



Estudo do Beneficiamento do Hidrogênio Coproduzido por
Eletrocloração da Água do Mar em Usinas Nucleares

Caroline Lima Henriques
Giselle Revoredo Lourenço

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha
Dr. Maurício Carvalho Matheus

Abril de 2022

ESTUDO DO BENEFICIAMENTO DO HIDROGÊNIO
COPRODUZIDO POR ELETROCLORAÇÃO DA ÁGUA DO
MAR EM USINAS NUCLEARES

Caroline Lima Henriques

Giselle Revoredo Lourenço

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.

Marcelo Mendes Viana , D.Sc.

Orientado por:

Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

Maurício Carvalho Matheus, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Abril de 2022

Ficha Catalográfica

Lima Henriques, Caroline

Revoredo Lourenço, Giselle

Estudo do Beneficiamento do Hidrogênio Coproduzido por Eletrocloração da Água do Mar em Usinas Nucleares / Caroline Lima Henrique e Giselle Revoredo Lourenço. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

60 páginas

Orientadores: Armando Lucas Cherem da Cunha e Maurício Carvalho Matheus

1. Hidrogênio. 2. Nuclear. 3. Eletrocloração. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Armando Lucas Cherem da Cunha e Maurício Carvalho Matheus.

“Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme”

Antoine Lavoisier

AGRADECIMENTOS

À Deus somos eternamente gratas, primeiramente por seu amor incondicional por nós, por todas as bênçãos recebidas, em especial ao longo desta graduação, por ser fiel e sempre presente nas nossas vidas.

Agradecemos às nossas famílias pelo amor e compreensão, por todo incentivo e suporte nesta caminhada.

Ao nosso orientador Armando pelo exemplo de professor e de pessoa com quem tivemos grandes ensinamentos, por acreditar no nosso potencial para conduzir este trabalho e pelas orientações. Obrigada pela confiança, paciência e atenção que foram essenciais para a conclusão deste projeto.

Ao nosso coorientador Maurício, que sempre se mostrou disponível e atencioso para nos ajudar a superar as dificuldades com ideias que trouxeram grandes contribuições para o nosso trabalho.

À Karla Kwiatkowski e ao Nelri Leite por compartilharem mais detalhes sobre o projeto de beneficiamento do hidrogênio produzido nas usinas nucleares e por se demonstrarem sempre muito solícitos para tirar nossas dúvidas e nos ajudar.

Aos nossos amigos pela sincera amizade nos bons e nos maus momentos, pela compreensão e por sempre acreditarem em nós.

Aos nossos professores por todo conhecimento compartilhado, por nos desafiar e nos inspirarem a ir mais longe.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro por nos oferecer um ensino de qualidade, gratuito e por ter nos proporcionado a oportunidade de realizar o programa de Duplo Diploma na França.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ESTUDO DO BENEFICIAMENTO DO HIDROGÊNIO COPRODUZIDO POR ELETROCLORAÇÃO DA ÁGUA DO MAR EM USINAS NUCLEARES

Caroline Lima Henriques
Giselle Revoredo Lourenço

Abril, 2022

Orientadores: Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha e
Dr. Maurício Carvalho Matheus

RESUMO

No processo de transição energética em curso no mundo, buscam-se fontes energéticas que garantam, simultaneamente, a descarbonização e a segurança energética mundial. O hidrogênio é uma fonte que se insere neste contexto como um vetor energético limpo e, por isso, vem sendo alvo de políticas públicas e projetos privados em diversos países. Atualmente, as principais rotas de produção do hidrogênio são a partir de combustíveis fósseis, com emissões significativas de gás carbônico. Assim, rotas alternativas de produção estão sendo estudadas em todo o mundo, com foco no hidrogênio verde. O presente estudo de caso trata do beneficiamento do hidrogênio coproduzido pelo processo de eletrocloração, tecnologia eletroquímica que visa produzir hipoclorito de sódio a partir de água do mar. As usinas nucleares localizadas à beira mar utilizam a água do mar como fluido refrigerante no circuito terciário de refrigeração (condensadores). Hipoclorito de sódio produzido por eletrocloração é adicionado a este fluido refrigerante de forma a atuar como biocida para evitar o crescimento e proliferação de organismos marinhos (cracas) nos equipamentos e tubulações desse circuito terciário. Há um interesse no uso do hidrogênio coproduzido nesse processo como fonte primária para produção de energia elétrica utilizando células a combustível e para alimentar as centrais nucleares no processo de resfriamento dos geradores elétricos. No entanto, antes de ser usufruído para estes fins, o hidrogênio precisa passar por um processo de purificação para chegar à pureza necessária para aplicação em células a combustível (99,97%). Dessa forma, diferentes técnicas de purificação de hidrogênio foram analisadas. As tecnologias baseadas em adsorção e destilação criogênica são os métodos mais convencionais, mas que encontram algumas restrições, relacionadas ao alto custo de energia e de investimento que tornam esses processos não economicamente lucrativos em algumas circunstâncias. Como resultado, a tecnologia de membrana surgiu para lidar com essas limitações. Em comparação com os outros métodos, a tecnologia de separação por membranas tem potencial econômico na redução de custos operacionais, simplificando o processo, minimizando as operações das unidades e diminuindo o consumo de energia, além da possibilidade de obter maior pureza. Dentre as membranas orgânicas e inorgânicas, as inorgânicas apresentam maior seletividade e permeabilidade, além de poder operar em temperaturas mais altas. Um dos métodos mais comuns para purificação de hidrogênio é através de membranas metálicas densas, especialmente membranas de paládio pela capacidade de permear hidrogênio com elevadíssima seletividade. Entretanto, quando é utilizado paládio puro, além de ser um material muito caro, essas membranas podem sofrer fragilização pelo hidrogênio. Sendo assim, é feita a mistura de paládio com outros metais eliminando a possibilidade de fratura. Para o processo de beneficiamento de hidrogênio da planta em questão, verificou-se que a utilização da tecnologia de separação de membranas de ligas de paládio oferece o melhor custo-benefício.

ÍNDICE

Capítulo I - INTRODUÇÃO	1
I.1 JUSTIFICATIVA	2
Capítulo II - OBJETIVOS	3
II.1 OBJETIVOS GERAIS	3
II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
Capítulo III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
III.1 PROPRIEDADES DO HIDROGÊNIO	4
III.2 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	5
III.2.1 Reforma de Combustíveis Fósseis	6
III.2.2 Gaseificação de Combustíveis Sólidos	8
III.2.3 Eletrólise da Água	8
III.2.4 Eletrólise de Água Salgada	11
III.3 DEMANDA E APLICAÇÕES DO HIDROGÊNIO	12
III.3.1 Células a Combustível.....	13
III.3.2 Fluído de Resfriamento em Geradores.....	15
III.4 MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	15
III.4.1 Destilação Criogênica	16
III.4.2 Separação por Adsorção.....	17
III.4.3 Separação por Membranas	20
III.4.4 Comparação das Técnicas de Purificação	27
Capítulo IV - ESTUDO DE CASO	30
IV.1 USINA NUCLEAR E SISTEMA DE RESFRIAMENTO.....	31
IV.2 ÁGUA DO MAR COMO FLUÍDO DE RESFRIAMENTO	32
IV.3 SISTEMA DE PRODUÇÃO DE HIPOCLORITO A PARTIR DE ÁGUA DO MAR 33	
IV.3.1 Descrição dos Equipamentos de Processo	34
IV.3.2 Capacidade de Produção das Instalações	37
IV.4 APROVEITAMENTO DO H ₂ PRODUZIDO	38
IV.5 ESCOLHA DA TECNOLOGIA DE PURIFICAÇÃO	41
IV.6 SISTEMA DE BENEFICIAMENTO DE HIDROGÊNIO	43
Capítulo V - CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
V.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46
Capítulo VI - BIBLIOGRAFIA.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fontes de produção de hidrogênio no ano de 2020 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).	5
Figura 2 - Esquema da célula de eletrólise alcalina (ARZAMENDI; DIE; GANDI, 2013).	10
Figura 3 - Esquema da célula de eletrólise com membrana de troca de prótons (ARZAMENDI; DIE; GANDI, 2013).	11
Figura 4 - Demanda de hidrogênio por setor dos anos 2000 à 2020 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).	13
Figura 5 - Representação geral da montagem de uma célula a combustível (PERLES, 2008).	14
Figura 6 - Planta de destilação criogênica (CHINA NATIONAL AIR SEPARATION ENGINEERING CO., [s.d.]).	16
Figura 7 - Ciclos de oscilação de pressão e oscilação de temperatura em PSA e TSA (DARREN BROOM, [s.d.]).	18
Figura 8 - Etapas do processo PSA (Adaptado, PATRÍCIO, 2016).	19
Figura 9 - Purificação de hidrogênio por membranas metálicas (SILVA, 2008).	25
Figura 10 - Usinas Nucleares 1, à direita, e 2, à esquerda.(BBC, 2019).	30
Figura 11 - Esquema de uma usina nuclear com apresentação dos circuitos de resfriamento, adaptado de (IRSN, [s.d.]).	31
Figura 12 - Representação esquemática da planta de eletrocloração da Usina 1.	34
Figura 13 - Foto ilustrativa de um conjunto de eletrolisadores encontrada na literatura (TONTU; BILGILI; SAHIN, 2021).	35
Figura 14 - Foto da instalação de eletrocloração da Usina 1 vista de fora na qual podemos ver o tanque de armazenamento/separação (LEITE, 2021).	36
Figura 15 - Esquema simplificado do processo proposto de beneficiamento do hidrogênio.	44

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do hidrogênio, adaptado de (SRINIVASAN et al., 2015).....	4
Tabela 2 – Etapas do processo PSA.	19
Tabela 3 - Tecnologias de purificação de hidrogênio, adaptado de (MAO et al., 2021; RHANDI et al., 2020).....	29
Tabela 4 - Estimativa de custo anual, comparação entre o uso de cloro gasoso e eletrocloração (LEITE; GONÇALVES, 1999).....	33
Tabela 5 - Capacidade de produção total da unidade de eletrocloração e produção efetiva.....	38
Tabela 6 - Capacidade de produção e consumo interno de hidrogênio usado nos geradores nas Usinas 1 e 2, adaptado de (LEITE; NUNEZ; PERROTA, 2009).....	39
Tabela 7 - Requisitos de pureza do hidrogênio das aplicações de interesse.....	39
Tabela 8 - Composição do gás extraído do sistema de eletrocloração da Usina 2, adaptado de (LEITE; NUNEZ; PERROTA, 2009)	40
Tabela 9 - Principais características da corrente de hidrogênio produzido (junção das correntes das usinas 1 e 2).	41
Tabela 10 - Comparação entre as tecnologias PSA e membrana de paládio.....	42

ABREVIATURAS

ASCM	<i>Adsorption Selective Carbon Membrane</i>
CaC	<i>Célula a Combustível</i>
CMSM	<i>Carbon Molecular Sieve Membrane</i>
PEM	<i>Proton-Exchange Membrane</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
PWR	<i>Pressurized Water Reactor</i>
STP	<i>Standard Temperature and Pressure</i>
TSA	<i>Temperature Swing Adsorption</i>
VSA	<i>Vacuum Swing Adsorption</i>

Capítulo I - INTRODUÇÃO

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo (WINTER, 2009), entretanto, o gás hidrogênio não é encontrado na natureza, somente o elemento combinado em moléculas mais complexas. Sendo assim, transformações químicas são necessárias para produzi-lo (SHERIF et al., 2014). Atualmente, a rota de produção mais barata e mais comum é a decomposição térmica de combustíveis fósseis (DINCER; ACAR, 2016).

No mundo inteiro, vem surgindo novas regulamentações ambientais que visam restringir o uso de combustíveis fósseis a fim de limitar as emissões de gás carbônico na atmosfera e o aumento da temperatura do planeta (WELSBY et al., 2021). O hidrogênio é muito versátil pois pode ser usado como combustível para mobilidade, substituindo os derivados de petróleo, e, também, como um vetor energético capaz de armazenar a energia produzida a partir de fontes renováveis. Assim, métodos de produção de hidrogênio verde, cuja cadeia produtiva é livre de emissões, tem atraído cada vez mais atenção e investimentos (MCPHERSON; JOHNSON; STRUBEGGER, 2018).

Nesse cenário, a eletrólise é único método desenvolvido até hoje, que pode ser usado para produção de hidrogênio em larga escala sem emissões de gás carbônico (SRINIVASAN et al., 2015). Além disso, o beneficiamento do hidrogênio gerado como subproduto em processos industriais surge como uma solução interessante para aumentar o volume de produção do gás e evitar o desperdício de um produto tão nobre.

Nesse contexto, usinas energéticas que utilizam a água do mar como fluido de resfriamento, como é o caso de muitas usinas nucleares e de carvão, necessitam de um mecanismo biocida para evitar o crescimento e proliferação de organismos marinhos nos equipamentos e tubulações. A eletrocloração é um processo eletrolítico de produção de hipoclorito de sódio a partir de água do mar, que gera hidrogênio como subproduto. Essa é considerada a melhor técnica para prevenir e controlar a proliferação de organismos marinhos no sistema. A maioria das usinas nucleares são dotadas de um sistema de eletrocloração que gera hipoclorito de sódio continuamente a fim de proteger o sistema de resfriamento. No entanto, atualmente, o hidrogênio coproduzido nessas instalações é diluído e liberado na atmosfera (TONTU; BILGILI; SAHIN, 2021).

Estudos publicados por empresas operadoras de usinas nucleares apontam o interesse em utilizar tal hidrogênio para consumo interno da unidade. Além disso, há um interesse das empresas em fomentar o hidrogênio como vetor energético, vendendo-o para

o mercado externo para ser usado em veículos e plantas de produção de energia elétrica por meio de célula de combustível.

Análises químicas apontaram que o hidrogênio gerado em plantas de eletrocloração tem uma pureza média de 96% (LEITE; NUNEZ; PERROTA, 2009). Sabe-se que para o seu uso em células à combustível do tipo membrana de troca catiônica - PEM (*Proton-Exchange Membrane*) a pureza mínima requerida é de 99,97% pois a presença de contaminantes pode danificar e reduzir a eficiência das células. Portanto, para viabilizar o aproveitamento desse hidrogênio, atendendo aos requisitos de pureza das aplicações, é necessário implantar um sistema de purificação adequado, dadas as características da mistura gasosa gerada.

