



Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA NUCLEAR COM REATORES DE ALTA TEMPERATURA

Rafael Cordilha Komatsu

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Nuclear da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadores: Aquilino Senra Martinez

Alessandro da Cruz Gonçalves

Rio de Janeiro
Setembro de 2018

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA NUCLEAR COM REATORES DE ALTA
TEMPERATURA

Rafael Cordilha Komatsu

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO
CURSO DE ENGENHARIA NUCLEAR DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
ENGENHEIRO NUCLEAR.

Examinado por:

Prof. Aquilino Senra Martinez (UFRJ), D.Sc.

Prof. Alessandro da Cruz Gonçalves (UFRJ), D.Sc.

Prof. Antônio Carlos de Abreu Mól (IEN), D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO de 2018

Komatsu, Rafael Cordilha

Produção de Hidrogênio Via Nuclear com Reatores de Alta Temperatura/ Rafael Cordilha Komatsu. – Rio de Janeiro: UFRJ/ ESCOLA POLITÉCNICA, 2018.

IX, 72 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Aquilino Senra Martinez; Alessandro da Cruz Gonçalves.

Projeto de Graduação – UFRJ/ POLI/ Engenharia Nuclear, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 69-72.

1. Produção de Hidrogênio. 2. Reatores Nucleares de Alta Temperatura. 3. Hidrogênio Nuclear.

I. Martinez, Aquilino Senra *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Nuclear. III. Produção de Hidrogênio Via Nuclear com Reatores de Alta Temperatura.

*“I shall be telling this with a sigh
Somewhere ages and ages hence:
Two roads diverged in a wood, and I—
I took the one less traveled by,
And that has made all the difference.”*

Robert Frost, The Road Not Taken

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Natureza pela dádiva da Vida. Agradeço à Vida por me desafiar constantemente.

Agradeço a meu pai, Ichiro Komatsu, pelo seu exemplo de honestidade e simplicidade. À minha avó, Nise Cordilha, pelo “primeiro livro” e o valor das histórias. Também aos meus tios Raul e Sheyla, que me viram crescer, pelo carinho e apoio.

Agradeço ao meu orientador, Aquilino Senra Martinez, por toda a paciência e dedicação que demonstrou comigo, e pelo aconselhamento e incentivo necessários ao longo deste trabalho. Agradeço aos professores do PEN pela criação do curso, de forma pioneira no Brasil. Agradeço especialmente àqueles que contribuíram por um curso de alta qualidade, e pela formação técnica e crítica de seus alunos. Agradeço também ao prof. Su Jian e os membros do LASME/COPPE pela oportunidade de trocar conhecimentos com outros pesquisadores da área de CFD. Em especial, agradeço ao Dr. Eduardo Hwang, por todo o apoio, amizade e conhecimento compartilhado nesse período.

Agradeço aos professores dos demais Departamentos e Institutos da UFRJ, com os quais a tive a oportunidade aprender de perto e tiveram sua importância nessa caminhada: Heloisa M. Boechat-Roberty, Sérgio de Paula Machado, Regina Celia Arcuri, João Alfredo Medeiros, José da Rocha M. Pontes, David Alves Castelo Branco e João Francisco Cajaíba da Silva.

Agradeço aos funcionários da Fábrica de Combustível Nuclear da INB em Resende pelo ambiente acolhedor que encontrei quando estive lá. Ao Dalton Beltran, Diego Gomez e Rodrigo Barbosa pelo empenho para que essa oportunidade nos fosse enriquecedora. Aos amigos David de Goes e Carlos Sartin por terem sido meus companheiros de bar (e nas batalhas contra o RH).

Agradeço de todo coração aos amigos Rodrigo Milani, Lucas Cid, Raphael Araujo Lima, João Pedro Pagnoncelli, Márcio Torres e Rodrigo Maranhão pela motivação que me deram, essencial para que eu chegasse até aqui.

Agradeço aos mestres imortais Richard Feynman e Carl Sagan por acenderem em mim a chama da curiosidade, fundamental para o exercício da Ciência.

Por fim e principalmente, agradeço à minha mãe, Patrícia Maria Pessoa Cordilha, minha maior incentivadora desde sempre - o arco que lançou esta flecha à outra margem.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Nuclear.

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA NUCLEAR COM REATORES DE ALTA TEMPERATURA

Rafael Cordilha Komatsu

Setembro/2018

Orientadores: Aquilino Senra Martinez

Alessandro da Cruz Gonçalves

Curso: Engenharia Nuclear

As características singulares da combustão do hidrogênio, liberando apenas água, fazem com que ele seja possivelmente um combustível ideal. No entanto, o hidrogênio não é uma fonte de energia primária, necessitando ser produzido por meio de uma reação endotérmica. Se a energia utilizada para sua produção vier de uma fonte não emissora de gases de efeito estufa e não poluente, como a energia nuclear, o hidrogênio pode efetivamente ser considerado um vetor energético limpo, podendo vir a desempenhar um papel importante nas políticas de energia futuras. Neste trabalho serão identificados os principais aspectos que envolvem a transição de uma matriz energética baseada em combustíveis fósseis para uma em que o hidrogênio venha a desempenhar um papel de destaque como vetor energético, e particularmente, de que forma a energia nuclear pode vir a ser utilizada para a sua obtenção em larga escala. Para isso, será feita uma análise comparativa entre a capacidade de diferentes tipos de reatores nucleares de fornecer calor de alta temperatura para acoplamento com uma planta de produção de hidrogênio por meio de um circuito intermediário.

Palavras-chave: Produção de Hidrogênio, Reatores Nucleares de Alta Temperatura, Hidrogênio Nuclear.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Nuclear Engineer.

NUCLEAR HYDROGEN PRODUCTION WITH HIGH TEMPERATURE REACTORS

Rafael Cordilha Komatsu

September/2018

Advisors: Aquilino Senra Martinez

Alessandro da Cruz Gonçalves

Course: Nuclear Engineering

The unique characteristics of the combustion of hydrogen, releasing only water, make it possibly an ideal fuel. However, hydrogen is not a primary energy source, requiring production by means of an endothermic reaction. If the energy used for its production comes from a non-polluting, greenhouse gases-free source, such as nuclear energy, hydrogen can effectively be considered a clean energy vector and may play an important role in future energy policies. In this work we will identify the main aspects that involve the transition from a fossil fuel-based energy matrix to one in which hydrogen plays an important role as an energy vector, and in particular, how nuclear energy can be used for its large-scale production. For this, a comparative analysis will be made of the ability of different types of nuclear reactors to provide high temperature heat for coupling with a hydrogen production plant by means of an intermediate circuit.

Keywords: Hydrogen Production, High Temperature Nuclear Reactors, Nuclear Hydrogen.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. O HIDROGÊNIO COMO VETOR ENERGÉTICO	2
2.1. Situação energética mundial e os gases de efeito estufa.....	2
2.2. Características do hidrogênio como combustível	4
2.3. Mercados para o hidrogênio	8
2.4. Compatibilidade da energia nuclear com uma economia de hidrogênio.....	11
3. MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA ENERGIA NUCLEAR	13
3.1. Reforma a vapor de metano e hidrocarbonetos leves	14
3.2. Métodos baseados na dissociação da água	18
3.2.1. Termodinâmica da dissociação da água e termólise direta	18
3.2.2. Eletrólise a alta temperatura	21
3.2.3. Ciclos termoquímicos.....	23
3.3. Vantagens e desvantagens dos métodos de produção.....	30
4. REATORES NUCLEARES PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	32
4.1. Reatores de Geração IV	32
4.2. Necessidades básicas para acoplamento de um reator nuclear com uma planta de produção de hidrogênio.....	34
4.3. Análise comparativa entre os tipos de reatores nucleares considerados para acoplamento	37
4.3.1. Etapa 1: Propriedades físico-químicas dos refrigerantes.....	39
4.3.1.1. Reatores de água pressurizada	42
4.3.1.2. Reatores de água fervente.....	44
4.3.1.3. Reatores refrigerados a líquido orgânico.....	44
4.3.1.4. Reatores refrigerados a metal alcalino líquido	45
4.3.1.5. Reatores refrigerados a metal pesado líquido.....	47
4.3.1.6. Reatores refrigerados a gás.....	49
4.3.1.7. Reatores refrigerados a sal fundido	53
4.3.2. Etapa 2: Avaliação segundo os requisitos para acoplamento	54
4.3.2.1. Reatores de água pressurizada	55
4.3.2.2. Reatores de água fervente.....	55
4.3.2.3. Reatores refrigerados a líquido orgânico.....	55
4.3.2.4. Reatores refrigerados a metal alcalino líquido	55
4.3.2.5. Reatores refrigerados a metal pesado líquido.....	57
4.3.2.6. Reatores refrigerados a gás.....	59

4.3.2.7. Reatores refrigerados a sal fundido	62
5. CONCLUSÕES.....	66
6. BIBLIOGRAFIA.....	69

1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é identificar os principais aspectos que envolvem a transição de uma matriz energética baseada em combustíveis fósseis para uma em que o hidrogênio venha a desempenhar um papel de destaque como vetor energético limpo, e particularmente, de que forma a energia nuclear pode vir a ser utilizada para a sua obtenção em larga escala.

Para isto será realizada uma pesquisa exploratória de forma a elucidar algumas das dificuldades tecnológicas e possíveis vantagens que a produção de hidrogênio nuclear gera. A pesquisa se baseará em uma extensa revisão bibliográfica de artigos científicos dos principais pesquisadores da área, assim como documentos da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e outros órgãos envolvidos em pesquisa e desenvolvimento sobre o tema.

Ao longo do trabalho se utilizará uma combinação de abordagens quantitativa e qualitativa para comparação das diferentes formas de produção de hidrogênio nuclear.

O capítulo 2 trata da motivação da pesquisa, isto é, aborda questões energéticas atuais e os benefícios que o hidrogênio nuclear oferece como vetor energético e matéria prima para obtenção de produtos com valor agregado.

No capítulo 3 serão identificados os principais métodos de produção de hidrogênio que obtêm vantagem se movidos à energia nuclear, suas características, seu grau de maturidade técnica e suas vantagens e desvantagens.

No capítulo 4 serão traçados alguns requisitos para o acoplamento de um reator nuclear com uma planta de produção de hidrogênio e diferentes tipos de reatores são comparados em termos da adequação a estes requisitos.

O capítulo 5 trata das conclusões deste trabalho, e a bibliografia é apresentada no capítulo final.

2. O HIDROGÊNIO COMO VETOR ENERGÉTICO

2.1. Situação energética mundial e os gases de efeito estufa

A energia é um recurso fundamental para a promoção do bem-estar físico e econômico dos seres humanos. Nos últimos 250 anos, a relação da humanidade com a energia mudou drasticamente. O desenvolvimento das máquinas a vapor, seguido da petroquímica e da eletricidade, e posteriormente da microeletrônica caracterizaram, além das Revoluções Industriais, mudanças de paradigmas na forma como utilizamos a energia.

Em 2015, a oferta total de energia primária no mundo chegou a 13,647 Gtoe (IEA, 2017) ou 158.710 GWh. A contribuição de cada fonte primária é mostrada na Figura 1. Observa-se que 81,4% das fontes primárias consumidas são fontes fósseis, apesar das reservas mundiais terem um tempo de vida estimado de 150 anos (WORLD COAL ASSOCIATION, 2018). Isto equivale a uma emissão anual de mais de 32 bilhões de toneladas de CO₂.

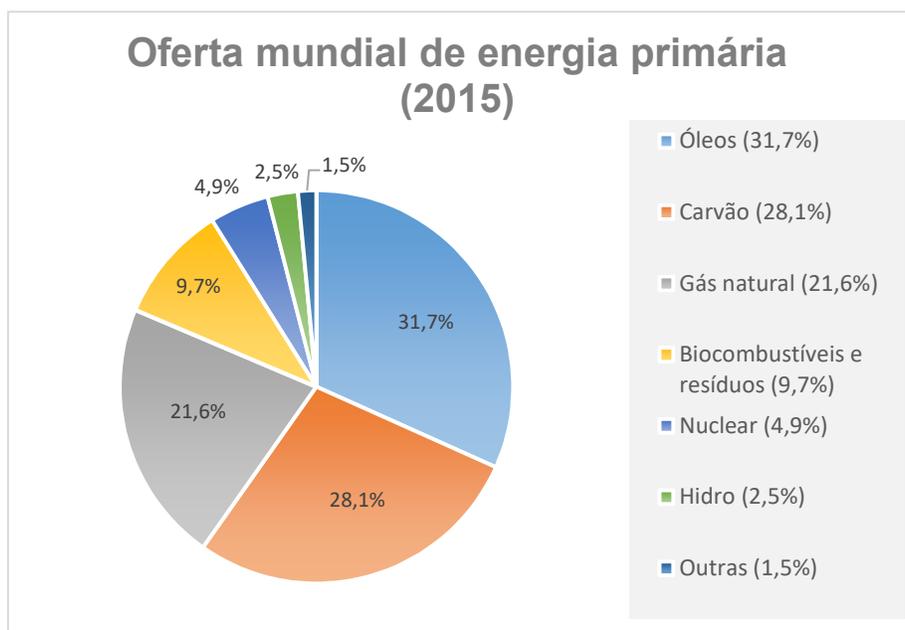


Figura 1 – Participação das fontes primárias na matriz energética mundial em 2015.

Adaptado de IEA (2017).

O CO₂ é um gás de efeito estufa (GHG, *greenhouse gas*), capaz de absorver e emitir grandes quantidades de radiação infravermelha. Devido à sua estabilidade química e cinética lenta de absorção, seu tempo médio de residência na atmosfera é de centenas de anos.

Segundo o 5º Relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, 2014), “as emissões atmosféricas antropogênicas de gases de efeito estufa aumentaram desde a era pré-industrial alimentadas em grande parte pelo crescimento econômico e populacional, e atualmente são as maiores já registradas. Isto levou as concentrações atmosféricas de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso a níveis sem precedentes nos últimos 800.000 anos. Seus efeitos, juntamente com outros fatores antropogênicos, foram detectados por todo o sistema climático e são *extremamente prováveis* de serem as causas dominantes do aquecimento observado desde meados do século XX”. A Figura 2 mostra o aumento das concentrações dos principais GHGs desde 1750, a partir de medidas atmosféricas diretas e a partir de núcleos de gelo.

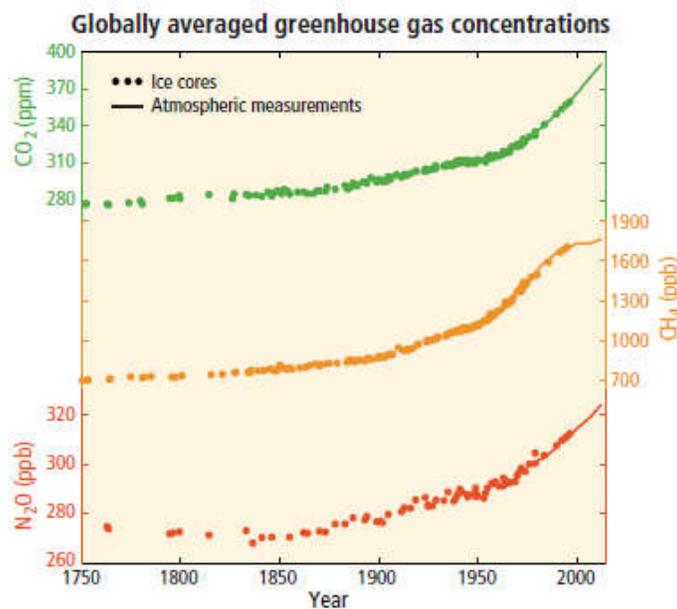


Figura 2 – Evolução das concentrações dos GHGs desde 1750 (IPCC, 2014).

O *Stern Review on the Economics of Climate Change* (STERN; GREAT BRITAIN, 2007) afirma que “os riscos dos piores impactos das mudanças climáticas podem ser substancialmente reduzidos se os níveis de gases de efeito estufa na atmosfera puderem ser estabilizados entre 450 e 550 ppm de CO₂ equivalente (CO₂e).

O nível atual é de 430 ppm CO₂ e hoje, e está aumentando em mais de 2 ppm/ano. A estabilização nessa faixa exigiria que as emissões ficassem pelo menos 25% abaixo dos níveis atuais até 2050, e talvez muito mais”. Para isto, “o setor de energia em todo o mundo precisaria ser pelo menos 60% descarbonizado até 2050”, e “cortes profundos de emissões também serão necessários no setor de transporte”.

Sem intervenção, o aumento da temperatura média global pode vir a superar os 2 °C (acima da média da era pré-industrial), uma “meta informal” reconhecida pelo Acordo de Copenhague de 2009 como limite para que se consiga evitar os efeitos mais severos e irreversíveis do aquecimento global, que incluem derretimento de geleiras, subida do nível do mar, extinção de espécies e uma maior frequência de eventos meteorológicos extremos. Mesmo que as emissões de GHGs se interrompam completamente, o efeito do aquecimento antropogênico ainda irá durar algumas centenas de anos tendo em vista as escalas de tempo associadas aos fenômenos climáticos (exceto no caso de uma remoção significativa de CO₂ da atmosfera).

Tendo em vista os fatos expostos, torna-se necessário procurar formas de se reduzir a dependência dos combustíveis fósseis, buscando alternativas que possam vir a competir com (e futuramente substituir) estes combustíveis em mercados específicos, assim como aumentar a participação de fontes “limpas”, isto é, não emissoras de GHGs, na matriz energética.

2.2. Características do hidrogênio como combustível

O hidrogênio molecular, frequentemente chamado apenas de hidrogênio, é a união de dois átomos H em uma ligação covalente. Algumas propriedades físico-químicas do hidrogênio são mostradas na Tabela 1. O H₂ é um gás não tóxico, invisível, inodoro, de baixa densidade e alta inflamabilidade. Uma mistura H₂-ar é capaz de sofrer combustão em uma larga faixa de concentrações, entre 4% e 75% em volume (CARCASSI; FINESCHI, 2005).

A reação estequiométrica de combustão do hidrogênio é mostrada abaixo:

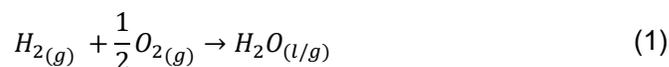


Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do hidrogênio (HAYNES, 2014).

Massa molar	2,0159 g/mol
Ponto de fusão (100 kPa)	-259 °C
Ponto de ebulição (100 kPa)	-253 °C
Densidade (25 °C, 100 kPa)	0,08235 g/L
Densidade relativa ao ar	7,05%
Pressão de vapor (25 °C)	165,32 MPa
c_p molar	0,288 kJ/(K.mol)
c_p específica	14,3 kJ/(K.kg)
Momento de dipolo	0 Debye
Temperatura de inversão de Joule-Thomson ($\mu_{JT} \leq 0$)	$T \geq -73$ °C
HHV molar	286 kJ/mol
HHV específico	142 MJ/kg
LHV molar	242 kJ/mol
LHV específico	120 MJ/kg

A reação é altamente exotérmica, com uma entalpia de combustão de 286 kJ/mol em poder calorífico superior (HHV, *higher heating value*) ou 242 kJ/mol em poder calorífico inferior (LHV, *lower heating value*) (ELDER; ALLEN, 2009). Além de liberar uma quantidade significativa de energia por massa de combustível consumido, o único produto químico formado pela reação é a água. Por ser um forte agente redutor, reagindo rapidamente com agentes oxidantes, não se encontra em estado livre na Terra, uma vez que todo o hidrogênio livre acaba por reagir com o oxigênio presente na atmosfera, produzindo água (H₂O), a maior fonte de hidrogênio do planeta, seguida da matéria orgânica (ligações H-C).

Desta forma, o H₂ não pode ser considerado uma fonte primária de energia, necessitando ser produzido por meio uma reação endotérmica para que atue como um vetor energético. Contudo, se a energia original utilizada para sua produção provier de uma fonte não emissora de GHGs e não poluente, o hidrogênio pode efetivamente ser considerado um combustível limpo, com grande potencial para ajudar a reduzir as emissões de CO₂.

