



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE

DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

**PROJETO CONCEITUAL DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A
PARTIR DE ENERGIA NUCLEAR DE TEMPERATURA MUITO ALTA**

DANIEL GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

Orientador: Prof. Dr. Carlos A. Brayner Oliveira Lira

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos R. García Hernández

Recife, PE

Julho, 2017

DANIEL GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

**PROJETO CONCEITUAL DE SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO A PARTIR DE ENERGIA NUCLEAR DE TEMPERATURA
MUITO ALTA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Doutor em Ciências, Área de Concentração: Engenharia de Reatores.

Orientador: Prof. Dr. Carlos A. Brayner Oliveira Lira

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos R. García Hernández

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

G643p

González Rodríguez, Daniel.

Projeto conceitual de produção de hidrogênio a partir de energia nuclear de temperatura muito alta. / Daniel González Rodríguez. - Recife: O Autor, 2017.

129 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Brayner Oliveira Lira.

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Rafael García Hernández.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2017.

Inclui referências bibliográficas.

1. Eletrólise de alta temperatura. 2. Ciclo I-S. 3. TADSEA. 4. Produção de hidrogênio. 5. Eficiência. I. Lira, Carlos Alberto Brayner Oliveira, orientador. II. García Hernández, Carlos Rafael, coorientador. III. Título.

CDD 621.48 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2017-22

Projeto Conceitual de Produção de Hidrogênio a partir de Energia Nuclear de Temperatura Muito Alta

Daniel González Rodríguez

APROVADA EM: 24.07.2017

ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Alberto Brayner de Oliveira Lira

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Rafael García Hernández

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Carlos Alberto Brayner de Oliveira Lira – DEN/UFPE

Prof. Dr. Evanildo Santos Barbosa – UAEPetro

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho – DEQ/UFPE

Prof. Dr. Mário Augusto Bezerra da Silva – DEN/UFPE

Prof. Dr. Sergio Lucena – DEQ/UFPE

Prof. Dr. Carlos Rafael García Hernández – InSTEC-Cuba

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

A Daniel Alejandro la luz de mis ojos, a Dayana y a mi familia...

AGRADECIMENTOS

Aos professores Carlos Brayner e Carlos García, pela confiança e a oportunidade de crescer;

Aos professores do grupo de reatores do DEN Mario Bezerra, Jair Bezerra e Fernando Andrade Lima pelos ensinamentos e orientações e por serem também como família;

Aos professores do comitê de acompanhamento e integrantes da banca pelo tempo e dedicação investidos neste trabalho;

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Energéticas e Nucleares (PROTEN), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), por abrigar meu projeto de pesquisa;

A minha família cubana em Recife que foram capazes de suprir aquele que deixamos em Cuba: Zahily, Leo (e o pequeno Christian), Yelina e Jorge, Lino, Abel, Daniel Rodriguez, Jesus e Landy;

E como não, a minha mãe, minha irmã, minha tia, meus avós e todos os eles aos que não preciso dizer quanto agradecido estou;

Ao meu nenê precioso Daniel Alejandro que é a luz dos meus olhos e a força para nos manter lutando por ele;

A Dayana por seu amor e apoio incondicional;

A todos vocês muito obrigado.

RESUMO

A economia do hidrogênio é um dos conceitos mais promissores para o futuro energético. Nesse cenário, o petróleo é substituído pelo hidrogênio como vetor energético. Este hidrogênio, diferente do petróleo, deve ser produzido em volumes não fornecidos pelos métodos empregados atualmente. Neste trabalho são apresentados dois métodos de produção de hidrogênio de alta temperatura acoplados a um sistema nuclear avançado. Um novo design de um sistema dirigido por acelerador do tipo leito de bolas chamado TADSEA é escolhido devido às vantagens que tem em temas de transmutação e segurança. Dois dos métodos de produção de hidrogênio mais promissores foram considerados: a eletrólise de alta temperatura que tem maiores níveis de eficiência e permite a cogeração de gás de síntese e o ciclo de dissociação termoquímica da água iodo-enxofre que pode ser empregado em cogeração de energia elétrica. Para o projeto conceitual do processo de eletrólise de alta temperatura foi desenvolvido um modelo detalhado dinâmica de fluidos computacional para analisar a célula eletrolítica de óxido sólido que tem uma enorme influência na eficiência do processo. Um modelo detalhado do processo de eletrólise de alta temperatura acoplado ao TADSEA através de um ciclo de gás Brayton foi desenvolvido usando um software de simulação de processo químico: Aspen HYSYS[®]. Foi obtida uma eficiência do ciclo de conversão de energia de 38,29%. O tamanho da pilha de células que podem ser energizadas pelo TADSEA foi calculado ficando com 770.833 células, operando numa densidade de corrente de 0,6135 A/cm² numa voltagem de 1,32 V. Obtiveram-se a influência dos principais parâmetros operacionais como a voltagem de operação do eletrolisador e a vazão de água na entrada do sistema na eficiência do modelo. O modelo com as condições de operação otimizadas o modelo proposto produz 0,1627 kg/s hidrogênio resultando numa eficiência global do processo de 34,51%, valor na faixa dos resultados reportados por outros autores. Foi também desenvolvido um projeto conceitual do ciclo de dissociação termoquímica da água iodo-enxofre para determinar a eficiência global do processo e fazer algumas otimizações dos parâmetros de operação da secção inicial do processo, a estabilidade térmica das secções de decomposição dos ácidos e a vazão de água que pode ser processada pelo modelo. Foi obtida uma eficiência do ciclo de conversão de energia empregado para este sistema de 53,27% resultando numa produção de hidrogênio de 5,665e-2 kg/s. A eficiência global do processo foi calculada fazendo um balanço de energia resultando em 22,56 %. Os valores de eficiência, taxa de produção de hidrogênio e consumo de energia dos modelos propostos estão nos valores considerados como aceitáveis no conceito de economia de hidrogênio, sendo também compatíveis com os parâmetros de saída do TADSEA. O projeto para a eletrólise de alta temperatura apresenta maiores valores de eficiência mais tem a desvantagem de não apresentar a possibilidade de cogeração de energia elétrica. O modelo para o processo I-S a pesar de ter valores de eficiência inferiores, apresenta a vantagem de produção de energia elétrica e calor residual em cogeração.

Palavras chaves: *Eletrolise de alta temperatura. Ciclo I-S. TADSEA. Produção de hidrogênio. Eficiência.*

ABSTRACT

The hydrogen economy is one of the most promising concepts for the energy future. In this scenario, oil is replaced by hydrogen as an energy carrier. This hydrogen, rather than oil, must be produced in volumes not provided by the currently employed methods. In this work two high temperature hydrogen production methods coupled to an advanced nuclear system are presented. A new design of a pebbled-bed accelerator nuclear driven system called TADSEA is chosen because of the advantages it has in matters of transmutation and safety. Two of the most promising hydrogen production methods have been considered: high-temperature electrolysis which has higher efficiency levels and allows synthesis gas cogeneration and the iodine-sulfur thermochemical water cycle that can be used in electricity cogeneration. For the conceptual design of the high temperature electrolysis process a detailed computational fluid dynamics model was developed to analyze the solid oxide electrolytic cell that has a huge influence on the process efficiency. A detailed model of the high temperature electrolysis process coupled to TADSEA through a Brayton gas cycle was developed using chemical process simulation software: Aspen HYSYS[®]. An energy conversion cycle efficiency of 38.29% was obtained. The size of the cell stack that can be energized by the TADSEA was calculated in 770,833 cells, operating at a current density of 0.6135 A/cm² with a voltage of 1.32 V. The influence of the main operating parameters such as electrolyzer voltage and the system inlet water mass flow in the efficiency of the model. The model with optimized operating conditions produces 0.1627 kg/s of hydrogen, resulting in an overall process efficiency of 34.51%, a value in the range of results reported by other authors. A conceptual design of the iodine-sulfur thermochemical water splitting cycle was also developed to determine the overall efficiency of the process and to perform some studies of the operating parameters of the initial section of the process, the thermal stability of the decomposition sections and the amount of water that can be processed by the proposed model. An efficiency of the energy conversion cycle employed for this system of 53.27% was obtained resulting in a hydrogen production of 5,665e-2 kg/s. The overall efficiency of the process was calculated performing an energy balance resulting in 22.56%. The values of efficiency, hydrogen production rate and energy consumption of the proposed models are in the values considered acceptable in the hydrogen economy concept, being also compatible with the TADSEA design parameters. The design for high temperature electrolysis process has higher efficiency values but has the disadvantage of not presenting the possibility of cogeneration of electric energy. The model for the I-S process, despite having lower efficiency values, has the advantage of producing electric energy and residual heat in cogeneration.

Keywords: *High temperature electrolysis. S-I cycle. TADSEA. Hydrogen production. Efficiency.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Conceito de produção de hidrogênio empregando um reator nuclear de temperatura muito alta como fonte de energia.....	19
Figura 2 – As principais etapas do conceito de economia de hidrogênio: produção, armazenamento e aplicação empregando hidrogênio como vetor energético.	20
Figura 3 – Princípio de operação de uma célula de combustível.	20
Figura 4 – Diagrama simplificado do ciclo iodo-enxofre de dissociação termoquímica da água empregando como fonte de calor um reator nuclear de temperatura muito alta.	30
Figura 5 – Diagrama de fluxo simplificado do ciclo iodo enxofre com as reações e os processos de separação envolvidos.....	31
Figura 6 – Representação esquemática do reator GT-MHR da GA ligado a uma usina de produção de hidrogênio pelo ciclo I-S.	34
Figura 7 – O TADSEA é um sistema nuclear de temperatura muito alta que emprega um acelerador de prótons para manter a reação em cadeia num núcleo subcrítico.	36
Figura 8 - Metodologia de simulação em Aspen HYSYS.....	48
Figura 9 - Representação de um reator de fluxo pistão (PFR) em HYSYS.	49
Figura 10 - Representação de um reator de agitação contínua (CSTR) em HYSYS.	50
Figura 11 - Representação de uma coluna de destilação HYSYS.....	50
Figura 12 - Representação de um separador de componente em HYSYS.	50
Figura 13 - Representação de um separador de fase em HYSYS.	51
Figura 14 - Representação de um misturador de fluxos em HYSYS.....	51
Figura 15 - Representação de uma bomba em HYSYS.	51
Figura 16 - Representação de um aquecedor e um refrigerador em HYSYS.....	52
Figura 17 - Representação esquemática de uma célula eletrolítica.	56
Figura 18 - A metodologia de trabalho do FLUENT por acoplamento das equações governantes ao modelo de eletrólise.....	57
Figura 19 - O fluxo de íons é considerado unidimensional através do eletrólito.	59
Figura 20 – Representação esquemática de um eletrolisador de oxido sólido (SOEC).	63
Figura 21 – Projeto conceitual da integração do TADSEA com o processo de HTE empregando um ciclo Brayton para a produção da energia.	64
Figura 22 – Representação esquemática de um stack de células conformando um eletrolisador tipo SOEC de geometria retangular.	66
Figura 23 – Configuração escolhida para a modelagem do SOEC. Célula unitária plana com regime de trabalho em fluxo cruzado.	67

Figura 24 – Dimensões da célula unitária do SOEC selecionada para a modelagem em Ansys FLUENT.	68
Figura 25 – Discretização realizada do modelo proposto para o SOEC, detalhando a malha dos componentes mais finos da geometria.	69
Figura 26 – Condições de contorno fluidodinâmicas estabelecidas no modelo do SOEC em Ansys FLUENT.	70
Figura 27 - As condições de contorno aplicadas ao modelo eletroquímico.	71
Figura 28 – Os contornos de fração mássica nos canais dos eletrodos (anodo e catodo) além das variações destas fracções na direção do escoamento obtidas da simulação do modelo inicial.	74
Figura 29 – A curva de ativação obtida para o modelo é uma das principais caraterísticas do SOEC e fornece informações básica importantes do dispositivo.	76
Figura 30 – A voltagem de operação tem influência na dissociação da água e, portanto, na produção de hidrogênio e oxigênio.	77
Figura 31 – A voltagem de operação tem uma marca influencia na temperatura média do SOEC.	77
Figura 32 – Efeito do aumento das taxas de fluxo de entrada no anodo do SOEC nas espécies químicas (a) e na temperatura média da célula eletrolítica (b).	78
Figura 33 – Influência da composição do gás de entrada no anodo do SOEC no modelo proposto na densidade de corrente (a), ASR (b), fluxo mássico dos produtos (c) e na temperatura (d.).	79
Figura 34 – Diagrama de fluxo proposto em HYSYS para simular o SOEC proposto em CFD.	83
Figura 35 – Foi escolhido um ciclo Brayton a gás ligado ao TADSEA para a geração da energia necessária para o processo de HTE.	85
Figura 36 – Modelo em HYSYS para o ciclo Brayton a gás ligado ao TADSEA para fornecer energia ao processo HTE.	86
Figura 37 – Modelo proposto em HYSYS para o diagrama de fluxo do processo HTE.	88
Figura 38 – Modelo proposto para o sistema de varredura a gás.	90
Figura 39 – Modelo em HYSYS para o processo de eletrolise de alta temperatura ligado ao TADSEA.	91
Figura 40 – O aumento na voltagem de operação do SOEC diminui a eficiência global do processo de HTE.	93
Figura 41 – Eficiência do modelo proposto de produção de hidrogênio pela HTE em função da quantidade inicial de água no sistema.	94
Figura 42 – Eficiência do modelo proposto para produção de hidrogênio por HTE dependendo da temperatura na saída do TADSEA.	95
Figura 43 – Modelo proposto em HYSYS para a simulação da seção Bunsen.	98
Figura 44 – Dependência da produção de ácidos na secção Bunsen em função dos fluxos mássicos de reagentes I_2 (a), SO_2 (b) e H_2O (c).	99
Figura 45 – Influencia da temperatura de entrada dos reagentes na produção de ácidos.	100

Figura 46 – A potência térmica consumida no reator Bunsen tem uma marcada influência na cinética da reação.....	101
Figura 47 - % de Conversão da reação Bunsen dependendo do volume do reator.	102
Figura 48 – Dependência da produção de ácidos no reator Bunsen com os parâmetros de entrada dos fluxos de reagentes.	102
Figura 49 – Modelo proposto em HYSYS para a secção de decomposição do H_2SO_4	104
Figura 50 – Perfis de composição (a), fração de vapor (b) e temperatura (c) nas etapas da Coluna H_2SO_4	105
Figura 51 – Estabilidade térmica da secção de decomposição do H_2SO_4	107
Figura 52 – Perfis de composição (a), fração de vapor (b) e temperatura (c) nas etapas da coluna de destilação Separador HIX.....	108
Figura 53 – Diagrama de fluxo proposto para a secção de decomposição do HI.	110
Figura 54 - Modelo completo proposto em HYSYS para o ciclo I-S de dissociação termoquímica da água ligado ao TADSEA mediante um ciclo Brayton a gás.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais tipos de células de combustível classificadas segundo o tipo de eletrólito.	21
Tabela 2 – Características principais do projeto do reator GT-MHR.	35
Tabela 3 – Alguns dos parâmetros de projeto mais importantes do TADSEA.	37
Tabela 4 - Os principais programas nacionais e internacionais para a produção de hidrogênio (tomado de (NATERER et al., 2013a))	37
Tabela 5 – Componentes químicos envolvidos no processo I-S e suas propriedades mais significativas.	48
Tabela 6 – Parâmetros de operação mais importantes dos IHX empregados nos projetos dos reatores de geração IV.	65
Tabela 7 – Materiais que serão empregados no modelo em CFD do SOEC assim como suas principais propriedades.	67
Tabela 8 – Principais características da malha proposta para o modelo do SOEC em Ansys FLUENT.	69
Tabela 9 – Os parâmetros de operação iniciais do modelo do SOEC em Ansys FLUENT foram selecionados dos reportados na literatura para este tipo de sistema.	70
Tabela 10 – O modelo proposto apresenta boa concordância na comparação com os resultados reportados por Ni (2009) para um modelo numérico em duas dimensões de um SOEC.	73
Tabela 11 – Resultados obtidos para o modelo inicial em CFD do SOEC.	73
Tabela 12 - Comparação entre o modelo com os parâmetros iniciais e o modelo com os valores ótimos destes.	81
Tabela 13 – Parâmetros de entrada no modelo para o SOEC construído em HYSYS.	83
Tabela 14 – Resultados para o modelo proposto em HYSYS do SOEC.	84
Tabela 15 - Principais características dos componentes do diagrama de fluxo para o ciclo Brayton a gás simulado em HYSYS ligado ao TADSEA.	86
Tabela 16 – Principais características do IHX que liga o ciclo Brayton com o diagrama de fluxo para o processo HTE e o sistema de varredura a gás.	88
Tabela 17 – Composição e condições obtidas para os fluxos do modelo em HYSYS do SOEC.	89
Tabela 18 – Propriedades e composição dos fluxos envolvidos no modelo proposto para a secção Bunsen.	103
Tabela 19 – Balanço de massa e propriedades dos fluxos envolvidos no modelo da secção decomposição do H ₂ SO ₄	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ADS: Accelerator Driven Systems.
- AFC: Alkaline Fuel Cell.
- ASR: Area Specific Resistance
- AVR: Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor.
- CEA: Commissariat à l'Énergie Atomique, France.
- CFD: Computational Fluid Dynamics.
- I-S: Iodine-Sulfur.
- CPS: Chemical Process Simulation.
- DOE: Department of Energy, United States.
- EUROPAIRS: End-User Requirements for Industrial Process Heat Applications with Innovative Nuclear Reactor for Sustainable Energy Supply.
- FSV: Fort St. Vrain.
- GA: General Atomics
- GTHTR-300C: Gas Turbine High Temperature Reactor.
- GT-MHR: Gas Turbine Modular Helium Reactor
- HTE: High Temperature Electrolysis.
- HTGR: High Temperature Gas Reactor.
- HTR-10: High Temperature Reactor of 10 MW.
- HTR-PM: High Temperature Reactor-Pebble bed Modules.
- HTTR: High Temperature Test Reactor.
- IHX: Intermediate Heat Exchanger.
- INET: Institute of Nuclear Energy and Technologies
- INL: Idaho National Laboratory.
- JAEA: Japan Atomic Energy Agency.
- KAERI: Korea Atomic Energy Research Institute.
- LMTD: Logarithmic Media Temperature Difference
- LWR: Light Water Reactor.
- MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell.
- NEA: Nuclear Energy Agency.
- NRTL: Non Random Two Liquids.
- PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell.
- PEMFC: Polymer membrane fuel cell.
- PFD: Process Flow Diagram.
- PFR: Plug flow reactor.
- RAPHAEL: Reactor for Process heat, Hydrogen and Electricity generation Integrated Project.
- SOEC: Solid Oxide Electrolyzer Cell
- TADSEA: Transmutation Advanced Device for Sustainable Energy Applications
- TRISO: TRIsstructural-ISOtropic.
- VHTR: Very High Temperature Reactor.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Economia do Hidrogênio.	17
1.2. Justificativa.....	22
1.3. Objetivos.....	23
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	25
2.1. Produção de hidrogênio.....	25
2.1.1 Reforma a vapor.	25
2.1.2 Eletrólise de alta temperatura.	26
2.1.3 Ciclos termoquímicos. Ciclo I-S.	28
2.2. Tecnologias nucleares para a produção de hidrogênio.	31
2.2.1. HTTR.....	32
2.2.2 GTHTR-300C.	33
2.2.3. HTR-10 e HTR-PM.....	33
2.2.4. GT-MHR.....	34
2.2.5. Sistemas dirigidos por aceleradores.....	35
2.2.6. Outros programas.....	37
2.3. Simulação dos processos de produção de hidrogênio. Estado da arte.	39
2.3.1. A produção de hidrogênio pelo processo I-S. Estado da arte.	39
2.3.2. A produção de hidrogênio por eletrólise de alta temperatura. Estado da arte.....	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS.	43
3.1. Simulação de processos químicos.	43
3.1.1. Modelo de Peng-Robinson.....	44
3.1.2. Modelo NRTL (Non Random Two Liquid).....	46
3.1.3. Metodologia de simulação em HYSYS.....	47
3.2. Dinâmica de fluidos computacional.	52
3.2.1. A equação de continuidade. Conservação da massa.....	53
3.2.2. A equação do momentum.....	54

3.2.3. A equação da energia. Conservação de energia.	55
3.2.4. Modelo eletroquímico	56
3.2.5. Modelo para o potencial elétrico.	61
4. PROJETO CONCEITUAL DO SISTEMA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA A ELETROLISE DE TEMPERATURA ALTA.	63
4.1. Modelo de dinâmica de fluido computacional para o eletrolisador.	66
4.1.1. Domínio computacional para o SOEC.....	68
4.1.2. Discretização e condições de contorno.	68
4.2. Resultados do modelo em CFD do SOEC.....	72
4.2.1. Análises e validação do modelo.....	72
4.2.2. Efeito da voltagem de operação.	75
4.2.3. Efeito das taxas de fluxo mássicas de entrada.....	78
4.2.4. Efeito da composição do gás no anodo.....	79
4.3. Modelo otimizado do SOEC proposto.	81
4.4. Modelo em HYSYS para o processo de Eletrolise de Alta Temperatura (HTE).	82
4.4.1. Modelo em HYSYS para o SOEC.	82
4.4.2. Modelo em HYSYS para o ciclo Brayton ligado ao TADSEA.....	85
4.4.3. Modelo em HYSYS para o processo de Eletrolise de Alta Temperatura (HTE). ..	87
4.4.4. Modelo em HYSYS para o sistema de varredura a gás.	90
4.5. Eficiência do modelo proposto para o processo HTE ligado ao TADSEA.....	92
4.6. Estudos paramétricos do diagrama de fluxos.	92
4.6.1 Voltagem de operação do SOEC.	92
4.6.2. Fluxo de água na entrada do sistema.	93
4.6.3 Temperatura na saída do TADSEA.....	94
5. PROJETO CONCEITUAL DO SISTEMA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA O PROCESSO DE DISOCIAÇÃO DA ÁGUA IODO-ENXOFRE.....	96
5.1. Projeto conceitual do diagrama de fluxo do processo de dissociação da água iodo- enxofre.....	96
5.1.1. Modelo para a seção Bunsen.....	97
5.1.2. Modelo para a seção de decomposição do H ₂ SO ₄	103

5.1.3 Modelo para a seção de decomposição do HI.....	107
5.2. Eficiência do diagrama de fluxo do processo I-S ligado ao TADSEA.....	111
5.3. Avaliação comparativa dos projetos conceptuais dos processos de produção de hidrogênio pelo ciclo I-S e por HTE.....	114
6. CONCLUSÕES.....	116
REFERÊNCIAS.....	120

1. INTRODUÇÃO

A comunidade científica internacional concorda que o hidrogênio deve desempenhar um papel fundamental no sistema de energia do futuro. A flutuação dos preços do petróleo e produtos petrolíferos, o aumento dos níveis de consumo, a instabilidade política das regiões produtoras e as reservas de petróleo nos levará a problemas com sua disponibilidade. O uso excessivo deste combustível está afetando significativamente o ambiente, com um risco real de mudanças irreversíveis que podem ter efeitos devastadores no meio ambiente. Os principais problemas da energética na atualidade podem ser resumidos em (ZÜTTEL et al., 2010):

- Demanda de energia: devido à crescente industrialização dos países desenvolvidos e países emergentes, como China e Brasil.
- Fontes limitadas: a taxa de descobrimento de petróleo como fonte de energia primária, declinou desde os anos 70.
- Mudança Climática: a temperatura média da Terra pode ter aumentado nos últimos anos devido principalmente ao aumento da concentração de CO₂.

Por isso faz alguns anos, foi necessário começar a procurar alternativas energéticas para manter os crescentes níveis de desenvolvimento da sociedade moderna e tratar com os problemas acima relacionados.

1.1.Economia do Hidrogênio.

O hidrogênio é o elemento considerado como a base do sistema energético do futuro; a substituição progressiva do petróleo pode ajudar a reduzir os impactos ambientais associados à produção e uso do mesmo. A combustão de hidrogênio não produz gases de efeito estufa, mas a aplicação deste no futuro será como um vetor energético e não como combustível. Um vetor energético é uma substância que armazena energia, de modo que possa ser posteriormente consumida de uma forma controlada. Os vetores energéticos diferem das fontes de energia primária em que precisam serem produzidos, tendo que ser investida uma certa quantidade de energia. Felizmente os procedimentos para produzir hidrogênio são muito variados (LINARES; MORATILLA, 2007). A produção de hidrogênio desenvolveu-se em vários ramos que podem ser agrupados nas seguintes categorias: termoquímicas, eletroquímicas, fotobiológicos e fotoeletroquímicas.

A reforma a vapor é atualmente a tecnologia mais amplamente usada para a produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos. Devido ao seu elevado impacto ambiental o emprego destes

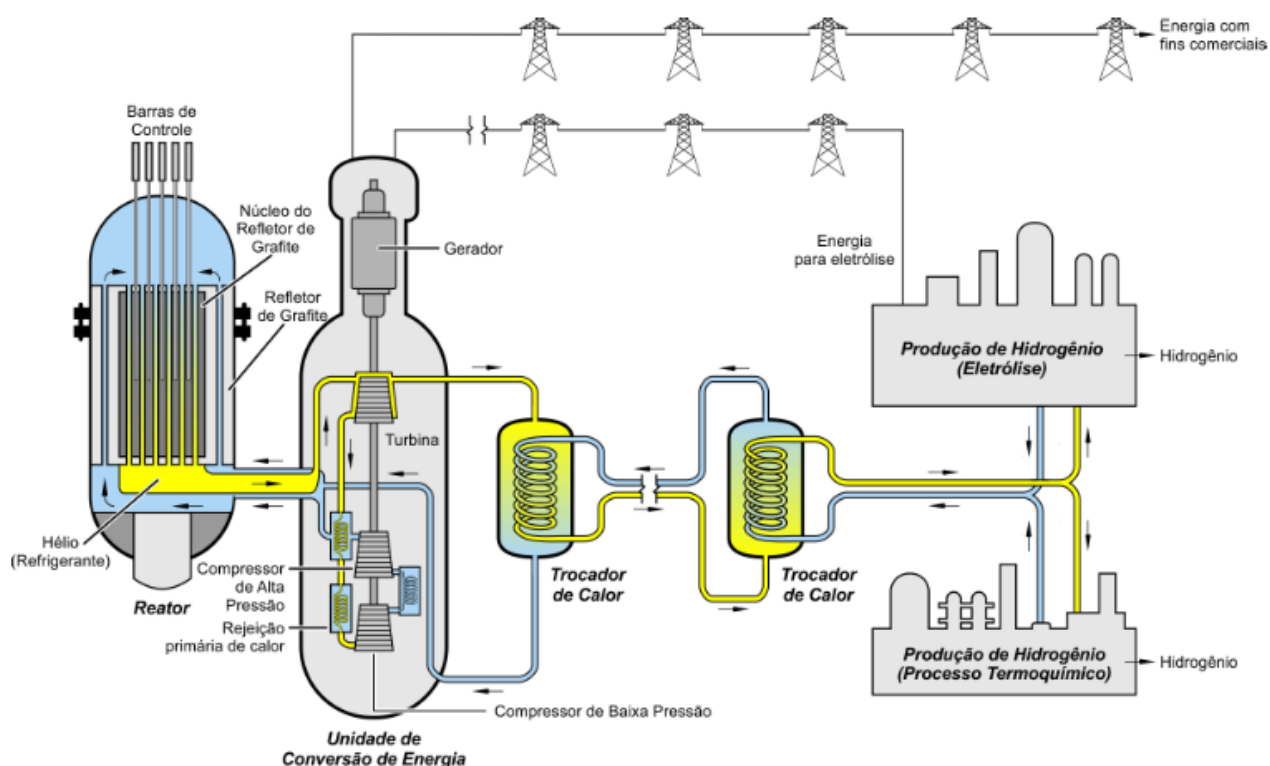
processos estão sendo minimizados (BOYANO et al., 2011). Os processos termoquímicos mais estudados atualmente são os ciclos de dissociação termoquímica da água, dentre aproximadamente 200 ciclos conhecidos, o ciclo I-S (Iodo-Enxofre) foi mais investigado pelas vantagens tecnológicas sobre os outros (HUANG; T-RAISSI, 2005).

