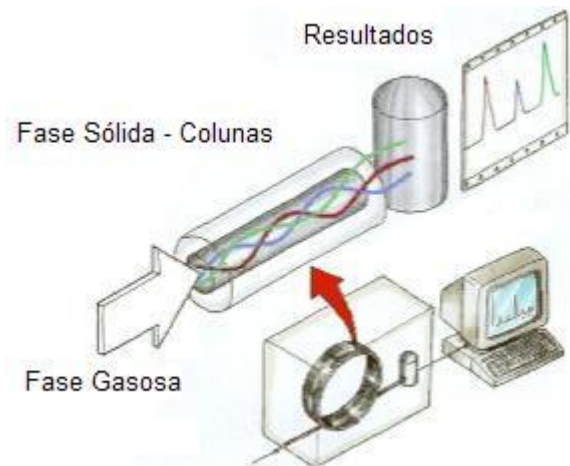


Figura 4. Esquema ilustrativo da cromatografia gasosa.

A amostra, por meio de um sistema de injeção, é introduzida e uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização dessas substâncias, que de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chega a saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação dessas substâncias [6]. A principal técnica utilizada no desenvolvimento de cromatografia gasosa é a eluição. Em um cromatograma ideal os picos apresentam-se separados e simétricos. Na prática, entretanto, pode haver sobreposição parcial devido separação deficiente, sendo inclusive parâmetros de avaliação de anormalidade na análise cromatográfica e que requer intervenção no sentido de melhorar condições operacionais.

Os detectores comumente utilizados para análises de gases desta natureza são: o detector por condutividade térmica (DCT) e o detector por ionização de chama (DIC). O DCT é um detector de resposta universal, sensível à concentração e tendo como princípio de funcionamento a velocidade de perda de calor de um corpo. Já o DIC é de resposta quase universal, sendo sensível ao fluxo de massa. A queima do gás de arraste ioniza as moléculas de impurezas presentes gerando íons que produzem uma corrente da ordem de 10^{-14} . Antes desta queima o gás passa por um metanador de forma a converter os compostos orgânicos à metano. Esse tipo de análise destrói a amostra.

Um importante objetivo do projeto era mensurar a qualidade e o grau de pureza do hidrogênio produzido. O controle de qualidade do hidrogênio energético se faz necessário não só como exigência para o funcionamento correto das células à combustível, mas especialmente em diversos pontos da produção, para que se evite a compressão de misturas potencialmente explosivas. No Brasil, ainda não existem normas de especificação do Hidrogênio Energético, embora a ABNT tenha constituído uma Comissão de Estudos Especiais que vem elaborando documentos nesse assunto

Sob consultoria do Laboratório de Hidrogênio do Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio (CENEH/IFGW/UNICAMP), foi desenvolvida e implantada no Laboratório Experimental de Produção de hidrogênio da

Cemig a seguinte metodologia para a análise de gás hidrogênio, objetivando um produto ultra purificado:

- A. Escolha dos parâmetros e métodos de análise;
- B. Especificação e aquisição de cromatógrafo para análise de gases;
- C. Adaptação do sistema de amostragem para análise de traços de gases;
- D. Definição e otimização do sistema analítico;
- E. Elaboração da curva de calibração;
- F. Definição de amostragem e dos pontos de coleta de amostra;
- G. Ensaios do hidrogênio produzido;
- H. Testes de validação interlaboratoriais, usando como comparativos os resultados obtidos por análises do CENEH e da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC).

A. Parâmetros e métodos de análise

A norma internacional ISO 14687:1999 classifica o hidrogênio combustível em três tipos, conforme a Tabela I:

Tabela I. Classificação para o hidrogênio combustível.

Tipo	Descr.	Cat.	Aplicação
I	H ₂ gasoso	A	Motores a combustão interna, células a combustível para transporte, dispositivos residenciais e comerciais.
		B	Combustível industrial para uso em geradores de energia ou fontes de aquecimento.
		C	Jatos e veículos especiais (com suporte de sistemas terrestres)
II	H ₂ líquido	-	Jatos e veículos espaciais (requerem energia elétrica e propulsão <i>onboard</i>); veículos terrestres
III	Lama	-	Jatos e veículos espaciais (produção <i>onboard</i>)

O hidrogênio produzido no Laboratório de Hidrogênio da Cemig tem o objetivo de ser utilizado como vetor energético, sendo sua conversão realizada através de células a combustível. Assim enquadra-se no Tipo I/A para o qual a norma ISO 14687:1999 define as características de qualidade conforme a Tabela II:

Tabela II. Características de qualidade do hidrogênio.

