

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Tecnologias de termólise da água e purificação do hidrogénio*

Tese de Mestrado Integrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

**Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial**

Daniela Torres Tavares da Silva

INEGI - Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**

**Departamento de Engenharia Química**

Orientador na FEUP: João Bernardo Lares Moreira de Campos

Orientador no INEGI: Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho

Julho de 2008



# Agradecimentos

Começo por agradecer ao Professor Carlos Pinho, não só pela sua enorme dedicação, orientação e paciência durante a realização deste trabalho, mas também por me ter incentivado a inscrever no Mestrado Integrado de Engenharia Química;

Ao Professor João Campos pela disponibilidade que sempre demonstrou, assim como pelas suas cuidadosas e detalhadas correcções que tanto contribuíram para a melhoria deste trabalho;

Ao INEGI, Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, por ter criado condições que me permitiram frequentar as diversas aulas do MIEQ e escrever esta tese;

A todos os meus amigos, que sempre se mostraram disponíveis para me ajudar a superar as dificuldades com que me fui deparando ao longo deste ano lectivo.

Um “obrigada” muito especial aos amigos do INEGI, que sempre tiveram uma palavra de incentivo e cuja preciosa ajuda tanto contribuiu para realização desta tese;

Por último, aos meus pais e aos meus irmãos, essenciais e sempre presentes em todos os momentos da minha vida, e que foram fundamentais na concretização desta etapa.

A todos, e por tudo, Muito Obrigada!



## Resumo

O projecto EDEN teve como objectivo global foi a criação de uma plataforma tecnológica nacional habilitada a uma intervenção/participação activa da comunidade científica, tecnológica e económica no processo de mudança dos actuais paradigmas energéticos. Um dos temas deste projecto prendeu-se com o aumento do conhecimento e respectivo desenvolvimento das tecnologias de suporte para utilização do hidrogénio como vector energético. É neste contexto que surge este Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial desenvolvido no INEGI, membro do consórcio EDEN, uma vez que esta instituição foi responsável pelos estudos realizados sobre a produção, purificação e armazenamento de hidrogénio.

Em concreto, com este trabalho, pretendeu-se efectuar o levantamento do estado da arte relativo a tecnologias de produção e purificação de hidrogénio.

Relativamente à produção, foram abordadas a termólise e os ciclos termoquímicos. Verificou-se que devido aos problemas associados às elevadas temperaturas necessárias, a termólise deve ser substituída por ciclos termoquímicos, com os quais, a temperaturas consideravelmente inferiores, se alcança o mesmo resultado global. De entre os ciclos estudados concluiu-se que o de Westinghouse (o mais simples conhecido), quando associado a painéis fotovoltaicos e concentradores solares, permite a produção local de hidrogénio que poderá vir a ser usado, por exemplo, em veículos equipados com pilhas de combustível.

Quanto às tecnologias de purificação cujo estado-de-arte foi aprofundado - adsorção por oscilação de pressão (PSA) e separação por membranas de paládio - concluiu-se que este tipo de membranas, devido à sua selectividade e permeabilidade ao hidrogénio, são apresentadas como uma técnica de bastante promissora. Porém, o paládio é um metal dispendioso e com uma elevada probabilidade de fractura. Estes motivos têm levado à criação de ligas com metais refractários, diminuindo-se a quantidade de paládio necessária e conseqüentemente o custo global da membrana, além destes metais tornarem a liga mais resistente à fractura.

Para o INEGI, o projecto EDEN, e mais exactamente este levantamento do estado da arte, irá contribuir para a definição de linhas de orientação na elaboração de trabalhos de investigação e de desenvolvimento de protótipos de equipamentos de produção de hidrogénio.

**Palavras-chave (Tema):**

termólise; ciclos termoquímicos; PSA; membranas de paládio.



# Abstract

The main objective of the EDEN Project was the development of a national scientific and technological platform able to engage the active participation of the scientific community on the changes that will be taking place in the present structure of the energy sector. One of the themes of this project was the enhancement of the knowledge on the support technologies required for the use of hydrogen as an energy carrier. INEGI as a member of the consortium composing the EDEN project was in charge of the evaluation studies on the production, purification and storage of hydrogen.

This work concerns the evaluation of the state of the art on the production and purification technologies for hydrogen.

As far as production is concerned thermolysis and thermochemical cycles were evaluated. Due to the high temperatures required for the water splitting through thermolysis, thermochemical cycles to achieve the same objective were developed by many research teams with the advantage of requiring lower temperature heat. Among the cycles that were analysed, the Westinghouse emerged as the simplest and easiest to adopt, and could, for example be combined, with photovoltaic and solar concentrator panels to achieve an integral prototype set-up. This will allow the implementation distributed production of hydrogen, to be afterwards used in several applications as for example fuel cell vehicles.

Concerning the purification technologies the two most convenient that were analysed were the pressure swing absorption and the separation through palladium membranes. The last technology due to the palladium selectivity and high hydrogen permeability seems to be the most promising approach. However, palladium is a very expensive metal and prone to fracture, thus the development of refractory metal alloys reduces the amount of palladium necessary for the separation process and allows a greater resistance to fracture.

For INEGI the EDEN project and more specifically this state of art evaluation, will allow the definition of adequate strategies in the preparation of future research and development works and projects having in mind the decentralized hydrogen production.

**Keywords (Theme):** thermolysis; thermochemical cycles; PSA; palladium membranes.



# Índice

1	Introdução .....	1
1.1	Enquadramento e apresentação do projecto .....	1
1.2	Contributos do trabalho .....	2
1.3	Organização da tese .....	2
2	Produção de Hidrogénio .....	5
2.1	Termólise .....	7
2.2	Ciclos termoquímicos .....	8
2.2.1	Ciclos de enxofre .....	9
2.2.2	Ciclos cálcio-bromo .....	12
2.2.3	Ciclos metálicos .....	12
3	Purificação de Hidrogénio por PSA .....	15
3.1	Vantagens/Limitações .....	16
3.2	Aplicação .....	17
3.3	Recuperação de hidrogénio .....	17
3.4	Adsorventes .....	18
3.5	Processos PSA .....	20
4	Purificação de hidrogénio por membranas de paládio .....	21
4.1	Classificação de membranas .....	22
4.2	Classificação dos processos de separação por membranas .....	23
4.3	Membranas selectivas ao hidrogénio .....	24
4.4	Membranas metálicas .....	24
4.5	Formação de ligas de paládio .....	26
4.6	Membranas de ligas amorfas .....	26
4.7	Modelo de permeação do hidrogénio através de membranas metálicas .....	28
5	Conclusões .....	31
6	Avaliação do Trabalho Realizado .....	33
6.1	Objectivos realizados .....	33
6.2	Limitações e trabalho futuro .....	33
6.3	Apreciação final .....	33

<b>Anexo A</b>	<b>Descrição de Ciclos Termoquímicos .....</b>	<b>41</b>
A.1	Ciclo de enxofre-iodo .....	41
A.2	Ciclo Westinghouse .....	46
A.3	Ciclo UT-3 .....	49
A.4	Ciclo metálicos.....	52
A.4.1	Ciclo $Fe_3O_4/FeO$ .....	52
A.4.2	Ciclo $ZnO/Zn$ .....	54
<b>Anexo B</b>	<b>Fabrico de Membranas Compósitas de Paládio.....</b>	<b>59</b>
B.1	Laminagem .....	59
B.2	Deposição física em fase vapor (PVD) .....	59
B.3	Pulverização em magnetrão .....	60
B.4	Banho de iões .....	60
B.5	Deposição química em fase vapor (CVD).....	61
B.6	Atomização pirolítica.....	61
B.7	Electrodeposição .....	61
B.8	Deposição sem eléctrodo.....	62
B.9	Novas métodos para preparação de membranas.....	63
B.9.1	Deposição foto-catalítica ( <i>Photocatalytic deposition</i> - PCD).....	63
B.9.2	Sistemas diversos.....	65

# Notação e Glossário

$P_{crit}$	Pressão de operação crítica	bar
$T_{crit}$	Temperatura de operação crítica	K

## *Lista de Siglas*

CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cristalina cúbica de faces centradas
EDEN	Endogenizar o Desenvolvimento de Energias Novas
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
TSA	<i>Temperature Swing Adsorption</i>
CO PROX	<i>Preferential Carbon Monoxide Oxidation</i>
UT-3	Ciclo da Universidade de Tóquio



# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e apresentação do projecto

Os combustíveis fósseis tornaram-se muito populares durante o século passado. Por um lado devido às suas propriedades físico-químicas, as quais permitem que sejam facilmente processáveis e transportáveis em condições próximas das ambientes. Por outro, por quantidades e preços bastante atractivos para um mercado ávido de combustíveis baratos e abundantes, o que não acontecia com outras fontes energéticas no início da revolução industrial. No entanto, estes combustíveis não são renováveis e desde algumas décadas atrás começou-se a adivinhar a sua escassez, nomeadamente quanto ao petróleo e ao gás natural.

Para além disto, os motores e máquinas térmicas que usam estes combustíveis fósseis, emitem elevadas quantidades de poluentes de onde se realçam o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, os hidrocarbonetos não queimados, os óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), os óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>), as partículas sólidas como cinzas e até os metais pesados, que estudos têm comprovado serem nocivos, não só para o meio ambiente (o tão falado buraco na camada de ozono e a formação de chuvas ácidas), como também para a saúde humana (responsáveis, por exemplo, pelo aumento da incidência de problemas respiratórios).

O dióxido de carbono e os compostos orgânicos voláteis (COV's) ou hidrocarbonetos não queimados são responsáveis pelo aumento do efeito de estufa, de tal modo que actualmente, face às alterações climáticas constatadas, existe um consenso geral sobre a necessidade de se travar e mesmo eliminar estas emissões. Os efeitos destes poluentes podem ser atenuados ou mesmo eliminados, a longo prazo, se se recorrer a fontes energéticas renováveis (Momirlan e Veziroglu, 2002).

O hidrogénio poderá ser um combustível ou vector energético atractivo do ponto de vista ambiental já que deixaria de haver emissões de CO<sub>2</sub> associadas ao seu consumo. Contudo, actualmente, a sua produção é sobretudo baseada no recurso a combustíveis fósseis (18 % petróleo, 30 % carvão e 48 % gás natural (Duigou *et al.*, 2005)) sendo por isso a vantagem que daí advém escassa ou mesmo inexistente.

Muitos acreditam que o hidrogénio será a próxima grande revolução no mercado da energia (Crosbie e Chapin, 2003), não existindo actualmente, contudo, nenhum processo em larga escala, economicamente eficiente e atractivo do ponto de vista ambiental, para a sua produção (Brown *et al.*, 2002a), para além de todos os problemas ainda por solucionar relativos à logística do hidrogénio, sobretudo nas questões que se prendem com o seu armazenamento e transporte/distribuição.

A comunidade científica e tecnológica portuguesa tem vindo, apenas pontualmente, a participar em iniciativas relacionadas com a “sociedade do hidrogénio” e é neste âmbito que surge o projecto EDEN - Endogenizar o Desenvolvimento de Energias Novas, o qual visa criar e consolidar as bases de uma plataforma tecnológica nacional na área das pilhas de combustível, que estabeleça as condições necessárias para que Portugal possa constituir-se como um actor interveniente na economia global da Sociedade do Hidrogénio em emergência.

Como membro de um consórcio criado para o desenvolvimento do projecto EDEN, o INEGI - Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial dedica-se a tarefas desde o estudo de tecnologias de suporte para a utilização do hidrogénio como vector energético (produção, armazenamento e logística), à criação de condições para a entrada das pilhas de combustível no mercado nacional, nomeadamente com projectos de demonstração, bem como acções promocionais e de divulgação (Barbosa *et al.*, 2007)

## 1.2 Contributos do trabalho

O projecto EDEN teve como objectivo global a criação de uma plataforma tecnológica nacional habilitada a uma intervenção/participação activa da comunidade científica, tecnológica e económica no processo de mutação dos actuais paradigmas energéticos.

Uma das temáticas deste projecto foi o aumento do conhecimento e respectivo desenvolvimento das tecnologias de suporte (produção - em especial utilizando fontes de energia renovável, purificação, armazenamento e logística) para utilização de hidrogénio como vector energético.

Relativamente às tecnologias de produção e purificação pretendeu-se efectuar um levantamento da informação técnico-científica dos desenvolvimentos realizados assim como do estado da arte de cada uma dessas tecnologias.

É neste contexto que este Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial foi realizado, fazendo-se uma análise mais pormenorizada da produção de hidrogénio por termólise e ciclos termoquímicos e da sua purificação por adsorção por oscilação de pressão e membranas de paládio.

## 1.3 Organização da tese

O recente desenvolvimento de pilhas de combustível com membranas de permuta iónica impôs a necessidade de produção de hidrogénio de elevada pureza, tornando essencial a remoção de monóxido de carbono vestigial, uma vez que este envenena os catalisadores dessas pilhas.

Existem diversos métodos para produzir hidrogénio, sendo todos baseados na quebra de compostos que contêm hidrogénio e sua recuperação no estado gasoso (Crosbie e Chapin, 2003). Das diferentes e variadas técnicas possíveis é analisada neste trabalho, com algum detalhe, a **termólise** e a sua substituição por "**ciclos termoquímicos**". A termólise, assim como a electrólise, é um processo de decomposição da molécula de água da qual se obtém directamente hidrogénio. Contudo, esta reacção aparentemente simples exige temperaturas de operação bastante elevadas, o que está na origem de dificuldades ao nível dos materiais que têm de suportar tais temperaturas na presença de hidrogénio e de oxigénio ou mesmo do consumo energético necessário para que tais temperaturas sejam atingidas. Estas razões têm levado os investigadores a pôr esta técnica de parte e a substituí-la pelos chamados

“ciclos termoquímicos”. A reacção global conseguida através destes ciclos é a mesma que na termólise (a obtenção de hidrogénio a partir de água). Porém, o hidrogénio e o oxigénio são produzidos em reacções distintas e o ciclo deve ser auto-sustentável, ou seja, todos os reagentes devem ser reciclados e re-utilizados ao longo do ciclo, e a sua principal vantagem é a gama de temperaturas de funcionamento a qual não ultrapassa os 1273 K, o que de um ponto de vista exergético é notável.

Apesar da produção de hidrogénio via termólise ou electrólise não ter como produto de reacção monóxido de carbono (CO), outros métodos há (como a reformação a vapor, a oxidação parcial, a gasificação ou a pirólise) onde este composto é produzido - ainda que em quantidades vestigiais, em alguns dos casos. As pilhas de combustível de membrana de permuta iónica (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) é sensível ao envenenamento por CO, pelo que é vital, para a sua durabilidade, que este produto seja removido das correntes de hidrogénio que servem de alimentação a tais pilhas.

Para purificar correntes de hidrogénio pode-se recorrer a: métodos catalíticos - onde se leva a cabo uma reacção química catalítica; métodos de difusão, nos quais são englobadas as membranas; ou métodos físicos, que fazem uso de determinadas propriedades físicas para realizar a separação como acontece nas técnicas de **adsorção por oscilação de pressão** (PSA - *Pressure Swing Adsorption*), nas de separação criogénica ou na de absorção.

Neste trabalho são abordadas as técnicas de purificação por PSA e por membranas. A primeira baseia-se na capacidade de alguns materiais (como carvão activado ou zeólitos) para adsorver ou desorver selectivamente certos gases a alta e a baixa pressão, respectivamente. Esta tecnologia permite a obtenção de correntes de hidrogénio com uma pureza superior a 99,999 %, sendo o seu teor em CO inferior a 10 ppm, o que torna estas correntes aptas para o uso directo em pilhas de combustível tipo PEM.

Relativamente à tecnologia de separação que emprega **membranas de paládio** ou ligas metálicas formadas com este elemento, opera mediante a aplicação de um gradiente de pressão, permitindo a obtenção de correntes de hidrogénio de elevada pureza (98 a 99,9 %). Porém, estas membranas não são muito apropriadas para operar com fluxos elevados e quando são utilizadas concentrações e temperaturas elevadas, a membrana pode mesmo ser deteriorada.

Para superar estas dificuldades têm surgido, desde o início deste século, variados estudos que sugerem o recurso a **membranas compósitas** onde se utilizam **metais refractários**, os quais, ainda que não eliminem na totalidade o uso de paládio, diminuem consideravelmente a quantidade necessária e conferem maior resistência e durabilidade à membrana.



## 2 Produção de Hidrogénio

O hidrogénio está presente em todo o lado, contudo é difícil encontrá-lo como um elemento isolado. Em vez disso, está principalmente associado ao oxigénio na água (representando mais de 70 % da superfície da Terra), ou em combinação com o carbono numa vasta gama de hidrocarbonetos, nas plantas e nos animais ou noutras formas de vida.

Uma vez extraído, este elemento é incolor, inodoro, e insípido, tornando-se útil numa vasta diversidade de actividades industriais e num potencial combustível capaz de fornecer energia para os sectores industrial, residencial e dos transportes (Dunn, 2002).

De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos da América, aproximadamente 400 mil milhões de metros cúbicos de hidrogénio são produzidos mundialmente por ano, sendo que a maior parte do hidrogénio é produzida em refinarias de petróleo ou pela indústria química, onde predomina a reformação do gás natural com vapor de água. O hidrogénio produzido é normalmente consumido localmente e não vendido no mercado, sendo utilizado predominantemente para o fabrico de amoníaco, adubos, plásticos, solventes e outros produtos industriais. De facto, apenas 5 % do hidrogénio produzido é comercializado e entregue noutros locais sob a forma líquida ou gasosa por intermédio de camiões ou gasodutos, quantidade esta que seria suficiente para alimentar cerca de 2-3 milhões de veículos a operar a pilhas de combustível (Dunn, 2002).

A escolha do melhor método de produção do hidrogénio depende da quantidade que se quer produzir e do grau de pureza desejado. Os dois métodos vulgarmente usados para a produção de hidrogénio a reformação de hidrocarbonetos com vapor de água, na presença de um catalisador, e a electrólise da água. No entanto, para além destes dois métodos existem outras tecnologias de produção do hidrogénio, entre as quais se salientam a oxidação parcial, a gasificação, a fotossíntese, os ciclos termoquímicos, a decomposição da biomassa e os processos combinados de electrólise ou outros suportados por energias de fontes renováveis tais como via fotobiológica. Ainda assim, em qualquer uma destas tecnologias é necessária a aplicação de energia sobre alguma forma, como calor, luz ou electricidade, para que se inicie e se desenvolva o processo produtivo (Barbosa *et al.*, 2007).

A reformação com vapor de água do metano é o método de produção de hidrogénio mais usual e, também, o mais económico. Este processo envolve o aquecimento do metano ( $\text{CH}_4$ ), constituinte maioritário do gás natural, num reactor catalítico promovendo a separação do hidrogénio presente na molécula de metano. No processo, é adicionado vapor de água para que se liberte mais hidrogénio, sendo que o dióxido de carbono está presente como subproduto. Cerca de 48 % da produção mundial de hidrogénio provém deste processo de produção (Dunn, 2002).

O hidrogénio pode também ser extraído do petróleo, gasolina ou metanol através da sua reformação por meio de um processo de oxidação parcial. Este é, igualmente, um processo já em fase comercial, que requer o uso de oxigénio puro, é menos eficiente e emite mais dióxido de carbono, quando comparado com o processo de reformação de gás natural com vapor (Dunn, 2002).

Em suma, pode afirmar-se que actualmente, a maioria do hidrogénio (95 %) é obtida através da reformação de hidrocarbonetos (como metano, metanol, gás natural ou outros combustíveis fósseis) de onde provêm alguns dos problemas ambientais, como as emissões de gases com efeito de estufa, que tentam ser colmatados através das tecnologias de sequestro de CO<sub>2</sub>. Porém, a produção de hidrogénio a partir de fontes renováveis de energia por processos como a electrólise da água ou reacções fotoquímicas directas deverá ser, a longo prazo, a mais provável (Barbosa *et al.*, 2007).

Assim, e considerando um período de tempo alargado, a electrólise poderá ser um método promissor para a produção de hidrogénio, que envolve o uso de electricidade para quebrar a molécula de água em átomos de hidrogénio e oxigénio. Actualmente, entre 3-4 % do hidrogénio produzido à escala mundial provém da electrólise da água. Este processo é economicamente viável para produção de hidrogénio puro em pequenas quantidades, tornando-se, no entanto, dispendioso quando se utiliza para produção de hidrogénio numa escala maior, principalmente devido ao custo associado à electricidade necessária para o processo. Os custos iniciais são também um obstáculo: na produção de hidrogénio a partir de um sistema fotovoltaico, 85 % do preço é referente aos componentes do sistema (Dunn, 2002).

Embora a electrólise da água seja, actualmente, o mais caro dos processos de produção de hidrogénio, é expectável que ocorra uma brusca diminuição de custos na próxima década fruto de desenvolvimentos esperados estimando-se que a sua eficiência possa alcançar os 70-80 %. Adicionalmente, e uma vez que o hidrogénio é produzido no local, os custos de transporte e armazenamento são evitados, o que torna a electrólise mais competitiva em relação a outros processos que impliquem a distribuição do hidrogénio. A produção de hidrogénio por processos combinados de electrólise com fontes renováveis é um ciclo completamente limpo, apresentando um elevado potencial. Não obstante, a produção de hidrogénio por electrólise a partir de energia solar e eólica poder teoricamente satisfazer a procura energética global, os seus custos totais serão sempre a médio prazo elevados. A energia geotérmica pode também ser uma promissora fonte de energia renovável para produção de hidrogénio por electrólise assim como, a longo prazo, as energias das ondas e das marés poderão ser também equacionadas. Todavia será nas regiões onde a energia hidroeléctrica é económica - Brasil, Canadá, Islândia, Noruega, Suécia - que a electrólise baseada em renováveis poderá ser realizada em grande escala (Dunn, 2002).

Para além da electrólise, existe um outro processo de produção de hidrogénio por quebra da molécula de água, a termólise. Também neste caso, o recurso a fontes renováveis de energia para a realização do processo origina um ciclo de produção limpo. O processo de termólise envolve a decomposição térmica directa da molécula de água. É um processo reversível, sendo por este motivo necessário prevenir a recombinação dos produtos e conseqüente formação de água. Em alternativa à termólise existem processos de quebra da molécula da água através de ciclos termoquímicos que atingem o mesmo resultado global, mas recorrendo a temperaturas consideravelmente inferiores (Barbosa *et al.*, 2007).

