

Sistemas de armazenamento e produção de hidrogénio

Bernardo Espírito Santo nº107736

Rúben Abreu nº 107421

Magner Gusse nº110180

TSEE

Dezembro 2023

Índice

.....	1
Introdução	3
Métodos de produção de hidrogénio verde.....	4
Eletrólise da água.....	4
Pirólise.....	5
Pirólise de biomassa	6
Pirólise de resíduos plásticos.....	6
Pirólise de hidrocarbonetos.....	6
Armazenamento e transporte de hidrogénio	6
Sistemas de armazenamento de hidrogénio comerciais:.....	6
Sistemas de armazenamento de hidrogénio em desenvolvimento.....	7
Vantagens e desvantagens do hidrogénio como combustível	8
Setor aeroespacial.....	8
Nova Tecnologia – Nanofibras de Carbono	9
Conclusão	10
Referências Bibliográficas	10

Introdução

O hidrogénio apresenta o maior valor de aquecimento por massa de todos os combustíveis químicos. Além disso, o hidrogénio é regenerativo e ecológico.

A utilização do hidrogénio como transportador energético na indústria aeronáutica e aeroespacial tem vindo a ganhar crescente atenção devido ao seu potencial para reduzir as emissões de carbono e melhorar a eficiência energética. O hidrogénio é uma fonte de energia limpa que pode ser usada em diversas aplicações, desde a propulsão de aeronaves e veículos espaciais até sistemas de geração de energia a bordo. No entanto, para aproveitar plenamente o potencial do hidrogénio nesses setores, é necessário desenvolver sistemas de armazenamento seguros, eficientes e confiáveis.

O hidrogénio é um transportador de energia “sem carbono”. Numa reação de combustão, a contribuição energética do hidrogénio é de 120 kJ g^{-1} , enquanto a contribuição do carbono é de apenas 33 kJ g^{-1} . Além disso, a reação de carbono também produz o gás de efeito estufa indesejável. Para termos noção, 3 kg de gasolina tem a mesma energia que 1 kg de H_2 , mas a gasolina produz, aproximadamente, 9 kg de CO_2 [1].

Deste modo, o hidrogénio é um potencial substituto dos combustíveis fósseis, no entanto ainda é necessário desenvolver o estudo de produção e armazenamento de hidrogénio.

Métodos de produção de hidrogénio verde

O hidrogénio pode ser classificado como uma fonte de energia, porém é necessário encontrar soluções para produzi-lo, armazená-lo e transportá-lo. E, embora seja o elemento mais abundante no universo, ele tem de ser produzido, já que na Terra só ocorre na forma de água e hidrocarbonetos.

Muitas substâncias encontradas na natureza contêm hidrogénio. Entre estas a mais abundante é água encontrada no mar, rios e proveniente da chuva.

O hidrogénio contém uma alta energia por unidade de peso relativamente com outro combustível. A sua energia pode chegar, aproximadamente, a 2,5 vezes mais que o propano, gasolina e metano.

O hidrogénio também pode ser extraído de hidrocarbonetos fósseis, biomassa e sulfureto de hidrogénio.

As formas de energia necessárias para extrair hidrogénio de recursos naturais anteriormente referidos pode ser classificada como térmica, elétrica, fotónica e bioquímica.

Consideramos métodos de produção de energia verde energias renováveis, nuclear e energia recuperada do lixo incinerado, calor de processos industriais e de aterros sanitários.

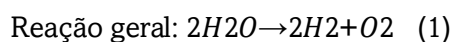
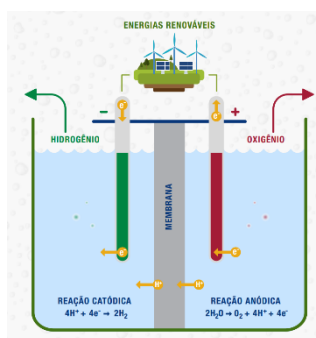
Relativamente às formas de energia necessárias para extrair o hidrogénio:

- **Elétrica e térmica** provenientes de energias renováveis como energia solar, do vento, geotérmica, das marés, hídrica e biomassa
- **Fotónica** que é composta apenas por radiação solar
- **Bioquímica** que é guardada em matéria orgânica que pode ser manipulada através de micro-organismos que são extraídos do hidrogénio

Eletrólise da água

A eletrólise da água é um dos métodos mais básicos para gerar hidrogénio puro e ocorre devido à circulação de eletrões que estão continuamente circular através de um circuito externo. Como funciona na prática:

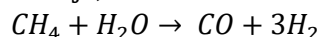
1. A água utilizada para a eletrólise deve conter sais e minerais para conduzir a eletricidade.
2. Dois elétrodos submersos na água e conectados a uma fonte de energia aplicam uma corrente contínua.
3. A dissociação do hidrogénio e o oxigénio acontece quando os elétrodos atraem para si os iões de carga oposta.
4. Durante a eletrólise ocorre uma reação oxidação-redução pelo efeito da eletricidade.



