

BR8919533

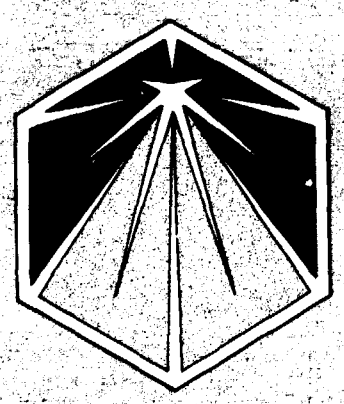
**Ministério de Aeronáutica**  
**Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento**  
**Centro Técnico Aeroespacial**

LIQUEFATOR DE HIDROGÊNIO DE PEQUENO PORTE

Vladimir Jesus Trava Airoldi  
Evaldo José Corat  
Marco Antonio Sala Minucci  
Valéria S.F. Oliveira Leite

CTA - NT

NOTA TÉCNICA IEAv-014/86 (Set-86)



CTA - IEAV - NT - 014 / 86.

LIQUEFATOR DE HIDROGÊNIO DE PEQUENO PORTE

Vladimir Jesus Trava Airoidi

Evaldo José Corat

Marco Antonio Sala Minucci

Valéria S.F. Oliveira Leite

CTA - UNI

NOTA TÉCNICA IEAv-014/86 (Set-86)

## INDICE

1. INTRODUÇÃO .....	01
2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	
2.1. EXPANSÃO ISENTRÓPICA .....	02
2.2. EXPANSÃO ADIABÁTICA ISENTÁLPICA .....	07
2.2.1. TEMPERATURA DE INVERSÃO .....	10
3. PROJETO E CONSTRUÇÃO .....	17
4. RESULTADOS .....	23
5. REFERÊNCIAS .....	24

## LIQUEFATOR DE HIDROGÊNIO DE PEQUENO PORTE

### RESUMO

Este trabalho tem o objetivo de apresentar o projeto e construção de um pequeno liquefator de hidrogênio (produção máxima de dois litros de líquido por hora). É usado o processo de expansão isentálpica, por caracterizar-se em simplicidade de montagem, operação e, conseqüentemente, menor custo. Uma análise comparativa e considerações sobre a teoria básica envolvida com alguns outros processos de liquefação são também apresentadas.

### ABSTRACT

In this work the design and construction of a small hydrogen liquefier (two liters per hour maximum production) is described. The isenthalpic expansion process is used, because its construction is simple and it is generally cheaper to operate. A comparison with other liquefier processes, and considerations about their basic theory are also presented.

## 1. INTRODUÇÃO

A refrigeração de gases foi primeiramente conseguida por Joule e Thomson em 1858, fazendo expansão adiabática isentálpica, utilizando o próprio ar /1/.

Esta expansão ocorre fazendo o gás em alta pressão, dentro de uma câmara, passar para outra câmara, em baixa pressão, através de um orifício. Após vários estágios de refrigeração, foi obtida a mudança da fase gasosa para a fase líquida. Ao efeito de refrigeração do gás devido à expansão adiabática isentálpica dá-se o nome de "Efeito Joule-Thomson", e ao processo de liquefação dá-se o nome de "Processo Isentálpico de Liquefação".

Outra maneira de liquefazer é provocar uma expansão repentina do gás dentro de uma câmara isolada termicamente. Esta expansão é isentrópica e foi inicialmente conseguida por Claude em 1902 (Ref.1) . A este processo de liquefação dá-se o nome de "Processo Isentrópico de Liquefação".

Particularmente, a liquefação do hidrogênio foi conseguida primeiramente por J.Dewar, em 1898, usando o processo isentálpico. Este processo permite a liquefação desde pequenas quantidades, mililitros por hora, até grandes quantidades, acima de 100 litros por hora.

O processo isentrópico tem sido usado na liquefação de hidrogênio apenas para grandes quantidades, pois, devido ao caráter reversível da expansão, obtém-se eficiência melhor que o processo isentálpico. Por outro lado, do ponto de vista de construção e operação, um sistema com expansão adiabática isentálpica, principalmente para produção de pequenas quantidades (abaixo de 5 litros por hora), torna-se mais vantajoso.

O hidrogênio líquido é obtido, também, fazendo-o circular por circuitos a baixas temperaturas (por exemplo: de hélio ou neônio líquido). A referência 1 faz uma breve análise da eficiência desses liquefatores. A conclusão é que esse processo é menos eficiente que os dois citados acima.

Cabe lembrar que a expansão adiabática isentálpica pode tornar-se uma expansão isentrópica, usando-se um expansor convenientemente calculado, em substituição a um orifício, o que caracteriza o processo isentálpico como mais vantajoso em todos os aspectos. A expansão isentrópica é usada na liquefação de hélio, principalmente devido à sua temperatura de inversão ser muito baixa, aproximadamente 50,4 K, o que dificulta a liquefação pelo processo isentálpico, como será explicado em seção posterior.

## 2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

São abordadas aqui algumas considerações básicas sobre a teoria de liquefação, usando os processos isentrópico e isentálpico. É dada ênfase ao último por ser o mais indicado.

### 2.1. Expansão Isentrópica

O diagrama da temperatura versus entropia, mostrado na Figura 1, indica que o gás é comprimido isotermicamente do estado (1) para o estado (2) e depois expandido isentropicamente do estado (2) para o estado (3), atingindo a fase líquida. O trabalho necessário para liquefazer é dado por:

$$-W = \Delta h - T\Delta S \quad (1)$$

onde:  $\Delta h$  é a variação de entalpia do estado (1) para o estado (3);  
 $\Delta S$  é a variação de entropia do estado (1) para o estado (2); e  
 $T$  é a temperatura do estado (1) ou (2).

Uma maneira simples de obter hidrogênio líquido, usando a expansão isentrópica, é diminuir repentinamente a pressão de um recipiente, como o mostrado na Figura 2. Inicialmente, o recipiente interno é pressurizado isotermicamente, e em seguida abre-se a válvula de escape repentinamente. Uma parcela do gás fica liquefeito no fundo do recipiente interno.

A eficiência ideal ( $\epsilon_{ideal}$ ) de liquefação devida à expansão isentrópica pode ser calculada, conhecendo-se os volumes do recipiente e do líquido formado e o valor da entropia do hidrogênio nos estados (1), (2) e (3) e a fração do gás que passa para a fase líquida. Desprezando a capacidade calorífica do metal da qual é construído o recipiente interno e sendo:

$S_1$  a entropia por mol do gás no estado (1),

$S_3$  a entropia por mol do líquido no estado (3),

$S_g$  a entropia por mol do gás que não passa para a fase líquida, após a expansão,