A biomassa pode igualmente ser utilizada para produzir hidrogénio, através de dois métodos: gasificação ou pirólise, processos em que a biomassa é decomposta por acção do calor de modo a formar um óleo o qual é, então, reformado com vapor. Ambos são, no entanto, relativamente sensíveis ao tipo de matéria-prima e à distância que esta necessita percorrer, desde a fonte até ao local de produção do hidrogénio. Porém, se os resíduos de biomassa se encontrarem disponíveis, o custo do hidrogénio produzido por este método pode ser competitivo, nomeadamente em regiões rurais do mundo em desen-

volvimento onde a biomassa é um recurso abundante, já que a utilização deste tipo de resíduos é muito limitada em termos de quantidades (Barbosa *et al.*, 2007).

Para além dos processos anteriormente referidos, a produção fotobiológica do hidrogénio é, actualmente, um dos processos mais populares que recorre a energias renováveis. Conforme discutido no recente relatório nacional do conselho de pesquisa dos Estados Unidos da América, a pesquisa de métodos fotobiológicos para a produção de hidrogénio em grande escala necessita de ser fortemente empreendida. De facto, o hidrogénio pode ser produzido por organismos fotossintéticos, e a pesquisa realizada com o objectivo de obter um processo comercializável tem sido desenvolvida nas últimas três décadas. Não obstante, o sucesso tem sido relativo (Prince e Kheshgi, 2005).

Uma outra fonte possível para a produção de hidrogénio é a energia nuclear. Os actuais métodos para a produção do hidrogénio usando a energia nuclear são os seguintes (Balat e Ozdemir, 2005):

- Reformação de vapores de metano usando a energia nuclear para fornecer calor à reacção endotérmica;
- Processo convencional de electrólise usando a electricidade gerada através da energia nuclear;
- Ciclos termoquímicos e híbridos (combinação de etapas termoquímicas com electroquímicas) para a quebra das ligações das moléculas de água;
- Electrólise da água a alta temperatura, a partir de electricidade e o calor nucleares.
- Reformação do metano (CH<sub>4</sub>) com vapor de água, utilizando energia nuclear, para o calor endotérmico da reacção:



De entre as possíveis tecnologias para produção de hidrogénio, previamente referidas, são abordadas nos tópicos seguintes a termólise e os ciclos termoquímicos.

## 2.1 Termólise

A dissociação térmica da água é um conceito interessante, atendendo à possibilidade termodinâmica de ao aquecer a molécula da água, a temperaturas elevadas, ser possível dissociá-la obtendo como produtos hidrogénio e oxigénio. No entanto, são necessárias temperaturas excessivamente elevadas para que a geração de hidrogénio (equação 3.2) seja significativa:



A esta temperatura, apenas 10 % da água é decomposta, sendo também indispensável prevenir que, após o arrefecimento, o hidrogénio e o oxigénio se recombinem (Bockris *et al.*, 1985). A decomposição térmica da água é pois energeticamente desfavorável (Marshall e Blencoe, 2005).

Bockris *et al.* (1985) estudaram a relação entre a temperatura da reacção e o grau de dissociação do hidrogénio. Estes autores verificaram que, a 1 atm, para se atingir uma dissociação de hidrogénio de aproximadamente 10 %, é necessário trabalhar a 3000 K e para que essa dissociação alcance os 50 %, a temperatura aumenta para 3500 K. Reduzindo a pressão, a dissociação torna-se mais fácil, por exemplo, a 0,01 atm para dissociar 10 % de H<sub>2</sub> são apenas necessárias temperaturas entre 2000 e 2500 K, ou seja, cerca de 1000 K inferior do que a 1 atm.

Produzir hidrogénio a partir da decomposição directa da molécula de água implica procurar materiais cujo comportamento seja estável nas gamas de temperatura de operação. Ainda que existam várias possibilidades, todas apresentam problemas similares, como por exemplo, a grafite, o tungsténio ou o carboneto de tungsténio (WC), que a essas temperaturas oxidam na presença de hidrogénio e oxigénio. A estas temperaturas os óxidos são estáveis, no entanto o efeito sobre eles exercido pelo hidrogénio não é bem conhecido. De acordo com a literatura, os materiais cerâmicos, como o nitreto de boro (BN - ponto de fusão 2973 K), podem ser úteis para estas aplicações, desde que a sua oxidação possa ser controlada (Bockris *et al.*, 1985).

A separação do hidrogénio e do oxigénio pode ser realizada com uma membrana semipermeável de ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, capaz de remover selectivamente o O<sub>2</sub>. O gás resultante contém apenas 1,2 % de hidrogénio. No seu trabalho, Bockris *et al.*, (1985), sugerem que a termólise como método para produção de hidrogénio seja abandonado, sendo o mesmo referido num estudo mais recente realizado por Perkins e Weimer (2004) que não prevêem a possibilidade de utilizar a termólise da água de modo económico devido aos requisitos de temperaturas, materiais e processos para separar o hidrogénio e o oxigénio. Estes factos motivaram os investigadores à procura de outros métodos capazes de decompor a molécula de água, mas fazendo uso de temperaturas significativamente mais baixas, como o recurso a ciclos termoquímicos (Brown *et al.*, 2002a; Castro *et al.*, 2005).

## 2.2 Ciclos termoquímicos

Os ciclos termoquímicos podem ser puros, onde apenas ocorrem reacções termoquímicas, ou híbridos (Bockris *et al.*, 1985), os quais combinam reacções electroquímicas e termoquímicas (Jeong *et al.*, 2005). Os ciclos híbridos têm atraído um interesse considerável, na medida em que são mais simples do que os termoquímicos puros. Mas, reacções electroquímicas eficientes requerem membranas muito finas entre o ânodo e o cátodo, o que implica o uso de eléctrodos de pequenas áreas (Marshall e Blencoe, 2005).

O recurso a ciclos termoquímicos tem como principal vantagem a operação a uma temperatura muito inferior à necessária para a termólise da água. À medida que a temperatura para quebra da molécula de água diminui, diminuem as dificuldades relacionadas com o rendimento, materiais e custos económicos. Uma segunda vantagem está relacionada com a fase em que se separa o hidrogénio do oxigénio, a qual deixa de ser necessária já que estes gases são sintetizados em etapas diferentes, além de

que deixa de haver a possibilidade de formação de uma mistura gasosa explosiva (Perkins e Weimer, 2004).

No entanto, estas vantagens têm um preço, já que diminuir a temperatura implica o aumento do número de etapas necessárias para a produção de hidrogénio, aumento esse que conduz a uma diminuição do rendimento teórico do processo, devido à irreversibilidade de cada etapa e à transferência de matéria entre etapas. Além da diminuição do rendimento, os processos em múltiplas etapas requerem a separação dos produtos a temperaturas moderadas. Outra desvantagem dos ciclos termoquímicos prende-se com o facto de envolverem outros reagentes químicos para além da água. Para que estes processos sejam completamente sustentáveis e renováveis, além de economicamente viáveis, todos os compostos químicos terão de ser totalmente regenerados e reciclados durante o ciclo. De outro modo, o processo necessitaria de alimentação contínua de produtos, muitos dos quais requerem mais energia para serem produzidos, do que a obtida da produção de hidrogénio (Perkins e Weimer, 2004).

Encontram-se descritos, na literatura técnica e científica, mais de 200 ciclos termoquímicos, mas o estado de desenvolvimento técnico da maioria encontra-se ainda numa fase experimental ou de escala laboratorial. A principal razão é a necessidade de resolver problemas técnicos, antes da sua comercialização, associados à separação de produtos, ao agente circulante e ao desenvolvimento do equipamento para industrialização. Existem ainda problemas relacionados com as reacções termoquímicas, que surgem sempre que os ciclos não são totalmente fechados (Momirlan e Veziroglu, 2002). Portanto, ainda que inúmeros ciclos termoquímicos sejam citados na literatura (desde a década de 60), as investigações mais recentes, quer teóricas, quer experimentais, debruçam-se essencialmente sobre três ciclos: enxofre-iodo, Westinghouse e ciclo de cálcio-bromo UT-3, sendo as fontes energéticas solar ou nuclear as normalmente vistas como propícias para a produção de hidrogénio via ciclos termoquímicos (Brown *et al.*, 2002a; Brown *et al.*, 2002b; Penner, 2006). Para além dos três ciclos referidos, surgem também na literatura inúmeras referências a ciclos que fazem uso das propriedades de oxidação/redução de alguns metais, como o ferro, o zinco ou o cobalto.

Nos pontos seguintes é feita uma descrição sucinta dos diferentes ciclos termoquímicos considerados, encontrando-se nos anexos uma explicação mais pormenorizada de cada um.

### 2.2.1 Ciclos de enxofre

Muitos dos ciclos termoquímicos para quebra da molécula de água, que usam energia térmica a elevada temperatura, são baseados nos processos da “família” do enxofre, com uma reacção Relativamente à produção, foram abordadas a termólise e os ciclos termoquímicos a todos: a decomposição térmica do ácido sulfúrico em dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), água e oxigénio (U.S. Department of Energy - Office of Nuclear Energy Science and Technology, 2004). A subsequente reacção do produto  $\text{SO}_2$  com a água, para produzir hidrogénio e ácido sulfúrico varia consoante o processo seleccionado fazendo uso de diferentes etapas termoquímicas ou electroquímicas (Öztürk *et al.*, 1995). De todos os ciclos estudados, estes são os que apresentam o rendimento de conversão mais elevado (> 40 %), e têm vindo a ser pro-

postas melhorias cujo objectivo é aumentar o desempenho destes ciclos, prevendo-se que o seu rendimento atinja um valor próximo dos 60 %.

Dentro dos ciclos da família do enxofre, o ciclo enxofre-iodo e o de Westinghouse são os que, pelas suas características se apresentam como os mais promissores, razão pela qual são descritos mais detalhadamente nos pontos seguintes.

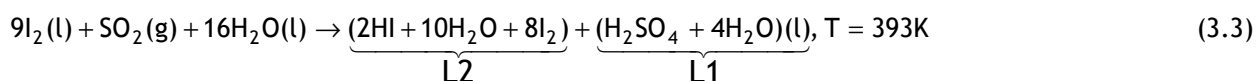
#### a) Ciclo enxofre-iodo

De entre os ciclos termoquímicos para produção de hidrogénio em larga-escala, atractivos do ponto de vista ambiental e de custos operatórios aceitáveis, o ciclo enxofre-iodo tem sido visto como muito promissor (Goldstein *et al.*, 2005), já que de todos os citados na literatura é aquele que, até à data, é considerado como mais eficiente ( $\eta = 52\%$ ) (Brown *et al.*, 2002a).

As suas potencialidades foram objecto de estudo durante a década passada e a sua viabilidade foi recentemente demonstrada, em contínuo e à escala laboratorial. Contudo, são ainda necessários esforços para melhorar e otimizar o processo, de modo a verificar se este é funcional do ponto de vista de processamento à escala industrial e se se pode tornar economicamente competitivo (Giaconia *et al.*, 2007).

O processo é descrito pelas seguintes reacções termoquímicas:

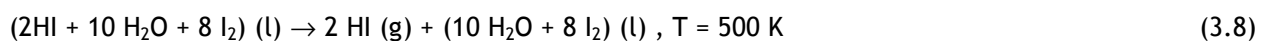
#### Reacção de Bunsen



#### L1 - Decomposição termoquímica do ácido sulfúrico



#### L2 - Decomposição termoquímica do iodeto de hidrogénio



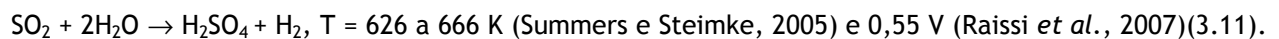
## b) Ciclo de Westinghouse

O ciclo híbrido de enxofre (também conhecido por ciclo de Westinghouse ou Ispra Mark 11) foi proposto e investigado, pela primeira vez, no início da década de 70, pela Westinghouse Electric Company. Os passos do ciclo foram equacionados com sucesso e no final da década conseguiu-se a produção de 120 L/h de hidrogénio, num modelo à escala laboratorial. Até 1983, continuaram a ser realizadas investigações sobre materiais de construção, construção e sua optimização e integração com fonte de calor solar/nuclear. Contudo, a diminuição dos financiamentos para programas de energias alternativas, combinados com uma redução geral de interesse no desenvolvimento de reactores nucleares ou colectores solares de alta temperatura, levou à paragem destes estudos promissores (Summers e Steimke, 2005).

Este ciclo está dividido em duas etapas, consistindo o primeiro passo deste processo, na decomposição termoquímica do ácido sulfúrico em dióxido de enxofre e oxigénio, passo que é comum a todos os ciclos de enxofre:



No segundo passo, o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) é reconvertido em ácido sulfúrico e gera-se hidrogénio, electroquimicamente:



O ciclo de Westinghouse ao envolver apenas dois passos, um termoquímico e outro electroquímico, é o ciclo híbrido mais simples até agora demonstrado (Summers *et al.*, 2005). Como envolve apenas compostos de enxofre, para além de água, hidrogénio e oxigénio, muitos dos problemas associados aos processos termoquímicos mais complexos, como contaminação, reacções secundárias e fractura por corrosão induzida por halogéneos, são inexistentes (Summers e Steimke, 2005).

O estudo levado a cabo pela Westinghouse concluiu que à temperatura máxima do processo (1144 K), a concentração mássica óptima do ácido sulfúrico varia entre os 65 e os 87 %, a pressão óptima no decompositor deverá estar entre os 5 e os 10 bar e o rendimento máximo é próximo dos 45 % (Jeong *et al.*, 2005).

A presença de  $\text{SO}_2$  juntamente com a água no electrolisador reduz o potencial de eléctrodo necessário muito abaixo do requerido. Por outro lado, a utilização de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para a etapa termoquímica, minimiza o stock químico na unidade de  $\text{H}_2$  muito abaixo da necessária no ciclo SI.

### 2.2.2 Ciclos cálcio-bromo

A “família” dos ciclos cálcio-bromo tem, como a do enxofre, um elevado potencial para um bom desempenho. Comparativamente com os ciclos de enxofre, estes ciclos utilizam temperaturas mais baixas, e as suas configurações apresentam maiores possibilidades de simplificação. Como os rendimentos atingidos não são tão elevados como os dos ciclos anteriores e devido a problemas associados à integridade dos leitos de reacção, estes ciclos não são vistos como prioritários (U.S. Department of Energy - Office of Nuclear Energy Science and Technology, 2004).

O ciclo UT-3 envolve apenas reagentes sólidos e gasosos, não havendo condensação da água. Tendo sido este ciclo estudado extensivamente (reacção, cinética, testes à escala laboratorial e avaliação de engenharia), o seu diagrama de fluxo sofreu, desde o seu desenvolvimento inicial, diversas alterações. Os estudos mais recentes são baseados no diagrama de fluxo desenvolvido no final da década de 80, no processo conhecido como *loop flow* (Sakurai *et al.*, 1996b), o qual foi também avaliado em condições adiabáticas (Sakurai *et al.*, 1996a).

Este ciclo baseia-se em dois pares de reacções químicas. O primeiro assegura a formação de oxigénio e de ácido bromídrico (HBr) (reacções 3.12 e 3.13), e no segundo dá-se a redução da água por um brometo e a produção de hidrogénio (reacções 3.14 e 3.15) (Lemort *et al.*, 2006b).



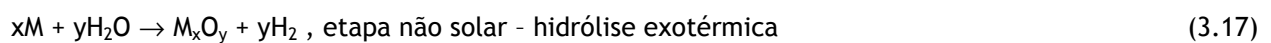
### 2.2.3 Ciclos metálicos

Além dos ciclos de enxofre e cálcio-bromo, muitos outros ciclos foram identificados como promissores, devido às baixas temperaturas de operação, aos elevados rendimentos de conversão ou por outras características próprias de cada ciclo vistas como vantajosas (U.S. Department of Energy - Office of Nuclear Energy Science and Technology, 2004).

Os metais são candidatos atractivos para o transporte e armazenamento de energia, podendo ser usados quer para gerar calor de elevada temperatura via combustão quer electricidade através de pilhas de combustível ou de baterias. Os metais podem também ser utilizados para a produção de hidrogénio por quebra da molécula da água, podendo posteriormente ser processado para a geração de calor e de electricidade. Os produtos químicos resultantes de qualquer um desses processos de geração de energia são óxidos metálicos, os quais, por sua vez, necessitam de ser reduzidos e reciclados. Através desta transformação termoquímica, a radiação solar que incide de modo intermitente nos desertos

desabitados pode ser convertida em combustíveis químicos transportáveis e armazenáveis (Steinfeld *et al.*, 1998).

Estudos anteriores mostraram que os ciclos de dois ou três passos são os mais indicados quando é utilizada energia solar. Estes ciclos são levados a cabo pela redução endotérmica de óxidos metálicos a elevadas temperaturas (superiores a 1573 K). Em seguida, o óxido reduzido ou o metal reagem diretamente com a água a baixa temperatura para produzir hidrogénio, o que regenera o óxido metálico inicial. Os ciclos de dois passos, cuja base é um par redox de óxidos metálicos, podem ser descritos pelas seguintes equações químicas (Charvin *et al.*, 2007):



onde M representa o metal e  $M_xO_y$  o óxido metálico correspondente (Wegner *et al.*, 2006).

A conversão de energia solar em combustíveis químicos, designados genericamente por “combustíveis solares”, oferece a possibilidade de armazenar e transportar eficientemente energia solar. Concentrando a luz solar, com o auxílio de espelhos parabólicos, consegue-se produzir “calor solar de elevada temperatura” para ser usada em processos endotérmicos. Um exemplo é a redução térmica solar de óxidos metálicos (metais de transição, como o  $Fe_3O_4$  ou o ZnO). Os produtos correspondentes, que são metais (Zn, no caso do ZnO) ou óxidos metálicos de menor valência (FeO, por exemplo) podem ser utilizados para quebrar a molécula de água e produzir hidrogénio, como um combustível ambientalmente neutro (Weidenkaff *et al.*, 2000).

Muitos estudos citam o ciclo Zn/ZnO, mas outros ciclos são possíveis tais como o de  $Fe_3O_4/FeO$ , ou de outros óxidos metálicos que envolvem o níquel, o magnésio ou o cobalto, e que adicionados ao óxido de ferro formam ferrites que podem ser reduzidas a temperaturas inferiores à da magnetite ( $Fe_3O_4$ ). O óxido metálico reduzido é capaz de efectuar a reacção de quebra de água. Os pares redox  $MnO_2/MnO$  e  $CO_3O_4/COO$  podem igualmente ser considerados; contudo cálculos termodinâmicos mostram que a produção de hidrogénio é inferior a 1 %, para processos em dois passos que envolvam estes pares (Charvin *et al.*, 2007).

Dos vários processos de produção possíveis, pretendeu-se realizar um estudo do estado da arte sobre a termólise e, após verificar que este método devido a limitações associadas à estabilidade de materiais e dificuldades em alcançar as gamas de temperaturas necessárias, sobre ciclos termoquímicos. De entre os ciclos analisados em maior detalhe, considera-se que o de Westinghouse devido à sua simplicidade, número reduzido de etapas e de compostos, assim como a hipótese de recorrer a energia solar como meio para obter as temperaturas necessárias ao ciclo (< 1273 K), surge como o mais viável para o desenvolvimento e criação de protótipos cuja finalidade seja a produção de hidrogénio em pequena escala.

O desenvolvimento de pilhas de combustível com membranas de permuta iónica (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC) impôs a necessidade de produção e purificação de hidrogénio tornando a eliminação de vestígios de CO (Ayastuy e Marcos, 2006) essencial, uma vez que elevados teores de CO são capazes de envenenar os catalisadores deste tipo de pilhas de combustível. E, como previamente referido, a reformação de hidrocarbonetos é uma das principais técnicas a nível mundial usadas para a produção de hidrogénio, tornando-se fundamental, do ponto de vista da hipotética “Sociedade do hidrogénio” estudar e conhecer processos para purificar correntes deste gás.

Assim, numa primeira fase e após um estudo preliminar sobre diferentes técnicas de purificação possíveis e normalmente usadas para a purificação de hidrogénio, foi sugerida a realização do estudo do estado da arte acerca da tecnologia de adsorção por oscilação da pressão.

### 3 Purificação de Hidrogénio por PSA

A adsorção por oscilação de pressão (*Pressure Swing Adsorption - PSA*) não é um processo novo, e o seu conceito, para separação gasosa, é relativamente simples. Alguns compostos de uma mistura gasosa são selectivamente adsorvidos num sólido micro ou mesoporoso, a uma pressão relativamente elevada. Esta adsorção é alcançada através do contacto do gás com o adsorvente colocado numa coluna de leito fixo, de modo a produzir uma corrente de gás enriquecida nos compostos menos adsorvíveis da corrente gasosa alimentada. Os compostos adsorvidos no leito são em seguida dessorvidos, por diminuição da pressão parcial da fase gasosa (ou vapor), de modo a que o adsorvente possa ser reutilizado. Os gases dessorvidos são ricos nos compostos mais adsorvíveis da fase gasosa, não sendo normalmente utilizadas fontes externas de calor para a dessorção (Sircar, 2002).

Os processos PSA cumprem várias etapas sequenciais formando ciclos, sendo as quatro etapas básicas a pressurização (PR), a adsorção (AD), a despressurização (DP) e a purga (PG). As etapas de pressurização e despressurização são aquelas em que se verifica variação de pressão. Frequentemente, a pressão no leito adsorvente aumenta linearmente durante a pressurização e diminui de modo exponencial enquanto ocorre a despressurização. As restantes etapas são realizadas a pressão constante, mas com variação de caudal (Serbezov e Sotirchos, 2003).

O ciclo PSA opera entre duas pressões (Figura 3.1): a primeira, a mais elevada, onde ocorre a adsorção de impurezas e a outra, a mais baixa à qual se dá a dessorção dessas impurezas, sem que haja variação de temperatura, excepto a devida aos calores de reacção. O facto de não ser necessário promover alterações de temperatura, permite recorrer a instalações mais simples. Contudo, nestas instalações verificam-se perdas de gases elevadas devidas a descargas e a purgas a baixas pressões (Kahl e Nielsen, 1997).