	Características	Tipo I/A	Tipo I/B
Quantidade máxima de impurezas ($\mu\text{mol/mol}$, exceto a água)	Pureza do H ₂	98,0	99,9
	Para-hidrogênio	NE	NE
	Gases totais		
	Água (cm^3/m^3)	NCa	NC
	Hidroc. Total	100	NC
	Oxigênio	a	100
	Argônio	a	
Nitrogênio		a	400
	Hélio		
	CO ₂		

CO	1	
Mércurio		0,004
Enxofre	2,0	10
Partículas permanentes	f	e

Legenda da Tabela II:

NE: não especificado; NC: não deverá estar condensado ;a – combinação água, oxigênio, nitrogênio e argônio; Máx. 1,9%; e – deverá ser acordado entre fornecedor e consumidor f – o referido hidrogênio não conterá poeira, areia, sujeira, cola, óleo ou outra substância em quantidade suficiente para danificar o equipamento da estação de abastecimento ou o veículo (motor) que está sendo abastecido.

Não foram objeto de análise as concentrações de mercúrio e enxofre. A existência de filtros imediatamente antes do processo de compressão final também eliminou a necessidade de análise de partículas permanentes.

O conteúdo de metano (único hidrocarboneto que poderia contaminar com concentrações expressivas o hidrogênio produzido) foi obtido usando um cromatógrafo gasoso equipado com detector de ionização por chama, calibrado intervalos apropriados através do uso de padrões gasosos.

As concentrações de nitrogênio e oxigênio foram obtidos usando um cromatógrafo gasoso equipado com detector de condutividade térmica, calibrado intervalos apropriados através do uso de padrões gasosos.

O conteúdo de dióxido de carbono e monóxido de carbono foi obtido usando um cromatógrafo gasoso equipado com detector de ionização por chama e metanador, calibrado intervalos apropriados através do uso de padrões gasosos.

A pureza do hidrogênio foi obtida através da subtração de 100% pelas impurezas obtidas através dos métodos analíticos recomendados.

A umidade, não foi objeto deste trabalho, uma vez que a norma recomenda um método simples de verificação visual de líquido condensado ao liberar (vagarosamente) o conteúdo do cilindro

B. Especificação e aquisição de cromatógrafo para análise de gases

Sistema de cromatografia a gás para análise de misturas gasosas com componentes faixa 0 a 100% mol.mol⁻¹, constituídas por hidrogênio, hélio, argônio, oxigênio, nitrogênio, metano, monóxido carbono, dióxido carbono e outros gases inorgânicos e orgânicos leves para análise quantitativa de traços de oxigênio e de nitrogênio existentes em hidrogênio ultra puro com limite de detecção na faixa de 5 $\mu\text{mol.mol}^{-1}$ em amostras de 1 ml à pressão atmosférica, com possibilidade de injeção amostras de 1 ml à pressões de até 5 bar (pressão absoluta), com estabilidade térmica no forno de 0,01°C, detector ionização chama, detector condutividade térmica com *make-up* e troca digital de ganho, interface para comunicação, compartimento aquecido para válvula automática de 10 vias, seqüência de fluxo em *loop* de 1 ml, coluna cromatográfica recheada com ms-5a, 60/80, 12 pés e coluna cromatográfica recheada com *porapack* n, 12 pés, *software* para operação e controle do cromatógrafo com aquisição de até 2 detectores.

C. Adaptação do sistema de amostragem para análise de traços de gases

Para análise de concentrações menores, torna-se necessário a compressão da amostra no sistema de injeção. Dessa forma, aumenta-se a quantidade de mol de contaminantes a serem detectados em um mesmo volume amostrado. A válvula reguladora de pressão adaptada ao sistema admite regular a pressão de gás de entrada de 1 a 10 bar. A Figura 4 mostra a adaptação realizada no circuito.