As principais tecnologias de purificação de hidrogênio presentes na atualidade são: Destilação Criogênica, Adsorção por Modulação de Pressão - PSA (*Pressure Swing Adsorption*), Membrana Polimérica e Membrana Metálica.

Nesse contexto, o presente trabalho se propõe a estudar as principais técnicas de purificação de hidrogênio, verificando sua adequação ao projeto de beneficiamento do hidrogênio produzido por eletrocloração em usinas nucleares.

I.1 JUSTIFICATIVA

O hidrogênio gerado continuamente como subproduto da eletrólise da água do mar para produção de hipoclorito de sódio em Centrais Nucleares vem sendo diluído e descartado na atmosfera, não tendo sido encontrado na literatura instalações cujo sistema de beneficiamento de tal hidrogênio tenha sido implantado. Além disso, estimou-se em 2009 que o desperdício deste hidrogênio seria equivalente a R\$1,4 milhões no Brasil (LEITE; NUNEZ; PERROTA, 2009), sendo a escolha da tecnologia de purificação um dos principais entraves tecnológicos para implantação do sistema de beneficiamento do hidrogênio.

Capítulo II - OBJETIVOS

II.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem por objetivo realizar um estudo de caso do potencial beneficiamento do hidrogênio coproduzido nas estações de geração de hipoclorito de sódio em usinas nucleares, analisando as técnicas de purificação que melhor se adequam a corrente de hidrogênio produzida.

II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Apresentar um panorama geral do hidrogênio na atualidade, métodos de produção de hidrogênio e suas principais aplicações;
- Realizar um estudo bibliográfico das tecnologias de purificação de hidrogênio disponíveis no mercado;
- Apresentar o sistema de produção de hipoclorito de sódio e sua importância para o funcionamento das usinas nucleares;
- Identificar a tecnologia de purificação que melhor se adequa às características do hidrogênio produzido na usina e às aplicações de interesse;
- Propor um esquema da instalação de beneficiamento do hidrogênio.

Capítulo III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 PROPRIEDADES DO HIDROGÊNIO

No seu estado natural e sob condições normais, o hidrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido. Tendo um peso molecular de 2,016 u, o hidrogênio é o elemento mais leve da tabela periódica e, no estado gasoso, sua densidade é quatorze vezes inferior à densidade do ar. Isso explica um pouco a dificuldade de se produzir o mesmo, visto que é impossível simplesmente obter, em escala satisfatória, o hidrogênio diretamente do ar. Em contra partida, o hidrogênio é o combustível que possui a maior quantidade de energia acumulada por unidade de massa, sendo o seu poder calorífico superior igual a 141,9 MJ/Kg, três vezes maior que o poder calorífico da gasolina, que é de 46,7 MJ/kg (SRINIVASAN et al., 2015).

Graças à sua grande capacidade de armazenar energia, a utilização do hidrogênio como fonte renovável de energia vem sendo amplamente estudada e desenvolvida. Por esse mesmo motivo, a manipulação do hidrogênio requer um sistema de segurança robusto a fim de evitar a formação de uma atmosfera explosiva. Misturas de ar contendo de 4 a 75% de hidrogênio (porcentagem volumétrica) são altamente explosivas, por isso busca-se trabalhar fora dessa faixa de concentração. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades importantes do hidrogênio.

Tabela 1 - Propriedades do hidrogênio, adaptado de (SRINIVASAN et al., 2015).

Propriedades do Hidrogênio (em condições normais de pressão e temperatura)		
Peso Molecular	2,016	u
Massa Específica (gás)	0,0838	kg/m ³
Poder Calorífico Superior	141,90	MJ/kg
	11,89	MJ/m ³
Poder Calorífico Inferior	119,90	MJ/kg
	10,05	MJ/m ³
Temperatura de Ebulição	20,3	K
Temperatura de Autoignição	858	K
Limites Inferior de Explosividade	4	% volumétrica
Limite Superior de Explosividade	75	% volumétrica

III.2 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio elementar corresponde a aproximadamente 75% da massa do universo, entretanto apenas uma pequena fração do mesmo encontra-se próximo a superfície da Terra (ZOHURI, 2019). Além disso, o hidrogênio gasoso (H₂), que é o gás mais abundante do universo, é encontrado em quantidades negligenciáveis naturalmente na Terra. Assim o elemento é encontrado principalmente na forma combinada, estando presente na água, na biomassa e nos hidrocarbonetos, por exemplo (SHERIF et al., 2014).

O gás hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes, rotas e tecnologias. Dentre as matérias-primas utilizadas para produção podemos destacar: gás natural, carvão, etanol, metanol, água, biomassa, metano, algas e bactérias, gasolina e diesel (VARGAS et al., 2006). Além disso, ele é gerado com subproduto de diversos processos industriais, como, por exemplo, na eletrólise de água do mar que tem por objetivo produzir hipoclorito de sódio. A Figura 1 apresenta as principais fontes utilizadas para a produção de hidrogênio no ano de 2020, de acordo com os dados fornecidos pelo *Global Energy Review* de 2021.

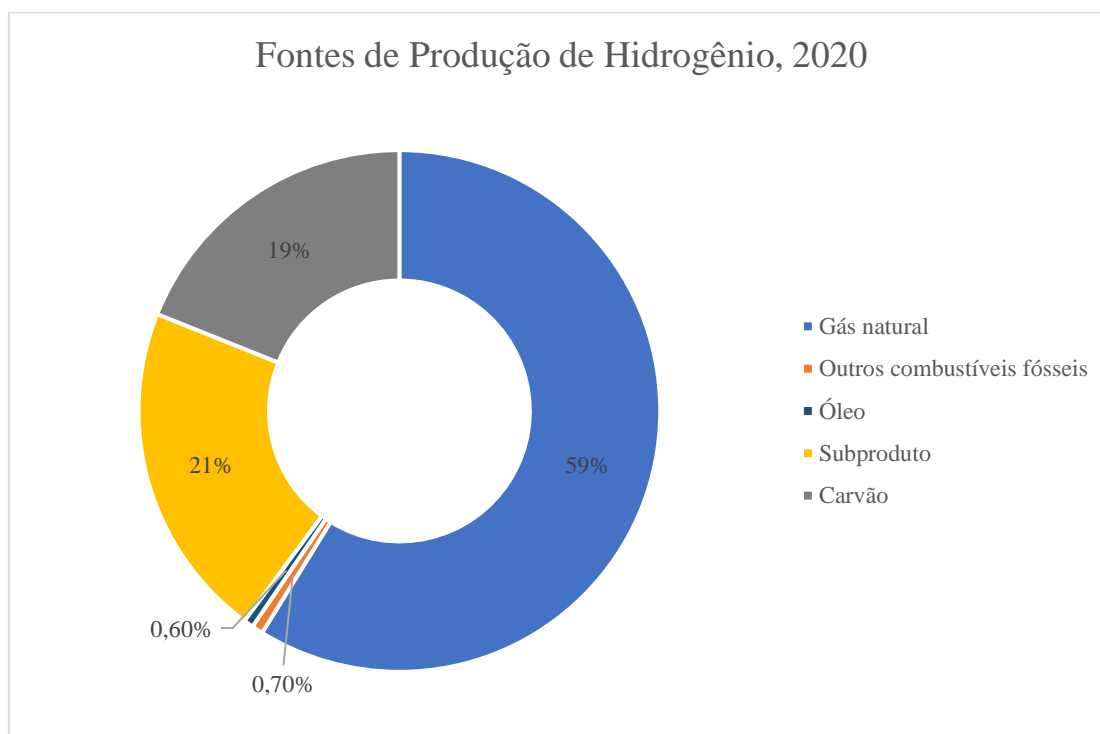


Figura 1 - Fontes de produção de hidrogênio no ano de 2020 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

Além da fonte de hidrogênio elementar, é necessária uma fonte de energia para extrair o hidrogênio do material que o contém. No caso da eletrólise da água, por exemplo, a célula eletrolítica requer energia elétrica para que ocorra a transformação química. A energia necessária pode ser oriunda de combustíveis fósseis, energias renováveis ou nuclear, de forma que a fonte energética empregada impacta diretamente nas emissões de gás carbônico geradas (ARZAMENDI; DIE; GANDI, 2013; DAWOOD; ANDA; SHAFIULLAH, 2020).

Dada a preocupação emergente com o aquecimento global, foi criada uma classificação para o hidrogênio segundo o grau de emissões contidas em seu processo produtivo, levando-se em consideração a fonte energética utilizada e os equipamentos. O termo hidrogênio cinza refere-se àquele cujo processo produtivo gera gás carbônico e é considerado poluente. O hidrogênio azul é considerado quase poluente - como é o caso dos processos que tem como fonte energética os combustíveis fósseis - mas utiliza-se de captura de carbono para compensar as emissões. Já o hidrogênio verde é limpo, oriundo de energias e matérias-primas renováveis (MULDER; PEREY; MORAGA, 2019).

As principais tecnologias de produção de hidrogênio disponíveis são: reforma de combustíveis fósseis, gaseificação e eletrólise da água (ARZAMENDI; DIE; GANDI, 2013). Conforme mencionado anteriormente, existem diversos outros processos que geram gás hidrogênio como subproduto, é o caso da eletrólise de água salgada que é objeto de estudo do presente trabalho e será apresentada ao fim deste tópico.

III.2.1 Reforma de Combustíveis Fósseis

O processo mais comum de produção de hidrogênio é a reforma de combustíveis fósseis. Sabe-se que o gás natural é a fonte de 60% da produção mundial anual de hidrogênio (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021). Além disso, é importante ressaltar que o gás carbônico é coproduzido nas reações de reforma, portanto o hidrogênio obtido é classificado como cinza devido ao elevado potencial poluidor.

Em linhas gerais, a reforma consiste em um processo químico de quebra das moléculas de hidrocarbonetos gerando gás de síntese, uma mistura composta por hidrogênio e monóxido de carbono em proporções específicas (LIU; SONG; SUBRAMANI, 2010; SHERIF et al., 2014). Existem três técnicas primárias de geração de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos: reforma à vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica (BASILE et al., 2017).

III.2.1.1 Reforma à Vapor

A reforma à vapor (*steam reformation*) do metano presente no gás natural é o método mais utilizado na atualidade para obtenção de hidrogênio (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021). O processo é alimentado com metano e vapor d'água, em reformadores que consistem em sistemas tubulares preenchidos de catalisador, onde, através de uma reação endotérmica, gera-se o gás de síntese. A Equação III-I apresenta a reação típica de reforma à vapor do metano.



Posteriormente o CO formado é convertido a CO₂, e esse é separado da corrente. O hidrogênio assim produzido pode ser utilizado em plantas de amônia, metanol e como insumo em refinarias para sistemas de hidrodessulfurização e hidrocraqueamento, entre outros.

III.2.1.2 Oxidação Parcial

Na oxidação parcial, o gás natural reage com uma quantidade limitada de oxigênio sem a presença de vapor. A reação exotérmica e de cinética rápida, oxida parcialmente as moléculas de metano, produzindo monóxido de carbono e hidrogênio conforme a Equação III-II.



Do mesmo modo que no sistema anterior o CO é convertido em CO₂ e separado, sendo o hidrogênio utilizado em diferentes aplicações.

III.2.1.3 Reforma Autotérmica

A reforma autotérmica consiste em uma combinação dos processos de reforma à vapor e da oxidação parcial, no qual o hidrocarboneto reage com vapor e oxigênio em um leito catalítico. O acoplamento da reforma do metano com vapor e com a oxidação parcial apresenta-se como uma alternativa vantajosa pois reduz a quantidade de energia requerida pelo processo devido à contribuição exotérmica da oxidação parcial.

III.2.2 Gaseificação de Combustíveis Sólidos

Gaseificação é a tecnologia utilizada em escala comercial para transformar sólidos, como carvão e biomassa seca, em gases. O carvão é utilizado como matéria-prima para geração de cerca de 19% da produção mundial anual de hidrogênio. Tal porcentagem deve-se principalmente à importância do carvão na matriz energética da China (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

O processo de gaseificação permite a conversão do combustível sólido em uma mistura gasosa, composto principalmente por: CO, CO₂, H₂, CH₄ e H₂O e outros constituintes em concentrações menores (SHERIF et al., 2014). Devido a elevada concentração de contaminantes presentes no carvão, a mistura gasosa oriunda da gaseificação geralmente possui uma composição mais complexa do que a obtida por meio da reforma, elevando assim a complexidade do processo de purificação necessário a jusante. No sistema de gaseificação, utiliza-se vapor d'água em reatores para provocar a decomposição térmica do produto utilizado, gerando gás de síntese.

III.2.3 Eletrólise da Água

No ano de 2020 a eletrólise da água foi utilizada em apenas 0,03% da produção mundial de hidrogênio para uso do setor energético ou industrial (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021). Essa porcentagem pouco representativa deve-se principalmente à baixa competitividade econômica da eletrólise se comparada aos processos de reforma e gaseificação. Isso se deve ao gasto extensivo de energia para tornar o processo viável.

A eletrólise da água é um processo eletroquímico que usa eletricidade para separar o hidrogênio e o oxigênio da molécula de água, conforme a reação global representada na Equação III-III.



Ao associar-se os eletrolisadores a uma fonte de energia elétrica renovável ou nuclear, o hidrogênio produzido é considerado verde sem emissões de gás carbônico em sua cadeia produtiva.

Atualmente, as principais tecnologias de eletrólise utilizadas na geração de hidrogênio são: célula de eletrólise alcalina e célula com membrana de troca de prótons (PEM, *Proton Exchange Membrane*). A eletrólise alcalina correspondia a 61% da capacidade de produção instalada no ano de 2020, enquanto a eletrólise com membrana de troca de prótons correspondia a 31% da capacidade de produção no mesmo ano (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

III.2.3.1 Célula de eletrólise alcalina

A eletrólise alcalina é conhecida como o principal processo de separação dos componentes da água (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021). Ela é proporcionada pelo uso de uma solução aquosa de KOH ou NaOH como eletrólito, sendo as regiões do catodo e do anodo separadas por uma membrana permeável à OH⁻. O esquema completo da célula com as semirreações de oxidação-redução está representado na Figura 2.