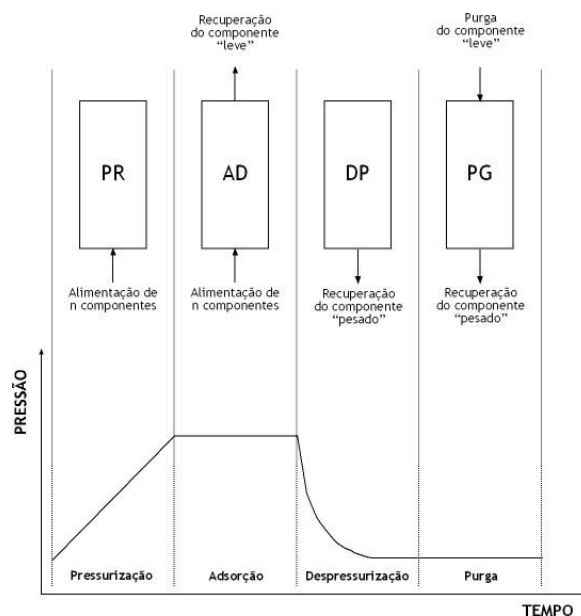


Figura 3.1 Etapas e variação da pressão num processo PSA (Serbezov e Sotirchos, 1999)

### 3.1 Vantagens/Limitações

A principal vantagem da técnica PSA, relativamente a outros tipos de adsorção, como por oscilação de temperatura (Fernandes *et al.*, 2001), é a de ser possível manipular a pressão mais rapidamente do que a temperatura, tornando o processo possível num ciclo de tempo curto. Consegue-se também um rendimento por unidade de volume de leito adsorvente mais elevado (Ruthven *et al.*, 1994). Esta técnica permite ainda a remoção de impurezas até qualquer nível e, conseqüentemente, a produção de produtos de elevada pureza (como o hidrogénio), a qual, normalmente, varia entre 99 e 99,999 % (% vol.) (Miller e Stöcker, 1999).

A principal limitação deste processo é a sua restrição na aplicação a compostos que são excessivamente adsorvidos. Se as espécies a remover estão demasiado adsorvidas, é necessário recorrer a vácuo (obtido de forma dispendiosa) para dessorver essas espécies durante a etapa de regeneração. Portanto, para componentes muito adsorvidos a alternativa é a adsorção por oscilação de temperatura (TSA - *Temperature Swing Adsorption*), já que com uma variação modesta da temperatura se consegue, normalmente, uma alteração relativamente elevada na constante de equilíbrio de adsorção gás-sólido.

Os processos de PSA não sendo mais complexos que a maioria dos processos de separação, diferem num aspecto fundamental: operam sob condições transientes, ao contrário da grande parte dos processos de separação que operam em condições estacionárias como a absorção, a extracção ou a destilação (Ruthven *et al.*, 1994).

Existem cinco aspectos gerais num sistema PSA que explicam, em grande parte, as vantagens e limitações desta tecnologia e determinam a sua adequação a determinada aplicação:

- Pureza do produto - o produto não adsorvido (aquele que é menos adsorvido ou a espécie que se difunde mais lentamente) pode ser recuperado com elevada pureza, sendo o extracto (o que é mais adsorvido ou a espécie de difusão mais rápida) geralmente descarregado como produto secundário impuro. São possíveis muitas modificações no ciclo com a finalidade de permitir a recuperação da espécie que adsorve preferencialmente, porém, essas alterações aumentam a complexidade do ciclo;

- Rendimento ou recuperação fraccionada - nos processos de separação por oscilação de pressão, a recuperação fraccionada (isto é, a fracção da alimentação que é recuperada como produto puro) é normalmente baixa quando comparada com a recuperação em processos como a destilação, a absorção ou a extracção. A recuperação pode ser incrementada se forem incluídas etapas adicionais ao ciclo e se o número de leitos adsorventes for elevado, contudo ambas as modificações aumentam os custos do processo;

- Requisitos energéticos - a eficiência energética de um processo PSA é relativamente baixa, sendo comparável à de processos como a destilação ou a extracção. Contudo, um sistema PSA utiliza energia mecânica, que é, de um modo geral, mais dispendiosa que a térmica. Nos custos operatórios de um sistema PSA, é o custo da energia o que tem maior peso, no entanto se a alimentação estiver disponível a uma elevada pressão, esses custos podem ser fortemente reduzidos;

- Características de *scale-up* - os custos operatórios da maioria dos processos de separação aumentam de modo aproximadamente linear com o tamanho da unidade de separação, o que acontece num

processo PSA. Porém, para a maioria dos outros processos (como por exemplo a destilação criogénica), a curva do capital é do tipo logarítmica, significando que para instalações de grandes dimensões a variação no aumento do custo é reduzida. Esta é a razão pela qual, ao considerar os custos globais, os balanços económicos tendem a favorecer a técnica de PSA para instalações de pequena ou média escala e a fomentar o uso de outros processos, como a destilação criogénica, quando se pretende instalações de larga escala (Ruthven *et al.*, 1994).

## 3.2 Aplicação

A tecnologia PSA é largamente aplicada em purificação e recuperação gasosa. Os principais campos de aplicação são a recuperação e purificação de hidrogénio, a remoção e purificação de dióxido de carbono, a purificação de metano, assim como a geração de azoto e de oxigénio (Neves e Schwartzman, 2005; Voss, 2005). Estes processos permitem simultaneamente alcançar produtos com elevada pureza (igual ou superior a 90 %), e taxas de recuperação elevadas (Voss, 2005), como o demonstram os testes efectuados em unidades piloto. Verificou-se que o processo é capaz de produzir hidrogénio ultra-puro (99,999 %) quando as taxas de recuperação variam entre 86 e 88 % (Kahl e Nielsen, 1997).

As unidades PSA para recuperação de hidrogénio, encontram-se, normalmente, integradas em sistemas como unidades de recuperação de hidrogénio, onde este é processado no estado gasoso a partir de um reformador de vapor. O gás de saída é reciclado para os queimadores do reformador, sendo a corrente de hidrogénio purificada alimentada à unidade de produção de hidrogénio (Voss, 2005).

## 3.3 Recuperação de hidrogénio

O aumento da necessidade de hidrogénio como matéria-prima, particularmente, na refinação de petróleo e processamento petroquímico, conduziu a uma forte motivação económica no desenvolvimento de processos para recuperar o hidrogénio dos gases combustíveis de refinarias, gases de queima de hulha, e de outras fontes similares, incluindo os mais tradicionais como SMR (*steam reformer off gas*). Para a maioria das aplicações, pretende-se um produto, corrente de hidrogénio de elevada pureza, com pelo menos 99,99 % e frequentemente com 99,999 % em hidrogénio. Uma vez que o hidrogénio é menos adsorvido que a maior parte das outras espécies, um sistema PSA bem projectado pode alcançar tais metas. De facto, esta é uma aplicação para a qual a técnica PSA tem uma clara vantagem sobre a maioria das técnicas, para as quais esses níveis de pureza são inalcançáveis (Ruthven *et al.*, 1994).

A pressão óptima de alimentação varia entre 13,6 e 27,2 atm e a pressão do gás de saída deverá ser a mais baixa possível. Uma vez que geralmente se evita a utilização de vácuo, as pressões do gás de saída variam entre 0,14 e 0,34 atm, quando é pretendida uma elevada recuperação. A pressão de 0,14 atm poderá ser utilizada quando se pretende a posterior compressão do gás de saída enquanto que

a de 0,34 atm é preferível se o gás de saída for enviado para queimadores, como acontece quando a etapa subsequente é a reformação de vapor.

É de salientar que o desempenho do processo PSA é muito mais sensível à pressão do gás de saída do que à da alimentação, o que pode ser observado na Figura 3.2 onde se encontra representada a influência dos níveis de pressão do sistema na recuperação de hidrogénio (Miller e Stöcker, 1999).

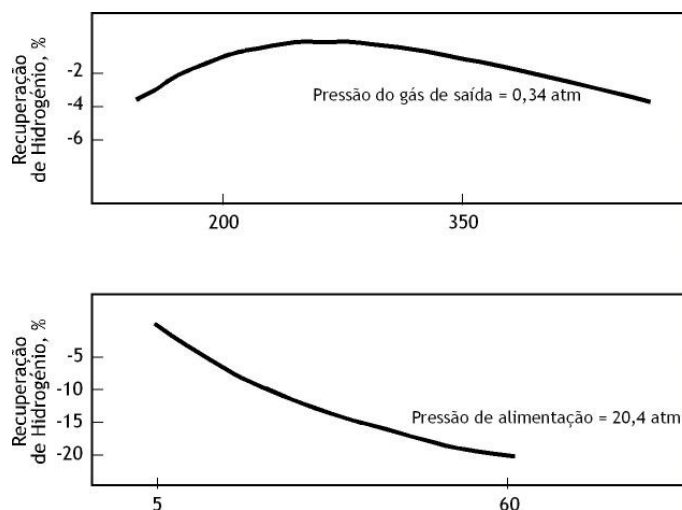


Figura 3.2 Recuperação de hidrogénio como função da pressão do gás de alimentação e da pressão do gás de saída (Miller e Stöcker, 1999)

### 3.4 Adsorventes

A utilização de processos de separação por adsorção alcançou um campo amplo de aplicação após o desenvolvimento de adsorventes do tipo peneiros moleculares (especialmente zeólitos sintéticos) e de novos processos de separação, como os ciclos PSA (Neves e Schwartzman, 2005).

Os requisitos de uma capacidade adsortiva adequada restringem a escolha a adsorventes microporosos cujos diâmetros variem desde alguns Ångströms até algumas dezenas de Ångströms. As opções disponíveis vão desde os adsorventes tradicionais como a sílica gel, o óxido de alumínio activado e o carvão activado, a outros mais recentes como os aluminosilicatos cristalinos ou zeólitos (Ruthven *et al.*, 1994).

Carvão activado, crivo de carvão molecular, zeólitos, sílica gel e alumina activada, são os materiais normalmente utilizados como adsorventes em leitos PSA, consoante a sua afinidade para com o gás a remover da corrente gasosa a purificar (Tabela 3.1):

**Tabela 3.1** Diferentes adsorventes utilizados em diferentes separações gasosas (Psaplants, 2007)

Processo	Mistura gasosa	Adsorvente
Separação de misturas gasosa	Parafinas normais / Iso-parafinas, compostos aromáticos	Zeólito
	Azoto / Oxigénio	Zeólito, carvão molecular
	CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Árgon, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub>	Carvão activado
Purificação de misturas gasosas	Odores / Ar	Carvão activado
	Água / Alcenos com vidro cracked	Sílica, Alumina
	Gás natural, ar, syngas	Zeólito
	CO <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , gás natural, hidrogénio	Zeólito
	NO <sub>x</sub> /N <sub>2</sub>	Zeólito
	Hg/Efluente gasoso de instalações de produção de cloro e álcalis	Zeólito

O processo PSA é, na sua natureza, cromatográfico ou seja, as impurezas mais leves são as primeiras a surgir no produto, seguidas das impurezas mais fortemente adsorvidas. A Tabela 3.2 representa a adsorvidade de algumas impurezas (Miller e Stöcker, 1999).

**Tabela 3.2** Adsorvidade relativa de algumas impurezas (Miller e Stöcker, 1999)

Não adsorvem	Adsorção fraca	Adsorção intermédia	Adsorção forte
H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
He	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
	Ar	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>5+</sub>
		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	NH <sub>3</sub>
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	BTX
			H <sub>2</sub> O

Existem, no entanto, diferenças fundamentais entre esses materiais. Nos adsorventes tradicionais, quer o diâmetro do microporo quer a distribuição por tamanhos é controlada no processo de produção. Por outro lado, o tamanho do microporo do zeólito é controlado pela sua estrutura cristalina mas, aparentemente, não existe controlo na distribuição por tamanhos dos poros. Este aspecto origina diferenças significativas nas propriedades adsorptivas, sendo, portanto, conveniente considerar os zeólitos e outros adsorventes cristalinos, tais como os crivos moleculares de fosfato de alumínio, como uma classe de adsorventes à parte (Ruthven, 1984).

Com uma camada de carvão activado, para remover água e dióxido de carbono, e uma camada do zeólito 5A, para remoção de CO e CH<sub>4</sub>, um sistema PSA é capaz de produzir hidrogénio com 99,999 % de pureza com uma recuperação de 76,2 %, num processo de reformação típico (Kahl e Nielsen, 1997).

A elevada pureza do hidrogénio produzido num sistema PSA pode trazer benefícios a uma instalação industrial, como o evitar da reciclagem e da purga do gás. Verificou-se também que é possível poupar substancialmente nos investimentos em equipamento e nos custos de operação, numa indústria de *cracking* com hidrogénio (*hydrocracking*), usando hidrogénio com uma pureza de 99,9 %, oriundo de uma sistema de PSA, quando comparado com hidrogénio com 97 % purificado proveniente de uma unidade de amina/metanação (Kahl e Nielsen, 1997).

### 3.5 Processos PSA

Uma vasta pesquisa em literatura sobre patentes, realizada por Ebner e Ritter, 2002, revelou que praticamente todas as unidades de adsorção por oscilação de pressão foram projectadas tendo em vista a produção de correntes muito puras em componentes “leves” (num dos extremos da coluna de PSA) e de correntes de misturas de componentes “leves” e “pesados”, na outra saída da coluna. Isto é conseguido, principalmente, usando uma pequena fracção do produto de componentes “leves” como corrente de purga.

Na sua essência, estes processos de PSA recorrem à corrente de purga com a finalidade de remover os componentes “pesados” do produto “leve” desejado, no ponto da coluna de onde este é retirado. Não existe limitação para a pureza da corrente “leve”, no entanto, o enriquecimento do componente pesado está limitado pela relação de pressões, a qual raramente é alcançada (Ebner e Ritter, 2002).



**Figura 3.3** Seleção do sistema PSA a utilizar em função do caudal e da razão entre as pressões de entrada e de saída (Psaplants, 2007)

Após conclusão do estudo do estado da arte sobre a purificação de hidrogénio por PSA, foi sugerido, por um dos membros do consórcio EDEN, que se fizesse um novo estudo sobre purificação mas usando membranas de paládio, uma vez que tinha conhecimento do seu elevado potencial para a purificação de correntes deste gás derivado da elevada selectividade deste metal ao hidrogénio.

## 4 Purificação de hidrogénio por membranas de paládio

As aplicações industriais de separações por meio de membranas estão a tornar-se cada vez mais importantes na indústria. Nestas operações unitárias, a membrana age como uma barreira semipermeável controlando o fluxo das diferentes moléculas entre duas fases líquidas ou gasosas, ou entre uma fase líquida e uma gasosa (Geankoplis, 1993). Este controlo potencia a selectividade, já que alguns dos componentes podem passar mais facilmente que outros, o que torna a membrana um meio adequado para separar misturas de compostos (Kluiters, 2004).

Nos últimos 50 anos verificou-se um considerável desenvolvimento na tecnologia de fabrico de membranas, tornando-as hoje uma opção viável. As suas aplicações são muito diversificadas, desde a purificação de água (por osmose inversa) à filtração de bactérias (por micro-filtração), tendo-se popularizado, sobretudo devido:

- Ao seu baixo consumo energético (normalmente);
- À possibilidade de operar em contínuo;
- À facilidade de *scale-up*;
- À ausência de aditivos;
- À possibilidade de combinação com outras tecnologias de separação (Mulder, 1997; Kluiters, 2004);
- À capacidade de realização das separações sob condições moderadas e;
- Às suas propriedades variáveis e ajustáveis (Mulder, 1997).

Porém, e dependendo do tipo de membrana em questão, esta tecnologia (como qualquer outra) também apresenta desvantagens:

- Tendência para a formação de depósitos na membrana, sujamento (Mulder, 1997; Kluiters, 2004), e/ou polarização por concentração (Mulder, 1997);
- Reduzido tempo de vida;
- Baixa selectividade ou caudal reduzido;
- Factor de *scale-up* mais ou menos linear (o que contraria a tendência dos processos só se tornarem economicamente competitivos com o aumento da escala de produção) (Mulder, 1997; Kluiters, 2004).

## 4.1 Classificação de membranas

A classificação das membranas pode ser realizada com base em diversas das suas propriedades, sendo um dos possíveis critérios o material de fabrico (Tabela 4.1). As designadas membranas orgânicas são produzidas com materiais poliméricos (Kluiters, 2004) ou materiais biológicos (Lu *et al.*, 2007), enquanto que as inorgânicas compreendem membranas vítreas, metálicas (onde são incluídas as de carbono) e cerâmicas (onde se consideram também os zeólitos) (Kluiters, 2004). Podem ainda existir membranas híbridas, as quais combinam membranas orgânicas com membranas inorgânicas (Lu *et al.*, 2007).

Tabela 4.1 Comparação entre membranas inorgânicas e poliméricas (Lu *et al.*, 2007)

Membrana	Vantagens	Desvantagens	Estado actual
Inorgânica	Longa duração	Quebradiça (Pd)	Aplicações em pequena escala
	Elevada estabilidade térmica (> 293 K)	Dispendiosas	Modificações na superfície para melhorar estabilidade hidrotérmica
	Estabilidade química numa elevada gama de pH	Algumas têm baixa estabilidade hidrotérmica	
	Elevada integridade estrutural		
Polimérica	Barata	Estruturalmente fracas, não estáveis, limitadas pela temperatura	Inúmeras aplicações em fase aquosa e em algumas separações gasosas
	Produção em massa (larga escala)	Tempo de vida reduzido (propensas à desnaturação e contaminação)	
	Controlo de boa qualidade		

Os critérios usados para seleccionar membranas são complexos e dependem do fim ao qual se destinam sendo, por isso, necessário efectuar considerações importantes relativas à recuperação e selectividade da separação ou à sua durabilidade e integridade mecânica, nas condições de operação, as quais têm de ser ponderadas relativamente aos custos. A importância relativa de cada requisito varia com a sua aplicação. Contudo, a selectividade e a permeabilidade (recuperação) são, claramente, os parâmetros fundamentais numa membrana. Assim sendo, quanto mais elevada for a sua selectividade, mais eficiente é o processo, e conseqüentemente menor será o gradiente (de pressão) necessário para alcançar determinada separação, resultando em menores custos operatórios na separação. Por outro lado, os custos do investimento serão tanto menores quanto menor for a área da membrana necessária (Lu *et al.*, 2007).

## 4.2 Classificação dos processos de separação por membranas

Como referido, a membrana tem a capacidade de transportar um componente mais facilmente do que outros, devido a diferenças em propriedades físicas (dimensão das moléculas dos componentes *versus* dimensão dos poros da membrana) e/ou químicas entre a membrana e os componentes em permeação. O transporte através da membrana ocorre como resultado de uma força directriz de pressão, de temperatura, de concentração ou de potencial eléctrico.

Actualmente, as separações por membranas são usadas para uma vasta gama de aplicações e esse número continua a crescer. Do ponto de vista económico, a “actualidade” é o tempo intermédio entre o desenvolvimento de processos de membranas de primeira geração (Tabela 4.2) tais como a microfiltração, ultrafiltração (Guo *et al.*, 2007), nanofiltração, osmose inversa, electrodialise, electrólise por membrana, difusão por diálise (Bischoff *et al.*, 2003), e diálise, e processos de membranas de segunda geração como a separação gasosa (Lillo e Delezene-Briggs, 2005), permeação de vapor, pervaporação, destilação com membrana, contactores de membrana e processos de transporte intermediário (Mulder, 1997).

Tabela 4.2 Processos de membranas e respectivas forças directrizes (Mulder, 1997)

Processo	Fase 1 (alimentação)	Fase 2 (permeado)	Força directriz
Microfiltração	L	L	$\Delta p$
Ultrafiltração	L	L	$\Delta p$
Nanofiltração	L	L	$\Delta p$
Osmose inversa	L	L	$\Delta p$
Piezodialise	L	L	$\Delta p$
Separação gasosa	G	G	$\Delta p$
Permeação de vapor	G	G	$\Delta p$
Pervaporação	L	G	$\Delta p$
Electrodialise	L	L	$\Delta E$
Electrólise por membrana	L	L	$\Delta E$
Diálise	L	L	$\Delta c$
Difusão por diálise	L	L	$\Delta c$
Contactores de membranas	L	L	$\Delta c$
	G	L	$\Delta c/\Delta p$
Termo-osmose	L	L	$\Delta c/\Delta p$
	L	G	$\Delta T/\Delta p$
Destilação com membrana	L	L	$\Delta T/\Delta p$

$\Delta p$  = gradiente de pressão;  $\Delta E$  = gradiente de potencial eléctrico;  
 $\Delta c$  = gradiente de concentração;  $\Delta T$  = gradiente de temperatura; L - líquido; G - gás.

### 4.3 Membranas selectivas ao hidrogénio

Para separar hidrogénio de correntes gasosas, as membranas podem ser uma alternativa atractiva às técnicas de adsorção por oscilação de pressão (PSA) ou de separação criogénica, dependendo da escala de produção e da pureza da corrente produto desejadas.

Durante um longo período de tempo, foi dedicada uma maior atenção às membranas poliméricas do que às inorgânicas. As separações de hidrogénio de gases supercríticos, como metano, monóxido de carbono e azoto são facilmente conseguidas pelo uso de membranas poliméricas, pois o coeficiente de difusão do  $H_2$  no seu meio é superior em relação a todas as outras moléculas, com excepção das de hélio. Embora os factores de solubilidade não sejam favoráveis para o hidrogénio, a contribuição da difusão domina e, globalmente, origina selectividades elevadas.

É por essa razão, que, actualmente, as membranas poliméricas têm uma vasta gama de aplicações e podem ser adquiridas a custo relativamente reduzido. Todavia, na última década, o interesse pelas membranas inorgânicas começou a crescer, já que os materiais inorgânicos podem operar a temperaturas mais elevadas que os poliméricos e normalmente possuem uma estabilidade química superior. De entre as membranas inorgânicas as cerâmicas formam a principal fonte de atenção (Kluiters, 2004).

Relativamente às membranas inorgânicas, selectivas por permeabilidade ao hidrogénio, estas são subdivididas em três grupos principais: cerâmicas microporosas ou peneiros moleculares, metais em fase densa ou ligas metálicas e cerâmicas densas. As primeiras seguem um mecanismo de difusão activada e as últimas um mecanismo de solução-difusão.

As membranas metálicas densas podem ser uma boa escolha se se pretender hidrogénio muito puro. Em particular, as de paládio (Pd) e suas ligas são extremamente selectivas a este gás na medida em que apenas o hidrogénio as pode permear (praticamente estas são as únicas membranas metálicas selectivas a hidrogénio) (Gao *et al.*, 2004).

### 4.4 Membranas metálicas

As membranas metálicas densas foram estudadas, no passado, em reactores de membrana para a reacção de equilíbrio do gás de água e reformação de vapor com o objectivo de converter, de forma eficiente, metano em hidrogénio. Recentemente, foram alvo de uma renovada atenção graças ao desenvolvimento de novas tecnologias conducentes ao uso do hidrogénio como vector energético (Gao *et al.*, 2004).

Os fluxos através destas membranas são geralmente moderados. Para os melhorar, o metal é geralmente depositado em finas camadas sobre suportes porosos cerâmicos ou metálicos, reduzindo-se também os custos com a membrana (já que o paládio é um metal cujo custo é extremamente elevado).