$\chi$  a fração do gás que passa para fase líquida,

$V_2$  o volume do gás no estado (2), e

$V_3$  o volume do líquido obtido no estado (3)

tem-se:

$$\epsilon_{ideal} = \frac{\chi V_3}{V_2} \quad (2)$$

$$S_1 = \chi S_3 + (1-\chi) S_g \quad (3)$$

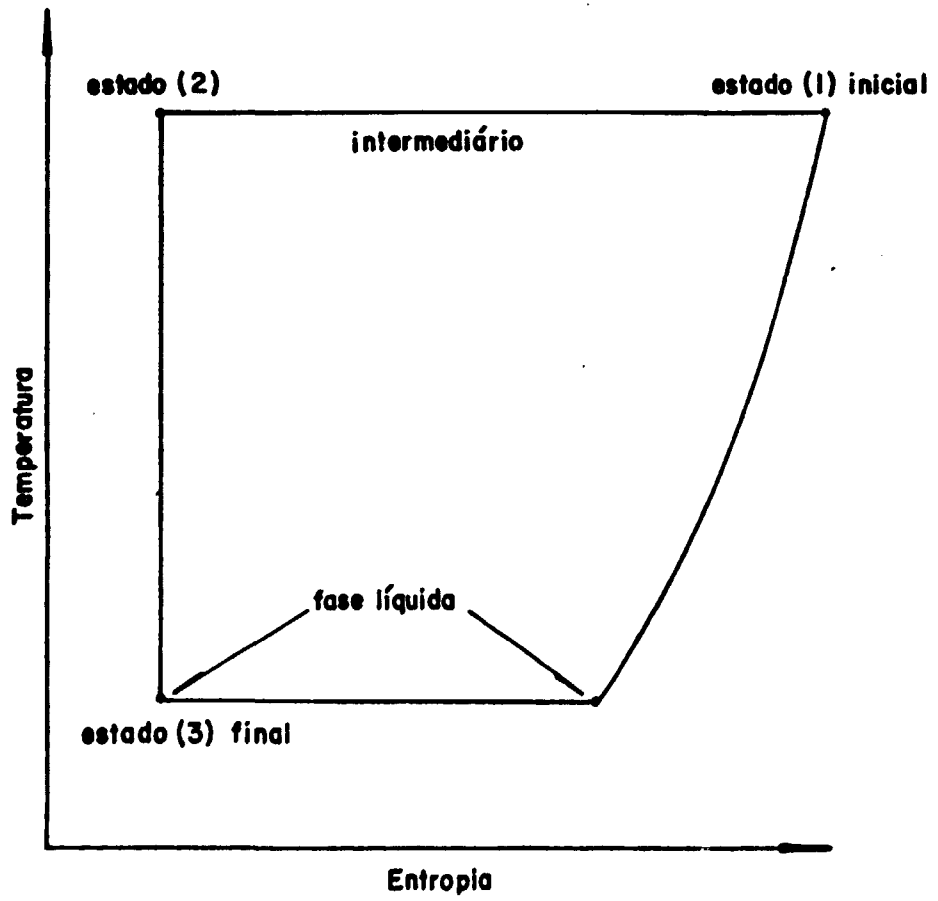


Figura 1. Diagrama TS

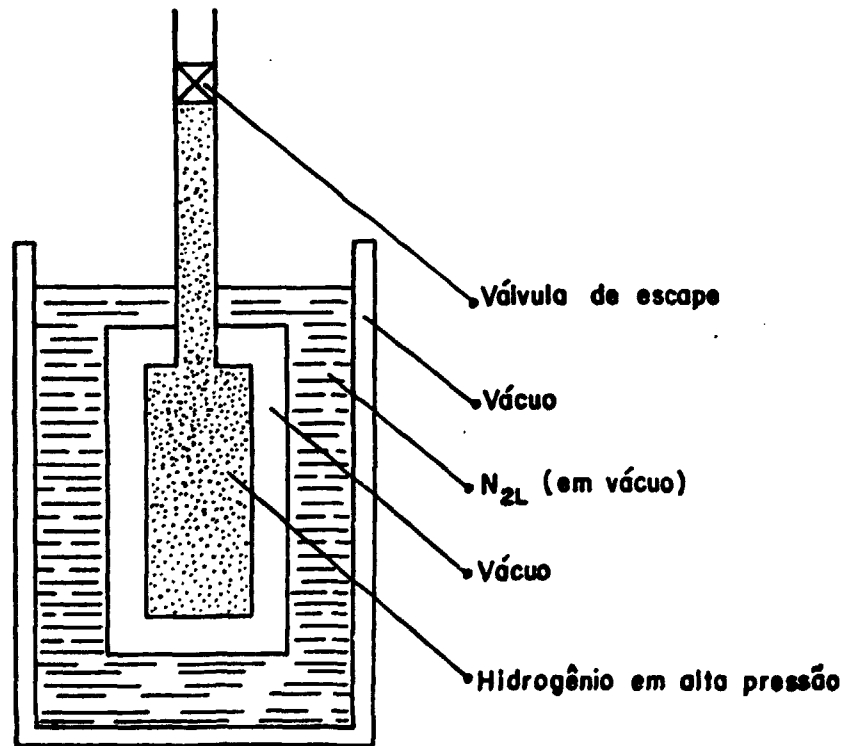


Figura 2 Esquema de um experimento simples para observar a expansão isentrópica. (Extraído da referência 1)



Logo:

$$\epsilon_{\text{ideal}} = \frac{v_3(s_g - s_1)}{v_2(s_g - s_3)} \quad . \quad (4)$$

Para exemplificar, considerando para o hidrogênio:

$$T_1 = T_2 = 52\text{K},$$

$$P_2 = 200 \text{ atmosferas},$$

$$T_3 = 20,4\text{K}, \text{ e}$$

$$P_3 = 1 \text{ atmosfera},$$

obtém-se  $\epsilon_{\text{ideal}} = 0,7$ , enquanto que, experimentalmente, o valor típico medido é

$$\epsilon_{\text{exp}} = 0,45.$$

Para aumentar a produção de líquido, a expansão é efetuada por meio de um pistão, após passar pelos estágios de compressão e refrigeração inicial, conforme mostrado na Figura 3.

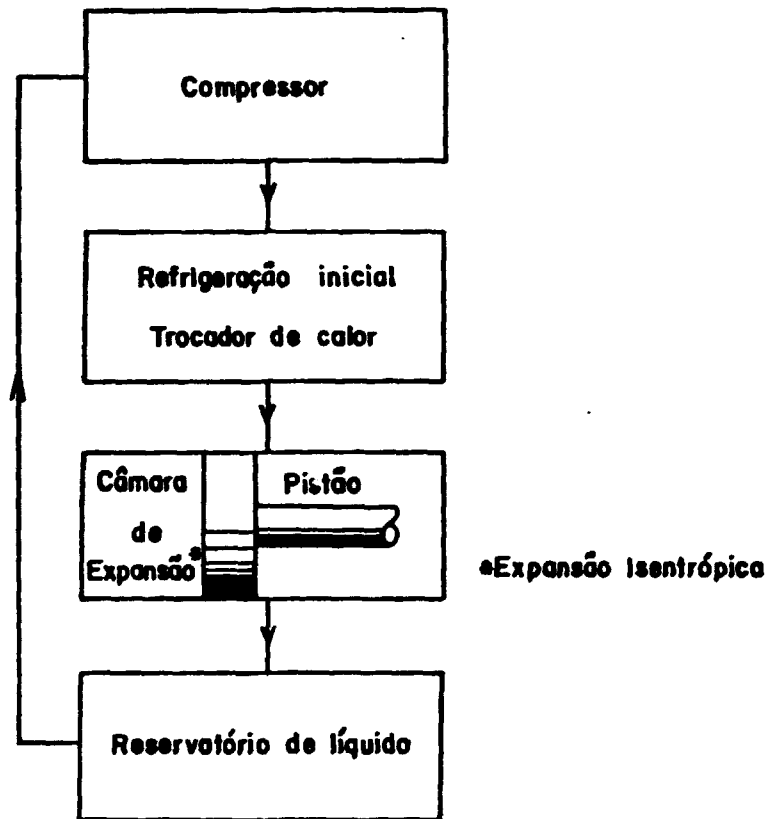


Figura 3 Diagrama de blocos de um liquefator isentrópico

## 2.2. Expansão Adiabática Isentálpica

A refrigeração de um gás pelo processo de expansão adiabática isentálpica é chamado de efeito "Joule-Thomson", e é obtida fazendo o gás, em alta pressão dentro de uma câmara, passar para uma outra câmara, em baixa pressão, através de um orifício.