A eletrólise da água é outro método utilizado atualmente para a produção de hidrogênio em escala industrial. Existem duas variantes conhecidas: a eletrólise de parâmetros baixos e a eletrólise de alta temperatura. A primeira é amplamente usada na produção de hidrogênio para aplicações não energéticas e em baixas escalas e a segunda é objeto de estudos atualmente, constituindo uma alternativa atrativa para a produção de hidrogênio ligado a um reator nuclear de muito alta temperatura (URSUA et al., 2012). Da mesma forma hoje são feitos esforços nas pesquisas para obtenção de hidrogênio por fotoeletrólise da água e empregando métodos fotobiológicos, embora as investigações ainda estejam num estágio inicial.

É um fato que os processos de produção de hidrogênio necessários para substituir gradualmente os já estabelecidos e aceitos como os combustíveis fósseis, devem ser estáveis, seguros, confiáveis, ambientalmente limpos e economicamente sustentáveis. Independentemente do método utilizado para a produção de hidrogênio a fonte de energia primária deve atender a certos padrões. Por exemplo, atualmente são produzidos anualmente cerca de 700 bilhões de m³ de hidrogênio, quase a metade deste (48 %) é produzido por reforma do gás natural, 30% é produzido a partir de petróleo e 18%, utilizando carvão como matéria prima, apenas o 4% é produzido pela eletrólise convencional (BALL; WEEDA, 2015).

Os reatores nucleares de temperatura muito alta podem atender os requisitos para sua implantação na produção de hidrogênio neste novo cenário energético. A chamada geração IV de reatores nucleares e inclusive alguns reatores da geração III+, apresentam alguns projetos de reatores nucleares que atingem temperaturas de operação perto dos 1000 °C. Estes projetos de reatores nucleares de temperatura muito alta podem ser usados para a produção de hidrogênio seguindo a filosofia apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Produção de hidrogênio empregando um reator nuclear de temperatura muito alta como fonte de energia primária.

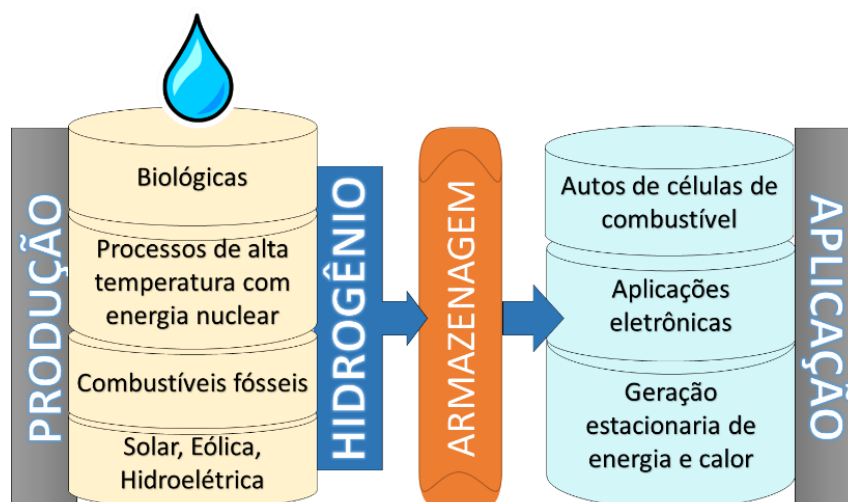


Fonte: Adaptado de ANGULO et al., (2012)

Atualmente as tecnologias dos reatores HTR-10 e HTTR são contemplados para serem acoplados a um sistema de produção de hidrogênio usando um processo de eletrólise de altos parâmetros ou um ciclo de dissociação termoquímica da água (NATERER et al., 2013a; PATYK et al., 2013). Existem também projetos internacionais que estudam o uso de um sistema dirigido por um acelerador de partículas ou ADS (do inglês Accelerator Driven System) capazes de atingir temperaturas perto dos 900 °C, suficiente em teoria para a produção de hidrogênio e com algumas características promissoras na transmutação de rejeitos nucleares de vida longa (ANGULO et al., 2012).

Tendo em conta que a substituição gradual de petróleo como a base do atual sistema energético mundial exige uma mudança radical, foi introduzido há alguns anos atrás o conceito da economia do hidrogênio. Na Figura 2 é resumido este conceito e são apresentadas as três principais etapas da mesma: produção, armazenamento e aplicação.

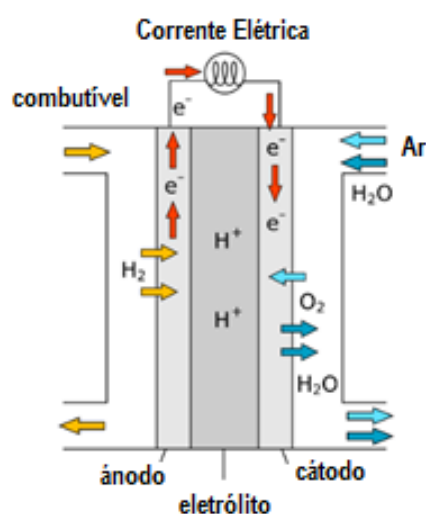
Figura 2 – As principais etapas do conceito de economia de hidrogênio: produção, armazenamento e aplicação empregando hidrogênio como vetor energético.



Fonte: Autor.

As aplicações atuais do hidrogênio tornam o mercado atual bastante limitado sendo seus principais usos na área da indústria química (produção de amônia, refinamento de gorduras, produção de metanol, etc.). No entanto, na economia de hidrogênio as aplicações energéticas vão ser suportadas principalmente pela utilização das células de combustível (BOCKRIS, 2013). Uma célula de combustível é um dispositivo eletroquímico onde ocorre a transformação da energia química contida no hidrogênio em energia eléctrica por meio da reação com o oxigênio ou outro oxidante como é apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Princípio de operação de uma célula de combustível.



Fonte: Adaptado de BOCKRIS, (2013)

As células de combustível são uma tecnologia conhecida há mais de 50 anos, entretanto sua aplicação imediata foi rejeitada devido ao fraco desenvolvimento dos materiais e o elevado custo da tecnologia. Embora hoje são um dos principais objetos de estudo da ciência da energia pois constituem a base da economia do hidrogênio. Existem vários tipos de células de combustível, com uma vasta gama de parâmetros de funcionamento, potência, aplicações e componentes. Esta diversidade é um dos principais pontos fortes desta tecnologia pois permite sua aplicação em diferentes escalas. Os principais tipos de células de combustível podem ser classificados em relação ao tipo de eletrólito que utilizam, estes encontram-se resumidos na Tabela 1:

Tabela 1 – Principais tipos de células de combustível classificadas segundo o tipo de eletrólito.

Nome	Eletrólito	T (°C)	Aplicações
PEMFC- Membrana de Polímero	Polímero sólido	60-100	Geração estacionária. Portáteis. Veículos.
AFC - Alcalina	Solução aquosa de hidróxido de potássio	90-100	Espaço. Militar.
PAFC- Ácido fosfórico	Ácido fosfórico líquido	175-200	Geração estacionária. Portáteis.
MCFC- Carbonatos fundidos	Solução líquida de lítio, sódio e potássio	600-1000	Geração estacionária.
SOFC- Óxidos Sólidos	Oxido de Zn sólido com ligas de Ítrio	600-1000	Geração estacionária.

As células de combustível de baixos parâmetros como as PEMFC, AFC e PAFC apresentam excelente desempenho para sua implementação em aplicações portáteis. Por outro lado, as células de alta temperatura como as MCFC e SOFC são propostas para aplicações em geração de altos valores de potência. É importante esclarecer que todas as tecnologias de células de combustível não estão no mesmo nível de desenvolvimento, atualmente as PEMFC e a PAFC, ambas de parâmetros baixos, estão mais perto da comercialização (CURTIN; GANGI, 2015).

Uma das principais aplicações das células de combustível está no setor do transporte automotivo. A maioria dos grandes fabricantes de automóveis têm protótipos e muitos já até modelos comerciais de carros que usam um motor elétrico e células de combustível (ADLER, 2016).

Embora os valores de eficiência conseguidos neste tipo de sistema de células SOFC sejam os mais elevados destes dispositivos (SEMBLER; KUMAR, 2011), sua dependência dos parâmetros de funcionamento e desenho da célula é um problema e tem sido amplamente abordado na literatura. Alcançar o desempenho máximo de uma célula implica um processo de otimização que envolve parâmetros eletroquímicos, termodinâmicos e geométricos (ZHANG et al., 2015).

Claramente, se o desejo é chegar a um estágio favorável para estabelecer a economia do hidrogênio é necessário produzi-lo em grandes volumes e a partir de várias fontes de energia para garantir um fornecimento adequado e otimizar os dispositivos de conversão para sua aplicação final.

1.2.Justificativa.

O uso da geração IV de reatores nucleares para aplicações de alta temperatura é um tópico de repetida referência na literatura científica atualmente. Os processos de eletrólise de alta temperatura e o ciclo iodo- enxofre de dissociação termoquímica da água tem as maiores possibilidades de serem empregados na produção de hidrogênio em grandes volumes (SHARMA; GHOSHAL, 2015).

Atualmente existem vários projetos internacionais tentando reunir experiências em aplicações térmicas de reatores nucleares da geração IV. Em 2009 começou o projeto EUROPAIRS (End-User Requirements for industrial Process heat Applications with Innovative nuclear Reactors for Sustainable energy supply) com a participação de 27 países, sob os auspícios da Comunidade Europeia. Seu principal objetivo é avaliar o potencial real do acoplamento de um reator nuclear de temperatura muito alta (VHTR) com processos industriais. Programas como o EUROPAIRS tem como objetivo a obtenção de resultados que melhorem a compatibilidade técnica entre os sistemas nucleares e processos industriais, bem como a viabilidade econômica da ligação dos sistemas (ANGULO et al., 2012).

No entanto, a integração dos reatores nucleares existentes como o HTR-10 e HTTR com os processos de produção de hidrogênio ainda não tem sido completamente estudada. A maioria dos estudos feitos até agora empregam modelos simplificados a partir dos quais é muito complexo realizar estudos de sensibilidade, otimização de parâmetros e cálculos da eficiência do processo.

Os programas de simulação de processos químicos CPS (do inglês, Chemical Process Simulation) e os de dinâmica de fluidos computacional CFD (do inglês, Computational Fluid Dynamic) oferecem vantagens significativas para compensar esta dificuldade. A ampla base de dados destes programas de CPS em termos de espécies químicas, reações e a facilidade de simulação de processos químicos complexos os tornam ideais para a simulação de processos de dissociação da termoquímica água, como o I-S. Entretanto, os códigos de CFD podem oferecer um nível de detalhe e informação que os CPS não são capazes de fornecer, de modo que eles são apropriados para a simulação de componentes vitais do processo, como o eletrolisador no processo de eletrólise de alta temperatura.

A otimização dos principais parâmetros termodinâmicos de um processo químico complexo, como o processo I-S, é uma tarefa que exige a consideração de vários fatores. O consumo de energia dos componentes, a eficiência das reações químicas, os índices de conversão das espécies devem ser considerados quando se quer construir um modelo eficiente. O ciclo I-S é um processo fechado, todos os componentes químicos do ciclo são reciclados com um rendimento teórico de 100%,

embora, na realidade, esse valor não seja atingido. Teoricamente apenas água como matéria prima do processo deve ser incorporada de forma contínua (CHANG et al., 2012; GARCÍA et al., 2013).

A utilização de um software CFD para resolver problemas de natureza eletroquímica está em ascensão nos últimos tempos. O acoplamento entre os modelos de dinâmica de fluidos e os modelos de campo elétrico e eletroquímicos feitos pelos programas de CFD comerciais tem mostrado excelentes resultados em comparação com os resultados experimentais e teóricos (HASHEMI et al., 2012; QU et al., 2011; SEMBLER; KUMAR, 2011).

1.3.Objetivos.

Objetivo Geral:

O trabalho tem como objetivo desenvolver metodologias de modelagem computacional de processos de produção de hidrogênio com fonte de energia nuclear de temperatura muito alta usando códigos de CFD e CPS.

Objetivos Específicos:

1- A partir da energia fornecida por um reator nuclear avançado de temperatura muito alta obter:

- Um projeto conceitual de uma instalação produtora de hidrogênio pelo ciclo I-S de decomposição termoquímica da água baseado em um modelo computacional utilizando códigos CPS.
- Um projeto conceitual de uma instalação produtora de hidrogênio pela eletrólise de alta temperatura baseado em um modelo computacional utilizando códigos CPS e CFD.

2- A partir dos modelos computacionais desenvolvidos realizar análises de sensibilidade e otimização dos parâmetros dos sistemas e uma avaliação comparativa dos dois projetos.

O presente trabalho está dividido em 5 capítulos onde será desenvolvida uma metodologia de modelagem computacional para os processos de produção de hidrogênio de eletrólise de alta temperatura e o ciclo iodo-enxofre de dissociação termoquímica da água. No capítulo 2 é feita uma apresentação do estado da arte dos processos de produção de hidrogênio, assim como os projetos dos reatores nucleares de alta temperatura contemplados para fornecer a energia necessária pelos processos. Uma revisão detalhada das principais pesquisas nas temáticas da produção de hidrogênio

pelos modelos propostos empregando as ferramentas de CFD e CPS e feita, apresentando os pontos fortes e limitações de cada pesquisa.

No capítulo 3 é apresentada a metodologia que será empregada para cumprir os objetivos propostos. É apresentada uma descrição dos principais modelos termodinâmicos do simulador de processos químicos empregado, Aspen HYSYS, que serão implementados no modelo. É exposta uma metodologia para a construção dos modelos para os processos de produção de hidrogênio empregado o simulador de processos químicos. Da mesma forma é feita uma descrição dos modelos que serão empregados para o modelo detalhado do SOEC feito em CFD é apresentada a metodologia a seguir.

No capítulo 4 é desenvolvida a metodologia proposta para a modelagem do projeto conceitual do processo de eletrolise de alta temperatura. Primeiramente é feita uma simulação detalhada do eletrolisador do tipo SOEC em CFD para otimizar alguns dos principais parâmetros de operação do componente e maximizar a produção de hidrogênio. Um ciclo Brayton a gás é proposto para a produção de energia necessária para o processo de eletrolise, sendo este estudado para calcular a eficiência. Foi adotada uma aproximação para fazer a inclusão do eletrolisador no diagrama de fluxo do processo de eletrolise ligado ao TADSEA para obter o modelo para o processo completo. Neste modelo serão feitos estudos de sensibilidade dos parâmetros de operação para obter sua influência na eficiência calculada.

No capítulo 5 é aplicada a metodologia apresentada para a construção do modelo para o processo I-S empregando o código de CPS. As seções do ciclo I-S são estudadas separadamente para analisar a influência dos principais parâmetros de operação e projeto para depois calcular a eficiência global do processo. Serão feitos análises de sensibilidade destes parâmetros na eficiência.

2. REVISÃO DA LITERATURA.

2.1. Produção de hidrogênio

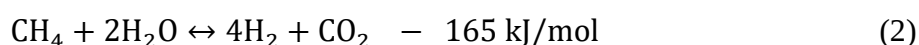
O uso do hidrogênio tem aumentado nos últimos anos. Usado atualmente em diferentes processos não energéticos como a produção de fertilizantes, refinamento de gorduras, obtenção de amônia e na indústria petroquímica (STEWART et al., 2016). Devido ao desenvolvimento futuro da economia do hidrogênio, a produção deste deverá aumentar drasticamente nas próximas décadas.

A produção de hidrogênio é um componente de vital importância na economia do hidrogênio, por isto há vários anos têm-se desenvolvido uma grande variedade de métodos para produzi-lo utilizando a maior diversidade possível de fontes de energia e matéria prima. Entre estas destacam a reforma do gás natural e do carvão, a eletrólise da água e os ciclos de dissociação termoquímica da água. Adicionalmente foram desenvolvidos projetos para a obtenção de hidrogênio por outros métodos alternativos, como fontes biológicas e fotoelétrica que tentam tirar proveito em termos de impacto econômico e ambiental (GÓMEZ et al., 2011).

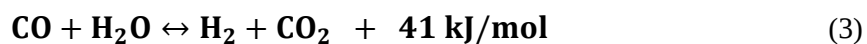
Algumas destas investigações se concentram em vários países que são líderes neste campo. O potencial de aplicação de um cenário futuro da economia de hidrogênio foi realizado e avaliado com sucesso na Islândia em 2009 (ÁRNASON; SIGFÚSSON, 2000). Estudos semelhantes foram realizados nos EUA (LATTIN; UTGIKAR, 2007) e no Canadá. A produção de hidrogênio por via de dissociação termoquímica da molécula da água, um dos principais objetivos deste trabalho, foi desenvolvida em paralelo em vários países (Canadá, Japão, Estados Unidos e França), coincidentemente países com um elevado desenvolvimento nuclear.

2.1.1 Reforma a vapor.

A reforma a vapor é um processo de decomposição catalítica de hidrocarbonetos leves (metano, gás natural, nafta) reagindo com vapor superaquecido para produzir gás de síntese com um elevado conteúdo de hidrogênio. As reações de reforma são altamente endotérmicas e ocorrem em temperaturas acima dos 500 °C. A reforma do metano, por exemplo, ocorre a 850 °C, e pressões compreendidas entre 2,5 a 5 MPa (HARYANTO et al., 2005).



Catalisadores de níquel são geralmente empregados para as reações 1 e 2. Para aumentar a quantidade de hidrogênio na saída do catalisador e impedir a deposição de carbono, o CO é convertido mediante uma reação exotérmica em CO₂ de acordo a :



A tecnologia de reforma de gás está bem estabelecida desde o ponto de vista econômico e industrial. Atualmente contribui com cerca de metade do hidrogênio produzido no mundo (DUTTA, 2014). Os maiores volumes de produção alcançados pelos reformadores de gás atuais vão até 130.000 m³ com uma eficiência perto do 75%. No entanto, os níveis de produção de CO₂ por kg de hidrogênio é de 9,5 kg/kg de H₂. Estes níveis de produção de CO₂, junto com a dependência deste método dos combustíveis fósseis, fazem que as técnicas de reforma não sejam consideradas para a economia do hidrogênio (BOYANO et al., 2011).

2.1.2 Eletrólise de alta temperatura.

A eletrólise é um método de produção de hidrogênio e oxigênio pela decomposição direta de água utilizando energia elétrica. A eletrólise convencional foi desenvolvida comercialmente desde 1890 (YAN; HINO, 2011).

O processo de eletrólise é produzido em eletrolisadores que tem atualmente uma taxa de produção que varia desde alguns cm³/min até milhares de m³/h. Existem casos de estudo de centrais híbridas utilizando energia renovável, que reduz os custos de energia elétrica e minimiza as emissões associadas com o hidrogênio produzido (VALDÉS et al., 2012).

Em condições normais de pressão e temperatura, a mudança na energia livre de Gibbs (ΔG) para a reação de dissociação da água é positiva, assim esta não é espontânea e deve ser fornecida uma quantidade de energia equivalente ao valor de ΔG . Numa célula eletrolítica, a energia é fornecida através da aplicação de uma diferença de potencial entre os eléctrodos colocados num eletrólito. A diferença de potencial V aplicada aos eléctrodos produz um trabalho máximo calculado por:

$$\Delta G = nFV_{\text{rev}} \quad (4)$$

Em que, $F = 96.485,33 \text{ C}$ é a constante de Faraday, n é o número de moles de elétrons envolvidos e V_{rev} é a voltagem mínima necessária para causar a reação dissociação da água. A grandeza V_{rev} também é conhecida como o potencial termodinamicamente reversível em condições

normais de pressão e temperatura (25°C ,1 bar) $\Delta G = 237,178$ kJ/mol então poderemos expressar a equação 4 como:

$$V_{rev} = \Delta G / nF = 1,229 \text{ V} \quad (5)$$

Mas ΔG é um parâmetro dependente da temperatura, da composição do eletrólito e da pressão dos gases que pode ser calculado segundo a expressão:

$$\Delta G_e = \Delta G_e^0 + RT * \ln \left[\frac{\left(\frac{f_{H_2}}{p^0}\right) * \left(\frac{f_{O_2}}{p^0}\right)^{0.5}}{\alpha_{H_2O}} \right] \quad (6)$$

Onde:

ΔG_e : variação na energia livre de Gibbs (kJ/mol).

ΔG_e^0 : variação na energia livre de Gibbs em condições normais (kJ/mol).

T : temperatura (K).

R : constante dos gases (kJ/molK).

(f_{H_2}/P^0) : atividade química do hidrogênio na célula eletrolítica.

(f_{O_2}/P^0) : atividade química do oxigênio na célula eletrolítica.

α_{H_2O} : atividade química da água na célula eletrolítica.

Dividindo toda a equação (6) entre o termo nF , é obtida uma expressão para a tensão teórica com dependência dos parâmetros de pressão e temperatura do domínio expressado na equação seguinte:

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) * \ln \left[\frac{\left(\frac{f_{H_2}}{p^0}\right) * \left(\frac{f_{O_2}}{p^0}\right)^{0.5}}{\alpha_{H_2O}} \right] \quad (7)$$

A voltagem real necessária para a eletrólise (E_{cel}) é maior que a teórica (E) pois é necessário adicionar as voltagens por sobreativação dos eletrodos ($E_{ov.pot.A}$ e $E_{ov.pot.C}$) e as perdas de tensão devido ao efeito Ohm (E_{ohm}) de acordo com a equação:

$$E_{cel} = E + E_{ov.pot.A} + E_{ov.pot.C} + E_{ohm} \quad (8)$$

Os valores de sobretensão ocorrem nos elétrodos, devido à diferença da composição na área entre os elétrodos e o eletrólito sendo calculada segundo a equação de Tafel (KUMAR; SARAKONSRI, 2010).

$$E_{ov.pot} = A \ln \frac{i}{i_0} \quad (9)$$

Onde

A: fator de Tafel (V).

i: densidade de corrente na célula (A/m²).

i₀: intercâmbio de densidade de corrente (A/m²).

A resistência ôhmica é produzida entre os componentes do eletrolisador: eletrólitos, separador, canais de gás, eletrodos e do circuito externo e seu valor tem uma dependência aproximadamente linear com a corrente elétrica. A diferença de potencial total da célula eletrolítica é grande para altos valores de densidade de corrente, o que faz que os custos de produção aumentem trabalhando nestes parâmetros, devido aos elevados níveis de energia necessários. No entanto, as células podem ser pequenas e os custos podem ser baixos, de modo que a otimização de sistemas de células e seu processo de funcionamento é necessária para minimizar os custos (YAN; HINO, 2011).

A eficiência da célula eletrolítica (η_{ele}), é calculada como a relação entre a entalpia da reação eletroquímica (ΔH) e a voltagem fornecida à célula.

$$\eta_{ele} = \frac{\Delta H}{W} = \frac{E_H}{E_{cel}} \quad (10)$$

A voltagem da reação eletroquímica (E_H) e a energia transmitida na célula (E_{cel}) são calculadas como:

$$E_H = \frac{\Delta H}{nF} \quad (11)$$

$$E_{cel} = \frac{W}{nF} \quad (12)$$

2.1.3 Ciclos termoquímicos. Ciclo I-S.

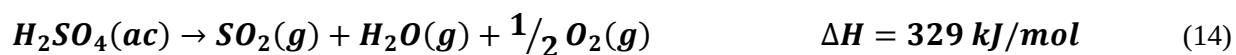
Os ciclos termoquímicos de dissociação da água convertem o calor da fonte de energia nuclear ou solar em energia química contida no hidrogênio, o vetor energético.

Os ciclos de dissociação termoquímica da água oferecem vantagens únicas, tornando-os candidatos atraentes para a produção de hidrogênio em grandes volumes. A decomposição térmica direta de água requer temperaturas extremas acima de dois mil Kelvin (YAN; HINO, 2011), no entanto os ciclos termoquímicos utilizam temperaturas substancialmente mais baixas, na ordem dos 1173 K, combinando reações endotérmicas e exotérmicas a baixas temperaturas onde, o balanço das espécies e reações químicas têm como resultado global a dissociação da molécula de água.

As pesquisas e o desenvolvimento de ciclos termoquímicos de dissociação da água começaram na década dos anos 60 (ROSEN, 2010). Desde então, têm-se desenvolvido em diversos países perto de 200 ciclos termoquímicos. É desejável que os ciclos tenham características que facilitem a sua adaptação, tais como uma alta eficiência térmica de produção de hidrogênio, um nível de operação aceitável e fácil dimensionamento.