As membranas comercialmente disponíveis são normalmente não suportadas, com espessuras variáveis desde as dezenas até as centenas de micrómetros. Do ponto de vista económico, estas membranas

não são muito viáveis, não só devido aos custos materiais, mas também ao baixo caudal de permeado imposto pela espessura da membrana. Para além disso, a queda de pressão aplicável encontra-se limitada no caso das membranas finas, resistência do material, o que está em oposição às elevadas forças directrizes necessárias para a permeação do hidrogénio.

Estes problemas podem ser ultrapassados se a membrana de paládio for suportada numa matriz porosa (capilares cerâmicos), a qual pode providenciar resistência mecânica, permitindo assim a utilização de membranas mais finas. Por seu lado, os capilares são conhecidos por terem uma capacidade de compactação mais elevada, isto é, uma maior área de separação por unidade de volume, se comparados com os suportes porosos convencionais (por exemplo, discos ou tubos). Como resultado das alterações introduzidas, as membranas compostas densas de Pd, suportadas em capilares cerâmicos, podem alcançar os requisitos de elevada permeabilidade e elevada capacidade de compactação desejados para purificação de hidrogénio (Stroh *et al.*, 2003).

As membranas de paládio podem ser severamente danificadas se forem expostas ao hidrogénio a baixas temperaturas, uma vez que há a possibilidade de retenção do hidrogénio no interior da estrutura cristalina do paládio; este fenómeno pode originar tensões na membrana, aumentando a probabilidade desta quebrar. Normalmente, para combater este problema, o paládio é previamente tratado com outros elementos, tais como prata ou cobre, ou seja, através da criação de ligas metálicas de Pd (Kluiters, 2004).

Quando o hidrogénio é adsorvido por metais, passa, normalmente, a ocupar as zonas intersticiais da sua estrutura cristalina. Por essa razão, a estrutura cristalina do metal é expandida e as distorções verificadas na estrutura metálica, provocadas pelo hidrogénio adsorvido, originam uma série de alterações nas propriedades físicas, as quais têm sido alvo de pesquisa fundamental e investigação aplicada.

O paládio puro é encontrado em fase  $\alpha$  (cúbica de faces centradas) desde a temperatura ambiente até cerca de 573 K, e numa fase  $\beta$  (cúbica de corpo centrado) a partir de 573 K. A fase  $\alpha$  tem uma permeabilidade ao hidrogénio normal, se comparada com a de outros metais, enquanto que a permeabilidade da fase  $\beta$  a este elemento é excelente.

Quando é utilizado paládio puro numa atmosfera rica em hidrogénio, o metal pode endurecer, devido a uma falha de miscibilidade no sistema paládio-hidrogénio e à transição entre as fases  $\alpha \rightarrow \beta$ . Esta transição dá origem a uma expansão do volume da estrutura cristalina e, conseqüentemente, a estrutura fica sujeita a forças de tensão elevadas, as quais poderão destruir a membrana. A temperatura e a pressão crítica de operação do paládio são, respectivamente,  $T_{crit}$  de 573 K e  $P_{crit}$  de 20 bar, razão pela qual, o hidrogénio não deve ser alimentado a temperatura e pressão inferiores a estes valores críticos.

A mistura de paládio com outros metais (prata ou cobre, por exemplo) pode estabilizar a sua composição inter-metálica numa estrutura cristalina do tipo  $\beta$ , permitindo reduzir a temperatura de operação até à temperatura ambiente. O limite superior da temperatura é restringido pelos materiais envolvidos no material e varia entre 773 e 1173 K. No caso de membranas de paládio suportadas num substrato metálico poroso, a temperatura limite superior resulta da possibilidade de difusão inter-metálica; enquanto que, no caso de membranas de suporte cerâmico, o limite superior é, maioritariamente,

imposto pelos materiais de vidro ou impermeáveis utilizados, assim como pelo possível impacto de certos compostos, como água, na microestrutura do suporte material inorgânico (Gepert *et al.*, 2006).

## 4.5 Formação de ligas de paládio

O paládio, relativamente a outros elementos metálicos, tem uma capacidade única para solubilizar elevadas quantidades de hidrogénio mantendo um elevado nível de deformação plástica. Estas características associadas com uma elevada mobilidade ou velocidade de difusão do hidrogénio ao longo da estrutura cristalina do paládio, têm sido exploradas para o uso de membranas de difusão de hidrogénio em paládio puro ou ligas deste elemento (Knapton, 1977).

Apesar dos primeiros estudos acerca da difusão do H<sub>2</sub> em membranas de paládio datarem do século XIX, a sua utilização comercial foi grandemente inibida pela transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  induzida pelo hidrogénio na estrutura cristalina do metal, a temperaturas reduzidas. Essa distorção é de tal modo acentuada que no final de apenas 30 ciclos de hidrogenação/deshidrogenação pouco resta da estrutura original da membrana. Deste aspecto resultou uma inadaptação destas membranas à comercialização pois, ao longo do seu tempo de vida, era apenas possível utilizar esta membrana se se operasse a temperaturas superiores à crítica (573 K). Apenas em meados do século passado foi descoberto que a velocidade máxima de difusão do hidrogénio, em ligas de prata-paládio, ocorre a uma composição próxima da de solubilidade máxima da prata no paládio. Adicionalmente verificou-se que a liga é estável na presença de hidrogénio quando sujeita a ciclos térmicos à temperatura de mudança de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  (Philpott, 1985).

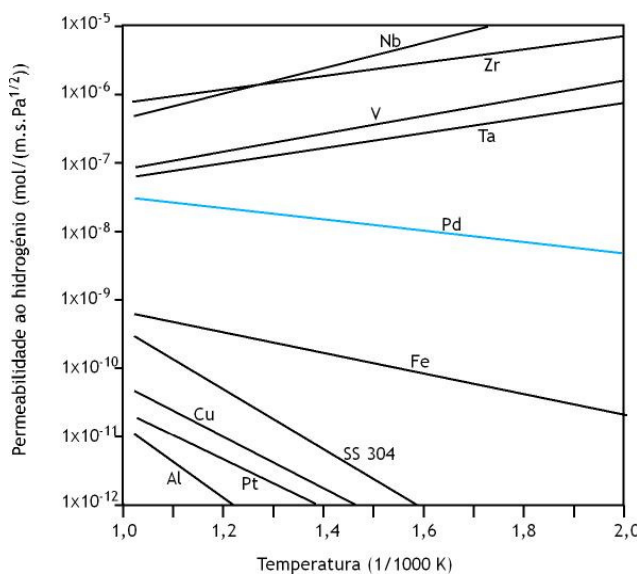
As ligas de paládio tornaram-se bem conhecidas devido à sua elevada e selectiva permeabilidade ao hidrogénio, recebendo especial atenção como membranas para a separação de hidrogénio através da reacção de reformação de hidrocarbonetos por vapor (Unemoto *et al.*, 2007).

## 4.6 Membranas de ligas amorfas

Até ao ano 2000, todas as membranas empregues na indústria para obter hidrogénio foram sintetizadas em paládio ou ligas de paládio (Philpott, 1985; Hara *et al.*, 2000). O metal para membranas permeáveis ao hidrogénio deve satisfazer as seguintes condições: elevada solubilidade e difusividade do hidrogénio, actividade catalítica na superfície para dissociar as moléculas de hidrogénio em átomos e resistência mecânica a uma atmosfera de hidrogénio. Durante décadas, pensou-se que apenas as membranas de ligas de paládio eram capazes de satisfazer todos estes requisitos (Hara *et al.*, 2000), como o exemplo da inclusão de prata no paládio (criação da liga Pd/Ag) capaz de reduzir significativamente a temperatura e pressão críticas de transição entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  (Shu *et al.*, 1991; Jayaraman e Lin, 1995; Peachey *et al.*, 1996; Hara *et al.*, 2000).

Apesar de possuir inúmeras vantagens, o paládio é economicamente proibitivo (Peachey *et al.*, 1996; Hara *et al.*, 2000). Para além disto, o transporte de hidrogénio através de metais de estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC), como o paládio e ligas de Pd, é inferior ao transporte através de determinados metais refractários de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) - nióbio (Nb), tântalo (Ta) e vanádio (V), por exemplo.

Pelas razões apresentadas, muitos investigadores têm-se debruçado na pesquisa de novos materiais para criar ligas com o paládio, diferentes dos já utilizados. Os metais refractários, como nióbio, tântalo e vanádio são aqueles em que se depositam maiores expectativas devido ao seu reduzido custo, elevada difusividade e solubilidade do hidrogénio e considerável resistência mecânica. Como se pode observar no gráfico da figura seguinte (Figura 4.1), os metais Nb, Zr, V e Ta possuem uma permeabilidade ao hidrogénio superior à do paládio:



**Figura 4.1** Permeabilidades de vários metais ao hidrogénio, em função do inverso da temperatura (Buxbaum e Kinney, 1996; Peachey *et al.*, 1996)

Infelizmente, a completa substituição do Pd por estes metais refractários é impedida pela formação de óxidos à sua superfície, os quais estão, muitas vezes, na origem de novas resistências à transferência do hidrogénio.

Para aproveitar a vantagem da rápida difusão do hidrogénio através dos metais refractários, podem construir-se estruturas compósitas em que a superfície do metal refractário escolhido é revestida por paládio (depositado em ambas as faces da membrana). Assim, nestas membranas amorfas observar-se-á a dissociação do hidrogénio molecular na camada de paládio, o transporte do hidrogénio atómico no seio do metal refractário e a sua re-associação na face oposta da membrana (a voltada para o lado da corrente com menor pressão parcial de H<sub>2</sub>). Estas estruturas permitem que a membrana seja mais espessa, melhorando desse modo a sua resistência mecânica, sem que perca a capacidade de permear quantidades favoráveis de gases. São igualmente mais económicas já que os metais refractários são

consideravelmente mais baratos do que o Pd, do qual apenas se necessita em pequenas quantidades para a criação de finas camadas superficiais. Estas membranas, relativamente às de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), são muito mais robustas e frequentemente permanecem inalteradas numa atmosfera de hidrogénio; por outro lado, sabe-se que, as membranas amorfas não sofrem transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ , durante a adsorção de hidrogénio.

Assim, diversos investigadores têm criado ligas amorfas adequadas à separação de hidrogénio gasoso, fazendo uso destes metais mais económicos.

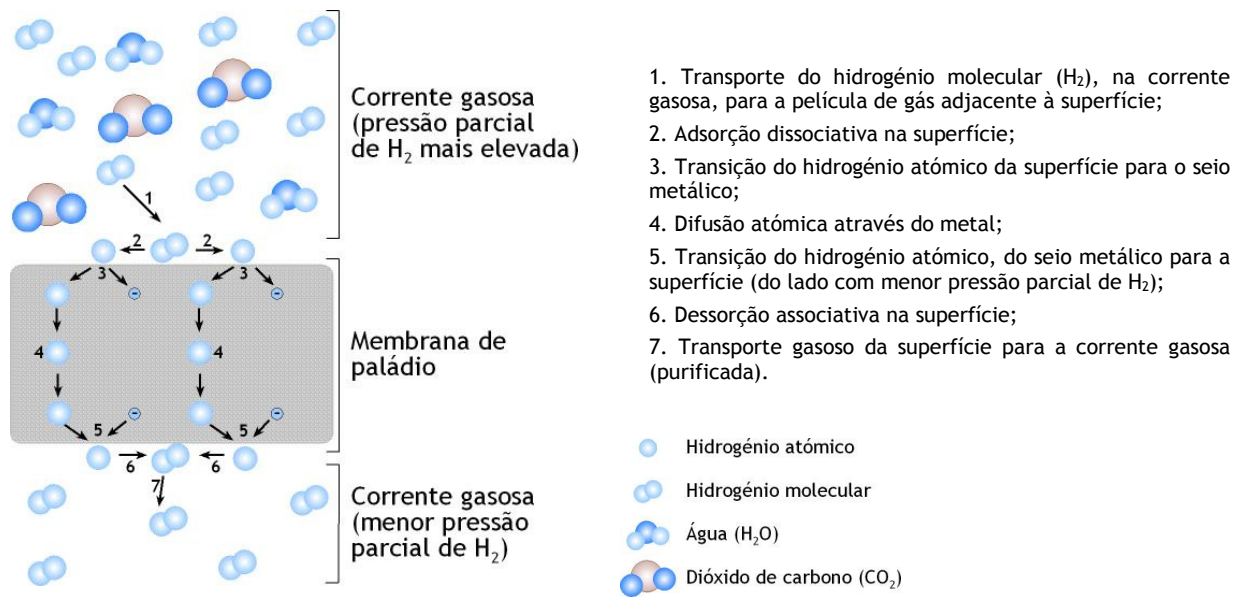
#### 4.7 Modelo de permeação do hidrogénio através de membranas metálicas

O mecanismo de solução-difusão é o modelo físico mais comumente utilizado para descrever o transporte gasoso através de membranas densas. Uma molécula gasosa é adsorvida num dos lados da membrana, dissolve-se e difunde-se no seio do seu material e é desorvida do outro lado da membrana. A difusão através da membrana pode ocorrer na forma de iões e electrões (transporte por permuta iónica) ou na de átomos (por exemplo, o transporte de hidrogénio através de metais densos). A molécula necessita de se separar após a adsorção e de se recombinar após a difusão através da membrana.

O mecanismo de permeação do hidrogénio através do paládio é bem conhecido, envolvendo adsorção dissociativa e recombinação associativa, assim como difusão (Shu *et al.*, 1991; Ward e Dao, 1999), ou seja, um mecanismo de solução-difusão (Jayaraman e Lin, 1995; Hara *et al.*, 2000). O regime de solução-difusão, baseia-se simultaneamente nos factores solubilidade e mobilidade. A selectividade por difusividade favorece a menor das moléculas. Apesar do mecanismo de transporte de hidrogénio através das ligas amorfas ser também solução-difusão, o processo é muito mais complexo.

Shu *et al.*, (1991), dividem o mecanismo de permeação do hidrogénio através do paládio em três etapas: 1) adsorção química, dissociativa, na superfície da membrana; 2) dissolução reversível do hidrogénio atómico superficial, nas camadas interiores do metal; e 3) difusão do hidrogénio atómico, na membrana.

Ward e Dao, (1999), construíram e analisaram um modelo para a permeação do hidrogénio através do paládio, que tem em consideração transferências de massa externas à membrana, adsorção e desorção na superfície, transições de/e para o metal e difusão no interior do metal. As etapas que consideram, são as representadas e descritas na Figura 4.2, considerando como força directriz o gradiente de pressão, isto é, o hidrogénio permeia a membrana desde o lado da superfície metálica onde a pressão parcial de hidrogénio é mais elevada para o de menor pressão parcial de H<sub>2</sub>:



**Figura 4.2** Mecanismos de separação para purificação de hidrogénio, contido numa corrente gasosa, através de membrana densa de paládio (Ward e Dao, 1999)

A velocidade global da permeação do hidrogénio pode ser limitada por uma (ou mais) das etapas referidas, o que se verifica sempre que uma das etapas é muito mais lenta, relativamente às restantes. O modelo rigoroso desenvolvido por Ward e Dao permitiu-lhes ter um conhecimento aprofundado da respectiva lei cinética, para cada etapa.

A avaliação pormenorizada do referido modelo mostrou que para paládio (puro), na ausência de resistências à transferência de massa, a etapa de difusão é, provavelmente, a limitante do processo para temperaturas moderadamente elevadas ( $\geq 573$  K), mesmo para membranas com espessuras de quase  $1 \mu m$ . A baixas temperaturas, a etapa de dessorção é indicada como a limitante da velocidade do processo, e a adsorção só é relevante para pressões parciais de hidrogénio muito baixas ou na existência de contaminações na superfície do metal (Ward e Dao, 1999).

A possibilidade de desenvolver membranas metálicas ou compósitas com paládio, permite a eliminação dos problemas decorrentes do uso do paládio puro, nomeadamente o seu elevado custo e a possibilidade de fracturarem, mantendo as vantagens do uso de paládio e permeabilidade ao hidrogénio.



## 5 Conclusões

De entre os vários processos de produção de hidrogénio, foi pretendido, com este trabalho, estudar com maior detalhe a sua síntese a partir de termólise e de ciclos termoquímicos.

De acordo com diversos estudos consultados, desde o princípio da sua formulação que a termólise tem sido posta de parte devido a dificuldades técnicas que se prendem com a viabilidade dos materiais, dificuldades no alcance das temperaturas necessárias ou a necessidade de evitar a reacção inversa na qual oxigénio e hidrogénio se recombinam gerando-se água.

Foram sobretudo estas as razões que levaram à procura de alternativas, chegando-se à criação de ciclos, em várias etapas, cujo objectivo global é o mesmo que na termólise mas, onde as dificuldades anteriormente encontradas são contornadas: as temperaturas necessárias são consideravelmente inferiores, eliminando-se as questões que se prendem com os materiais e obtenção do calor de elevada temperatura, e a hipótese de recombinação do hidrogénio com oxigénio é eliminada, uma vez que estes dois compostos são sintetizados em diferentes etapas do ciclo.

Na literatura é feita referência à existência de cerca de 200 ciclos termoquímicos, dos quais apenas 125 são vistos como executáveis e, por questões que se prendem com segurança, ambiente e saúde, apenas três foram considerados para futuras investigações: ciclo de enxofre-iodo, ciclo de Westinghouse e ciclo UT-3. Para além destes, e com os progressos no aproveitamento de energia solar, os ciclos que utilizam pares metálicos de oxidação-redução são igualmente considerados viáveis.

Dos ciclos referidos, o de Westinghouse, pela sua simplicidade, número reduzido de etapas e de compostos, e a possibilidade de o combinar com fonte solar, tornou-se muito promissor. Este ciclo tem apenas duas etapas para a decomposição de água em hidrogénio e oxigénio. O  $H_2$  é produzido pela electrólise da mistura  $SO_2/H_2O$ , a baixa temperatura, sendo decomposto em  $SO_3$  e vapor, e o  $SO_3$  é, por sua vez, decomposto em  $SO_2$  e  $O_2$ , a uma temperatura mais elevada que a necessária para a primeira reacção. O  $SO_2$  é enviado para o electrolisador, onde o  $O_2$  é um subproduto.

Uma das ideias que surgiu do desenvolvimento deste estudo e que merece credibilidade foi da possibilidade de se desenvolver um protótipo de um sistema que recorrendo a energia solar, painéis concentradores e painéis fotovoltaicos, permite a produção de hidrogénio através do ciclo de Westinghouse. Isto levaria à integração de diversas tecnologias numa unidade autónoma que poderá proporcionar a produção local de hidrogénio destinada à alimentação de veículos quer equipados com motores de combustão interna a funcionar no ciclo Otto, quer equipados, no futuro, com pilhas de combustível.

O recurso aos ciclos metálicos envolve uma tecnologia mais completa e por isso deverá ser aplicado apenas a instalações de grandes dimensões. Contudo o aspecto mais relevante será o que já foi equacionado, a possibilidade de se desenvolverem pequenas e simples instalações que permitam a produção de hidrogénio à custa da energia solar e por via do ciclo de Westinghouse.

Dentro das membranas, as metálicas de paládio devido à sua elevada selectividade e permeabilidade ao hidrogénio apresentam-se como as mais promissoras para a purificação de correntes desse elemento. Contudo, o elevado custo associado ao paládio torna-as extremamente dispendiosas, para além de existir uma grande probabilidade de fracturarem devido a modificações na estrutura cristalina deste metal resultantes da variação de temperatura, assim como da possível retenção do hidrogénio nessa mesma estrutura.

Por estas razões, a utilização de ligas metálicas surge como uma solução aos problemas decorrentes da utilização de paládio. De entre essas ligas, as construídas com metais refractários como o nióbio, o tântalo ou o vanádio, parecem ser as mais prometedoras, já que estes metais são significativamente mais económicos do que o próprio paládio, mas também, do que a prata ou o cobre, tradicionalmente usados para criar ligas com o Pd.

Porém, por possíveis problemas de oxidação na sua superfície que limitam a permeação do hidrogénio na membrana, estes metais não podem substituir completamente o paládio. É por esta razão, que, normalmente, são construídas estruturas metálicas nas quais o metal refractário é revestido (em ambas as faces) por finas camadas de paládio.

Outro aspecto interessante tem a ver com a necessidade de se desenvolver membranas metálicas ou compósitas com paládio para serem aplicadas não só nos processos de produção e purificação do hidrogénio mas também como sistemas de segurança em pilhas de combustível a hidrogénio para garantir a pureza do gás. Todavia aqui se concluiu do interesse de se criarem competências nacionais na matéria.

O projecto EDEN trouxe para o INEGI e restantes membros do consórcio, inúmeros conhecimentos sobre a logística do hidrogénio, desde a sua produção até à sua distribuição, eliminando muitos dos mitos acerca da tão falada “Sociedade do Hidrogénio”. Mais concretamente para o INEGI, este projecto poderá trazer novas perspectivas na área de I&D e, nomeadamente, este trabalho poderá contribuir para o desenvolvimento de protótipos para a produção de hidrogénio via ciclo de Westinghouse e a construção de membranas metálicas amorfas para a purificação de correntes de hidrogénio provenientes de, por exemplo, reformação de biomassa.

## 6 Avaliação do Trabalho Realizado

### 6.1 Objectivos realizados

O objectivo deste trabalho consistiu na realização de um estudo do estado da arte sobre termólise e ciclos termoquímicos (tecnologias de produção de hidrogénio a partir da quebra da molécula de água, a médias e altas temperatura), assim como sobre dois métodos para purificar correntes de hidrogénio - adsorção por oscilação da pressão (PSA) e membranas com paládio.

Mediante a quantidade de informação recolhida e a possibilidade de tirar conclusões que possibilitarão ao INEGI o desenvolvimento de novos projectos de investigação e desenvolvimento tecnológico a curto e médio prazo, considera-se que o objectivo inicialmente proposto para este trabalho foi alcançado.

### 6.2 Limitações e trabalho futuro

Como referido no ponto anterior, este trabalho consistiu apenas na realização do estudo do estado da arte no âmbito de tecnologias de produção e purificação de hidrogénio, e tem, como qualquer trabalho deste tipo, a limitação de estar impossibilitado de uma comprovação experimental e consequente criação de modelos teóricos que validem e descrevam o observado na realidade. Assim, e tendo em consideração as conclusões tiradas, sugere-se a criação de instalações piloto para testar a possibilidade de gerar hidrogénio via ciclo de Westinghouse, alimentado eléctrica e termicamente através da combinação de painéis fotovoltaicos com concentradores solares.

Propõe-se ainda, no âmbito do estudo de membranas com paládio, a construção de membranas compósitas que façam uso dos metais refractários referidos (nióbio, vanádio, tântalo ou zircónio) e onde se consiga avaliar a espessura da membrana em função da sua estabilidade, com a finalidade de validar a possibilidade de substituição das membranas de paládio puro por estas que fazem uso deste elemento apenas em pequenas quantidades.