Tabela 2 – Poder calorífico superior e inferior do hidrogênio e alguns combustíveis fósseis a 25 °C e 1 atm. Adaptado de DINCER e ACAR (2015).

Combustível	HHV (kJ/kg)	LHV (kJ/kg)
Hidrogênio	141.9	119.9
Metano	55.5	50.0
Gasolina	47.5	44.5
Diesel	44.8	42.5
Metanol	20.0	18.1

Sendo um gás nas condições ambiente usuais, pode ser transportado por longas distâncias por dutos ou liquefeito à baixa temperatura, como o gás natural. Contudo, como o hidrogênio possui um coeficiente de Joule-Thomson levemente negativo (-0,03 K/bar) à temperatura ambiente, ele se esquentava quando expande, ao contrário da grande maioria dos gases, e sua liquefação deve ser realizada por processos alternativos.

Estas características singulares fazem com que o hidrogênio seja, possivelmente, um vetor energético ideal, podendo vir a desempenhar um papel importante nas políticas de energia limpa futuras. A Tabela 2 mostra a superioridade do hidrogênio contra alguns dos principais combustíveis fósseis em termos de poder calorífico por unidade de massa.

Tendo em vista que os combustíveis fósseis irão se esgotar em um futuro não muito distante, além das questões ambientais expostas anteriormente, torna-se evidente que novas soluções energéticas serão necessárias para um futuro sustentável. Com a progressiva penetração de energias intermitentes na matriz elétrica (eólica, solar, marés etc.), restam ainda dúvidas quanto à capacidade do *grid* elétrico de lidar com a variabilidade e o aumento de carga que resultaria da transição de uma economia baseada em vetores energéticos fósseis, como a gasolina, para uma economia 100% elétrica (ELDER; ALLEN, 2009)

Tabela 3 – Custos energéticos estimados para os estágios entre a produção e o uso final do H₂. Adaptada de BOSSEL e ELIASSON (2003).

Estágios de aplicação	Custo energético (% do HHV)
Compressão/acondicionamento	
Compressão 20 MPa	8
Compressão 80 MPa	13
Liquefação	40
Hidretos	60
Distribuição	
Estrada, 20 MPa, 100 km	6
Estrada, líquido, 100 km	1
Gasoduto, 1.000 km	9
Armazenamento	
Líquido, 10 dias	~5

Neste quesito, o hidrogênio como vetor energético oferece o benefício de diminuir a carga elétrica no *grid*, além de, pelo seu armazenamento, separar a demanda de energia da disponibilidade dos recursos energéticos (oferta). Entretanto, nota-se que

uma quantidade significativa de energia é perdida durante o seu acondicionamento, armazenamento e transporte até o usuário final (Tabela 3).

2.3. Mercados para o hidrogênio

Atualmente, a produção mundial anual de hidrogênio gira em torno de 53 Mt/ano (IAEA, 2013). Os maiores consumidores de hidrogênio são a indústria de produção de amônia (principalmente para produção de fertilizantes), a indústria química e as refinarias (Figura 3).

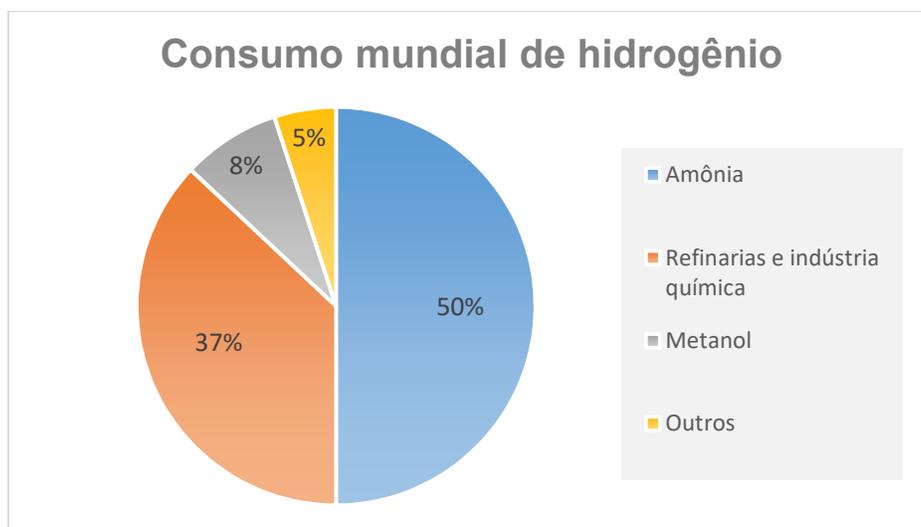


Figura 3 – Consumo de hidrogênio por setor. Adaptado de LAN *et al.* (2012).

O desenvolvimento de tecnologias de produção de hidrogênio requer a identificação de mercados potenciais e as restrições associadas a esses mercados. Os mercados definem parcialmente os requisitos para as tecnologias de produção, bem como parceiros potenciais para comercializar novas tecnologias de produção de hidrogênio.

Os mercados para o hidrogênio podem ser divididos em duas grandes categorias quanto à demanda (FORSBERG, 2007):

- mercados com grandes demandas centralizadas e;

- mercados com demandas descentralizadas.

Os mercados se subdividem em quatro tipos de mercado quanto ao setor econômico:

- Transporte: O H₂ pode ser utilizado para alimentar células à combustível (FCs, *fuel cells*) ou ser utilizado para converter hidrocarbonetos, especialmente óleos pesados e biomassa, em combustíveis líquidos sintéticos de alta pureza pelo processo de Fischer-Tropsch. O mercado de combustíveis líquidos favorece fortemente a produção centralizada de grande escala de hidrogênio, porque as operações de refinarias são operações de grande escala. Uma análise feita por MANSILLA *et al.* (2012) mostrou que estes mercados possuem alto potencial de crescimento e alta atratividade econômica.
- Industrial: Os dois principais mercados industriais de hidrogênio são a produção de fertilizantes e aço. Todos os fertilizantes à base de nitrato requerem amônia em seus processos de produção. Logo, necessitam de H₂ para o processo de Haber-Bosch. Alguns processos de produção de aço também requerem hidrogênio (redução direta de minério de ferro + forno de arco elétrico). Estas são instalações de grande escala que combinam com sistemas de produção de hidrogênio em larga escala.
- Comercial/residencial: O hidrogênio está sendo considerado para aplicação comercial em residências e edifícios, com a coprodução de eletricidade e calor. Este é um mercado distribuído com consumo de hidrogênio relativamente pequeno em instalações individuais.
- Elétrico: A variabilidade do preço da eletricidade cria o potencial para um grande mercado de hidrogênio destinado a produzir energia elétrica em horários do dia em que a demanda é alta e a oferta é baixa (preço da eletricidade está alto). Um sistema para produção de energia elétrica de pico (HIPES) que utiliza hidrogênio nuclear e FCs/turbinas à gás foi proposto (FORSBERG, 2006). A Figura 4 mostra o esquema básico do sistema.

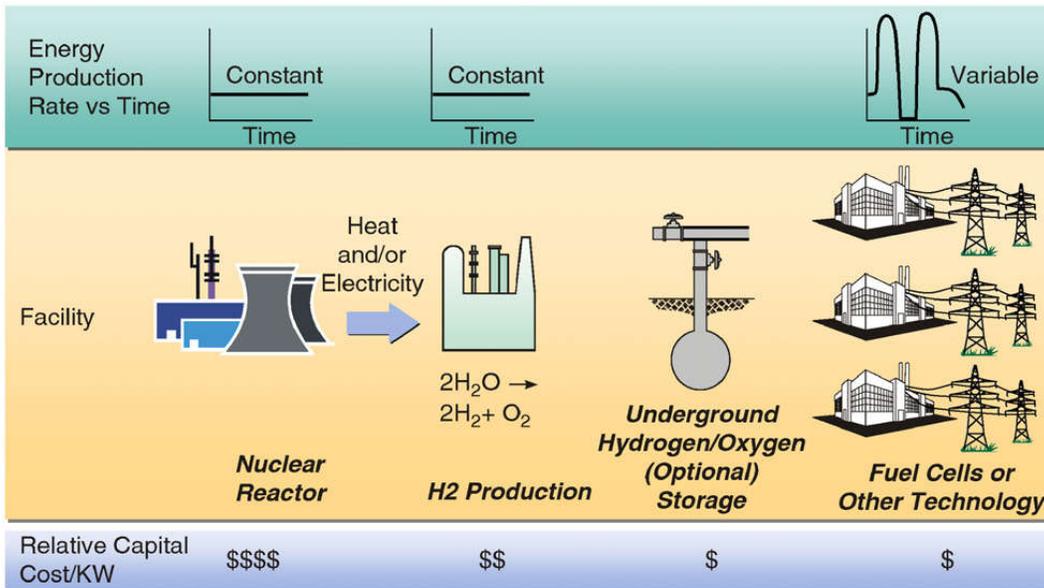


Figura 4 – Sistema HIPES para produção de energia elétrica de pico (FORSBERG, 2006).

A Tabela 4 reúne alguns mercados existentes e potenciais para o hidrogênio, com informações relevantes como uso de calor e oxigênio e tamanho do mercado.

Tabela 4 – Alguns mercados para o hidrogênio. Adaptada de FORSBERG (2007) e GORENSEK e FORSBERG (2009).

Aplicação	Utiliza O ₂ puro	Gera CO ₂	Utiliza calor	Mercado existente	Tamanho potencial do mercado
Combustíveis líquidos	Sim	Sim	Talvez	Sim	Grande
Células combustíveis	Sim	Não	Não	Não	Médio/grande
Refinarias	Talvez	Sim	Sim	Sim	Grande
Amônia/aço	Não	Não	Talvez	Sim	Grande
HIPES	Sim	Não	Talvez	Não	Grande
Calor e eletricidade residencial	Não	Não	Não	Não	Pequeno

2.4. *Compatibilidade da energia nuclear com uma economia de hidrogênio*

A viabilidade da energia nuclear para a produção de H₂ depende da compatibilidade entre as características intrínsecas dos sistemas e mercados de H₂ e os sistemas de energia nuclear. Para o caso dos mercados com grandes demandas centralizadas, questões de economia de escala, alto fator de capacidade, além de necessidade de construção de uma infraestrutura de distribuição e armazenamento tornam a fonte nuclear de especial valor para uma economia de hidrogênio (FORSBERG, 2003).

No que diz respeito à escala, a experiência demonstrou que a produção de energia nuclear em pequena escala não é economicamente viável. Mesmo os novos reatores modulares propostos têm potências da ordem de centenas de MW_t. A necessidade de segurança e as vantagens de se compartilhar instalações, favorecem a construção de vários reatores nucleares em um mesmo local. Se a energia nuclear for utilizada para produção econômica de H₂, a demanda deve corresponder à escala de produção de H₂ do reator nuclear. O rápido crescimento na demanda por H₂ resultou no crescimento do tamanho das plantas de produção, oleodutos e instalações associadas.

Atualmente, as maiores usinas, que utilizam reforma de metano, produzem da ordem de 180.000 Nm³/h, ou 16,2 t/h de H₂ (IAEA, 2013). O conteúdo energético do hidrogênio produzido a essa taxa, com base no HHV (Tabela 2), equivale a 645 MJ/s. Uma série de processos de produção de H₂, a serem discutidos no próximo capítulo, baseados na quebra da água, vem sendo propostos com eficiências da ordem de 40%-50%. Assim, tais processos necessitam receber calor a uma potência de 1290 a 1610 MW_t. Portanto, não há mais um descompasso de tamanho entre a escala de instalações convencionais de produção de H₂ e reatores nucleares.

Além disso, os custos médios de transporte a longo prazo do H₂ produzido via energia nuclear tendem a ser menores do que aqueles para o H₂ produzido a partir de gás natural, pois as grandes centrais nucleares normalmente situam-se a algumas poucas centenas de quilômetros de grandes áreas urbanas. Isso define a distância máxima necessária para o transporte do H₂. Depósitos de gás natural estão tipicamente a vários milhares de quilômetros dos grandes mercados consumidores. Quer o gás natural seja transportado por longas distâncias e depois convertido em H₂ ou o gás natural seja convertido em H₂ e depois transportado, o sistema de transporte terá maiores custos e exigirá dutos significativamente mais longos. Isto se aplica a qualquer outra fonte de energia que seja separada por grandes distâncias do usuário final. Esta

é uma consideração particularmente importante, uma vez que o transporte para o hidrogênio pode ser bastante caro, devido à sua baixa densidade, impactando significativamente seu preço final.

Devido ao pequeno tamanho da molécula de H_2 , este gás tem uma forte tendência a vazamentos, dificultando o seu armazenamento. O armazenamento é o que permite o desacoplamento entre a produção e a demanda de energia. O total armazenado é proporcional ao volume do reservatório (r^3), mas a taxa de vazamento é proporcional à sua área superficial (r^2). Logo, a “qualidade de armazenamento”, definida como a razão entre o total armazenado e a taxa de vazamento é proporcional ao tamanho (r) do reservatório. Portanto, o armazenamento centralizado, em grandes volumes, é economicamente mais vantajoso, favorecendo métodos de produção de grande escala, como a energia nuclear.

3. MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA ENERGIA NUCLEAR

A produção de hidrogênio é um processo energeticamente intensivo. A produção industrial atual de hidrogênio (Figura 5) baseia-se principalmente na sua extração a partir de recursos fósseis, principalmente na reforma do gás natural (48% da produção mundial), mas também processos como oxidação parcial (POX) de petróleo e efluentes de processos de refinaria (30%) e a gasificação do carvão (18%). A eletrólise contribui com apenas 3,9%, enquanto métodos como gasificação de biomassa, biofotólise, fotofermentação e outros, ainda se encontram em fase de demonstração.

O principal produto de conversão dos hidrocarbonetos é o gás de síntese (*syngas*), uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, e outros gases em concentração de traço, resultante principalmente dos processos de reforma a vapor, POX ou reforma autotérmica.

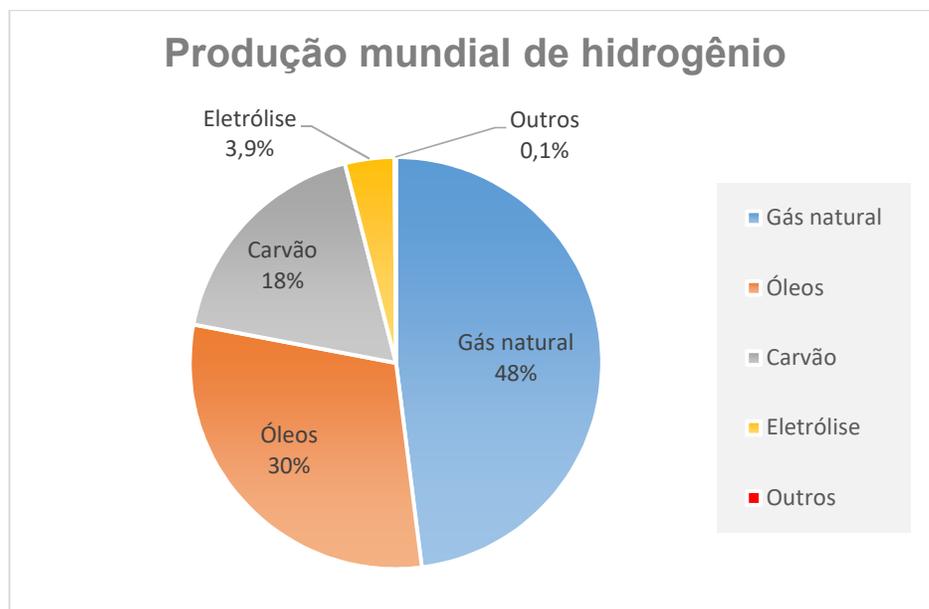


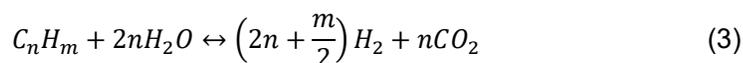
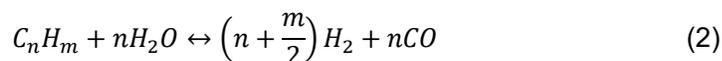
Figura 5 – Produção mundial de hidrogênio. Adaptado de EWAN e ALLEN (2005).

No futuro, novos processos de produção serão necessários para fornecer hidrogênio ao mercado de energia, incluindo o uso de energias primárias isentas de CO₂ ou CO₂-neutras. Como será visto ao longo deste capítulo, e tendo em vista os pontos expostos no item 2.4, a energia nuclear pode vir a desempenhar este papel.

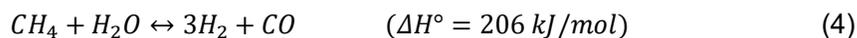
3.1. Reforma a vapor de metano e hidrocarbonetos leves

No que diz respeito à atual predominância da reforma a vapor do gás natural nas refinarias de hoje, a produção de calor de processo por um reator nuclear para o processo de refino pode ser um ponto de partida ideal para a energia nuclear penetrar neste mercado a curto e médio prazos, e um razoável passo de transição para a produção de hidrogênio livre de fontes fósseis a longo prazo.

O processo de reforma a vapor consiste na decomposição catalítica de hidrocarbonetos leves (por exemplo, metano, gás natural, nafta) para reagir com vapor superaquecido, resultando em uma mistura gasosa rica em hidrogênio.



Para o metano ($n = 1, m = 4$):



As reações de reforma são fortemente endotérmicas, operando em altas temperaturas, superiores a 500 °C, pelo uso de uma fonte externa de calor. Como o número de mols é aumentado durante a conversão, altas temperaturas e baixas

pressões geralmente são favoráveis para este processo. A reforma a vapor do metano (SMR, *steam-methane reforming*, não confundir com a sigla para *small modular reactor*) ocorre tipicamente a 850-900 °C (no centro do reformador) e a pressões entre 2,5 e 5 MPa na presença de catalisadores de níquel, ferro ou rutênio (IAEA, 2013). Pressões de até 5 MPa são escolhidas para economizar energia de compressão para as grandes quantidades de gás de síntese geradas. O gás de alimentação é dessulfurado para proteger o catalisador dentro dos tubos do reformador. A fonte de calor utilizada para promover as reações endotérmicas é a queima da própria matéria prima, o gás natural combustível, aquecendo os tubos do reformador pela parte externa, consumindo em torno de 35% do total de metano, resultando em emissões adicionais de CO₂. O gás de combustão em alta temperatura é usado em uma etapa de recuperação de calor para produzir vapor e pré-aquecer o gás de alimentação do reformador (Figura 6).