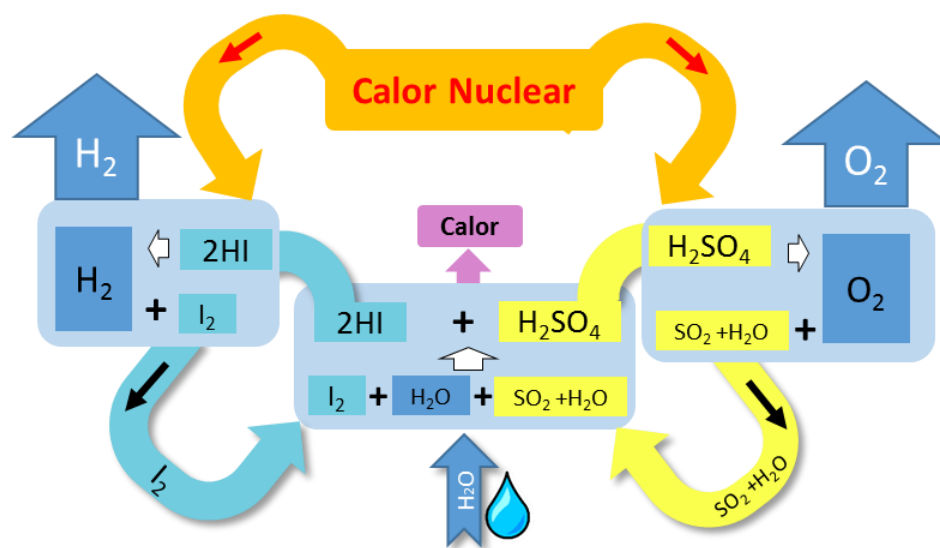
Devido às suas características, o ciclo iodo-enxofre (I-S) proposto pela General Atomics sob o nome de processo GA (HARVEGO et al., 2006) tem sido um dos mais estudado. O ciclo I-S é um dos principais processos para usar o calor dos reatores nucleares chamados de temperatura alta (VHTR), HTGR ou um outro sistema como podem ser os ADS como o TADSEA proposto no ano 2011 (ABÁNADES et al., 2011). Essas fontes são capazes de fornecer temperaturas acima dos 1000 °C que em teoria são suficientes para o processo. O ciclo I-S envolve apenas espécies químicas em estado líquido o que representa uma vantagem significativa na operabilidade da planta.

O processo I-S está composto por três reações químicas:



Tendo como reação total a decomposição da água mostrada na equação 16, que é continuamente adicionada ao sistema, resultando num processo de reações químicas fechado como é mostrado na Figura 4, sendo apenas necessária o fornecimento da matéria prima e energia.

Figura 4 – Diagrama simplificado do ciclo iodo-enzofre de dissociação termoquímica da água empregando como fonte de calor um reator nuclear de temperatura muito alta.



Fonte: Autor.

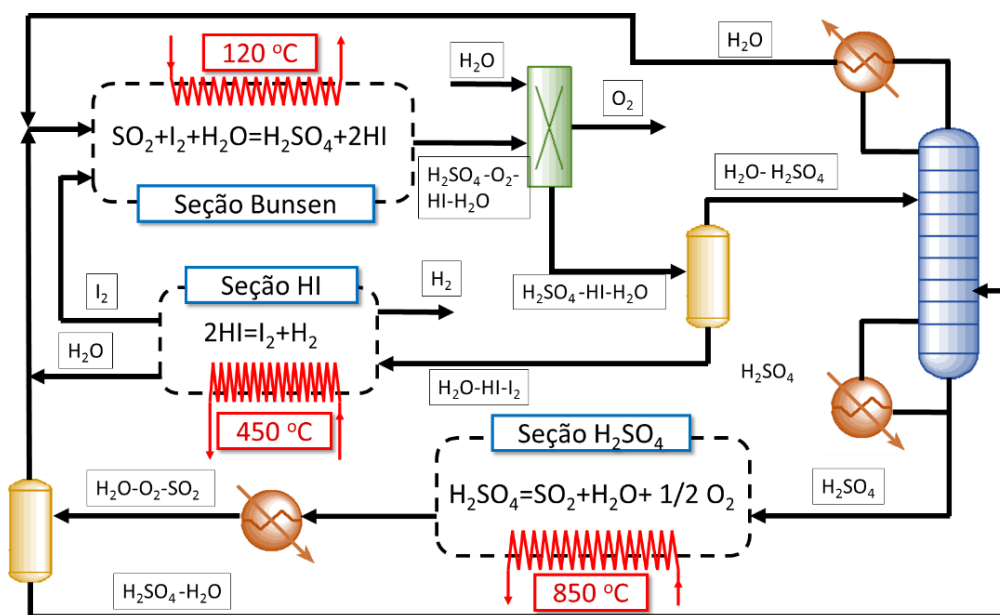


A reação inicial do processo é conhecida como reação de Bunsen (LEE et al., 2008), é exotérmica a temperaturas baixas (em torno dos 120 °C). As espécies químicas envolvidas na reação inicial (água, iodo e dióxido de enxofre) reagem espontaneamente a esta temperatura, produzindo uma solução aquosa que é uma mistura de ácidos sulfúrico e iodídrico. A separação destes ácidos é feita sem muitos problemas na presença de excesso de ácido iodídrico, utilizando um separador de líquido-líquido, devido às diferenças de densidade das espécies (ZHU et al., 2012). A partir desta separação aparecem duas fases, uma das quais é composta por ácido sulfúrico e água e a outra por ácido iodídrico, água e iodo. A primeira dessas fases é decomposta pelas equações:



A decomposição térmica do ácido iodídrico pode ser feita em fase gasosa, ou líquida utilizando os catalisadores adequados (LI et al., 2013). A reação é endotérmica, e seu coeficiente de conversão está perto do 20-30 % no intervalo de temperaturas acima dos 900 °C, após a decomposição do ácido, as fases devem ser separadas e são reincorporadas na secção inicial do ciclo. Na Figura 5 é apresentada uma representação esquemática do diagrama de fluxo do ciclo iodo-enzofre com as reações e os processos de separação envolvidos.

Figura 5 – Diagrama de fluxo simplificado do ciclo iodo enxofre com as reações e os processos de separação envolvidos.



Fonte: Autor.

Ambas decomposições são fortemente endotérmicas e têm altos coeficientes de conversão de equilíbrio. A reação de decomposição do ácido sulfúrico tem lugar entre 400-500 °C e a decomposição de trióxido de enxofre entre 800-850°C em presença de catalisadores, sendo as ligas de Paládio-Prata umas das mais estudadas e com melhores rendimentos da reação (BARBAROSSA et al., 2006). A reação 18 corresponde a maior temperatura necessária no processo e representa o principal motivo porque devem ser empregadas fontes de temperatura muito alta para este processo.

2.2. Tecnologias nucleares para a produção de hidrogênio.

Os processos de produção de hidrogênio usando tanto reforma a vapor, como a decomposição termoquímica da água e a eletrólise de alta temperatura têm sido associados com alguns reatores em projeto da chamada geração IV, capazes de fornecer energia e temperatura suficientes para estes processos (ELDER; ALLEN, 2009; KOH et al., 2010; OHASHI et al., 2004).

Neste momento, o desenvolvimento nuclear encontra-se concentrado na próxima geração de reatores comerciais, alguns projetos desta geração são os chamados VHTR (Very High Temperature Reactor). Entre suas aplicações mais importantes está a produção de hidrogênio por métodos de alta temperatura. Os reatores nucleares de temperatura muito alta são os sucessores dos reatores de alta temperatura, cujo estudo começou nos inícios dos anos 60, empregando partículas de combustível revestidas.

O reator Dragon foi pioneiro no uso de partículas de combustível TRISO, o AVR (Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor), testando a utilização de outros combustíveis, procurando tempos de operação mais longos e facilidade na medição e análise do combustível. Também o protótipo FSV (Fort St. Vrain), utilizando combustível tipo prismático, alcançou uma queima de 90 GWd/t com combustível de Tório além de um rendimento térmico total de 39% usando uma turbina a vapor (YAN; HINO, 2011). Ao final do século passado entraram em operação os primeiros reatores de teste de alta temperatura.

2.2.1. HTTR.

O reator de alta temperatura refrigerado a gás HTGR foi desenvolvido pela Agência Japonesa de Energia Atômica (JAEA), sob o nome de HTTR (High Temperature Engineering Test Reactor) e atingiu sua potência máxima numa temperatura do refrigerante na saída do vaso do reator de 950 °C (SAKABA et al., 2007). Sua integração com um processo de produção de hidrogênio foi estudada a partir da fase de projeto conceitual nos anos 80 (ONUKE et al., 1984).

Os objetivos deste projeto são:

- Estabelecer as tecnologias básicas dos HTGR.
- Demonstrar as características de operação segura e segurança inerente do sistema.
- Demonstrar a utilização do calor nuclear.
- Irradiar combustíveis e materiais do HTGR.

Para demonstrar o uso de calor deste reator foi empregado um trocador calor intermediário (IHX) no circuito do reator, para fornecer ao hélio a energia necessária para o processo I-S.

As pesquisas nas aplicações do HTGR estão dirigidas não só na produção de hidrogênio, mas em cogeração de energia elétrica e de água potável pela dessalinização de água do mar. A JAEA em 2013 publicou um artigo onde apresenta-se um sistema híbrido de geração de hidrogênio para HTGR pelo processo I-S, eletricidade através de um ciclo Brayton fechado e água através da dessalinização da água do mar. Este trabalho demonstra a alta demanda destes produtos em alguns países do Oriente Médio (YAN et al., 2014).

As pesquisas do HTGR como fonte primária de energia para o processo I-S têm sido desenvolvidas principalmente no Japão pela JAEA, esta instituição tem laboratório para testes de acoplamento do processo I-S (TERADA et al., 2007). No entanto não são reportadas na literatura referências de uma planta de tamanho piloto ou industrial para este tipo de processo ligado a este reator.

2.2.2. GTHTR-300C.

O reator GTHTR-300C é um projeto da chamada geração IV com segurança passiva que permitirá a cogeração de hidrogênio, eletricidade e outros processos industriais de alta temperatura (YAN et al., 2014). Consiste de um reator de alta temperatura modular de 600 MWt de potência, um ciclo de gás para a geração de energia elétrica e para a cogeração tem um trocador de calor intermediário (IHX) que fornece altas temperaturas para a geração de hidrogênio. A Agência de Energia Atômica do Japão (JAEA) tem desenvolvido o projeto GTHTR-300C através de diversos programas de pesquisa e desenvolvimento. O desenvolvimento de programas para estudar os processos de conversão de energia para o GTHTR-300C inclui o desenvolvimento de turbinas de hélio para validar a sua eficiência e o estudo da tecnologia de compressão de hélio (JAEA, 2011).

Paralelamente é realizado um programa de pesquisa na produção de hidrogênio pelo ciclo I-S. A combinação do ciclo I-S com a fonte de energia deste VHTR oferece uma produção centralizada de hidrogênio sem emitir gases de efeito estufa. O GTHTR-300C foi projetado para obter uma produção flexível, acessível e limpa de hidrogênio e eletricidade. O projeto GTHTR-300C pode produzir 300 MWe com uma eficiência térmica entre 45-50% com um ciclo Brayton a gás e perto de 1,4 milhões de m³ de hidrogênio com uma eficiência de 45%, ou é capaz de cogerar ambas com as eficiências identificadas. A capacidade de produção desta planta é considerada uma opção econômica para 2030 no Japão (JAEA, 2011).

2.2.3. HTR-10 e HTR-PM.

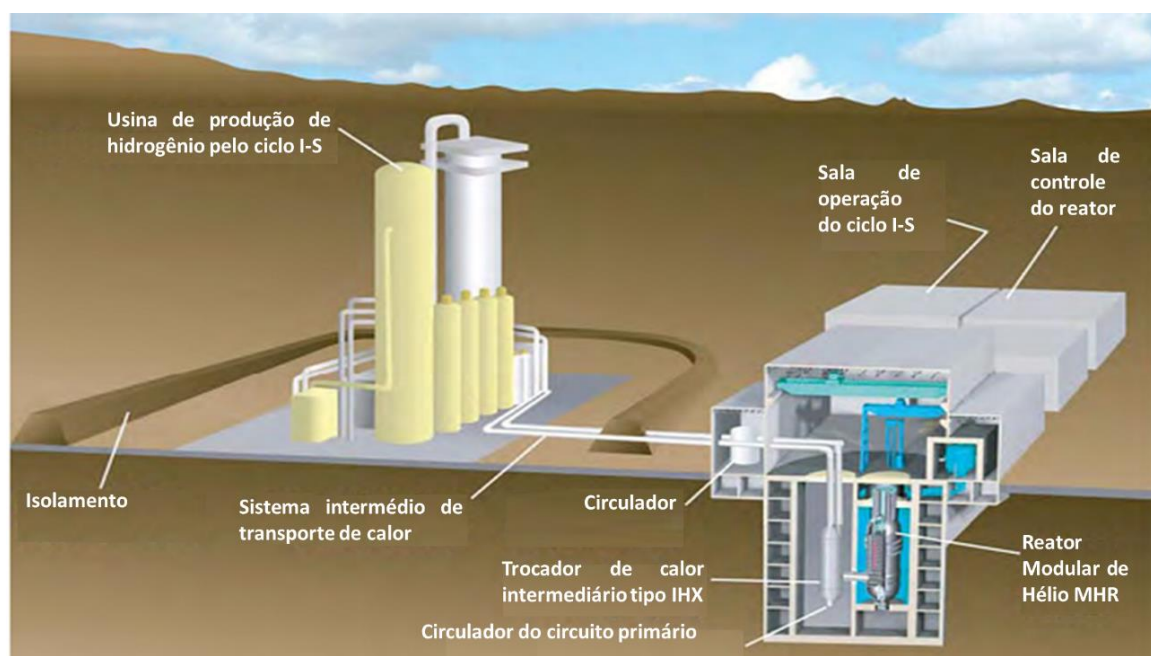
O HTR-10 foi construído no Instituto de Energia Nuclear e Tecnologia (INET) na Universidade de Tsinghua (China). O projeto começou em 1992, sua construção começou em 1995 e o reator esteve pronto em 2000, quando atingiu a primeira criticalidade. Em 2003, começou a operar potência nominal (ELDER; ALLEN, 2009). Os objetivos do HTR-10 são verificar e demonstrar as características técnicas e de segurança dos reatores HTGR modulares e estabelecer uma base experimental para o desenvolvimento de aplicações nucleares de temperatura alta. O HTR-10 é um reator de leito de bolas, que usa um combustível TRISO de 6 cm de diâmetro, o diâmetro do núcleo do reator é de 1,8 m, e contém 27 000 elementos combustíveis (ZHANG et al., 2006). No refletor estão localizados os sistemas de controle. O leito de bolas é continuamente recarregado por um sistema pneumático a partir da camada inferior do núcleo. O hélio flui através do leito a uma taxa de fluxo de 4,3 kg/s (ELDER; ALLEN, 2009). Apesar de seu valor de potência pequeno, o HTR-10 está perto de escala 1:1 em comparação com um HTGR e, portanto, é um teste representativo para os sistemas de remoção de calor e outros aspectos importantes.

O HTR-10 tem duas fases de operação. Na primeira etapa, que foi usada por muitos anos para a fase de inicialização e operação, opera numa temperatura na saída do reator de 700 °C e 250 °C na entrada. No circuito secundário tem uma turbina a vapor para geração de energia. Na segunda fase, denominada de HTR-10GT, um ciclo direto de hélio foi utilizado numa turbina a gás com ciclo Brayton com uma temperatura do hélio na saída do reator de 900 °C. Esta fase está ainda em concepção e optimização e está prevista para ser utilizada em aplicações de alta temperatura (ELDER; ALLEN, 2009).

2.2.4. GT-MHR.

A companhia General Atomics (GA) desenvolveu um projeto do reator HTGR chamado de GT-MHR, contido num recipiente acoplado a um ciclo Brayton de turbina a gás num vaso adjacente. A vida útil da planta é estimada em 60 anos, o combustível do reator são blocos, cada um deles contém 3.126 localizações para as barras de combustível e 108 canais de refrigeração (RICHARDS et al., 2006). Na Figura 6 é mostrada uma representação da unidade de produção de hidrogênio ligada ao GT-MHR.

Figura 6 – Representação esquemática do reator GT-MHR da GA ligado a uma usina de produção de hidrogênio pelo ciclo I-S.



Fonte: Adaptado de RICHARDS, et al., (2006)

Para a produção de energia, o GT-MHR tem como projeto operar numa potência de 600 MWt com uma temperatura do hélio na saída do reator de 950 °C. A temperatura do hélio, na entrada do reator

é de 590 °C, o que permite obter uma maior eficiência na operação do ciclo Brayton e condições de operação aceitáveis do ponto de vista da resistência do vaso do reator. Outras características do reator GT-MHR são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características principais do projeto do reator GT-MHR.

Sistema do reator modular	
Número de módulos	4
Potência por módulos	600 MW(t)
Temperatura na entrada/saída	590 °C/950 °C
Temperatura máxima do combustível (Operação normal)	1250°C-1350°C
Temperatura máxima do combustível (Condições de acidente)	<1600 °C
Sistema de transporte do calor	
Refrigerante do circuito primário	hélio
Pressão do refrigerante	7,0 MPa
Fluxo do refrigerante	320 kg/s
Refrigerante do circuito secundário	hélio
Temperaturas limites do secundário	565 °C/925 °C

Fonte: HARVEGO et al., (2006).

Nos atuais reatores nucleares LWR com um rendimento térmico máximo perto de 33% e com os eletrolisadores operando com uma eficiência perto de 75%, resulta numa eficiência global de 25%. Se o reator GT-MHR é usado para a produção de energia elétrica, com uma eficiência térmica de 48% e esta energia fosse empregada para a produção de hidrogênio por eletrolise convencional a eficiência global seria de 36 % (RICHARDS et al., 2006).

Para a produção de hidrogênio usando o GT-MHR duas variantes de processos de altas temperaturas têm sido investigadas a fim de melhorar sua eficiência e economia. A primeira variante é um sistema MHR ligado a um sistema de produção de hidrogênio usando o ciclo I-S de dissociação térmica da água. A segunda alternativa consiste em acoplar o sistema GT-MHR a uma planta de eletrólise de alta temperatura (RICHARDS et al., 2006).

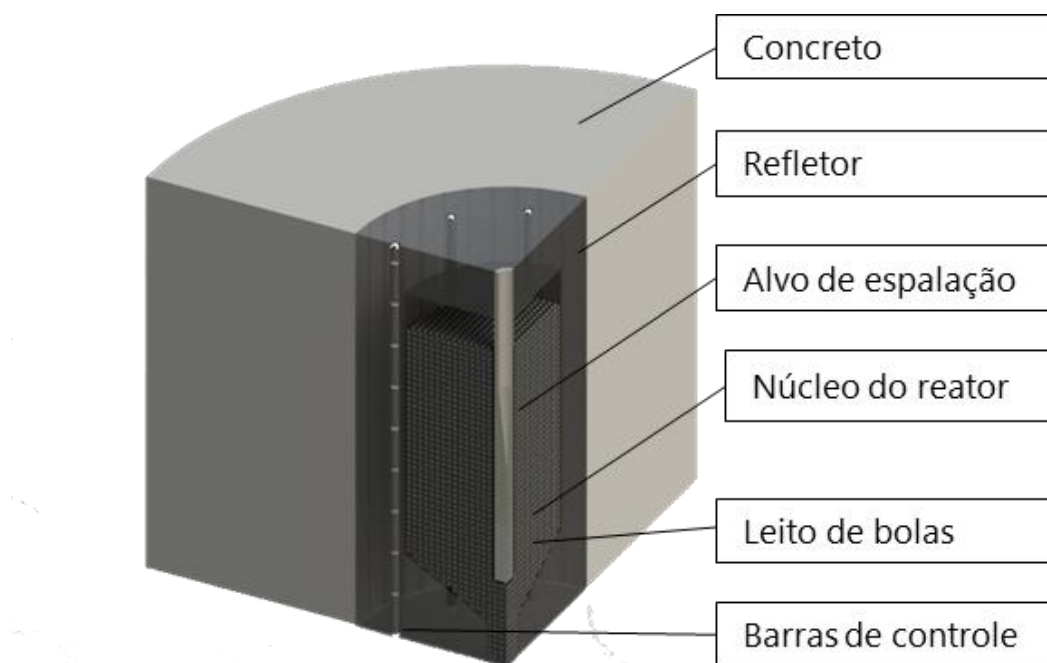
2.2.5. Sistemas dirigidos por aceleradores.

O projeto de sistemas dirigidos por aceleradores tem sido tema de estudo muito abordado na literatura nos últimos anos devido às vantagens tecnológicas de seu princípio de funcionamento.

Esta tecnologia é constituída por um núcleo subcrítico em torno de um alvo de espalação, que tem a função de uma fonte externa de nêutrons. O alvo de espalação é bombardeado com prótons provenientes de um acelerador, que mantém um determinado nível de potência térmica e fluxo de nêutrons.

Um sistema dirigido por acelerador do tipo de leito de bolas foi estudado e concebido para atingir temperaturas elevadas, com o objetivo da cogeração de energia elétrica e hidrogênio (ABÁNADES et al., 2011). O projeto baseado nesta tecnologia chamado TADSEA (Transmutation Advanced Device for Sustainable Energy Applications), mostrado na Figura 7, tem a capacidade teórica de atingir uma temperatura máxima na saída do núcleo de 950 °C.

Figura 7 – O TADSEA é um sistema nuclear de temperatura muito alta que emprega um acelerador de prótons para manter a reação em cadeia num núcleo subcrítico.



Fonte: Adaptado de GARCÍA et al., (2012).

Assim, em princípio pode ser utilizado para a produção de hidrogênio por meio de eletrólise de alta temperatura ou ciclo termoquímico I-S de dissociação da água. Algumas das características mais importantes do TADSEA estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Alguns dos parâmetros de projeto mais importantes do TADSEA.

Parâmetros do núcleo	Valor
Raio interior	15,5 cm
Raio exterior	125,75 cm
Altura	293,94 cm
Número de bolas	94092
Temperatura de entrada/saída	590 °C /950 °C
Potência	100 MW
Refrigerante	hélio
Fluxo do refrigerante	53 kg/s
Pressão do refrigerante	7 MPa

Fonte:(GARCÍA et al., 2012).

Os altos níveis de segurança, controle da planta e as possibilidades de transmutação de resíduos vida longa é uma das principais vantagens dos sistemas dirigidos por acelerador. O TADSEA foi estudado qualitativamente para o ciclo de produção de hidrogênio pelo ciclo I-S (ABÁNADES et al., 2011) mas o desenvolvimento de um modelo termodinâmico para executar um cálculo da eficiência do processo para este reator não é reportado. Além disso, não foi feita a avaliação da integração da planta de eletrólise de alta temperatura com esta tecnologia.

2.2.6. Outros programas.

As tecnologias nucleares mais estudadas para a produção de hidrogênio são os reatores HTTR, HTR-10, HTR-PM e GT-MHR. No entanto, estas não são as únicas alternativas, existem outros projetos que estão sendo desenvolvidos em paralelo com grandes perspectivas. Na Tabela 4 resumem-se os programas de produção de hidrogênio que existem atualmente (NATERER et al., 2013a).

Tabela 4 - Os principais programas nacionais e internacionais para a produção de hidrogênio (tomado de (NATERER et al., 2013a))

Região	Programa	Ano	Descrição
Japão	WE-NET	1993	Sistemas energéticos limpos baseados em hidrogênio é um programa para lograr una rede energética mundial (World Energy NETwork), o termo do programa é 1993-2020.
Texas, USA	ARISE	1990	Eles criaram o centro de pesquisa NFS para produção de hidrogênio por fotoeletrolisis de H ₂ S e fotocatalise da água.

Região	Programa	Ano	Descrição
USA	Freedom Car and Hydrogen	2005	Programa DOE que promove a economia do hidrogênio nos EUA.
Europa	Shell Hydrogen	2000	Eles gastaram US \$ 500 milhões para programas de produção de hidrogênio.
	ECTOS	2000	Dedicado à pesquisa de transporte urbano ecológico para a Europa.
	Quickstart	2003	A produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis de energia para uso na indústria automotiva.
	HyCHAIN	2006	Mais de 160 veículos com células de combustível na Alemanha, Espanha e Itália
Canadá-Europa	Euro-Quebec	1992	Projeto conjunto para estudar o transporte de hidrogênio a partir de Quebec para Hamburgo, por meios criogênicos.
Canadá	NRC-Vancouver	2010	Cerca de 10 postos de abastecimento de hidrogênio foram instalados em Vancouver.
Ontario, Canadá	Cu-Cl cycle	2011	Cinco países desenvolvem uma planta de produção de hidrogênio integrado usando o ciclo de Cu-Cl com um reator nuclear.
Alemanha - Arábia Saudita	Hysolar	1986	Promove o hidrogênio como vector de energia de longa distância. Métodos desenvolvidos para a produção de hidrogênio.
França	PAN'H	2005	Hidrogênio Programa Nacional de França.
Islândia	Iceland	1998	Visa tornar a Islândia a primeira economia do hidrogênio em 2030.
Turquia	UNIDO-ICHET	2004	Eles fundaram o Centro Internacional para a Energia do Hidrogênio (ICHET, por sua sigla em Inglês).

Fonte: (NATERER et al., 2013b)

O projeto francês ANTARES é um programa de pesquisa de uma parceria entre a AREVA NP, a EDF e a CEA (NATERER et al., 2013a). O principal objetivo é desenvolver um protótipo industrial de um HTGR. A característica distintiva deste projeto é a flexibilidade do reator, aumentando a possibilidade de desacoplamento do mesmo. Os mesmos objetivos estão declarados no projeto RAPHAEL. Em abril de 2005 o projeto foi apresentado como RAPHAEL (Reactor for Process heat, Hydrogen and Electricity generation Integrated Project). Teve como objetivo avaliar a viabilidade e o desempenho de um HTGR para a geração de energia e calor. O consórcio do programa é composto por 33 organizações de 10 países na Europa (EKMANIS et al., 2013).

O Instituto de Pesquisa de Energia Atômica da Coreia do Sul (KAERI, por suas siglas em inglês) tem um forte programa para desenvolver tecnologias nucleares. Um desses projetos tem como objetivo demonstrar a produção de hidrogênio usando um VHTR a grande escala para o ano 2020. Têm 4 candidatos para a construção de uma planta de 200 MWt com dois reatores modulares prismáticos e dois reatores de leito de bolas. O pré-projeto conceitual foi previsto para ser concluído em 2015 e começar a construção em 2017 e operação em 2020 (CHANG et al., 2007). Em 2012,

AREVA publicou sua intenção de desenvolver um reator HTR de ciclo de vapor com desenvolvimento a curto prazo (LOMMERS et al., 2012).