### 6.3 Apreciação final

O trabalho realizado permitirá ao INEGI criar condições para estabelecer novos projectos de desenvolvimento de protótipos de sistemas autónomos de produção e purificação de hidrogénio.



# Referências

- Ayastuy, J. L. e Marcos, M. P. G. (2006), *Purificación de Hidrógeno*. Bilbao, CYTED - Ciencia y Tecnología para el Desarrollo.
- Balat, M. e Ozdemir, N. (2005), *New and Renewable hydrogen production processes*. Energy Sources, **27** (13): 1285 - 1298.
- Barbosa, R., Guimarães, S., Magalhães, A. e Silva, D. (2007), *O papel do hidrogénio no novo paradigma energético - o desenvolvimento da economia do hidrogénio*. Tecnometal, **173** (Novembro/Dezembro): 5 - 14.
- Basile, A., Criscuoli, A., Santella, F. e Drioli, E. (1996), *Membrane reactor for water gas shift reaction*. Gas Separation & Purification, **10** (4): 243-254.
- Belaissaoui, B., They, R., Meyer, X. M., Meyer, M., Gerbaud, V. e Joulia, X. (2007), *Vapour reactive distillation process for hydrogen production by HI decomposition from HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions*. Chemical Engineering and Processing.
- Bischoff, B. L., Judkins, R. R., Adcock, K. D. e Powell, L. E. (2003), *Development of inorganic membranes for hydrogen separation*, Conference Proceedings of 17th Annual - Conference on Fossil Energy Materials.
- Bockris, J., Dandapani, B., Cocke, D. e Ghoroghchian (1985), *On the splitting of water*. International Journal of Hydrogen Energy, **10** (30): 179 - 201.
- Breck, D. W., Eversole, W. G., Milton, R. M., Reed, T. B. e Thomas, T. L. (1956), *Crystalline zeolites I. The properties of a new synthetic zeolite, type A*. Journal of the American Chemical Society, **78** (23): 5963-5971.
- Brown, L.C., Besenbruch, G.E., Schultz, K.R., Showalter, S.K., Marshall, A.C., Pickard, P.S. e Funk, J.F. (2002a), *High efficiency generation of hydrogen fuels using thermochemical cycles and nuclear power*. D.O.E., General Atomics Project 30047.
- Brown, L.C., Besenbruch, G.E., Schultz, K.R., Showalter, S.K., Marshall, A.C., Pickard, P.S. e Funk, J.F. (2002b), *Nuclear production of hydrogen using thermochemical water-splitting cycles*. D.O.E., General Atomics Project 30047.
- Brown, L.C., Lentsch, R.D., Besenbruch, G.E., Schultz, K.R. e Funk, J.F. (2003), *Alternative flowsheets for the sulfur-iodine thermochemical hydrogen cycle*. D.O.E., Project 30171.
- Buxbaum, R. E. e Kinney, A. B. (1996), *Hydrogen Transport through Tubular Membranes of Palladium-Coated Tantalum and Niobium*. Ind. Eng. Chem. Res., **35** (2): 530-537.
- Castro, A., Gallardo, V., Moreno, E., Fernández, V., Romero, M. e Marcos, M. J. (2005), *Hydrogen generation from high-temperature thermal solar energy*, International Hydrogen Energy Congress and Exhibition (IHEC). Istambul, Turquia.
- Charvin, P., Abanades, S., Gilles, F. e Lemort, F. (2007), *Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production*. Energy, **32** (7): 1124-1133.
- Crosbie, L. M. e Chapin, D. (2003), *Hydrogen Production by nuclear heat*, GENES 4/ANP 2003. Kyoto, Japão.
- Duigou, A., Borgard, J., Larrouse, B., Doizi, D., Eysseric, C., Allen, R., Ewan, B. C., Priestman, G., Elder, R., Cerri, G., Salvini, C., Giovannelli, A., De Maria, G., Roeb, M., Monnerie, N., Schmitz, M., Sattler, C., Buenaventura, A., De Lorenzo, D., Dechelotte, S. e Baudouin, O. (2005), *HYTHEC: a search for long term massive hydrogen production route*, International Hydrogen Energy Congress and Exhibition (IHEC) 2005. Istanbul, Turkey, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.047.
- Dunn, S. (2002), *Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*. International Journal of Hydrogen Energy, **27** (3): 235-264.
- Ebner, A. D. e Ritter, J. A. (2002), *Equilibrium theory analysis of rectifying PSA for heavy component production*. AIChE Journal, **48** (8): 1679-1691.

- Fernandes, N. E., Fisher, S. M., Poshusta, J. C., Vlachos, D. G., Tsapatsis, M. e Watkins, J. J. (2001), *Reactive Deposition of Metal Thin Films within Porous Supports from Supercritical Fluids*. Chemistry of Materials, **13** (6): 2023-2031.
- Gao, H., Lin, Y. S., Li, Y. e Zhang, B. (2004), *Chemical Stability and Its Improvement of Palladium-Based Metallic Membranes*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **43** (22): 6920-6930.
- Geankoplis, C. J. (1993), *Transport processes and unit operations*. Prentice-Hall PTR.
- Gepert, V., Kilgus, M., Schiestel, T., Brunner, H., Eigenberger, G. e Merten, C. (2006), *Ceramic Supported Capillary Pd Membranes for Hydrogen Separation: Potential and Present Limitations*. Fuel Cells, **6** (6): 472-481.
- Giaconia, A., Caputo, G., Ceroli, A., Diamanti, M., Barbarossa, V., Tarquini, P. e Sau, S. (2007), *Experimental study of two phase separation in the Bunsen section of the sulfur-iodine thermochemical cycle*. International Journal of Hydrogen Energy, **32** (5): 531 - 536.
- Goldstein, S., Borgard, J. M. e Vitart, X. (2005), *Upper bound and best estimate of the efficiency of the iodine sulphur cycle*. International Journal of Hydrogen Energy, **30** (6): 619 - 626.
- Guo, R., Zhang, B. e Liu, X. (2007), *Electrodeposition of nanostructured Pt films from lyotropic liquid crystalline phases on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported dense Pd membranes*. Applied Surface Science, **254** (2): 538-543.
- Hara, S., Sakaki, K., Itoh, N., Kimura, H. M., Asami, K. e Inoue, A. (2000), *An amorphous alloy membrane without noble metals for gaseous hydrogen separation*. Journal of Membrane Science, **164** (1-2): 289-294.
- Huang, Cunping e T-Raissi, Ali (2005), *Analysis of sulfur-iodine thermochemical cycle for solar hydrogen production. Part I: decomposition of sulfuric acid*. Solar Energy, **78** (5): 632 - 646.
- Ilias, S., King, F. G., Fan, T-F. e Roy, S. (1996), *Separation of hydrogen using an electroless deposited thin-film palladium-ceramic composite membrane*, Advanced coal-fired power systems '96 Review Meeting. Morgantown, West Virginia, DE-FG22-93MT93008.
- Jayaraman, V. e Lin, Y. S. (1995), *Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes*. Journal of Membrane Science, **104** (3): 251-262.
- Jeong, Y. H., Kazimi, Mujid S., Hohnholt, K. J. e Yildiz, Bilge (2005), *Optimization of the hybrid sulfur cycle for hydrogen generation*. K. S. A. E. F. (Kosef),
- Jun, C. e Lee, K. (1999), *Preparation of palladium membranes from the reaction of Pd(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) with H<sub>2</sub>: wet-impregnated deposition*. Journal of Membrane Science, **157** (1): 107-115.
- Kahl, A. L. e Nielsen, R. (1997), *Gas Purification*.
- Kasahara, S., Kubo, S., Hino, R., Onuki, K., Nomura, M. e Nakao, S. (2007), *Flowsheet study of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process for effective hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, **32** (4): 489 - 496.
- Kim, J. e Lin, Y. S. (2000a), *Palladium-modified yttria-stabilized zirconia membranes*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **39** (6): 2124-2126.
- Kim, Jinsoo e Lin, Y. S. (2000b), *Synthesis and oxygen-permeation properties of thin YSZ/Pd composite membranes*. AIChE Journal, **46** (8): 1521-1529.
- Kluiters, S. C. A. (2004), *Status review on membrane systems for hydrogen separation* ECN 7.2843.
- Knapton, A. G. (1977), *Palladium alloys for hydrogen diffusion membrane*. Platinum Metals Review, **21** (2): 44-50.
- Lemort, F., Charvin, P., Lafon, C. e Romnicanu, M. (2006a), *Technological and chemical assessment of various thermochemical cycles: From the UT3 cycle up to the two steps iron oxide cycle*. International Journal of Hydrogen Energy, **31** (14): 2063-2075.
- Lemort, F., Lafon, C., Dedryvère, R. e Gonbeau, D. (2006b), *Physicochemical and thermodynamic investigation of the UT-3 hydrogen production cycle: A new technological assessment*. International Journal of Hydrogen Energy, **31** (7): 906-918.

- Lemort, F., Lafon, C., Dedryvère, R. e Gonbeau, D. (2006c), *Physicochemical and thermodynamic investigation of the UT-3 hydrogen production cycle: A new technological assessment*. International Journal of Hydrogen Energy, **31** (7): 906-918.
- Li, X., Fan, Y., Jin, W., Huang, Y., Xu, N. e Shi, J. (2006), *Effect of EDTA on preparation of Pd membranes by photocatalytic deposition*. Desalination, **192** (1-3): 117-124.
- Lillo, T. M. e Delezene-Briggs, K. M. (2005), *Commercial alloys for sulfuric acid vaporization in thermochemical hydrogen cycles*, AIChE Annual Meeting.
- Lu, G. Q., Costa, J. C. Diniz Da, Duke, M., Socolow, R., Williams, R. H. e Kreutz, T. (2007), *Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and prespective*. Journal of Colloid and Interface Science, **314** (2): 589-603.
- Marshall, S. L. e Blencoe, J. G. (2005), *Equilibrium Analysis of Thermochemical Cycles for Hydrogen Production*. Separation Science and Technology, **40** (1): 483 - 505.
- Miller, G. Q. e Stöcker, J. (1999), *Selection of a hydrogen separation process*.
- Momirlan, M. e Veziroglu, T.N. (2002), *Current status of hydrogen energy*. Renewable and sustainable energy reviews, **6** ((1-2)): 141 - 179.
- Mulder, M. (1997), *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers.
- Naknam, P., Luengnaruemitchai, A., Wongkasemjit, S. e Osuwan, S. (2007), *Preferential catalytic oxidation of carbon monoxide in presence of hydrogen over bimetallic AuPt supported on zeolite catalysts*. Journal of Power Sources, **165** (353 - 358).
- Neves, C. F. C.. e Schvartzman, M. M. A. M. (2005), *Separação de CO<sub>2</sub> por meio da tecnologia PSA*. Química Nova, **28** (4): 622 - 628.
- Oliveira, M. C. F. e Viana, A. S. (2007), *A new procedure for the preparation of hydrogen-permeable thin films*. International Journal of Hydrogen Energy, **32** (14): 3100-3104.
- Öztürk, I. T., Hammache, A. e Bilgen, E. (1995), *An improved process for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition step of sulfur-iodine cycle*. Energy Conversion and Management, **36** (1): 11 - 21.
- Paglieri, S. e Way, J. (2002), *Innovations in palladium membrane research*. Separation and Purification Methods, **31** (1): 1-169.
- Palumbo, R., Lede, J., Boutin, O., Elorza Ricart, E., Steinfeld, A., Moller, S., Weidenkaff, A., Fletcher, E. A. e Bielicki, J. (1998), *The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench process-I. The scientific framework for the process*. Chemical Engineering Science, **53** (14): 2503-2517.
- Peachey, N. M., Snow, R. C. e Dye, R. C. (1996), *Composite Pd/Ta metal membranes for hydrogen separation*. Journal of Membrane Science, **111** (1): 123-133.
- Penner, S. S. (2006), *Steps toward the hydrogen economy*. Energy, **31** (1): 33 - 43.
- Perkins, C. e Weimer, A. W. (2004), *Likely near-term solar-thermal water splitting technologies*. International Journal of Hydrogen Energy, **29** (15): 1587 - 1599.
- Philpott, J. E. (1985), *Hydrogen Diffusion Technology - Commercial applications of palladium membranes*. Platinum Metals Review, **29** (1): 12-16.
- Prince, R. C. e Khesghi, H. S. (2005), *The photobiological production of hydrogen: potential efficiency and effectiveness as a renewable fuel*. Critical Reviews in Microbiology, **31** (1): 19-31.
- Psaplants (2007), [www.psaplants.com](http://www.psaplants.com).
- Quicker, P., Hollein, V. e Dittmeyer, R. (2000), *Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons in palladium composite membrane reactors*. Catalysis Today, **56** (1-3): 21-34.
- Raissi, A. T., Muradov, M., Huang, C. e Adebisi, O. (2007), *Hydrogen from solar via light-assisted high-temperature water splitting cycles*. American Society of Mechanical Engineers, **129** (184-189).
- Riis, T., Hagen, E.F., Vie, P. J. S. e Ulleberg, O. (2005), *Hydrogen Production - Gaps and Priorities*, Ruthven, D. M. (1984), *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, Inc.
- Ruthven, D. M., Farooq, S. e Knaebel, K. S. (1994), *Pressure Swing Adsorption*. New York, John Wiley & Sons, Inc.

- Sakurai, M., Bilgen, E., Tsutsumi, A. e Yoshida, K. (1996a), *Adiabatic UT-3 thermochemical process for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, **21** (10): 865-870.
- Sakurai, M., Bilgen, E., Tsutsumi, A. e Yoshida, K. (1996b), *Solar UT-3 Thermochemical cycle for hydrogen production*. Solar Energy, **57** (1): 51 - 58.
- Sakurai, M., Miyake, N., Tsutsumi, A. e Yoshida, K. (1996c), *Analysis of a reaction mechanism in the UT-3 thermochemical hydrogen production cycle*. International Journal of Hydrogen Energy, **21** (10): 871-875.
- Serbezov, A. e Sotirchos, S. V. (2003), *Semianalytical solution for multicomponent PSA: application to PSA process design*. Separation Purification Technology, **31** (2): 203 - 223.
- Serbezov, A. e Sotirchos, S. V. (1999), *Particle-bed model for multicomponent adsorption-based separations: application to pressure swing adsorption*. Chemical Engineering Science, **54** (23): 5647 - 5666.
- Shu, J., Grandjean, B. P. A., Van Neste, A. e Kaliaguine, S. (1991), *Catalytic Palladium-based membrane reactors: a review*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, **69** (5): 1036-1060.
- Sircar, S. (2002), *Pressure Swing Adsorption*. Ind. Eng. Chem. Res., **41** (6): 1389-1392.
- Steinfeld, A. (2002), *Solar hydrogen production via 2-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions*. International Journal of Hydrogen Energy, **27** (6): 611 - 619.
- Steinfeld, A., Kuhn, P., Reller, A., Palumbo, R. e Murray, J. (1998), *Solar-processed metals as clean energy carriers and water-splitters*. International Journal of Hydrogen Energy, **23** (9): 767-774.
- Steinfeld, A., Sanders, S. e Palumbo, R.D. (1999), *Design aspects of solar thermochemical engineering - a case study: two-step water-splitting cycle using the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO redox system*. Solar Energy, **65** (1): 43 - 53.
- Stroh, N., Schiestel, T. e Pan, X. (2003), *Palladium Membranes for Hydrogen Separation*. Chemie Ingenieur Technik, **75** (8): 1173.
- Summers, W. A., Gorenssek, M. B. e Buckner, M. R. (2005), *The hybrid sulfur cycle for nuclear hydrogen production*. S. A. T. Department of Energy - Office of Nuclear Energy, Contract No. DE-AC09-96SR18500.
- Summers, W. e Steimke, J. L. (2005), *Development of the hybrid sulfur thermochemical cycle*. S. A. T. Department of Energy - Office of Nuclear Energy, Contract No. DE-AC09-96SR18500.
- Tadokoro, Y., Kajiyama, T., Yamaguchi, T., Sakai, N., Kameyama, H. e Yoshida, K. (1997), *Technical evaluation of UT-3 thermochemical hydrogen production process for an industrial scale plant*. International Journal of Hydrogen Energy, **22** (1): 49-56.
- U.S. Department of Energy - Office of Nuclear Energy Science and Technology (2004), *Nuclear Hydrogen R&D Plan*. D. O. Energy,
- Unemoto, A., Kaimai, A., Sato, K., Otake, T., Yashiro, K., Mizusaki, J., Kawada, T., Tsuneki, T., Shirasaki, Y. e Yasuda, I. (2007), *Surface reaction of hydrogen on a palladium alloy membrane under co-existence of H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub>*. International Journal of Hydrogen Energy, **32** (16): 4023-4029.
- Vitart, X., Duigou, A. e Carles, P. (2006), *Hydrogen production using the sulfur-iodine cycle coupled to a VHTR: An overview*. Energy Conversion and Management, **47** (17): 2740 - 2747.
- Voss, C. (2005), *Applications of Pressure Swing Adsorption Technology*. Adsorption, **11** (1): 527-529.
- Ward, T. L. e Dao, T. (1999), *Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes*. Journal of Membrane Science, **153** (2): 211-231.
- Wegner, K., Ly, H. C., Weiss, R. J., Pratsinis, S. E. e Steinfeld, A. (2006), *In situ formation and hydrolysis of Zn nanoparticles for H<sub>2</sub> production by the 2-step ZnO/Zn water-splitting thermochemical cycle*. International Journal of Hydrogen Energy, **31** (1): 55-61.
- Weidenkaff, A., Reller, A., Sibieude, F., Wokaun, A. e Steinfeld, A. (2000), *Experimental investigations on the crystallization of zinc by direct irradiation of zinc oxide in a solar furnace*. Chemistry of Materials, **12** (2175 - 2181).

- Weidenkaff, A., Steinfeld, A., Wokaun, A., Eichler, B. e Reller, A. (1999), *Direct solar thermal dissociation of zinc oxide: condensation and crystallisation of zinc in the presence of oxygen*. Solar Energy, **65** (1): 59 - 69.
- Wu, L., Xu, N. e Shi, J. (2000), *Novel method for preparing palladium membranes by photocatalytic deposition*. AIChE Journal, **46** (5): 1075-1083.



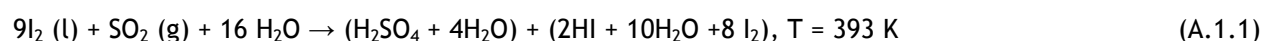
## Anexo A Descrição de Ciclos Termoquímicos

Pretende-se, com este anexo, apresentar uma descrição mais pormenorizada dos ciclos termoquímicos referidos no capítulo 3.

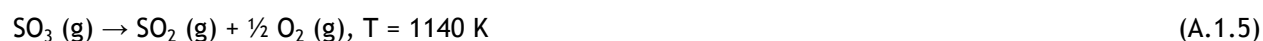
### A.1 Ciclo de enxofre-iodo

Vários autores dividem o ciclo agrupando as suas reacções em três secções (Figura A.1.1):

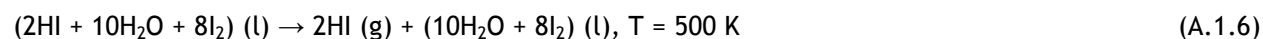
· Reacção de Bunsen



· Decomposição do ácido sulfúrico



e decomposição do HI (Brown *et al.*, 2003; Goldstein *et al.*, 2005; Vitart *et al.*, 2006; Belaisaoui *et al.*, 2007; Giaconia *et al.*, 2007; Kasahara *et al.*, 2007):



outros há que o dividem em quatro secções, considerando a decomposição do HI em duas secções, sendo a terceira secção considerada apenas de separação do HI e a quarta aquela onde se verifica a sua decomposição (Öztürk *et al.*, 1995; Huang e T-Raissi, 2005).

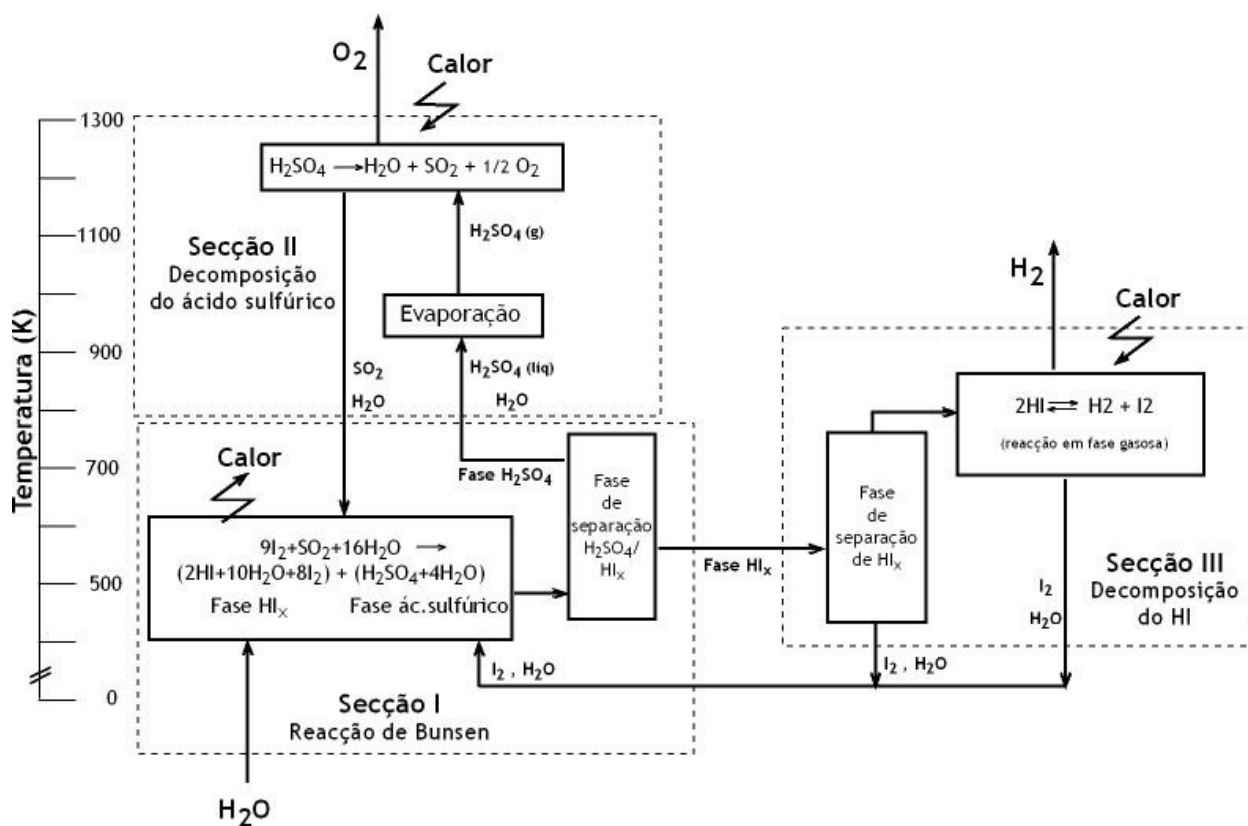


Figura A.1.1 Flow-sheet do ciclo termoquímico enxofre-iodo para produção de hidrogénio (Belaissou et al., 2007)

### Secção I: Reacção de Bunsen

Nesta primeira secção, os ácidos sulfúrico e iodídrico (HI) são produzidos e separados. O iodo (reciclado da secção III) reage com o dióxido de enxofre (oriundo da secção II) e com água (alimentada ao reactor e recirculada das secções II e III), os produtos desta reacção são duas fases líquidas imiscíveis, designadas por  $L_1$  e  $L_2$  na reacção A.1.1. A fase mais densa é a que contém todo o HI e quantidades consideráveis de iodo em solução aquosa; a de menor densidade contém o ácido sulfúrico produzido (50 %, em massa) e vestígios de iodo em solução aquosa. Ambas as fases são separadas e a fase  $L_1$  é concentrada até 57 % (% m/m), por reacção do  $H_2SO_4$  com iodo fundido e  $SO_2$ .