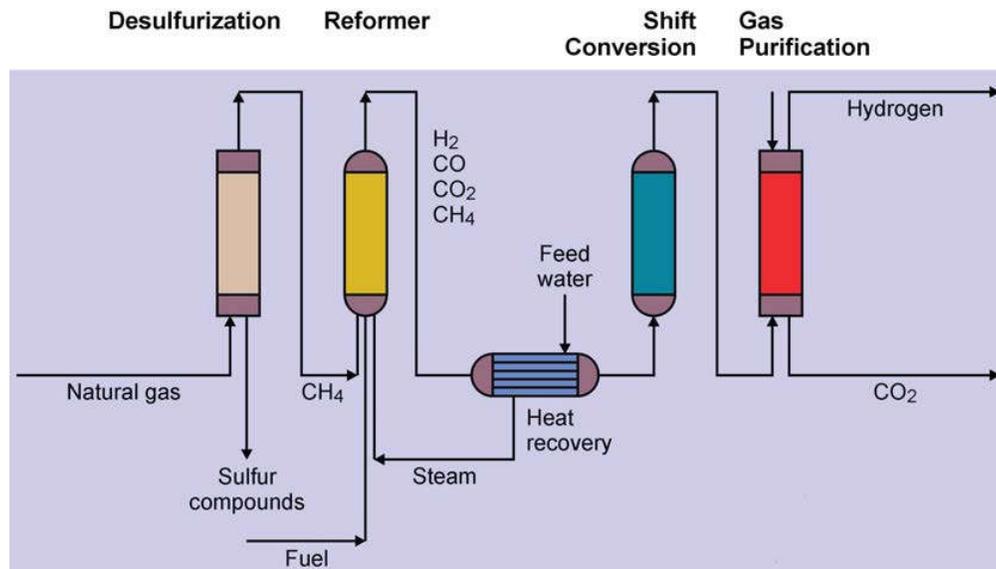
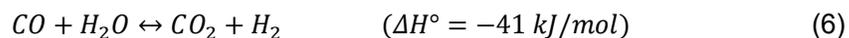
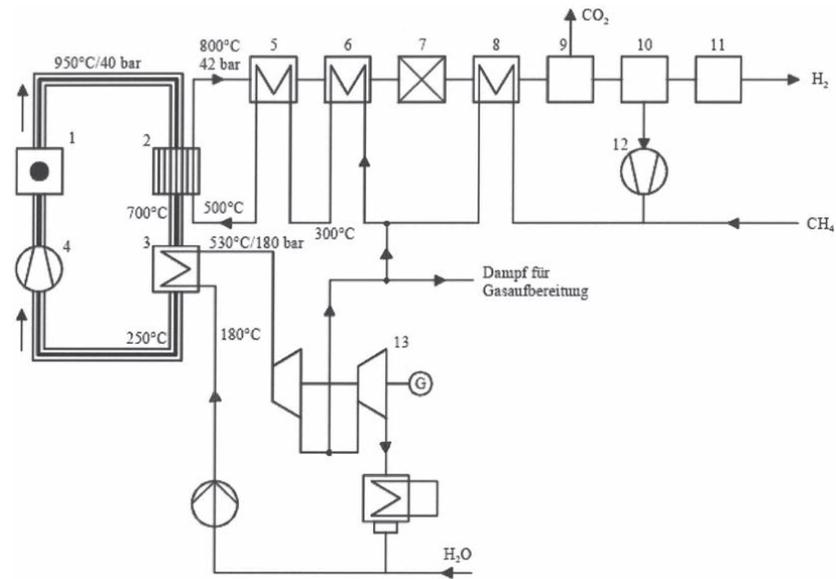


Figura 6 – Esquema do processo de reforma a vapor de metano (IAEA, 2013).

A fim de aumentar o rendimento de hidrogênio e evitar a deposição de carbono devido à reação de Boudouard (que diminui a eficiência dos catalisadores), o monóxido de carbono é posteriormente convertido na reação de *shift* da água (WGSR, *water-gas shift reaction*) de acordo com:



A reação de *shift* é feita em um reator posterior através de duas etapas em diferentes níveis de temperatura, a primeira a 350-450 °C usando um catalisador de óxido de ferro e a segunda a 150-250 °C com um catalisador de Cu-Zn ou Al. Geralmente utiliza-se excesso de 300% de vapor para promover a reação (ELDER; ALLEN, 2009). Etapas posteriores de purificação como metanação ou PSA (*pressure swing adsorption*) removem o excesso de CO e CO₂ produzindo H₂ ultrapuro (99,999%) (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017).



1: HTGR, 2: steam reformer, 3: steam generator, 4: He blower, 5: preheater gas, 6: preheater gas, 7: shift conversion, 8: CH₄ preheater, 9: CO₂ washer, 10: H₂/CH₄ separation, 11: methanation, 12: CH₄ compressor, 13: steam turbine plant

Figura 7 – Fluxograma de um reator nuclear de alta temperatura acoplado ao sistema de reforma de metano (KUGELER; BARNERT, 1994).

A eficiência de conversão das plantas de SMR comercial gira em torno de 65%-75% (LUTZ et al., 2003), com emissão de 9,5 toneladas de CO₂ por tonelada de H₂ produzido, enquanto uma tecnologia de SMR nuclear apresentaria uma eficiência similar, de 63%-73%, segundo estimativas da Agência de Energia Atômica do Japão (JAEA) (IAEA, 2013), porém com emissões significativamente menores. Todavia, para o emprego de um reformador de vapor nuclear algumas mudanças devem ser feitas em comparação ao reformador de vapor convencional, uma vez que as condições operacionais de um reator nuclear não são tão flexíveis quanto as de um forno movido a combustível fóssil. Além disso, os requisitos de segurança são muito mais rigorosos

do que para um sistema movido a combustíveis fósseis. Logo, é desejável obter um alto aproveitamento do calor nuclear em todo o sistema de produção. A Figura 7 mostra o fluxograma de um reator nuclear de alta temperatura acoplado a um sistema SMR e uma unidade de potência de turbinas a vapor.

Durante as décadas de 70 e 80, a Alemanha adquiriu experiência significativa de P&D na área de reforma a vapor de metano nuclear, através das instalações EVA-I e EVA-II. Ambas utilizaram hélio como refrigerante e aquecedores elétricos para simular as reações nucleares. O emprego de um trocador de calor intermediário (IHX) era, naquela época, considerado desnecessário.

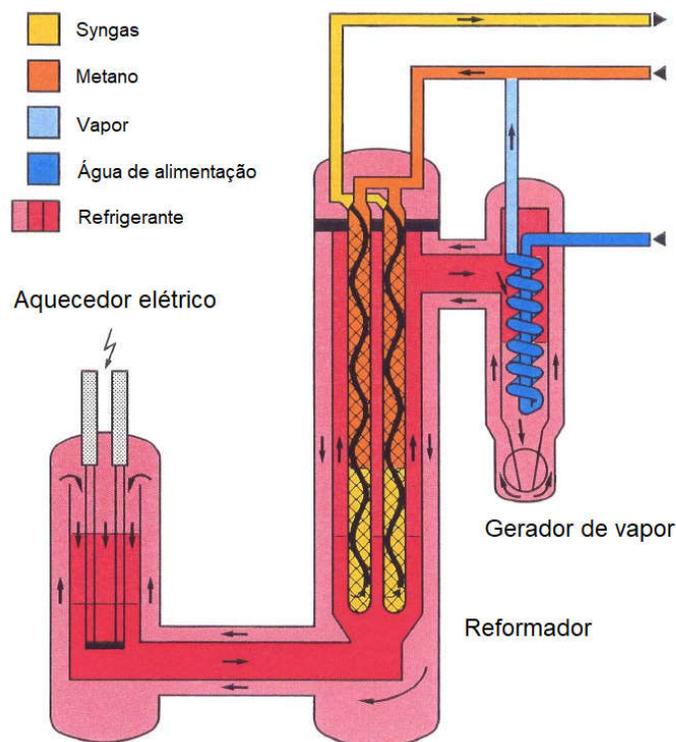


Figura 8 – Circuito primário, reformador e gerador de vapor da EVA-II (HARTH et al., 1985)

O sistema EVA-II (reformador de tubo duplo), mostrado na Figura 8, foi operado durante um tempo total de 13.000 h, com 7.750 h a uma temperatura de 900 °C e pressão de 4MPa (HARTH et al., 1985). A operação incluiu condições de estado estacionário, transiente e carga parcial, e testes especiais com bloqueio de tubo em operação à potência máxima e diferentes catalisadores. A inspeção pós-operação

confirmou a integridade de todos os tubos. Instabilidades foram observadas no caso de baixas taxas de vazão de hélio, onde uma distribuição de temperatura não homogênea se desenvolveu, com diferenças de até 150 K, causando uma flambagem da parede do vaso de vários centímetros. Outra observação foi a retrocirculação do fluxo de hélio na entrada do reformador, o que resultou em heterogeneidades no perfil de temperatura na entrada.

3.2. Métodos baseados na dissociação da água

A médio e longo prazo, quando a utilização de combustíveis fósseis se tornar menos atrativa economicamente seja por motivos de escassez ou taxaço de carbono, o hidrogênio terá que ser produzido a partir de outras fontes. A água é a fonte mais abundante de hidrogênio do planeta. Há diversas formas propostas para se quebrar a molécula de água gerando hidrogênio e oxigênio. Contudo, atualmente, apenas a eletrólise da água atingiu escala comercial, enquanto outros métodos ainda se encontram em estágio de pesquisa e desenvolvimento (DA SILVA VERAS et al., 2017; DINCER; ACAR, 2015; NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017). Dos métodos propostos, a eletrólise e os ciclos termoquímicos se beneficiam de fornecimento de calor de alta temperatura.

3.2.1. Termodinâmica da dissociação da água e termólise direta

A reação de dissociação da água é o inverso da reação de combustão (1). Para a água inicialmente no estado gasoso, ela se escreve:



Algumas funções termodinâmicas relativas a esta reação, à 25 °C e 100 kPa, são (HAYNES, 2014):

$$\Delta H^\circ = 241,8 \text{ kJ/mol} \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = 228,6 \text{ kJ/mol} \quad (9)$$

$$\Delta S^\circ = 44,3 \text{ J/(mol.K)} \quad (10)$$

em que H é a entalpia, G é a energia livre de Gibbs e S é a entropia da reação. Os altos valores positivos de entalpia e energia livre da indicam a natureza endotérmica e não-espontânea da reação.

A primeira lei da termodinâmica para sistemas abertos com reações químicas e em regime permanente é (BORGNAKKE; SONNTAG, 2009):

$$\Delta H = Q + W \quad (11)$$

em que Q e W são o calor e trabalho não-pV absorvidos pelo sistema, respectivamente. Se o processo ocorre à pressão e temperatura constantes, de forma reversível, tem-se que:

$$Q_{rev} = T\Delta S \quad (12)$$

O processo pelo qual a água é dissociada espontaneamente utilizando-se apenas energia térmica ($W = 0$) é denominado termólise direta. Para este processo, a primeira lei adquire a seguinte forma:

$$\Delta H = T\Delta S \quad (13)$$

Da definição de energia livre de Gibbs,

$$G(p, T) \equiv U + pV - TS \quad (14)$$

Isto equivale à seguinte condição:

$$\Delta G = 0 \quad (15)$$

Para a reação (7), a variação de entropia é uma função lentamente crescente com a temperatura, assim como ΔH . Os valores de ΔS da reação, em entalpia por Kelvin, são muito baixos mesmo em altíssimas temperaturas. Portanto, o requisito entálpico necessário para a dissociação da água deve ser fornecido por altas temperaturas, segundo a equação (13).

Uma análise das variações das funções de estado para a reação (7), à pressão atmosférica, mostra que as condições (13) e (15) só são satisfeitas à temperatura de 4300 K. Diminuição de pressão, por sua vez, tem pouco efeito sobre o equilíbrio da reação (além de dificultar a separação dos produtos gasosos). No entanto, em temperaturas acima de 3500 K, a dissociação do H_2 e O_2 em seus constituintes atômicos passa a predominar, com a produção de H_2 atingindo seu pico em torno de 3400 K, como mostrado na Figura 9 (TSUTSUMI, 2009). Nesta temperatura apenas 20% das moléculas de água se dissociam formando H_2 .

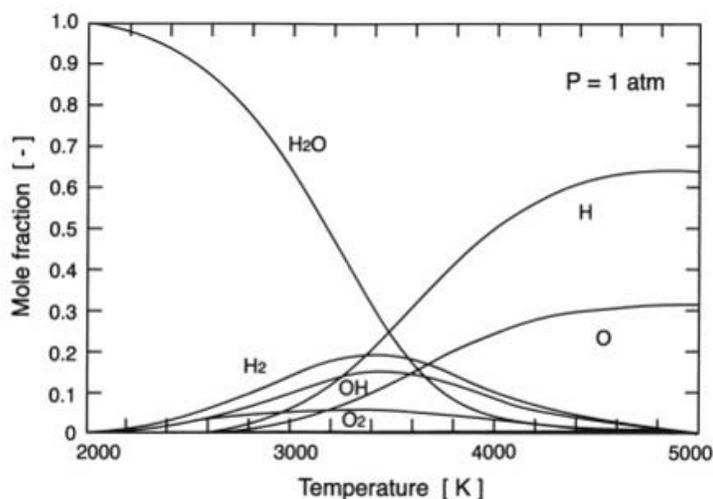


Figura 9 – Composição de equilíbrio da dissociação do vapor d'água (TSUTSUMI, 2009).

Tendo em vista as altíssimas temperaturas (> 2500 K) necessárias para a produção de hidrogênio por termólise direta, e o baixo rendimento do processo, fica

claro que este método não é viável a nível industrial com a tecnologia atualmente disponível, possivelmente nem mesmo a médio e longo prazos.

3.2.2. *Eletrólise a alta temperatura*

A equação (14), para um sistema reversível à pressão e temperatura constantes, porém com aporte de trabalho não-pV, como trabalho elétrico, W_{el} , se torna:

$$\Delta G = W_{el} \quad (16)$$

Das equações (11), (12) e (16), observa-se que a energia necessária para a reação endotérmica de dissociação da água é igual à variação de entalpia da reação, ΔH , e consiste de duas parcelas: uma exigência de energia térmica, $Q = T\Delta S$, e um requisito de trabalho útil, $\Delta G = W_{el}$.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (17)$$

A eletrólise convencional, ao contrário da termólise, fornece a energia para a quebra da água a partir de energia elétrica, sem absorção significativa de energia térmica. Células eletrolíticas convencionais utilizam eletrólito alcalino (20% a 40% KOH ou NaOH), operam com água líquida na faixa de 60-80 °C e possuem eficiência eletrolítica (eletricidade-hidrogênio) entre 62%-82% (DINCER; ACAR, 2015). Por sua vez, células de membrana polimérica (PEM, *proton exchange membrane*) vêm ganhando espaço no mercado, operando entre 50-80 °C e com eficiências entre 67%-82%. No entanto, as altas eficiências eletrolíticas de até 80% não se traduzem em alta eficiência do processo como um todo. A eficiência de conversão calor-eletricidade das tecnologias de geração elétrica convencionais é inferior à 40% (~33% para reatores PWR), resultando em eficiências calor-hidrogênio inferiores à 35% (contra 65%-75% para SMR).

Uma variante da eletrólise considerada promissora para o futuro é a eletrólise de vapor a alta temperatura (HTSE, *high-temperature steam electrolysis*). Ao contrário da

eletrólise convencional a baixa temperatura, a demanda total de energia da eletrólise na fase de vapor é reduzida pelo calor de vaporização, que pode ser fornecido de forma muito mais barata pela energia térmica do que pela energia elétrica. A diminuição da demanda por eletricidade pode ser vista com o aumento da temperatura na Fig. 10. Na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C, o consumo de eletricidade é cerca de 35% menor em comparação com a eletrólise convencional. Além disso, a eficiência da geração de energia elétrica (limitada pela eficiência de Carnot) nessas altas temperaturas é significativamente melhor.

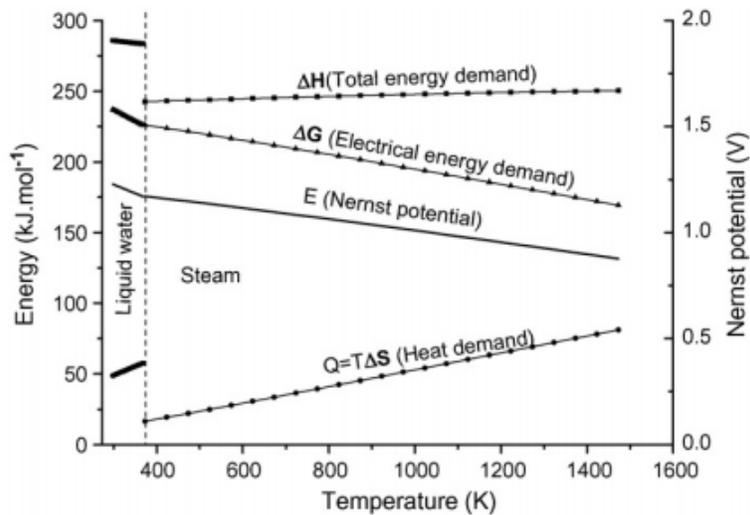


Figura 10 – Demanda de energia e potencial de Nernst para dissociação da água (MINGYI et al., 2008).

Pode-se ver no gráfico da Fig. 10 que uma grande parte da redução da demanda de energia está relacionada à vaporização da água, que não requer calor de alta temperatura. Uma vez que a vaporização é alcançada, o calor extra para alcançar a alta temperatura necessária para se ter condutividade iônica alta o suficiente no eletrólito pode ser provido por uma combinação de aquecimento nuclear, recuperação do calor sensível do hidrogênio e oxigênio produzidos e auto aquecimento da célula devido à sua resistência elétrica inerente (IAEA, 2013).

A HTSE baseia-se em células eletrolíticas de óxido sólido (SOEC, *solid oxide electrolysis cell*) (MOUGIN, 2015). A Fig. 11 mostra a configuração básica da célula, assim como as reações nos eletrodos. Como o nome indica, essas células consistem

em um eletrólito de óxido sólido, tipicamente, Y_2O_3 estabilizado com ZrO_2 (YSZ, *yttria-stabilized zirconia*) que atua também como separador dos gases. Hidrogênio é gerado no catodo (cermet poroso de Ni/YSZ) e os íons de oxigênio (O^{2-}) produzidos atravessam o eletrólito movidos por um potencial de $\sim 1,3$ V até o anodo de $LaMnO_3$ dopado com Sr (LSM, *lanthanum strontium manganite*). O gás de alimentação para a célula HTSE contém, além do vapor, uma fração de 10% de hidrogênio com a finalidade de manter condições redutoras e evitar a oxidação do níquel no eletrodo de hidrogênio.

Eficiências de até 94% já foram reportadas na literatura (MINGYI et al., 2008). Com eletricidade e calor fornecidos por um reator nuclear de alta temperatura, a 800 °C, uma eficiência global (incluindo a eficiência de conversão elétrica) de 45% parece possível. As principais questões que ainda requerem desenvolvimento são a vida útil do eletrodo de hidrogênio, que é limitado pela degradação, além de desenvolvimento de técnicas para fabricação e montagem de células de grande área superficial dos eletrodos, a fim de aumentar as taxas de produção e reduzir os custos totais de plantas comerciais (ELDER; ALLEN, 2009; MOUGIN, 2015).

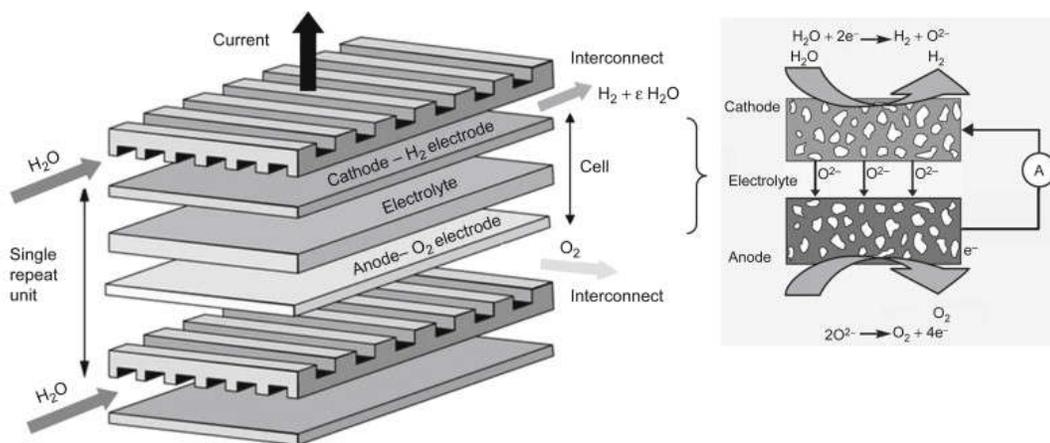


Figura 11 – Representação esquemática de uma célula eletrolítica de óxido sólido (MOUGIN, 2015).

3.2.3. Ciclos termoquímicos

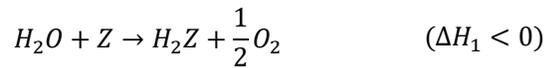
Um ciclo termoquímico é um método alternativo à eletrólise para a dissociação da água. Consiste em uma série de reações químicas termicamente forçadas onde a transformação resultante é a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio. Compostos químicos intermediários são utilizados para realizar uma sequência de

processos físico-químicos, sendo consumidos e depois regenerados internamente, de forma cíclica, permanecendo completamente no sistema.

Um ciclo hipotético de duas etapas é:



Ou, alternativamente,



em que X e Z são compostos intermediários, e ΔH_R é a variação de entalpia da reação de dissociação da água.