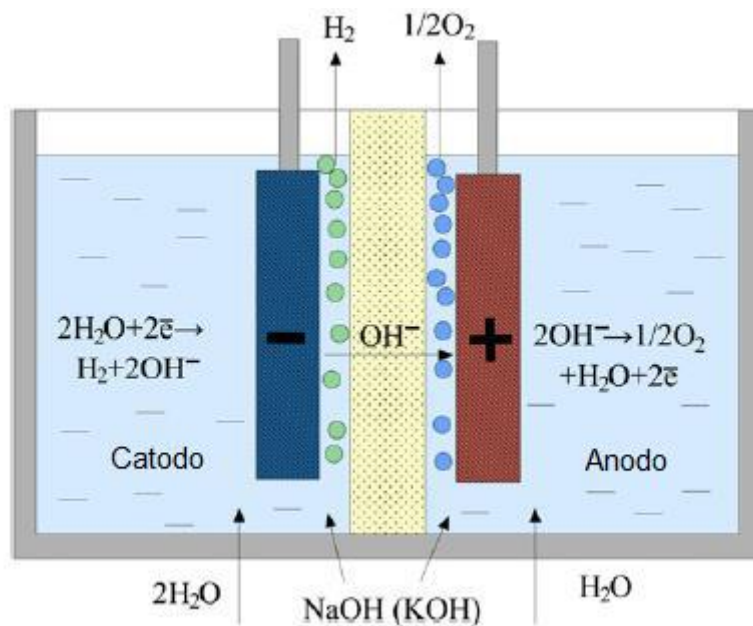


Figura 2 - Esquema da célula de eletrólise alcalina (ARZAMENDI; DIE; GANDI, 2013).

III.2.3.2 Célula com membrana de troca de prótons (PEM)

Eletrolisadores do tipo PEM são considerados os mais seguros e com a tecnologia mais eficiente para produzir hidrogênio a partir da água (ARZAMENDI; DIE; GANDI, 2013). Além disso, os equipamentos são, em geral, menores que os de eletrólise alcalina. Em contrapartida, os custos são mais elevados e a vida útil é menor, por isso essa tecnologia ainda é menos utilizada que a anterior.

No equipamento, a célula eletrolítica é constituída por dois eletrodos encostados um em cada face da membrana de troca de prótons, formando um conjunto membrana-eletrodo no qual os prótons são trocados. O esquema completo da célula com as semirreações de oxidação-redução está representado na Figura 3.

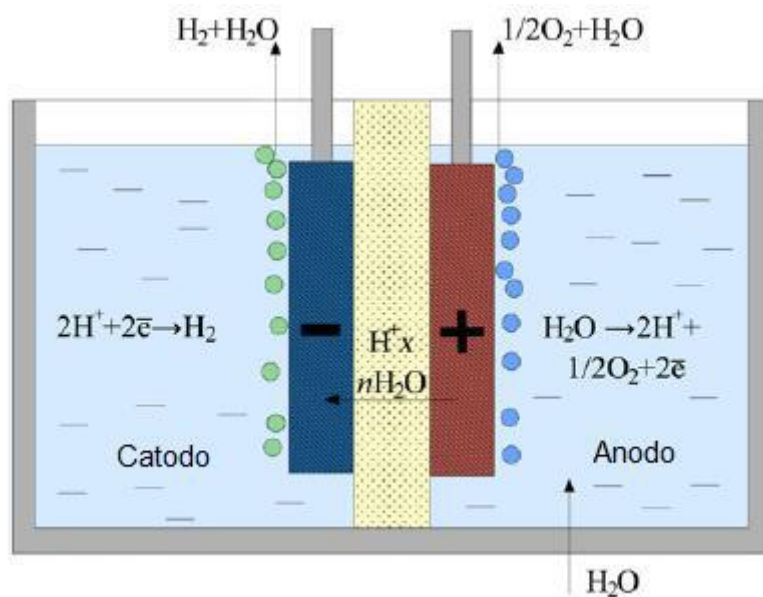
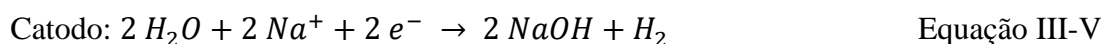


Figura 3 - Esquema da célula de eletrólise com membrana de troca de prótons (ARZAMENDI; DIE; GANDI, 2013).

III.2.4 Eletrólise de Água Salgada

A eletrólise da salmoura, solução aquosa de cloreto de sódio, é um processo consolidado na indústria para produção de cloro e soda cáustica. Existem três tecnologias eletrolíticas de produção: célula de mercúrio, célula de diafragma e célula de membrana, sendo a última a mais utilizada na atualidade pois as demais geram passivos ambientais de difícil tratamento.

As reações que ocorrem no anodo e no catodo da célula eletrolítica nos sistemas de eletrólise de água salgada são apresentadas na Equação III-IV e na Equação III-V, respectivamente.



Por outro lado, a eletrólise da água do mar é um processo frequentemente aplicado para produção de hipoclorito de sódio que é utilizado como agente biocida em indústrias de grande porte que utilizam água do mar como fluido de resfriamento. Nesse caso, as células não apresentam separação entre catodo e anodo, de forma que o cloro produzido reage com o hidróxido de sódio gerando hipoclorito de sódio no meio reacional, como visto na Equação III-VI.



Pode-se observar que o hidrogênio é gerado como subproduto da reação no catodo. Na indústria de cloro e soda, o hidrogênio coproduzido é frequentemente usado como combustível para caldeiras e como matéria-prima na produção de ácido clorídrico, e em alguns casos ele é descartado na atmosfera (PETRONOTÍCIAS, 2021).

Nas plantas de eletrocloração da água do mar, o hidrogênio gerado é frequentemente diluído e descartado na atmosfera, não tendo sido encontrado na literatura instalações cujo sistema de beneficiamento tenha sido implantado. Entretanto o número de estudos de viabilidade da produção de hidrogênio a partir de água do mar é crescente nos últimos anos (D'AMORE-DOMENECH; SANTIAGO; LEO, 2020; MOHAMMED-IBRAHIM; MOUSSAB, 2020).

III.3 DEMANDA E APLICAÇÕES DO HIDROGÊNIO

Atualmente o hidrogênio é utilizado principalmente como matéria-prima no setor industrial. Estima-se que a demanda mundial de hidrogênio do ano de 2020 foi de em torno de 90 Mt, apresentando um crescimento de 50% desde os anos 2000, conforme é possível ver no gráfico da Figura 4. Na indústria química o hidrogênio é utilizado principalmente para produção de amônia e metanol. Os processos de refino de petróleo requerem grandes quantidades de hidrogênio como matéria-prima, reagente ou fonte de energia. Já o setor de ferro e aço, possui uma demanda inferior aos demais, mas ainda assim significativa, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 4.

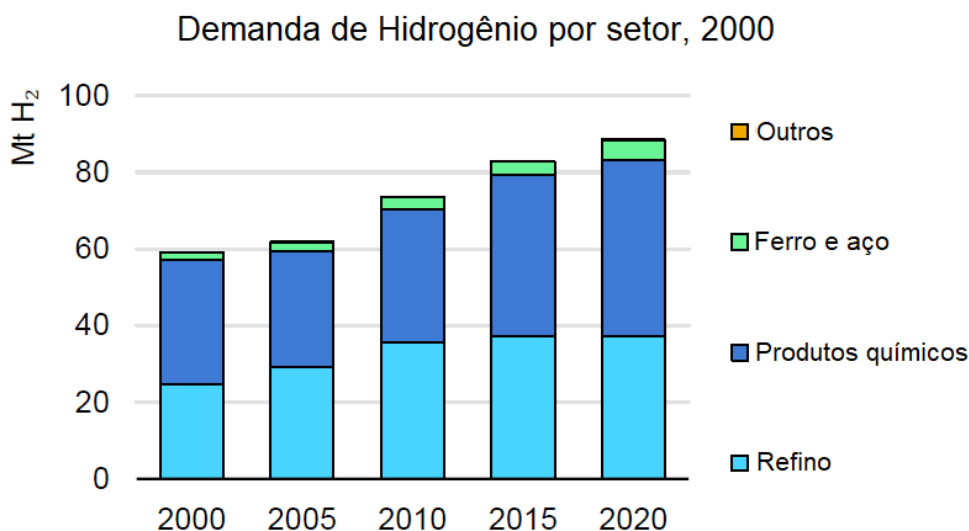


Figura 4 - Demanda de hidrogênio por setor dos anos 2000 à 2020 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

Mediante ao crescente aumento na demanda energética mundial e aos vários problemas ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis, tem-se buscado novas fontes de energia menos poluentes e renováveis. Dentre as alternativas estudadas, o hidrogênio tem ganhado destaque como veículo energético, sendo considerado por muitos como combustível do futuro, principalmente por liberar apenas água em sua combustão (DA SILVA, 2016).

Assim, as pesquisas sobre o hidrogênio estão sendo concentradas na geração de energia elétrica e térmica através das células a combustível, dispositivos que transformam energia química em energia elétrica sem causar danos ao ambiente (DA SILVA, 2016).

III.3.1 Células a Combustível

As células a combustível (CaC) são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente, sem combustão, a energia química contida no combustível em eletricidade e energia térmica. Elas têm funcionamento contínuo, diferentemente das baterias, e produzem corrente contínua. Os combustíveis mais utilizados em sistemas de pilhas a combustível incluem o gás natural, o hidrogênio e o metanol.

No caso das células movidas a hidrogênio, ele é fornecido ao anodo, enquanto o oxigênio é fornecido ao catodo, promovendo as reações eletrolíticas apresentadas a seguir que geram energia e água.

Anodo: $H_2 \leftrightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ Equação III-VII

Catodo: $2 H^+ + 2 e^- + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow H_2O$ Equação III-VIII

Reação Global: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow H_2O$ Equação III-IX

Os constituintes básicos de uma célula a combustível são apresentados na Figura 5 e descritos abaixo:

- Placa bipolar ou interconector: placas através das quais se conectam as células em série. Sua composição varia em função da temperatura de operação da célula, porém devem possuir características como: alta condutividade elétrica, baixa permeabilidade para os gases H_2 e O_2 e estabilidade química em atmosferas tanto redutoras quanto oxidantes.
- Eletrodos de difusão gasosa (catodo e anodo): compostos de materiais que possuem alta porosidade, alta condutividade elétrica e estabilidade química em ambientes redutores (anodo) e oxidantes (catodo). Geralmente, consistem em placas de grafite, placas metálicas, ou óxidos metálicos semicondutores.
- Eletrólito: deve ser condutor iônico, seletivo e impermeável aos gases utilizados para a alimentação da célula a combustível. Sua função é possibilitar o fluxo de prótons do anodo para o catodo, garantindo a eletroneutralidade nas meia-células e o funcionamento contínuo da célula a combustível.

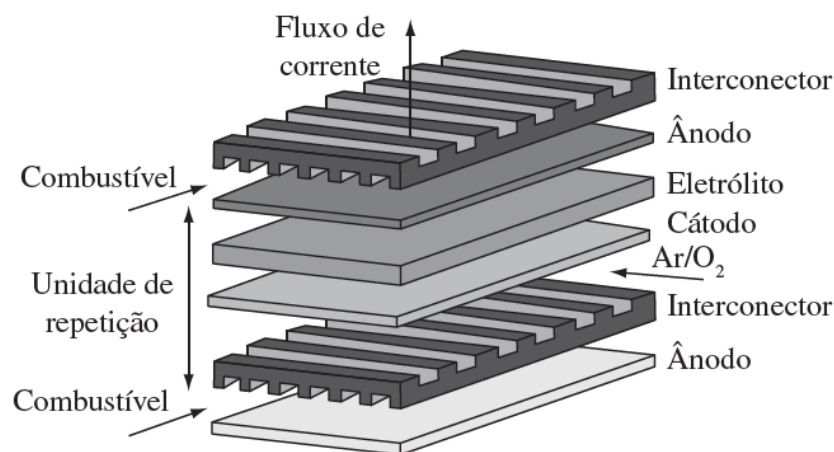


Figura 5 - Representação geral da montagem de uma célula a combustível (PERLES, 2008).

As células a combustível que utilizam como eletrólito uma membrana polimérica são conhecidas como PEM. Essa tecnologia é considerada a mais promissora para

aplicações móveis pois opera em baixas temperaturas (PERLES, 2008) e é também a mais utilizada.

Um dos principais desafios para uso de células a combustível em larga escala é a elevada pureza requerida para o hidrogênio que alimenta as células, que deve ser de, no mínimo, 99,97% segundo a norma ISO 14687 (DAWOOD; ANDA; SHAFIULLAH, 2020; VSL, 2020). A presença de contaminantes pode danificar e reduzir a eficiência das células. Por exemplo, o CO é um veneno para as células a combustível do tipo PEM pois o anodo feito de Pt ou Pt-Ru absorve irreversivelmente o CO, diminuindo sua eficiência (ARZAMENDI; DIE; GANDI, 2013).

III.3.2 Fluido de Resfriamento em Geradores

Também é importante mencionar o uso do hidrogênio como fluido de resfriamento em geradores síncronos, utilizados para geração de energia elétrica geralmente em grupos de geradores de emergência. Nesse tipo de sistema, o hidrogênio é muito solicitado pois possui uma capacidade de resfriamento oito vezes melhor que o ar (TONTU; BILGILI; SAHIN, 2021). A pureza necessária do gás para essa aplicação não é muito elevada, sendo importante apenas que ele esteja fora de faixa de risco de explosão, que é entre 4% e 75% de hidrogênio. A demanda mundial de gás hidrogênio para resfriamento de geradores é bastante reduzida se comparada às demandas apresentadas na Figura 4, entretanto esta informação é particularmente importante para o presente trabalho.

III.4 MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO

A mistura gasosa rica em hidrogênio produzida por meio de várias técnicas de produção mencionadas anteriormente pode ser considerada um hidrogênio bruto. No entanto, dificilmente o produto hidrogênio bruto atende às exigências de pureza das aplicações. Por exemplo, alta pureza de hidrogênio (99,97%) é um pré-requisito para o sucesso da tecnologia de células de combustível. Portanto, a purificação do hidrogênio é essencial para satisfazer os requisitos de pureza de várias aplicações potenciais, e é uma questão importante para o fornecimento eficiente de hidrogênio (LI et al., 2015).

Para este propósito, os processos de purificação baseados em adsorção e criogênicos são os métodos mais convencionais, porém ainda possuem algumas

restrições, principalmente relacionadas ao custo de energia e tempo necessário que os tornam economicamente inviáveis em algumas circunstâncias. Como resultado, recentemente, a tecnologia de membrana surgiu para lidar com estas limitações (DAWOOD; ANDA; SHAFIULLAH, 2020).