O ácido sulfúrico a 57 % é transferido para a secção II, onde é novamente concentrado e posteriormente decomposto. A fase mais densa (com HI,  $H_2O$ ,  $I_2$  e  $SO_2$ ) passa por uma etapa de desgasificação, a qual remove praticamente todo o  $SO_2$  sendo, então, a solução transferida para a secção III onde o HI é purificado e separado. À medida que a mistura  $SO_2/O_2$  (proveniente da reacção de decomposição do  $SO_3$  na secção II) passa pelo reactor, o  $SO_2$  é removido, por reacção com iodo e água e o gás que é libertado é oxigénio praticamente puro (contendo apenas quantidades vestigiais de iodo). O iodo é removido numa coluna de lavagem e o oxigénio é retirado do sistema como produto puro (Öztürk et al., 1995).

A reacção de Bunsen decorre a temperaturas médias de aproximadamente 393 K, razão pela qual se conseguem bons rendimentos nesta secção, uma vez que a quantidade de energia a fornecer é reduzida. Esta secção é a interface entre as duas restantes secções - concentração/decomposição de ácido sulfúrico e de HI, razão pela qual as condições de operação para esta reacção devem ser optimizadas de modo a reduzir a ocorrência de reacções paralelas, evitando-se a geração de produtos secundários (indesejáveis em processos cíclicos), e obtendo-se duas correntes ácidas concentradas de modo a que as operações nas secções seguintes sejam facilitadas.

Alguns estudos, tanto teóricos como experimentais, demonstram que um grande excesso de iodo é necessário para promover a separação de fases e evitar reacções secundárias. Relativamente ao excesso de água, quanto maior for, mais elevados serão o investimento e os custos operatórios. Por outro lado, a redução do excesso de iodo está na origem de benefícios na gestão da secção HI, já que os caudais de recirculação de iodo são mais baixos. O estudo das melhores condições para a reacção de Bunsen de modo a obter duas correntes líquidas, o mais puras e concentradas possível para facilitar os processos das secções seguintes, foi realizado por Giaconia *et al.*, 2007. Em primeiro lugar, os vestígios de iodo e de HI no ácido sulfúrico devem ser minimizadas já que podem envenenar (processo de desactivação) o catalisador usado na decomposição do  $H_2SO_4$ , por outro lado, os sulfatos na fase HI podem estar na origem de reacções paralelas indesejáveis com o HI, havendo a possibilidade de formação de enxofre ou de  $H_2S$  (Giaconia *et al.*, 2007).

## Secção II: decomposição do ácido sulfúrico

Esta secção é de todas a mais sujeita a investigação e por essa razão a melhor conhecida, uma vez que está universalmente aceite que é esta fase que controla a eficiência de todo o processo. Nela ocorre a purificação e decomposição do ácido sulfúrico. A etapa de purificação é importante já que a decomposição é realizada com maior eficiência se a corrente alimentada à unidade de decomposição for de elevada pureza (Huang e T-Raissi, 2005).

O ácido sulfúrico é aqui concentrado a partir de uma série de expansões começando com baixa pressão. É de seguida desidratado (reacção A.1.4) e o  $SO_3$  produzido é decomposto em  $SO_2$ , decomposição esta que é apenas parcial e o  $SO_3$  que não sofreu essa decomposição recombina-se com a água, o que permite a recuperação do seu calor (Vitart *et al.*, 2006).

Esta é a secção do ciclo mais complexa e tecnologicamente mais exigente, sendo constantemente sujeita a alterações e inovações (Öztürk *et al.*, 1995). A questão que permanece crucial prende-se com o modo de obter a elevada temperatura necessária nesta secção (cerca de 1143 K), para o passo de decomposição do  $SO_3$  em  $SO_2$ , de modo viável (quer do ponto de vista tecnológico quer económico) (Vitart *et al.*, 2006).

### Secção III: decomposição do HI

No ciclo enxofre-iodo, a decomposição do HI de acordo com a equação 6 deverá ser alcançada a partir da mistura  $HI_x$ , produzida pela reacção de Bunsen (na secção I).

Para tal, algumas dificuldades têm de ser ultrapassadas: a extracção do HI da mistura  $HI_x$  é complexa devido à existência de uma mistura azeotrópica, o que impede o uso de destilação simples; esta extracção impõe o uso de permutadores de calor de grandes dimensões, devido à grande capacidade calorífica induzida pela grande quantidade de água presente na mistura; a reacção de decomposição do HI é lenta e incompleta (equação A.1.7) (Vitart *et al.*, 2006).

As diferentes opções para aplicar nesta situação, e que estão actualmente a ser estudadas com o objectivo de dar respostas aos problemas verificados, são as seguintes e encontram-se representadas no esquema da Figura A.1.2.

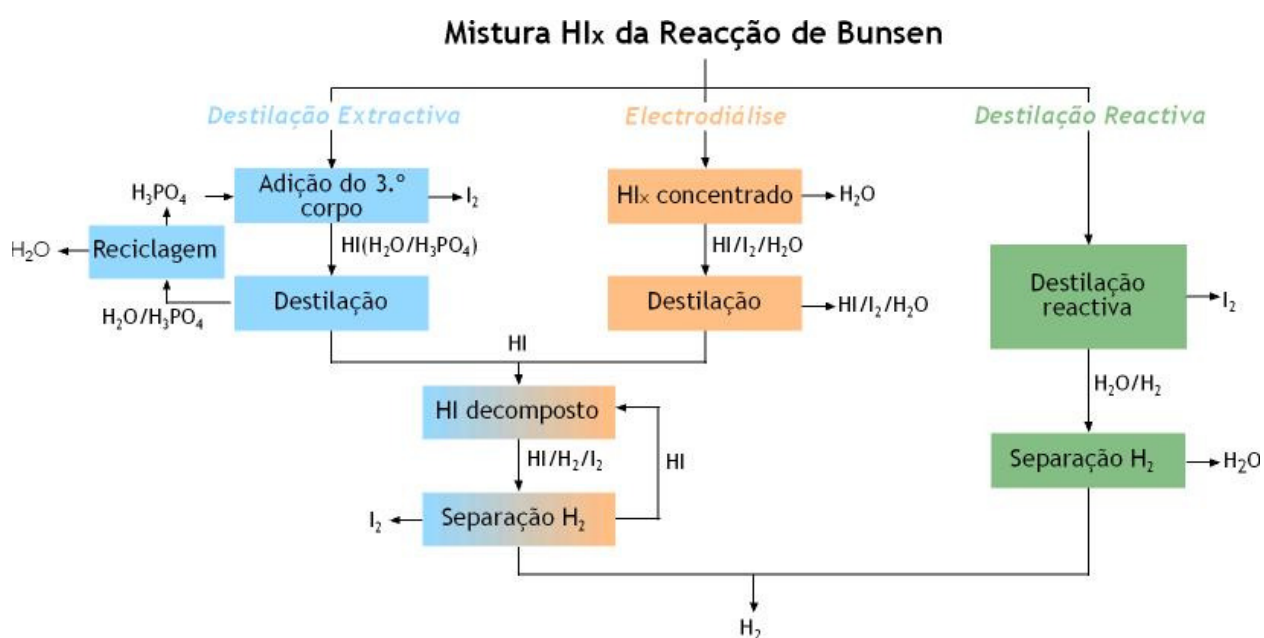


Figura A.1.2 Representação esquemática das principais opções para a secção HI (Vitart *et al.*, 2006)

**Destilação extractiva:** A adição de ácido fosfórico induz a separação do iodo em primeiro lugar e permite a posterior destilação simples do HI. O HI é de seguida decomposto em fase gasosa (ou líquida) a cerca de 723 K para gerar hidrogénio, o qual tem de ser separado da mistura recorrendo a membranas de separação.

**Electrodialise:** Remove alguma da água existente na mistura  $HI_x$  de modo a concentrá-la, afastando-a do limite azeotrópico. O excesso de HI é então removido por destilação simples. As etapas finais de decomposição e extracção são as mesmas que no processo de destilação extractiva.

**Destilação reactiva:** A destilação e decomposição da mistura  $HI_x$  são efectuadas no mesmo reactor a 623 K. Um equilíbrio gás/líquido é obtido no meio da coluna, o iodo é solubilizado, em fase líquida, na

base da coluna, e a mistura gasosa de vapor de água e hidrogénio é recuperada no topo da coluna (Vitart *et al.*, 2006).

Esta secção diz respeito, como referido, à decomposição do HI. Este é separado da solução HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O proveniente da secção I. A solução é tratada com ácido fosfórico concentrado, na qual 95 % do iodo é transferido para uma coluna de destilação extractiva, onde a maioria da água permanece com o ácido fosfórico, sendo o HI, o iodo e uma pequena quantidade de água removidos como produto de topo, em estado gasoso. O vapor é condensado e separado. O HI é purificado até ao nível adequado para ser posteriormente sujeito a decomposição, após compressão até 49,5 atm (Öztürk *et al.*, 1995). Nos casos em que o ciclo é dividido em quatro secções, este passo corresponde ao envio do HI para a secção IV, na qual será decomposto.

Entre as diversas opções disponíveis para degradar a mistura HI<sub>x</sub> (destilação extractiva usando ácido fosfórico, electrodiálise...), o projecto HYTHEC tem-se debruçado sobre o conceito de destilação reactiva, o qual permite que este passo ocorra num único reactor, o que parece apresentar o potencial energético mais elevado.

No entanto, questões relacionadas com dados sobre o equilíbrio líquido-vapor e com as trocas de energia permanecem sem resposta. Por outro lado, o HYTHEC propõe a investigação do recurso a membranas como substitutas da destilação para a mistura HI<sub>x</sub>, de modo a ser obtida a concentração máxima possível de HI na fase vapor, melhorando assim o rendimento térmico do processo (Duigou *et al.*, 2005).

Do ponto de vista da engenharia, este ciclo impõe a resolução de diferentes problemas. A secção de concentração/decomposição do ácido sulfúrico é a etapa crítica do processo devido às temperaturas envolvidas (1073 a 1273 K), com consequentes questões relacionados com a corrosão dos materiais, com a fonte primária de energia ou com o estudo da actividade/estabilidade de catalisadores. As dificuldades resultantes da escolha de material são também significativas para a secção III, além do já referido, são ainda essenciais dados termodinâmicos credíveis sobre o HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O para projectar a instalação, enquanto que a identificação (e consequente desenvolvimento) do caminho mais conveniente não foi ainda estabelecida: até à data foram já propostos esquemas baseados na destilação reactiva, na concentração do HI por destilação extractiva, na electro-electrodiálise (Breck *et al.*, 1956) ou operações de destilação mais convencionais, e na utilização de reactores de membranas com permeabilidade selectiva (Giaconia *et al.*, 2007).

Este ciclo, devido aos reagentes e produtos, é muito exigente no que diz respeito aos materiais necessários, já que estão expostos a compostos muito corrosivos a elevadas temperaturas e pressões.

Em 2002, para um reactor de \$1120/kW<sub>e</sub> os custos estimados para a produção de hidrogénio através do ciclo enxofre-iodo, a operar a \$3,15/kW<sub>e</sub>, eram de \$1,32/kg de H<sub>2</sub>. O custo do hidrogénio obtido a partir do gás natural por reformação de vapor com libertação de dióxido de carbono é aproximado por: custo de H<sub>2</sub> (\$/kg) = 301,73 MJ/Kg × custo do gás natural (em \$/MJ) + \$0,15/Kg, portanto se o gás natural custar \$3,8/GJ, o preço do hidrogénio é de \$1,32/kg de H<sub>2</sub> e iguala o custo estimado para o ciclo termoquímico, ou seja, a produção de hidrogénio a partir deste ciclo só é competitiva com a produção por via de reformação do gás natural, se o preço deste for superior a 3,8\$/GJ (Penner, 2006).

## A.2 Ciclo Westinghouse

No ciclo de Westinghouse, descrito de modo sucinto no ponto 3.2.1, o  $\text{SO}_2$  é oxidado no ânodo de uma célula electroquímica, enquanto que os prótons são reduzidos no cátodo para produzir o hidrogénio. A presença de  $\text{SO}_2$  despolariza o ânodo e reduz a voltagem reversível relativa (mínimo teórico) para a dissociação directa de água em hidrogénio e oxigénio. A presença da mistura dióxido de enxofre/água no electrolisador reduz o potencial do eléctrodo requerido, para valores bastante inferiores aos da electrólise da água pura, o que diminui a quantidade de energia total necessária no electrolisador. A voltagem teórica para decompor água pura, a 298 K, é de 1,23 V e muitos dos electrolisadores convencionais necessitam de uma voltagem de 2,0 V ou superior. O potencial teórico para a electrólise com dióxido de enxofre é de apenas 0,17 V, o que resulta numa voltagem 15 % inferior à de um electrolisador de água comercial (Jeong *et al.*, 2005; Summers e Steimke, 2005).

Uma vez que o ciclo de Westinghouse é um ciclo termoquímico híbrido (combina reacções termoquímicas com electroquímicas), a energia fornecida ao sistema tem de ser simultaneamente térmica e eléctrica (Figura A.2.1) (Summers e Steimke, 2005).

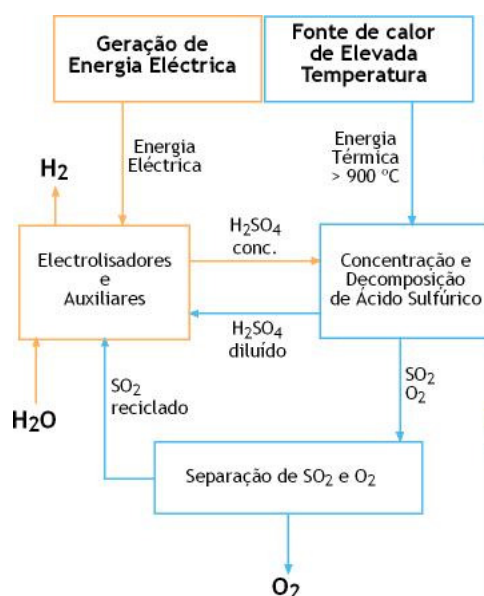


Figura A.2.1 Esquema do ciclo termoquímico de Westinghouse (Summers e Steimke, 2005)

O ponto crítico neste ciclo é o electrolisador despolarizado de dióxido de enxofre (SDE - *Sulfur dioxide Depolarized Electrolyzer*), pois para que o ciclo seja viável o SDE tem de ser eficiente e económico (Summers e Steimke, 2005).

Uma representação esquemática do ciclo original, proposto pela Westinghouse é mostrada na Figura A.2.2:



6. Aquecimento do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (g) e da água até à temperatura de decomposição (utilização de calor de alta temperatura a 922 K);

7. Decomposição do ácido sulfúrico em água e SO<sub>3</sub>, seguida de decomposição do SO<sub>3</sub>, em SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (produto do ciclo)



8. Arrefecimento da mistura gasosa do decompositor de SO<sub>3</sub>, até à temperatura à qual o SO<sub>3</sub> que não reagiu condensa sob a forma de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído



9. Condensação do SO<sub>3</sub> que não reagiu em ácido sulfúrico diluído; reciclagem do ácido para o tanque de equalização;

10. Arrefecimento da mistura gasosa de H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> até à temperatura à qual a água condensa (373 K);

11. Condensação da água: separação da mistura SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (a 373 K);

12. Arrefecimento da água, até 360 K, para alimentação ao electrolisador;

13. Arrefecimento do SO<sub>2</sub>, até 360 K, para o alimentar ao electrolisador;

14. Arrefecimento do O<sub>2</sub>, até 298 K, para descarga.

Com o objectivo de melhorar a eficiência deste processo, Jeong *et al.*, 2005, propuseram um novo diagrama de fluxo, baseado no da Figura A.2.2. O diagrama de fluxo mais recente encontra-se dividido em quatro sub-sistemas: concentrador, decompositor, separador e electrolisador. Deste estudo, foi concluído que o rendimento máximo é de cerca de 47,0 %, nas condições de 10 bar e 1200 K, para o decompositor (70 % (%m/m) no electrolisador). As condições óptimas de operação, alcançadas neste estudo, estão na tabela seguinte (Tabela A.2.1) (Jeong *et al.*, 2005).

Tabela A.2.1 Condições e variáveis óptimas de operação (Jeong *et al.*, 2005)

T decompositor (K)	P decompositor (bar)	C decompositor (% mol)	C electrolisador (% mol)	Rendimento (%)
1000	1	60	30	37,6
1100	5	60	30	43,9
1200	10	60	30	47,0

### A.3 Ciclo UT-3

O processo é realizado em quatro reactores (de R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub>) ligados em série, formando um circuito, percorrido por substâncias no estado gasoso.



As reacções A.3.1, A.3.2, A.3.3 e A.3.4, anteriormente apresentadas, decorrem nos reactores de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub>, respectivamente. Contudo, a ordem pela qual são processadas é diferente, sendo esta a apresentada na figura seguinte (Figura A.3.1).

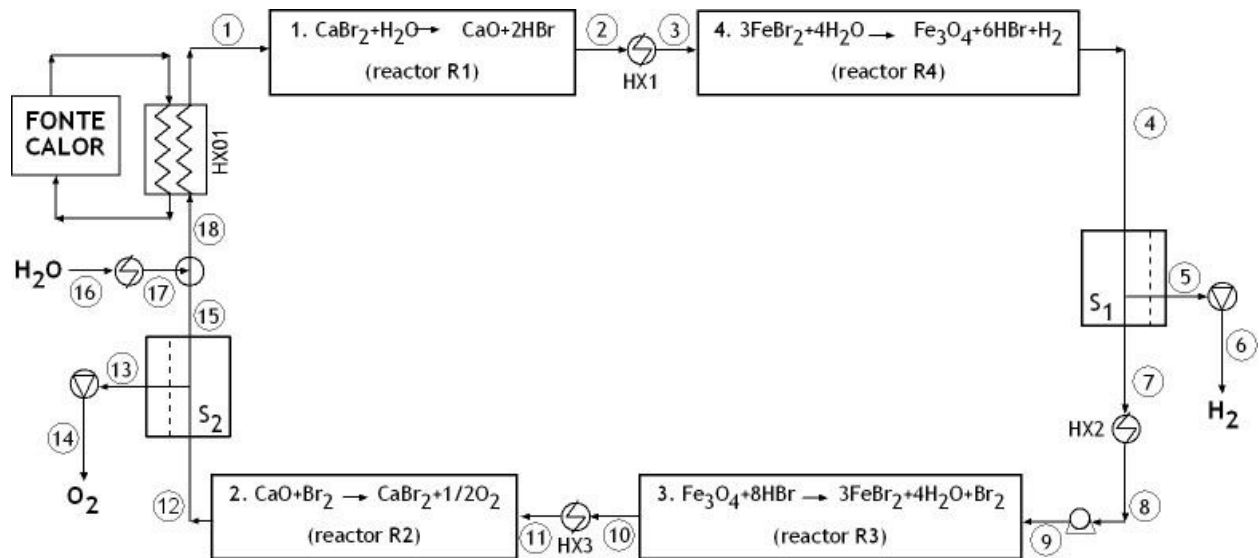


Figura A.3.1 Diagrama de fluxo do processo termoquímico UT-3 (Sakurai *et al.*, 1996b; Sakurai *et al.*, 1996a; Sakurai *et al.*, 1996c)

A corrente 1, água e produtos das reacções A.3.2 e A.3.3, é alimentada ao reator R<sub>1</sub>, após aquecimento num permutador de calor (HX01) - a corrente quente pode ser aquecida por calor de origem nuclear (Sakurai *et al.*, 1996a) ou de origem solar (Sakurai *et al.*, 1996b). Neste primeiro reator, a água reage com brometo de cálcio (o qual, estando o circuito em estado estacionário, é sintetizado no decurso da reacção A.3.2). Os produtos desta reacção - óxido de cálcio (CaO) e HBr - e o excesso de água são encaminhados (correntes 2 e 3) para o reator R<sub>4</sub>, no qual a água reage com o brometo de ferro (FeBr<sub>2</sub>, produto da reacção A.3.3, quando o circuito está em estado estacionário) formando-se

então o hidrogénio, juntamente com magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e HBr. Estes produtos são enviados (corrente 4) para um separador  $S_1$ , onde o hidrogénio produzido é separado dos restantes compostos (Sakurai *et al.*, 1996a; Sakurai *et al.*, 1996b), como um dos produtos do ciclo.

A água e o HBr, assim como o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são conduzidos (correntes 7, 8 e 9) para o reactor  $R_3$ , no qual ocorrerá a reacção A.3.3 - reacção de brominação. O produto desta reacção,  $\text{Fe}_2\text{Br}_2$ , é usado na reacção A.3.4. Em  $R_2$ , o óxido de cálcio (proveniente da reacção A.3.1) reage com o  $\text{Br}_2$  (da reacção A.3.3) produzindo-se brometo de cálcio (reagente na reacção A.3.1) e oxigénio, o qual é separado em  $S_2$  e retirado do ciclo (Sakurai *et al.*, 1996a; Sakurai *et al.*, 1996b).

Verificou-se que os resultados dos balanços são os mesmos quando é usada uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$  em vez de vapor de água exclusivamente como fluido transportador de calor (Sakurai *et al.*, 1996a).