SMR-Steam Methane reforming

Este processo é o método mais comum para a produção de hidrogénio em larga escala. Consiste na reação química entre o metano (CH_4) e o vapor de água (H_2O) para o qual obtemos hidrogénio (H_2) e monóxido de carbono (CO) que é um gás inflamável e muito perigoso devido à sua elevada toxicidade.

Esta é uma reação endotérmica, ou seja, absorve calor durante o processo.



O metano reage com o vapor de água a altas temperaturas, entre 700-1100°C, geralmente esta reação é acelerada por um catalisador à base de níquel.

Este processo ocorre dentro de um reformador que mantém condições de temperatura e pressão ideais para a ocorrência deste processo.[2], [3]

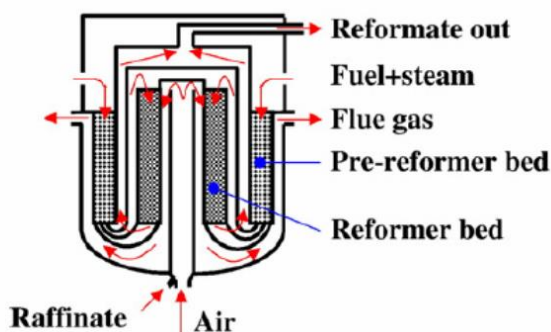


Figura 2- Exemplo de um reformador

O processo é constituído por 4 fases:

- **Pré-aquecimento**- Consiste no aquecimento de metano a uma temperatura de cerca de 750°C antes da sua entrada no reformador.
- **Reação de reforma a vapor**- O metano é então misturado com o vapor de água e passa pelo catalisador no reformador, onde ocorre a reação à qual se obtém como produtos de reação o hidrogénio e o monóxido de carbono.
- **Separação e purificação**- Os produtos de reação são separados e o monóxido de carbono é transformado em dióxido de carbono para evitar a formação de moléculas indesejadas.
- **Purificação final**- O hidrogénio resultante passa por um processo de purificação para remover quaisquer impurezas, sendo assim o hidrogénio final de alta pureza

Este método é bastante utilizado devido à sua elevada eficiência e baixo custo comparado a outros processos. No entanto como produz dióxido de carbono que é responsável pelo efeito estufa, consideramos ser um método muito pouco sustentável e por isso dever-se-ia optar por outros métodos mais sustentáveis e menos poluentes.

Pirólise

A pirólise é um processo térmico que envolve a decomposição de materiais orgânicos complexos em moléculas mais simples, em condições de baixo teor de oxigénio. Este processo ocorre a altas temperaturas (acima de 300°C)[4].

Iremos abordar três formas de pirólise para a produção de hidrogénio.

Pirólise de biomassa

Envolve a decomposição térmica de materiais orgânicos, como resíduos agrícolas ou resíduos florestais. Durante este processo os materiais orgânicos são submetidos a altas temperaturas, resultando em gases pirolíticos, neste caso o hidrogénio. O hidrogénio pode ser separado e purificado do gás pirolítico para uso como combustível.

Pirólise de resíduos plásticos

Durante este tipo de pirólise os plásticos são aquecidos a altas temperaturas resultando na libertação de gases incluindo o hidrogénio.

Pirólise de hidrocarbonetos

Este processo consiste no aquecimento de metano na ausência de oxigénio, resultando na libertação do hidrogénio.[5]

Armazenamento e transporte de hidrogénio

O principal problema do hidrogénio é como produzir o gás e de que maneira o armazenar. Em seguida vem a questão da infraestrutura e a segurança da mesma.

O hidrogénio pode ser encontrado através de eletrólise, reações de metais com ácidos, reações de carvão ou hidrocarbonetos com vapor de água a alta temperatura.