III.4.1 Destilação Criogênica

O processo de destilação criogênica para purificação do hidrogênio é baseado na diferença de volatilidade dos componentes presentes na mistura gasosa em baixas temperaturas. Impurezas como vapor d'água, hidrocarbonetos, dióxido e monóxido de carbono e nitrogênio condensam a temperaturas muito maiores que o hidrogênio. Em outras palavras, por causa da maior volatilidade do hidrogênio, ele permanece na forma gasosa ao final do processo e se separa de outras impurezas que passam para o estado líquido. A Figura 6 apresenta uma planta de destilação criogênica.



Figura 6 - Planta de destilação criogênica (CHINA NATIONAL AIR SEPARATION ENGINEERING CO., [s.d.]).

Uma vantagem do processo criogênico é que o hidrogênio coletado a baixas temperaturas pode ser facilmente estocado como líquido. Por outro lado, podemos citar como limitações do processo criogênico o fornecimento de temperaturas de operação muito baixas, -253°C , e o uso de compressores para pressurizar a mistura de gás de entrada, que levam a um elevado consumo de energia. Além disso, a natureza inflamável e tóxica dos fluidos criogênicos, o risco de bloqueio do equipamento do processo devido

ao congelamento da possível água existente ou gás carbônico na mistura de entrada são outros desafios neste processo.

O grau de pureza obtido pelo método criogênico ainda é bastante limitado, podendo variar entre 95 e 99%, o que é considerado um baixo grau de pureza. (DAWOOD; ANDA; SHAFIULLAH, 2020). O método é compatível com correntes que possuem baixa concentração de hidrogênio e, por isso, é amplamente aplicado em plantas industriais de larga escala. Entretanto, não é considerado ideal para pequenas unidades de compressão e purificação de hidrogênio para uso em células à combustível.

Por estes motivos e pela existência de outros processos mais vantajosos, a destilação criogênica não é muito utilizada atualmente para purificação de hidrogênio.

III.4.2 Separação por Adsorção

Os processos de separação por adsorção são embasados na diferença da afinidade de adsorção física de diferentes componentes em relação ao adsorvente. Ou seja, as impurezas (adsorbatos) - como hidrocarbonetos, nitrogênio, dióxido e monóxido de carbono, e vapor d'água - são adsorvidos na superfície do adsorvente enquanto o hidrogênio, com alta volatilidade, não é adsorvido e, portanto, pode ser separado da mistura gasosa inicial. A adsorção e a dessorção ocorrem pela variação de pressão (*Pressure Swing Adsorption*, PSA; e *Vacuum Swing Adsorption*, VSA) ou temperatura (*Temperature Swing Adsorption*, TSA). A Figura 7 mostra os ciclos de oscilação de pressão e oscilação de temperatura, em PSA e TSA, respectivamente, onde n é a quantidade de mols de gás adsorvida.

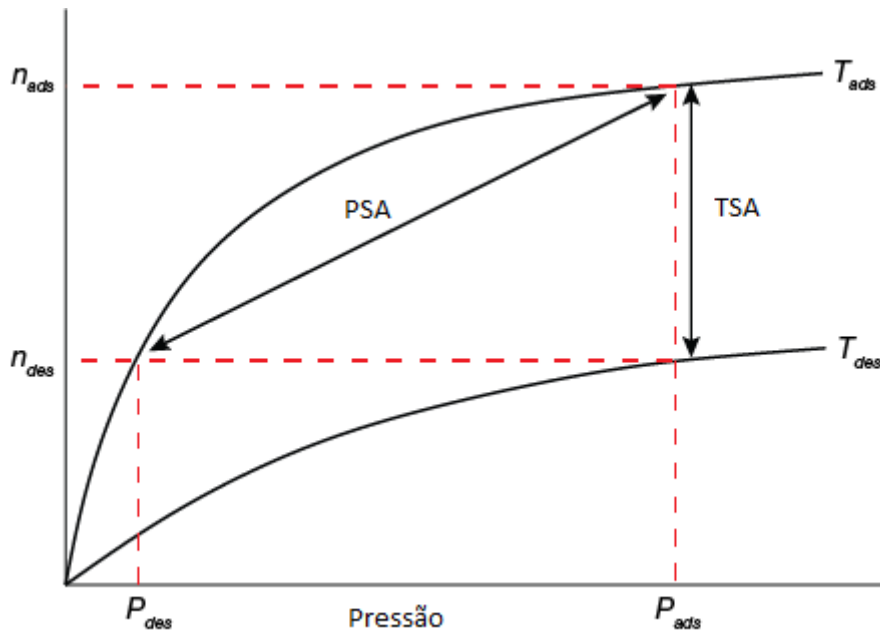


Figura 7 - Ciclos de oscilação de pressão e oscilação de temperatura em PSA e TSA (DARREN BROOM, [s.d.]).

III.4.2.1 Pressure Swing Adsorption (PSA)

O processo *Pressure Swing Adsorption* (PSA) é um dos métodos mais famosos para purificação de hidrogênio, sendo ele o mais usado para produção de hidrogênio de alta pureza a partir da corrente produzida por reforma à vapor do metano (RHANDI et al., 2020). No caso do PSA, as impurezas são adsorvidas a alta pressão total (5-40 bar) e depois dessorvidas a baixa pressão total. Por esse motivo, precisa-se de duas torres paralelas no processo, uma regenerando e a outra operando (PINTO; LIMEIRA, 2016). Um sistema composto de duas colunas envolve quatro etapas conforme a Figura 8 e a Tabela 2: Adsorção, Despressurização ou *blowdown*, Dessorção e Repressurização. Na etapa de Adsorção, a mistura gasosa passa pelo adsorvente e as impurezas são retidas. O gás purificado produzido nesta etapa é dividido em duas correntes: uma que segue para o tanque de produto e outra que é utilizada na recuperação de outro vaso. A etapa de Despressurização ou *Blowdown* é aquela que despressuriza a coluna, em contracorrente, até uma pressão mínima, preparando-a para a etapa de Purga. Nessa etapa, a coluna não é alimentada, porém a válvula da linha inferior à coluna é aberta para permitir que o gás contido na coluna escape para o tanque de gás de purga. A etapa de Purga é onde ocorre a dessorção, na qual a coluna não recebe nenhuma alimentação e o gás purificado que deixa a coluna pela parte superior na etapa de Adsorção é aproveitado para promover a

dessorção. Por fim, a etapa de Repressurização tem o objetivo de preparar a coluna para a Adsorção, isto é, a pressão do vaso é elevada até o nível da pressão de adsorção (PATRÍCIO, 2016).

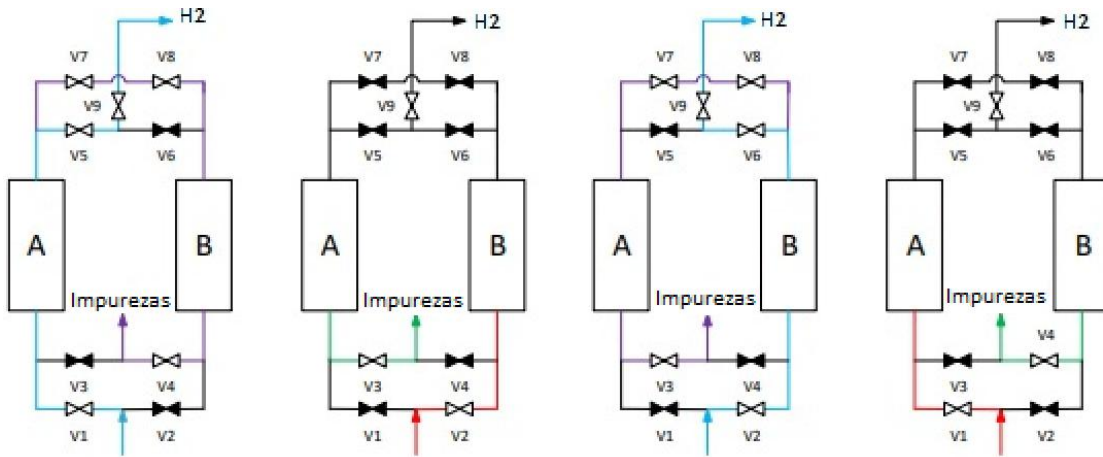


Figura 8 - Etapas do processo PSA (Adaptado, PATRÍCIO, 2016).

Tabela 2 – Etapas do processo PSA.

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
Vaso A	Adsorção	<i>Blowdown</i>	Dessorção	Repressurização
Vaso B	Dessorção	Repressurização	Adsorção	<i>Blowdown</i>

Como vantagens do processo, podemos citar o fato de ele operar em temperaturas próximas à temperatura ambiente e com ciclos rápidos, da ordem de 10 a 20 minutos. Além disso, a pureza do hidrogênio gerado usando PSA pode chegar a 99,999% (TERRA, 2018).

No entanto, para se obter um gás com alto grau de pureza, a taxa de recuperação do hidrogênio é baixa, ficando entre 70 e 85%, uma vez que parte do hidrogênio é perdida na etapa de dessorção (de 15 a 30%). Ademais, grandes custos são efetuados para comprimir o gás, elevando o custo da unidade de PSA. Outra desvantagem é o seu custo de infraestrutura elevado (TERRA, 2018).

III.4.2.2 Temperature Swing Adsorption (TSA)

O processo TSA também é outro processo cíclico com abordagem semelhante ao PSA. No entanto, o fator de mudança para a regeneração do adsorvente neste método é a temperatura de operação em vez de pressão, conforme podemos ver na Figura 7. Nesse

processo, a temperatura é baixa na fase de adsorção, enquanto é alta na fase de regeneração, visto que a temperatura mais alta atua a favor do aumento da dessorção do gás (BASILE et al., 2017).

A TSA tem pressão operacional e custo operacional mais baixos, mas custo inicial mais alto do que o PSA. No entanto, TSA não é amplamente utilizado devido ao alto consumo de energia, grandes estoques de adsorventes e baixa produtividade (RHANDI et al., 2020). Além disso, tem ciclos muito longos como resultado dos demorados processos de aquecimento e resfriamento que levam à maior quantidade de adsorvente e maior investimento necessário para o processo. Contudo, este método é escolhido quando altas purezas do produto não são alcançadas com PSA (BASILE et al., 2017).

III.4.2.3 Vacuum Swing Adsorption (VSA)

O VSA possui os mesmos princípios do PSA, ou seja, o hidrogênio é separado de uma mistura gasosa devido às diferentes proporções de adsorção no adsorvente e o fator de mudança para a regeneração do adsorvente é a pressão. Mas a diferença entre esses processos é que a unidade VSA opera em pressões abaixo da pressão atmosférica, o que também acarreta o aumento dos custos em relação ao PSA.

III.4.3 Separação por Membranas

Todos os métodos convencionais citados anteriormente possuem inconvenientes que podem causar alguns problemas na sua implementação. As desvantagens estão relacionadas principalmente ao tempo e custo desses processos, mas também há desafios com a segurança (ARZANI, 2018).

Dessa forma surge uma alternativa que seria o uso de membranas. As forças motrizes mais comumente utilizadas para promover processos de separação por membranas são gradientes de pressão, de campo elétrico, ou ainda de potencial químico. A membrana é uma barreira seletiva que permite a passagem de certos constituintes e retém outros. Para membranas de separação de gás, permeabilidade e seletividade são dois parâmetros importantes para avaliar o seu desempenho. A permeabilidade indica a tendência do fluxo do componente através da membrana. É igual ao produto do

coeficiente de difusão (D) e o coeficiente de solubilidade (S) de gás em membranas, como mostrado na Equação III-X. O uso de materiais com maior permeabilidade leva a uma melhor produtividade (MAO et al., 2021).

$$P = D \cdot S \quad \text{Equação III-X}$$

Onde:

P = permeabilidade, $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$.

D = coeficiente de difusão, cm^2/s .

S = coeficiente de solubilidade, $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg})$.

A seletividade mostra a capacidade da membrana em permitir a passagem de um componente em detrimento dos outros. A seletividade ideal de um gás de separação A e um gás B por membrana é mostrado na Equação III-XI, onde P_A e P_B são a permeabilidade do gás A e do gás B respectivamente.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Equação III-XI}$$

Materiais com maior seletividade tendem a produzir hidrogênio com maior pureza. No entanto, isso pode significar menor produtividade. Os fatores que influenciam esses dois parâmetros incluem temperatura, pressão, umidade, composição do gás, entre outros (MAO et al., 2021).

A forma mais comum de classificar as membranas é baseado no tipo de material de que são feitas. Existem três grupos de membranas: orgânicas (poliméricas), inorgânicas (metal, liga metálica, zeólita, de carbono e cerâmica) e membranas compostas ou híbridas.

III.4.3.1 Membranas Orgânicas

As membranas poliméricas foram as primeiras e são as mais utilizadas para separação de gases devido à razoável seletividade do gás, boas propriedades mecânicas, baixa temperatura de operação e baixo custo de fabricação. A separação de gases é feita

principalmente usando membranas poliméricas não porosas. Para as membranas poliméricas, polímeros de alta permeabilidade e seletividade são desejáveis. A maior permeabilidade diminui a quantidade de área de membrana necessária para tratar uma determinada quantidade de gás, diminuindo assim o custo de capital das unidades de membrana. Maior seletividade resulta em maior pureza do gás do produto. Os polímeros mais usados são polisulfona, poliamida, acetato de celulose e policarbonatos (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

As principais desvantagens das membranas poliméricas são a vida útil limitada, suscetibilidade a alguns componentes, como enxofre e mercúrio, bem como incapacidade de operar em condições adversas, como em altas temperatura e pressão.

III.4.3.2 Membranas Inorgânicas

As membranas inorgânicas foram criadas para suprir a necessidade de maior seletividade e taxa de permeação das membranas, aliada a uma estabilidade térmica e química desejada. As condições máximas de operação das membranas poliméricas são de cerca de 100°C, enquanto as temperaturas encontradas em vários processos industriais são consideravelmente mais altas.

Existem basicamente dois tipos de membranas inorgânicas: as densas (não porosas) e as porosas. Exemplos de membranas inorgânicas porosas comerciais são as membranas cerâmicas, como alumina, sílica, titânio, vidro e metais porosos, como aço inoxidável e prata. Estas membranas são caracterizadas por altas permeabilidades e baixa seletividade. As membranas inorgânicas densas são muito específicas em seus comportamentos de separação; por exemplo, membranas à base de Pd-metal são específicas para hidrogênio e membranas de óxido de metal são específicas de oxigênio.