O princípio dos ciclos termoquímicos foi descoberto há mais de 50 anos atrás por FUNK e REINSTROM (1966). Eles demonstraram, baseados em considerações termodinâmicas, que é possível a dissociação da molécula da água, sem utilização de energia útil, a temperaturas muito abaixo da temperatura de dissociação por termólise direta ($T_d > 2500$ K), contanto que o processo seja realizado em múltiplas etapas (reações). Em especial, eles chegaram à conclusão de que reações endotérmicas devem ser escolhidas com aumento de entropia suficientemente alto para serem espontâneas em temperaturas mais amenas, e o oposto para as reações exotérmicas na temperatura de rejeição de calor. Isto pode ser expresso pela seguinte condição:

$$\sum_i \Delta S_i^+ \geq \frac{\Delta G^*}{T_{máx} - T_{mín}} \quad (18)$$

em que $T_{m\acute{a}x}$ e $T_{m\acute{i}n}$ são a maior e menor temperaturas no ciclo, respectivamente, ΔG^* é a energia livre de Gibbs da dissociação da água avaliada em $T_{m\acute{i}n}$, e o índice i se refere às reações com entropia positiva, ΔS_i^+ .

Nota-se que a equação (18) é uma expressão do teorema de Carnot para uma máquina térmica composta por um ciclo termoquímico, que recebe calor da fonte quente a alta temperatura, associado a uma unidade de potência como uma célula combustível, que realiza a reação química reversa, ambos rejeitando calor para a fonte fria, e trocando substâncias químicas entre si em um circuito fechado.

Além da condição (18), um ciclo composto por k -etapas também deve obedecer à lei de Hess (entalpia) e condições equivalentes para as demais funções termodinâmicas de estado (isto é, independentes do caminho), como entropia e energia livre. O somatório das variações nas etapas deve ser igual à variação da dissociação da água.

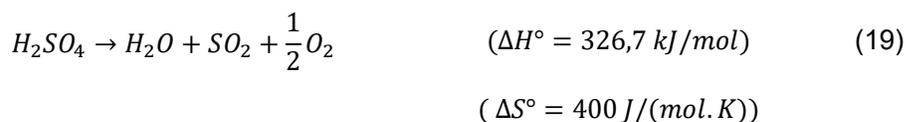
Na prática, tendo em vista a equação (9), a condição (18) limita o número mínimo de reações em um ciclo, para extremos de temperatura dados. Para uma diferença de temperatura de 750 °C, a soma de entropias positivas deve ser superior à 300 J/mol.K, um valor alto. Isto restringe bastante a possibilidade de ciclos com apenas 2 etapas.

Desde esta descoberta inicial na década de 60, mais de uma centena de ciclos termoquímicos foram propostos e mais de 800 artigos foram publicados, principalmente no período entre 1974 e 1986, em meio às incertezas quanto às oscilações do preço do petróleo (FUNK, 2001). O primeiro grande programa sobre ciclos termoquímicos, dirigido pelo *Joint Research Center (JRC)* da Comunidade Europeia em Ispra, na Itália, começou no final dos anos 1960 e terminou em 1983. O objetivo deste programa foi identificar potenciais ciclos termoquímicos a serem acoplados a um reator nuclear de alta temperatura. Os ciclos analisados foram denominados "Mark X".

Em um primeiro momento, foram estudados ciclos baseados em mercúrio, manganês e vanádio (FUNK, 2001). A pesquisa inicial foi focada no ciclo Ispra Mark 1 (Hg, Ca e Br como elementos intermediários). Este ciclo foi considerado viável, mas não adequado para aplicação em larga escala devido ao uso de mercúrio. Posteriormente, nove ciclos baseados em ferro e cloro foram investigados. Estes ciclos foram abandonados devido a dificuldades na decomposição do FeCl. Por fim, vários ciclos da família do enxofre foram estudados, o que resultou na construção e operação de um circuito de demonstração laboratorial do processo S-Br (Mark 13).

Uma vantagem do enxofre é seu alto número de valência. Devido à sua configuração eletrônica, este elemento pode formar até 6 ligações químicas com outros elementos, tais como oxigênio (por exemplo, sulfatos). Isto é, possui uma vasta gama de estados de oxidação. Portanto, existem várias possíveis reações redox envolvendo esses compostos. Essa liberdade permite numerosas etapas químicas com diferentes variações de entropia e, assim, oferece mais chances de atender aos critérios necessários para um ciclo termoquímico (equação (18) e lei de Hess para as funções de estado).

Os ciclos da família do enxofre se baseiam na decomposição do ácido sulfúrico, uma reação fortemente endotérmica e com aumento de entropia adequado à condição (18):



Energia térmica da fonte primária pode ser trazida para esta etapa da reação. A Figura 12 mostra três possíveis fechamentos para a reação (19).

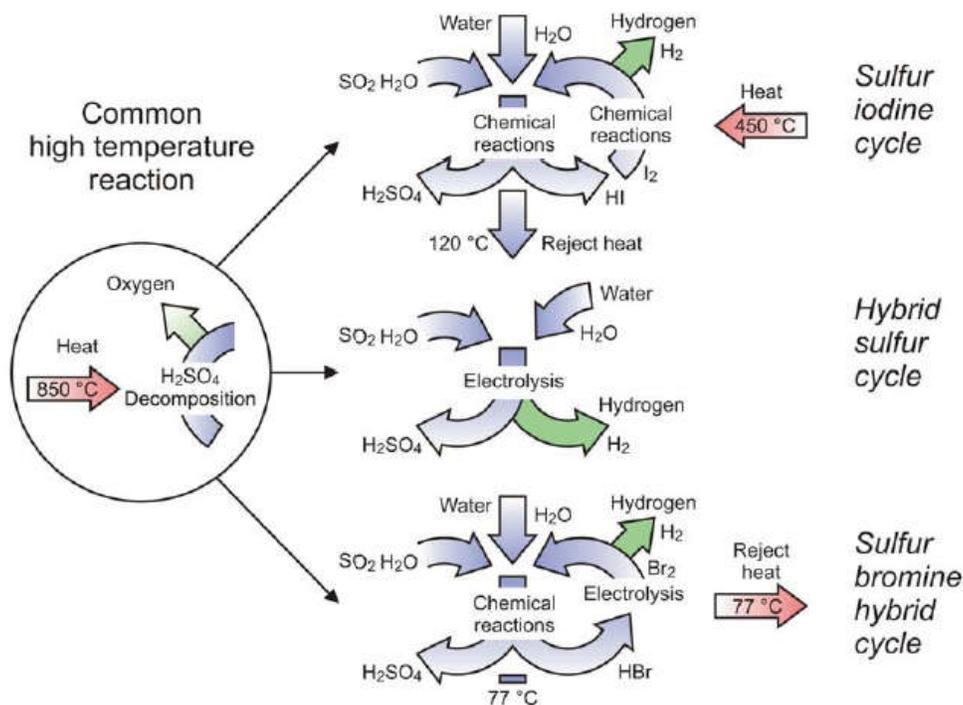
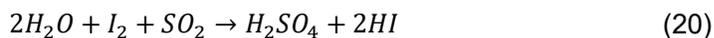
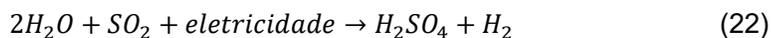


Figura 12 – Ciclos termoquímicos da família do enxofre (IAEA, 2013).

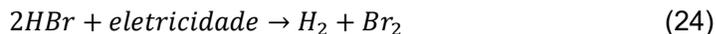
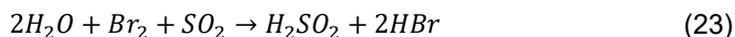
- Ciclo S-I:



- Ciclo híbrido HyS (*hybrid sulfur cycle*):



- Ciclo híbrido Br-S:



O ciclo Hys (também chamado de ciclo Westinghouse) e o ciclo S-Br (Ispra Mark 13) são ditos ciclos híbridos, uma variação dos ciclos termoquímicos tradicionais combinando reações termoquímicas com etapas eletrolíticas. O ciclo S-I, representado pelas equações (19), (20) e (21), é um dos ciclos termoquímicos mais estudados e desenvolvidos até hoje (FUNK, 2001; KASAHARA et al., 2007; ROSEN, 2010) e será detalhado a seguir.

3.2.3.1. **Ciclo S-I**

O ciclo S-I (Mark 16 ou processo GA) já foi estudado pela General Atomics (GA), JRC-Ispra, Universidade Técnica de Aachen na Alemanha, Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) da França, Instituto de Pesquisa em Energia Atômica do Japão (JAERI), Instituto de Pesquisa em Energia da Korea (KIER), entre outros. O processo foi desenvolvido pela GA na década de 70 (RUSSELL et al., 1976), e vem sendo aperfeiçoado desde então. O processo é um ciclo de três etapas (Fig. 13). A água é o principal solvente no sistema.

Na seção de Bunsen, a água reage com iodo e dióxido de enxofre em uma reação exotérmica em torno de 120 °C para formar ácidos sulfúrico e iodídrico. Um dos principais feitos da GA foi a determinação das condições, envolvendo excesso de iodo,

em que ocorre a separação de fases entre os dois produtos ácidos, levando a uma fase rica em H₂SO₄ e outra rica em HI (chamada de HI_x). Devido à natureza exotérmica da reação (20), através da qual uma certa quantidade de calor é rejeitada, esta seção não precisa de conexão com uma fonte externa de calor. Além disso, a água é adicionada em excesso para manter as reações globais exotérmicas e espontâneas.

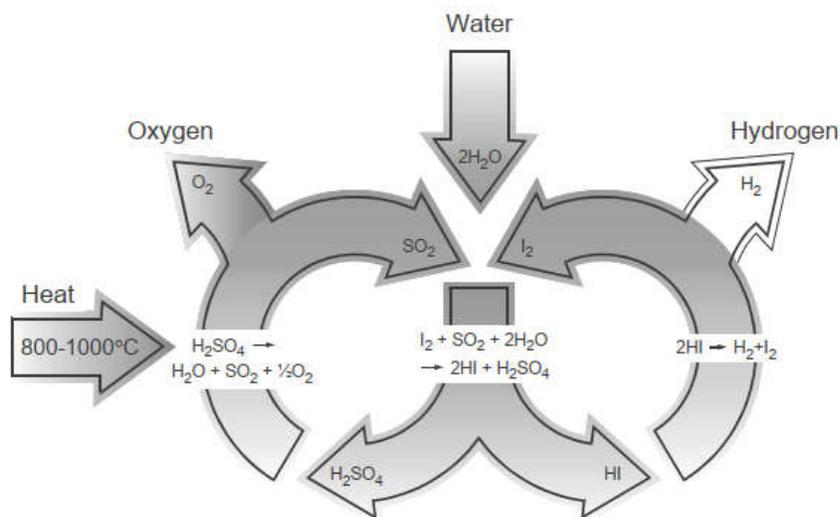


Figura 13 – Ciclo S-I para a produção termoquímica de H₂ (FORSBERG, 2003).

Esses excessos tornam-se um fardo nas seções posteriores, onde precisam ser recuperados e enviados de volta à seção de Bunsen, exigindo energia para aquecimento, separação, concentração, resfriamento, bombeamento e reciclagem, diminuindo assim a eficiência geral. É, portanto, muito importante encontrar a proporção ideal de composição de produtos químicos para a reação de Bunsen, visto também que grandes excessos são tipicamente ligados a reações colaterais que levam à formação indesejada de S e H₂S (IAEA, 2013).

Na segunda seção, o ácido sulfúrico é concentrado acima de 90%, evaporado e decomposto em dois estágios endotérmicos, primeiro a SO₃ e depois a SO₂.



O primeiro estágio ocorre a uma temperatura de 300-500 °C, enquanto o segundo estágio ocorre a 800-900 °C na presença de um catalisador sólido. As altas temperaturas e pressões exigidas tornam a operação da unidade tecnologicamente desafiadora devido à corrosão severa característica do ácido sulfúrico sob tais condições. De acordo com as temperaturas exigidas nos diferentes componentes desta seção, o refrigerante deve passar em série pelo decompositor de SO₃, o decompositor de H₂SO₄ e o vaporizador de H₂SO₄. A troca de calor entre o refrigerante do reator nuclear e fluidos de processo (mediada por um circuito intermediário) deve ser realizada de forma eficaz. Um tipo de inovador de trocador de calor considerado é o PCHX (ou PCHE, *printed circuit heat exchanger*), feito por placas de uma liga como Inconel 617 fundidas por difusão e contendo pequenos canais semicirculares revestidos por catalisador (MIZIA, 2008). Esses designs compactos permitem realizar com eficiência múltiplas operações como troca de calor e reações químicas.

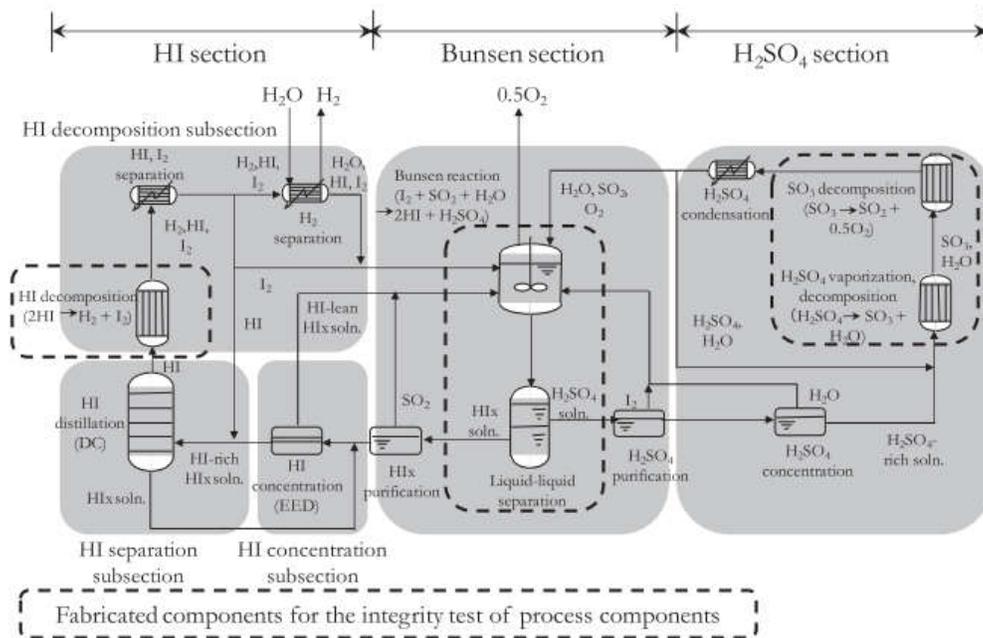


Figura 14 – Fluxograma do processo S-I proposto pela JAEA (KASAHARA et al., 2017).

A terceira seção envolve a concentração e decomposição do HI para formar hidrogênio e iodo em uma reação levemente endotérmica à 450 °C. Esta etapa do ciclo é talvez a mais crítica, devido às dificuldades que apresenta, entre outros fatores, à

baixa cinética da reação e seu rendimento limitado (22% a 450 °C, 30% a 900 °C), o que implica em necessidade de recirculação dos reagentes (KASAHARA et al., 2007). Além disso, a concentração de HI da solução é altamente intensiva em energia devido à presença de uma mistura quasi-azeotrópica homogênea no sistema binário HI-H₂O (HI_x), impedindo a separação por destilação convencional de forma econômica (PING et al., 2018). Atualmente três métodos vêm sendo investigados para esta operação: destilação extrativa com ácido fosfórico, eletro-eletrodialise (EED) e destilação reativa. A Figura 14 mostra um fluxograma simplificado do processo como sugerido de acordo com a Agência de Energia Atômica do Japão (JAEA), com EED para concentração do HI.

O ciclo S-I é, dentre todos os ciclos termoquímicos conhecidos, aquele com a maior eficiência teórica. O limite de eficiência para o processo total é avaliado em 51% a temperatura máxima de processo de 900 °C, assumindo reações químicas reversíveis. Circuitos de demonstração e testes já foram construídos e operados, principalmente nos EUA, China e Japão, com taxas de produção de H₂ de até 60 NL/h atingidas (condição padrão), planejando atingir até 100 L/h nos próximos anos. (KASAHARA et al., 2017).

3.3. Vantagens e desvantagens dos métodos de produção

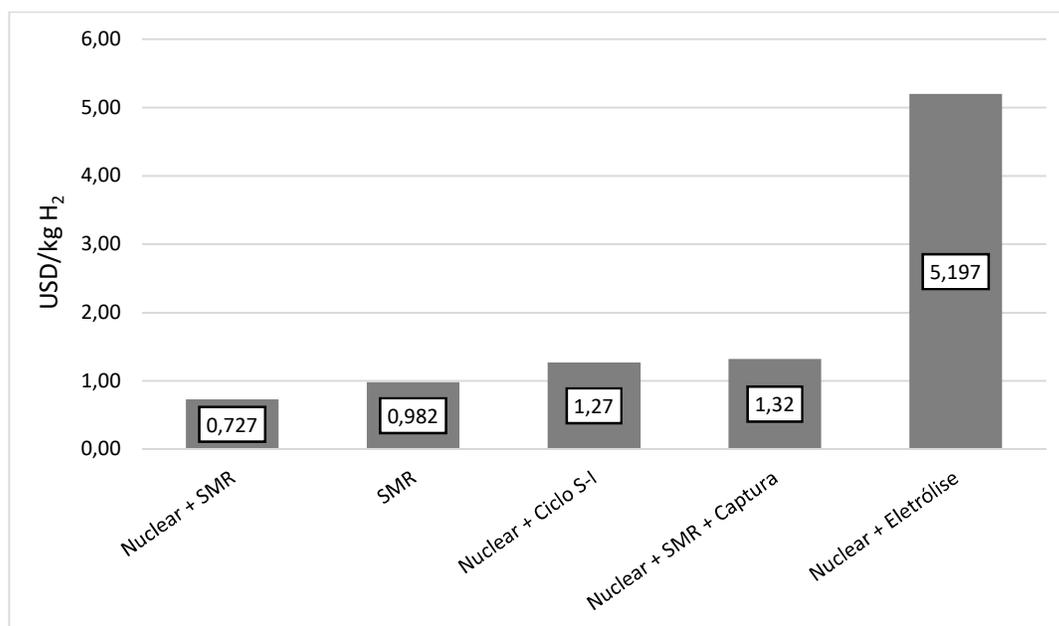


Figura 15 – Preços de produção estimados para o hidrogênio. Adaptada de EWAN e ALLEN (2005).

EWAN e ALLEN (2005) estimaram os preços de produção do hidrogênio produzido a partir de diversas fontes de energia. A Figura 15 mostra os preços calculados segundo a análise feita por eles. A Tabela 5 apresenta um resumo comparando as vantagens e desvantagens de cada um dos métodos de produção analisados.

Tabela 5 – Comparação entre os métodos de produção de H₂ nuclear.

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Eficiência (%)
SMR	<ul style="list-style-type: none"> - Baseada na tecnologia mais desenvolvida entre todas. - Economicamente competitiva com SMR convencional. - Tecnologia mais eficiente. - Produção em larga escala. - Menor temperatura operacional requerida. 	<ul style="list-style-type: none"> - Emissões de CO₂. - H₂ contém impurezas. - Gás natural poderia ser queimado diretamente. - Catalisador perde eficiência por deposição de coque de carvão. - Sujeita às flutuações de preço do gás natural. 	63-73
HTSE	<ul style="list-style-type: none"> - Não emite CO₂ (com fonte primária limpa). - H₂ de alta pureza. - Produz O₂ como subproduto. - Matéria prima abundante. 	<ul style="list-style-type: none"> - Preço/eficiência da eletricidade impacta fortemente o preço/eficiência final do H₂ produzido. - Necessidade de desenvolvimento de técnicas de fabricação de células para aumentar taxa de produção. - Necessidade de desenvolvimento de células com maior durabilidade. 	35-50
Ciclo S-I	<ul style="list-style-type: none"> - Não emite CO₂ (com fonte primária limpa). - H₂ de alta pureza. - Produz O₂ como subproduto. - Matéria prima abundante. - Produção em larga escala. 	<ul style="list-style-type: none"> - Altos custos de capital. - Toxicidade e corrosividade de substâncias químicas envolvidas. - Separações são complicadas. Requer desenvolvimento dos materiais e processos. 	40-52

4. REATORES NUCLEARES PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

No capítulo anterior foi visto que os principais métodos de produção de hidrogênio, por combustíveis fósseis ou por dissociação da água, possuem uma característica em comum: a necessidade de calor absorvido em altíssima temperatura. Principalmente no caso da eletrólise a quente e do ciclo S-I, esta deve ser superior a 800 °C para uma produção eficiente. Além disto, é importante que o calor seja obtido de uma fonte limpa, que não contribui para emissões de gases causadores do efeito estufa. Caso contrário, as vantagens obtidas pela tecnologia limpa do hidrogênio serão anuladas pelas emissões da fonte primária de energia. Neste sentido, há duas fontes de calor possíveis: nuclear e solar.