2.3.Simulação dos processos de produção de hidrogênio. Estado da arte.

2.3.1. A produção de hidrogênio pelo processo I-S. Estado da arte.

O processo I-S de dissociação termoquímica da água tem sido objeto de muitas pesquisas, especialmente na última década onde são reportados a maior quantidade de trabalhos. Estes estudos foram dirigidos inicialmente para a avaliação da viabilidade da implementação do processo para produção de hidrogênio em grandes volumes.

Tem estudos que oferecem uma descrição dos principais tipos de reatores nucleares que podem ser usados para a produção de hidrogênio pelo método I-S fazendo uma avaliação das vantagens e desvantagens das principais tecnologias. No trabalho de Richards et al. (2005) é definido o MHR (Modular Helium Reactor) como um dos reatores que oferece mais benefícios para a sua implementação na economia de hidrogênio. Também é realizado uma avaliação econômica de um sistema que emprega um MHR como fonte de energia para a produção de hidrogênio pelo processo de I-S.

Uma instalação experimental foi construída no Instituto Japonês de Pesquisa da Agência de Energia Atômica (JAEA) para estudar o ciclo I-S. Para fornecer o calor para a instalação em escala do laboratório foram utilizados aquecedores elétricos (KUBO et al., 2004a). No artigo é feita uma estimativa da eficiência teórica do processo, obtendo $\eta = 0,657$. Além disso, no trabalho é desenvolvido um fluxograma para uma instalação piloto e é calculada a energia necessária para um sistema com estas características.

Um modelo parcial para o processo I-S usando um software CPS é apresentado no trabalho de Huang e T-Raissi (2005). A construção de um modelo num simulador de processos químicos (CPS) é feito apenas para a secção de decomposição do H_2SO_4 . Um modelo utilizando separadores de fases para purificar a fase de H_2SO_4 é apresentado, o que faz que o projeto seja muito complexo pois o número de componentes a serem analisados é grande o que faz que a estabilidade térmica do processo apresente variações. Outro modelo melhorado é apresentado com a implementação de uma coluna de destilação para a concentração do H_2SO_4 , antes do processo de decomposição. Isto melhora consideravelmente a estabilidade térmica do processo de decomposição de ácido sulfúrico, fazendo-o invariável com a temperatura. Os autores também têm realizado para cada modelo uma estimativa da eficiência teórica do processo e proporcionam uma comparação quantitativa entre eles. Neste estudo nenhuma análise de sensibilidade do modelo a variações de parâmetro é feita.

Os autores Richards et al. (2006) apresentam um pré-projeto conceitual de uma planta para a produção de hidrogênio utilizando o calor de um MHR. Nesta publicação, uma descrição detalhada das características do reator é realizada. A configuração de uma planta de produção hidrogênio é proposta para o MHR. Todos os sistemas da instalação são descritos e uma análise econômica é feita.

No artigo publicado por Kasahara et al. (2007) estuda-se um diagrama de fluxo do processo I-S de dissociação termoquímica da água. São apresentados os valores de produção de hidrogênio obtidos com a instalação experimental construída pela JAEA. Além de realizar uma avaliação dos materiais candidatos para a construção de uma instalação piloto, a principal contribuição deste trabalho é estudar o processo usando a tecnologia de membrana para a separação dos ácidos após a primeira reação.

Igualmente têm-se realizado estudos experimentais sobre a cinética das reações químicas do ciclo, para determinar os parâmetros ideais para a ocorrência da mesma, garantindo assim uma maior produção de hidrogênio (MURPHY IV; O'CONNELL, 2012; ZHANG et al., 2014; ZHU et al., 2012, 2013a). A principal contribuição deste trabalho reside na determinação dos dados cinéticos para as reações do processo, assim como a energia de ativação, o teste de catalisadores para as reações e simulações dinâmicas de reações. Estes dados facilitam a modelagem computacional do ciclo.

Uma análise dos custos associados com a produção de hidrogênio através do ciclo I-S acoplado a uma fonte de energia nuclear foi realizada no trabalho de Leybros et al. (2010). Esta estimativa dos custos de um diagrama de fluxo do processo é feita baseada na instalação experimental construída pela CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) tomando os dados experimentais relativos à instalação de produção de hidrogênio, materiais dos componentes do ciclo (reatores químicos etc.) e o consumo de energia destes componentes. A estimativa dos custos de produção de hidrogênio é realizada, resultando em 12 €/kg de hidrogênio (LEYBROS et al., 2010)

No artigo publicado por Cerri et al. (2010) um projeto conceitual e análise econômica de um processo I-S ligado a um reator nuclear de temperatura muito alta de 600 MWt de potência são apresentados. Os autores propõem fluxogramas para as seções do ciclo I-S, mas um diagrama de fluxo do sistema completo não é feito. Além disso toma como a base dos cálculos uma produção de 633 molH₂/s, obtido pelo programa HYTECH-SI que emprega a energia solar como fonte de energia primária para o ciclo. Do mesmo modo, uma estimativa do custo de produção de hidrogênio para instalação otimizada do ponto de vista do consumo de energia é feita, obtendo um custo de 3,3 €/kg de hidrogênio.

2.3.2. A produção de hidrogênio por eletrólise de alta temperatura. Estado da arte.

A eletrólise de alta temperatura foi estudada em paralelo com os processos de dissociação termoquímica da água. A maior parte dos artigos publicados sobre o tema de eletrólise de alta temperatura utilizando o calor de um reator de temperatura muito alta tem data de publicação dos últimos 5 anos.

As pesquisas do INL (Idaho National Laboratory) em temáticas experimentais de eletrólise de alta temperatura usando a energia nuclear são discutidas no trabalho de Stoots et al. (2010). Neste trabalho uma instalação experimental no INL é descrita e são mostradas as principais características de cada componente. Para a eletrólise, emprega um eletrolisador de óxido sólido (SOEC), que compreende uma pilha de 60 células, cada célula com dimensões de 10 cm x 10 cm, para uma área efetiva total de 15.360 cm². Para este eletrolisador são obtidas as curvas de polarização para as condições de operação (T= 800 °C). A instalação tem um valor de produção de hidrogênio 1,2 m³/h média, mas um pico de 5,7 m³/h com uma potência de 18 kW consumida no eletrolisador. Além disso foi analisada a influência da recuperação de calor do eletrolisador para aquecer o gás de entrada (O'BRIEN et al., 2010).

No trabalho de O'Brien et al. (2010), dois modelos de processo de produção de hidrogênio por métodos de eletrolise de alta temperatura são apresentados para avaliar o desempenho de uma usina ligada a um reator nuclear. A análise destes resultados mostrou que a eficiência do processo depende fortemente da voltagem de funcionamento do eletrolisador. Além disso, a eficiência global do processo é muito dependente da utilização de vapor, que mostra um valor mínimo de eficiência do processo de produção de hidrogênio para uma utilização do vapor de 5,5%. Como resultado da análise do sistema foi obtido que a eficiência de produção de hidrogênio pode ser superior a 50% se as temperaturas na saída do reator atingem os 850 °C. Finalmente, os autores fazem uma estimativa do custo econômico de produção de hidrogênio, utilizando a metodologia do Departamento de Energia dos EUA (DOE), o que resulta num custo de \$ 3,23/kg, para uma pressão de hidrogênio de 5 MPa na saída da planta.

O elemento mais importante no diagrama de fluxo do processo de eletrólise de alta temperatura é a célula eletrolítica ou eletrolisador, é por isso que tem havido várias investigações sobre sua modelagem. No trabalho apresentado por Ni (NI, 2009) um modelo numérico em duas dimensões (2D) desenvolvido em CFD é construído para estudar o desempenho de um eletrolisador SOEC plano para a produção de hidrogênio. Para construir o modelo, o autor utiliza o método dos volumes finitos, discretizando as equações que regem a conservação da massa, quantidade de movimento, energia e das espécies químicas. Um dos resultados mais relevantes do autor é obter um aumento da velocidade do gás nos elétrodos de acordo com a diminuição da fração molar de H₂.

Além disso, verificou-se que um aumento da velocidade de entrada do gás pode melhorar o desempenho do eletrolisador. No trabalho apresentado por Fujiwara et al. 2008, um modelo no STAR-CD de uma célula de eletrólise tubular é construído usando o material YSZ (Ítrio, Estrôncio, Zircônio) como eletrólito. As dimensões da célula modelada são 80 mm de comprimento, diâmetro exterior de 13 mm e 1,5 mm de espessura de eletrólito. Para este modelo é realizada a simulação para 0,1 MPa, a 1073 K, de 100 cm³/min de fluxo e da composição do gás na entrada de 50% de hidrogênio e 50% de vapor de água. Não foram realizadas simulações com outras condições de funcionamento, ou análise de sensibilidade do eletrolisador tubular. É obtida uma dependência linear do % de conversão de vapor de água com a densidade de corrente do eletrolisador.

3. MATERIAIS E MÉTODOS.

3.1. Simulação de processos químicos.

Para cumprir os objetivos neste trabalho foi necessário empregar um programa de simulação de processos químicos ou CPS. O software utilizado é o programa Aspen HYSYS[®]. Este software permite construir os chamados diagramas de fluxo de processo ou PFD (Process Flow Diagram, por suas siglas em inglês), que incluem os laços principais de controle dos processos, balanços materiais e energéticos e a especificação dos componentes utilizados (ASPEN TECHNOLOGY, 2009).

Os programas de simulação de processos químicos CPS usam as seguintes relações físicas para calcular os diagramas de fluxos:

- Balanços de massa e energia.
- Equações de Estado
- As relações de equilíbrio termodinâmico
- Cinética química
- Equações de transporte de espécies químicas
- Atividade de componentes químicos
- Correlações de velocidade, reações e de transferência de massa e calor.

Dependendo do tipo de componente em questão serão tomadas em consideração alguns destas relações, o que permite prever fluxos, composições, condições de trabalho, propriedades físicas e configuração dos componentes do fluxograma.

Para desenvolver um projeto de um modelo em Aspen HYSYS[®], é necessário definir um conjunto de elementos que ficarão inalteráveis durante a simulação, e são essenciais para a obtenção de resultados corretos. Estes elementos são os componentes químicos, reações químicas e o pacote de propriedades.

Componentes químicos. Aspen HYSYS[®] tem uma das mais completas base de dados de todos os simuladores de processos, tem muitos componentes que são utilizados na indústria petroquímica (NIETO DEGLIUOMINI et al., 2012). No entanto, a inclusão de sólidos é muito escassa o que não supõe uma limitação para nossos objetivos. Este é o primeiro passo para executar uma simulação de Aspen HYSYS[®] porque em função da natureza dos componentes terão que ser definidos os outros itens.

Reações Químicas. O software tem uma extensa biblioteca de reações químicas que podem ser implementadas na simulação. Esta fase é muito importante uma vez que todas as reações da simulação serão definidas nesta etapa.

Pacote de Propriedades/Pacote termodinâmico. Este pacote inclui todas as equações que regulam o processo em questão, por isso é provavelmente o elemento mais importante da simulação. A escolha do pacote termodinâmico deve ser extremamente cuidadosa, porque a simulação não terá resultados confiáveis se é feita uma escolha incorreta. O processo de seleção do modelo termodinâmico deve ser feito levando em consideração os aspectos relacionados com a simulação que se deseja executar. Estes são os seguintes:

- Os componentes químicos do processo e sua composição.
- Intervalos de pressão e temperatura do objeto de estudo.
- As fases dos componentes químicos envolvidos no processo.
- Natureza dos componentes químicos.

O processo de dissociação termoquímica da água I-S entra na categoria de sistema químico, para o qual é recomendável o uso dos chamados modelos de atividade. Nestes modelos os recomendados para trabalhar com vários fluidos e ácidos são o NRTL e o NRTL-Extended desenvolvido por Renon e Prausnitz (1969). Do mesmo modo podem ser utilizados outros pacotes. Para o tratamento termodinâmico de outras espécies químicas, componentes gasosos e para abordar as colunas de destilação é recomendado o pacote Peng-Robinson (LI et al., 2012).

3.1.1. Modelo de Peng-Robinson.

O modelo de Peng-Robinson (PR) é ideal para calcular as densidades em sistemas com muitos hidrocarbonetos envolvidos, mas pode ser utilizado com excelentes resultados em sistemas não ideais, tais como o ciclo I-S, e juntamente com os modelos NRTL ou o NRTL-Extended pode resultar numa descrição muito detalhada da termodinâmica do ciclo (ASPEN TECHNOLOGY, 2009). O modelo PR resolve qualquer sistema de uma, duas ou três fases com um alto nível de precisão, desde que o sistema cumpra com as condições seguintes:

- Intervalo de aplicação da temperatura $> -271^{\circ}\text{C}$
- Intervalo de aplicação da pressão $< 100.000 \text{ kPa}$

Estas limitações não são um problema para sua utilização na simulação do processo I-S pois a base deste estabelece parâmetros termodinâmicos neste intervalo. A equação de estado do modelo PR emprega um tratamento especial à interação de alguns componentes (He , H_2 , N_2 , CO_2 , H_2S , H_2O). A formulação da equação de estado do modelo usado em HYSYS[®] é (MATHIAS; COPEMAN, 1983):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (19)$$

Indicando que $Z = \frac{PV}{RT}$ é o fator de compressibilidade a equação de estado pode ser escrita como:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (20)$$

Onde:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (21)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (22)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i (0,077796 \frac{RT_i}{P_i}) \quad (23)$$

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \left[\left(0,457235 \frac{(RT_i)^2}{P_i} \right) a_i \left(0,457235 \frac{(RT_j)^2}{P_j} \right) a_j \right]^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (24)$$

Para os cálculos dos parâmetros de entalpia e entropia as equações usadas são as seguintes:

$$\frac{H-H^{ID}}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{2^{1,5}bRT} \left[a - T \frac{da}{dT} \right] \ln \left(\frac{V+(2^{0,5}+1)b}{V-(2^{0,5}-1)b} \right) \quad (25)$$

$$\frac{S-S_o^{ID}}{R} = \ln(Z - B) - \ln \frac{P}{P_o} - \frac{A}{2^{1,5}bRT} \left[\frac{T}{a} \frac{da}{dT} \right] \ln \left(\frac{V+(2^{0,5}+1)b}{V-(2^{0,5}-1)b} \right) \quad (26)$$

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (27)$$

$$b_i = 0,077796 \frac{RT_i}{P_i} \quad (28)$$

$$a_i = 0,457235 \frac{(RT_i)^2}{P_i} a_j \quad (29)$$

$$\sqrt{a_j} = 1 + m_i (1 - T_i^{0,5}) \quad (30)$$

$$m_i = 0,37464 + 1,5422w_i - 0,26992w_i^2 \quad (31)$$

Onde:

H^{ID} = Entalpia do gás ideal empregado em HYSYS® em função da temperatura, feita a partir de uma base de dados para cada componente químico.

N = número de componentes

w_i = é o fator acêntrico do composto i (O fator acêntrico é definido como um parâmetro necessário para calcular o fator de compressibilidade de um gás, que mede o desvio em relação a pressão de vapor de um composto).

R = constante dos gases (J/mol K)

T = temperatura absoluta (K)

V = volume (m³)

P = pressão (Pa)

x_i, x_j = fração molar das espécies i, j .

k_{ij} = parâmetro característico do componente puro.

Combinando a equação de estado para as variáveis termodinâmicas de pressão, temperatura e volume e equações para o cálculo da entalpia e entropia de cada componente do sistema pode ser obtida através do modelo de PR uma descrição termodinâmica completa do processo. No entanto, este modelo não inclui os dados das atividades químicas dos componentes, de modo que é insuficiente para descrever reações químicas e por isso que deve ser complementado por outros modelos que sejam capazes de simular as mesmas.(MATHIAS; COPEMAN, 1983).

3.1.2. Modelo NRTL (Non Random Two Liquid)

As equações do modelo NRTL (Non-Random Two Liquids) foram propostas por Renon e Prausnitz em 1968 (RENON; PRAUSNITZ, 1969). Esta equação utiliza a teoria da mecânica estatística e a teoria da célula líquida para representar a estrutura de líquidos. As equações que regem o modelo NRTL são:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} X_k} + \sum_{j=1}^N \frac{X_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} X_k} \cdot \left\{ \tau - \frac{\sum_{k=1}^N \tau_{kj} G_{kj} X_k}{\sum_{k=1}^N G_{kj} X_k} \right\} \quad (32)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji}) \quad (33)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT} \quad (34)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT} \quad (35)$$

Onde:

- γ_i = coeficiente da atividade do componente i .
- X_i = fração molar do componente i .
- N = número total de componentes.
- α_{ij} = está relacionada com a aleatoriedade da mistura dos componentes $i-j$.
- g_{ij} = é um fator característico da energia das interação de i componente com j .
- R = constante dos gases (J/mol K)
- T = temperatura absoluta (K)

As expressões do modelo NRTL permitem criar equações capazes de representar o comportamento dos estados de líquido-vapor, líquido-líquido e equilíbrio vapor-líquido-líquido.

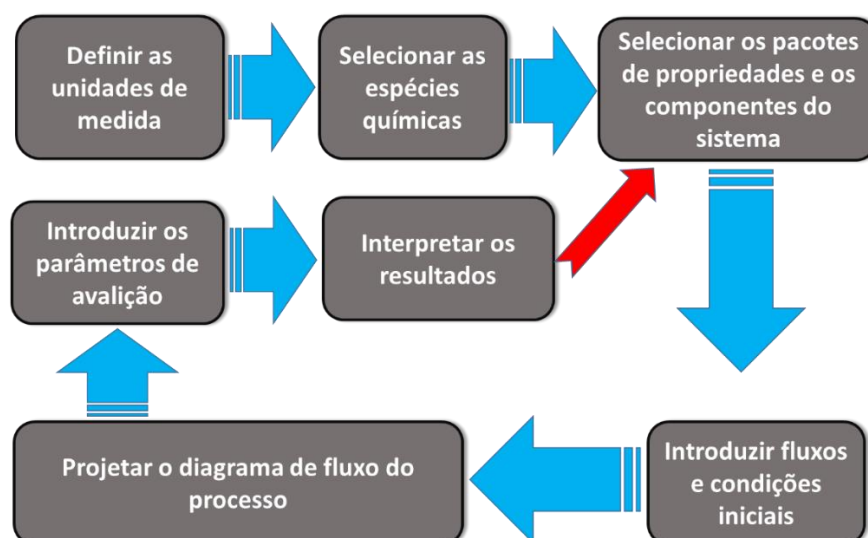
Desta forma HYSYS liga as variáveis termodinâmicas calculadas pelo modelo PR com a atividade química dos componentes do sistema, obtendo reações químicas que descrevem o mesmo (CHEN, 1986).

3.1.3. Metodologia de simulação em HYSYS.

Este software trabalha utilizando os chamados diagrama de fluxos da instalação. O diagrama de fluxo é uma representação simplificada do processo em estudo, para a construção da PFD o software tem as operações unitárias. Estas operações unitárias estão divididas nas seguintes categorias:

- Equipamentos de transferência de calor. Resfriadores de ar, resfriadores convencionais, trocadores de calor, aquecedores.
- Operações lógicas. Eles incluem um número de elementos de controle e de ajuste da instalação.
- Equipamento de tubulações. Misturadores, válvulas, segmentos de tubos, distribuidores, válvulas de segurança e tubos de gás compressível.
- Reatores. Reatores agitados continuamente, reatores cinéticos, reatores Gibbs, reatores de conversão e reatores de fluxo contínuo.
- Equipamento de rotação. Compressores centrífugos, bombas e turbinas.
- Colunas: Separadores de componentes e colunas de destilação.
- Equipamento para sólidos: Filtros e separador de sólidos.
- Fluxos: Fluxos de energia e fluxos materiais.
- Vasos: Separadores de 3 fases, condensadores, reatores, misturadores, separadores de 2 fases e tanques.

Estes componentes estão ligados, tanto com fluxos de materiais ou de energia, que constituem o vínculo entre eles. O sistema resultante é chamado de diagrama de fluxo de processo (PFD, por sua sigla em Inglês). No diagrama de fluxo do processo é simulada uma aproximação do sistema real. O grau de aproximação é uma função da profundidade do estudo que se pretende efetuar ou os objetivos da simulação. Para executar simulação em Aspen HYSYS® é recomendável seguir uma metodologia como a apresentada na Figura 8 (HAMID, 2007).

Figura 8 - Metodologia de simulação em Aspen HYSYS.

Fonte: Autor.

O programa HYSYS® pode trabalhar com uma grande variedade de unidades de medida, mas para a construção deste modelo será empregado o Sistema Internacional de Unidades (SI). No processo I-S de dissociação termoquímica da água estão envolvidos um conjunto de compostos químicos. Estes compostos estão listados na Tabela 5, assim como as suas propriedades mais significativas.

Tabela 5 – Componentes químicos envolvidos no processo I-S e suas propriedades mais significativas.

Componente	Massa Molar	Densidade (kg/m ³)	Entalpia específica (kJ/kg)	Cp (kJ/kmolC)	Condutividade Térmica (W/mK)
O ₂	32	16,86	93,95	30,18	3,4e-2
H ₂	2,016	0,3249	1061	28,6	0,2082
H ₂ SO ₄	98,08	1815	-8079	136,8	0,1516
HI	127,9	5,227	206,3	29,18	5,69e-3
SO ₂	64,06	3,0	-4589	0,6654	1,40e-2
SO ₃	80,06	1853	-5478	75,61	1,31e-1
I ₂	253,8	64	-69,15	-	-

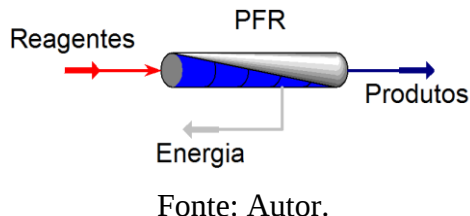
Fonte: ASPEN TECHNOLOGY, (2009)

Para a construção de um PFD para o processo I-S os seguintes componentes serão utilizados: reatores de fluxo contínuo, reatores com agitação contínua, colunas de destilação, separadores de componentes, misturadores, separadores de fase, bombas, aquecedores e resfriadores.

Reatores de fluxo pistão (PFR, Plug Flow Reactor). Os reatores de fluxo pistão ou reatores tubulares são formados por um feixe de tubos no interior de um vaso. Nestes campos de fluxo é

modelado como um fluxo laminar, isto significa que o fluido é radialmente isotrópico (sem gradiente de massa ou de energia nessa direção). Na Figura 9, a representação mostrada HYSYS para os reatores de fluxo contínuo.

Figura 9 - Representação de um reator de fluxo pistão (PFR) em HYSYS.



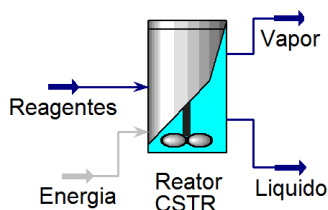
À medida que os reagentes fluem através do reator, eles são continuamente consumidos, de modo que há uma variação axial da concentração. Como a taxa de reação é uma função da concentração, então a velocidade de reação também muda axialmente. Para obter a solução no PFR, ele é dividido num certo número de sub-volumes e dentro de cada sub-volume a taxa de reação é considerada espacialmente uniforme e é feito um balanço de massa em cada sub-volume j , sendo F_{j0} a concentração inicial do componente j , F_j a concentração final, r_j a taxa volumétrica de reação e dN_j/dt a variação da concentração no tempo do componente j , chegase-a:.

$$F_{j0} - F_j + \iiint r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (36)$$

A escolha deste tipo de reator, para simular as reações que têm altos padrões, é justificado pelo fato de que, sob estas condições, todas as substâncias químicas estão no estado gasoso e este reator é adequado para este tipo de situação. Na literatura foi encontrado o uso desses reatores para reações deste tipo (CUNPING e ALI, 2005).

Reatores tanque com agitação continua (CSTR, Continuous Stirred Reactor). Estes reatores (Figura 10) são utilizados no caso da presença de sólidos ou vários líquidos na reação. O CSTR calcula as condições dos fluxos na saída do reator operando em regime estacionário, considerando que é perfeitamente agitado e a concentração de cada um dos pontos do reator é a mesma.

Figura 10 - Representação de um reator de agitação contínua (CSTR) em HYSYS®.

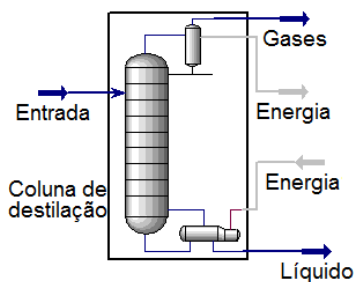


Fonte: Autor.

Pode ser utilizado para as reações em fase líquida ou gasosa, mas o uso desta fase deve ser especificado. Este tipo de reator é usado na simulação da reação de Bunsen.

Colunas de destilação. Uma coluna de destilação é uma unidade composta por um conjunto de fases de equilíbrio com uma única alimentação e dois produtos, chamada destilado e fundo. Na Figura 11 se apresenta o esquema de uma coluna de destilação em Aspen HYSYS®.

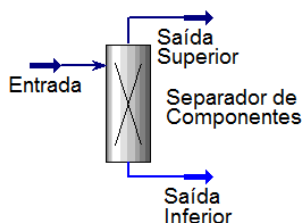
Figura 11 - Representação de uma coluna de destilação HYSYS



Fonte: Autor.

Separadores de componentes. Usando um separador de componente, um fluxo material de entrada é separado em dois fluxos de saída com base nos parâmetros de separação e na fração estabelecida. Esse tipo de componente é utilizado quando no processo de separação que é conhecida sua efetividade. O esquema de um separador de componentes é mostrado na Figura 12.

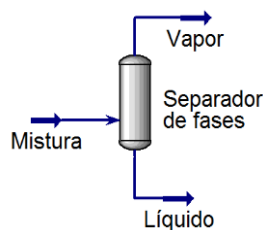
Figura 12 - Representação de um separador de componente em HYSYS.



Fonte: Autor.

Separadores de fase. Estes separadores permitem obter para múltiplas entradas, um fluxo de saída gasoso e outro líquido. Na Figura 13 se apresenta o esquema de um separador de fases em HYSYS.

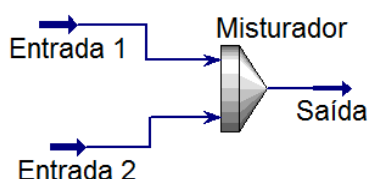
Figura 13 - Representação de um separador de fase em HYSYS.



Fonte: Autor.

Misturadores. Este componente é usado para misturar vários fluxos de diferente composição e propriedades. O esquema utilizado em HYSYS de um misturador é mostrado na Figura 14.