O diagrama da Figura 4 mostra as etapas que o gás deve passar para alcançar a fase líquida. Inicialmente, o gás é pressurizado isotermicamente do estado (1) para o estado (2), em seguida é refrigerado de  $T_2$  para  $T_3$  através de uma isobárica do estado (2) para o estado (3), atingindo a fase líquida na expansão isoentálpica do estado (3) para o estado (4). Para diminuir a temperatura de  $T_2$  para  $T_3$ , o gás passa por trocadores de calor refrigerados a nitrogênio líquido e por trocadores onde o gás de retorno, mais frio após o orifício, ajuda a refrigerar o gás antes do orifício.

Na prática, liquefadores de hidrogênio com esse sistema de trocadores de calor, mostrado na Figura 5, são chamados de liquefadores de Hampson.

Analogamente ao processo isentrópico, pode-se obter a eficiência de liquefação para o processo isentálpico [2,3]. Seguindo o diagrama da Figura 4, sendo:

- $h_1$  a entalpia específica do gás antes da compressão à pressão e temperatura ambiente,
- $h_2$  a entalpia específica do gás em alta pressão e temperatura ambiente, antes dos trocadores de calor,
- $h_3$  a entalpia específica do gás imediatamente antes da válvula de expansão,
- $h_4$  a entalpia específica do gás não liquefeito imediatamente após a válvula de expansão,
- $h_\ell$  a entalpia específica da fração liquefeita, e
- $\chi$  a fração do gás que é liquefeito,

pode-se escrever a equação:

$$h_2 - h_3 = (1-\chi)(h_1 - h_4). \quad (5)$$

Para o estado estacionário de escoamento através da válvula de expansão, tem-se:

$$h_3 = \chi h_\ell + (1-\chi)h_4. \quad (6)$$

Substituindo a Equação (6) em (5), e lembrando que  $\epsilon_{ideal}$  vale  $\frac{v_p}{v_1}$ , onde

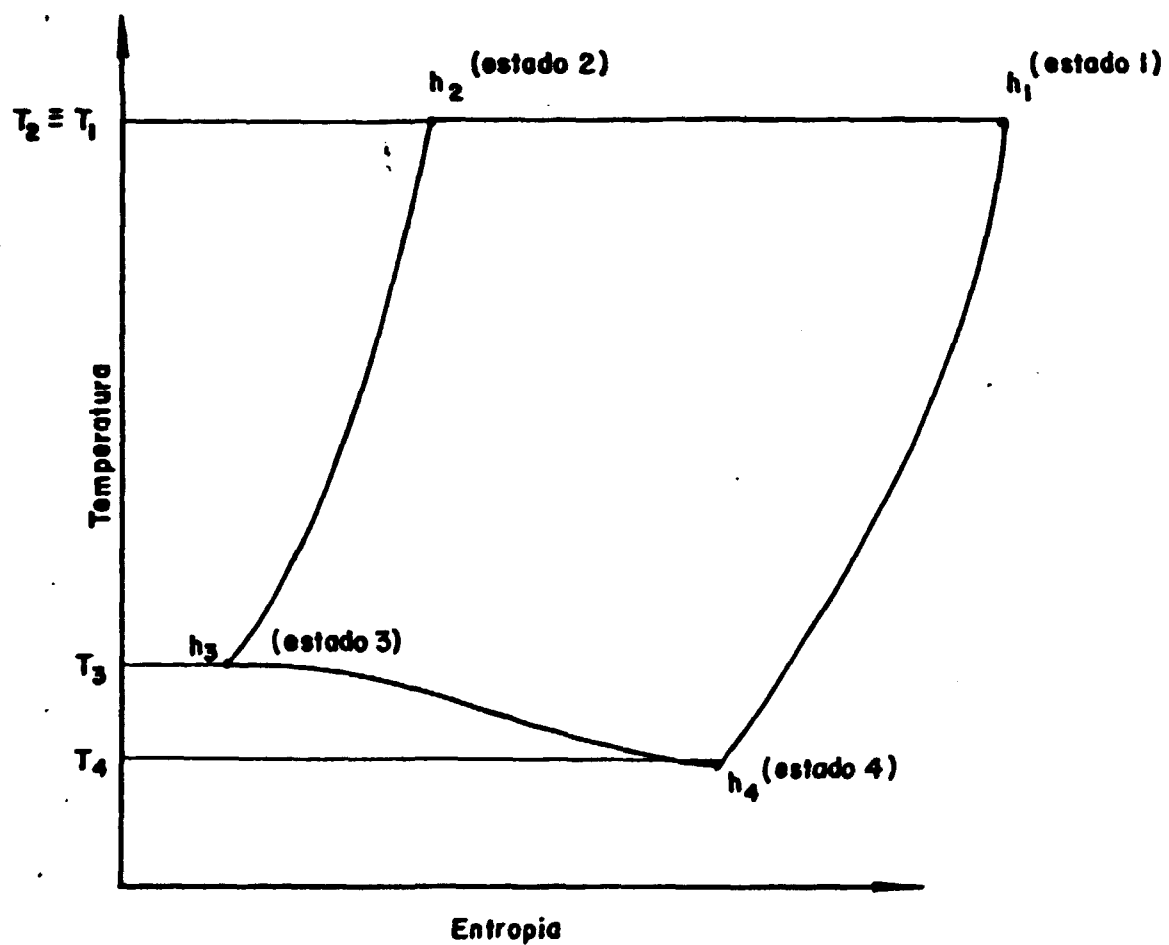


Figura 4 Diagrama TS

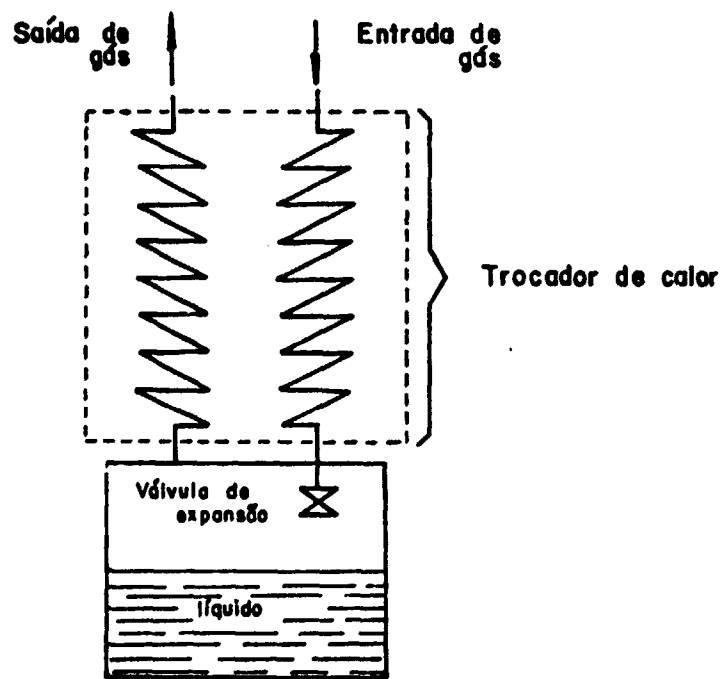


Figura 5 Processo Hampson de liquefação

$V_\ell$  é o volume de líquido obtido e  $V_i$  é o volume do gás consumido, obtêm-se:

$$\epsilon_{ideal} = \frac{V_\ell}{V_i} \left( \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_\ell} \right) . \quad (7)$$

Na prática, para os liquefadores modernos onde são introduzidos outros trocadores de calor para torná-los mais eficientes, (liquefadores "Linde", ver Figura 6), o valor de  $\epsilon_{real}$  é de aproximadamente 0,35. Exemplos desses liquefadores são mostrados nas Refs. 1-5.