Neste estudo, apenas a fonte nuclear será analisada. Contudo, muitos dos requisitos abordados aqui para o fornecimento de calor de processo são válidos para ambas as fontes.

4.1. Reatores de Geração IV

Estabelecida no ano de 2000, promovida pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (US DoE), o *Generation IV International Forum* (GIF) é uma iniciativa de cooperação internacional que conta atualmente com 14 países membros, com o objetivo de realizar a pesquisa e o desenvolvimento necessários para viabilizar conceitos inovadores de sistemas de geração de energia nuclear visando enfrentar os futuros desafios energéticos. Os países fundadores do GIF (em que o Brasil se inclui, como membro não ativo) estabeleceram um conjunto de metas para os novos sistemas nucleares que, se alcançados, garantiriam sua relevância no competitivo mercado de energia, além de abrir caminho para uma ampla aceitação pública.

Os quatro objetivos principais do GIF para o desenvolvimento dos chamados reatores de Geração IV são:

- Avanço da segurança nuclear (*safety*).
- Minimização de rejeitos e otimização da utilização de recursos naturais.

- Economia competitiva.
- Abordar questões de não-proliferação nuclear e proteção física (*security*).

Com estes objetivos em mente, cerca de 100 especialistas avaliaram 130 conceitos de reatores antes que o GIF selecionasse seis tecnologias de reatores mais promissoras para pesquisa e desenvolvimento adicionais (KELLY, 2014). Os documentos da série *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems Technology*, publicados pelo GIF, fornecem uma descrição mais detalhada sobre os tipos de reatores (GIF, 2014). A Tabela 6 mostra os tipos de reatores selecionados.

Tabela 6 – Características dos reatores selecionados pelo *Generation IV International Forum*. Adaptada de KELLY (2014).

Sistema	Temperatura de saída (°C)	Refrigerante	Espectro de nêutrons	Pressão (MPa)	Densidade de potência (MW/m³)
VHTR	900 - 1000	He	Térmico	8	8
GFR	850	He	Rápido	7	100
MSR	700 - 800	Sais de fluoreto	Epitérmico	0,6	170
SWCR	510 - 625	H ₂ O supercrítica	Epitérmico	25	100
LFR	480 - 800	Pb, Pb-Bi	Rápido	0,3	70
SFR	550	Na	Rápido	0,3	175
VHTR = <i>Very-high-temperature reactor</i> GFR = <i>Gas-cooled fast reactor</i> MSR = <i>Molten-salt reactor</i> SWCR = <i>Supercritical-water-cooled reactor</i> LFR = <i>Lead-cooled fast reactor</i> SFR = <i>Sodium-cooled fast reactor</i>					

Em linha com os objetivos do GIF, e visando uma matriz energética mais sustentável para o futuro, um novo conceito de reator nuclear, de próxima geração, a substituir os atuais reatores refrigerados à água leve (LWRs, *light water reactors*), pode vir a possibilitar o fornecimento de produtos que vão além da eletricidade convencional, através do fornecimento confiável de calor de processo à alta temperatura para produção de hidrogênio, e/ou utilização em refinarias, petroquímica, metalurgia etc., promovendo assim a aplicabilidade dos reatores nucleares para além dos mercados tradicionais.

Em vários países, programas estão em andamento dentro da iniciativa do GIF, com o objetivo principal de levar a produção de hidrogênio nuclear ao mercado de energia. Diversas instituições ao redor do mundo encontram-se envolvidas nas etapas iniciais de demonstração da viabilidade da produção de hidrogênio nuclear, a serem seguidas por fases de testes de desempenho e demonstração das tecnologias.

Neste capítulo serão analisados os tipos de fluidos refrigerantes e reatores mais promissores para acoplamento com uma planta de produção de hidrogênio, por meio de um circuito intermediário de troca de calor.

4.2. Necessidades básicas para acoplamento de um reator nuclear com uma planta de produção de hidrogênio

Para a produção eficiente de H_2 , a necessidade básica é o fornecimento de calor do núcleo do reator ao sistema de produção, sob condições apropriadas, com alta confiabilidade. Um reator nuclear situado nas proximidades de uma planta de produção de hidrogênio requer também atenção especial em relação a aspectos de segurança, regulatórios e de licenciamento. Assim, para a aplicação desta tecnologia em escala comercial é importante que se desenvolva uma abordagem internacional em comum para questões de segurança relacionadas com o hidrogênio, como explosões e incêndios, limites de contaminantes (por exemplo, trítio, isótopo radioativo produzido no núcleo) e isolamento adequado das plantas nuclear e de hidrogênio.

Sob o conceito de defesa em profundidade, para o transporte de energia térmica do reator nuclear para a planta de produção de H_2 faz-se necessário o emprego de um circuito intermediário que conecte o circuito primário de refrigeração do reator e o sistema de produção de hidrogênio. Isto garante que qualquer vazamento no primário do reator (por exemplo, de produtos de fissão devido à falha de combustível) ou rompimento de dutos em um trocador de calor não contaminará o sistema de produção

de hidrogênio ou exporá os trabalhadores da planta de hidrogênio à radiação (FORSEBERG, 2003). Também assegura que produtos quimicamente ativos da planta de hidrogênio não possam entrar no núcleo do reator nuclear. No entanto, o maior isolamento entre a geração da energia térmica e sua utilização também implica em maiores perdas, diminuindo a eficiência global do processo.

O trocador de calor entre o circuito primário e o circuito intermediário é chamado de trocador de calor intermediário (IHX, *intermediate heat exchanger*), e sua interface com o primário estabelece limitações de pressão e compatibilidade química de materiais que influenciam na viabilidade dos diferentes sistemas de reator. O trocador de calor entre o circuito intermediário e a planta de H₂ é comumente chamado de trocador de calor de processo (PHX, *process heat exchanger*). Fluidos para o circuito intermediário geralmente considerados incluem o hélio ou sais fundidos. A Figura 16 mostra a conexão entre as plantas nuclear e de hidrogênio por meio de um IHX e um PCX.

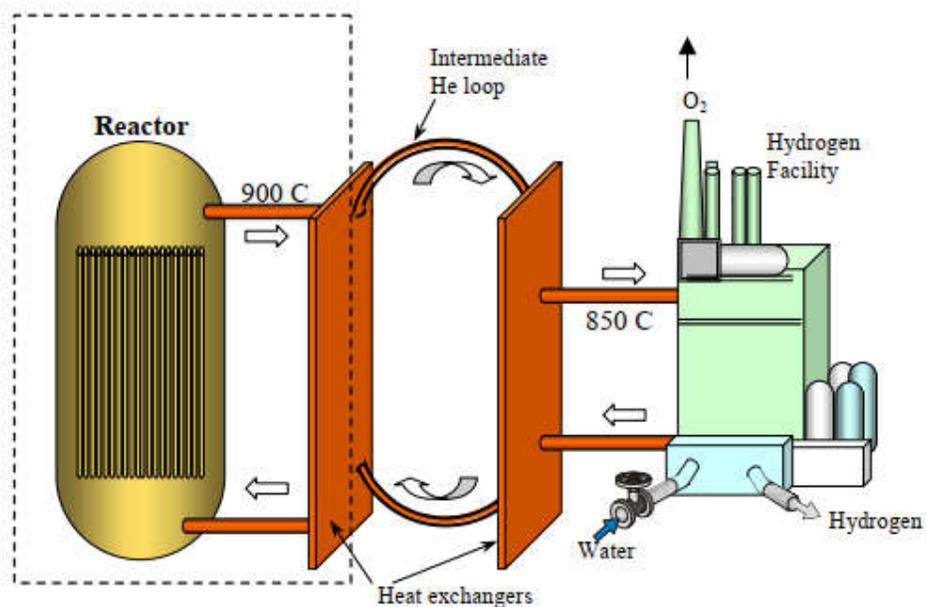


Figura 16 – Esquema de um reator nuclear acoplado a uma planta de produção de hidrogênio por meio de um circuito intermediário (IAEA, 2013).

Para uma análise comparativa entre os diferentes conceitos de reator, foram definidos cinco requisitos básicos de projeto, necessários para que as tecnologias possam vir a ser desenvolvidas sem limitações fundamentais. Quatro requisitos

importantes para licenciamento, construção e operação do sistema nuclear também foram definidos. Os requisitos definidos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Requisitos para acoplamento com um sistema de produção de H₂.

<i>Requisitos básicos de projeto</i>
⇒ Compatibilidade química: Compatibilidade do refrigerante com os materiais do circuito primário (vasos, tubulações, combustível etc.).
⇒ Estabilidade do refrigerante: Estabilidade molecular do refrigerante nas temperaturas de operação em ambiente de radiação.
⇒ Pressão operacional: Limitações de pressão para o circuito primário e trocador de calor em altas temperaturas.
⇒ Adequação nuclear: Baixa tendência à captura parasítica de nêutrons pelo refrigerante, ativação por nêutrons, efeitos de produtos de fissão, acúmulo de gás etc.
⇒ Viabilidade: Viabilidade técnica básica, requisitos gerais para o desenvolvimento.
<i>Requisitos importantes para licenciamento, construção e operação</i>
⇒ Segurança
⇒ Facilidade operacional
⇒ Custos de capital
⇒ Integração com o circuito intermediário

4.3. Análise comparativa entre os tipos de reatores nucleares considerados para acoplamento

Tendo em vista os reatores selecionados pelo GIF para pesquisa e desenvolvimento adicionais, os tipos de reatores foram agrupados em categorias baseadas no tipo de refrigerante que utilizam. De forma a ampliar a base de opções, os LWRs, os mais utilizados no mundo, e reatores refrigerados a líquidos orgânicos, um conceito pouco aplicado, também foram incluídos. Os tipos de reatores considerados são mostrados na Tabela 8.

Para uma análise comparativa, as características físico-químicas do fluido refrigerante do reator tornam-se uma consideração fundamental para determinar quais conceitos de reator são mais apropriados. O sistema não deve apresentar problemas significativos de projeto, segurança, operacionais ou econômicos. Além disso, um sistema de reator possui uma vantagem competitiva se exigir um desenvolvimento mínimo da tecnologia para atender aos requisitos de alta temperatura.

Seguindo estes princípios, a análise se dará em 2 etapas distintas:

- Etapa 1: Nesta etapa, as propriedades dos refrigerantes serão examinadas para se identificar vantagens, desvantagens e limitações. Limitações fundamentais nas características do refrigerante resultam na eliminação do tipo de refrigerante/reator considerado. Nesta fase, opções específicas de refrigerante serão selecionadas como base para cada tipo de reator da Tabela 8.

- Etapa 2: Para a segunda etapa, os tipos de reator são avaliados com base nos cinco requisitos básicos de projeto e quatro requisitos importantes para licenciamento, construção e operação dados na Tabela 7. Uma classificação subjetiva é dada para a capacidade de cada tipo de refrigerante/reator (0 a 4) de cumprir cada um dos requisitos e critérios importantes para a produção de H₂.

Tabela 8 – Tipos de reatores considerados para fornecimento de calor de alta temperatura.

<p>1. Reatores de água pressurizada (PWR):</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Água (leve ou pesada) supercrítica
<p>2. Reatores de água fervente (BWR):</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Água (leve ou pesada), com superaquecimento
<p>3. Reatores refrigerados a líquido orgânico:</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Dowtherm A* (polifenilos)
<p>4. Reatores refrigerados a metal alcalino líquido:</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Li ✓ Na ✓ K ✓ NaK
<p>5. Reatores refrigerados a metal pesado líquido:</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Pb ✓ Pb-Bi ✓ Bi ✓ Hg
<p>6. Reatores refrigerados a gás:</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Gases reativos (CO₂, H₂, N₂, vapor) ✓ Gases nobres (He, Ar)
<p>7. Reatores refrigerados a sal fundido:</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ FLiBe (2LiF-BeF₂) ✓ Outros sais (cloretos etc.)
<p>* Dowtherm A é uma marca da Dow Chemical Company.</p>

Para fins de análise, assumiu-se de forma simplificada que a temperatura do refrigerante na saída do reator é de 900 °C, com uma queda de 50 °C até o ponto de aplicação, fornecendo 850 °C à planta de hidrogênio. Assumiu-se também que o fluido do circuito intermediário é o hélio, um gás inerte, evitando-se assim problemas específicos de interação química com a planta de hidrogênio, possibilitando uma análise mais global.

4.3.1. Etapa 1: Propriedades físico-químicas dos refrigerantes

Idealmente, refrigerantes devem ter uma combinação de boas propriedades de transferência de calor (capacidade térmica, condutividade térmica, densidade, baixa viscosidade), temperaturas de fusão e ebulição que evitem mudanças de fase indesejadas, e baixo potencial de ataque químico a vasos, tubulações, revestimentos e outros materiais presentes no circuito primário (FORSBERG, 2003). A estabilidade da composição molecular a 900 °C também é necessária.

Nas temperaturas requisitadas para a produção de H₂, pressões operacionais razoavelmente baixas diminuem as exigências mecânicas sobre os materiais estruturais. Características de segurança desejáveis incluem baixa toxicidade e baixos riscos de incêndio e explosão. Coeficientes de reatividade negativos são fundamentais para a segurança de um reator nuclear, porém, o seu cálculo constitui uma etapa posterior de design, para configurações específicas de núcleo, e, portanto, serão mencionados apenas superficialmente.

Para operação em reatores nucleares, propriedades nucleares são pré-requisitos, como estabilidade sob irradiação e baixa ativação por nêutrons. Para reatores de espectro térmico, baixa seção de choque de captura parasítica na faixa térmica é necessária. Se o refrigerante servir também como moderador, átomos constituintes de baixa massa atômica são mais eficientes.

Dados de propriedades termofísicas, de estabilidade e os riscos associados aos potenciais fluidos refrigerantes foram reunidos nas Tabelas 9, 10 e 11, respectivamente. As informações contidas nestas tabelas irão basear a análise dos fluidos feita a seguir.

Tabela 9 – Propriedades termofísicas dos refrigerantes.

Refrigerante*	Massa molecular	Densidade** (g/cm³)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor*** (atm)	Propriedades de transporte de calor
ÁGUA						
H ₂ O	18	1	0	100	135	Muito boas
D ₂ O	20	1,1	4	101	135	
ORGÂNICO						
Dowtherm A	166 (média)	1,1	12	257	3,6	Boas
METAIS ALCALINOS						
Li	7	0,53	181	1330	<10 ⁻⁸	Excelentes
Na	23	0,97	98	883	5x10 ⁻⁵	
NaK	---	0,87	-11	784	~10 ⁻³	
K	39	0,86	64	761	10 ⁻³	
METAIS PESADOS						
Hg	200	13,5	-38	357	0,7	Excelentes
Pb	207	11,3	327	1745	<10 ⁻⁸	
Bi	209	9,8	271	1552	<10 ⁻⁸	
Pb-Bi	---	10,4	125	1670	<10 ⁻⁸	
GASES						
H ₂	2	0,9x10 ⁻⁴	-	-	-	Ruins
He	4	1,7x10 ⁻⁴	-	-	-	
N ₂	14	12x10 ⁻⁴	-	-	-	
Ar	40	17x10 ⁻⁴	-	-	-	
CO ₂	44	18x10 ⁻⁴	-	-	-	
Vapor	18	6x10 ⁻⁴	0	100	135	
SAL FUNDIDO						
2LiF-BeF ₂ (FLiBe)	---	1,94	459	1430	<10 ⁻⁸	Muito boas

* Dados retirados de IAEA (IAEA, 2012), BAHRI *et al.* (2017), SHIRVAN e FORREST (2016), TODREAS e KAZIMI (1993) e WILLIAMS *et al.* (2006).

** à temperatura de 20 °C

*** saturação, 327 °C (600 K)

Tabela 10 – Características de estabilidade dos refrigerantes.

Refrigerante*	Ativação por nêutrons	Decomposição sob radiação	Limite de estabilidade térmica	Ataque químico (a 900 °C)
ÁGUA				
H ₂ O	Significativa	Significativa	Estável	Alto
D ₂ O				
ORGÂNICO				
Dowtherm A	Baixa	Significativa	750 K (477 °C)	---
METAIS ALCALINOS				
Li	Alta (baixa**)	Estável	Estável	Sim
Na	Alta			
NaK				
K				
METAIS PESADOS				
Hg	Alta	Estável	Estável	Sim
Pb				
Bi				
Pb-Bi				
GASES				
H ₂	Baixa	Estável	Estável	Sim
He	Não			Não
N ₂	Não			Sim
Ar	Sim			Não
CO ₂	Significativa	Significativa	<850 K (<577 °C)	-
Vapor	Significativa	Significativa	Estável	Alto
SAL FUNDIDO				
2LiF-BeF ₂ (FLiBe)	Sim	Estável	Estável	Sim

* Dados retirados de IAEA (2012), BAHRI *et al.* (2017), SHIRVAN e FORREST (2016), TODREAS e KAZIMI (1993) e WILLIAMS *et al.* (2006).

** 99,99% Li-7

Tabela 11 – Riscos associados aos refrigerantes.

Refrigerante	Riscos		
	Tóxico	Fogo	Explosivo
ÁGUA			
H ₂ O	Não	Não	Não
D ₂ O			
ORGÂNICO			
Dowtherm A	Sim	Sim	Baixo
METAIS ALCALINOS			
Li	Baixo	Alto	Alto
Na			
NaK			
K			
METAIS PESADOS			
Hg	Alto	Não	Não
Pb	Alto		
Bi	Sim		
Pb-Bi	Alto		
GASES			
H ₂	Não	Alto	Alto
He	Não	Não	Não
N ₂			
Ar			
CO ₂			
Vapor	Não	Não	Não
SAL FUNDIDO			
2LiF-BeF ₂ (FLiBe)	Sim	Não	Não

4.3.1.1. Reatores de água pressurizada

O baixo peso atômico dos constituintes da água (hidrogênio) e água pesada (deutério) tornam esses refrigerantes ótimos moderadores para reatores térmicos. Cálculos de relativa complexidade que acoplam neutrônica e termohidráulica são necessários para a determinação da distribuição de potência no núcleo.

A água líquida possui boas propriedades de transporte de calor e baixo ponto de fusão, mas seu ponto de ebulição muito baixo implica em altas pressões de vapor a altas temperaturas. A apenas 327 °C (600 K), a pressão de vapor é de 135 atm, exigindo tubulações e vasos de grande espessura para lidar com a alta pressão. Como mostra a Figura 17, o ponto crítico da água ocorre a 374 °C e pressão de 218 atm (22,1 MPa). A 900 °C sem que haja ebulição, o refrigerante teria que operar em um estado supercrítico (de fase, não confundir com supercriticalidade neutrônica). Os chamados reatores supercríticos refrigerados a água já foram propostos, e são mais compactos que os LWRs convencionais por não necessitarem de gerador de vapor e pressurizador. No entanto, a apenas 500 °C, as pressões operacionais são de 248 atm (25 MPa).

Para as temperaturas operacionais exigidas pelo ciclo, as pressões se tornam extremas e os requisitos estruturais (tensões térmicas e mecânicas) são enormes. Além disso, a energia potencial armazenada na água a essas temperaturas e pressões é alta e questões de segurança associadas à possibilidade de grandes quebras nessas pressões extremas apresentam preocupações adicionais, ainda que possivelmente contornáveis (MACDONALD et al., 2003). A água supercrítica também é altamente corrosiva e sua capacidade de transferência de calor é degradada em comparação à água na fase puramente líquida. Portanto, nas altas temperaturas necessárias à produção de hidrogênio, reatores de água pressurizada não são viáveis.