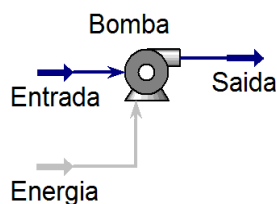
Figura 14 - Representação de um misturador de fluxos em HYSYS.



Fonte: Autor.

Bombas. São utilizados, principalmente, a fim de aumentar a pressão nos fluxos líquidos. Eles também podem ser usados para aumentar a temperatura. O esquema de uma bomba em HYSYS é apresentado na Figura 15.

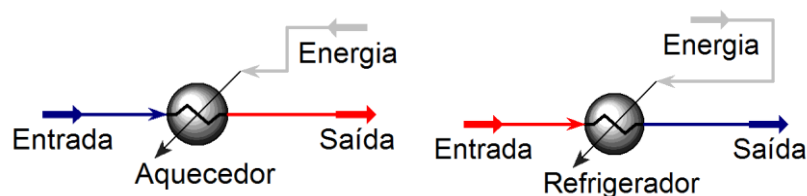
Figura 15 - Representação de uma bomba em HYSYS.



Fonte: Autor.

Aquecedores e resfriadores. Esses equipamentos utilizam um fluxo de energia externa para aquecer ou resfriar um fluxo de material. Se o objetivo é aquecer então, o fluxo de energia externa é positivo, se em vez disso se quer para esfriar um fluxo de material, o fluxo de energia é negativo e é obtido um fluxo de energia que pode ser usado para aquecer outro fluxo material. O esquema de um refrigerador e um aquecedor utilizado em HYSYS é apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Representação de um aquecedor e um refrigerador em HYSYS.



Fonte: Autor.

Diversos modelos termodinâmicos são usados para cada componente de acordo com as necessidades de cada um, por exemplo, em reatores químicos (CSTR e PFR), se aplicam os modelos PR para os parâmetros termodinâmicos e os modelos de atividade para a simulação de reações químicas. Em contraste com os componentes onde são feitas apenas operações termodinâmicas (aquecimento, separação de fase) o modelo PR será utilizado apenas para resolver as equações de estado de cada componente químico.

3.2.Dinâmica de fluidos computacional.

A dinâmica de fluidos computacional (CFD do inglês Computational Fluid Dynamics) constitui um grupo de códigos numéricos que contém equações e modelos para descrever fenômenos físicos. Embora seja focado no fenômeno de dinâmica de fluido também é muito eficaz para a modelagem de transferência de calor e massa, reações químicas, escoamento multifásico, solidificação e outros fenômenos complexos. Um dos seus pontos fortes é a capacidade de vincular esses modelos para resolver equações e problemas de natureza diversa. Devido à grande importância do eletrolisador no processo de produção de hidrogênio por métodos de eletrólise de alta temperatura, uma simulação detalhada deste será executada utilizando um software de CFD. O software utilizado neste trabalho é capaz de resolver problemas de fluxos compressíveis e incompressíveis, laminar e turbulentos, pode realizar-se as análises estacionárias ou dependentes do tempo. Uma vasta gama de fenômenos físicos são estudados com a capacidade de simular geometrias complexas. O software inclui a capacidade de realizar a análise de meios porosos, trocadores de calor e sistemas rotativos, como turbo máquinas.

O código usado neste estudo é o Ansys FLUENT®, um dos programas mais reconhecidos na indústria. Neste trabalho são empregados modelos de dinâmica de fluidos, calor e transferência de massa e as reações eletroquímicas no interior da célula de eletrólise.

O Ansys FLUENT® tem muitas vantagens para sua utilização na simulação do processo de eletrólise alta temperatura. O módulo adicional para a simulação de problemas eletroquímicos implementadas neste software tem uma excelente concordância com os resultados teóricos e

experimentais obtidos como por exemplo o consumo de hidrogênio e de oxigênio, a densidade de corrente e a voltagem (HAWKES et al., 2009).

Para qualquer problema envolvendo fluidos devem ser resolvidas as equações de momentum e conservação da massa; caso seja um problema da transferência de calor é adicionada a equação da conservação da energia. Estas são as chamadas equações governantes dos CFD. O Ansys FLUENT® resolve as equações de Navier-Stokes nos problemas de transferência de massa e energia e para a conservação do momentum. A resolução destas equações é realizada em cada um dos volumes obtidos após a discretização da geometria.

3.2.1. A equação de continuidade. Conservação da massa.

A equação da continuidade é uma lei da conservação de fluxo e sua aplicação é considerada num volume de controle arbitrário V fixo no espaço e no tempo. O fluido se move através do volume de controle e atravessa a superfície de controle. A conservação da massa requer que a alteração da massa no volume de controle seja equivalente ao fluxo de massa através da superfície S do volume V . Em forma integral seria:

$$\frac{d}{dt} \int \rho dV = - \int \rho \mathbf{V} \cdot \mathbf{n} dS \quad (37)$$

Onde ρ é a densidade do fluido.

Aplicando o teorema de Gauss, a integral de superfície da Equação 37 pode ser substituída pela integral de volume aplicável para qualquer tamanho.

$$\int \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) \right] dV = 0 \quad (38)$$

Isto significa que a Equação 39 é a equação de conservação da massa.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 \quad (39)$$

Num sistema de coordenadas cartesianas, a velocidade do fluido em qualquer ponto do campo de fluxo pode ser descrita pelos componentes das velocidades (u , v , w), que são uma função da posição e do tempo. Se consideramos então o termo densidade nas derivadas parciais a equação de continuidade, fica:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{u} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \mathbf{v} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \mathbf{w} \frac{\partial \rho}{\partial z} + \rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial z} \right) = 0 \quad (40)$$

Ou

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial z} \right) = 0 \quad (41)$$

Em que D/Dt é a derivada total em coordenadas cartesianas.

3.2.2. A equação do momentum.

Pela segunda lei de Newton, a soma das forças externas que atuam sobre um elemento de fluido é igual ao produto da massa e da aceleração do elemento. Considerando a segunda lei de Newton em x :

$$\sum \mathbf{F} = m \mathbf{a}_x \quad (42)$$

Sendo F_x e a_x , as forças e aceleração ao longo do eixo “ x ”, a aceleração pode ser expressa pela derivada total da forma:

$$\mathbf{a}_x = \frac{D\mathbf{u}}{Dt} \quad (43)$$

Representando a massa do fluido como $\rho \Delta x \Delta y \Delta z$, sendo ρ a densidade do fluido, a velocidade de incremento do momento em x seria:

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (44)$$

As forças de corpo e as forças de superfície são as duas forças que movem o elemento fluido. As forças de corpo que podem influenciar a mudança na dinâmica do fluido são a gravidade, eletromagnética e Coriolis. Estes efeitos são geralmente incorporados na equação como termos adicionais para a contribuição nas forças de corpo. As forças de superfície para a componente u da velocidade provoca que os fluidos sejam deformados devido à tensão normal σ_{xx} e o estresse tangencial τ_{yx} e τ_{zx} agindo sobre a superfície do fluido. Combinando a soma destas forças de superfície no fluido e o tempo de mudança de u a equação de momentum em x fica:

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + \sum \mathbf{F}_x^{\text{Forças de corpos}} \quad (45)$$

Do mesmo modo, as equações de momentum em y e z são obtidas:

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + \sum F_y^{\text{Forças de corpos}} \quad (46)$$

$$\rho \frac{Dw}{Dt} = \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \sum F_z^{\text{Forças de corpos}} \quad (47)$$

As tensões normais σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} são devidas à combinação da pressão p e das componentes de tensões normais viscosas τ_{xx} , τ_{yy} , τ_{zz} agindo perpendicularmente ao volume de controle. Usando a equação da continuidade e a equação de velocidade e também cancelando os termos constantes, resulta:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + v \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + w \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (48)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + v \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + w \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \quad (49)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + v \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + v \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + w \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \quad (50)$$

As Equações (48), (49) e (50) descrevem a quantidade de movimento num fluxo nas três dimensões, e são conhecidas como as equações de Navier-Stokes e são derivadas da segunda lei de Newton, onde ν é a viscosidade cinemática.

3.2.3. A equação da energia. Conservação de energia.

A equação da energia é derivada da primeira lei da termodinâmica:

$$\sum \dot{E} = \sum \dot{Q} + \sum \dot{W} \quad (51)$$

A variação de energia em função do tempo para o movimento de fluido é:

$$\rho \frac{DE}{Dt} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (52)$$

Os dois termos representados por Q e W descrevem o fluxo de calor total dentro do volume de controle e a potência total feita pelas forças de superfície no fluido. A potência total feita no volume de controle na direção x é igual ao produto do número de forças de superfície (provocados

pelo stress viscoso normal e tangencial) com a componente da velocidade u . Quando se combinam todas as contribuições de forças de superfície nas direções x, y, z a equação para conservação seria:

$$\rho \frac{DE}{Dt} = \frac{\partial(u\sigma_{xx})}{\partial x} + \frac{\partial(v\sigma_{yy})}{\partial y} + \frac{\partial(w\sigma_{zz})}{\partial z} + \frac{\partial(u\tau_{yx})}{\partial y} + \frac{\partial(u\tau_{zx})}{\partial z} + \frac{\partial(v\tau_{xy})}{\partial x} + \frac{\partial(v\tau_{zy})}{\partial z} + \frac{\partial(w\tau_{zy})}{\partial z} + \frac{\partial(w\tau_{xz})}{\partial x} + \frac{\partial(w\tau_{yz})}{\partial y} - \frac{\partial q_x}{\partial x} - \frac{\partial q_y}{\partial y} - \frac{\partial q_z}{\partial z} \quad (53)$$

Os fluxos de calor q_x, q_y, q_z na equação (53) podem ser formulados utilizando a lei de Fourier de condução de calor a qual relaciona o fluxo de calor e o gradiente de temperatura local:

$$q_x = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (54)$$

$$q_y = -k \frac{\partial T}{\partial y} \quad (55)$$

$$q_z = -k \frac{\partial T}{\partial z} \quad (56)$$

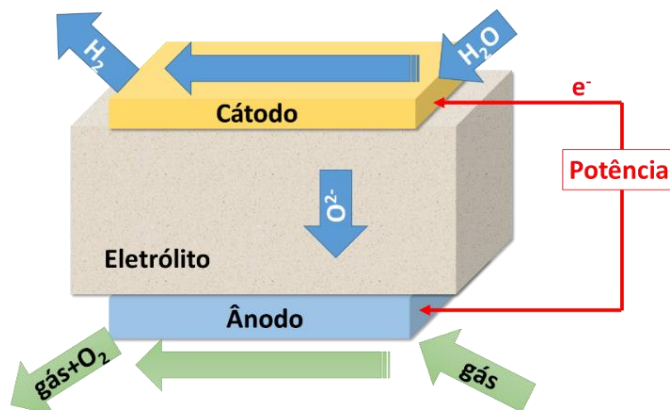
Onde k é a condutividade térmica do material, T é a temperatura.

As equações governantes do CFD serão resolvidas em torno do volume de controle, resultando em uma descrição detalhada dos fenômenos de troca de calor e massa da célula.

3.2.4. Modelo eletroquímico

Como um eletrolisador é um dispositivo eletroquímico, o programa deve usar modelos que reproduzam as reações eletroquímicas na célula. As células de eletrólise de alta temperatura são constituídas por um eletrólito, um cátodo (eletrodo de hidrogênio) e um ânodo (eletrodo de oxigênio). O cátodo é ligado a um lado do eletrólito e o ânodo no outro lado, como mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Representação esquemática de uma célula eletrolítica.



Na eletrólise de alta temperatura, a água é aquecida antes de entrar na célula em forma de vapor. Este vapor é fornecido ao cátodo que decompõe o vapor em íons de hidrogênio e de oxigênio. O hidrogênio é obtido como produto da reação e os íons de oxigênio são transportados através do eletrólito. Finalmente, o oxigênio molecular é obtido por meio de reação:

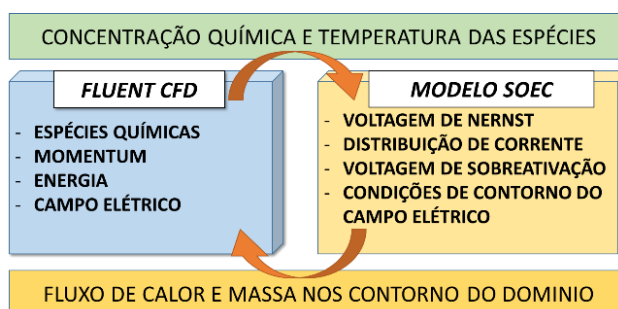


O modelo de FLUENT para simular a eletrolise tem as seguintes vantagens:

- Considerar as reações eletroquímicas, ligando o campo elétrico, a massa, a espécie química e transferência de energia.
- Solucionar o campo elétrico em todos os componentes da célula, e os sólidos porosos, incluindo o aquecimento ôhmico.
- Gerencia a eletroquímica de misturas de CO/H₂.
- Permite a análise de um número arbitrário de células em uma pilha.
- Flexibilidade geométrica alta, pode tratar células tubulares planas ou outra configuração não *standard*.

Para a simulação de uma célula de eletrólise devem-se obter a transferência de calor e massa nos canais de fluxo do combustível e oxidante e nos eléctrodos porosos, a densidade de corrente e o campo de potencial eléctrico nos eléctrodos porosos e nos sólidos condutores. As reações eletroquímicas ocorrem nas interfaces eletrólito/eletrodo-combustível ou oxidante. Então ocorre uma interação entre os modelos dinâmicos de fluidos e modelos do módulo de eletrólise implementado em FLUENT, como é mostrado na Figura 18 (ANSYS, 2012).

Figura 18 - A metodologia de trabalho do FLUENT por acoplamento das equações governantes ao modelo de eletrólise.



O software utiliza dois modelos com funções diferentes para tratar com a eletroquímica da célula. Um modelo eletroquímico responsável pela previsão de densidades de corrente locais e distribuições de tensão e um modelo para o potencial elétrico que calcula corrente e tensão nos meios porosos e sólidos tendo em conta a resistência por contato elétrico.

O modelo eletroquímico calcula a reação global mediante a fórmula (ANSYS, 2012):



Em que :

- a_j : coeficientes estequiométricos das espécies j .
- A_j : espécies químicas.
- n : número de elétrons.

A taxa de consumo e de destruição das espécies químicas na célula é calculada usando a relação:

$$B = - \frac{a_i}{nF} \quad (61)$$

Sendo:

- B : fontes ou perdas das espécies.
- a : espécies químicas.
- i : corrente (A).
- n : número de elétrons por mol de combustível.
- F : constante de Faraday (96485 C/mol)

O modelo eletroquímico emprega como considerações que, por convenção a densidade de corrente é positiva quando o fluxo de corrente é do eletrodo para o eletrólito. A densidade de corrente no ânodo é positiva e negativa no cátodo (ANSYS, 2012).

As velocidades de reação no cátodo e no ânodo estão entre os parâmetros mais importantes na modelagem de fenômenos eletroquímicos. A diferença de potencial entre os componentes sólidos da célula e a fase de eletrólito-membrana é a causa destas reações, conhecido como sobretensão superficial. Portanto, o modelo de FLUENT para a eletroquímica resolve duas equações, uma que leva em conta o transporte de elétrons através dos materiais condutores sólidos e outra para o transporte de íons através da membrana ou eletrólito da forma:

$$\nabla \cdot (\mathbf{K}_{\text{sol}} \nabla \phi_{\text{sol}}) + \mathbf{M}_{\text{sol}} = 0 \quad (62)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{K}_{\text{mem}} \nabla \phi_{\text{mem}}) + \mathbf{M}_{\text{mem}} = 0 \quad (63)$$

Onde

- K = condutividade elétrica (1/ohm m)
- ϕ = potencial eléctrico (V)
- M = transferência volumétrica de corrente (A/m³)

As relações globais de espécies químicas são calculadas como:

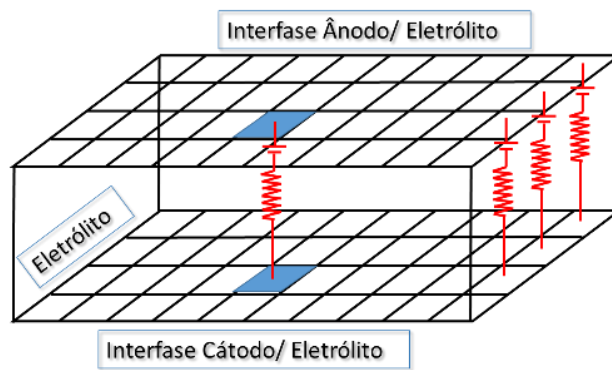
$$\mathbf{B}_{\text{H}_2} = \frac{M_{w,\text{H}_2}}{2F} \mathbf{i} \quad (64)$$

$$\mathbf{B}_{\text{O}_2} = \frac{M_{w,\text{O}_2}}{4F} \mathbf{i} \quad (65)$$

$$\mathbf{B}_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{M_{w,\text{H}_2\text{O}}}{2F} \mathbf{i} \quad (66)$$

O modelo utilizado emprega uma aproximação fundamental que é considerar o fluxo de íons unidimensional através do eletrólito, como mostrado na Figura 19. Como os principais tipos de células de combustível que estão sendo estudados atualmente são o plano e tubular esta abordagem não está muito distante da realidade (ARVAY; SUBACH, 2011).

Figura 19 - O fluxo de íons é considerado unidimensional através do eletrólito.



Fonte: ANSYS, (2012)

O potencial teórico da célula (E_{ideal}) é calculado usando a equação de Nernst:

$$E_{\text{ideal}} = -\frac{\Delta G}{nF} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \quad (67)$$

Em que:

- ΔG = Energia livre de Gibbs (kJ/mol).

- n = número de elétrons
- F = constante de Faraday
- R = Constante dos gases
- p = pressão parcial do componente (Pa)
- E^0 = potencial normal (V)

O potencial da célula em equilíbrio é denominado voltagem de circuito aberto e deve ser igual ao potencial de Nernst, sem a presença de cargas, a não ser que ocorrem perdas através do eletrólito. Quando o circuito externo é fechado a tensão cai devido a perdas por polarização dos eletrodos. As perdas de tensão podem ser resumidas na equação:

$$E_{\text{real}} = E_{\text{ideal}} - \eta_{\text{ohmicas}} - \eta_{\text{act.cat.}} - \eta_{\text{act.an.}} \quad (68)$$

Sendo que:

- η_{ohmicas} : perdas devido a sobrepotencial ôhmico (V).
- $\eta_{\text{act-an}}$: perdas por sobrepotencial de ativação no ânodo (V).
- $\eta_{\text{act-cat}}$: perdas por sobrepotencial de ativação no cátodo (V).

O software FLUENT resolve a equação de Laplace para o campo de potencial elétrico através da divisão do domínio computacional em volumes de controle e resolve estas equações para a conservação do fluxo. O fluxo de corrente a partir de um elemento para outro é dado pela equação de Ohm:

$$\vec{I} = -K\Delta E \quad (69)$$

Perdas por polarização: Perdas por polarização são divididas em três grupos principais, as perdas iônicas através do eletrólito, a resistência elétrica nos eletrodos porosos e os coletores de corrente e a resistência elétrica na união dos coletores e eletrodos (resistência de contato). Essas perdas são calculadas pela equação.

$$\eta_{\text{ohmicas}} = iR \quad (70)$$

Perdas por ativação: As perdas por ativação é a energia perdida devido à lentidão da reação eletroquímica nos eletrodos e pode ser escrita como:

$$\eta_{\text{ohmicas}} = E - E_0 \quad (71)$$

Perdas por sobreativação: Estas perdas no cátodo e no ânodo podem ser calculadas pela equação de Butler-Volmer, que calcula a perda de potencial devido a diminuição da velocidade da reação:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_c \eta_{\text{act}} F}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c \eta_{\text{act}} F}{RT}\right) \right] \quad (72)$$

$$i_0 = a i_{0,\text{ref}}(Y_j)^{\gamma} \quad (73)$$

Onde

- a : área ativa de eletrólito (m^2).
- $i_{0,\text{ref}}$: densidade de corrente nas condições de referência (A/m^2).
- Y_j : fração molar do elemento j (mol).
- γ : concentração (mol/m^3).

3.2.5. Modelo para o potencial elétrico.

O modelo para campo elétrico calcula as perdas ôhmicas nos materiais condutores (coletores de corrente e eletrodos), a resistência de contato nas interfaces e o aquecimento ôhmico como resultado de perdas ôhmicas. O campo potencial em todas as regiões condutoras é calculado usando a lei da conservação da carga:

$$\nabla i = 0 \quad (74)$$

$$i = -K \nabla \phi \quad (75)$$

$$\nabla(K \nabla \phi) = 0 \quad (76)$$

Sendo que K é a condutividade elétrica e i o campo elétrico.

Este modelo tem em conta as mudanças na área de potencial elétrico devido à resistência por contato ou a eletroquímica da célula (DUIVESTYEN et al., 2013). Como vemos, há uma relação muito estreita entre o modelo eletroquímico e campo elétrico de modo que sua integração correta é vital para obter resultados confiáveis. A geometria da célula onde os modelos são aplicados deve satisfazer certas condições, como a unidimensionalidade do gradiente do fluxo de íons através do eletrólito, de modo que este tipo de modelo é ideal para sua utilização em células tubulares e planas.

As ferramentas de CFD alcançam uma integração dos modelos físico-matemático para resolver problemas complexos com um alto nível de precisão, estes modelos são capazes de resolver equações da dinâmica dos fluidos, transferência de massa e energia, eletroquímica e campo elétrico. Os códigos CPS podem representar com precisão um diagrama de fluxo de um processo químico em particular, sendo capaz de calcular os parâmetros termodinâmicos mais importantes.

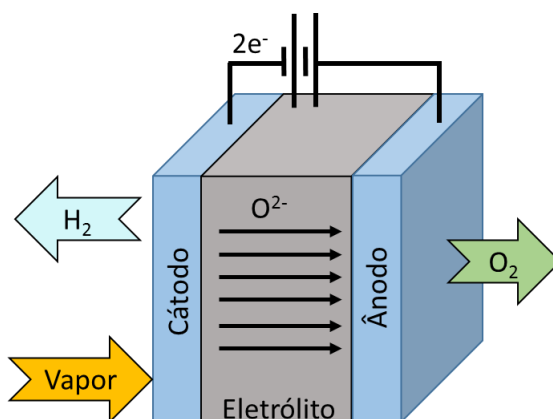
Com os códigos e modelos descritos acima é procurado obter um projeto conceitual de uma instalação para produzir hidrogênio por vias de dissociação termoquímica da água e um para eletrólise de alta temperatura e realizar análise de sensibilidade e eficiência dos mesmos.

4. PROJETO CONCEITUAL DO SISTEMA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA A ELETROLISE DE TEMPERATURA ALTA.

Neste capítulo é desenvolvido o projeto conceitual do processo de produção de hidrogênio por eletrolise de alta temperatura empregando o TADSEA como fonte primária de energia. Outro objetivo principal do capítulo é a apresentação dos resultados obtidos para a modelagem detalhada do SOEC em CFD, pois é componente fundamental do diagrama de fluxo. No modelo desenvolvido para o processo de HTE num simulador de processos químicos serão otimizados alguns dos parâmetros de operação, mas importantes para maximizar a eficiência.

Existem muitas tecnologias conhecidas em estudo para os eletrolisadores, entre estes os eletrolisadores de oxido sólido (SOEC, Solid Oxide Electrolyzer Cell) operam em temperaturas muito altas, perto dos 1000 °C, explorando os favoráveis efeitos destes parâmetros na cinética das reações eletroquímicas e os parâmetros termodinâmicos da célula. Duas configurações geométricas dos eletrolisadores de oxido sólidos tem sido as mais estudadas a geometria tubular e a plana (NI et al., 2008). Para o projeto conceitual do sistema de produção de hidrogênio por eletrolise de alta temperatura ligado ao TADSEA foi selecionada a variante com geometria plana como é apresentada na Figura 20.

Figura 20 – Representação esquemática de um eletrolisador de oxido sólido (SOEC).



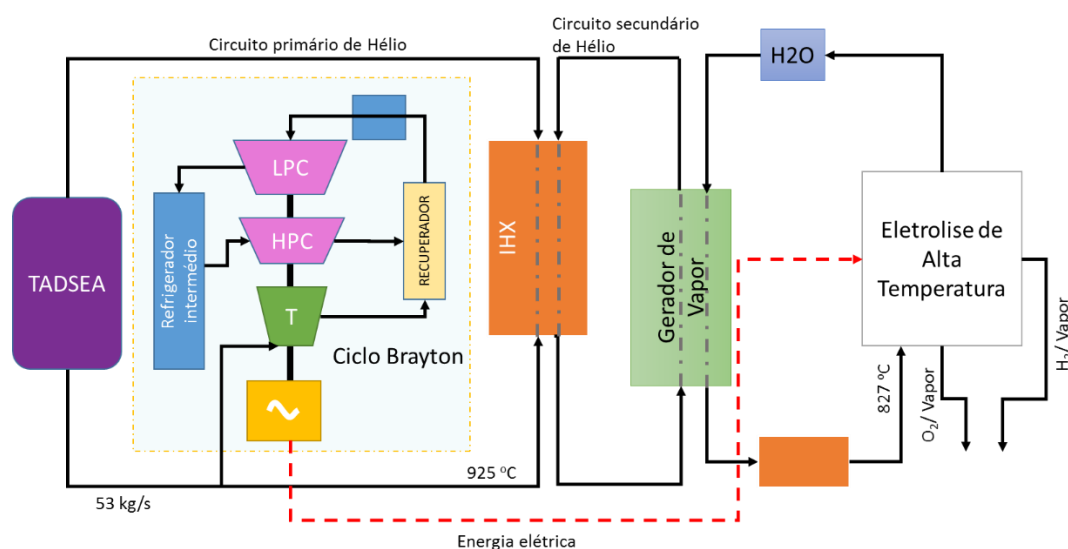
Os eletrolisadores do tipo SOEC tem sido estudados especialmente em pesquisas com enfoque na procura de matérias resistentes as temperaturas e as condições de oxidação-redução (BECKER et al., 2012; STOOTTS et al., 2010; ZHANG et al., 2013). No entanto, as pesquisas experimentais destes dispositivos eletroquímicos com materiais que tem requerimentos especiais são muito caras. Além disso, estes estudos são muito complicados devido às dificuldades de fazer estudos paramétricos que permitam avaliar profundamente o desempenho do SOEC como resposta

à mudança dos principais parâmetros de operação que tem influência direta na eficiência do processo (STOOTS et al., 2010).