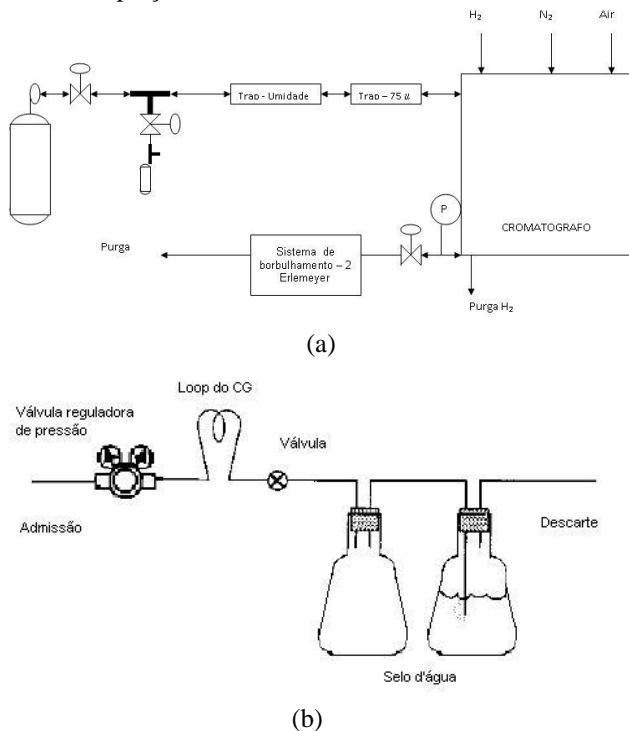


Figura 4. Adaptação para amostra pressurizada.

D. Definição e otimização do sistema analítico

Para realização dos ensaios foi utilizado um cromatógrafo gasoso *SimpleChrom* usando a adaptação para amostras pressurizadas. Após testes, foram determinadas as seguintes condições:

- Gás de arraste: Hidrogênio 5.0 com fluxo de 30 mL/min;
- Gases auxiliares: Nitrogênio 4.5 com fluxo de 30 mL/min;
- Ar sintético 4.5 com fluxo de 300 mL/min;
- Colunas Porapak N e Peneira Molecular 13X;
- Injetor (válvula de 10 vias) 50°C;
- DIC 180 °C;
- DCT 110°C;
- Forno 50°C (isotérmico);
- Metanador a 350° C;
- Volume de injeção de 1,0 ml, a pressão manométrica de 2,0 bar.

E. Elaboração das Curvas de Calibração

Os padrões gasosos preparados “por pressão” pela UNICAMP foram utilizados na construção das curvas de calibração. Tais padrões foram feitos de forma customizada para a análise feita no Laboratório da Cemig. As medições foram realizadas em condições de repetitividade com 10 replicatas. Fez-se a correlação área e concentração e o ajuste

da curva pelo modelo linear.

F. Definição da amostragem

Devido aos vários tipos de amostras e pontos de amostragem, foram utilizados os métodos de conexão de pontos da linha de produção diretamente ao aparelho analítico e amostragem em cilindro de armazenamento final de hidrogênio conectado ao aparelho analítico. Os *bags* e *canisters* de amostragem também foram utilizados em alguns pontos e sob determinadas situações.

G. Ensaios do hidrogênio produzido

Cada amostra de hidrogênio produzido foi analisada em triplicata, conforme método implantado. As curvas eram avaliadas diariamente por meio da injeção de padrão ao início da rotina de análise.

H. Validação e testes interlaboratoriais

Limite de detecção e de precisão (em condições de repetitividade) foi determinado através de padrões com quantidades conhecidas dos compostos. Os testes interlaboratoriais foram realizados através da análise de amostras através do método implantado e envio das mesmas ao Laboratório da UNICAMP. Durante as operações iniciais da planta, considerando-se que a contaminação era significativa foi utilizado um aparelho de Orsat para estimar a contaminação por oxigênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

IV. RESULTADOS OBTIDOS

A. Problemas ocorridos no processo

Durante o projeto de operação do laboratório, aconteceram diversos defeitos e falhas no sistema de cromatografia, que em certa medida foram diretamente responsáveis pelo atraso no projeto e para a obtenção de resultados. A lista a seguir descreve algumas das situações:

- Necessidade de adequação do sistema com nitrogênio para a operação da válvula de 10 vias;
- Quando da operação inicial, como o sistema de cromatografia esteve parado durante muito tempo entre a aquisição e a sua operação, houve contaminação das colunas, por processos de difusão de oxigênio oriundo do ar atmosférico. Desta forma tornou-se necessário a execução de procedimentos de condicionamento da coluna (procedimento de aquecimento e passagem de fluxo de gases a fim de expurgar a contaminação);
- Vazamentos em diversos pontos, sendo necessário que periodicamente se faça a checagem da estanqueidade do sistema. A presença de vazamentos, além de permitir a contaminação quando o sistema se encontra parado, ainda ocasiona desvios na qualificação e gera riscos de explosão. Para se evitar contaminação se faz necessário a passagem de gás de forma permanente pelo sistema. Tal atividade exige além de alterações na central de gases para a operação de 2 cilindros, um controle rigoroso de gases para que não falte o gás de arraste, que nesse caso é o hidrogênio e um criterioso sistema de segurança a fim de se evitar acidente devido a vazamentos de gases. Parte desta im-

plementação foi executada apenas nas vésperas da realização de análises;