O hidrogénio em estado líquido necessita de ser armazenado em temperaturas a -253° .

Sistemas de armazenamento de hidrogénio comerciais:

- Reservatório de gás comprimido: atualmente a preocupação é minimizar o tamanho e maximizar o volume de hidrogénio armazenado. Estes tanques são usados em veículos a hidrogénio terrestres e também podem ser aplicados em aeronaves e espaçonaves. No entanto, eles têm limitações em termos de densidade de energia. Os fabricantes de cilindros estão a tentar atingir as maiores pressões possíveis. Atualmente, conseguem atingir pressões entre 350 bar e 800 bar. A segurança dos cilindros pressurizados é uma questão de preocupação, especialmente em regiões altamente povoadas. Os vasos de pressão futuros são concebidos para consistir em três camadas: um revestimento interno de polímero, coberto com um compósito de fibra de carbono e uma camada externa de um material de aramida capaz de suportar danos mecânicos e de corrosão.
- Reservatório de hidrogénio líquido: é necessário um local para se armazenar grande quantidade de energia, o que é considerado uma grande vantagem para a utilização em aviões e automóveis. Assim os tanques conseguem ser leves de menor porte. O hidrogénio líquido é armazenado em tanques criogênicos a 21,2 K e a pressão ambiente. Devido à baixa temperatura crítica do hidrogénio (33 K), o hidrogénio líquido só pode ser armazenado em sistemas abertos [6]. O armazenamento de

hidrogénio líquido é adequado para aplicações espaciais, onde a redução de volume é crítica.

- Hidretos metálicos: este armazenamento acontece através da absorção do hidrogénio por metais em condições de alta pressão e temperatura controlada para gerar os hidretos metálicos, liberando o hidrogénio quando aquecido em baixa pressão e alta temperatura, porém este método não é tão vantajoso, pois apenas pode carregar o hidrogénio puro, podendo ser contaminado. O hidrogênio reage a uma temperatura elevada com muitos metais de transição e suas ligas para formar hidretos. Os hidretos complexos representam um novo material de armazenamento de hidrogênio muito interessante e desafiador. No entanto, muito pouco se sabe sobre a estabilidade.
- Hidretos alcalinos: este método de armazenamento é recente, pois é uma variação do hidreto. O hidrogénio é petrificado podendo ser mantido coberto de maneira fácil para ser transportado. Já o sistema de armazenamento de microesferas são necessárias pequenas esferas de vidro no qual o hidrogénio é forçado a entrar sob alta pressão.

Sistemas de armazenamento de hidrogénio em desenvolvimento:

- Armazenamento em nano material- Pesquisas estão em andamento para desenvolver nano materiais que podem adsorver e liberar hidrogénio de forma eficiente, tornando o armazenamento mais compacto.
- Hidrogénio sólido- Tecnologias de armazenamento de hidrogénio sólido, como os chamados "hidratos de hidrogénio", estão em desenvolvimento. Esses materiais sólidos têm potencial para alta densidade de armazenamento de hidrogénio.
- Células de combustível a bordo-As células de combustível de hidrogénio são outra abordagem, onde o hidrogénio é convertido diretamente em eletricidade a bordo da aeronave ou espaçonave. Isso elimina a necessidade de armazenamento a longo prazo, mas requer sistemas eficientes de produção e distribuição de hidrogénio.

No entanto o armazenamento do hidrogénio apresenta também diversos desafios para a sua implementação, entre os quais fazem parte: a sua massa volúmica, a energia específica, a transferência de calor entre o meio e o tanque que contém o hidrogénio, a eficiência do mesmo, a reversibilidade do processo. [7]

Quanto ao transporte, o hidrogênio pode ser transportado em gasodutos de forma semelhante ao gás natural. Existem redes para hidrogênio já em operação, tais como uma rede de 1.500 km na Europa e uma rede de 720 km nos EUA. Para transportar a mesma quantidade de energia, o fluxo de hidrogênio deve ser 2,8 vezes maior que o fluxo de gás natural [6].

Vantagens e desvantagens do hidrogénio como combustível

Vantagens:

- Redução dos poluentes na atmosfera;
- Apresenta uma velocidade superior de combustão;
- Recurso ilimitado;
- Mesmo sendo obtido através de combustíveis emissores poluentes, pode diminuir em 50% a emissão de dióxido de carbono e ainda se torna combustível renovável.
- Melhora a qualidade do ar

Desvantagens:

- É necessário o uso de metais nobres, como a platina;
- Apresenta elevado custo;
- O transporte de hidrogénio é visto como uma dificuldade, tal como a sua distribuição.