Os avanços nas ciências da computação assim como o desenvolvimento de modelos físico-matemáticos podem ajudar a superar os desafios que apresentam as pesquisas experimentais nesta temática. Estes podem fornecer uma descrição detalhada dos fenômenos físicos que ocorrem na eletrolise. É por isto que nos últimos anos tem aumentados os esforços no desenvolvimento de modelos que reproduzam as condições de trabalho dos SOEC para obter uma ferramenta que os caracterize com um alto nível de detalhe, diminuindo os custos e as limitações (GRONDIN et al., 2012; KAZEMPOOR; BRAUN, 2014; LAGUNA-BERCERO et al., 2009; MINGYI et al., 2008).

A eletrolise de alta temperatura requer, além de energia elétrica, uma fonte de calor de parâmetros altos (900 °C) diferente da eletrolise convencional. O TADSEA será o encarregado de suprir tanto a energia elétrica como o calor necessário para o processo. Assim a integração deste sistema nuclear será feita empregando um ciclo Brayton a gás para produção de energia elétrica como é apresentado na Figura 21. Este ciclo Brayton tem sido estudado como uma variante possível para alguns reatores nucleares de temperatura muito alta como o VHTR da General Atomics (RICHARDS et al., 2006).

Figura 21 – Projeto conceitual da integração do TADSEA com o processo de HTE empregando um ciclo Brayton para a produção de energia.



Fonte: Autor.

O diagrama de fluxo do projeto conceitual do processo de HTE ligado ao TADSEA empregará um trocador de calor tipo IHX para aquecer os componentes e atingir as temperaturas necessárias para a ocorrência da eletrolise. Estes trocadores de calor tem sido já testados em projetos como o HYTECH/RAPHAEL e o projeto GA-MHR da General Atomics (ELDER; ALLEN, 2009).

Na Tabela 6 são resumidos os principais parâmetros dos trocadores de calor do tipo IHX empregados nos projetos de reatores de geração IV.

Tabela 6 – Parâmetros de operação mais importantes dos IHX empregados nos projetos dos reatores de geração IV.

		JAEA	HYTECH	AREVA	GA
Fluxo de refrigerante no primário	kg/s	324,2	209,95	240	321
Temperatura de entrada no primário	°C	950	950	850	950
Pressão de entrada no primário	MPa	5,00	5,5	5,5	7,03
Temperatura de saída no primário	°C	850	387	350	590
Pressão de saída no primário	MPa		5,4		7,0
Fluxo de refrigerante no secundário	kg/s	80,3	218,89	614	321
Temperatura de entrada no secundário	°C	500	350	300	565
Pressão na saída no secundário	MPa	5,15	5	5,5	7,10
Temperatura na saída no secundário	°C	900	890	800	925
Pressão na saída do secundário	MPa		4,9		7,07
Potencia térmica	MWt	170	613,3	608	600
LMTD	°C	154	48	50	24

Fonte: (GARCÍA et al., 2012)

O projeto conceitual do processo de produção de hidrogênio usando o TADSEA como fonte de calor por HTE terá também um sistema de varredura a gás (sweep gas system, por suas siglas em inglês) o que favorece a eficiência global do processo (GIRALDI et al., 2012). Este sistema é o encarregado de separar os gases produzidos no SOEC para obter hidrogênio e oxigênio. Neste sistema pode ser feita a cogeração de syngas se for empregado gás natural para o sistema de varredura o que aumenta ainda mais a eficiência do processo.

Assim o principal dispositivo que deve ser estudado neste trabalho é o eletrolisador com o objetivo de encontrar os parâmetros de operação ótimos pois a eficiência do processo depende fortemente do desempenho deste. É por isto que nos últimos anos a tendência dos principais grupos de pesquisas no mundo é o desenvolvimento de modelos em CFD dos SOEC para estudá-los detalhadamente, otimizar os principais parâmetros de operação e maximizar a eficiência deste (KAZEMPOOR; BRAUN, 2015).

Portanto, para avaliar a capacidade do projeto conceitual para a produção de hidrogênio por eletrolise de alta temperatura a partir da energia produzida no TADSEA, primeiramente foi

desenvolvido um modelo físico-matemático do SOEC para estudá-lo antes e ser incorporado no projeto conceitual do diagrama de fluxo do processo.

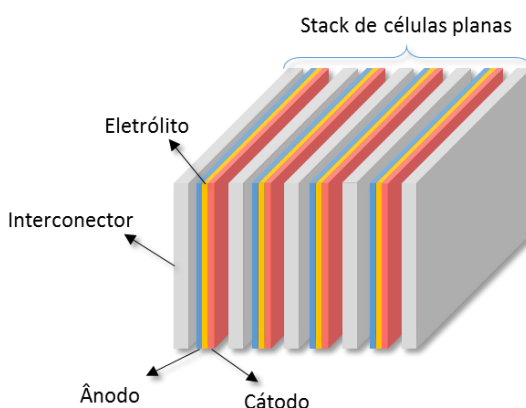
4.1. Modelo de dinâmica de fluido computacional para o eletrolisador.

Para obter uma descrição detalhada dos fenômenos físicos que ocorrem no processo de eletrolise no SOEC é necessário resolver tanto as equações governantes da fluidodinâmica como as equações que definem a eletroquímica no problema em questão. Portanto o método usado tem que ser capaz de integrar estas equações num processo iterativo, resultando numa descrição tanto fluidodinâmica quanto eletroquímica do problema.

O problema em questão é complexo pois a resolução e integração dos modelos supõe uma carga computacional grande, assim a definição do domínio computacional e o estabelecimento das condições de contorno é uma etapa fundamental para a obtenção de resultados consistentes.

Dentre as configurações geométricas possíveis para o SOEC a plana, escolhida neste trabalho, é a mais simples. Porém, o SOEC não está constituído por uma única célula senão por uma pilha destas como o representado na Figura 22. Devido as dificuldades e altos custos computacionais que supõe a simulação da pilha completa, neste trabalho será feita apenas a simulação de uma célula unitária da pilha. Este tratamento é amplamente empregado nos últimos anos para a abordagem destes problemas devido à linearidade dos resultados.

Figura 22 – Representação esquemática de uma pilha de células conformando um eletrolisador tipo SOEC de geometria retangular.

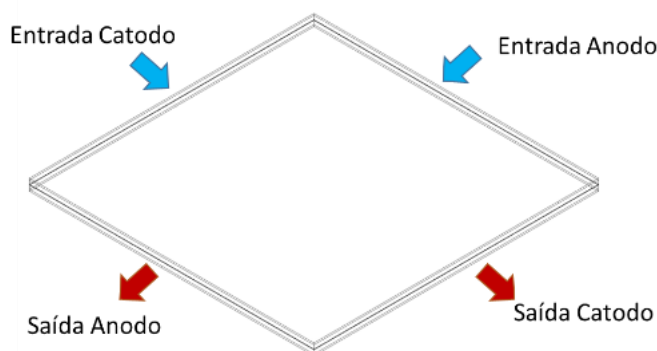


Fonte: Autor.

As células do eletrolisador tipo planas do SOEC podem ter mudanças enquanto à direção do fluxo dos reagentes na eletrolise existindo 3 variantes possíveis: fluxo paralelo, contrafluxo ou fluxo cruzado. Segundo alguns trabalhos o regime de trabalho do SOEC com fluxo cruzado tem pequenas vantagens sobre as outras duas em temas da homogeneidade na transferência do calor, as espécies

químicas e a durabilidade da célula (NAVASA et al., 2014). Assim a configuração escolhida neste trabalho é uma célula unitária plana com regime de trabalho a fluxo cruzado como é apresentada na Figura 23:

Figura 23 – Configuração escolhida para a modelagem do SOEC. Célula unitária plana com regime de trabalho em fluxo cruzado.



Fonte: Autor.

Outro aspecto importante para construir o modelo computacional do SOEC em CFD é a escolha dos materiais. Existem muitas variantes para os componentes do SOEC, sendo um das temáticas de pesquisas mais reiteradas nos últimos anos (DELETTE et al., 2013; MOÇOTEGUY; BRISSE, 2013; ZHANG et al., 2013). Os materiais mais estudados para os SOEC são uma combinação de alheações de Ítrio-Estrôncio-Zircônio (YSZ), Estrôncio-Lantânio-Manganita (LSM) e Níquel. Assim os materiais considerados para o modelo de referência proposto e implementados no modelo computacional em Ansys FLUENT para o SOEC são resultado de uma seleção da literatura consultada e estão resumidos na Tabela 7:

Tabela 7 – Materiais propostos que serão empregados no modelo em CFD do SOEC assim como suas principais propriedades.

	Anodo	Cátodo	Eletrólito	Coletores de corrente	Catalisador
Material	Ni-YSZ	LSM	YSZ	Aço inoxidável	Ni-YSZ
Densidade (kg/m ³)	6.500	5.620	5.480	3.000	6.500
CP (J/kgK)	500	450	500	500	500
Condutividade Térmica (W/mK)	13,1	9,6	2,16	27	13,1
Porosidade	0,37	0,375	-	0	0,37
Condutividade Elétrica (1/ohm*m)	112.919	7.045	2	850.000	112.919

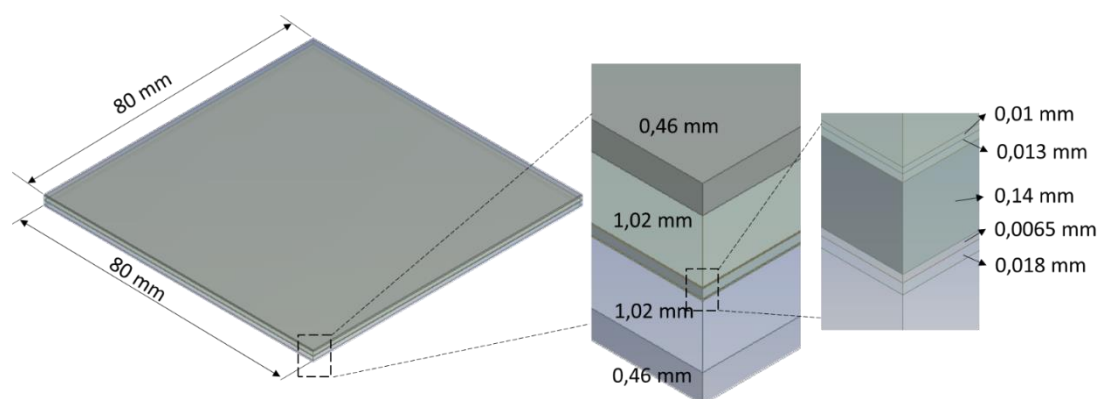
Fonte: (SHI et al., 2007)

Tomando em conta todos os aspectos selecionados anteriormente será construído um domínio computacional para o modelo do SOEC num programa de CFD.

4.1.1. Domínio computacional do SOEC.

Havendo definido a geometria, as configurações dos fluxos e os materiais do modelo resta definir a geometria da célula unitária onde o programa resolverá as equações governantes dos CFD que regem o problema em questão. Como se trata com uma célula unitária as dimensões da célula que será analisada não definem as dimensões finais da pilha, por tanto não constitui uma limitação importante. Além disso para simplificar os cálculos e as comparações com outros resultados reportados em trabalhos experimentais são escolhidas para o modelo de referência as dimensões resumidas na Figura 24.

Figura 24 – Dimensões da célula unitária do SOEC selecionada para o modelo proposto implementado em Ansys FLUENT.



Fonte: Autor.

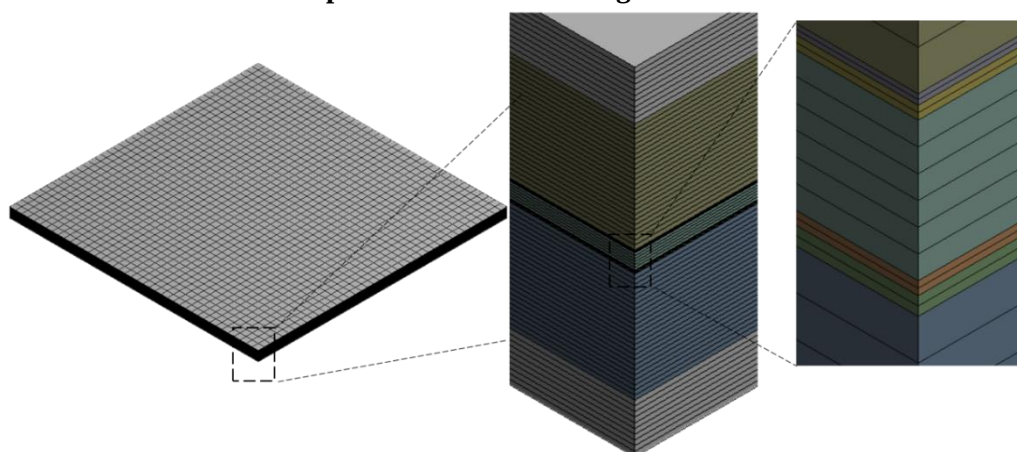
Em princípio a discretização de uma geometria retangular não deve supor uma dificuldade para a modelagem em CFD, porem este não é o caso. Como se vê na Figura 24 as dimensões da célula são pequenas nas regiões do eletrólito e maiores nos coletores de corrente e os eletrodos e estas são ainda desprezíveis comparadas com as outras dimensões da célula unitária. As dimensões dos elementos menores serão os que determinem as dimensões da malha.

4.1.2. Discretização e condições de contorno.

A discretização do domínio é feita para resolver as equações que descrevem os fenômenos físicos do problema. A qualidade da malha é um aspecto fundamental pois tem influência na qualidade dos resultados obtidos e no tempo de cálculo do modelo (ANSYS, 2009).

Devido a que a geometria é retangular e recomendável empregar elementos hexaédricos para a malha o que faz que o processo de malhado seja relativamente simples, porém os tamanhos dos elementos sejam pequenos devido as dimensões de algumas partes do domínio. A malha foi realizada no modulo Meshing do programa Ansys v. 14 e é apresentada na Figura 25:

Figura 25 – Discretização realizada do modelo proposto para o SOEC, detalhando a malha dos componentes mais finos da geometria.



Fonte: Autor.

Como pode-se observar na figura acima a malha obtida para as regiões menores (eletrólito e os eletrodos porosos) foi calculada para ter ao menos dois elementos para evitar problemas na convergência numérica dos modelos empregados para o cálculo do potencial elétrico. Nas outras regiões a malha empregada teve o mesmo tamanho de elemento o que favorece a uniformidade da mesma. Foi feito um estudo da sensibilidade da malha com os resultados mostrando uma total independência com o tamanho do elemento, devido principalmente a que a malha feita é simples. Assim as características da malha obtida são resumidas na Tabela 8, apresentando uma excelente qualidade ortogonal, parâmetro ideal para avaliar a qualidade de malhas simples:

Tabela 8 – Principais características da malha proposta para o modelo do SOEC em Ansys FLUENT.

Elementos	141.204
Nodos	149.940
Qualidade ortogonal	0,99919

Empregando a malha obtida são estabelecidas as condições de contorno e de operação iniciais do modelo. Como existem muitas variantes sendo estudadas para os SOEC, para o modelo proposto neste trabalho foram selecionados como condições iniciais as condições de operação

reportadas por Ni num trabalho publicado no ano 2012 (NI, 2012), onde é feito um modelo numérico em duas dimensões para um eletrolisador tipo SOEC. Esta publicação foi escolhida pois apresenta uma configuração geométrica similar à proposta neste trabalho o que simplifica o processo de comparação dos resultados. Além disso o trabalho apresenta um modelo matemático em duas dimensões que foi validado empregando dados experimentais o que representa uma fortaleza para este tipo de estudo. Assim os parâmetros iniciais do modelo proposto para o SOEC estão resumidas na Tabela 9:

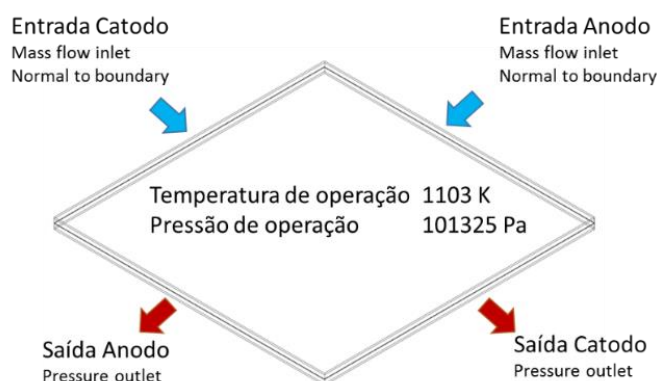
Tabela 9 – Os parâmetros de operação iniciais do modelo do SOEC em Ansys FLUENT foram selecionados dos reportados na literatura para este tipo de sistema.

	Q (kg/s)	V(m/s)	T(K)	Composição química			
				H ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
Entrada no anodo	5,00e-6	0,2638	1.103	0	0,6	0	0,4
Entrada no catodo	5,00e-6	0,1930	1.103	0	0	0,2	0,8
Temperatura de operação do SOEC (K)			1.103				
Porosidade dos eletrodos			0,37				
Voltagem de operação (V)			1,32				
Voltagem de circuito aberto			0,82				

Estes parâmetros serão considerados para o cálculo e caracterização do modelo de referência. Devido à influência que tem estes na eficiência do processo serão estudados em análises de otimização em epígrafes posteriores.

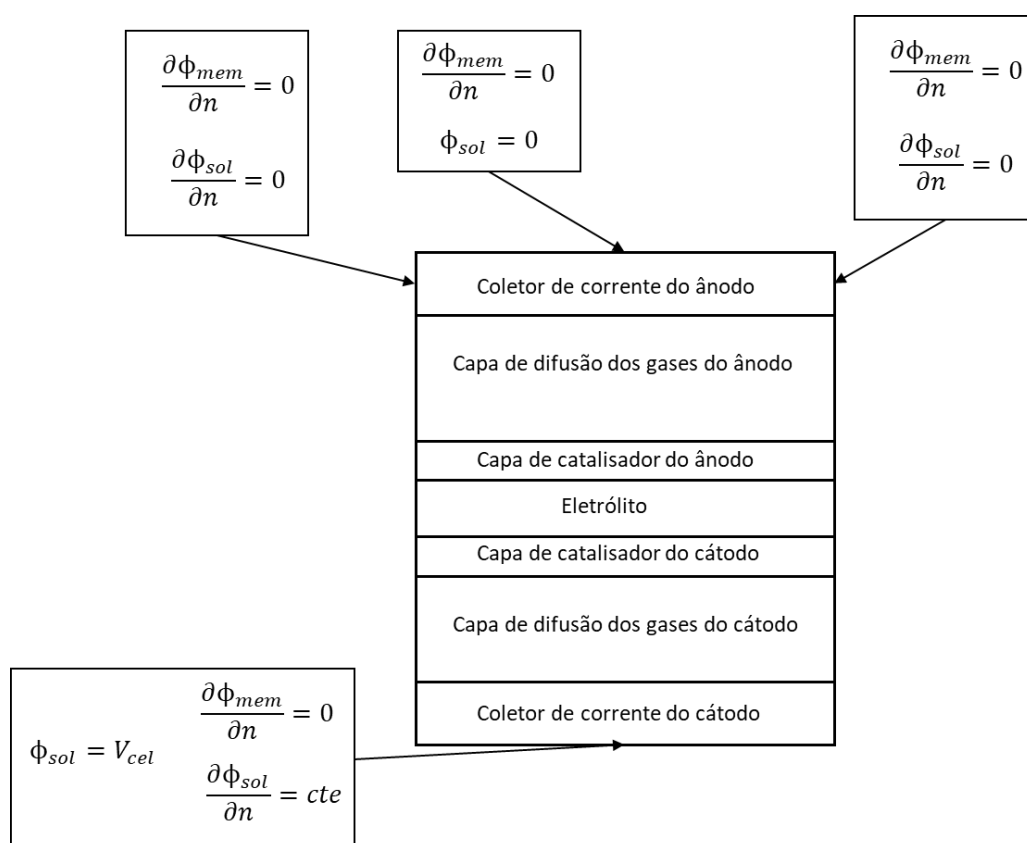
Finalmente são estabelecidas as condições de contorno de modelo que servirão para o cálculo tanto das variáveis fluidodinâmicas quanto das eletroquímicas. As condições de contorno para o cálculo fluidodinâmico do modelo estão estabelecidas como são apresentadas na Figura 26:

Figura 26 – Condições de contorno fluidodinâmicas estabelecidas no modelo do SOEC em Ansys FLUENT.



O cálculo do potencial eléctrico (ϕ) na membrana ou eletrólito, dependendo do tipo de eletrolisador, é o principal objetivo dos modelos de campo eléctrico e eletroquímico de ANSYS FLUENT. Para alcançar este objetivo, é feita a discretização do domínio da célula eletrolítica, onde serão resolvidas as equações governantes do CFD conjuntamente com as equações da célula eletroquímica. Para isso tem que se definir certas condições de contorno, que são resumidas na Figura 27 (ANSYS, 2012).

Figura 27 - As condições de contorno aplicadas ao modelo eletroquímico.



Fonte: Autor.

Existem dois tipos de condições de contorno, as quais envolvem a passagem da corrente através deles e que não o fazem. Uma vez que a ausência de correntes iónicas que saem da célula pelas fronteiras externas implica que o fluxo através da superfície é zero $\phi_{mem}=0$.

Para o campo eléctrico nos componentes sólidos da célula, ϕ_{sol} , existem fronteiras externas que estão em contato com o circuito eléctrico, pelas quais passa a corrente eléctrica gerada na célula. Nas outras superfícies é definido que $\phi_{sol}=0$. Nas regiões de contato é recomendado definir valores prescritos ϕ_{sol} . Se a superfície do ânodo é definida como zero, o valor definido no cátodo é a voltagem da célula. A transferência de corrente dos eléctrodos é calculada como:

$$R_{an} = (\zeta_{an} j_{an}^{ref}) \left(\frac{[A]}{[A_{ref}]} \right)^{\gamma_{an}} (e^{\alpha_{an} F \eta_{an} / RT} - e^{-\alpha_{an} F \eta_{an} / RT}) \quad (77)$$

$$R_{cat} = (\zeta_{cat} j_{cat}^{ref}) \left(\frac{[C]}{[C_{ref}]} \right)^{\gamma_{cat}} (-e^{+\alpha_{cat} F \eta_{cat} / RT} + e^{-\alpha_{cat} F \eta_{cat} / RT}) \quad (78)$$

Onde,

- j^{ref} = transferência de densidade de corrente de referência por unidade de área ativa (A/m^2)
- ζ = área ativa de eletrólito ($1/m$)
- $[C], [C]_{ref}$ = concentrações locais das espécies químicas ($kmol/m^3$)
- $\gamma_{an}, \gamma_{cat}$ = parâmetro de dependência da concentração
- α = coeficiente de transferência
- F = Constante de Faraday (9.65×10^7 C/kmol)

As perdas por sobreativação dos componentes da célula (η_{an}, η_{cat}) são calculadas como a diferença entre o potencial dos componentes sólidos da célula e o potencial do eletrólito, por:

$$\eta_{an} = \phi_{sol} - \phi_{mem} \quad (79)$$

$$\eta_{cat} = \phi_{sol} - \phi_{mem} - V_{OC} \quad (80)$$

Utilizando as Equações 79 e 80 o software é capaz de calcular no domínio, os dois campos elétricos da célula, alcançam uma descrição completa dos fenômenos da célula eletroquímica e sua implicação na geração de hidrogênio.

4.2. Resultados do modelo em CFD do SOEC.

4.2.1. Análises e validação do modelo de referência.

Os resultados do modelo do SOEC proposto neste trabalho serão comparados a modo de validação com os resultados obtidos por (NI, 2009) sendo reproduzidas as condições empregadas nesse trabalho. No trabalho publicado por Ni em 2009 é empregado um modelo numérico em duas dimensões para a simulação do processo de eletrolise de temperatura muito alta. Embora nosso modelo seja em três dimensões se as condições de contorno e operação são as mesmas os resultados devem ser semelhantes. Assim foram obtidos os resultados resumidos na Tabela 10:

Tabela 10 – O modelo proposto apresenta boa concordância na comparação com os resultados reportados por Ni (2009) para um modelo numérico em duas dimensões de um SOEC.

	Ni (2009)	Modelo proposto
Fração de hidrogênio na saída do anodo	0,373	0,375
Temperatura média no SOEC	1.181,5 K	1.181,9 K

Embora os dois modelos tenham diferenças em aspectos numéricos, como a metodologia de modelagem empregada e aspectos geométricos existem uma muito boa concordância nos resultados obtidos. Tanto a temperatura média da célula como a fração de hidrogênio na saída do anodo são parâmetros de muita importância na eficiência do eletrolisador. Além disso, outros parâmetros termodinâmicos, como perfis de velocidade, contornos de pressão e distribuição de espécies químicas apresentaram também resultados similares. Considerando que os resultados reportados por Ni (2009) foram obtidos a partir de um modelo numérico e estes ao mesmo tempo foram validados empregando dados experimentais de estudos paramétricos e comparados com curvas teóricas, o fato que o modelo proposto neste trabalho tenha resultados semelhantes representa um critério de validação para o modelo desenvolvido.

O modelo com as condições iniciais é analisado fluidodinâmica e eletroquimicamente para depois fazer uma otimização dos parâmetros que maior influência tem na eficiência da célula. Na Tabela 11 estão resumidos os resultados obtidos para a modelagem do modelo do SOEC com os parâmetros iniciais da Tabela 9.

Tabela 11 – Resultados obtidos para o modelo inicial em CFD do SOEC.