Tais sistemas não porosos exibem seletividades extremamente altas, mas têm permeabilidades limitadas, apesar dos esforços substanciais de pesquisa para aprimorar a permeabilidade durante a última década (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

a) Membranas Cerâmicas

As membranas cerâmicas são geralmente compostas de várias camadas de diferentes materiais cerâmicos. Geralmente possuem um suporte macroporoso, uma ou

duas camadas intermediárias mesoporosas e uma camada superior microporosa (ou densa). A camada inferior fornece suporte mecânico, enquanto as camadas intermediárias unem as diferenças de tamanho de poro entre a camada de suporte e a camada superior onde ocorre realmente a separação. A separação de uma mistura gasosa pode ocorrer com base nas diferenças de massa molecular, tamanho ou forma, ou em diferenças na afinidade das moléculas de gás para o material da membrana (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

As membranas cerâmicas são superiores às outras membranas devido à menor necessidade de energia, maior seletividade, durabilidade e estabilidade na presença de monóxido de carbono e sulfureto de hidrogênio que afetam as membranas metálicas. Portanto, membranas cerâmicas, inertes a gases venenosos, são desejáveis para fins de separação de hidrogênio. Entre as membranas cerâmicas, as à base de sílica revelam um grande potencial de separação de hidrogênio. Apesar das excelentes características das membranas cerâmicas, algumas modificações precisam ser consideradas em estudos futuros a fim de aumentar o desempenho dos processos de separação. Dentre elas estão a modificação da estabilidade química da membrana em atmosferas de gás ácido e modificação da estabilidade térmica e mecânica para longas operações (BASILE et al., 2017).

b) Membranas de Carbono

Existem dois tipos de membranas de carbono: membranas de carbono de peneira molecular (CMSMs) e membranas de carbono seletivas de adsorção (ASCMs). A separação de moléculas de gás por meio de CMSM ocorre através de um mecanismo de peneiramento molecular. Essas membranas demonstraram ser eficazes na separação de misturas gasosas, como O_2/N_2 , CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 . A separação de gases por CMSM é limitada a gases com tamanhos moleculares menores que 4,0–4,5Å. No entanto, os CMSMs não são adequados para separar misturas de gases como isobutano/n-butano ou misturas de gás-vapor (ou seja, ar/hidrocarbonetos, H_2 /hidrocarbonetos, etc). As membranas de peneiramento molecular são apontadas como promissoras por apresentarem alta seletividade, permeabilidade e estabilidade em operações a altas temperaturas e ambientes corrosivos, mas ainda não estão comercialmente disponíveis em escala suficientemente grande (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

A separação de moléculas de gás por meio de ASCM ocorre pela adsorção de certos componentes da mistura gasosa na superfície dos poros, seguida pela difusão da superfície das moléculas adsorvidas através do poro. Elas apresentam microporos na faixa de 5 e 6Å. Os componentes mais fortemente condensáveis são preferencialmente adsorvidos nos microporos da membrana. Eles permeiam preferencialmente através da membrana ASCM, sendo separados como o fluxo de permeado (lado de baixa pressão). Os componentes menos adsorvidos da mistura de gás de alimentação são recuperados principalmente no lado de alta pressão. Assim, os ASCMs são eficazes na separação de gases não adsorvíveis ou fracamente adsorvíveis (ou seja, He, H₂, ar, O₂, N₂, CH₄, etc.) de gases adsorvíveis, como hidrocarbonetos (C₂₊), NH₃, SO₂, H₂S e CFCs. Porém, o desempenho dessas membranas se deteriorará severamente se os fluxos de alimentação contiverem traços orgânicos ou outros vapores fortemente adsorventes (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

As membranas de carbono podem ser usadas em ambientes não oxidantes com temperaturas na faixa de 500–900°C. Uma desvantagem das membranas de carbono é que elas são quebradiças. Além disso, o preço das membranas de carbono ainda é alto e as condições ideais de fabricação ainda precisam ser determinadas (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

c) Membranas de Metal

Um dos métodos comuns para purificação de hidrogênio é através de membranas metálicas densas. Uma característica importante dos metais para a fabricação de membranas é sua capacidade de reagir com hidrogênio em temperaturas moderadamente altas para formar hidretos metálicos. Os principais passos na separação do gás hidrogênio usando membranas metálicas são os seguintes, conforme representados na Figura 9 (BASILE et al., 2017):

- 1) Difusão externa de H₂ da fase gasosa para a vizinhança da superfície da membrana que ocorre em condições de alta pressão;
- 2) Adsorção dissociativa reversível de hidrogênio na superfície da membrana;
- 3) Dissolução reversível de átomos de hidrogênio da superfície para o metal;
- 4) Difusão de átomos de hidrogênio através da camada de membrana;

- 5) Transferência de massa dos átomos de hidrogênio da camada de metal para a superfície de baixa pressão;
- 6) Dessorção recombinante de hidrogênio do lado de baixa pressão da membrana;
- 7) Transporte gasoso convectivo da superfície para a corrente gasosa (purificada).

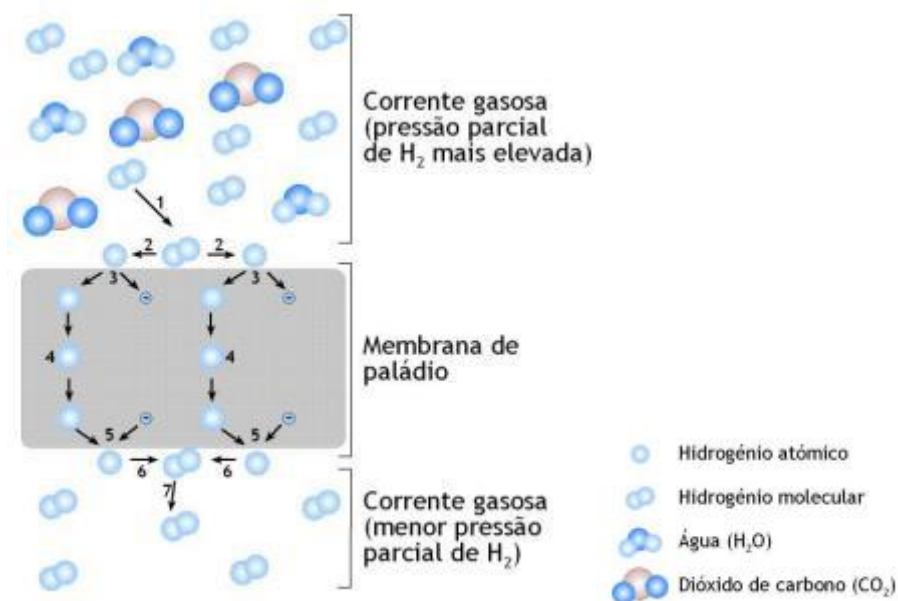


Figura 9 - Purificação de hidrogênio por membranas metálicas (SILVA, 2008).

Existem requisitos que devem ser investigados antes da seleção de um metal adequado para a fabricação de membranas. A alta solubilidade e difusividade do hidrogênio, a atividade catalítica da superfície para a dissociação do gás hidrogênio e a resistência mecânica para suportar a atmosfera hostil do hidrogênio são alguns desses requisitos. Com base nos critérios mencionados, os metais mais comuns usados na fabricação de membranas são paládio, platina, tântalo, nióbio, vanádio e níquel, que possuem alta permeabilidade, difusividade e solubilidade. Pd e suas ligas - com excelente propriedade de superfície catalítica - possuem alta permeabilidade e seletividade, e podem suportar a atmosfera de hidrogênio mais do que os outros metais (BASILE et al., 2017).

Apesar da capacidade única de o paládio permear hidrogênio com elevadíssima seletividade, este metal sofre várias limitações. Quando o hidrogênio é adsorvido por metais, passa, normalmente, a ocupar as zonas intersticiais da sua estrutura cristalina. Por essa razão, a estrutura cristalina do metal é expandida e as distorções verificadas na

estrutura metálica, provocadas pelo hidrogênio adsorvido, originam uma série de alterações nas propriedades físicas, as quais têm sido alvo de pesquisa e investigação aplicada (SILVA, 2008).

O paládio puro é encontrado em fase α (cúbica de faces centradas) desde a temperatura ambiente até cerca de 573K (300°C), e numa fase β (cúbica de corpo centrado) a partir de 573K. A fase α tem uma permeabilidade ao hidrogênio normal, se comparada com a de outros metais, enquanto a permeabilidade da fase β a este elemento é excelente (SILVA, 2008).

Quando é utilizado paládio puro numa atmosfera rica em hidrogênio, o metal pode endurecer, devido a uma falha de miscibilidade no sistema paládio-hidrogênio e à transição entre as fases $\alpha \rightarrow \beta$. Esta transição dá origem a uma expansão do volume da estrutura cristalina e, conseqüentemente, a estrutura fica sujeita a forças de tensão elevadas, as quais poderão destruir a membrana. Essa distorção é de tal modo acentuada que no final de apenas 30 ciclos de hidrogenação/deshidrogenação pouco resta da estrutura original da membrana. A temperatura e a pressão crítica de operação do paládio são, respectivamente, 573K e 20bar, razão pela qual, o hidrogênio não deve ser alimentado a temperatura e pressão inferiores a estes valores críticos (SILVA, 2008).

Sendo assim, as principais desvantagens do uso de membranas metálicas de paládio puro para separação de hidrogênio é que elas podem falhar devido a fragilização pelo hidrogênio e são muito caras. Além disso, as unidades de purificação por esse método são limitadas (RHANDI et al., 2020).

A mistura de paládio com outros metais (prata ou cobre, por exemplo) pode estabilizar a sua composição intermetálica numa estrutura cristalina do tipo β , permitindo reduzir a temperatura de operação até à temperatura ambiente. O limite superior da temperatura é restringido pelos materiais envolvidos no suporte à membrana e varia entre 773 e 1173K (500 a 900°C). No caso de membranas de paládio suportadas num substrato metálico poroso, a temperatura limite superior resulta da possibilidade de difusão intermetálica; enquanto que, no caso de membranas de suporte cerâmico, o limite superior é, majoritariamente, imposto pelos materiais de vidro ou impermeáveis utilizados, assim como pelo possível impacto de certos compostos, como água, na microestrutura do suporte material inorgânico (SILVA, 2008).

A possibilidade de desenvolver membranas metálicas ou compósitas com paládio, permite a eliminação dos problemas decorrentes do uso do paládio puro,

nomeadamente o seu elevado custo e a possibilidade de fraturarem, mantendo as vantagens do uso de paládio e permeabilidade ao hidrogênio (SILVA, 2008).

As três principais ligas em termos de permeabilidade ao hidrogênio e desempenho mecânico/químico são Pd–Ag, Pd–Y e Pd–Cu. A liga mais conhecida e estudada é a liga Pd-Ag que tem uma permeabilidade ao hidrogênio de quase o dobro do Pd puro. Pd-Ag é comumente usada em purificadores comerciais, embora exibam ciclos de vida curtos devido à significativa expansão da rede após a absorção de hidrogênio e sofrem engrossamento de grãos em altas temperaturas. Além disso, tem uma resistência relativamente baixa quando comparada a outras ligas de Pd, como Pd-Y e Pd-Cu (AL-MUFACHI; REES; STEINBERGER-WILKENS, 2015).

A liga Pd-Y tem a maior capacidade de permeação de hidrogênio relatada das ligas de Pd. Apesar de os átomos de Y serem 30% maiores que os átomos de Pd, Y é solúvel em Pd em até 12%. Consequentemente, as ligas Pd–Y devem sua resistência à tração superior a essa incompatibilidade atômica. A permeabilidade ao hidrogênio de uma membrana Pd-Y é quase 2,5 vezes a de uma membrana Pd-Ag, porém essas ligas Pd-Y ainda não foram comercializadas. Uma provável razão para isso é que as ligas de Pd-Y sofrem encruamento durante o trabalho a frio, o que significa que várias etapas dispendiosas de recozimento seriam necessárias para facilitar o processamento da liga em uma membrana de trabalho (AL-MUFACHI; REES; STEINBERGER-WILKENS, 2015).

A liga Pd-Cu oferece uma série de vantagens sobre o Pd puro. Embora não tenha uma permeabilidade maior do que o sistema Pd-Ag e Pd-Y, é mecanicamente superior, mais durável ao ciclo de hidrogênio e exibe resistência à contaminação por H₂S (AL-MUFACHI; REES; STEINBERGER-WILKENS, 2015).

III.4.4 Comparação das Técnicas de Purificação

A seguir será apresentada uma comparação dos três métodos mais utilizados para purificação de hidrogênio: destilação criogênica, PSA e separação por membranas, abordando as membranas poliméricas e de paládio. Apesar da técnica de TSA poder ser usada para adsorver as impurezas da mistura, ela é limitada a uma produtividade muito baixa se comparada ao PSA. Além disso, TSA e VSA exigem um consumo energético mais elevado que o PSA e, por isso, não serão detalhados aqui.

É difícil comparar os quatro processos de purificação apresentados pois a escala de trabalho e maturidade das tecnologias podem ser bastante diferentes. A Tabela 3 - Tecnologias de purificação de hidrogênio, adaptado de (MAO et al., 2021; RHANDI et al., 2020).apresenta um resumo das principais características da purificação por destilação criogênica, PSA e separação por membranas.

Todas os quatro métodos analisados apresentam um grau de recuperação do hidrogênio da corrente de entrada elevado. Quanto ao custo energético do processo, estudos apontam que processos com membranas apresentam menor custo energético, seguido de PSA, e a destilação criogênica apresenta maior consumo de energia que os demais (RHANDI et al., 2020).

Quanto à pureza do gás obtido, processos com membrana de paládio permitem obter valores de pureza do gás mais elevados do que os obtidos pelos métodos de separação criogênico e PSA. Entretanto, a vazão de trabalho do processo é limitada pela permeabilidade da membrana, o que leva à necessidade de grandes áreas de membrana para produção em larga escala, elevando consideravelmente os custos do processo (RHANDI et al., 2020).

Portanto a escolha do método de purificação mais adequado para uma dada planta de processo, depende principalmente da pureza requerida para o gás produzido, da composição do gás de entrada, da vazão de trabalho e de uma avaliação de custos, de forma que a avaliação precisa ser feita caso-a-caso.