### 2.2.1. Temperatura de Inversão

No primeiro experimento de Joule e Thomson, usando o processo isentálpico, (Ref.1, pág.33), verificou-se que a temperatura do ar diminuía após a expansão adiabática isentálpica, partindo da temperatura ambiente e pressão acima da atmosférica. Entretanto, em experimentos posteriores, usando o mesmo processo, verificou-se que, para outros gases como hidrogênio, hélio e neônio, nas mesmas condições, a temperatura após a expansão aumentava. Um estudo completo desse efeito mostra que todos os gases podem esfriar ou aquecer, dependendo da temperatura imediatamente antes da expansão.

À variação da temperatura com a pressão, a entalpia constante,  $\left[ \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \right]$ , dá-se o nome de coeficiente Joule-Thomson ( $\alpha_H$ ), onde  $\alpha_H$  é dado por (ver Ref.1, pág.34):

$$\alpha_H = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = \frac{T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{C_p} , \quad (8)$$

onde:

T é a temperatura absoluta, p é a pressão, H é a entalpia, v é volume específico e  $C_p$  é a capacidade calorífica à pressão constante.

Em primeira aproximação, considerando a equação de estado de Van der Waals e  $\alpha_H \approx 0$  (Ref.1), ou seja,  $\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{v}{T}$ , obtêm-se:

$$p = \frac{2}{3b} RT - \frac{1}{3a} RT^2 , \quad (9)$$

onde:

a e b são termos que representam atração e repulsão, respectivamente, entre as moléculas da equação de estado de Van der Waals e R é

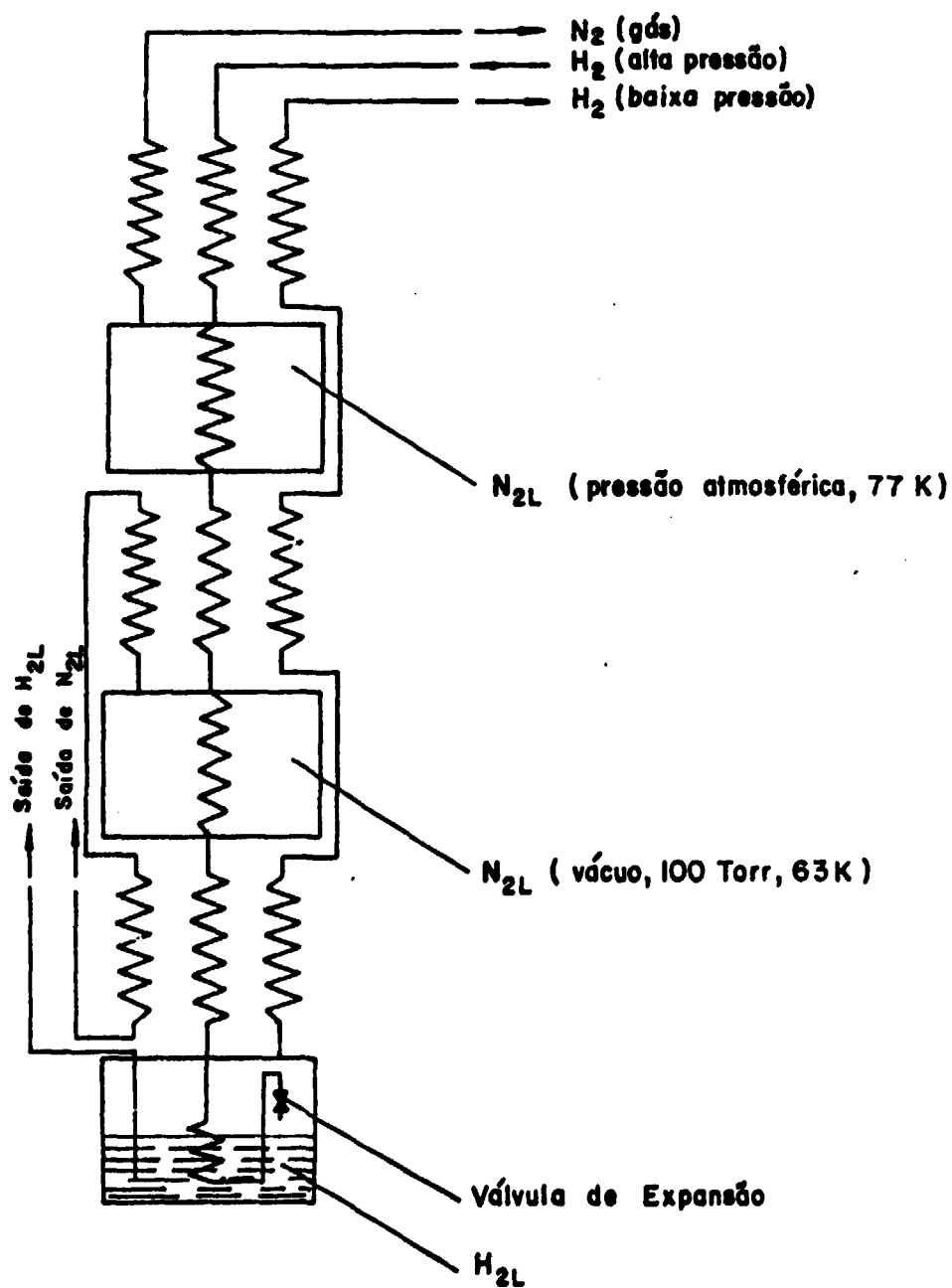


Figura 6. Diagrama esquemático de um liquefator de hidrogênio utilizando a expansão isoentálpica (extraído da referência 2)

a constante geral dos gases.

Fazendo:

$\pi = \frac{P}{P_c}$ ,  $r = \frac{RT_c}{P_c V_c}$  e  $\tau = \frac{T}{T_c}$ , onde  $P_c$ ,  $V_c$  e  $T_c$  são os valores críticos para pressão, volume específico e temperatura, obtém-se, da Equação (9)

$$\pi = 2r\tau - \frac{1}{9} r^2 \tau^2 . \quad (10)$$

A Equação (10) é válida apenas para valores grandes de  $\tau$ , de forma que não vale para o hélio.

Para os demais gases, pode-se representar graficamente  $\pi$  versus  $r\tau$ , conforme mostra a Figura 7. Observa-se que, para qualquer temperatura entre  $T = \frac{2,2}{r} T_c$  e  $T = \frac{18}{r} T_c$ , o gás em expansão vai esfriar, se  $p \leq 8,2P_c$ .

A Figura 7 mostra, também, a curva correspondente à equação de Jacob (ver Ref.1, pág.38), que é válida para temperaturas muito baixas.

Considerando, particularmente para o hidrogênio,  $T_c = 33,2K$ ,  $P_c = 12,8 \text{ atm}$  e  $r = 3,27$ , da equação de Jacob pode-se extrair a curva  $T$  versus  $P$ , mostrada na Figura 8, que representa a chamada curva de inversão. Define-se, portanto, a temperatura de inversão como a maior temperatura sobre a curva de inversão para a qual a pressão é nula. Para o hidrogênio, a temperatura de inversão é 204 K.