- Necessidade de adequação do sistema de cromatografia para análise de hidrogênio ultra puro com a instalação de um sistema de injeção externo de amostra;
- Houve situações onde a injeção direta na coluna apresentava resultados compatíveis, mas não funcionava se a injeção fosse feita via sistema de amostragem;
- Procedimento de condicionamento não atingindo a condição ideal exigindo a desmontagem da coluna para realizar um procedimento de maior temperatura fora do cromatógrafo;
- Ruídos de natureza elétrica e de forma intermitente. Existe a necessidade de uma revisão completa no circuito externo, a fim de se eliminar pontos de introdução de ruído no sistema elétrico do cromatógrafo;
- Dificuldades de estabilização da curva de base para análise;
- Dificuldades de reprodutibilidade nas injeções;
- Análises inconsistentes resultando em detecção ora sim e ora não;
- Queima de sensor de temperatura (PT100);
- Queima de controlador de temperatura;
- Queima de capacitores e resistores na placa eletrônica do cromatógrafo, indicando a qualidade inferior do equipamento;
- Queima de fusíveis;
- Queima de resistência de aquecimento;
- Substituição do loop de 1 ml por um de 10 ml para se avaliar se havia melhoria na detecção, fato que não foi confirmado;
- DIC e DCT inertes mesmo para injeções de concentrações elevadas;

Para alguns dos problemas buscou-se auxílio com os profissionais do laboratório de análises físico-químicas da Cemig, CENEH, assistência técnica do fabricante. Em alguns casos, satisfatório e em outros não houve sucesso. A assistência técnica realmente foi executada de forma satisfatório através da empresa PHD Eletrônica. Durante uma das inter-

venções ventilou-se inclusive a possibilidade que o equipamento não poderia ser consertado. A Figura 5 indica alguns pontos onde ocorreram os problemas relatados. As Figura 6 e 7 apresentam cromatogramas ilustrativos dos problemas encontrados.



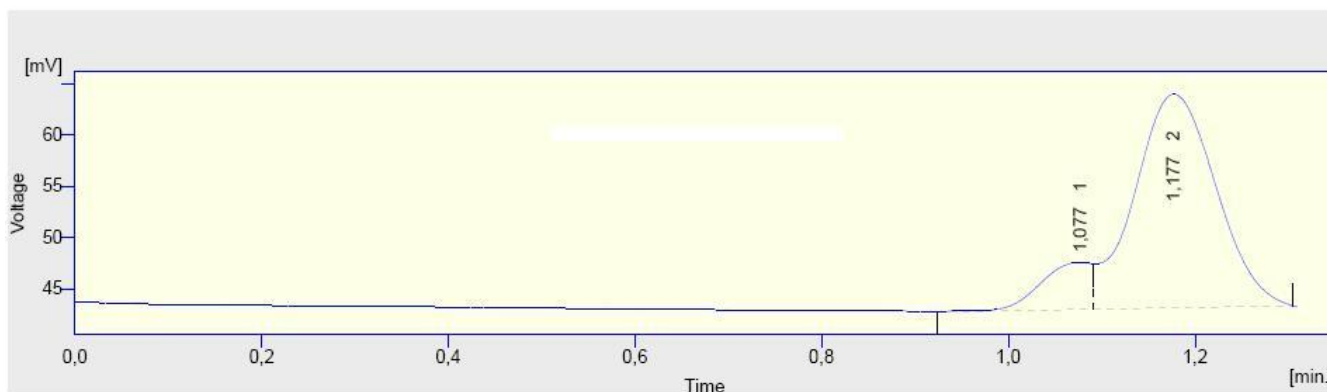
Figura 5 – Problemas no cromatógrafo: vazamentos e queima de componentes elétricos e eletrônicos.

B. Resultados de análises

Para cada um dos contaminantes analisados foram obtidos os resultados apresentados na Tabela III:

A curva para análise de O₂ apresentou menor precisão, pois o sinal desta substância no DCT é muito baixo mesmo valendo-se da adaptação do sistema de amostragem. Entretanto a precisão obtida ainda é satisfatória, pois dependendo da complexidade da amostra são aceitos desvios de até 20%.