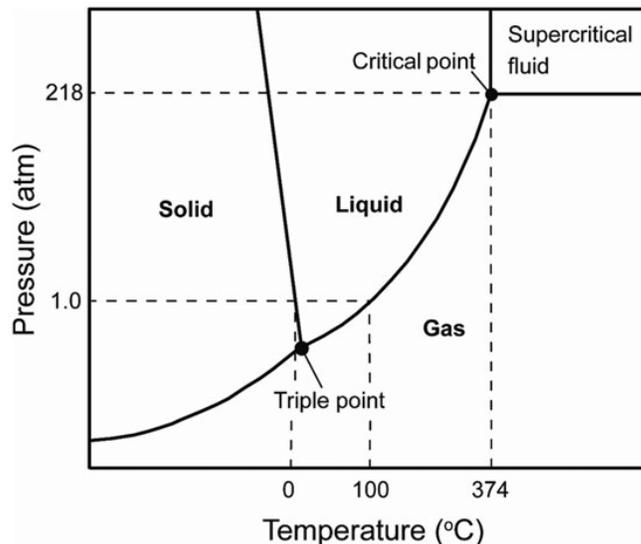


Figura 17 – Diagrama de fases da água (XIAO; SONG; SUN, 2017).

4.3.1.2. Reatores de água fervente

O vapor produzido em condições sempre próximas à linha de saturação em um reator tipo BWR não é capaz de fornecer calor na alta temperatura necessária (ver Fig. 17). Reatores refrigerados a água capazes de produzir vapor superaquecido poderiam, a princípio, atingir a temperatura de operação necessária de 900 °C.

Embora protótipos de reatores de água fervente com superaquecimento de vapor a até 538 °C tenham sido desenvolvidos nas décadas de 1950 e 1960 nos EUA, Suécia, URSS e Alemanha (SHIRVAN; KAZIMI, 2016), as temperaturas máximas de projeto se limitavam a 600 °C. Dificuldades em manter o equilíbrio entre potência e taxa de escoamento, uma vez que evaporação e superaquecimento ocorrem em câmaras separadas, foram naturalmente encontradas. Oxidação à alta temperatura em um ambiente de vapor superaquecido foi uma das principais razões para o abandono desta abordagem. A 900 °C o vapor se torna altamente corrosivo, oxidando diversos metais, como o zircônio empregado nos atuais elementos combustíveis dos LWRs, e liberando hidrogênio, explosivo em contato com o ar, como ocorrido nos acidentes de Three Mile Island e Fukushima Daiichi (YANG, 2014). Consequentemente, a abordagem do reator resfriado com água fervente não é uma opção viável.

4.3.1.3. Reatores refrigerados a líquido orgânico

Para este estudo escolheu-se o Dowtherm A (propriedade da Dow Chemical Company), um fluido refrigerante para uso industrial, como representante da classe dos polifenilos. O fluido consiste em uma mistura eutética de 27 % bifenilo – 73% óxido de difenilo que possui boas características de transporte de calor (ainda que inferiores à da água), mas que se mantém líquido à temperatura ambiente (ponto de fusão de 12 °C, versus 69 °C para o bifenilo e 213 °C para o terfenilo).

Refrigerantes líquidos orgânicos, como o bifenilo e o terfenilo, foram desenvolvidos como uma alternativa à água para reatores de potência. FERMI e SZILÁRD (1955, 1957) propuseram pela primeira vez a possibilidade de se utilizar bifenilo como refrigerante e/ou moderador em um reator nuclear em patentes submetidas em 1944. Entretanto, somente 10 anos mais tarde a ideia foi explorada seriamente pela primeira vez. O conceito orgânico inicialmente ganhou força nos EUA quando os cálculos mostraram que os refrigerantes orgânicos, particularmente aqueles

compostos por anéis aromáticos, como os polifenilos, poderiam fornecer uma capacidade moderadora superior em comparação com a água leve a pressões muito menores (SHIRVAN; FORREST, 2016). Além disso, esses refrigerantes possuem vantagens como baixíssima taxa de corrosão e baixa ativação por nêutrons. Tais características levam a projetos de sistemas mais simples em comparação com reatores resfriados a água, resultando em uma redução de custo de capital potencialmente significativa, e reduzindo a probabilidade e severidade de acidentes de perda de refrigerante (LOCA, *loss-of-coolant accident*).

No entanto, o uso dos polifenilos apresenta certas dificuldades, como potencial de inflamabilidade, leve toxicidade (para humanos, mas altamente prejudicial aos ecossistemas marinhos) e decomposição radiolítica. A principal limitação para aplicações de alta temperatura dos polifenilos e refrigerantes orgânicos em geral é sua instabilidade térmica. A degradação térmica e radiolítica de refrigerantes orgânicos pode levar à formação de compostos orgânicos voláteis, que necessitam ser removidos, e/ou reações de polimerização, que aumentam a viscosidade do fluido e levam à formação de filme no revestimento do combustível, diminuindo o transporte de calor. A decomposição térmica limita as temperaturas de utilização dos principais refrigerantes orgânicos a um máximo de cerca de 400-500 °C (FROMM; ANDERSON, 1957).

Portanto, os reatores resfriados a fluidos orgânicos não são recomendados para uso como fonte de calor de alta temperatura.

4.3.1.4. Reatores resfriados a metal alcalino líquido

O desenvolvimento de reatores resfriados a metal líquido alcalino concentrou-se principalmente em reatores rápidos resfriados a sódio do tipo *breeder* (reprodutor). O sódio possui ótimas propriedades termofísicas, viscosidade similar à da água, é barato e abundante, e apresenta baixíssima corrosão em contato com ligas de aços austeníticos ou ferríticos nas temperaturas de operação comuns a esses reatores (~550 °C). A ativação do sódio natural (~100% Na²³) torna o refrigerante emissor de radiação beta, necessitando de vasos mais grossos para blindagem do circuito primário.

Contudo, sistemas de reatores espaciais foram desenvolvidos nos Estados Unidos e na antiga União Soviética que utilizam outros refrigerantes de metal líquido alcalino. Nos Estados Unidos, tecnologias de uso de lítio, potássio e de eutéticos de sódio-potássio (NaK) foram desenvolvidas para reatores espaciais.

Metais alcalinos possuem um único elétron de valência que são facilmente ionizados para formar um cátion. Por isso, são bons condutores de calor (e eletricidade), além de serem quimicamente reativos. Sua reatividade tende a aumentar com a massa atômica do elemento (isto é, energia de ionização menor), devido à maior distância do núcleo e efeitos de blindagem eletrônica pelos elétrons das camadas internas, sendo o lítio o menos reativo da família. Metais alcalinos reagem rápida e exotermicamente com o oxigênio presente no ar, formando óxidos, e explosivamente com a água, formando hidrogênio. Também são capazes de dissolver alguns componentes comuns em ligas metálicas (ferro, cromo, níquel, manganês etc.), com sua solubilidade aumentando com a temperatura. Por exemplo, a presença de oxigênio dissolvido em sódio, em temperaturas acima de 600 °C, promove corrosão em aços pela remoção do carbono (RAJ; CHELLAPANDI; VASUDEVA RAO, 2015).

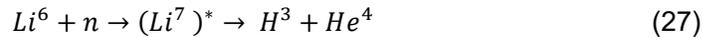
Além de geralmente corrosivos a altas temperaturas, exibem alta ativação por nêutrons, são tipicamente tóxicos e apresentam riscos de incêndio e explosão. Efeitos de aumento de temperatura, perda de refrigerante ou formação de vazios no núcleo podem: aumentar a fuga de nêutrons, “endurecer” o espectro neutrônico e aumentar η (razão de nêutrons emitidos por absorvidos). Assim, alguns projetos de reatores resfriados a metais alcalinos podem exibir coeficientes de vazio positivo. Cálculos confirmados experimentalmente mostraram que para reatores resfriados a sódio de pequeno porte, como o *Fast Breeder Test Reactor*, o coeficiente de reatividade total do refrigerante é negativo, enquanto que para reatores de médio e grande porte como o *Superphénix*, é levemente positivo (RAJ; CHELLAPANDI; VASUDEVA RAO, 2015).

O NaK (22% Na – 78% K) é um eutético que tem como vantagem se manter líquido à temperatura ambiente, porém suas propriedades de transporte de calor não são tão boas quanto as do Na. NaK é tóxico, inflamável e explosivo. Assim como o NaK, o potássio é tóxico, inflamável e altamente explosivo. Para aplicações não espaciais, o potássio não possui vantagens significativas em relação ao sódio (GLASSTONE; SESONSKE, 2012).

Vantagens naturais dos metais líquidos incluem altas condutividades térmicas, estabilidade térmica e radiolítica, altas temperaturas de ebulição e margem de temperatura e baixas pressões de vapor. Contudo, nas altas temperaturas de interesse para este estudo, a pressão de vapor da maioria dos metais alcalinos se torna consideravelmente alta. O lítio, no entanto, é uma exceção. A 900 °C, sua pressão de vapor é de 0,015 bar, 65 vezes menor que a do sódio e 233 vezes menor que a do potássio (HICKS, 1963). O lítio possui o maior ponto de ebulição dos refrigerantes

alcalinos, viscosidade similar à da água, e, como os outros metais alcalinos, apresenta riscos de incêndio e explosões químicas, sendo sólido à temperatura ambiente.

A baixa pressão de vapor e as excelentes propriedades de transporte de calor do lítio são vantagens significativas. Todavia, a ativação do isótopo Li-6 produz os gases hélio e trítio, radioativo.



O lítio natural contém 7,6% Li-6 e 92,4% Li-7, com seções de choque microscópicas de captura de nêutrons térmicos muito distintas, 950 b e 0,045 b, respectivamente. Contudo, a atividade do refrigerante e a quantidade de trítio (e hélio) produzido por ativação podem ser reduzidas pelo uso de lítio empobrecido. Com 99,99% de Li-7, a seção de choque de captura de nêutrons térmicos cai de 71 b para aproximadamente 0,1 b.

Em 1983 a NASA iniciou um programa chamado SP-100, com o objetivo de criar um sistema de propulsão nuclear de 100 kW utilizando lítio empobrecido como refrigerante e nitreto de urânio como combustível (DEMUTH, 2003). O programa foi terminado em 1994 por questões políticas, entretanto, uma série de testes foram realizados nesse período. A General Electric foi responsável pelo desenvolvimento e testes dos materiais estruturais a serem utilizados no reator. Ligas de nióbio (Nb-1%Zr e Nb-1%Zr-0,1%C (PwC-11)) foram selecionadas como material estrutural para a contenção do lítio (MALDONADO et al., 1994), e um teste de compatibilidade bem-sucedido foi realizado com o lítio líquido escoando em um circuito feito de liga de nióbio a 1077 °C (1350 K) durante mais de 3200 h. Contudo, o projeto não se concluiu, e há carência de uma base de dados operacional extensa.

Devido à sua baixa pressão de vapor, boas propriedades termohidráulicas e compatibilidade demonstrada em altas temperaturas, o lítio foi selecionado como o metal alcalino mais adequado.

4.3.1.5. Reatores refrigerados a metal pesado líquido

Metais pesados líquidos compartilham com os metais alcalinos as vantagens de possuírem excelentes propriedades de troca de calor. Exibem menor condutividade

térmica, entre 25 e 20% da condutividade do sódio, mas suas altas densidades lhes conferem uma capacidade térmica volumétrica (capacidade de armazenamento de energia térmica em um dado volume) três ordens de grandeza superior. Diferentemente dos metais alcalinos, os metais pesados não queimam quando expostos ao ar ou à água, e exibem coeficientes de vazão negativos (IAEA, 2012).

Os metais pesados mantêm sua estabilidade em altas temperaturas e sob irradiação. As altas massas atômicas diminuem as suas taxas de moderação, tornando-os ideais para reatores rápidos, com esforços voltados principalmente para o alcance de altas razões de multiplicação (*breeding ratios*), com designs que empregam *blankets* férteis e alta densidade de potência.

As altas densidades fornecem vantagens de baixa pressão de vapor, exceto para o mercúrio, o único metal pesado líquido à temperatura ambiente. As principais dificuldades associada ao mercúrio, no entanto, são a sua alta seção de choque de captura de nêutrons (374 b), e a sua alta toxicidade, um risco suficientemente alto para se descartar esta opção.

Em relação ao Pb e Pb-Bi eutético, esses metais líquidos foram propostos e investigados como refrigerantes para reatores rápidos ainda na década de 1950 (por exemplo, nos EUA). Eles são transparentes aos nêutrons, auxiliando na eficiência devido ao maior espaçamento entre os pinos de combustível, que permite o escoamento por convecção natural para a remoção do calor de decaimento e, como eles não reagem com a água, a interface com o trocador de calor é mais segura.

No entanto, o sódio tornou-se o metal líquido preferido na década de 1960 devido a uma maior densidade de potência alcançável com este refrigerante, o que resultaria em um menor tempo de duplicação (*doubling time*), um objetivo importante na época (IAEA, 2012). Por outro lado, Pb-Bi foi utilizado como refrigerante nos três reatores BM-40A e quatro reatores OK-550, ambos com 155 MWt, construídos para os submarinos de "classe alfa" na antiga União Soviética, o que levou à pesquisa e desenvolvimento extensos da tecnologia de fluidos metálicos pesados e materiais associados.

Chumbo e bismuto líquidos possuem propriedades semelhantes entre si e viscosidade semelhante à da água. Entretanto, o chumbo é uma matéria prima abundante e muito mais barata que o bismuto. O Pb-Bi eutético (44,5% Pb + 55,5% Bi) tem como diferencial em relação aos seus componentes puros o baixo ponto de fusão (125 °C), mantendo o alto ponto de ebulição, minimizando problemas de solidificação/liquefação do refrigerante e fornecendo uma margem de temperatura de operação apreciável.

Uma desvantagem dos refrigerantes Pb-Bi é o produto de ativação Po-210 um emissor alfa ($t_{1/2} = 138$ dias), resultante da captura de um nêutron pelo Bi-209 e subsequente decaimento beta para Po-210. O polônio-210 é muito tóxico e difícil de conter (GLASSTONE; SESONSKE, 2012). No entanto, como mencionado, a antiga União Soviética desenvolveu e usou reatores resfriados a Pb-Bi com sucesso, e esta abordagem vem sendo proposta por alguns laboratórios e consórcios ao redor do mundo como um reator de produção de energia avançada (WORLD NUCLEAR NEWS, 2013).

Os metais pesados são corrosivos em altas temperaturas aos aços e revestimentos de combustível comuns, ainda que não tanto quanto os metais alcalinos. Inicialmente, as temperaturas de operação se limitavam a 550 °C. Com os materiais de hoje, 650 °C podem ser alcançados (WORLD NUCLEAR ASSOCIATION, 2018). Apresentam também problemas relativos a remoção de elementos estruturais de ligas e suas interações com impurezas não metálicas (oxigênio, hidrogênio etc.) e deposição de filme e suas interações com o metal líquido (IAEA, 2012).

Para este estudo, o Pb-Bi foi selecionado como o refrigerante de metais pesados de devido à sua baixa temperatura de fusão, e porque os russos acumularam uma experiência significativa com esta tecnologia de reator.

4.3.1.6. Reatores refrigerados a gás

Aumento da área da seção de escoamento, bem como operação em altas temperaturas, altas pressões e taxas de escoamento pode compensar as características de transporte de calor geralmente ruins dos refrigerantes gasosos, causada por sua baixa densidade. No entanto, as pressões de operação do gás estão muito abaixo daquelas para a água líquida nas temperaturas exigidas, e, para a maioria dos gases, nenhuma mudança de fase ocorre para qualquer sequência de acidentes postulada.

Os gases são muito difusos para servir como moderadores eficazes; conseqüentemente, reatores térmicos refrigerados a gás requerem um moderador separado, geralmente o grafite. O reator refrigerado a gás é, portanto, caracterizado por baixa densidade de potência.

Os gases podem ser subdivididos em duas categorias: gases reativos e nobres.

- Gases reativos:

A reatividade química dos gases não nobres, é à princípio, uma grande desvantagem para aplicação em sistemas nucleares operando a temperaturas da ordem de 900 °C.

Embora tenha sido acumulada considerável experiência com usinas nucleares resfriadas com CO₂ nas décadas de 1960 e 1970 no Reino Unido, a economia desses sistemas mostrou-se desfavorável. Para as condições de operação em altas temperaturas, em comparação com o hélio, o CO₂ requer mais potência de bombeamento e produz maiores forças nos elementos combustíveis, ainda que necessite de uma menor área de escoamento (LYALL, 1972). Mais importante para este estudo, a corrosividade e dissociação térmica do CO₂ a temperaturas acima de 600 °C tornam esta opção de refrigerante inviável para as temperaturas necessárias.

Reatores resfriados a nitrogênio, por sua vez, tem sido muito pouco desenvolvidos, e a incompatibilidade química de materiais, especialmente os aços, com nitrogênio em alta temperatura é um problema encontrado em outras indústrias (JONES, 2007).

Reatores refrigerados a ar de ciclo aberto (isto é, com o refrigerante de ar passando através do reator e sendo liberado diretamente na atmosfera) foram desenvolvidos e operados nos primeiros anos da energia nuclear. Os reatores refrigerados a ar sofrem com as mesmas limitações que os reatores resfriados por CO₂ e o resfriamento por ciclo aberto não é mais uma abordagem viável.

Embora reatores refrigerados a água com vapor superaquecido tenham sido desenvolvidos, as opções de vapor superaquecido nuclear não são mais ativamente buscadas. Como explicado anteriormente na seção sobre reatores refrigerados à água fervente, a oxidação a alta temperatura pelo vapor superaquecido foi uma das principais razões para o abandono dessa abordagem. Além disso, as propriedades de transferência de calor do vapor não são tão boas quanto as do hélio, um gás não reativo, e a ativação e a dissociação do vapor são significativas.

Reatores refrigerados a hidrogênio foram desenvolvidos nos Estados Unidos e na Rússia para foguetes nucleares. Embora o hidrogênio possua as melhores características de transferência de calor entre os refrigerantes do gás, o risco altíssimo de incêndio e explosão do hidrogênio exclui prontamente seu uso para aplicações terrestres.

- Gases nobres:

Os preços dos gases nobres são influenciados pela sua abundância natural e facilidade de obtenção, sendo o argônio, produto do decaimento do K-40 na crosta terrestre, o mais abundante e barato. O hélio na Terra vem do decaimento alfa de elementos pesados como o urânio e o tório encontrados na crosta, e tende a se acumular nos depósitos de gás natural, sendo um subproduto de sua extração. Segundo os preços dados na Tabela 12, todos os gases nobres têm um preço proibitivamente alto por unidade de volume, exceto o hélio e o argônio.

Tabela 12 – Preços dos gases nobres (HWANG; LEIN; MORGAN, 2005).

Gás nobre	Preço de 2004 (USD/m³)
Hélio (grau industrial)	4,20–4,90
Hélio (grau laboratorial)	22,30–44,90
Neônio	60–120
Argônio	2,70–8,50
Criptônio	400–500
Xenônio	4000–5000

Pouco desenvolvimento foi realizado para reatores refrigerados a argônio. O argônio é quimicamente inerte, mas as características de transferência de calor para o argônio não são tão boas quanto as do hélio e ativação por nêutrons e captura parasitária são desvantagens.

Experiências significativas foram acumuladas com reatores resfriados a hélio. A tecnologia de reatores de alta temperatura, resfriados à hélio e moderados à grafite,

comumente chamada de HTGRs (*high temperature gas cooled reactors*), evoluiu a partir das primeiras experiências com reatores resfriados à ar e CO₂. Os reatores Dragon (Reino Unido), Peach Bottom e Fort St. Vrain (EUA), AVR e THTR (Alemanha), HTTR (Japão) e HTR-10 (China), os últimos dois ainda em funcionamento, foram construídos e operaram durante vários anos de forma bem-sucedida, com temperaturas de saída superiores a 700 °C (ELDER; ALLEN, 2009). A Tabela 13 apresenta os reatores tipo HTGR construídos e operados até hoje.