Para maior clareza, são mostradas, no diagrama temperatura versus entropia da Figura 9, algumas linhas isobáricas e isentálpicas, representando o caminho que o gás segue até atingir a liquefação. Observando as figuras 8 e 9, verifica-se que, para haver resfriamento do hidrogênio, existe um compromisso da temperatura com a pressão, além da necessidade de manter a temperatura da expansão abaixo de 204K.

Para estimar os valores de pressão e temperatura do gás antes da expansão, com o propósito de obter o melhor rendimento de um liquefator, deve-se ainda analisar a dependência do coeficiente de liquefação da Equação (7) com a temperatura e pressão, cujos diagramas são mostrados nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

Embora da Figura 10 observe-se a conveniência de se trabalhar em altas pressões (aproximadamente 170 atmosferas) antes da expansão, a Figura 9 mostra que, se a temperatura for muito baixa, o melhor valor da



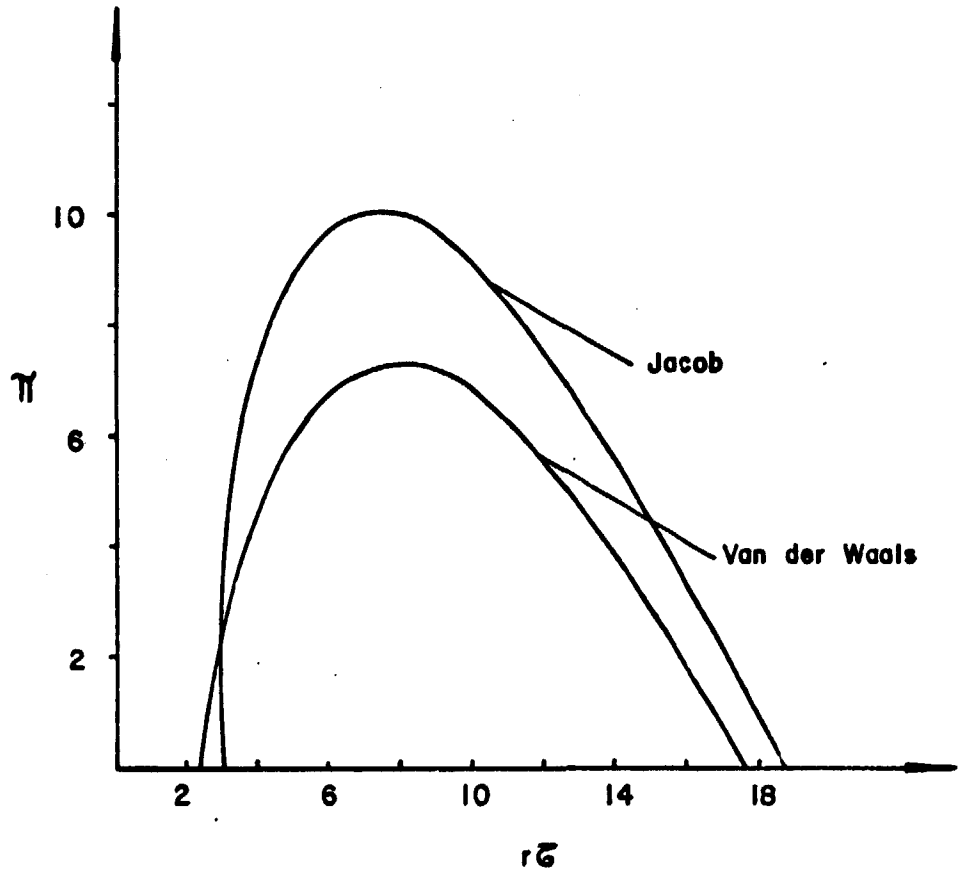


Figura 7 Curva de inversão para  $\pi \times r\sigma$

(Extraído da referência 1 - pág 38)

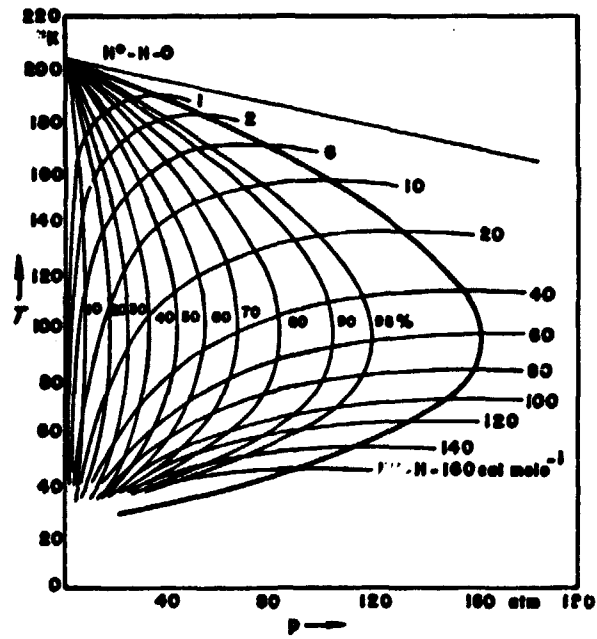


Figura 8. Diagrama T x P, que mostra a curva de inversão (linha mais forte). As linhas mais fracas mostram percentual de liquefação a partir da linha mais forte (100 %).