Os permutadores de calor HX1, HX2 e HX3 são usados para regular as temperaturas das reacções que ocorrem nos reactores  $R_4$ ,  $R_3$  e  $R_2$  (Sakurai *et al.*, 1996b).

Um ciclo demora aproximadamente uma hora; uma vez terminado, a posição dos reactores é alterada ( $R_2 \rightarrow R_1$  e  $R_3 \rightarrow R_4$ ) (Sakurai *et al.*, 1996a; Sakurai *et al.*, 1996b).

Outros estudos, mais recentes, dividem o mesmo ciclo em duas unidades: o reactor de ferro e o de cálcio. Esta unidade designada por unidade Mascot (Tadokoro *et al.*, 1997; Lemort *et al.*, 2006a; Lemort *et al.*, 2006c) (Figura A.3.2) tem como vantagens a inexistência do transporte de sólidos, e a conservação por inclusão em matrizes e a simplificação do projecto do processo por simples inversão do sentido do caudal, em vez de troca dos reactores (Tadokoro *et al.*, 1997; Lemort *et al.*, 2006a; Lemort *et al.*, 2006c). Tem no entanto as desvantagens de necessitar de unidades para a preparação dos reagentes e aumentar a quantidade de material no processo pela adição de uma fase inerte, a qual representa 33 a 50 % da carga reactiva (Lemort *et al.*, 2006c). Para além disso, as matrizes onde os reagentes são incorporados, para assegurar estabilidade, não duram indefinidamente devido às contracções e expansões cíclicas dos aglomerados reactivos. As tensões mecânicas daí resultantes implicam a regeneração periódica das matrizes de titânio (unidade do cálcio) ou de silicato (unidade do ferro). Ainda que a matriz seja produzida com área superficial muito pequena, a brominação do titanato resultará na desagregação da fase inerte da matriz e esta perderá as suas propriedades mecânicas (Lemort *et al.*, 2006c).

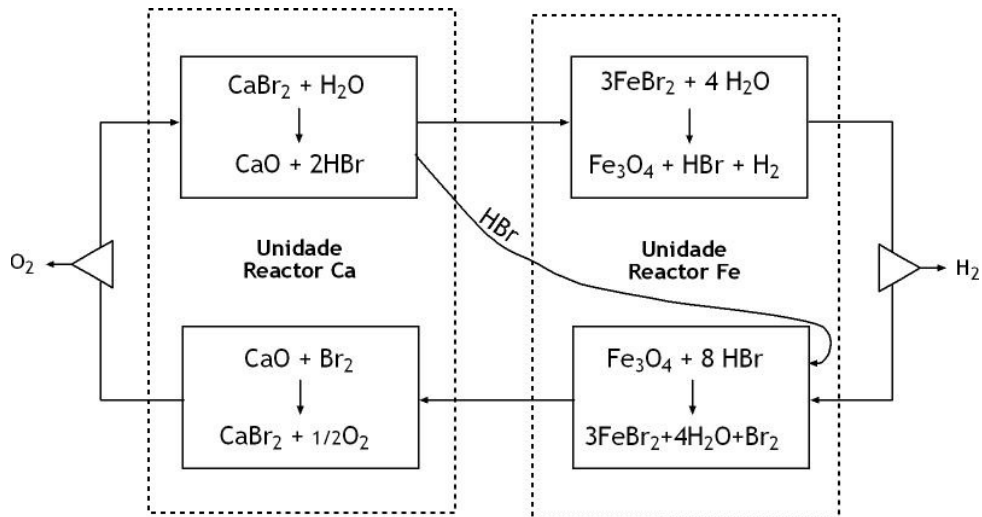


Figura A.3.2 Diagrama de fluxo da unidade piloto Mascot, para o ciclo UT-3 (Lemort *et al.*, 2006c)

Na unidade do reactor de cálcio ocorrem as reacções A.3.1 e A.3.2, podendo ser utilizado um reactor assimétrico vertical e de forma toroidal. Neste dá-se, na parte superior, a hidrólise para que a redução do tamanho das partículas, devido à fricção, assegure que quase todas reajam na zona inferior. A circulação de sólidos é assegurada em primeiro lugar pela corrente gasosa, que é suficiente para expandir o leito sólido reactivo na zona superior, e em seguida, na zona inferior, na qual ocorrerá a brominação do óxido de cálcio, por acção da gravidade. A diferença de volumes entre as duas zonas do toro assimétrico garante a razão de 50:1 entre os tempos de residência das partículas sólidas, devido não só à velocidade do gás, mas também à expansão do leito fluidizado. A direcção da corrente gasosa é controlada por dois ventiladores de exaustão que asseguram a extracção de oxigénio na base da unidade e a da mistura  $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$  no seu topo; as duas regiões do reactor são separadas por válvulas de anti-retorno que obrigam os sólidos a circular apenas num sentido (Lemort *et al.*, 2006c).

## A.4 Ciclo metálicos

### A.4.1 Ciclo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO

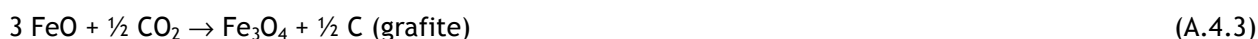
O ciclo termoquímico para produção de hidrogénio baseado no óxido de ferro, usando calor solar, é particularmente atractivo já que envolve passos químicos e reagentes menos complexos do que os ciclos que normalmente ou são propostos ou são utilizados tendo por base a energia térmica de origem nuclear. Para além disso, utiliza materiais não corrosivos, possui reacções sólido-gás e evita os problemas associados a reacções de recombinação verificados durante o arrefecimento de óxidos metálicos voláteis, como os óxidos de zinco ou de cádmio. Uma característica importante dos sistemas de óxidos de ferro é a de permitirem a remoção contínua do oxigénio produzido da fase condensada, durante a etapa de redução solar, razão pela qual são esperadas elevadas taxas de redução (Charvin *et al.*, 2007).

Steinfeld *et al.* (1999) descreveram uma metodologia para o desenvolvimento de reactores termoquímicos solares, i.e., para a conversão de energia solar concentrada em combustíveis químicos.

A reacção seguinte é a base de duas ideias propostas para armazenar luz solar sob a forma de energia química:



O óxido de ferro (Riis *et al.*, 2005) produzido reage, posteriormente, com água ou com dióxido de carbono, produzindo hidrogénio ou carbono (grafite), respectivamente, segundo as reacções:



O Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, produzido em ambas as reacções, é reciclado para um forno solar onde o FeO é sintetizado a partir da primeira reacção. Deste modo, a energia solar é usada para produzir hidrogénio a partir da água ou grafite a partir do CO<sub>2</sub>.

A primeira reacção e a de síntese de hidrogénio representam o ciclo FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, realizado, portanto, em dois passos e que se encontra esquematizada na figura seguinte (Steinfeld *et al.*, 1999).

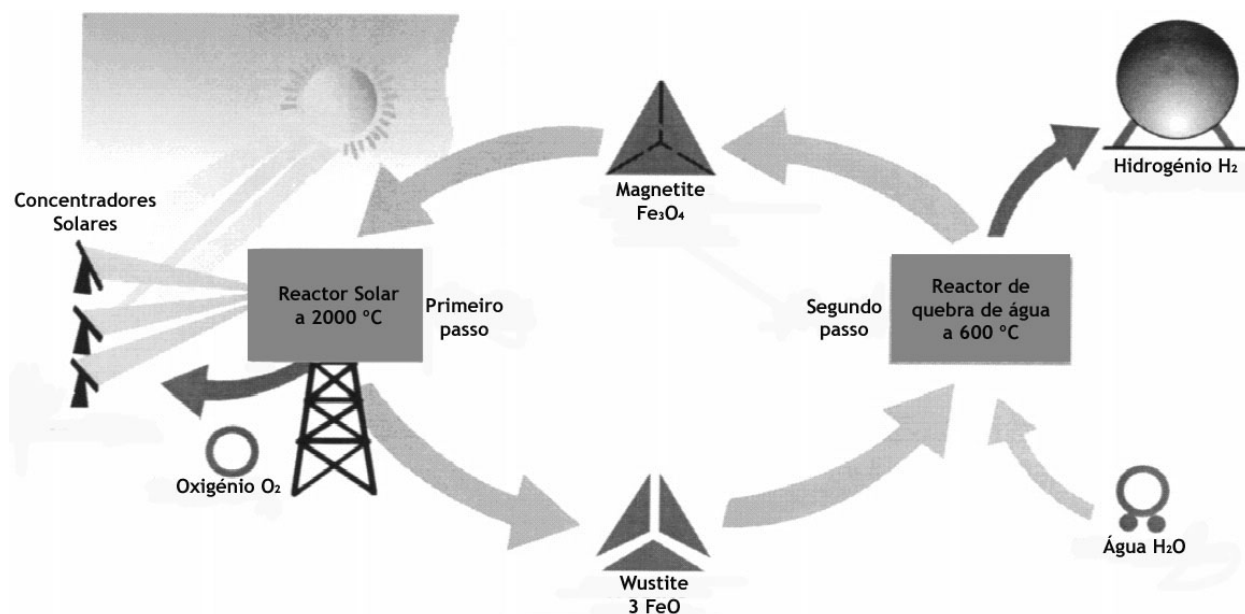


Figura A.4.1 Representação esquemática do ciclo termoquímico solar  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Steinfeld *et al.*, 1999)

A energia teórica necessária para a produção de 1 mol de hidrogénio é igual à soma da energia necessária para aquecer 1 mol de magnetite desde 873 até 2373 K (446,51 kJ), com a entalpia da redução endotérmica (242,84 kJ), e com a energia necessária para aquecer a água desde 298 até 873 K (64,9 kJ). Com base nestes níveis de temperatura e no poder calorífico superior do hidrogénio (286 kJ/mol), o rendimento energético teórico do ciclo  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$  é de 37,1 % (Charvin *et al.*, 2007).

A cinética e a conversão final da reacção de hidrólise com o óxido de ferro são significativamente dependentes da temperatura, do tempo de reacção, do tamanho da partícula e da composição da amostra. A produção de hidrogénio aumenta consideravelmente com a temperatura, sobretudo no início da reacção, o que indica que esta é controlada quimicamente. A velocidade da reacção diminuiu com o tempo devido à baixa permeabilidade da camada de óxido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que se forma na superfície das partículas, e que aumenta com o decorrer da reacção, impedindo o seu progresso. O processo é então controlado pela difusão no interior dos poros, dispostos na camada superficial de magnetite, e a produção de hidrogénio diminui. No entanto, os resultados da reacção de quebra de água mostram que podem ser alcançadas conversões químicas superiores a 50 % com o sistema de óxido de ferro (Charvin *et al.*, 2007). Os resultados obtidos por Charvin *et al.*, 2007, mostram que o diâmetro das partículas é um parâmetro fundamental. As vantagens de usar partículas pequenas são: [1] uma área de superfície elevada, aumentando a cinética da reacção e o calor e massa transferidos; [2] uma elevada razão superfície/volume que favorece a oxidação, tornando-a praticamente completa; [3] a possível propagação de partículas na corrente gasosa, permitindo a sua fluidização ou a contínua alimentação de reagentes e remoção de produtos. A fragmentação mecânica das partículas consome energia, o que resulta numa diminuição da eficiência do ciclo. Deste modo, o projecto de um reactor solar que possibilite a granulação/dispersão do óxido reduzido do estado líquido em micro-partículas será de elevado interesse.

As velocidades de reacção iniciais com os valores mais elevados foram obtidas com wustite (FeO) solar. A maioria do hidrogénio (90 % do volume total produzido) é sintetizado durante os primeiros 3 minutos da reacção, o que é uma vantagem para a implementação de um sistema em larga-escala, já que o tempo de reacção será mínimo (Charvin *et al.*, 2007).

A conversão calculada da reacção de hidrólise depende da estequiometria do reagente. No entanto, o facto da reduzida estequiometria da reacção da wustite solar ( $\text{Fe}_{0,9}\text{O}$ ) tem um impacto no cálculo da conversão química, pois uma menor quantidade de átomos de ferro (Riis *et al.*, 2005) reagem com a água. A quantidade máxima de hidrogénio que pode ser produzida a partir de 1 mol de  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  é igual a  $(1-4y)/3$  mol (embora seja igual a  $1/3$  mol se produzido a partir de 1 mol de FeO):



Portanto, um factor correctivo tem de ser aplicado às conversões de modo a se ter em consideração a variação na estequiometria do reagente ( $0 < y < 0,1$ ), o que melhora a conversão da wustite solar. Por exemplo, a conversão correcta é até 82,6 % para a hidrólise da wustite solar, a 848 K (em vez dos 53,9 % baseados na composição do FeO). Ou seja, a reacção de hidrólise da wustite pode ser quase completa.

Sendo a reacção sólido-gás realizada num leito fixo, a circulação do vapor pode não ser igualmente distribuída. A extensão da reacção depende fortemente do reactor químico utilizado. Apesar das transferências externas não serem o fenómeno limitante, espera-se que o uso de leitos fluidizados melhore a cinética de produção de hidrogénio devido às transferências de calor e massa optimizadas. Por outras palavras, o tempo necessário para alcançar uma determinada conversão deverá diminuir num leito fluidizado (Charvin *et al.*, 2007).

#### A.4.2 Ciclo ZnO/Zn

Vários estudos tratam da produção de zinco, a partir de óxido de zinco, num processo solar a elevada temperatura (Palumbo *et al.*, 1998).

O zinco é um metal versátil: além de ser vulgarmente utilizado nas indústrias químicas e de galvanização, é também um combustível sólido compacto e de uso seguro, que encontra aplicação em baterias e pilhas de combustível zinco/ar. Nestes aparelhos, o zinco é oxidado para produzir electricidade. O zinco pode ainda reagir com a água para formar hidrogénio, o qual pode ser processado para geração de calor e de electricidade (Weidenkaff *et al.*, 2000).

As condições de temperatura e pressão do ponto triplo do óxido de zinco são próximas de 2250 K, a 1 bar, e o seu ponto de fusão é independente da pressão. Portanto, numa situação de equilíbrio, a uma temperatura superior a 2250 K, a fase condensada será líquida e a pressão do sistema bifásico será a

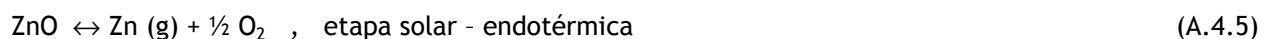
pressão de saturação à temperatura do líquido. A temperaturas inferiores a 2250 K, a fase condensada será sólida (Palumbo *et al.*, 1998).

De entre os ciclos metálicos a operar num intervalo de temperatura acessível, o do óxido de zinco apresenta-se como o mais promissor (Weidenkaff *et al.*, 2000). A decomposição do óxido de zinco em Zn e O<sub>2</sub> é um processo atractivo para o armazenamento de energia solar. Ambos os produtos desenvolvem-se a partir de uma partícula de ZnO no estado gasoso; em contraste com outros processos de óxidos metálicos, a cinética desta reacção não é limitada pela difusão dos iões através de uma fase condensada (Weidenkaff *et al.*, 1999).

Ensaio de termogravimetria mostraram que a dissociação de óxido de zinco em Zn (gasoso) e em oxigénio ocorre a cerca de 1273 K (ponto de evaporação do zinco), à pressão atmosférica, numa corrente de gás inerte. O rendimento de formação do zinco por via da decomposição térmica do ZnO é muito dependente da capacidade de evitar a re-oxidação. A reacção inversa envolve três fases distintas: vapor de oxigénio e zinco, a de zinco condensado líquido e a de óxido de zinco sólido (Weidenkaff *et al.*, 1999).

Weidenkaff *et al.* (1999) provaram que a dissociação de ZnO por meio de energia solar é possível e demonstraram-na num forno solar, tanto numa corrente de gás inerte, como em metano e também em ar. Para evitar que o zinco produzido re-oxide é necessário promover um processo de congelamento da reacção. Os resultados experimentais provaram que uma elevada taxa de deposição atrasa a oxidação, devido a uma menor área superficial. Para além disso, mostraram também que em comparação com amostras de Zn, produzidas tendo energia solar como fonte, quanto maior forem as partículas do produto menor é a taxa de re-oxidação. A superfície do zinco condensado deve, portanto, ser minimizada. Por outro lado, numa atmosfera diluída, os vapores de zinco e de oxigénio podem coexistir, se a formação e o crescimento de núcleos de óxido de zinco for suprimida (Weidenkaff *et al.*, 1999).

A reacção de dissociação do óxido de zinco processa-se com uma velocidade suficientemente rápida, próxima de 2000 K, produzindo-se zinco metálico e oxigénio. O ciclo para quebra de água ZnO/Zn (Figura A.4.2) é representado pelas seguintes reacções:



As fracções molares de equilíbrio do Zn (gasoso) e do O<sub>2</sub> são 0,67 e 0,33, respectivamente, no intervalo de temperatura 1700 - 2400 K. A entalpia da reacção, a 298 K, é igual a 348 kJ/mol (Weidenkaff *et al.*, 2000).

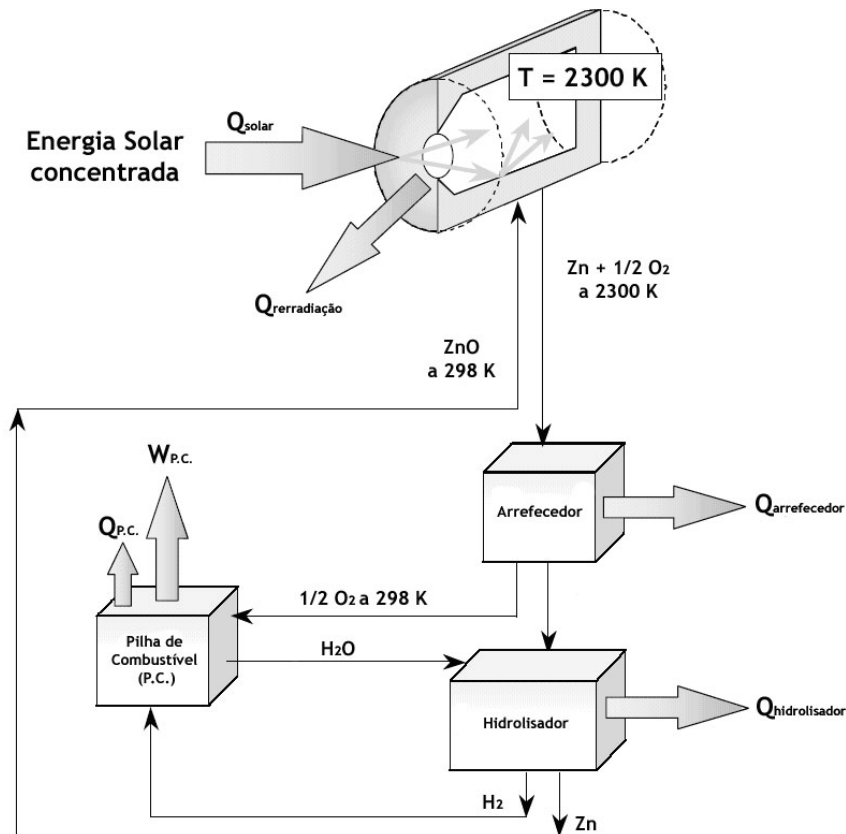


Figura A.4.2 Diagrama de fluxo do modelo para o ciclo termoquímico ZnO/Zn (Steinfeld, 2002)

Vários parâmetros da reacção de dissociação do óxido de zinco foram analisados (primeira reacção), a 2235 K,  $\Delta G^\circ = 0$ .

Estudos termogravimétricos mostraram uma energia de activação aparente no intervalo 310 - 350 kJ/mol. Os produtos gasosos precisam de ser separados ou arrefecidos a temperaturas elevadas a fim de evitar a sua recombinação. Verificou-se que a oxidação do zinco é um processo heterogéneo e que, na ausência de zonas de nucleação, o zinco (gasoso) e o oxigénio podem co-existir num estado meta-estável (Steinfeld, 2002). A quantidade de locais de nucleação deve ser reduzido, a fim de se evitar o fenómeno inverso (Weidenkaff *et al.*, 2000).

Como alternativa, foram também propostos e demonstrados (em reactores de pequena-escala) métodos electrolíticos para a separação, *in situ*, do Zn e do O<sub>2</sub> a elevadas temperaturas. Muitos testes sobre a dissociação foram realizados em fornos e simuladores solares, com o objectivo de se adquirir experiência e informação sobre a cinética da redução do ZnO, usando energia solar concentrada. Com base nos estudos anteriores e nas limitações impostas pela reacção de decomposição, foi desenvolvido um reactor solar e um protótipo de 10 kW foi construído e testado (Steinfeld, 2002).

Relativamente à equação de produção de hidrogénio, estudos laboratoriais sobre a cinética e testes preliminares com um conceito de um hidrolisador indicam que a reacção de quebra de água ocorre exotermicamente a velocidades razoáveis quando vapor é borbulhado em zinco fundido a cerca de

700 K. Em princípio, o calor libertado pode ser utilizado num tipo de hidrolisador auto-térmico para fundir o zinco e produzir vapor. Ou, como modo alternativo, se a central de produção de hidrogénio está instalada próxima da fonte solar, o zinco fundido pode ser retirado do arrefecedor a 700 K (ou temperatura superior) e alimentado directamente ao hidrolisador. Isto pode ser conseguido implementando um condensador com pulverização na saída do reactor solar. Contudo, a capacidade do condensador com pulverização para evitar a re-oxidação do Zn (gasoso) com O<sub>2</sub> necessita de demonstração (Steinfeld, 2002).

Em 2006, Wegner *et al.*, desenvolveram um reactor para produção de hidrogénio de elevada pureza, através da hidrólise do zinco (Wegner *et al.*, 2006).

Steinfeld *et al.*, 2002, realizaram uma análise de segunda lei para estabelecer o rendimento exergético ideal máximo do ciclo proposto e para identificar as principais fontes de irreversibilidade. E efectuaram ainda um estudo económico sobre os custos da produção de hidrogénio solar e da geração de electricidade por pilhas combustível H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> solares, para uma indústria química de grande-escala. Os resultados deste estudo mostraram um rendimento exergético de 29 %, sendo o aparelho de congelamento para o Zn(g)/O<sub>2</sub> e o hidrolisador Zn(l)/vapor os componentes críticos do processo; pela análise económica realizada previu-se, em 2002, um custo de H<sub>2</sub> solar entre 0,11 e 0,17 \$/kWh, para uma central de painéis heliostáticos a 50 a 200 \$/m<sup>2</sup>. Perante estes resultados, os autores do estudo concluíram que o ciclo solar proposto, se realizado à escala industrial, pode ser competitivo quando comparado com a electrólise da água usando electricidade gerada a partir de energia solar; no entanto, há ainda a necessidade de mais investigação e demonstração em larga-escala (Steinfeld, 2002).