Os limites de detecção obtidos através do método implantado atendem tranquilamente as concentrações que se pretende determinar no hidrogênio energético para uso em células à combustível.



Result Table - Calculation Method ESTD

Reten. Time	Area [mV.s]	Area [%]	Amount [ug/L]	Amount [%]	Peak Type	Compound Name
1,077	16,987	11,9	16,987	11,9		
1,177	126,293	88,1	126,293	88,1		
Total	143,280	100,0	143,280	100,0		

Figura 6 – Sobreposição de picos na fase de ajuste em 14/01/2008 (DCT).

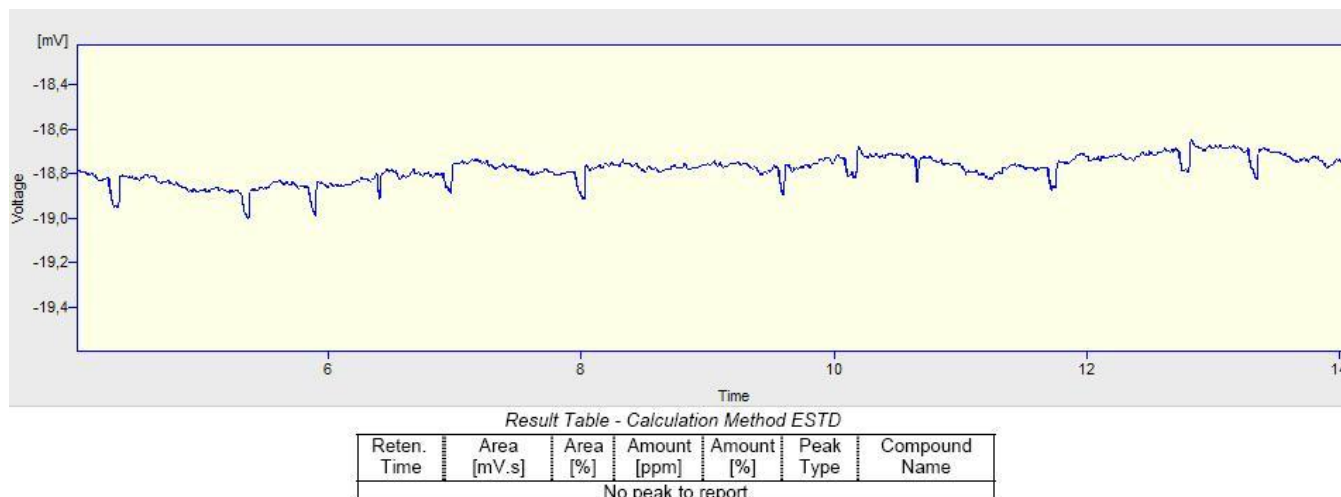


Figura7: Ruído excessivo causado por problemas eletrônicos no cromatógrafo – 05/03/2008 (DCT).

Os testes interlaboratoriais demonstraram que o método implantado apresentou bons resultados, entretanto a melhoria do método ficou limitada pelo baixo desempenho do cromatógrafo utilizado se comparado com outros equipamentos disponíveis no mercado.

As Figuras 8, 9 e 10 mostram cromatogramas válidos.

Tabela III. Resultados de análise dos contaminantes.

	O2	N2	CH4
Precisão (RSD)	9,3%	7,4%	2,6%
Limite de detecção	0,69 μ -mol/mol	34,3	0,11
Dispersão (teste interlaboratorial)	9,5%	2,3%	0,02%
Concentração típica do hidrogênio produzido	20 μ -mol/mol	1320 μ mol/mol	22 μ -mol/mol