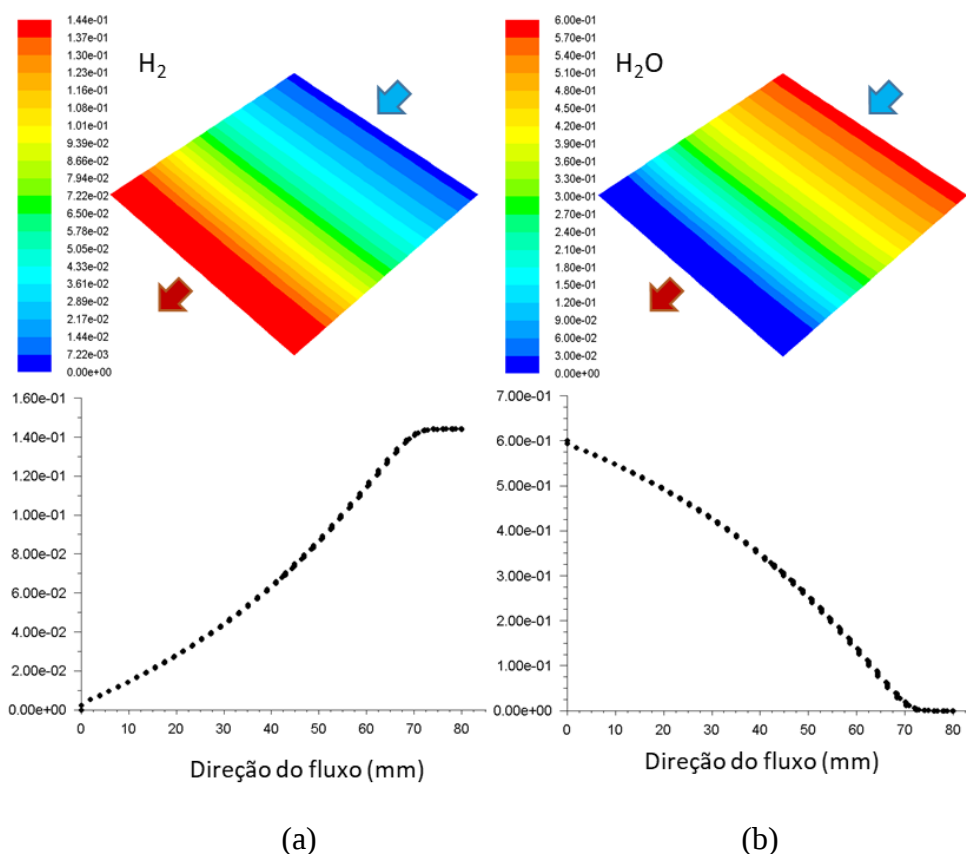
	Q (kg/s)	V(m/s)	T(K)	Composição química			
				H ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
Saída no anodo	2,33e-6	0,3272	1.145	0,1442	1,04e-6	0	0,8557
Saída no catodo	7,67e-6	0,3524	1.145	0	0	0,4784	0,5215
Temperatura média do SOEC (K)			1.145				
Densidade de corrente (A/cm ²)			0,504				
Corrente da célula (A)			32,1987				
Potencial elétrico (V)			1,26403				

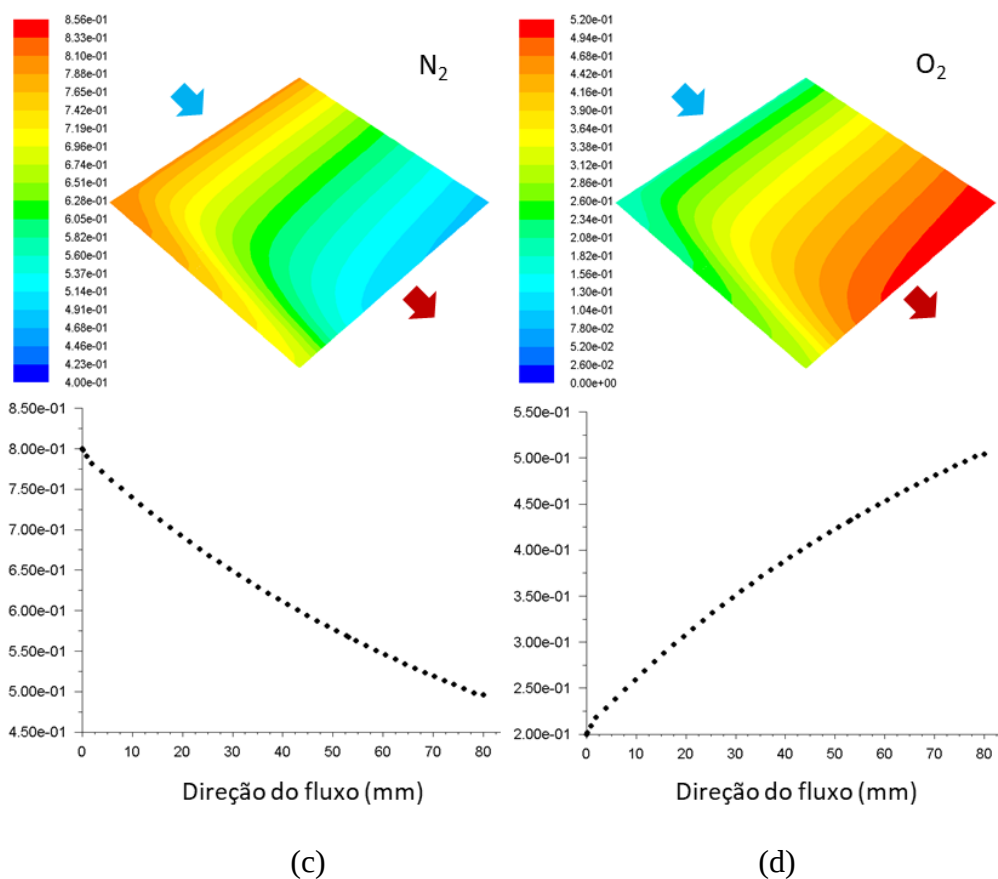
Note-se que na saída do anodo, onde é obtido o hidrogênio, aparece uma fração mássica de 0,1442 que corresponde a um fluxo mássico de $m=3,36e-07$ kg/s de hidrogênio. Também é importante notar a diminuição do fluxo mássico de água pois no processo foram consumidos $m=3,00e-6$ kg/s de água. A temperatura média dos componentes da célula eletrolítica também aumentou devido ao aumento da densidade de corrente. Nos contornos de espécies químicas também

é reportado um aumento na fração química do hidrogênio na direção do fluxo no plano meio do anodo acordo a teoria e é reportado por outros trabalhos experimentais e de simulação (KIM et al., 2012; LEYBROS et al., 2010). Na Figura 28, são apresentados os contornos de fração mássica nos canais dos eletrodos (anodo e catodo) além das variações destas fracções na direção do escoamento.

Como pode-se observar na Figura 28 (a) e (b), a fração mássica de H_2 e H_2O tem uma variação quase linear ao longo da direção do fluxo e não tem variação na direção perpendicular a este como é reportado em outros estudos semelhantes (LEYBROS et al., 2010; NI, 2009). Este efeito tem vantagens na durabilidade do dispositivo por ser mais desejável para a resistência mecânica da célula (B. YILDIZ, J. SMITH, 2006). Nas Figuras 28 (c) e (d) são apresentados as distribuições das fracções mássicas das espécies químicas restantes N_2 e O_2 . Os comportamentos destas espécies respondem ao esperado pois é evidenciado um aumento da quantidade de O_2 devido á dissociação da molécula de água e a difusão do oxigênio molecular através do eletrólito. Isto resulta numa diminuição na fração molar de nitrogênio o que é evidenciado na Figura 28 (c). As heterogeneidades na difusão do oxigeno através do eletrólito aparece devido á configuração dos canais de difusão a fluxo cruzado. Como é observado na Figura 28 (b), para as condições iniciais, a entrada de água na célula eletrolítica é totalmente consumida, pois nos 70 mm a fração mássica está perto de zero.

Figura 28 – Os contornos de fração mássica de hidrogênio (a), água (b), nitrogênio (c) e oxigênio (d) nos canais dos eletrodos (anodo e catodo) além das variações destas fracções na direção do escoamento obtidas da simulação do modelo inicial.

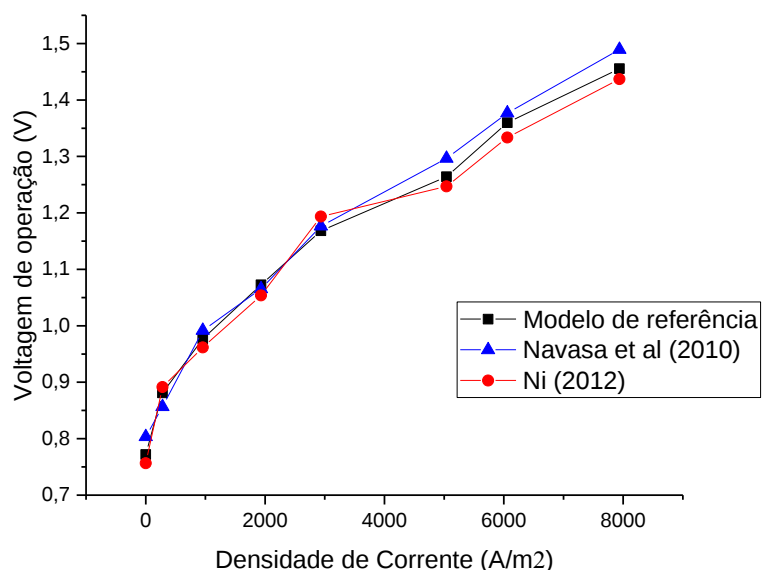




4.2.2. Efeito da voltagem de operação.

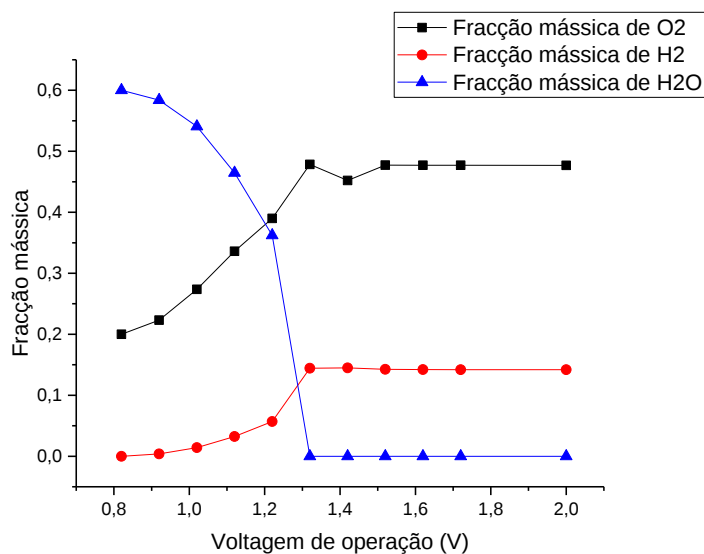
A voltagem de operação da célula eletrolítica é um dos parâmetros mais importantes deste tipo de dispositivos. Devido a esta importância é feito uma análise sensibilidade da densidade de corrente com a voltagem de operação. Esta curva é chamada curva de ativação, constituindo uma característica dos dispositivos eletroquímicos em geral (pilhas de combustível e eletrolisadores) e constitui a informação básica destes. Para obter esta curva a densidade de corrente da célula é variada para obter a voltagem de operação do SOEC, resultando no característico aumento da voltagem quando a densidade de corrente aumenta. O resultado obtido para a curva de ativação do modelo do SOEC proposto em CFD é apresentado na Figura 29:

Figura 29 – A curva de ativação obtida para o modelo de referência é uma das principais características do SOEC e fornece informações básica importantes do dispositivo.



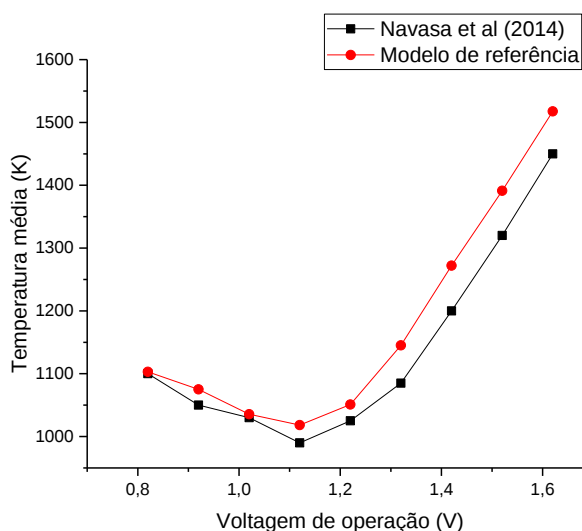
A curva obtida, além de ter um comportamento de acordo com o esperado, tem uma grande coincidência com os valores reportados por outros autores em trabalhos experimentais e trabalhos de simulação numérica (NAVASA et al., 2014; NI, 2012; STOOTTS et al., 2010). Como era esperado a variação da voltagem de operação da célula eletrolítica influi em outros parâmetros de operação o que influi na produção de hidrogênio e, portanto, na eficiência do processo. Na Figura 30 é apresentada a influência da voltagem de operação na composição química do domínio. Observando que para a voltagem de 1,32 V são obtidos os maiores valores de frações mássicas dos componentes $H_2=0,1442$ e $O_2=0,4784$ o que implica que a dissociação da molécula da água foi máxima para as condições iniciais. Por isto este valor da voltagem será considerado para análise posteriores como a voltagem de operação do modelo de referência para o SOEC.

Figura 30 – A voltagem de operação tem influência na dissociação da água e, portanto, na produção de hidrogênio e oxigênio.



Da mesma forma é obtida a influência da variação da voltagem na temperatura média do SOEC que é apresentada na Figura 31.

Figura 31 – A voltagem de operação tem uma marca influencia na temperatura média do SOEC.

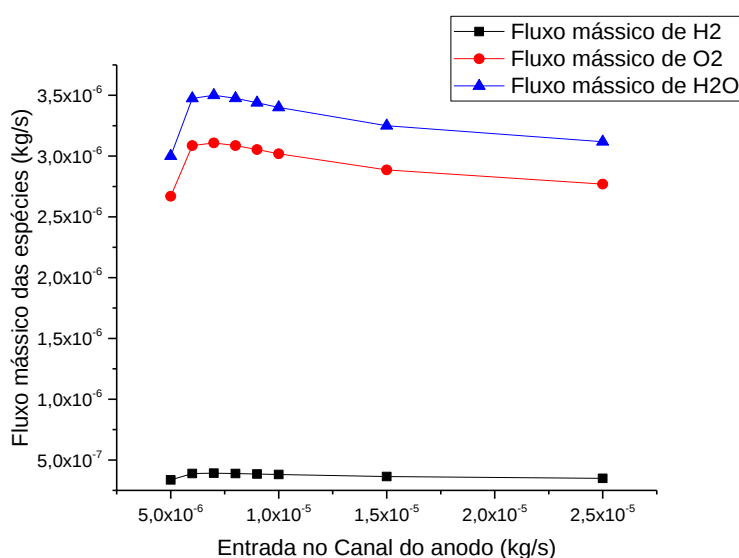


Como pode-se observar na Figura 31 é obtida uma diminuição da temperatura média do SOEC para voltagens de operação perto da voltagem de circuito aberto ($OCV=0,82$ V) e depois começa a aumentar a temperatura com a voltagem de acordo a equação de Nernst. Este resultado concorda com os obtidos por outros autores para dispositivos e modelos semelhantes como os publicados por Sembler e Kumar (2011) e Navasa et al. (2014).

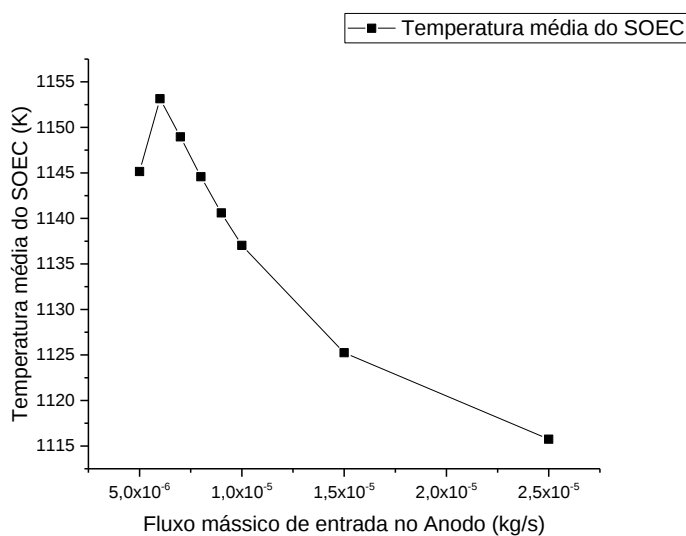
4.2.3. Efeito das taxas de fluxo mássicas de entrada

Para o modelo com a condições iniciais, a fração molar de água na saída do SOEC é quase zero ($2,42 \times 10^{-12}$ kg/s). Devido a isto pode-se pensar que aumentar a quantidade de água na entrada no canal do anodo pode aumentar a produção de hidrogênio. Para comprovar isto é realizado uma análise para avaliar a influência da quantidade inicial de fluxo mássico que entra no SOEC sem variar a composição da mistura H_2O/N_2 que permanecera em 0,6/0,4. Os resultados obtidos são apresentados nas Figura 32 (a) e (b).

Figura 32 – Efeito do aumento das taxas de fluxo de entrada no anodo do SOEC nas espécies químicas (a) e na temperatura média da célula eletrolítica (b).



(a)



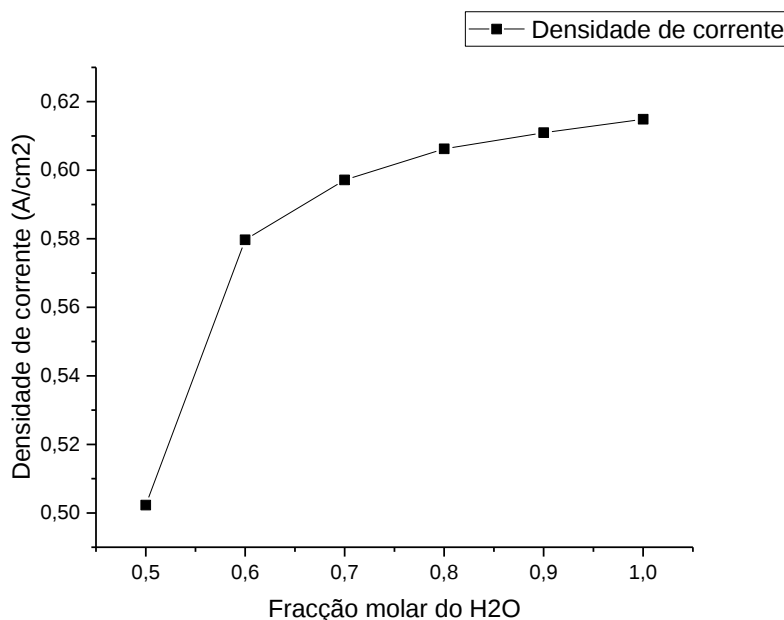
(b)

Aumentando a quantidade da mistura H_2O/N_2 na entrada do anodo provoca um aumento na quantidade de hidrogênio produzido como é mostrado na Figura 32 (a). Porém, a fração molar de água consumida diminui desde quase 1,00 no caso com $5,0e-6$ kg/s até 0,2 no caso com $1,0e-5$ kg/s. Este efeito pode ser explicado devido à diminuição da temperatura média do SOEC, mostrada na Figura 32 (b) e o logico aumento da velocidade e pressão nos canais com o aumento do fluxo, o que é desfavorável para a ocorrência da reação eletroquímica no domínio computacional (NAVASA et al., 2014; NI, 2009).

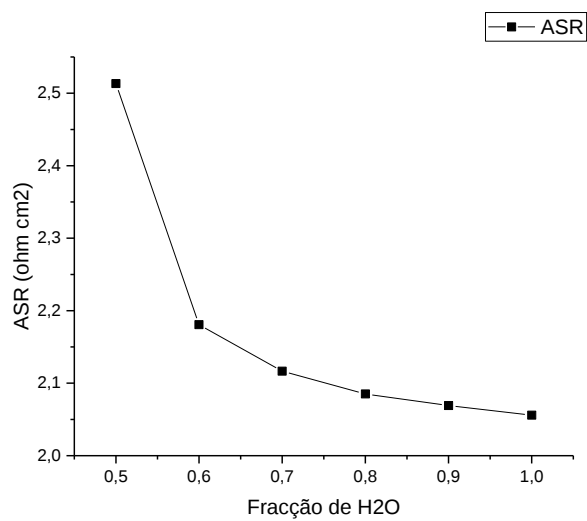
4.2.4. Efeito da composição do gás no anodo.

A composição do gás na entrada do anodo é uns dos parâmetros que influi na eletroquímica do SOEC devido a que afeta outros parâmetros importantes com a densidade de corrente e a resistência especifica de área (ASR). Para avaliar esta influência no modelo proposto é feito um analise paramétrico variando a composição do gás de entrada no canal do anodo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 33.

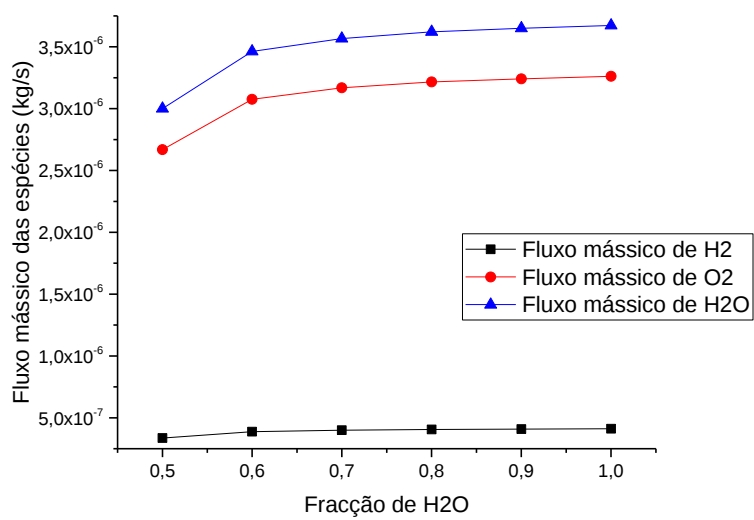
Figura 33 – Influência da composição do gás de entrada no anodo do SOEC no modelo proposto na densidade de corrente (a), ASR (b), fluxo mássico dos produtos (c) e na temperatura (d.)



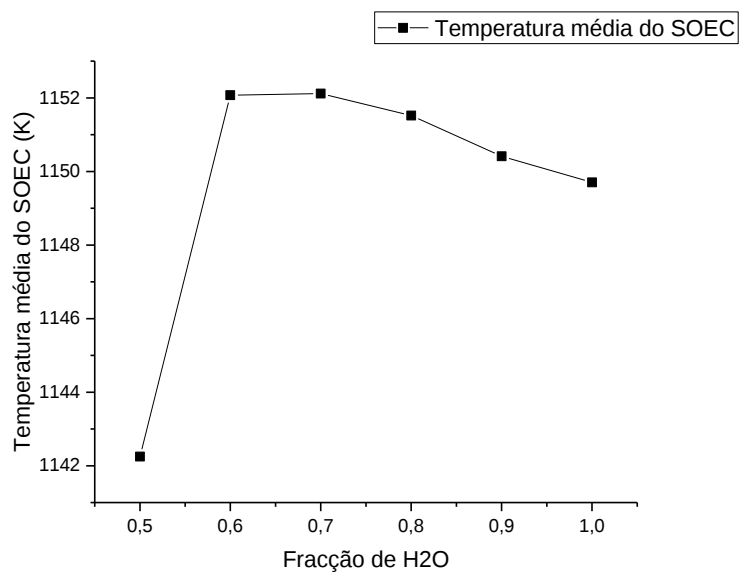
(a)



(b)



(c)



(d)

Aumentando a fração molar de água no fluxo de alimentação no anodo do SOEC produz um aumento no hidrogênio produzido como mostra a Figura 33 (c). O efeito de aumentar a fração de água também resulta numa diminuição do ASR, por isso diminui a temperatura média da célula eletrolítica e aumenta a densidade de corrente do SOEC. Estes efeitos têm influências opostas na produção de hidrogênio, pois quando o primeiro a favorece o segundo não. A diminuição da temperatura é desfavorável mais o aumento da densidade de corrente favorece a produção de hidrogênio. Porém, com a diminuição da temperatura é obtida uma pequena melhora na produção de hidrogênio com o aumento da fração molar de água na entrada do SOEC. Tendo em consideração estes resultados é assumida como a composição nominal do gás na entrada $H_2O/N_2=0,9/0,1$ devido as melhoras obtidas para este valor.

4.3. Condições de operação ótimas para o modelo de referência proposto.

Uma vez analisados os parâmetros que influem na produção de hidrogênio e a eficiência do SOEC, foram estabelecidos como nominais aqueles que criam condições mais favoráveis para a produção de hidrogênio para otimiza-la. Não foi só considerada a produção de hidrogênio, mas outros parâmetros eletroquímicos do SOEC como a ASR e a densidade de corrente que influem na eficiência do processo. Uma comparação entre o modelo de referência com as condições selecionadas da literatura e outro com os parâmetros de operação otimizados é mostrada na Tabela 12:

Tabela 12 - Comparação entre o modelo de referência e o modelo com os valores ótimos destes.

			Modelo com os parâmetros ótimos	Modelo de referência
Saída no anodo	Vazão mássica na saída	(kg/s)	2,75e-6	2,33e-6
	Velocidade	(m/s)	0,4491	0,3272
	Temperatura	(K)	1152,1598	1145,41
	Fração mássica de H_2		0,1491	0,1442
	Fração mássica de H_2O		0,6321	1,04e-6
	Fração mássica de O_2		0	0
	Fração mássica de N_2		0,2184	0,8557
Saída no catodo	Vazão mássica na saída	(kg/s)	9,25e-6	7,67e-6
	Velocidade	(m/s)	0,422	0,3524
	Temperatura	(K)	1151,991	1145,636
	Fração mássica de H_2		0	0
	Fração mássica de H_2O		0	0

	Fração mássica de O ₂	0,4812	0,4784
	Fração mássica de N ₂	0,5187	0,5215
Temperatura média do SOEC	(K)	1151,26	1145,14
Densidade de Corrente	(A/cm ²)	0,6135	0,5040
Corrente	(A)	39,2395	32,1987
ASR	(Ω/cm ²)	2,0557	2,5044

Como mostra a Tabela 12 o modelo do SOEC otimizado apresenta melhoras significativas na quantidade de hidrogênio produzido devido as melhoras nos parâmetros eletroquímicos do processo de HTE como a diminuição da ASR e o aumento da densidade de corrente o que favorece a reação de dissociação da água (KAZEMPOOR; BRAUN, 2014).

4.4.Modelo em HYSYS para o processo de Eletrolise de Alta Temperatura (HTE).

Uma vez construído e analisado o modelo do SOEC em CFD com um elevado nível de detalhe e havendo otimizado alguns dos parâmetros de operação mais importantes do dispositivo, este modelo deve ser incorporado no diagrama de fluxo da instalação de HTE que será feito no simulador de processos químicos Aspen HYSYS. Neste código é possível obter e analisar um diagrama de fluxo para o processo completo da HTE ligado ao TADSEA, não apenas o eletrolisador SOEC. Como o eletrolisador não é um componente incluído no Aspen HYSYS tem que ser implementado um modelo deste no código de CPS.