Tabela 3 - Tecnologias de purificação de hidrogênio, adaptado de (MAO et al., 2021; RHANDI et al., 2020).

Tecnologia	Típico Gás de Alimentação	Temperatura de operação (°C)	Pressão de operação (bar)	Pureza (%)	Recuperação de H₂ (%)	Escala de trabalho	Observações
Destilação Criogênica	Efluentes petroquímicos e de refinaria	(-235) – (-46)	1 - 10	95-99	90-98	Grande	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de energia muito elevado; • Etapa de pré-purificação necessária para remover CO₂, H₂S e água;
<i>Pressure Swing Adsorption</i>	Qualquer fluxo de gás rico em hidrogênio	25 - 80	1 - 10	>99,99	70-90	Pequena a Grande	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de energia elevado; • Recuperação relativamente baixa pela perda de hidrogênio na etapa de purga
Membrana Polimérica	Efluentes de refinaria e gás de purga de amônia	25 - 65	Vácuo ≈ 10 ⁻⁵	92-98	>85	Pequena a Grande	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de energia moderado; • He, CO₂, H₂O podem permear a membrana
Membrana de Paládio	Qualquer fluxo de gás contendo hidrogênio	350 - 500	> 10	≥99,9999	Até 99	Pequena a Média	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de energia moderado; • Compostos contendo enxofre, cloro, CO e hidrocarbonetos insaturados prejudicam a permeabilidade

Capítulo IV - ESTUDO DE CASO

Nesse estudo de caso, está sendo analisada uma Central Nuclear presente no Brasil, apresentada na Figura 10. Essa Central Nuclear é um complexo formado pelo conjunto de Usinas Nucleares, que serão nomeadas como 1 e 2.

A Usina 1 é composta por um reator do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*) que entrou em operação comercial em 1985 e opera com uma capacidade de geração instalada de 640 MW. A Usina 2 também é composta por um reator do tipo PWR mas sua entrada em operação ocorreu em 2001 e desde então opera com uma capacidade de geração instalada de 1350 MW.



Figura 10 - Usinas Nucleares 1, à direita, e 2, à esquerda.(BBC, 2019).

O presente estudo de caso apresenta o sistema de eletrocloração nas Usinas Nucleares 1 e 2 e avalia o método de purificação mais indicado para o aproveitamento do hidrogênio coproduzido nesse sistema.

IV.1 USINA NUCLEAR E SISTEMA DE RESFRIAMENTO

O processo central da produção de eletricidade em uma usina nuclear é a fissão dos átomos do combustível, o urânio, cujo mineral está contido na crosta terrestre. A fissão do urânio libera alguns nêutrons que geram a reação em cadeia e, também, grandes quantidades de energia, que se dissipa na forma de calor. O calor liberado na reação em cadeia é usado para produzir vapor d'água, este atravessa uma turbina ligada a um alternador, convertendo a energia térmica em energia mecânica e, em seguida, em eletricidade. Na Figura 11, podemos ver o esquema geral de uma usina nuclear.

A água tem um papel essencial no processo de conversão de energia pois ela é o fluido usado para transferência de calor nos três circuitos de resfriamento do reator. São eles:

- **Circuito primário:** trata-se de um circuito fechado à alta pressão que assegura a transferência do calor liberado no núcleo do reator para o gerador de vapor, no qual o calor transferido é usado para aquecer a água do circuito secundário produzindo vapor.
- **Circuito secundário:** trata-se de um circuito fechado que leva o vapor produzido à turbina do grupo turbo-alternador que produz eletricidade. Em seguida, o vapor é resfriado no condensador.
- **Circuito terciário:** circuito que fornece a corrente de resfriamento do condensador, sendo esta capturada do mar ou de cursos hídricos.

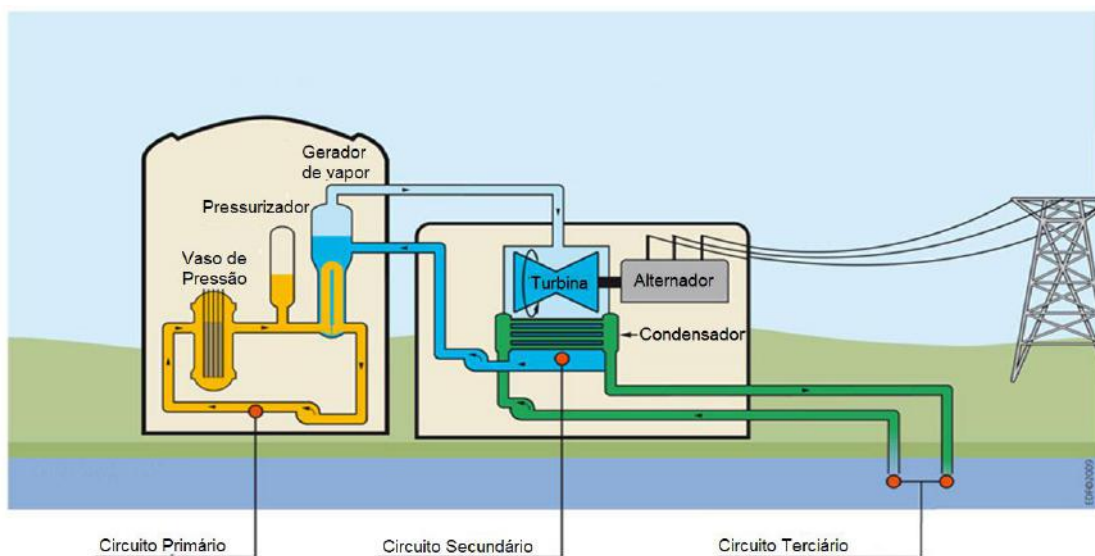


Figura 11 - Esquema de uma usina nuclear com apresentação dos circuitos de resfriamento, adaptado de (IRSN, [s.d.]).

IV.2 ÁGUA DO MAR COMO FLUÍDO DE RESFRIAMENTO

Centrais nucleares normalmente localizam-se próximas de corpos hídricos devido à necessidade de grandes quantidades de água de resfriamento. As Usinas Nucleares 1 e 2 estudadas estão situadas à beira do mar, captando a água salgada como fluido de resfriamento para os trocadores de calor do circuito terciário. A água captada é, em seguida, restituída ao mar.

Conseqüentemente, os circuitos ficam expostos a proliferação de diversos organismos macroscópicos, como moluscos e crustáceos, e ao desenvolvimento de microrganismos, como algas e bactérias que podem levar a formação de um biofilme nas tubulações. A presença desses organismos no sistema de resfriamento pode levar a perdas de performance no trocador de calor, além disso, eles podem se fixar nas tubulações, reduzindo sua seção transversal ou, até, obstruindo-as.

Portanto, a fim de evitar a proliferação destes organismos, usinas que utilizam água do mar como fluido de resfriamento, necessitam de um sistema de desinfecção. Dentre as técnicas disponíveis no mercado, a cloração é reconhecida por sua grande eficiência biocida e é largamente utilizada. No caso do uso da água do mar, a eletrocloração é conhecida como a melhor forma para controlar e prevenir a contaminação biológica (TONTU; BILGILI; SAHIN, 2021).

Em sua concepção, a Usina 1 possuía um sistema de cloração utilizando cloro gasoso. O cloro gasoso é um eficiente agente biocida, entretanto trata-se de um produto perigoso, que no caso de vazamentos forma uma nuvem densa e de difícil dispersão. Devido aos riscos de acidente, o uso do produto exige estritas medidas de segurança no manuseio, armazenamento e transporte. Além disso, o gás é altamente corrosivo quando em contato com a umidade, aumentando os custos com manutenção (LEITE; GONÇALVES, 1999).

Assim, foi realizado um estudo que levou a reestruturação do processo de cloração da usina com a implantação de um sistema de eletrocloração para produção de hipoclorito *in situ*. O estudo apontou que o sistema de eletrocloração é mais vantajoso no aspecto de segurança e, também, mais econômico, conforme podemos ver na Tabela 4.

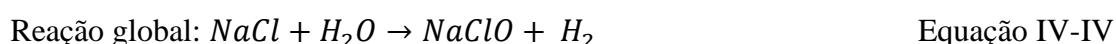
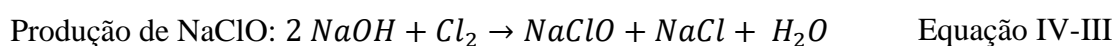
Tabela 4 - Estimativa de custo anual, comparação entre o uso de cloro gasoso e eletrocloração (LEITE; GONÇALVES, 1999).

	Cloro Gasoso Custo Anual Estimado	Eletrocloração Custo Anual Estimado
Manutenção	R\$ 25.000,00	R\$ 6.000,00
Segurança Industrial	R\$ 95.000,00	-
Produto / Consumíveis	R\$ 300.000,00	R\$ 80.000,00
Transporte	R\$ 120.000,00	-
Total	R\$ 540.000,00	R\$ 86.000,00

A produção *in situ* do hipoclorito é economicamente mais vantajosa do que a compra de grandes volumes de gás cloro, além de evitar a necessidade de manuseio, transporte e armazenamento de um produto perigoso nas instalações da usina. Sendo assim, um sistema de eletrocloração foi instalado em ambas as Usinas 1 e 2, produzindo hipoclorito de sódio *in situ*, injetando-o na entrada do sistema de resfriamento.

IV.3 SISTEMA DE PRODUÇÃO DE HIPOCLORITO A PARTIR DE ÁGUA DO MAR

A eletrocloração é um processo baseado na eletrólise da água do mar, no qual ela atravessa continuamente uma bateria de células eletrolíticas onde ocorrem as reações apresentadas abaixo. No anodo há a formação de cloro enquanto no catodo é gerado hidróxido de sódio e hidrogênio. Como não há separação entre catodo e anodo, os produtos se misturam e ocorre a formação do hipoclorito de sódio. Assim, conforme mostrado na reação global abaixo, o processo tem como produtos: hipoclorito de sódio e hidrogênio.



A Figura 12 apresenta o esquema simplificado de um sistema de eletrocloração. Nele pode-se ver que a água do mar é introduzida no sistema de eletrólise com a ajuda de bombas. Nos eletrolisadores ocorre a produção de uma solução de hipoclorito de sódio

em água do mar com o hidrogênio gasoso coproduzido. Em seguida, a mistura é encaminhada para um tanque que promove a separação gás-líquido e, também, funciona como tanque pulmão para posterior injeção do produto.

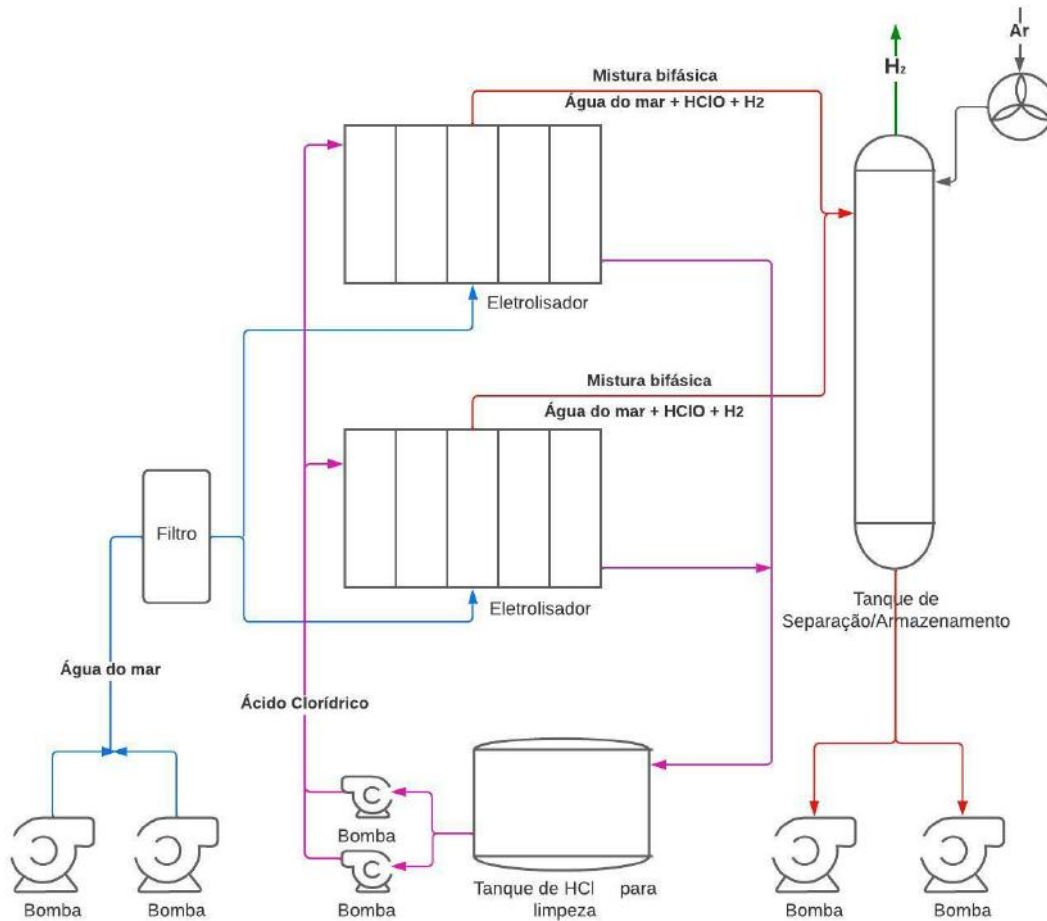


Figura 12 - Representação esquemática da planta de eletrocloração da Usina 1.

IV.3.1 Descrição dos Equipamentos de Processo

- Bombeamento da água do mar:

O sistema possui 2 bombas, uma funcionando e outra em “stand-by”. O bombeamento tem por objetivo aumentar a pressão de entrada da água do mar, a fim de garantir vazão adequada de alimentação aos eletrolisadores.

- Filtração:

Com o objetivo de proteger os eletrolisadores dos sólidos dissolvidos na água do mar, que podem provocar erosão nos eletrodos, deteriorando-os, há um sistema de filtração entre as bombas e o sistema de eletrólise. A água do mar passa por filtros que removem os sólidos com granulometria superior a 0,5 mm. Os sólidos retidos são descartados sem interromper o fluxo da filtração.

- Eletrolisadores:

A geração de hipoclorito de sódio a partir da água salgada é feita por um processo eletroquímico que ocorre nos eletrolisadores. A água do mar flui através de um conjunto de eletrodos anódicos e catódicos, que são energizados por corrente contínua, promovendo as reações apresentadas anteriormente. A Figura 13 apresenta um conjunto de eletrolisadores encontrado na literatura.