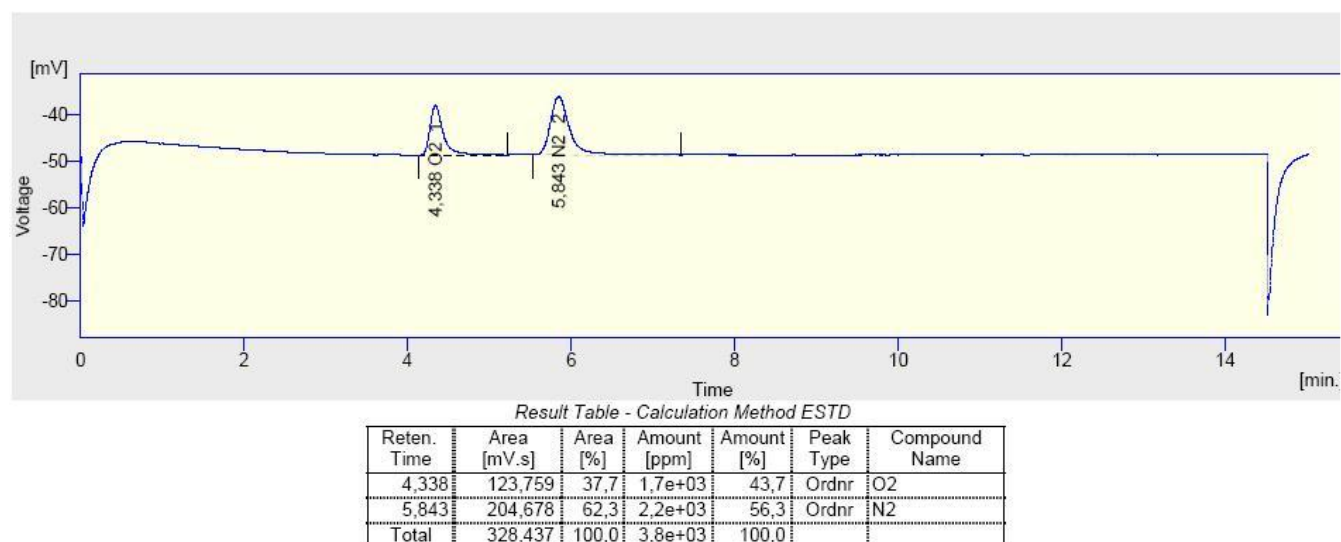
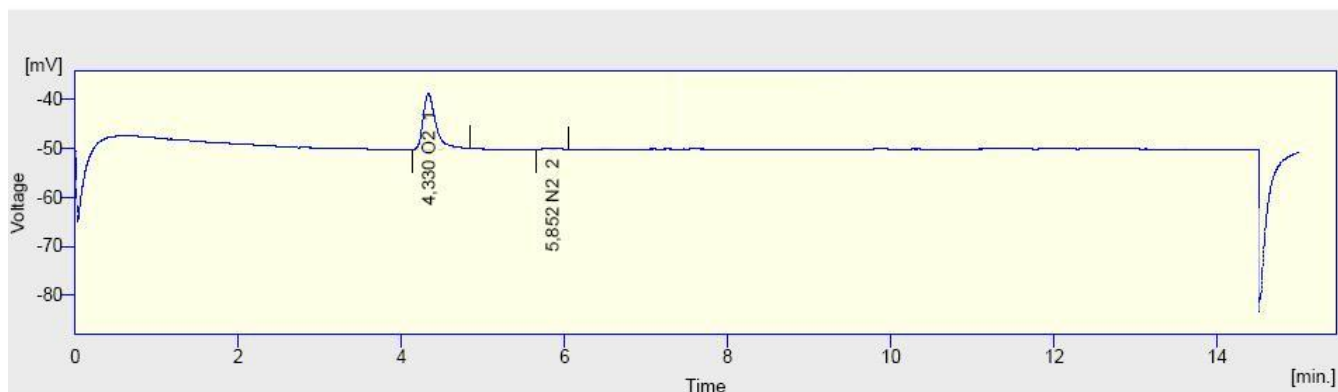


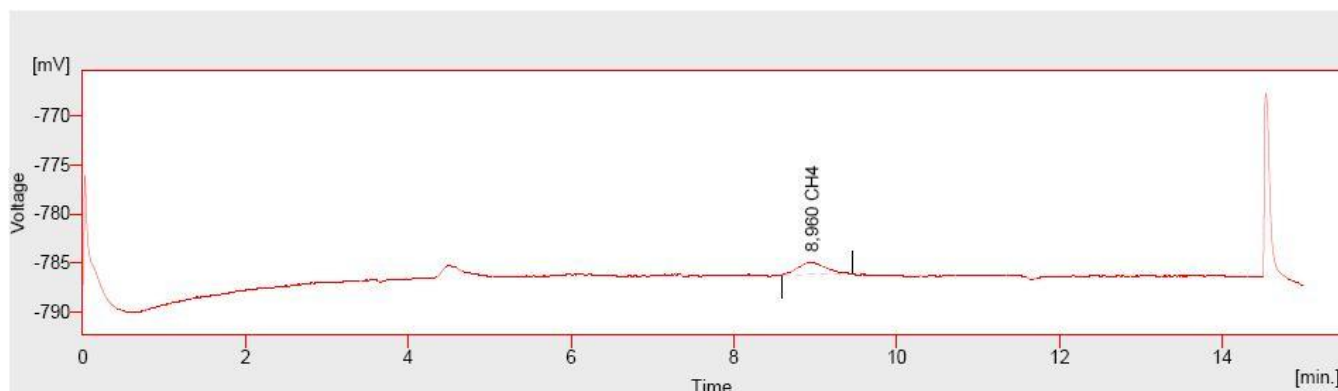
Figura8: Amostra do gasômetro 26/02/2008 - 0,17% de oxigênio e 0,22% de nitrogênio(DCT)