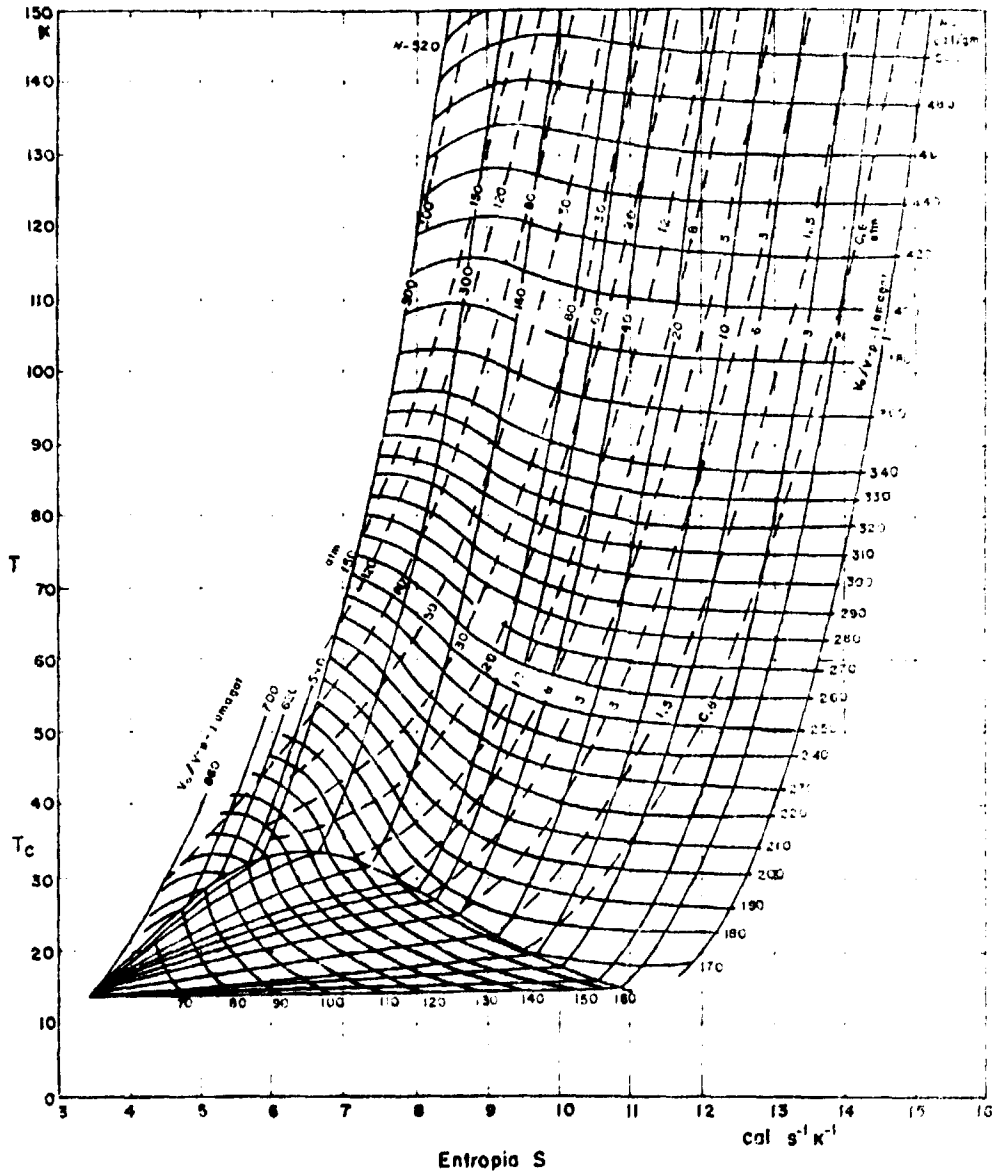


Figura 9 Diagrama TS representando as linhas isentálpicas em uma expansão do hidrogênio-gás (extraída da referência 1 - pág. 43)

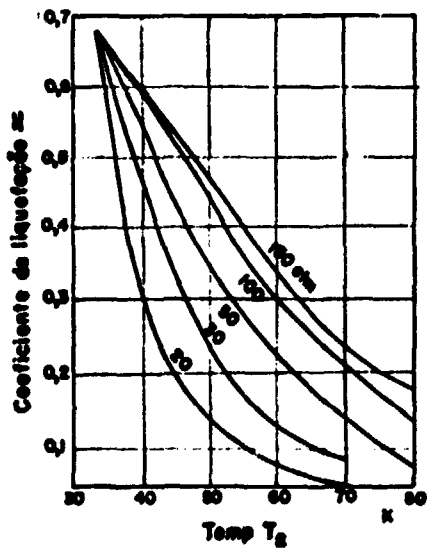


Figura 10 Dependência do coeficiente de liquefação com a temperatura imediatamente antes da expansão (extraída da referência - pág. 54)

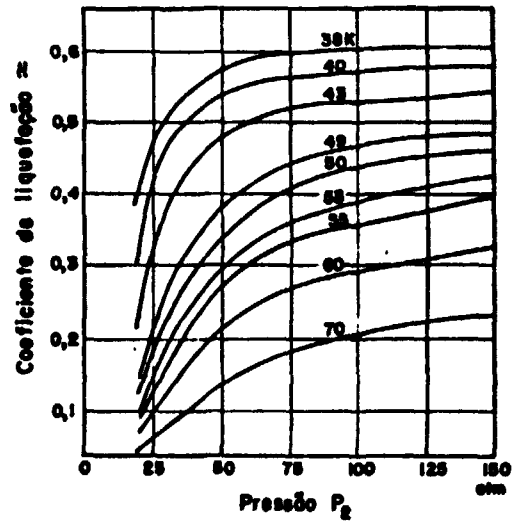


Figura 11 Dependência do coeficiente de liquefação com a pressão imediatamente antes da expansão (extraída da referência 1-pág.54)

pressão fica comprometido, não podendo ser muito alto. Para exemplificar, considerando valores típicos da temperatura, entre 35 e 40 K antes da expansão, em liquefadores que usam o processo isentálpico, um bom valor para a respectiva pressão é de aproximadamente 75 atmosferas.

### 3. PROJETO E CONSTRUÇÃO

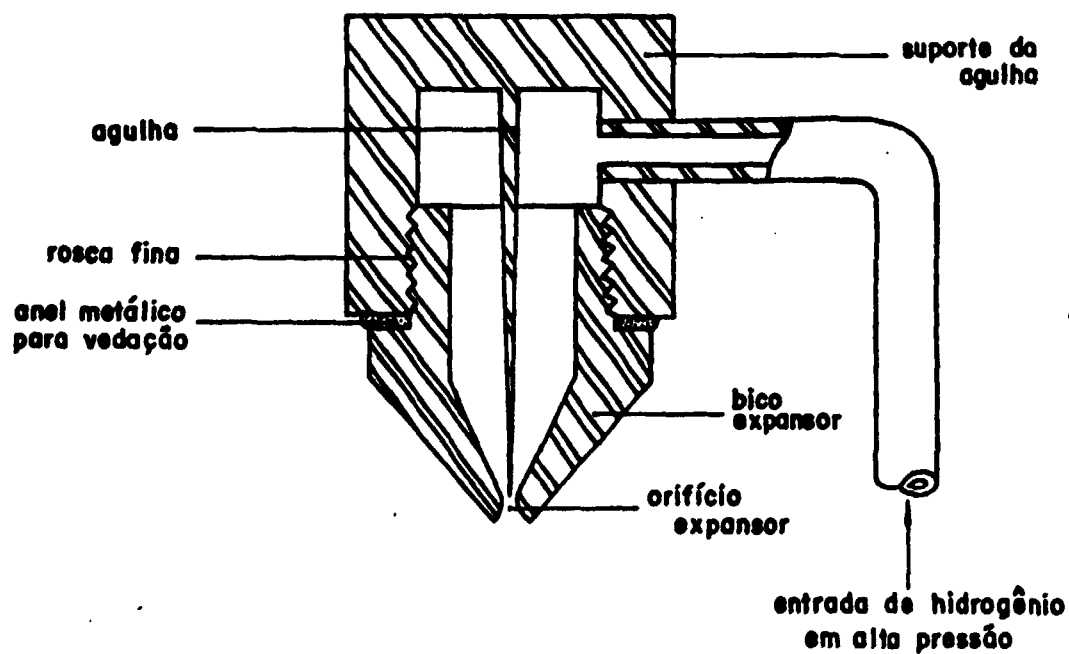
São apresentados, a seguir, alguns detalhes do projeto e construção de um pequeno liquefator de hidrogênio, com produção de aproximadamente 1 litro de líquido por hora. Procurou-se atingir o objetivo com o menor custo possível. Conforme considerações descritas nos itens anteriores, estabeleceram-se alguns dados importantes, como por exemplo: toda a linha de fluxo deve suportar pressões de até cerca de 200 atmosferas; sistema de alto vácuo com vedação para baixas temperaturas, e isolamento térmico, inclusive devido a radiação, etc.

É dada ênfase ao estudo apropriado do expensor (Ref.6), de forma a proporcionar o melhor rendimento e simplificação do liquefator. Na Figura 12 é mostrado o esquema básico de sua montagem.