Setor aeroespacial

Desde os anos 1960, o hidrogénio é intensamente utilizado na indústria espacial. Este tipo de energia, no estado líquido já foi aplicado em missões significativas, como as que compunham o programa Apollo. Além de oxigénio líquido, esse hidrogénio foi usado para proporcionar o impulso suficiente para os foguetes. Devido a isso, podemos afirmar que o homem conseguiu chegar à Lua por meio do hidrogênio como combustível.

Nos lançamentos espaciais, o primeiro impulso é feito com combustíveis fósseis. Uma vez superada esta fase, utiliza-se o hidrogénio.

No entanto, o hidrogénio também tem características que podem limitar o seu potencial uso no transporte aeroespacial. Esta característica refere-se ao facto de que o hidrogénio no estado líquido tende a evaporar, se não for mantido a uma temperatura muito baixa. Ou seja, para manter o hidrogénio líquido é preciso conservá-lo a -253°C , o que significa que temos de utilizá-lo rapidamente.

Além disso, a utilização do hidrogénio no setor aeroespacial apresenta outra limitação, que corresponde ao facto de o hidrogénio, mesmo no estado líquido, ocupar mais espaço que o combustível fóssil utilizado, atualmente, nos veículos aeroespaciais. Deste modo, esta limitação leva-nos a pensar em diferentes maneiras mais eficientes de usar o hidrogénio como combustível, e em outras configurações de veículos aeroespaciais, de forma a facilitar o armazenamento do hidrogénio.

Por outro lado, apesar do importantíssimo papel do hidrogénio na propulsão, estão a ser finalizados projetos para a estabilização de estações e veículos espaciais, com recurso ao hidrogénio. A utilização de células de combustível, que usam oxigénio e hidrogénio, permite que a tripulação espacial tenha acesso a água, calor e eletricidade, de forma a permanecerem em órbita. [8]

Nova Tecnologia – Nanofibras de Carbono

As nanofibras de carbono são um método inovador e promissor utilizado para o armazenamento de hidrogénio. A nanofibras de carbono tem propriedades únicas como alta porosidade que pode ser controlável, elevada condutividade elétrica e alta área superficial.

A eficiência do armazenamento de hidrogénio em nanofibras de carbono está relacionada principalmente a dois métodos: adsorção física e armazenamento químico. A adsorção em termos gerais é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida(o adsorvente).

Quanto à adsorção ao nível da porosidade, a estrutura das nanofibras de carbono é bastante porosa o que faz com que haja uma adsorção física de hidrogénio tanto nas superfícies internas como externas. A elevada área superficial das nanofibras oferece mais locais à qual pode haver adsorção de moléculas de hidrogénio. Quanto ao armazenamento químico as nanofibras melhoram a interação química com o hidrogénio resultando num armazenamento mais eficiente.

Para melhorar o desempenho das nanofibras de carbono pode-se usar catalisadores para facilitar reações químicas que melhorem a capacidade de armazenamento.

As nanofibras de carbono, com a sua elevada condutividade elétrica, podem ser integradas em sistemas de células de combustível. Nesses sistemas, a eletricidade é gerada por meio da reação entre hidrogénio e oxigénio, produzindo água como subproduto. A boa condutividade elétrica das nanofibras ajuda na eficiente transferência de eletrões durante essa reação, aumentando a eficiência global do sistema. Além das células de combustível, as nanofibras de carbono podem ser integradas em outros dispositivos eletroquímicos. A boa condutividade elétrica permite incluir nanofibras em baterias e supercondensadores, contribuindo para o desenvolvimento de soluções de armazenamento de energia mais eficientes e sustentáveis.