Figura 13 - Foto ilustrativa de um conjunto de eletrolisadores encontrada na literatura (TONTU; BILGILI; SAHIN, 2021).

- Tanque de separação/armazenamento:

A água do mar clorada sai do eletrolisador e vai para o tanque de armazenamento. Trata-se de um tanque vertical, no qual ocorre a separação do hidrogênio e da solução de água do mar e o armazenamento temporário da solução. A mistura entra pelo topo e a solução líquida se deposita no fundo por gravidade enquanto o hidrogênio sai pelo topo do tanque. A Figura 14 é uma foto da instalação de eletrocloração da Usina 1, onde podemos observar o tanque de armazenamento do lado de fora do prédio.

A saída inferior do tanque está conectada a quatro bombas que realizam a dosagem contínua da injeção da solução de hipoclorito de sódio nos circuitos. Duas delas direcionam a solução para o circuito de água de resfriamento e as outras duas para o circuito de serviço, que também é alimentado por água do mar e requer ação biocida.

Além disso, o tanque de armazenamento possui um sistema de aeração feita mediante uma corrente contínua de ar produzida por ventiladores. A vazão dos ventiladores é dimensionada com a finalidade de manter a concentração de H_2 abaixo de 1% em volume. Trata-se de um dispositivo de segurança que tem por objetivo liberar na atmosfera uma mistura de ar e hidrogênio com concentração fora da faixa de explosão.



Figura 14 - Foto da instalação de eletrocloração da Usina 1 vista de fora na qual podemos ver o tanque de armazenamento/separação (LEITE, 2021).

- Alimentação em energia elétrica e sistema de controle:

Os eletrolisadores também requerem energia elétrica para o seu funcionamento. Portanto, há um sistema composto por dois transformadores-retificadores que geram corrente contínua automaticamente controlada para alimentar os eletrolisadores. Além disso, a planta de processo deve contar com um sistema de instrumentação e controle robusto que permita monitorar a produção e evitar risco de acidentes.

- Sistema de limpeza:

A água do mar é uma mistura quimicamente complexa que apresenta diversos compostos que podem gerar reações paralelas prejudiciais ao desempenho da eletrólise. É o caso dos íons Mg^{2+} e Ca^{2+} que reagem em meio básico formando hidróxidos pouco solúveis que precipitam e se depositam na superfície do catodo reduzindo a eficiência de produção da célula eletrolítica (D'AMORE-DOMENECH; SANTIAGO; LEO, 2020; SUEZ, [s.d.]).

A incrustação pela ocorrência de reações pode ser detectada pelo aumento da voltagem nos eletrolisadores, causando sobrepotencial catódico. Quando isso ocorre é previsto uma limpeza química utilizando o ácido clorídrico a 5% p/p. Para realização da limpeza não é necessário desmontar o equipamento pois foi implantado um sistema de circulação de ácido clorídrico composto por 2 bombas e 1 tanque de armazenamento.

IV.3.2 Capacidade de Produção das Instalações

O sistema de eletrocloração da Usina 1 conta com dois eletrolisadores, cada um deles projetado para produzir uma solução de 75 kg/h de Cl_2 equivalente na saída. Para atingir a concentração que permite a ação biocida nos circuitos é necessário que apenas um dos eletrolisadores esteja em funcionamento e o outro permanece em *standby*, sendo acionado somente em caso de emergência. Nessas condições a produção de gás hidrogênio equivale a 22,5 Nm^3/h (LEITE; NUNEZ; PERROTA, 2009).

Por se tratar de um reator nuclear de maior potência, o volume de fluido de resfriamento necessário na Usina 2 também é superior ao da Usina 1 e, conseqüentemente, a vazão de hipoclorito necessária também é maior. A central conta com quatro eletrolisadores, cada um deles projetado para produzir uma solução de 75 kg/h de Cl_2 equivalente na saída. Para atingir a ação biocida nos circuitos é necessário que apenas duas destas unidades estejam em funcionamento produzindo 150 kg/h de Cl_2 e as outras

duas permanecem em *standby*. Logo, a unidade de eletrocloração tem capacidade produtiva total de: 300 kg/h de Cl₂ equivalente e 120 Nm³/h de hidrogênio (LEITE; NUNEZ; PERROTA, 2009).

Tabela 5 - Capacidade de produção total da unidade de eletrocloração e produção efetiva.

Usina	Capacidade total de produção de Cl₂	Produção de Cl₂	Capacidade total de produção de H₂	Produção de H₂
1	150 kg/h	75 kg/h	45 Nm ³ /h	22,5 Nm ³ /h
2	300 kg/h	150 kg/h	120 Nm ³ /h	45,5 Nm ³ /h

IV.4 APROVEITAMENTO DO H₂ PRODUZIDO

Desde a implantação do sistema de eletrocloração em usinas nucleares no Brasil, vem sendo estudada a viabilidade da recuperação e do beneficiamento do hidrogênio coproduzido (LEITE; NUNEZ; PERROTA, 2009; LEITE; VIEIRA, 1998). Nos estudos encontrados na literatura, observou-se o interesse em duas aplicações principais para o hidrogênio produzido:

- Consumo interno da usina, para uso como fluido de resfriamento dos geradores;
- Aplicação em células a combustível para geração de energia elétrica e venda no mercado externo a fim de incentivar o desenvolvimento da implantação de carros movidos a hidrogênio no Brasil.

Avaliando-se o volume de gás produzido e o volume de gás consumido internamente na usina para o uso em geradores como fluido de resfriamento, percebe-se, na Tabela 6, que o volume consumido internamente não justificaria a implantação de uma planta de beneficiamento. Portanto, no presente trabalho considera-se que o principal objetivo da implantação da unidade de purificação é gerar um hidrogênio que atenda aos requisitos para ser usado em células a combustível.

Tabela 6 - Capacidade de produção e consumo interno de hidrogênio usado nos geradores nas Usinas 1 e 2, adaptado de (LEITE; NUNEZ; PERROTA, 2009).

Usina	Produção de H ₂	Consumo interno de H ₂
1	22,5 Nm ³ /h	0,6 Nm ³ /h
2	45,5 Nm ³ /h	2,8 Nm ³ /h
Total	68 Nm ³ /h	3,4 Nm ³ /h

A Tabela 7 apresenta o grau de pureza necessário para cada uma das aplicações mencionadas. Assim, é possível concluir que uma corrente de hidrogênio com pureza superior a 99,97% atende a ambas as aplicações consideradas.

Tabela 7 - Requisitos de pureza do hidrogênio das aplicações de interesse.

Aplicação	Pureza mínima necessária
Fluído de resfriamento para geradores	75%
Combustível para CaC	99,97 %

Através dos estudos publicados na literatura, foi encontrada uma análise da composição do gás extraído da planta de eletrocloração da Usina 2, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8. Percebe-se que a pureza do hidrogênio é de aproximadamente 96,3%, que é inferior a pureza requerida para uso do hidrogênio em pilhas à combustível, confirmando assim a necessidade de purificação. Além disso, podemos identificar que as principais impurezas encontradas são hélio, nitrogênio, oxigênio e água, provavelmente todos oriundos do ar. Há uma porcentagem bem baixa de outros contaminantes no gás (0,01%), estima-se que esta fração consiste principalmente em gás cloro. O cloro forma-se no meio reacional e reage em meio básico formando hipoclorito, entretanto uma pequena fração do cloro pode ser carregada para fase gasosa antes de reagir.

Tabela 8 - Composição do gás extraído do sistema de eletrocloração da Usina 2, adaptado de (LEITE; NUNEZ; PERROTA, 2009).

Composto	Teor (%)
H ₂	96,30
He	0,01
N ₂	0,56
O ₂	3,00
H ₂ O	0,12
Outros	0,01
Total	100,00

Para implantação do sistema de beneficiamento seguindo as condições de segurança que são prioridade em usinas nucleares, estudos publicados por empresas do setor sugerem que o hidrogênio seja retirado do topo do tanque separador e armazenado num gasômetro fora do perímetro de segurança da usina. Sugere-se também que o armazenamento seja feito a uma pressão absoluta de 1,5 bar.

O hidrogênio produzido pelo sistema de eletrocloração possui uma concentração fora da faixa do explosividade de 4 a 75% de hidrogênio em porcentagem volumétrica. Entretanto, em caso de vazamento do gás das tubulações ou equipamentos, o hidrogênio se mistura com o ar e há formação de uma atmosfera explosiva. Tal risco pode ser minimizado com usos de captores e um sistema de controle que interrompam o fluxo do gás em caso de vazamento.

No gasômetro de armazenamento do gás, haverá um grande volume de hidrogênio o que agrava os riscos de ocorrência de uma explosão de larga escala. Portanto alocar o gasômetro na parte exterior do perímetro de segurança da usina nuclear, para reduzir a possibilidade de explosão nessa zona, é uma medida bastante pertinente.

Além disso, o potencial de risco de acidente inerente a possibilidade de ignição (explosão) do hidrogênio armazenado é minimizado quando o fornecimento do gás é realizado a baixa pressão. Muito embora à baixas pressões o hidrogênio ocupe grandes volumes, o gasômetro de armazenamento intermediário estará conectado por meio de tubulações ao tanque de armazenamento/separação, logo as preocupações com segurança são prioritárias.

IV.5 ESCOLHA DA TECNOLOGIA DE PURIFICAÇÃO

A seguir será analisada qual tecnologia de purificação oferece melhores benefícios para a planta de beneficiamento de hidrogênio em questão. A avaliação do método de purificação mais adequado para a planta de processo foi realizada levando-se em consideração as características da corrente produzida que estão descritas na Tabela 9.

Tabela 9 - Principais características da corrente de hidrogênio produzido (junção das correntes das usinas 1 e 2).

Característica	Valor
Vazão do H ₂ entrada	68 Nm ³ /h
Pressão do H ₂ disponível	1,5 bar
Pureza do H ₂ entrada	96,30%
Pureza mínima do H ₂ saída	99,97%
Temperatura	Ambiente*

*Temperatura estimada.

Dada a pureza mínima requerida, pode-se descartar a purificação de hidrogênio via destilação criogênica que gera um gás com concentração de hidrogênio na faixa de 95 a 99%. Além disso, essa tecnologia não é viável para produção em pequena escala pois apresenta um alto custo de investimento inicial e elevado consumo energético.

Dentre as tecnologias de adsorção estudadas, a purificação por PSA permite obter um gás com a pureza requerida, além disso é uma tecnologia consolidada e a mais aplicada no mercado. Devido ao elevado consumo energético, TSA e VSA não são consideradas como promissoras para a aplicação estudada.

Seguindo para as técnicas de separação de membranas, as membranas orgânicas, apesar de possuírem baixo custo de fabricação, apresentam seletividade mediana. Elas também não performam em altas temperaturas nem em altas pressões, apesar de isso não ser um problema frente às características da corrente de gás disponível. Já as membranas inorgânicas, foram criadas para suprir essa necessidade de maior seletividade e taxa de permeação das membranas, aliada a uma estabilidade térmica e química desejada. Ao compararmos as membranas de carbono, cerâmicas e de metal, fica evidente a superioridade do paládio em permear hidrogênio com elevadíssima seletividade e alta permeabilidade.

Conforme mostrado na Tabela 3, as técnicas mais interessantes para obtenção de uma corrente de hidrogênio com elevado grau de pureza, tal como a pureza necessária para aplicação em células à combustível do tipo PEM (99,97%), são: PSA e separação por membrana de paládio. A Tabela 10 apresenta uma comparação entre as tecnologias de purificação de hidrogênio mais promissoras para a aplicação no presente estudo de caso. Entretanto, conforme foi dito anteriormente, a utilização de ligas de paládio compostas por mais um metal associado ao Pd, permite a eliminação dos problemas decorrentes do uso do paládio puro, como o seu elevado custo e a possibilidade de fraturarem em temperaturas abaixo de 350 °C. Assim, com as ligas de paládio, pode-se reduzir a temperatura de operação até à temperatura ambiente. A liga Pd-Cu seria uma boa opção nesse caso, já que oferece boa permeabilidade e é mecanicamente superior as ligas Pd-Ag e Pd-Y, pois é durável ao ciclo de hidrogênio.

Tabela 10 - Comparação entre as tecnologias PSA e membrana de paládio.

PSA	Membrana de Paládio Puro
Técnica consolidada no mercado	Técnica muito discutida globalmente na literatura, porém sua comercialização ainda é modesta
Opera em temperaturas próximas à temperatura ambiente	Opera em temperaturas acima de 350°C
Alto consumo de energia	Moderado consumo de energia
Alto custo de investimento inicial	Custo moderado de investimento inicial
Recuperação baixa de hidrogênio	Recuperação alta de hidrogênio
Não há risco de envenenamento	Envenenamento por cloro, CO, enxofre e hidrocarbonetos
-	Utiliza metal precioso de custo elevado

O problema relacionado ao envenenamento da membrana por cloro, CO, enxofre e hidrocarbonetos não se aplica totalmente a planta de eletrocloração, pois como a mistura de gases é oriunda da eletrólise da água do mar, ela não contém monóxido de carbono, enxofre nem hidrocarbonetos. O único componente presente na mistura que pode causar envenenamento da membrana é o cloro. Porém, a quantidade de cloro presente na mistura é ínfima, proveniente do Cl₂ que não reage para formar hipoclorito. Esse resquício de

cloro pode ser facilmente removido se utilizarmos um filtro de carvão ativado antes do processo de purificação, por exemplo.

Logo, analisando o custo-benefício dessas tecnologias, podemos dizer que a tecnologia membrana de paládio oferece mais vantagens frente ao PSA, principalmente por permitir obter valores de pureza do gás hidrogênio e de recuperação mais elevados e por possuir um custo de investimento e de operação inferior (NETO, 2015).

IV.6 SISTEMA DE BENEFICIAMENTO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio retirado do topo do tanque separador, será armazenado num gasômetro fora do perímetro de segurança da usina a uma pressão de 1,5 bar. Deste tanque o hidrogênio passa por um processo de purificação para retirar as impurezas oriundas do arraste da solução de água do mar com hipoclorito de sódio durante a sua produção. Após a purificação, a corrente de hidrogênio é dividida em duas: uma é conduzida para alimentar os geradores das usinas nucleares e a outra é conduzida para o uso em células de combustível.