Outra parte importante do liquefator são os trocadores de calor, que foram calculados de forma a garantir eficiência máxima de liquefação. O esquema dos trocadores de calor é mostrado na Figura 13. O trocador de calor entre os 2º e 3º estágios é particularmente importante devido ao seu caráter de realimentação positiva. Convenientemente calculado, garante que a temperatura antes do expensor alcance o valor de 30-40 K na condição de regime. Um detalhe de seu funcionamento e construção é mostrado na Figura 14. A Figura 15 mostra um detalhe da montagem do 2º e 3º estágios, e entre eles, o trocador de calor com realimentação positiva.

Após a avaliação das perdas de carga, do sistema de vácuo, das trocas de calor e do consumo de nitrogênio líquido ( $N_{2L}$ ), chegou-se à configuração final do liquefator mostrado na Figura 16.

Dentro do 3º estágio, no fundo do recipiente de hidrogênio liquefeito ( $H_{2L}$ ), foram colocados 10 gramas de hidróxido férrico, para promover a catálise da transformação do orto ao para-hidrogênio, como é comum neste tipo de liquefator. Este catalizador é descrito na Ref.7.



**Figura 12** Corte do bico expensor e da agulha para limitação do fluxo de hidrogênio (fora de escala).

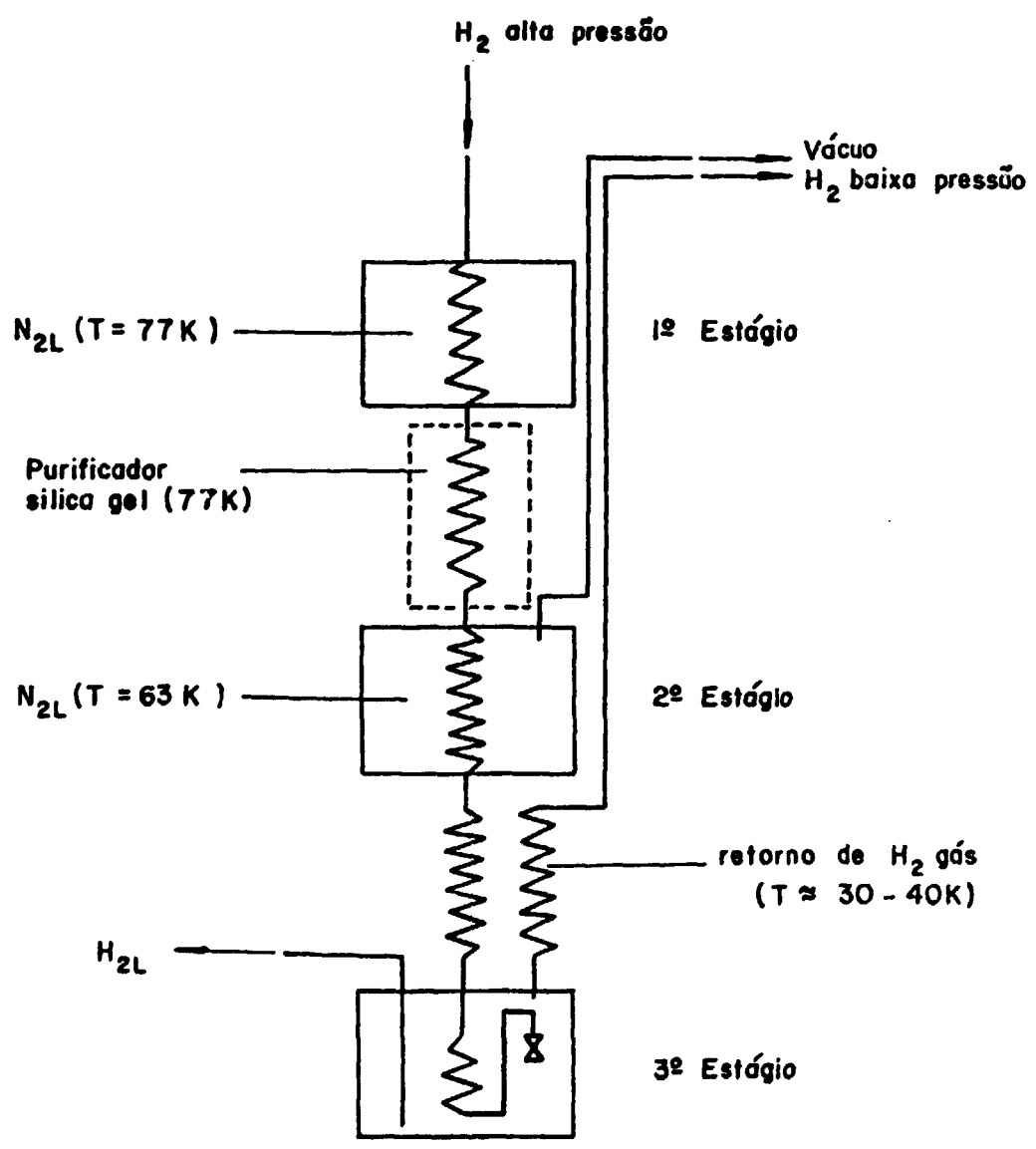


Figura 13 Diagrama esquemático simplificado do liquefator construído

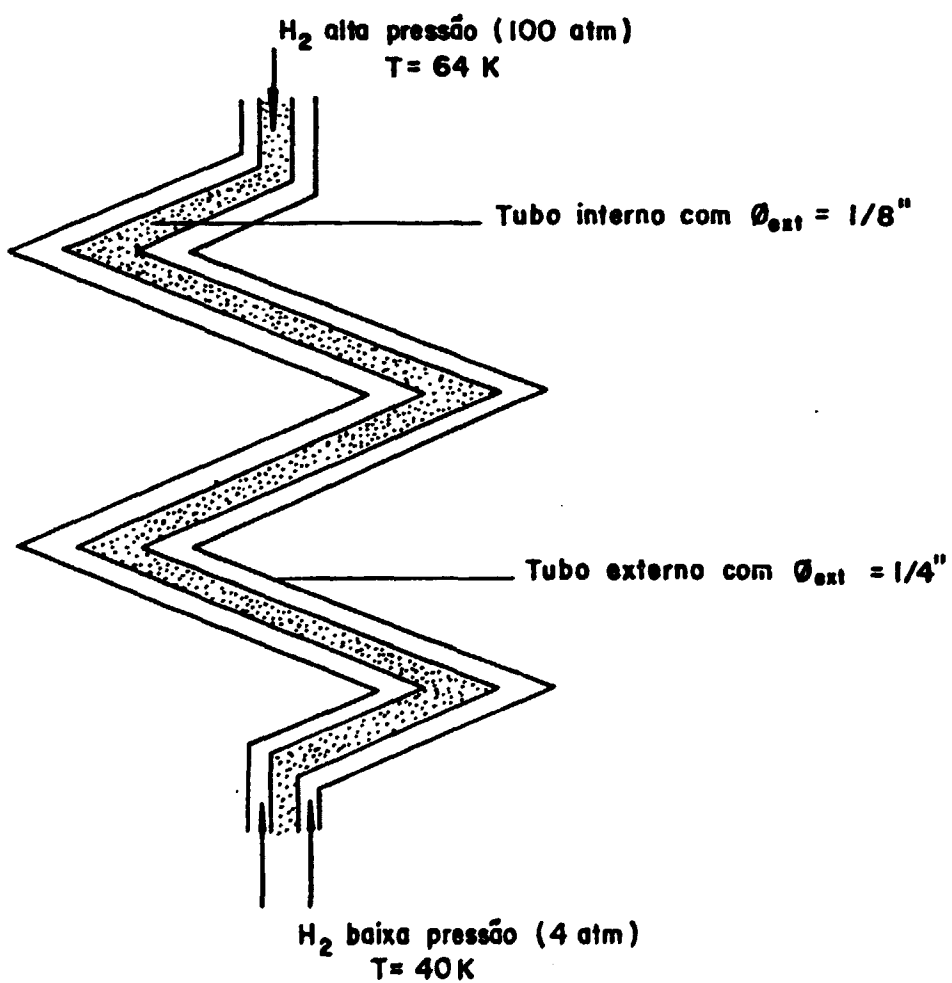