Comparando as nanofibras com os nanotubos, as nanofibras apresentam uma resistência mecânica superior e uma maior condutividade térmica, no entanto apresentam uma condutividade elétrica inferior.[9], [10]

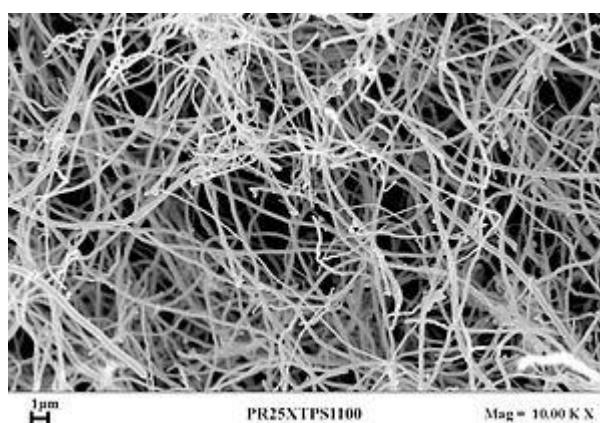


Figura 3- Imagem microscópica de nanofibras de carbono

Conclusão

O hidrogénio surgiu como uma promissora fonte de energia, especialmente na indústria aeronáutica e aeroespacial, devido ao seu alto valor de aquecimento por massa e natureza regenerativa. A sua característica "sem carbono" torna-o um candidato ideal para substituir combustíveis fósseis, contribuindo significativamente para a redução das emissões de carbono.

Por outro lado, o armazenamento e transporte, do hidrogénio representam desafios significativos, com várias tecnologias em desenvolvimento, como reservatórios de gás comprimido, líquido, hidretos metálicos, e novas abordagens como armazenamento em nano materiais e hidrogénio sólido. No entanto, é importante considerar as vantagens e desvantagens do hidrogénio como combustível. As vantagens incluem a redução de poluentes, velocidade superior de combustão, recurso ilimitado e a capacidade de diminuir as emissões de dióxido de carbono. Todavia, os desafios como o uso de metais nobres, custos elevados e dificuldades no transporte e distribuição ainda precisam ser superados.

No setor aeroespacial, o hidrogénio desempenhou um papel crucial, especialmente nas missões espaciais, embora desafios relacionados à sua conservação a temperaturas extremamente baixas e à ocupação volumétrica mais elevada persistam. Projetos com células de combustível também exploram o hidrogénio para fornecer água, calor e eletricidade em estações e veículos espaciais.

Além disso, o avanço tecnológico das nanofibras de carbono representa uma abordagem inovadora e promissora no campo do armazenamento de hidrogénio, oferecendo propriedades únicas que podem revolucionar a eficiência e a aplicação dessa fonte de energia limpa. A alta porosidade controlável, elevada condutividade elétrica e ampla área superficial das nanofibras de carbono destacam-se como características fundamentais para o armazenamento eficiente de hidrogénio.

Apesar dos avanços, é evidente que o estudo contínuo sobre produção, armazenamento e utilização eficiente do hidrogénio é fundamental para aproveitar plenamente o seu potencial como uma fonte de energia limpa e sustentável. O futuro do hidrogénio como componente essencial da matriz energética depende da resolução desses desafios e da implementação efetiva das soluções desenvolvidas.

Referências Bibliográficas

- [1] "GRAETZ, Jason. New approaches to hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38.1: 73-82."
- [2] "Hydrogen Production: Natural Gas Reforming | Department of Energy." Accessed: Dec. 12, 2023. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>
- [3] R. Rajasree, V. Ravi Kumar, and B. Dattatraya Kulkarni, "Performance enhancement of steam methane reforming using tubular packed-bed microreactors and dilution by adsorbent," *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 2, pp. 463–472, Mar. 2006, doi: 10.1021/EF050205Z.

- [4] T. S. Pinho, “Produção de hidrogénio através da gasificação da biomassa,” 2011, Accessed: Nov. 11, 2023. [Online]. Available: <https://recipp.ipp.pt/handle/10400.22/2578>
- [5] P. Alexandra Da Conceição Costa, “Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos,” *Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos*, 2006, Accessed: Dec. 12, 2023. [Online]. Available: <http://repositorio.lneg.pt/handle/10400.9/415>
- [6] “ZÜTTEL, Andreas. Hydrogen storage methods. Naturwissenschaften, 2004, 91: 157-172.”.
- [7] “Hydrogen Storage Gang Chen Massachusetts Institute of Technology Cambridge, MA”.
- [8] Javier Brey, “O papel do hidrogênio na indústria aeroespacial,” *MAPFRE Global Risks*.
- [9] “HAMMEL, E., et al. Carbon nanofibers for composite applications. Carbon, 2004, 42.5-6: 1153-1158.”.
- [10] “KIM, Yoong A., et al. Carbon nanofibers. Springer handbook of nanomaterials, 2013, 233-262.”.