Tabela 13 – HTGR operados até hoje. Adaptada de ELDER e ALLEN (2009).

Reator	Localização	Potência (MWt)	Temp. do He saída (°C)	Configuração do núcleo	Período de operação
Dragon	Reino Unido	20	750	Cilíndrico	1965-1975
Peach Bottom	EUA	115	750	Cilíndrico	1967-1974
AVR	Alemanha	46	950	Pebble bed	1968-1988
Fort St. Vrain	EUA	842	775	Hexagonal	1976-1989
THTR	Alemanha	750	750	Pebble bed	1985-1989
HTTR	Japão	30	950	Hexagonal	1998-
HTR-10	China	10	950	Pebble bed	2000-

O hélio natural é composto por 99.9998 % He-4 e o restante é He-3. O núcleo de He-4 é composto por dois prótons e dois nêutrons; o que faz dele um núcleo “duplamente mágico”, isto é, com duas camadas fechadas, segundo o modelo de camadas, dando-lhe estabilidade nuclear excepcional. Desta forma, tem uma seção de choque de captura muito pequena e a ativação por nêutrons é extremamente pequena.

Entre os gases, o hélio exibe propriedades de transporte de calor superiores, abaixo apenas do hidrogênio. O hélio não apresenta perigos de incêndios ou explosões, não é tóxico, é estável em ambientes de alta temperatura e radiação. Porém, sendo um gás monoatômico e extremamente pequeno, o hélio é capaz de se difundir através de ligas metálicas, resultando em grande tendência a vazamentos e fragilização de ligas.

As vantagens mais significativas do hélio são sua estabilidade térmica, nuclear, e inatividade química. Por essas razões, o hélio foi selecionado como o refrigerante mais adequado para altas temperaturas em reatores refrigerados a gás.

4.3.1.7. Reatores refrigerados a sal fundido

FORSBERG (2003, 2004) propôs o uso de sais fundidos como refrigerante para um reator térmico avançado de temperatura de saída de aproximadamente 750-950 °C, o AHTR, cujos elementos do núcleo exibem características em comum com os dos HTGR. Sais fundidos apresentam como principais vantagens altos pontos de ebulição, baixas pressões de vapor e ótimas propriedades de transferência de calor.

O relatório do Oak Ridge National Laboratory (ORNL) intitulado “*Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High-Temperature Reactor (AHTR)*” (WILLIAMS; TOTH; CLARNO, 2006) fornece uma revisão detalhada dos sais fundidos considerados para o circuito primário do AHTR, avaliando as propriedades físicas, propriedades nucleares e questões químicas para uma ampla gama de sais.

Os principais sais candidatos a uso no AHTR são os fluoretos. Seu uso e operação foram bem-sucedidos durante os experimentos ARE (*Aircraft Reactor Experiment*) e MSRE (*Molten-Salt Reactor Experiment*) (SERP et al., 2014). Em geral, os principais fatores que favorecem os fluoretos incluem: baixos pontos de fusão, estabilidade química em temperaturas mais altas (> 800 °C), compatibilidade com grafite, melhores propriedades neutrônicas (seções de choque de captura baixa e estabilidade em campos de alta radiação). Ainda que não reajam com o ar ou CO₂, reagem lentamente com a água. Porém, dos fluoretos puros de interesse nuclear, apenas o BeF₂ atende ao requisito de ponto de fusão, mas é muito viscoso para uso no estado puro. Apenas misturas de dois ou mais sais de fluoreto proporcionam pontos de fusão e propriedades físicas úteis.

A baixa massa atômica do lítio, assim como do berílio e, em menor grau, do flúor, faz da mistura LiF-BeF₂ um moderador de nêutrons eficaz para reatores térmicos. Lítio-7 quase puro deve ser usado para dar uma baixa seção de choque de captura parasítica. Fluoretos contendo Na, K e Zr também são possíveis candidatos, mas as propriedades nucleares são menos favoráveis. A mistura eutética do LiF-BeF₂ se encontra em 52% de BeF₂ e tem um ponto de fusão de 356 °C. Esta mistura nunca foi utilizada na prática devido ao aumento drástico da viscosidade causada pela adição de BeF₂ na mistura

eutética. O BeF_2 , que se comporta como uma substância vítrea, sendo fluido apenas em misturas de sais contendo porcentagem molar suficiente de uma base de Lewis, no caso, o fluoreto alcalino.

Em uma razão estequiométrica de 2:1, o composto $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$ (também chamado de Li_2BeF_4 ou “FLiBe”) possui um terço da viscosidade do eutético, com uma capacidade térmica específica similar, ao custo de um ponto de fusão superior, de $459\text{ }^\circ\text{C}$. Tem o dobro da densidade da água líquida e sua capacidade térmica volumétrica é de $4540\text{ kJ/m}^3\text{K}$, semelhante à da água ($4184\text{ kJ/m}^3\text{K}$), mais de quatro vezes a do sódio, e mais de duzentas vezes a do hélio em condições típicas de um reator.

Assim, o $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$ foi selecionado como o sal mais apropriado para o transporte de calor de um reator em alta temperatura.

4.3.2. Etapa 2: Avaliação segundo os requisitos para acoplamento

- Escala de classificação em relação aos requisitos básicos de projeto:
 - ⇒ **4** = *Demonstrado atendimento total ao requisito*
 - ⇒ **3** = *Espera-se que seja capaz de atender ao requisito*
 - ⇒ **2** = *Promissor, porém necessita de desenvolvimento*
 - ⇒ **1** = *Possível, porém necessita de desenvolvimento significativo*
 - ⇒ **0** = *Não é possível*

- Escala de classificação em relação à performance frente aos critérios importantes para licenciamento, construção e operação:
 - ⇒ **4** = *Excelente*
 - ⇒ **3** = *Bom*
 - ⇒ **2** = *Aceitável*
 - ⇒ **1** = *Ruim*
 - ⇒ **0** = *Inaceitável*

4.3.2.1. Reatores de água pressurizada

→ Pressão operacional: 0

As pressões extremas necessárias para a operação de PWRs em altas temperaturas eliminam esta opção.

4.3.2.2. Reatores de água fervente

→ Compatibilidade química: 0

A característica altamente oxidativa do vapor a 900 °C elimina esta opção.

4.3.2.3. Reatores refrigerados a líquido orgânico

→ Estabilidade do refrigerante: 0

A decomposição térmica (e radiolítica) dos líquidos orgânicos elimina esta opção.

4.3.2.4. Reatores refrigerados a metal alcalino líquido

→ Refrigerante mais adequado (etapa 1): ${}^7\text{Li}$ (lítio empobrecido).

→ Compatibilidade química: 2

Os metais alcalinos são muito reativos, e, portanto, geralmente corrosivos a altas temperaturas. No entanto, alguns poucos testes foram realizados a temperaturas superiores a 900 °C. Por exemplo, no âmbito do programa de reatores espaciais SP-100 da NASA, a General Electric realizou testes bem-sucedidos de compatibilidade de Li líquido escoando em circuitos feitos de liga de Nb por mais de 3200 h a 1077 °C. Porém, devido ao encerramento prematuro do programa, dados de testes de fluência, fadiga, e outros tantos capazes de abranger muitos anos de operação ainda faltam.

→ Estabilidade do refrigerante: 4

Metais líquidos são estáveis em ambientes de altas temperaturas e radiação.

→ Pressão operacional: 4

A pressão de vapor do lítio em altas temperaturas é muito baixa.

→ Adequação nuclear: 3

O projeto do sistema deve ser capaz de acomodar a produção indesejada de trítio e hélio. O uso de lítio empobrecido em alto grau minimiza a captura neutrônica pelo Li-6 e, conseqüentemente, a produção de trítio e hélio.

→ Viabilidade: 2

Não existe experiência com reatores refrigerados a lítio (embora exista significativa experiência para reatores resfriados a sódio, pressões operacionais para o sódio e outros metais alcalinos são muito altas). O teste de compatibilidade de refrigerantes de lítio para o programa SP-100 é promissor; no entanto, dados operacionais para o Li a 900 °C foram acumulados para apenas uma pequena fração do tempo de vida de um reator terrestre típico.

O nitreto de urânio (UN) foi selecionado como o combustível para o reator SP-100 porque foi descoberto que o UO_2 se dissolve no lítio em caso de vazamento do revestimento (DEMUTH, 2003). O combustível de UN, no entanto, exigiu elementos combustíveis especialmente projetados para lidar com a incompatibilidade química da liga de Nb com este tipo de combustível (um recobrimento de rênio foi utilizado).

→ Segurança: 2

A baixa pressão de vapor do lítio deve evitar a evaporação rápida do líquido refrigerante após um acidente postulado de rompimento do circuito primário.

Por outro lado, reatores resfriados a metal líquido são tipicamente reatores rápidos (não requerem moderação para a reação em cadeia), levantando algumas preocupações relativas a acidentes de reatividade. Vazios no refrigerante (por exemplo, em um acidente) reduzem a densidade local do líquido refrigerante e a taxa de captura de nêutrons, sem diminuir a moderação, de tal forma que o reator poderia vir a ter um

coeficiente de vazio positivo, o que é potencialmente perigoso e indesejável do ponto de vista da segurança.

Embora os Estados Unidos e outras nações tenham operado com segurança reatores resfriados a metais alcalinos, coeficientes de vazios positivos, o potencial para incêndios e explosões do lítio e a produção de trítio são considerações importantes de segurança.

→ Facilidade operacional: 3

Requisitos de derretimento do lítio, precauções de segurança contra incêndios e explosões e requisitos de controle do trítio produzido podem representar algumas dificuldades operacionais.

→ Custos de capital: 1

Custos elevados de capital podem resultar se ligas especiais e elementos combustíveis complexos forem necessários. O empobrecimento do lítio natural impõe um custo extra. Pressões operacionais baixas podem reduzir alguns gastos.

→ Integração com o circuito intermediário: 3

Possíveis efeitos de reatividade de vazios introduzidos por entrada de hélio do circuito intermediário devem ser considerados. Um refrigerante de metal líquido poderia ser usado para o circuito intermediário. Entretanto, a compatibilidade deste com uma planta de produção de hidrogênio pode apresentar problemas para alguns tipos de acidentes postulados, como rompimento do PHX.

4.3.2.5. Reatores refrigerados a metal pesado líquido

→ Refrigerante mais adequado (etapa 1): Pb-Bi eutético.

→ Compatibilidade química: 2

Os metais pesados são geralmente menos corrosivos que os metais alcalinos. No entanto, ainda faltam muitos testes de materiais para metais pesados líquidos a 900 °C. Além disso, foram levantadas questões relativas à possibilidade de se liberar agentes de liga de materiais estruturais em contato com Pb ou Pb-Bi muito quente. Metais refratários geralmente são os que exibem melhor compatibilidade, seguidos de aços de cromo (IAEA, 2012). Possíveis aditivos no refrigerante, em concentração controlada, podem resultar em formação de filmes óxidos protetores capazes de promover compatibilidade aceitável com os materiais a 900 °C.

→ Estabilidade do refrigerante: 4

Metais pesados são estáveis em ambientes de alta temperatura e radiação.

→ Pressão operacional: 4

A pressão de vapor do Pb-Bi é muito baixa.

→ Adequação nuclear: 3

A principal desvantagem nuclear dos refrigerantes Pb-Bi é o produto de ativação ^{210}Po resultante de captura de nêutron pelo ^{209}Bi (e decaimento beta). Embora o polônio seja muito tóxico e difícil de conter, a experiência russa sugere que o ^{210}Po pode ser gerenciado com segurança.

→ Viabilidade: 2

Fora a Rússia, poucos países possuem alguma experiência com reatores de metais pesados. A cooperação com os desenvolvedores russos pode vir a ser importante se os reatores de metais pesados forem buscados. A experiência com estes reatores é limitada a temperaturas muito abaixo de 900 °C. Embora promissora, a ausência de dados de materiais e combustíveis apropriados para esses sistemas impõe um risco considerável de desenvolvimento.

→ Segurança: 3

A baixa pressão de vapor dos metais pesados fornece as vantagens de segurança de evitar LOCA devido à evaporação rápida do refrigerante e impedir a liberação explosiva de um refrigerante de alta pressão.

Reatores resfriados a metais pesados são normalmente propostos como reatores rápidos. No entanto, os refrigerantes de metais pesados possuem uma vantagem sobre os metais alcalinos, pois não tendem a apresentar coeficientes de vazio positivos. Além disso, o Pb-Bi não apresenta riscos de incêndio ou explosão química. Por outro lado, depósitos excessivos de impurezas nas superfícies de troca de calor (especialmente elementos combustíveis), podem levar a aumento da temperatura do revestimento. O produto de ativação Po-210, resultante da reação de captura (n,γ) do Bi-209, apresenta considerações adicionais.

→ Facilidade operacional: 3

Questões de solidificação/liquefação e remoção de impurezas do Pb-Bi podem resultar em complexidade operacional adicional.

→ Custos de capital: 3

Baixas pressões operacionais e maiores densidades de potência podem reduzir o tamanho do sistema e custos de capital. A necessidade de sistemas para manter o Pb-Bi em estado líquido podem resultar em custos adicionais.

→ Integração com o circuito intermediário: 3

Possíveis efeitos de reatividade de vazios por ingresso de hélio do circuito intermediário devem ser considerados. Um refrigerante de metal líquido poderia ser usado para o loop intermediário; entretanto, a compatibilidade com a planta de hidrogênio pode apresentar problemas para alguns acidentes postulados, como rompimento do PHX.

4.3.2.6. Reatores refrigerados a gás

→ Refrigerante mais adequado (etapa 1): hélio.

→ Compatibilidade química: 4

Com baixa concentração de impurezas, o hélio é um gás quimicamente inerte, mesmo na temperatura exigida de 900 °C. Embora interações com materiais possam resultar de impurezas no refrigerante, a experiência operacional com outros reatores como Fort St. Vrain, AVR e, atualmente, o HTTR não mostraram problemas significativos relacionados a impurezas no refrigerante. O HTTR, particularmente, utiliza um aço de Cr-Mo para o vaso de pressão do reator (GOTO et al., 2012).

→ Estabilidade do refrigerante: 4

O hélio é estável em ambientes de alta temperatura e radiação.

→ Pressão operacional: 3

As pressões de operação do gás são relativamente altas, mas estão bem dentro da experiência operacional para reatores nucleares. O HTR-10 funciona a 3 MPa e o HTTR a 4 MPa, enquanto que os BWR típicos ficam em torno dos 7 MPa e os PWR, 15 MPa (IAEA, 2013).

Altas pressões devem ser evitadas principalmente em caso de utilização de ciclos termoquímicos para a produção de H₂. Para o ciclos, as reações químicas que requerem maior aporte de calor também são aquelas que geram aumento de entropia (FUNK; REINSTROM, 1966), geralmente com aumento do número de mols das espécies químicas. Segundo o princípio de Le Chatelier, o equilíbrio dessas reações na direção dos produtos é favorecido por baixas pressões. Com a planta termoquímica à baixa pressão e o circuito primário à alta, isso impõe maiores diferenças de pressão nos trocadores de calor, IHX e/ou PHX.

Portanto, embora o funcionamento da tecnologia já tenha sido demonstrado, uma nota 3 será concedida, pois as pressões para reatores a hélio não exibem a melhor compatibilidade com ciclos termoquímicos.

→ Adequação nuclear: 4

O He-4 é um núcleo “nobre”, e portanto a captura e ativação por nêutrons é insignificante.

→ Viabilidade: 4

De todos os refrigerantes/reatores considerados para a produção de altas temperaturas, os HTGRs refrigerados à hélio são os que atingiram o maior grau de avanço técnico. Questões sobre configuração do núcleo e tipo de combustível já foram estudadas extensivamente (ELDER; ALLEN, 2009). Três reatores tipo HTGR já superaram a marca de 900 °C de temperatura de saída (AVR, HTTR e HTR-10), e diversos testes de performance e segurança foram realizados ao longo das últimas cinco décadas.

→ Segurança: 3

As propriedades de transferência de calor inferiores do hélio implicam em possíveis maiores temperaturas no combustível. Todavia, os combustíveis TRISO utilizados nos HTGR mostraram-se excelentes no confinamento dos produtos de fissão e baixa taxa de defeitos, após irradiação por três anos e subsequente exposição à temperatura de 1800 °C (AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, 2013). Testes em operação e simulações computacionais mostraram que os HTGR são capazes de suportar desde as mais frequentes ocorrências operacionais à acidentes de perda de circulação (LOFA, *loss-of-flow accident*), devido a coeficientes de reatividade negativos e remoção passiva de calor de decaimento por circulação natural (GOTO et al., 2012; SHIOZAWA et al., 2004). A potência nominal máxima dos HTGR deve ser limitada a 600 MW_t de modo a garantir essa remoção passiva de calor de decaimento (ELDER; ALLEN, 2009).

Embora a operação a alta pressão implique a possibilidade de perda rápida de refrigerante, a alta capacidade térmica dos blocos de grafite atenua os efeitos desses tipos de acidentes, resultando em aquecimento do núcleo muito gradual.

Contudo, as propriedades de transferência de calor inferior em relação aos refrigerantes líquidos criam necessidades de bombeamento maiores em comparação com os refrigerantes líquidos. Como consequência direta, os reatores resfriados a gás geralmente precisam de uma larga faixa de temperatura no IHX/reator para transferir o calor de forma a diminuir a vazão, minimizando os custos de bombeamento. Isso impõe maiores tensões por gradientes térmicos nos vasos. A tensão aceitável deve ser limitada de modo a evitar danos por fluência nessas estruturas.

→ Facilidade operacional: 3

Além da falta de uma grande experiência operacional em comparação com PWRs e BWRs, não são identificados problemas operacionais significativos. O desacoplamento dos cálculos neutrônico e termohidráulico deve tornar os modelos computacionais mais simples. No entanto, as taxas máximas de variação da temperatura do refrigerante devem ser mais limitadas, de forma a minimizar as tensões térmicas adicionais nas estruturas durante o transiente de temperatura.

Para o exemplo do HTTR, baseado em uma análise paramétrica da integridade estrutural do IHX, a taxa de mudança máxima permitida para a temperatura do líquido refrigerante é limitada a 15 °C/h em temperaturas de 650 °C ou acima (IAEA, 2013). Procedimentos para detecção de vazamentos de hélio também devem ser adotados.

→ Custos de capital: 2

As fracas características de transferência de calor e os grandes volumes de grafite necessários para moderação efetiva geralmente resultam em sistemas razoavelmente grandes. Além disso, grandes sistemas de reatores combinados com a necessidade de conter um refrigerante de alta temperatura e alta pressão podem resultar em custos de capital significativos. Custos adicionais de capital resultarão se uma estrutura extra de contenção for necessária.

→ Integração com o circuito intermediário: 4

O hélio é inteiramente compatível com um circuito intermediário cujo fluido de transporte de calor também é hélio. O uso deste gás quimicamente nobre para a conexão com a planta de H₂ evita uma série de consequências indesejadas de certos acidentes postulados, como ruptura do circuito intermediário ou vazamento pelo PHX.

4.3.2.7. Reatores refrigerados a sal fundido

→ Refrigerante mais adequado (etapa 1): 2LiF-BeF₂ (FLiBe)

→ Compatibilidade química: 3

A liga Hastelloy-N foi qualificada para operação em até 750 °C, mas em temperaturas superiores sofre fluência. Embora existam muitas outras ligas candidatas, estas não foram qualificadas para o serviço nuclear. No MSRE, quase nenhuma corrosão foi observada no circuito intermediário, o qual utilizava o $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$ limpo, sem combustível líquido dissolvido. Espera-se que seja compatível com o grafite, uma vez que testes (fora de reator) foram conduzidos a 1400 °C sem interações entre o sal e grafite (FORSBERG, 2004). Contudo, a experiência em altas temperaturas ainda é relativamente limitada.

→ Estabilidade do refrigerante: 3

Os sais fundidos são estáveis em ambientes de alta temperatura e radiação; no entanto, faltam dados de operação de longo prazo.