Figura 14 Representação esquemática de um trocador de calor



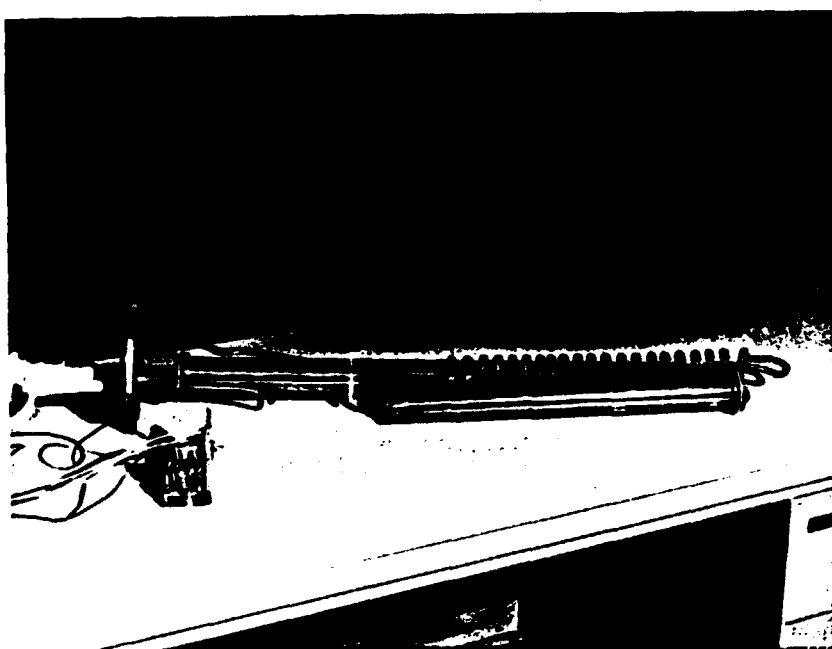


Figura 15 - Montagem dos 29 e 39 estágios e do trocador de calor para realimentação positiva.

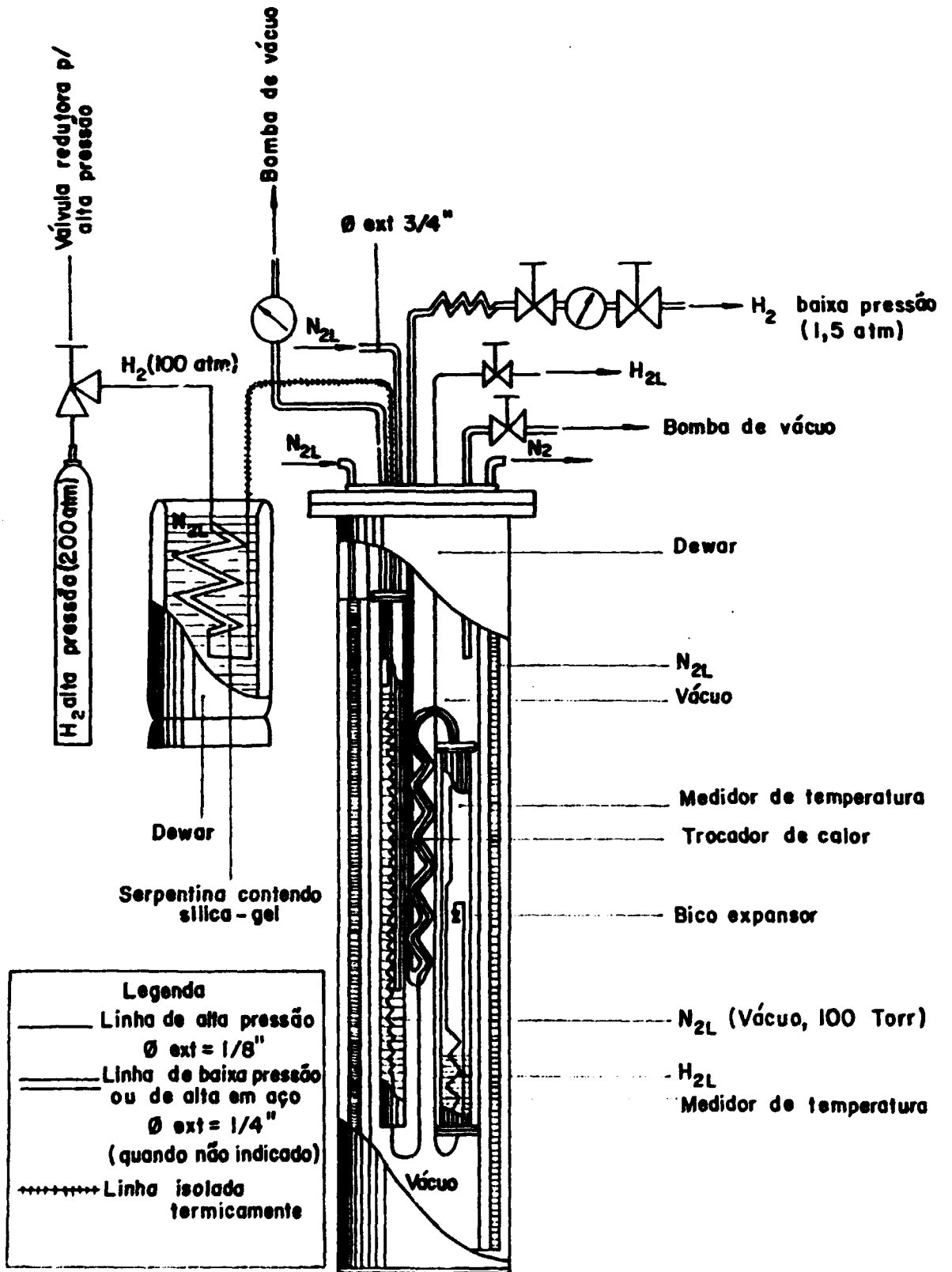


Figura 16 Esquema completo do liquefator de hidrogênio

#### 4. RESULTADOS

Os resultados práticos obtidos, quanto à eficiência de liquefação, mostram um bom desempenho do mesmo. A eficiência estimada foi de 1 litro de líquido para cada 3m<sup>3</sup> de gás consumido. Este valor é compatível com os resultados encontrados na literatura .

Nas fases de montagem e teste, notou-se a necessidade de cuidados especiais quanto ao dimensionamento dos trocadores de calor, às vedações a vácuo (principalmente nos recipientes que operam em baixas temperaturas), às isolações térmicas e principalmente ao desempenho do bico expensor, para que se possa garantir a boa eficiência do liquefator.

Finalizando, a utilização do processo isentálpico de liquefação, para o hidrogênio, mostrou-se bastante conveniente para pequenos liquefatores, devido à baixa complexidade de montagem e operação.

## 5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Divisão de Criogenia, pelo gentil empréstimo do "Dewar" usado para isolamento a vácuo dos 2º e 3º estágios, sem o qual este experimento seria de demorada conclusão.