Result Table - Calculation Method ESTD

Reten. Time	Area [mV.s]	Area [%]	Amount [ppm]	Amount [%]	Peak Type	Compound Name
4,330	122,474	97,1	1,7e+03	97,1	Ordnr	O2
5,852	3,670	2,9	48,874	2,9	Ordnr	N2
Total	126,144	100,0	1,7e+03	100,0		

Figura 9: Amostra coletada após o eletrolisador em 26/02/2008 - 0,17% de oxigênio e 0,005% de nitrogênio (DCT).



Result Table - Calculation Method ESTD

Reten. Time	Area [mV.s]	Area [%]	Amount [ppm]	Amount [%]	Peak Type	Compound Name
8,960	29,233	100,0	2,179	100,0	Ordnr	CH4
Total	29,233	100,0	2,179	100,0		

Figura 10: Amostra do gasômetro 26/02/2008 - 0,0002% de metano (DIC).

Em síntese, as análises cromatográficas realizadas auxiliaram tanto no desenvolvimento do projeto, através delas foram detectadas falhas em equipamentos, assim como permitiu trabalhar com mais segurança, certificando-se que não havia formação de misturas explosivas no processo, sobretudo nos pontos de compressão do gás. Os resultados obtidos permitiram detectar o sistema de purificação como uma limitação da planta. Com o sistema de purificação instalado não seria possível obter um hidrogênio no 4.0, apesar disto o hidrogênio obtido atende perfeitamente o uso em células a combustível tipo PEM.

A Tabela IV apresenta a situação dos cilindros relacionados com o gás produzido e sua qualificação ao final do projeto.

V. CONCLUSÕES

O laboratório encontra-se montado e foi operado experimentalmente dentro do P&D 181 (Código Aneel 0049-135/2005). Os objetivos do projeto na proposta deste P&D foram atingidos. Houve a produção de gás por eletrólise durante aproximadamente 187 horas e produção também por reforma de etanol. O gás produzido por eletrólise possui uma pureza de 99,8% com contaminação de 0,002% de O₂; 0,132% de N₂; 0,0022% de CH₄. O sistema de purificação foi utilizado obtendo sucesso na redução de oxigênio e água. A documentação necessária para operação e registros da análise cromatográfica foi realizada [15]. Os grandes problemas enfrentados durante a execução deste projeto foram relacionados com problemas técnicos associados com a análise cromatográfica.

Tabela IV. Conteúdo dos cilindros.

Amostras	Conc. de contaminantes % mol/mol			%Pureza
	O2	N2	CH4	
TQ10	0,47000	0,18000	0,00239	99,3476
Cil. 1	0,00183	0,12000	0,00209	99,8761
Cil. 2	0,00150	0,11500	0,00208	99,8814
Cil. 3	0,00180	0,12667	0,00203	99,8695
Cil. 4	0,00086	0,12000	0,00213	99,8770
Cil. 5	0,00079	0,14500	0,00250	99,8517
Cil. 6	0,00101	0,13500	0,00234	99,8617
Cil. 7	0,00295	0,16500	0,00298	99,8291
Cil. 8	0,00119	0,12000	0,00214	99,8767
Online após purificação	0,02210	0,16000	0,00524	99,8127
TQ10	0,51000	0,12500	0,00101	99,3640
Cil. 9 (SP)	0,57500	0,19500	0,00124	99,2288
Cil. 10 (SP)	0,59000	0,23500	0,00138	99,1736
TQ10 - D	0,77500	0,13000	0,00088	99,0941
Cil. 11	0,59000	0,31500	0,00145	99,0935
Cil. 12	0,65000	0,35000	0,00172	98,9983
Setex	0,00191	0,13500	0,00314	99,8599
Setex	0,00135	0,13000	0,00371	99,8649
Cil. 9 (NL)	0,00309	0,13000	0,00233	99,8646
Cil. 10 (NL)	0,00200	0,13000	0,00202	99,8660
Cil. 11 (NL)	0,00128	0,13500	0,00200	99,8617
Cil. 12 (NL)	0,00323	0,14500	0,00219	99,8496
TQ10 online	1,00000	0,11000	0,00069	98,8893
Cil. 13	1,15000	0,26000	0,00090	98,5891
Cil. 14	1,00000	0,22500	0,00068	98,7743
Cil. 15	1,00000	0,24500	0,00079	98,7542
TQ10 após sílica	3,65000	6,95000	0,00057	89,3994
Hidrogênio White	0,00013	0,00037	0,00004	99,9995
TQ10 após sílica	3,63333	4,93333	0,00083	91,4325
TQ10 bar(retirado sílica)	4,65000	0,75000	-	94,6000