# Anexo B Fabrico de Membranas Compósitas de Paládio

As membranas compósitas de paládio podem existir numa variedade de configurações. Tubos ou folhas podem ser laminados a partir de metal sólido ou de ligas fundidas.

Finas camadas de metal podem ser depositadas sobre quase qualquer substrato por deposição de vapor física ou quimicamente. O paládio pode ser depositado por galvanoplastia (electrodeposição) num substrato metálico de modo mais económico do que por outros métodos; mas para materiais não condutores, como materiais cerâmicos é necessário recorrer a outro método, como a deposição sem eléctrodo ou deposição atómica do metal solvatado (Paglieri e Way, 2002).

## B.1 Laminagem

As ligas de paládio são preparadas por fusão e homogeneização em vácuo ou com gás inerte. A isto segue-se um processamento a frio até à espessura desejada para a folha metálica. As folhas ou tubos de ligas de paládio podem ser soldadas. Foi descrito um método para laminagem de folhas de ligas de paládio ( $\approx 50 \mu\text{m}$ ), seguido de soldadura na forma de tubo. Verificou-se que era necessário um recozimento entre etapas de laminagem devido ao endurecimento durante o processamento do material. O hidrogénio também pode ser usado para amaciar as ligas endurecidas pelo processamento. Paglieri e Way (2002), fazem referência à utilização de solda de prata para criar uma folha de PdRu<sub>6</sub> com 50  $\mu\text{m}$  de espessura. Foram também ligados paládio e aço inoxidável usando uma soldadura a plasma. Tubos capilares (1 mm de diâmetro e menos de 100  $\mu\text{m}$  de espessura) foram utilizados com elevadas quedas de pressão.

## B.2 Deposição física em fase vapor (PVD)

A deposição física a vapor consiste na evaporação ou ablação de um metal para condensação na superfície alvo. Uma peça de metal aquecida, como um arame, pode servir como fonte metálica. A PVD pode ser vantajosa para deposição em polímeros já que o substrato pode permanecer à temperatura ambiente. A PVD necessita da utilização de câmaras de vácuo dispendiosas, condições de limpeza e como alvos ligas metálicas onerosas. Outro entrave é a dificuldade de revestir o interior dos tubos. Contudo, a técnica de PVD pode ser utilizada para depositar camadas muito finas e filmes contínuos de metais e ligas metálicas.

Na sua forma mais simples, a PVD envolve a evaporação de um metal, sob vácuo, por aquecimento. Para assegurar uma cobertura homogénea, as amostras podem ser sujeitas a uma rotação. Adicionando um certo grau de complexidade, a aspersão com um feixe de electrões (*e-beam*), laser, canhão iónico, ou plasma, pode retirar matéria do alvo para a depositar no substrato. Apesar da espessura dos revestimentos ser facilmente controlada por PVD, devido à colisão do fluxo metálico num determinado ângulo, a rotação do substrato tem de ocorrer durante a deposição para que seja evitado o escurecimento de alguma região ou uma cobertura díspar da superfície, o que está na origem do aparecimento de espaços vazios e poros.

O fluxo incidente, a presença de contaminantes, a temperatura do substrato, o material do substrato, a cristalinidade e a orientação determinam a evolução micro-estrutural do fino filme e devem ser tomadas em consideração para depositar um filme metálico com as características necessárias. Uma aspersão não homogénea complica, frequentemente, a deposição de ligas. Este problema pode, contudo, ser ultrapassado protegendo o substrato e pulverizar durante o tempo necessário para conseguir o equilíbrio do alvo antes de depositar o substrato (Paglieri e Way, 2002).

### **B.3 Pulverização em magnetron**

A pulverização em magnetron ocorre quando um plasma (descarga incandescente) é induzido por um gás (normalmente árgon) introduzindo na câmara de vácuo átomos deslocados e iões do alvo metálico para serem depositados na superfície desejada. Os campos magnéticos permanentes aumentam a ionização. Uma forte ionização, elevada densidade de corrente e altas taxas de pulverização são necessárias para depositar um filme denso e contínuo. O mesmo problema do equilíbrio da liga alvo verifica-se nesta técnica (Paglieri e Way, 2002).

### **B.4 Banho de iões**

Para depositar um composto químico ou influenciar as propriedades do depósito, iões do gás inerte ou reactivo bombardeiam o metal evaporado ou pulverizado do alvo durante a PVD. Quer um canhão de iões quer um plasma podem fornecer os iões (Paglieri e Way, 2002).

## B.5 Deposição química em fase vapor (CVD)

Referida como CVD ou deposição química organometálica (MOCVD), este método tira vantagem de compostos com uma temperatura de sublimação inferior à sua temperatura de decomposição. Durante a fabricação de membranas metálicas compósitas, o organometal é normalmente sublimado numa câmara separada, sendo posteriormente transportado por um gás e decomposto termicamente na superfície desejada. O precursor pode também ser decomposto num plasma. Os precursores comuns em CVD são: o paládio, o acetato, o acetilacetato, o bis(hexafluoroacetilacetato) e o cloreto.

A principal vantagem da CVD é a do metal ser facilmente depositado no interior dos poros do suporte, em oposição ao que acontece em PVD e em deposição sem eléctrodo, onde o metal só é depositado na superfície. Isto permite criar filmes muito mais finos que bloqueiam efectivamente os poros do suporte metálico (Paglieri e Way, 2002). A realização de *scale-up* é mais simples e é possível revestir com filmes metálicos suportes de diferentes geometrias (Lu *et al.*, 2007). As desvantagens do CVD incluem a contaminação do filme com constituintes do complexo organometálico tais como o carbono. Outro problema que a CVD partilha com a PVD é a acumulação de metais dispendiosos nas superfícies não alvo. Os precursores organometálicos são, geralmente, de custo exorbitante, ou no caso de não estarem comercialmente disponíveis serem de difícil síntese (Paglieri e Way, 2002). Para além destas Lu *et al.* (2007), referem ainda como limitação a dificuldade em controlar a composição da liga depositada.

## B.6 Atomização pirolítica

Esta técnica envolve o transporte de um pó metálico através de uma chama a elevada temperatura. O metal é transportado para um substrato a velocidade elevada num estado semi-fundido (Paglieri e Way, 2002).

## B.7 Electrodeposição

Durante a electrodeposição, uma fonte de alimentação fornece energia aos electrões para redução de iões metálicos no substrato da solução. Para uma electrodeposição pulsada, a corrente é ajustada de modo a produzir ciclos de deposição/remoção de metal alternados. Desse modo, os parâmetros da membrana, tais como tamanho do grão, tensão e composição podem ser bem controlados (Paglieri e Way, 2002).

## B.8 Deposição sem eléctrodo

Também conhecida como deposição química epitaxial em fase líquida ou deposição auto-catalítica, é a técnica de deposição de metais, na qual elementos químicos são utilizados como fonte de metal e de electrões. Um completo conhecimento das suas particularidades é fundamental para a produção de membranas metálicas finas e aderentes e sem poros, sobre vários substratos.

Esta técnica foi desenvolvida para muitos elementos, incluindo o paládio. É vulgarmente utilizada para depositar filmes de paládio devido à sua capacidade de revestir superfícies, ser de fácil implementação e à possibilidade de serem depositados metais não condutores.

Diferentes desafios são colocados na deposição de filmes de paládio finos e impermeáveis a gases (excepto ao hidrogénio). Em primeiro lugar, se a superfície é não condutora ou não auto-catalítica, a deposição sem eléctrodo deverá ser muito bem activada para promover um revestimento homogéneo e uma boa adesão do depósito. O suporte deve ser relativamente uniforme e sem defeitos macroscópicos (Ilias *et al.*, 1996).

Esta técnica ocorre através de um mecanismo de reacção auto-catalítica, o qual é iniciado por uma superfície activada. A activação do substrato é efectuada antes da operação de deposição, por pulverização da superfície com cristais metálicos (normalmente ouro, prata, platina ou paládio). Esta operação é necessária para que se inicie a deposição e para que a adesão do filme seja assegurada. Os locais de nucleação do metal iniciam a reacção de deposição sem eléctrodo, catalisando a decomposição (oxidação) de um agente redutor num banho de deposição. A deposição sem eléctrodo é realizada por imersão num banho contendo os constituintes apropriados, à temperatura e concentração óptimas para produzir a microestrutura desejada e a taxa de deposição requerida.

Quando comparada com outros métodos de deposição, esta técnica apresenta inúmeras vantagens: 1) tem uma excelente capacidade para depositar uniformemente o metal na superfície, em contraste com a electrodeposição na qual a deposição é sensível à densidade de corrente (campo eléctrico) no substrato (Paglieri e Way, 2002); 2) apresenta uma elevada capacidade de adesão; 3) baixo custo e; 4) simplicidade do equipamento e do modo de operação (Lu *et al.*, 2007). A deposição sem eléctrodo pode também revestir substratos não condutores com uma apropriada superfície de activação. Não necessita de equipamento electrónico dispendioso, câmaras de vácuo, alvos metálicos, ou percursores organometálicos. Algumas das principais limitações são a utilização de químicos muito tóxicos e a produção de resíduos líquidos perigosos (Paglieri e Way, 2002).

## B.9 Novas métodos para preparação de membranas

### B.9.1 Deposição foto-catalítica (*Photocatalytic deposition* - PCD)

Wu *et al.* (2000) publicaram um estudo sobre o desenvolvimento de um novo método de deposição foto-catalítica para a síntese de um filme ultrafino de paládio numa membrana cerâmica porosa de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Este óxido é considerado um bom semicondutor, sendo normalmente utilizado como foto-catalisador para reduzir metais nobres. Este semicondutor absorve no hiato de energia, ou acima deste, excitando os electrões da banda de valência para a banda de condução. Como consequência desta transição, surgem pares electrão/cavidade, os quais são capazes de promover reacções de oxidação-redução na interface TiO<sub>2</sub>-líquido. Assim, na ausência de qualquer agente redutor, a reacção global de foto-oxidação/redução permite a deposição de paládio metálico e a formação de oxigénio.

Wu *et al.* (2000) verificaram que na ausência de irradiação a reacção não ocorre. Uma vez iniciada a irradiação, a reacção foto-catalítica ocorre na superfície de TiO<sub>2</sub> e na solução. Por esta razão, o valor do pH, tempo de irradiação, temperatura de reacção, e concentração inicial de um aditivo em solução são os parâmetros mais influentes na deposição foto-catalítica.

Contudo, é importante referir que durante o processo de deposição do metal, a actividade do dióxido de titânio (o foto-catalisador) é reduzida. Isto verifica-se pois o revestimento de paládio reduzido funciona como uma barreira, entre a luz ultravioleta (UV) e o substrato, impedindo que a radiação alcance a superfície do TiO<sub>2</sub>. Ou seja, a partir do momento em que o paládio é depositado sobre a camada superficial de dióxido de titânio a reacção foto-catalítica cessa, independentemente de continuar ou não a ser incidida por radiação. Deste modo, forma-se uma camada metálica ultrafina na superfície da membrana de TiO<sub>2</sub>.

Para a preparação das membranas de TiO<sub>2</sub>, uma membrana de microfiltração de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com poros de aproximadamente 0,1  $\mu$ m de diâmetro, foi utilizada como suporte para a camada de dióxido de titânio. Estas membranas foram sintetizadas por via coloidal empregando uma técnica de sol-gel através da hidrólise de tetrabutil titanato (TBT). Uma solução de base aquosa com uma concentração de 0,05 mol/L de TiO<sub>2</sub> foi aplicada para a fabricação da membrana, por imersão no suporte de óxido de alumínio, à temperatura e humidade ambiente. A amostra resultante foi sinterizada a 723 K durante 3 h, de modo a formar a membrana com predominância de dióxido de titânio. A permeabilidade ao argon, da membrana de TiO<sub>2</sub> suportada, é cerca de  $2,5 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup>.s.Pa).

A morfologia da membrana de TiO<sub>2</sub> sintetizada (usada para a preparação da membrana de paládio) foi analisada por microscopia electrónica de varrimento (Naknam *et al.*, 2007) de alta resolução, verificando-se que a sua superfície era bastante lisa e homogénea, o que é adequado para a deposição de paládio. A espessura da camada de TiO<sub>2</sub> aplicada na superfície do disco de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é de cerca de 1,5  $\mu$ m.

Relativamente aos factores, previamente referidos, que afectam a deposição de paládio por este método pode-se concluir que quando o pH está entre os 3 e os 3,5 e a solução de reacção tem 40 % de metanol, a foto-catalisação ocorre de modo mais eficiente. Verificou-se ainda que após 18 minutos de

irradiação, a concentração de paládio se mantém-se constante (tempo este que foi utilizado para posteriores preparações de membranas). Quanto à temperatura da reacção pode observar-se que a espessura da camada de paládio depositada e a permeabilidade da membrana ao argon se mantêm praticamente constantes (considerando um tempo de irradiação de 18 minutos e pH de 3); provando-se ainda, a partir destes resultados, que a deposição de paládio ocorre na superfície da membrana de dióxido de titânio. Ainda mais importante que o previamente referido, é o curto intervalo de tempo (18 min.) durante o qual a PCD pode ser facilmente controlada (Wu *et al.*, 2000).

Relativamente ao aditivo, no mesmo estudo, foi testado metanol por duas razões: em primeiro lugar porque o metanol é mais sensível à oxidação do que a água, oferecendo mais electrões para o processo de redução do paládio e prevenindo a oxidação da água; em segundo lugar, a presença de metanol inibe a formação de oxigénio, sendo este aspecto relevante já que o oxigénio compete com a reacção de deposição no metal. Relativamente ao metanol, Wu *et al.*, (2000), verificaram que a quantidade de paládio depositado aumenta com a concentração de metanol, contudo esse aumento torna-se insensível ao metanol quando este está presente em concentrações superiores a 40 %. Li *et al.*, (2006), analisaram o uso de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) como aditivo e compararam-no com o metanol anteriormente testado. Estes investigadores prepararam uma membrana de paládio suportada numa membrana de TiO<sub>2</sub>, pela adição do EDTA num banho PCD. Observaram diferentes efeitos provocados pelo uso de EDTA, nomeadamente o teor em que é adicionado, concluindo que o óptimo é aproximadamente 0,1 g/L, que um excesso de EDTA envenena a superfície de TiO<sub>2</sub> e que não existe formação da membrana de paládio quando a concentração de EDTA é superior a 0,2 g/L. Sendo o banho PCD instável devido a núcleos de catálise activos inevitáveis (causados por pontos quentes, aumento do pH e impurezas), os núcleos originam severas reacções homogéneas auto-catalisadas, as quais geram quantidades de paládio negro em solução e induzem a decomposição do banho de reacção fotocatalítica. O paládio negro é um catalisador muito activo com uma superfície específica máxima e uma reactividade muito elevada. Adicionalmente, foi verificado que o cloreto de paládio é capaz de hidrolisar produzindo algumas substâncias insolúveis, mesmo em meio ácido. Das experiências que realizaram, estes investigadores concluíram que a adição de um agente quelante (neste caso, o EDTA) retarda a reacção homogénea e a decomposição hidrolítica pela sua grande capacidade de formar complexos com núcleos activos e com o paládio, tornando a membrana metálica mais densa. A velocidade da redução de paládio foi comparada para os dois aditivos testados (EDTA e metanol). Claramente, o EDTA consegue abrandar a redução do paládio. A velocidade de deposição do paládio é demasiado elevada para formar uma membrana homogénea quando é usado metanol. Por estas razões, o EDTA é preferível ao metanol para a preparação de membranas de paládio (Li *et al.*, 2006).

### B.9.2 Sistemas diversos

Basile *et al.* (1996), prepararam uma solução de átomos de paládio solvatados por evaporação e condensação a baixa temperatura em 1,3,5-trimetilbenzeno. A deposição de átomos metálicos solvatados (SMAD) de paládio foi conduzida pelo aquecimento desta solução numa abertura do suporte de  $\gamma$ -alumina porosa para promover coalescência do paládio na superfície. O filme resultante, com cerca de 0,1  $\mu\text{m}$ , apresentava uma selectividade variável quando exposta ao hidrogénio/azoto por períodos superiores a 42 h, a 595 K. Essa selectividade foi melhorada pelo revestimento da membrana com outra camada de paládio, fazendo uso da mesma técnica (Basile *et al.*, 1996; Paglieri e Way, 2002).

Seguiram-se estudos em que filmes finos de paládio foram depositados por impregnação húmida (método de reservatório) em aço inoxidável poroso modificado com partículas de níquel inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , de modo a reduzir o tamanho dos poros (Jun e Lee, 1999). A técnica de deposição envolve a imersão repetida em  $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)$  dissolvido em pentano, secagem, e reacção em hidrogénio, seguido do recozimento numa atmosfera de hidrogénio a 823 K (Fernandes *et al.*, 2001). O solvente volátil, não polar, ajuda a limitar a camada de paládio à superfície do suporte, por acção capilar e evaporação. Para um filme de 2  $\mu\text{m}$ , uma selectividade por permeação de 1600 foi obtida a 723 K. Estes investigadores estão a empregar um método único de deposição de filmes metálicos pelo uso de compostos organometálicos dissolvidos em dióxido de carbono supercrítico (Fernandes *et al.*, 2001; Paglieri e Way, 2002).

Kim e Lin (2000a, 2000b) depositaram paládio no interior dos poros de uma camada de ítrio-zircónio estabilizada num disco de  $\alpha$ -alumina porosa embebendo-a em acetato de paládio dissolvido em acetona, seco e calcinado (Kim e Lin, 2000b; Kim e Lin, 2000a; Paglieri e Way, 2002). Após quatro ciclos a fase de paládio torna-se contínua. Os poros remanescentes são selados usando CVD em contra-difusão de ítrio/zircónio e a sua permeabilidade ao oxigénio foi a testada (Kim e Lin, 2000b).

Paglieri e Way (2002), publicaram um resumo de novas técnicas para a deposição de filmes metálicos que apresentam vantagens específicas. Técnicas como a atomização pirolítica, atomização de oxí-combustível a elevada velocidade (HVOF), deposição de átomos de metais solvatados (SMAD) e impregnação podem ser utilizadas para depositar filmes finos ou partículas metálicas no interior de poros. Muitos destes novos processos requerem um maior conhecimento para que possam ser produzidos filmes finos com as propriedades desejadas como a elevada selectividade por permeação.

Um filme da liga de Pd-Ag foi depositado em alumina porosa por *spray* pirólise de paládio e nitrato de prata numa chama  $\text{H}_2\text{-O}_2$ . No entanto, o filme espesso da liga ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ) continha defeitos, razão pela qual a sua selectividade por permeação era de 24, a 773 K. Durante a HVOF, as nanopartículas de paládio são parcialmente fundidas numa chama e atingem o suporte. Pela utilização desta técnica, Quicker

*et al.*, (2000), conseguiram revestir um suporte de aço inoxidável poroso (Quicker *et al.*, 2000; Paglieri e Way, 2002).

Oliveira e Viana, (2007), desenvolveram um novo procedimento para a preparação de filmes finos de paládio ( $\approx 1 \mu\text{m}$  de espessura) permeáveis ao hidrogénio, recorrendo a uma técnica de fácil manuseamento e pouco dispendiosa.

A preparação do filme de paládio, sugerida por este estudo, é realizada em duas etapas: em primeiro lugar, um eléctrodo de níquel, previamente lixado com carbetto de granulometria 600, é mergulhado numa solução de cloreto de paládio e ácido clorídrico, durante 8 min. (foi concluído pelos autores do estudo que períodos de exposição superiores não influenciavam a espessura do filme formado), resultando na deposição de paládio negro em toda a superfície de níquel. De seguida, o filme de paládio é lavado com água e é-lhe fornecido hidrogénio sintetizado por electrólise (sendo esta etapa efectuada a um potencial constante e igual a 1,05 V) numa solução 0,1 mol/L de NaHO, durante aproximadamente 7 minutos. Terminado este processo, o filme é removido da superfície do níquel pela acção de um jacto de água, e seco a 308 K por 24 h. Durante este período, o hidrogénio é descarregado do filme (o que pode ser verificado através de um método colorimétrico).

A principal causa da remoção de filme do substrato (níquel) é a existência de tensões entre o material base (Ni) e o filme permeável ao hidrogénio, devido às expansões resultantes na estrutura cristalina do paládio, as quais estão associadas à formação da fase  $\beta$ -hidreto.

A morfologia das superfícies foi caracterizada pelas técnicas SEM (microscopia electrónica de varrimento) e AFM (microscopia de força atómica). A olho nu são observáveis diferenças entre as duas faces do filme preparado; uma face (aquela que esteve em contacto com a solução de cloreto de paládio e HCl) é mais escura do que a outra face, sendo por esta razão apelidadas de “face escura” e “face clara”. O uso da técnica SEM permitiu estimar uma espessura de  $1,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$  para o filme de paládio, e a análise EDS (microanálise por raios-X) revelou a presença de Ni (1,7 %) no lado escuro. Por AFM foi efectuada uma comparação entre a morfologia de ambas as faces, a qual revelou que embora em ambas exista uma camada compacta de partículas de paládio de nano-dimensão, o tamanho médio dessas partículas varia consoante a face: na “face escura” entre 70 e 100 nm, enquanto que na “face clara” entre 27 e 55 nm.

O filme foi também caracterizado electroquimicamente. Através de um voltamograma cíclico foi possível conhecer a capacidade do filme para adsorver ou absorver hidrogénio, na presença de uma solução 0,1 mol/L de ácido sulfúrico. O voltamograma revelou dois pares de picos na região do hidrogénio, os quais são consistentes com os dois tipos de sorção em causa; a comparação entre as cargas, aniónicas ou catiónicas, dos picos na região do hidrogénio, em ambos os lados do filme, permite calcular a quantidade de hidrogénio adsorvido ou absorvido em ambas as faces, verificando-se que é superior na “face escura”. Estes resultados são consistentes com a tendência das partículas mais pequenas para exibir uma maior capacidade para adsorver/absorver hidrogénio.

Do ponto de vista económico, a relação custo-eficiência da membrana preparada (estimado com base no preço de  $\text{PdCl}_2$  e na quantidade de  $\text{Pd}/\text{cm}^2$  da membrana,  $153 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) é cerca de  $0,012 \text{ €/cm}^2$ , que é significativamente menos dispendioso que uma membrana comercial de paládio (aproximadamente  $25 \text{ €/cm}^2$  por  $1 \mu\text{m}$  de espessura, num suporte de poliéster). Evidentemente, a metodologia proposta é muito atractiva, relativamente às técnicas convencionais de preparação de membranas muito finas (Oliveira e Viana, 2007).