→ Pressão operacional: 4

A pressão de vapor do FLiBe é sempre muito baixa em todas as faixas de temperatura.

→ Adequação nuclear: 3

A ativação de sais de fluoreto deve ser baixa e espera-se que o coeficiente de vazios seja negativo. Os sais de fluoreto de lítio exigirão o uso de lítio empobrecido (>99,99% ^7Li) para reduzir a captura de nêutrons e a geração de trítio e hélio.

→ Viabilidade: 3

Os Estados Unidos desenvolveram a tecnologia de sal derretido para o MSRE. Para o AHTR, projeta-se o uso do combustível TRISO, o mesmo utilizado atualmente nos HTGR. Por outro lado, as diferenças entre sal fundido e o hélio provavelmente exigirão modificação do layout do núcleo. Além disso, a ótima capacidade de transferência de calor dos sais fundidos deve reduzir a temperatura máxima do combustível e das estruturas em relação aos reatores resfriados a gás. A falta de dados adequados de longo prazo na faixa de temperatura desejada também impõe um risco de desenvolvimento. Espera-se que o AHTR seja viável, mas isto ainda não foi demonstrado.

→ Segurança: 4

Refrigerantes de sal fundido possuem vantagens de segurança dos HTGR, bem como vantagens de sal fundido. Se a forma básica de combustível do HTGR não for substancialmente alterada, a alta capacidade térmica dos blocos de grafite resulta em aquecimento do núcleo muito gradual no caso de LOFA.

A baixa pressão dos sais fundidos fornece a vantagem de evitar LOCA, devido à evaporação rápida do refrigerante, e a liberação explosiva de um refrigerante de alta pressão é evitada. A capacidade de retenção de produtos de fissão do combustível TRISO oferece outra vantagem de segurança. Espera-se que os coeficientes de temperatura e de vazios sejam negativos.

Além disso, os sais fundidos não apresentam riscos de incêndio ou explosão química. A toxicidade dos sais fundidos pode apresentar considerações de segurança, mas, no geral, os reatores de sal fundido parecem oferecer vantagens de segurança excepcionais.

→ Facilidade operacional: 3

O FLiBe líquido é um sal transparente, facilitando inspeções visuais no núcleo. A temperatura de fusão muito alta pode apresentar algumas dificuldades operacionais.

→ Custos de capital: 3

Baixas pressões operacionais podem reduzir significativamente custos de capital, mas o sistema de descongelamento de alta temperatura requerido pode representar despesas de capital adicionais, assim como o uso de lítio empobrecido.

→ Integração com o circuito intermediário: 3

Ainda que o coeficiente de vazio deva ser negativo, possíveis efeitos de reatividade dos vazios introduzidos pelo vazamento de hélio do circuito intermediário devem ser considerados. Um refrigerante de sal fundido poderia ser usado para o circuito intermediário; entretanto, a compatibilidade com a planta de hidrogênio pode apresentar problemas para alguns acidentes postulados.

A Tabela 14 contém o resultado das avaliações feitas. Uma média geral foi calculada para cada tipo de reator como uma figura de mérito para fins comparativos.

Tabela 14: Resultado da análise comparativa dos diferentes tipos de reatores para produção de H₂.

Requisitos	Metal alcalino (⁷Li)	Metal pesado (Pb-Bi)	Gás (He)	Sal (FLiBe)	PWR	BWR	Orgânico
Compatibilidade química	2	2	4	3	-	0	-
Estabilidade do refrigerante	4	4	4	3	-	-	0
Pressão operacional	4	4	3	4	0	-	-
Adequação nuclear	3	3	4	3	-	-	-
Viabilidade	2	2	4	3	-	-	-
Segurança	2	3	3	4	-	-	-
Facilidade operacional	3	3	3	3	-	-	-
Custos de capital	1	3	2	3	-	-	-
Integração com o circuito intermediário	3	3	4	3	-	-	-
Média geral	2,7	3,0	3,4	3,2	0	0	0

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados os usos para o hidrogênio e os principais métodos para sua produção em larga escala, a alta temperatura. Métodos de produção centralizados, em grandes quantidades, favorecem o uso de reatores nucleares dedicados à produção de hidrogênio, com basicamente nenhuma emissão de CO₂. Em sequência, foram discutidos os tipos de reatores nucleares para suprir as necessidades energéticas de uma planta de produção de hidrogênio, e diferentes refrigerantes foram comparados quanto a capacidade de entregar calor em temperaturas da ordem de 900 °C, de maneira viável, segura e econômica.

Observou-se que a reforma de vapor de metano, com ou sem captura de carbono, é a opção que apresenta o melhor custo-benefício a curto e médio prazos, devido ao grau de avanço da tecnologia e ao baixo custo dos combustíveis fósseis, principalmente o gás natural. Na medida em que o preço do gás natural aumentar, como se prevê, a técnica passará a ser menos competitiva.

Os métodos baseados na dissociação da água oferecem uma rota completamente limpa e sustentável, produzindo apenas H₂ e O₂ a partir de uma das matérias-primas mais abundantes no planeta. A eletrólise depende fortemente de avanços na fabricação das células e do preço da eletricidade. Em períodos de baixa demanda elétrica (como à noite) a técnica pode se tornar mais vantajosa. Ciclos termoquímicos, como o ciclo S-I, apresentam maiores eficiências de produção, não dependendo (necessariamente) de consumo elétrico. Suas principais limitações são a toxicidade e corrosividade das substâncias envolvidas, e as dificuldades nas etapas de separação. O desenvolvimento de materiais e ligas metálicas para operação nessas temperaturas é uma necessidade comum a todos os ciclos termoquímicos.

Deve-se ressaltar que a introdução da energia nuclear no mercado de calor ou calor e energia combinados (CHP, *combined heat and power*) irá trazer repercussões globais, uma vez que tanto o setor nuclear quanto os potenciais usuários finais já são atores globais. Assim, a demonstração do acoplamento de uma fonte de calor nuclear a um complexo industrial deve ocorrer em nível global. Isto requer apoio político e financiamento para P&D, além de esforços para estabelecer parcerias público-privada internacionais e para aproximar a comunidade nuclear dos usuários finais.

Os atuais requisitos de segurança, basicamente orientados para as usinas nucleares LWR, devem ser modificados para a Geração IV e novos reatores para produção de hidrogênio, garantindo que sejam inerentemente seguros, confiáveis e simples de operar. Isso ajudará na sua implantação industrial, coordenará o processo de licenciamento e reduzirá as incertezas para obter a concordância das autoridades nacionais e locais, do setor nuclear e de hidrogênio.

Segundo a análise comparativa realizada, baseada nos requisitos traçados neste trabalho, dos tipos de reator nuclear analisados, os reatores refrigerados à hélio foram identificados como os que possuem atualmente a melhor compatibilidade para a produção de H_2 , principalmente devido à inércia química e nuclear do hélio e o avançado grau de maturidade técnica dos designs de HTGRs. No geral, esta abordagem parece ser bem adequada como fonte de calor para a aplicação pretendida, e nenhum grande requisito de desenvolvimento é identificado. Os reatores refrigerados à sal fundido (MSCRs) parecem tecnicamente viáveis e muito promissores, principalmente no que diz respeito a baixas pressões operacionais e segurança do conceito, aproveitando algumas vantagens dos reatores HTGR, como os combustíveis TRISO, mas os custos de desenvolvimento relativamente altos colocam esta abordagem na categoria de alternativa promissora. Os reatores refrigerados à água, PWR de água supercrítica e BWR com superaquecimento, assim como os reatores refrigerados à líquidos orgânicos (polifenilos) mostraram-se incapazes de cumprir minimamente os requisitos básicos de projeto para lidar com as altas temperaturas necessárias.

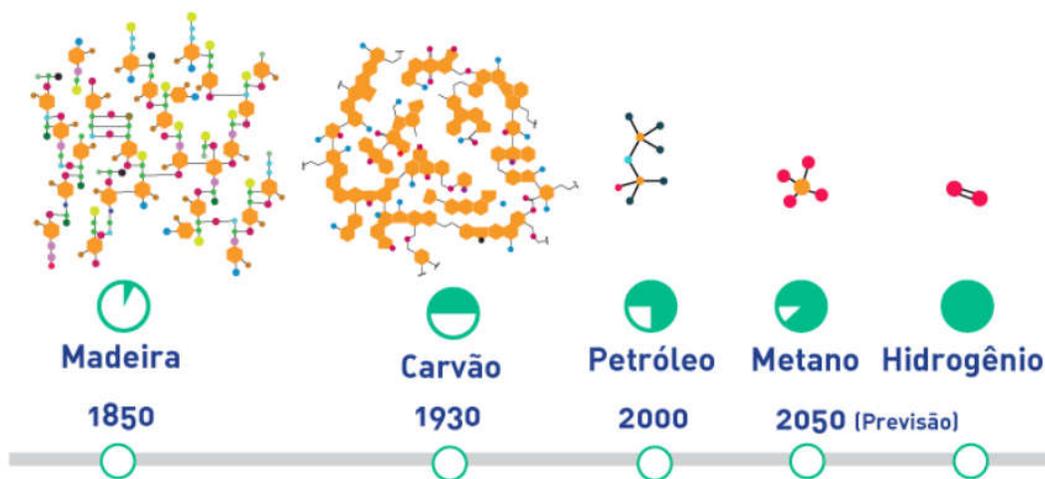


Figura 18 – Progressão do conteúdo de hidrogênio dos combustíveis (MIRANDA, 2011).

Por fim, nota-se que, ao longo do tempo, fontes de energia baseadas no carbono vêm sendo progressivamente substituídas por fontes de energia com baixo ou nenhum teor de carbono, com crescente quantidade de hidrogênio (Figura 18). Espera-se que a energia de hidrogênio seja responsável por uma fração crescente da geração de energia nas próximas décadas. Assim, uma matriz energética baseada fortemente no hidrogênio obtido a partir de fontes limpas anunciaria o fim da era da energia do carbono.

6. BIBLIOGRAFIA

AMERICAN NUCLEAR SOCIETY. TRISO fuel development progresses at INL, ORNL. **Nuclear News**, v. 56, nº 12, nov. 2013.

BAHRI, C. N. A. C. Z. et al. **Characteristic of molten fluoride salt system LiF-BeF₂ (Flibe) and LiF-NaF-KF (Flinak) as coolant and fuel carrier in molten salt reactor (MSR)**. 2017 Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4972932>>. Acesso em: 2 ago. 2018

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentos da termodinâmica**. São Paulo: Edgard blucher, 2009.

BOSSSEL, U.; ELIASSON, B. **Energy and the hydrogen economy**, 8 jan. 2003. Disponível em: <https://www.afdc.energy.gov/pdfs/hyd_economy_bossel_eliasson.pdf>

CARCASSI, M. N.; FINESCHI, F. Deflagrations of H₂-air and CH₄-air lean mixtures in a vented multi-compartment environment. **Energy**, v. 30, n. 8, p. 1439–1451, jun. 2005.

DA SILVA VERAS, T. et al. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 4, p. 2018–2033, jan. 2017.

DEMUTH, S. F. SP100 space reactor design. **Progress in Nuclear Energy**, v. 42, n. 3, p. 323–359, 1 abr. 2003.

DINCER, I.; ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 11094–11111, set. 2015.

ELDER, R.; ALLEN, R. Nuclear heat for hydrogen production: Coupling a very high/high temperature reactor to a hydrogen production plant. **Progress in Nuclear Energy**, v. 51, n. 3, p. 500–525, abr. 2009.

EWAN, B.; ALLEN, R. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 8, p. 809–819, jul. 2005.

FERMI, E.; SZILÁRD, L. **Neutronic reactor**, 17 maio 1955. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US2708656/en>>. Acesso em: 3 ago. 2018

FERMI, E.; SZILÁRD, L. **Method of operating a neutronic reactor**, 9 jul. 1957. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US2798847A/en>>. Acesso em: 3 ago. 2018

FORSBERG, C. W. Hydrogen, nuclear energy, and the advanced high-temperature reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 28, 2003.

FORSBERG, C. W. **Reactors with Molten Salts: Options and Missions**. Cadarache, França, set. 2004. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.532.1495&rep=rep1&type=pdf>>.

- FORSBERG, C. W. **Synergistic Benefits of a Nuclear-Renewable Hydrogen Economy**. Proceeding of the 17th Annual U.S. Hydrogen Association. **Anais...** In: 17TH ANNUAL U.S. HYDROGEN MEETING. Long Beach, CA: mar. 2006
- FORSBERG, C. W. Future hydrogen markets for large-scale hydrogen production systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 4, p. 431–439, mar. 2007.
- FROMM, L. W.; ANDERSON, K. Engineering Data for Diphenyl Cooled Nuclear Reactors. **Nuclear Science and Engineering**, v. 2, n. 2, p. 160–169, abr. 1957.
- FUNK, J. E. Thermochemical hydrogen production: past and present. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 3, p. 185–190, mar. 2001.
- FUNK, J. E.; REINSTROM, R. M. Energy Requirements in Production of Hydrogen from Water. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 5, n. 3, p. 336–342, jul. 1966.
- GIF. **A Technology Roadmap Update for Generation IV nuclear energy systems**, 2014.
- GLASSTONE, S.; SESONSKE, A. **Nuclear reactor engineering: reactor systems engineering**. Place of publication not identified: Springer, 2012.
- GORENSEK, M. B.; FORSBERG, C. W. Relative economic incentives for hydrogen from nuclear, renewable, and fossil energy sources. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 9, p. 4237–4242, maio 2009.
- GOTO, M. et al. Long-term high-temperature operation of the HTTR. **Nuclear Engineering and Design**, v. 251, p. 181–190, out. 2012.
- HARTH, R. et al. **The EVA II/ADAM II pilot plant - construction and operation**. [s.l.] Kernforschungsanlage Juelich G.m.b.H. (Germany, F.R.). Projekt Nukleare Fernenergie (NFE), mar. 1985.
- HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition**. Hoboken: CRC Press, 2014.
- HICKS, W. T. Evaluation of Vapor-Pressure Data for Mercury, Lithium, Sodium, and Potassium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 8, p. 1873–1880, 15 abr. 1963.
- HWANG, S.-C.; LEIN, R. D.; MORGAN, D. A. Noble Gases. In: JOHN WILEY & SONS, INC. (Ed.). **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- IAEA. **Liquid metal coolants for fast reactors cooled by sodium, lead, and lead-bismuth eutectic**. [s.l.: s.n.].
- IAEA. **Hydrogen production using nuclear energy**. [s.l.: s.n.].
- IEA. Key World Energy Statistics 2017. p. 97, 2017.
- IPCC. **Climate Change 2014: Synthesis Report**. Geneva, Switzerland: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014.
- JONES, F. A. The Effect of a High-Temperature High-Pressure Nitrogen Environment with Carbonaceous Impurities on the Performance of Three Austenitic Alloys. 2007.

KASAHARA, S. et al. Flowsheet study of the thermochemical water-splitting iodine–sulfur process for effective hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 4, p. 489–496, mar. 2007.

KASAHARA, S. et al. Current R&D status of thermochemical water splitting iodine–sulfur process in Japan Atomic Energy Agency. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 19, p. 13477–13485, maio 2017.

KELLY, J. E. Generation IV International Forum: A decade of progress through international cooperation. **Progress in Nuclear Energy**, v. 77, p. 240–246, nov. 2014.

KUGELER, K.; BARNERT, H. **Application of the high temperature reactor in the energy economy**: High temperature applications of nuclear energy. [s.l.] International Atomic Energy Agency (IAEA), 1994.

LAN, R.; IRVINE, J. T. S.; TAO, S. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1482–1494, jan. 2012.

LUTZ, A. et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, n. 2, p. 159–167, fev. 2003.

LYALL, H. G. A comparison of helium and CO₂ as reactor coolants. **Journal of Nuclear Energy**, v. 26, n. 2, p. 49–60, 1 fev. 1972.

MACDONALD, P. et al. **Feasibility Study of Supercritical Light Water Cooled Reactors for Electric Power Production**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.osti.gov/servlets/purl/835712-WbE6tM/native/>>. Acesso em: 2 ago. 2018.

MALDONADO, J. et al. **PWC-11 Fabrication Methods for Optimum Strength for SP-100 Applications**. AIP, 1994. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2950146>>. Acesso em: 5 ago. 2018

MANSILLA, C. et al. CO₂-free hydrogen as a substitute to fossil fuels: What are the targets? Prospective assessment of the hydrogen market attractiveness. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 12, p. 9451–9458, jun. 2012.

MINGYI, L. et al. Thermodynamic analysis of the efficiency of high-temperature steam electrolysis system for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 177, n. 2, p. 493–499, mar. 2008.

MIZIA, R. E. **Next Generation Nuclear Plant Intermediate Heat Exchanger Acquisition Strategy**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.osti.gov/servlets/purl/1389177/>>. Acesso em: 28 jul. 2018.

MOUGIN, J. Hydrogen production by high-temperature steam electrolysis. In: **Compendium of Hydrogen Energy**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 225–253.

Myrrha accelerates towards realisation - World Nuclear News. Disponível em: <http://www.world-nuclear-news.org/NN-Myrrha_accelerates_towards_realisation-1510137.html>. Acesso em: 6 ago. 2018.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597–611, jan. 2017.

Nuclear Reactors | Nuclear Power Plant | Nuclear Reactor Technology - World Nuclear Association. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information->

library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-power-reactors/nuclear-power-reactors.aspx>. Acesso em: 7 ago. 2018.

PING, Z. et al. Progress of nuclear hydrogen production through the iodine–sulfur process in China. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1802–1812, jan. 2018.

RAJ, B.; CHELLAPANDI, P.; VASUDEVA RAO, P. R. **Sodium fast reactors with closed fuel cycle**. [s.l.: s.n.].

ROSEN, M. A. Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: A review. **Energy**, v. 35, n. 2, p. 1068–1076, fev. 2010.

RUSSELL, J. L., Jr. et al. **Water splitting - A progress report**. In: 1ST WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE, VOLUME 1. 1976Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/1976whe1.conf....1R>>. Acesso em: 27 ago. 2018

SERP, J. et al. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives. **Progress in Nuclear Energy**, v. 77, p. 308–319, 1 nov. 2014.

SHIOZAWA, S. et al. Overview of HTTR design features. **Nuclear Engineering and Design**, v. 233, n. 1–3, p. 11–21, out. 2004.

SHIRVAN, K.; FORREST, E. Design of an Organic Simplified Nuclear Reactor. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 48, n. 4, p. 893–905, 1 ago. 2016.

SHIRVAN, K.; KAZIMI, M. Superheated Water-Cooled Small Modular Underwater Reactor Concept. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 48, n. 6, p. 1338–1348, 1 dez. 2016.

STERN, N. H.; GREAT BRITAIN (EDS.). **The economics of climate change: the Stern review**. Cambridge, UK; New York: Cambridge University Press, 2007.

TODREAS, N. E.; KAZIMI, M. S. **Nuclear systems. 1: Thermal hydraulic fundamentals**. 2. printing ed. New York: Hemisphere Publ. Corp, 1993.

TSUTSUMI, A. **Thermodynamics of Water Splitting - Energy Carriers And Conversion Systems With Emphasis On Hydrogen**. [s.l.] Tokio Ohta - EOLSS Publications, 2009. v. 1

WILLIAMS, D. F.; TOTH, L. M.; CLARNO, K. T. **Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High Temperature Reactor (AHTR)**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.osti.gov/servlets/purl/885975-9IC4H7/>>. Acesso em: 1 ago. 2018.

WORLD COAL ASSOCIATION. **Where is coal found?** Disponível em: <<https://www.worldcoal.org/coal/where-coal-found>>. Acesso em: 14 ago. 2018.

XIAO, L.-P.; SONG, G.-Y.; SUN, R.-C. Effect of Hydrothermal Processing on Hemicellulose Structure. In: RUIZ, H. A.; HEDEGAARD THOMSEN, M.; TRAJANO, H. L. (Eds.). **Hydrothermal Processing in Biorefineries**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 45–94.

YANG, J.-E. Fukushima Dai-Ichi Accident: Lessons Learned And Future Actions From The Risk Perspectives. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 46, n. 1, p. 27–38, 1 fev. 2014.