No presente estudo, é proposto que a unidade de beneficiamento do gás hidrogênio a ser implantada nas usinas nucleares, seja composto por um sistema de purificação contendo um filtro de carvão ativado e uma unidade de separação por membrana compósita de Pd-Cu.

O carvão ativado tem sido utilizado em esquemas de purificação de gases e líquidos há séculos graças às suas propriedades de adsorção de superfície. Esse material inclui uma vasta gama de materiais carbonosos amorfos que apresentam um elevado grau de porosidade e uma extensa área superficial. Uma das suas principais características é a capacidade que a superfície do carvão ativado tem de reduzir o cloro para cloreto (SCHMIDT, 2011).

Na Figura 12, é possível visualizar o caminho proposto para o beneficiamento do hidrogênio.

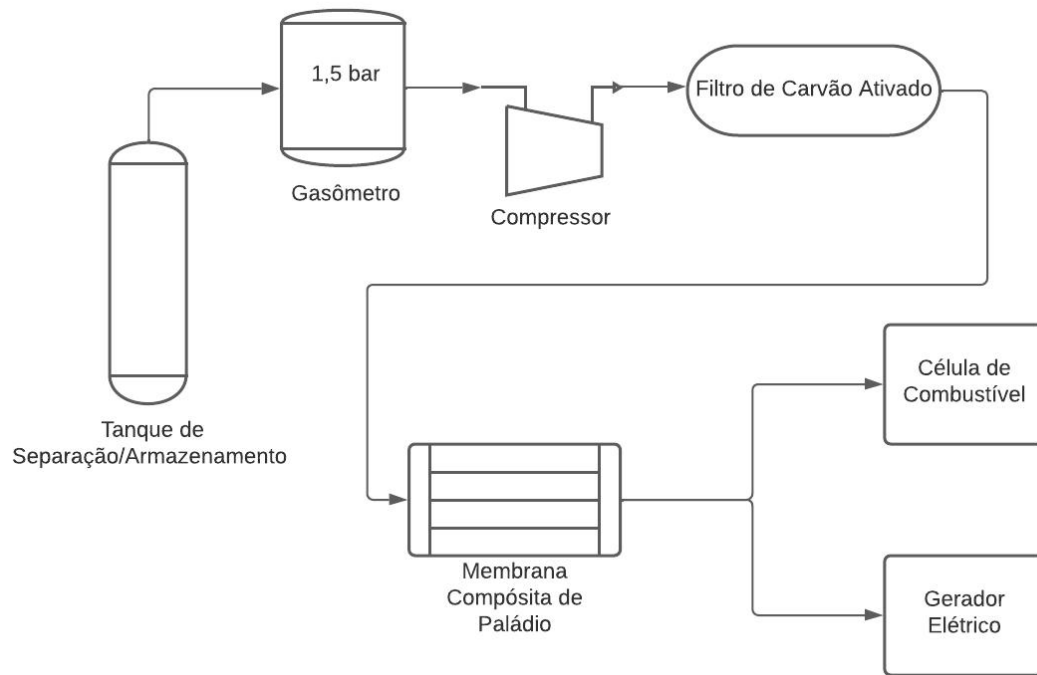


Figura 15 - Esquema simplificado do processo proposto de beneficiamento do hidrogênio.

Capítulo V - CONSIDERAÇÕES FINAIS

No processo de transição energética em curso no mundo, buscam-se fontes energéticas que garantam, simultaneamente, a descarbonização e a segurança energética nacional. O hidrogênio é uma fonte que se insere neste contexto como um vetor energético limpo, capaz de garantir ambos os objetivos estratégicos. Como resultante dessas qualidades, o hidrogênio vem sendo considerado e sujeito a políticas públicas e projetos privados em diversos países, notadamente nos setores de energia e transporte.

Atualmente, as principais rotas de produção do hidrogênio são a partir de combustíveis fósseis, com destaque para o carvão e o gás natural, gerando o denominado hidrogênio cinza, devido às emissões significativas de gás carbônico. Rotas alternativas e mais promissoras de produção estão sendo empregadas em todo o mundo, com foco no hidrogênio verde, principalmente através da eletrólise da água. No entanto, a eletrólise ainda corresponde a uma parcela muito pequena da produção mundial de hidrogênio devido ao seu alto custo de implementação.

A diversidade de aplicações do hidrogênio também é algo que têm despertado o interesse mundial. De maneira geral, ele pode ser utilizado como combustível e como insumo para a fabricação de diversos produtos, como fertilizantes, no refino do petróleo, na produção de ferro e aço e até na indústria de alimentos. Como combustível, o hidrogênio pode ser empregado diretamente em veículos movidos a célula combustível ou para própria geração de energia elétrica a partir da célula de combustível combinada a um transformador.

Os métodos convencionais de separação de hidrogênio (baseados em adsorção e criogênicos) apresentam algumas limitações, como questões energéticas e econômicas. Uma alternativa para eliminação ou minimização de tais problemas é a tecnologia de membranas que oferece maior simplicidade, flexibilidade, eficiência energética e menores custos, peso e espaço. Entre as membranas orgânicas e inorgânicas comuns, as membranas metálicas, especialmente o paládio e suas ligas, proporcionam alta pureza de hidrogênio, resistência à corrosão, excelentes propriedades de superfície catalítica e alta seletividade ao hidrogênio.

A Central Nuclear do estudo de caso possui um sistema de eletrocloração da água do mar para cada uma das usinas nucleares que o compõe, responsável pela produção de hipoclorito de sódio e de gás hidrogênio como subproduto. As unidades de eletrocloração das Usinas 1 e 2 totalizam uma produção contínua de 68 Nm³/h de

hidrogênio com 96,30% de pureza, que vem sendo descartado na atmosfera. Vem sendo demonstrado um interesse crescente em aproveitar o hidrogênio produzido no processo de eletrocloração da água do mar nas usinas nucleares, direcionando para o consumo interno da usina em geradores assíncronos e para seu uso em células a combustível.

Nesse contexto, este trabalho analisou as características da corrente de gás produzida e avaliou a adequação das diferentes técnicas de purificação de hidrogênio presentes na literatura, no sentido de elaborar um projeto conceitual da planta de beneficiamento de hidrogênio. A técnica de separação por membrana de ligas de paládio mostrou-se a mais promissora para ser implantada no sistema de beneficiamento por permitir a obtenção de altos valores de pureza e de recuperação do gás hidrogênio, e pelo baixo custo de investimento e de operação.

V.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a elaboração do presente trabalho surgiram alguns aspectos que se revelaram interessantes para uma abordagem mais detalhada. Em seguida, são referidos brevemente aqueles que poderão ser objeto de um futuro estudo:

- Análise de risco de segurança da instalação de eletrocloração integrada à planta de beneficiamento.
- Projeto FEED e, posteriormente, um projeto detalhado do sistema de beneficiamento de hidrogênio com todas as vazões, pressões e temperaturas do processo.

Capítulo VI - BIBLIOGRAFIA

- AL-MUFACHI, N. A.; REES, N. V.; STEINBERGER-WILKENS, R. Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 47, p. 540–551, 2015.
- ARZAMENDI, G.; DIE, P. M.; GANDI, L. M. **Renewable Hydrogen Energy: An overview**. Amsterdam: Elsevier, 2013.
- ARZANI, F. A. Análise experimental e modelagem da permeação de hidrogênio em membranas de paládio e de paládio-prata Análise experimental e modelagem da permeação de hidrogênio em membranas de paládio e de paládio-prata. 2018.
- BASILE, A. et al. **Hydrogen Production, Separation and Purification for Energy**. [s.l.: s.n.].
- BBC. **Tudo o que você precisa saber sobre as usinas nucleares de Angra 1 e 2, e por que são diferentes de Chernobyl**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/noticia/2019/06/23/tudo-o-que-voce-precisa-saber-sobre-as-usinas-nucleares-de-angra-1-e-2-e-por-que-sao-diferentes-de-chernobyl.ghtml>>. Acesso em: 10 mar. 2022.
- BRAGA, J. M. F. **Análise da viabilidade econômica da integração de sistemas de célula a combustível, nas plantas de cloro-soda, para utilização do hidrogênio gerado no processo**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- CHINA NATIONAL AIR SEPARATION ENGINEERING CO., L. **Air Separator Cryogenic Air Separation Plant**.
- D'AMORE-DOMENECH, R.; SANTIAGO, Ó.; LEO, T. J. Multicriteria analysis of seawater electrolysis technologies for green hydrogen production at sea. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 133, n. August, 2020.
- DA SILVA, I. A. Hidrogênio: Combustível do Futuro. **Ensaio e Ciência: C. Biológicas, Agrárias e da Saúde**, v. 20, n. 2, p. 122, 2016.
- DARREN BROOM. **Caracterizando Adsorventes para Separações de Gás**.
- DAWOOD, F.; ANDA, M.; SHAFIULLAH, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 7, p. 3847–3869, 2020.
- DINCER, I.; ACAR, C. Review and Evaluation of Hydrogen Production Methods for Better Sustainability. **Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)**, v. 12, n. 11–12, p. 14–36, 2016.

- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Global Hydrogen Review 2021**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.iea.org>.
- IRSN. **Le parc des réacteurs nucléaires français en exploitation Fonctionnement d'un réacteur nucléaire**. Disponível em: <https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/1-reacteurs-nucleaires-France-Fonctionnement.aspx#.YhEk4mHMLIU>. Acesso em: 19 fev. 2022.
- ISMAIL, A. F.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. **Gas separation membranes: Polymeric and inorganic**. Switzerland: Springer International, 2015.
- LEITE, N. F. **Seletiva da Eletronuclear para a 1ª Edição do Prêmio de Inovação das Empresas Eletrobras**, 2021.
- LEITE, N. F. (ELETRONUCLEAR); NUNEZ, J. I. C. (ELETRONUCLEAR); PERROTA, J. A. Aproveitamento do hidrogênio gerado como subproduto no sistema de cloração das usinas nucleares de Angra 1 e Angra 2 para utilização e desenvolvimento de células a combustível. **XX Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica**, 2009.
- LEITE, N. F.; GONÇALVES, C. C. **Sistema de cloração de Angra I: hipoclorito de sódio gerado a partir da água do mar, uma nova realidade**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/inac/1999/PDF/CG01CC.PDF>>.
- LEITE, N. F.; VIEIRA, A. L. P. S. **Proposta para otimização de recursos com recuperação de hidrogênio em centrais nucleares à beira mar**. Rio de Janeiro: [s.n.].
- LI, P. et al. Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification. **Journal of Membrane Science**, v. 495, p. 130–168, dez. 2015.
- LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. **Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies**. New Jersey: AICHE, 2010.
- MAO, D. et al. Metal organic frameworks for hydrogen purification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 45, p. 23380–23405, 2021.
- MCPHERSON, M.; JOHNSON, N.; STRUBEGGER, M. The role of electricity storage and hydrogen technologies in enabling global low-carbon energy transitions. **Applied Energy**, v. 216, n. February, p. 649–661, 2018.
- MOHAMMED-IBRAHIM, J.; MOUSSAB, H. Recent advances on hydrogen production through seawater electrolysis. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 780–807, 2020.
- MULDER, M.; PEREY, P. L.; MORAGA, J. L. **Outlook for a Dutch hydrogen market:**

- economic conditions and scenaroisPhysical Education and Sport for Children and Youth with Special Needs Researches – Best Practices – Situation.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://research.rug.nl/en/publications/outlook-for-a-dutch-hydrogen-market-economic-conditions-and-scena>>.
- NETO, A. C. R. **Modelagem da permeação de hidrogênio em membranas de paládio.** [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2015.
- PATRÍCIO, P. C. P. Proposta de simulação dinâmica de colunas PSA (Pressure Swing Adsorption) para terinamento de operadores. p. 123, 2016.
- PERLES, C. E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. **Polímeros**, v. 18, n. 4, p. 281–288, 2008.
- PETRONOTÍCIAS. **Unipar vai investir r\$ 100 milhões para ampliar sua produção soda cáustica e cloro e gerar hidrogênio verde.** Disponível em: <<https://petronoticias.com.br/unipar-vai-investir-r-100-milhoes-para-ampliar-sua-producao-soda-caustica-e-cloro-e-gerar-hidrogenio-verde/>>. Acesso em: 29 mar. 2022.
- PINTO, V. L. L.; LIMEIRA, B. F. **Rotas de Purificação de Hidrogênio para uso na indústria alimentícia.** [s.l.] Universidade Federal Fluminense, 2016.
- RHANDI, M. et al. Electrochemical hydrogen compression and purification versus competing technologies: Part I. Pros and cons. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 5, p. 756–769, 2020.
- SCHMIDT, C. G. Desenvolvimento De Filtros De Carvão Ativado Para Remoção Do Cloro Da Água Potável. p. 77, 2011.
- SHERIF, S. A. et al. **Handbook of Hydrogen Energy.** 1° ed. Boca Raton: CRC Press, 2014.
- SILVA, D. T. T. DA. **Tecnologias de termólise da água e purificação do hidrogênio.** [s.l: s.n.].
- SRINIVASAN, S. et al. Hydrogen Energy Technologies. n. December, p. 1669–1701, 2015.
- SUEZ. **Electrolyse - Applications en traitement des eaux.** Disponível em: <<https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/electrolyse/applications-en-traitement-des-eaux>>. Acesso em: 30 mar. 2022.
- TERRA, N. M. **Membranas compostas de alumina e paládio para permeação de hidrogênio.** [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

- TONTU, M.; BILGILI, M.; SAHIN, B. Thermo-economic analysis of chlor-alkali electrolysis for hydrogen production in the electrochlorination plant: Real case. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 12, p. 8391–8400, 2021.
- VARGAS, R. A. et al. Hidrogênio : O Vetor Energético do Futuro? **Ipen**, p. 13, 2006.
- VSL. **Hydrogen purity analysis for fuel cell vehicles**. Disponível em: <<https://www.vsl.nl/en/about-vsl/news/hydrogen-purity-analysis-fuel-cell-vehicles>>. Acesso em: 5 fev. 2022.
- WELSBY, D. et al. Unextractable fossil fuels in a 1.5 °C world. **Nature**, p. 230–234, 2021.
- WINTER, C. J. Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 14 SUPPL. 1, p. 1–52, 2009.
- ZOHURI, B. **Hydrogen Energy Challenges and Solutions for a Cleaner Future**. 1^o ed. Albuquerque: Springer, 2019.