Legenda: Cil. : cilindro; TQ10: tanque de baixa pressão; SP: sem purificação; D – Direto; NL: novo lote.

A análise cromatográfica como um elemento fundamental na qualificação do gás hidrogênio ultra purificado exige mão-de-obra bastante especializada, principalmente considerando-se que o técnico que fará análises necessitar ter conhecimentos e habilidades suficientes não só para a interpretação dos resultados como para o desenvolvimento de atividades necessárias às modificações inerentes ao processo. Tal

habilidade se faz necessário principalmente objetivando-se certa autonomia em relação a assistência técnica de fabricantes, que se mostrou como um grande gargalo para este processo.

VI. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à equipe de pesquisa do Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio (IFGW/UNICAMP, Campinas) e da empresa incubada Hytron Assessoria Tecnológica em Energia e Gases Industriais Ltda. pela contribuição na elaboração deste documento.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. N. Shreve e J. A. B. Junior, "Indústria de Processos Químicos", 4ª Ed, Editora Guanabara-Dois, 1980
- [2] C. H. F da Silva, A. J. V. Madureira, " Laboratório Experimental de Produção de Hidrogênio" , Cemig GT SA., Belo Horizonte, Artigo Técnico anexo ao relatório final do P&D nº 181, 2009.
- [3] E. S. Peres, E. S. Torres, " P&D181 - Produção de Hidrogênio por processo eletrolítico e reforma de etanol, em alto grau de pureza para utilização como vetor energético no laboratório da UTE Igarapé da CEMIG" , Cemig GT SA., Belo Horizonte, Projeto de Pesquisa Cemig/Aneel nº 181, 2005.
- [4] J. L. Silveira, A. M. Carvalho, " P&D 108 - Produção de Hidrogênio por reforma de etanol" , Cemig , Belo Horizonte, Projeto de Pesquisa Cemig/Aneel nº 108, 2003.
- [5] DOE, "Fuel Cell Handbook", National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia, 2004.
- [6] C. H. Collins, G. L. Braga, P. S. Bonato, "Fundamentos de Cromatografia", Ed. Unicamp, 2006.
- [7] J. L. A. Garcia, J. H. Diniz, " P&D 050 – Laboratório Experimental de Produção de Hidrogênio da Cemig" , Cemig., Belo Horizonte, Projeto de Pesquisa Cemig/Aneel nº 050, 2000.
- [8] C. H. F. da Silva, A. M. Carvalho, E. S. Tôrres, "Laboratório Experimental para Produção de Hidrogênio e seu Uso como Vetor Energético", in IV Citenel, Araxá, 2007.
- [9] C. H. F. da Silva, A. J. V. Madureira, E. S. Tôrres, A. M. Carvalho "Produção de Hidrogênio através de Reforma de Etanol", V Citenel, Belém , 2009.
- [10] E. S. Pres, "Eletrólise da água", seminário no curso de pós-graduação da disciplina de Fundamentos de Eletroquímica Aplicada, Unicamp, 1990
- [11] ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 – "Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração", ISO, 2005.
- [12] ISO, "Hydrogen fuel – Product Specification", ISO 14687:1999
- [13] N. P. Neves Junior, "Determinação cromatográfica quantitativa de gases leves em hidrogênio", Tese de doutorado, Unicamp, 1995
- [14] Ribani et al - "Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos" - Quim. Nova, Vol. 27, Nº 5, 771-780, 2004.
- [15] A. J. V. Madureira, C. H. F da Silva, "Operação do Cromatógrafo SimpleChron", Cemig, PO LH/001, Belo Horizonte, 2008.