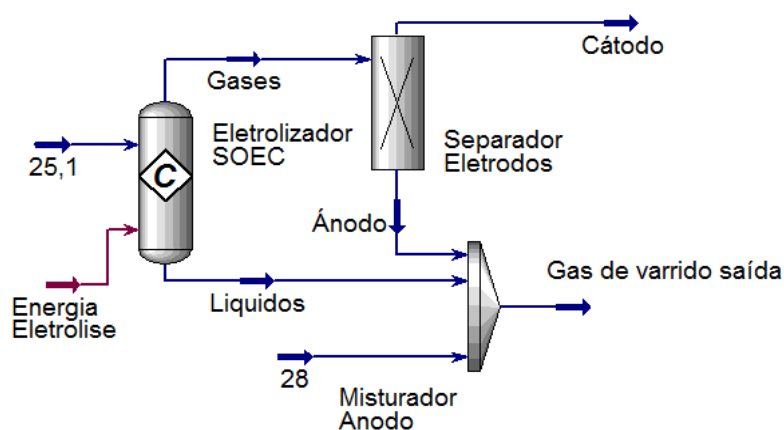
4.4.1. Modelo em HYSYS para o SOEC.

O modelo desenvolvido em Aspen HYSYS é uma aproximação do modelo obtido em ANSYS que mantem as principais características do modelo desenvolvido em Ansys como os percentuais de conversão, a potência consumida, as variações de pressão e temperatura, a conversão dos componentes químicos envolvidos e as temperaturas destes e do SOEC.

O modelo desenvolvido em HYSYS, apresentado na Figura 34, é composto por um reator químico, um separador de componentes, um misturador e fluxos materiais e energéticos. Esta

aproximação constitui uma pratica habitual para a simulação de dispositivos eletroquímicos em códigos CPS e tem sido abordada em outros trabalhos semelhantes (KOH et al., 2010).

Figura 34 – Diagrama de fluxo proposto em HYSYS para simular o SOEC proposto em CFD.



Fonte: Autor.

O modelo proposto para o SOEC em HYSYS tem que ser capaz de reproduzir as condições obtidas para o modelo em CFD a partir das mesmas condições de operação. As condições de entrada no modelo em HYSYS do SOEC estão resumidas na Tabela 13:

Tabela 13 – Parâmetros de entrada no modelo para o SOEC construído em HYSYS.

Parâmetro	Valor
Fluxo mássico (kg/s)	1,2e-5
Temperatura (°C)	830
Pressão (MPa)	5,00
Composição	
H ₂ O	0,45
H ₂	0
N ₂	0,45
O ₂	0,1
Potencia (kW)	0,2651

A potência P , necessária para a eletrolise de alta temperatura, inclui a térmica (Q_{Heat}) e a elétrica (W_{elect}) e é calculada segundo as expressões:

$$V_{op} = \text{average } V_{nerst} + i \cdot ASR \quad (81)$$

$$W_{elect} = V_{op} \cdot i \cdot A \quad (82)$$

$$P = W_{elect} + Q_{Heat} \quad (83)$$

Em que:

i : é a densidade de corrente em (A/cm²).

ASR : resistência específica de área (Ωcm²).

V_{op} : voltagem de operação (V).

A : área da célula eletrolítica (cm²).

average V_{nerst} : voltagem de Nernst media.

O cálculo de P determina a quantidade de células unitárias que poderão ser suportadas pelo TADSEA, determinando da mesma forma a energia disponível para os outros componentes do diagrama de fluxo do processo completo de HTE.

Ajustando os valores dos coeficientes de conversão obtidos para a reação eletroquímica da simulação feita em ANSYS, são obtidos os parâmetros para o reator de conversão em HYSYS. Na Tabela 14 estão apresentados os resultados obtidos para o modelo em HYSYS com as condições do modelo otimizado em ANSYS.

Tabela 14 – Resultados na saída do ânodo para o modelo proposto em HYSYS do SOEC.

Parâmetro	SOEC HYSYS	SOEC ANSYS
Fluxo mássico (kg/s)	1,2e-5	1,2e-5
Temperatura (K)	1152	1153
Pressão (MPa)	5,00	5,00
Composição		
H ₂ O	0,2674	0,2672
H ₂	0,1491	0,1491
N ₂	0,4165	0,4167
O ₂	0,1671	0,1671
Potência (kW)	0,2651	0,2640

Note-se que os valores das frações mássicas dos gases em ambos casos apresentam um alto nível de semelhança. O mesmo ocorre no caso da potência consumida, onde no caso do CFD é ligeiramente menor devido a que nesse caso não é considerada a energia térmica requerida para a

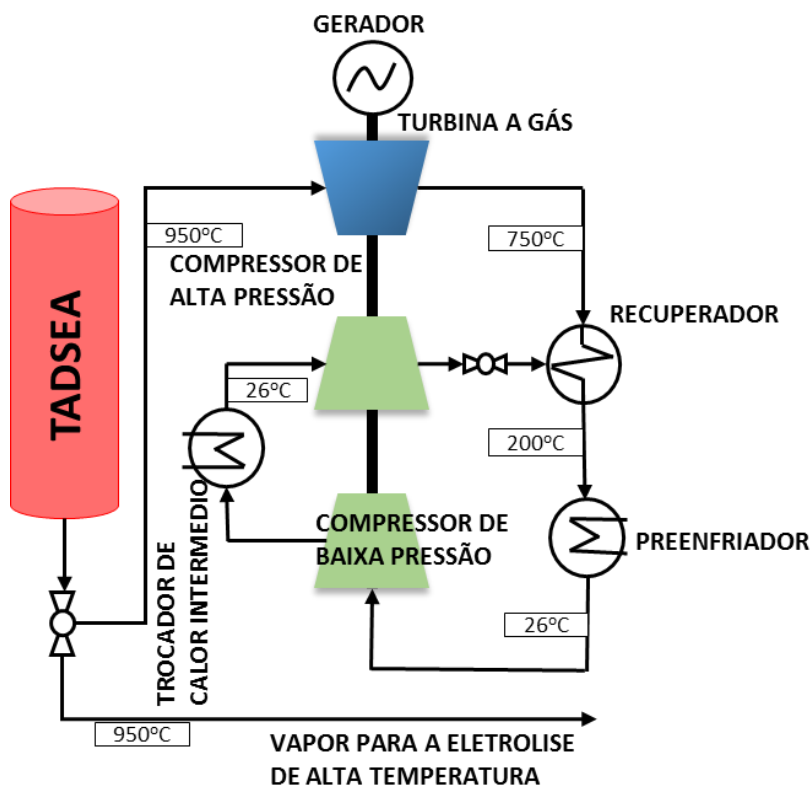
reação eletroquímica. Ambos modelos apresentam boa concordância o que permite afirmar que o modelo em HYSYS brindara os mesmos resultados quando estiver incluído num diagrama de fluxo.

O diagrama de fluxo para o processo de HTE é construído a partir do modelo do SOEC, empregando um ciclo Brayton a gás para a geração de energia elétrica para o SOEC e outros componentes do diagrama.

4.4.2. Modelo em HYSYS para o ciclo Brayton ligado ao TADSEA.

Para a geração de energia elétrica necessária para o processo de HTE é empregado um ciclo Brayton a gás ligado ao TADSEA como o representado na Figura 35.

Figura 35 – Foi escolhido um ciclo Brayton a gás ligado ao TADSEA para a geração da energia necessária para o processo de HTE devido aos altos níveis de eficiência que podem ser atingidos.



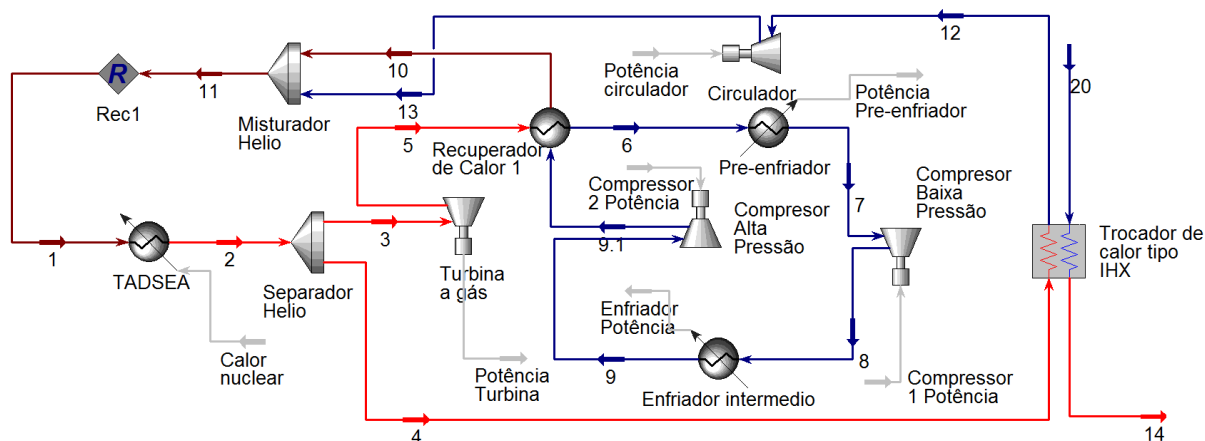
Fonte: Autor.

O modelo está composto por uma turbina a gás e um gerador elétrico ligado a esta, dois compressores (um de baixa pressão e outro de alta) com um trocador de calor intermédio de tipo IHX, recuperador de calor e outro trocador de calor na entrada do compressor de baixa pressão. O fluxo de hélio proveniente do TADSEA é separado em dois fluxos mediante uma válvula, controlando assim o fluxo mássico dedicado a turbina a gás e ao processo de HTE. Este último fluxo

mássico vai variar dependendo da demanda de potência dos componentes do modelo proposto para o processo de HTE.

O modelo proposto para o ciclo Brayton a gás construído em HYSYS é apresentado na Figura 36.

Figura 36 – Modelo em HYSYS para o ciclo Brayton a gás ligado ao TADSEA para fornecer energia ao processo HTE.



Fonte: Autor.

Para simular o TADSEA foi empregado um aquecedor convencional do programa, aquecendo um fluxo de hélio (1) de 53 kg/s desde 585 °C até 950 °C consumindo uma potência de 100,6 MW. Este fluxo aquecido (2) é separado em duas partes (3) y (4), um de 44,48 kg/s para a turbina a gás e outro (4) de 8,52 kg/s para fornecer o calor necessário para o processo de HTE. Estes valores foram determinados depois da otimização do consumo da energia do processo completo.

Alguns dos parâmetros de operação destes componentes do ciclo Brayton foram estabelecidos depois de calcular a potência consumida pelo processo de HTE completo. Na Tabela 15 estão resumidas as principais características dos componentes do diagrama de fluxo para o ciclo Brayton simulado em HYSYS ligado ao TADSEA.

Tabela 15 - Principais características dos componentes do diagrama de fluxo para o ciclo Brayton a gás simulado em HYSYS ligado ao TADSEA.

Componente	Potência (MW)	ΔP (kPa)	ΔT (°C)	Eficiência Politrópica (%)
TADSEA	100,6	-400	365	-
Turbina a gás	70,38	4.200	168,6	70,00
Compressor de baixa pressão	16,17	1.570	69,9	86,25

Componente	Potência (MW)	ΔP (kPa)	ΔT (°C)	Eficiência Politrópica (%)
Compressor de alta pressão	15,92	2.400	68,76	86,25
Circulador	0,2085	30	4,695	75,1
Enfriador intermédio	16,78	40	72,41	-

Considerando uma eficiência do gerador elétrico de 98% (RICHARDS et al., 2006) então a energia elétrica disponível para o processo de HTE é $W_{SOEC} = 38,29$ MWe. O cálculo da eficiência do ciclo de conversão de energia (η_{PCS}) é feita mediante a expressão:

$$\eta_{PCS} = \frac{W_{elect}/\eta - W_{Comp} - W_{Cir}}{Q_{TADSEA}} = 44,03 \% \quad (84)$$

Onde:

W_{elect} : Potencia elétrica produzida pelo gerador elétrico.

W_{Comp} : Potencia elétrica consumida na compressão.

W_{Cir} : Potencia consumida pelos componentes de circulação.

A potência obtida na turbina a gás ($W_{turb} = 68,97$ MWe) e os outras potências envolvidas no ciclo Brayton ($W_{comp} = 32,09$ MWe, $W_{cir} = 0,2085$ MWe) foram obtidas do balanço de energia realizado no modelo proposto. Para as condições iniciais é obtida uma eficiência para o ciclo de conversão de energia é $\eta_{PCS} = 44,03$ %. A eficiência térmica de ciclo de conversão de energia pode ser calculada segundo (RICHARDS et al., 2006) como:

$$\eta_{ter} = \frac{W_{SOEC}}{Q_{TADSEA}} = 38,29 \% \quad (85)$$

O valor de eficiência obtido para o modelo proposto do ciclo Brayton está na ordem dos reportados para outros modelos de ciclo Brayton, considerando que foram empregados valores realísticos para os componentes do ciclo (YILDIZ; KAZIMI, 2006).

4.4.3. Modelo em HYSYS para o processo de Eletrolise de Alta Temperatura (HTE).

A energia elétrica obtida do ciclo de conversão e o fluxo mássico de hélio do TADSEA serão usados para os componentes do processo de produção de hidrogênio por HTE e o sistema de varredura a gás. Para ligar o ciclo Brayton e o diagrama de fluxo para o processo HTE é empregado

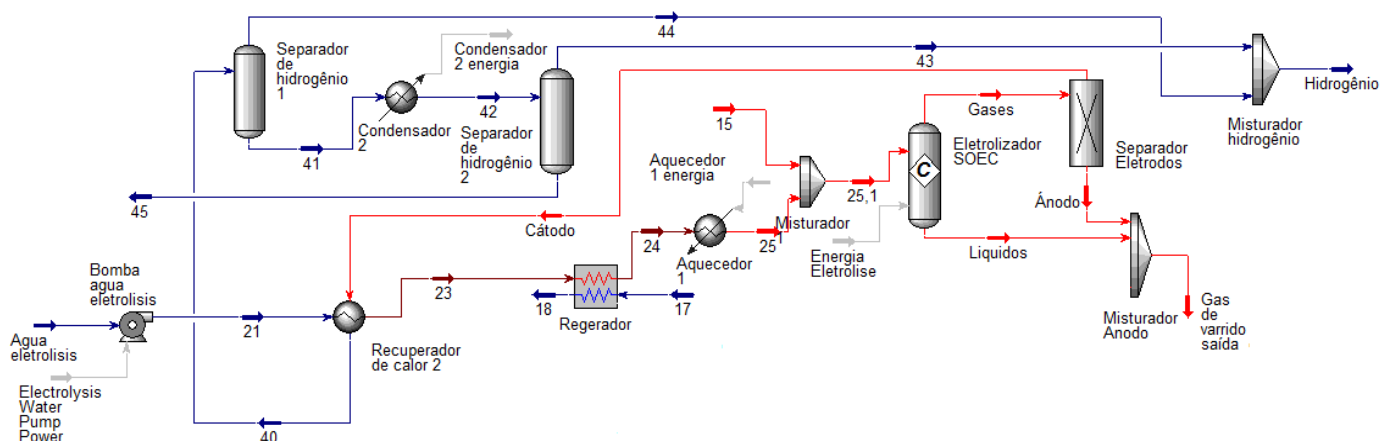
um trocador de calor do tipo IHX com as características reportadas em outros trabalhos (ELDER; ALLEN, 2009) e estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 – Principais características do IHX que liga o ciclo Brayton com o diagrama de fluxo para o processo HTE e o sistema de varredura a gás.

Parâmetro	
Potencia (MW)	34,80
UA (kJ/C-h)	3,88e6
Min aproximação (°C)	32,21
LMTD (°C)	32,25

O modelo proposto para o processo de produção de hidrogênio HTE está apresentado na Figura 37.

Figura 37 – Modelo proposto em HYSYS para o diagrama de fluxo do processo HTE.



A energia elétrica obtida do ciclo Brayton é usada para a reação de eletrólise no Eletrolisador SOEC considerando que uma célula unitária otimizada consome 48 kW e os consumos de energia dos componentes foram estimados os fluxos iniciais que o SOEC pode processar com a energia fornecida ao modelo.

Assim, com a energia elétrica disponível podem ser alimentadas 770833 células unitárias com um consumo elétrico total de 38,2 MWe, sendo este o número máximo de células que podem compor a pilha do SOEC. Também o fluxo mássico entrante no SOEC (25,1) é calculado considerando o fluxo mássico da célula unitária otimizada no estudo feito em CFD, obtendo 9,25

kg/s para o modelo em HYSYS, sempre mantendo as frações mássicas calculadas no modelo em FLUENT.

O gasto de água na entrada do processo de HTE é incorporada no sistema em condições ambientais (25 °C e 101,3 kPa) e imediatamente depois uma bomba aumenta a pressão até 4,95 MPa. O fluxo de água (21) é aquecido até 664,7 °C no recuperador de calor 2, usando o calor rejeitado da reação de eletrolise, aumentando a eficiência do ciclo. No aquecedor 1, o fluxo (25) é sobreaquecido até 827 °C (valor obtido no estudo em CFD) para incorporá-lo no SOEC depois de ser misturado com nitrogênio para garantir a composição que apresentou os melhores valores de eficiência na simulação detalhada do SOEC em CFD.

Depois de sair do SOEC, é obtido um fluxo (Gases) que é separado no Separador de Eletrodos simulando os eletrodos do eletrolisador. Os fluxos mássicos do anodo e do catodo contém os produtos da reação eletroquímica. Na Tabela 17 estão resumidas as condições dos produtos da reação no modelo em HYSYS.

Tabela 17 – Composição e condições obtidas para os fluxos do modelo em HYSYS do SOEC.

Nome	Fração de vapor	T (°C)	P (kPa)	Fluxo mássico (kg/s)	Composição			
					O ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂
25,1	1,000	826,6	5.000	9,25	0,000	0,933	0,000	0,067
Cathode	1,000	870,46	4.950	7,04	0,000	0,826	0,173	0,000
Anode	1,000	872,00	5.100	2,21	0,548	0,000	0,000	0,452

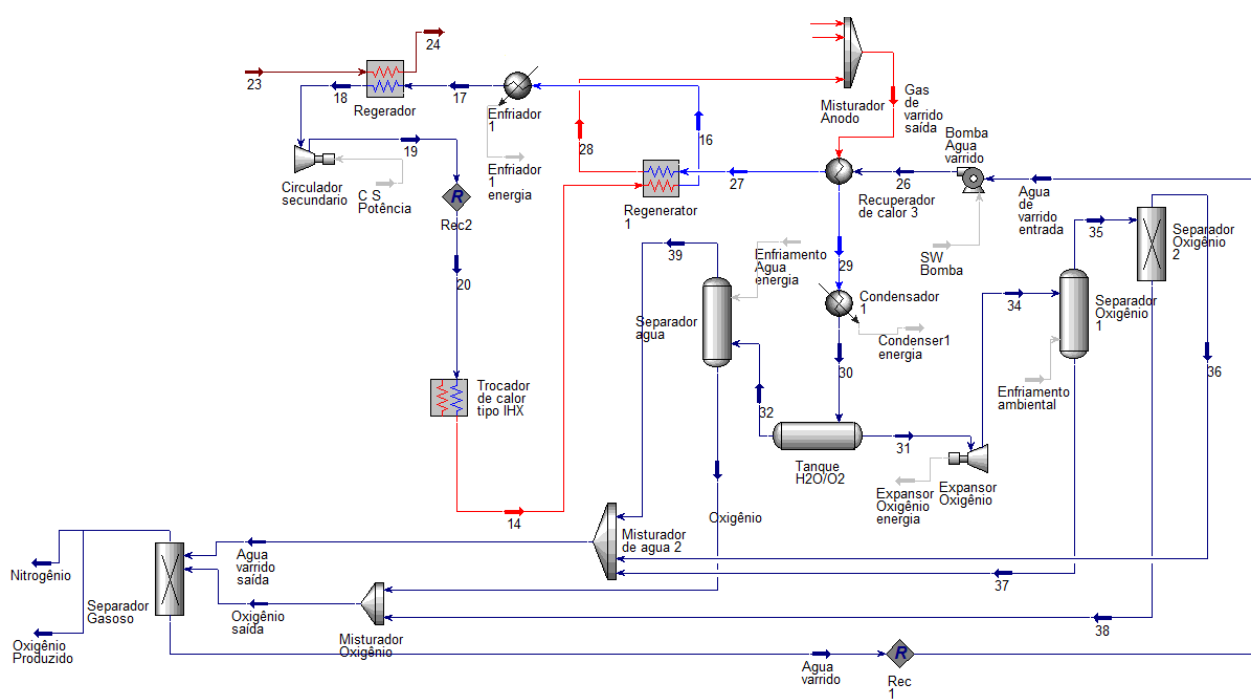
Na Tabela 17 estão apresentadas as composições dos fluxos obtidos depois da eletrolise no SOEC, é importante notar que a fração molar de hidrogênio 0,173 representa a fração mássica de 0,1491 obtida no modelo em CFD para a composição dos fluxos do modelo. O fluxo mássico do anodo é incorporado no misturador para passar ao sistema de remoção do oxigênio.

O fluxo mássico obtido do catodo é incorporado no recuperador de calor 2 onde será empregada a alta temperatura na saída do SOEC para aquecer a água na entrada e ao mesmo tempo é baixada a temperatura para facilitar o processo de separação. Esta separação é feita usando dois separadores de fases (Separador de hidrogênio 1 e 2) e um condensador (Condensador 2) condensando o vapor de água e reduzindo os parâmetros termodinâmicos da mistura de gases. Este processo produz um fluxo mássico de hidrogênio com uma fração molar $H_2/H_2O = 0,9991/0,0009$.

4.4.4. Modelo em HYSYS para o sistema de varredura a gás.

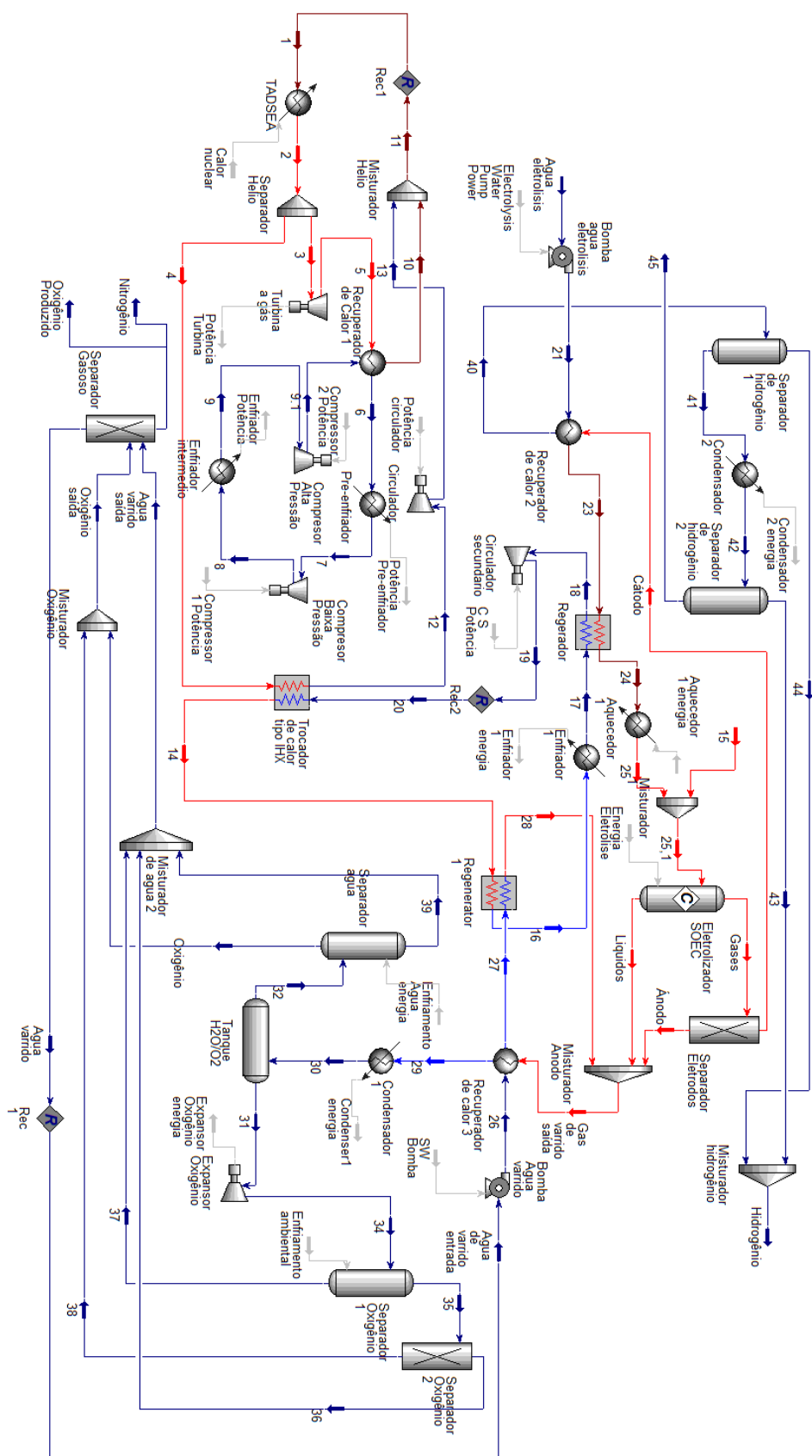
O fluxo de hélio na saída do IHX (14) com uma temperatura de 917,8 °C é incorporado a dos trocadores de calor (Regerador 1 e 2). O primeiro destes aquecerá o fluxo de água (Água de varrido entrada) que é empregada para a separação do oxigênio no SOEC. Este calor é então recuperado parcialmente no recuperador 3 onde a temperatura diminui antes da entrada do condensador (Condensador 1) enquanto o fluxo (26) é preaquecido. Na Figura 38 é apresentado o modelo proposto para o diagrama de fluxo do sistema de varredura a gás.

Figura 38 – Modelo proposto para o sistema de varredura a gás encarregado da separação dos gases produtos da eletrolise.



O sistema de varredura a gás é projetado para separar o oxigênio produzido no SOEC. Um fluxo mássico de água (Água de varrido entrada) de 10 kg/s é bombeado no recuperador de calor 3 onde é preaquecido usando o calor rejeitado pelos gases na saída do SOEC. Depois de sair dos canais do SOEC o fluxo das misturas de gases (Gas de varrido saída) com uma composição química de $O_2/H_2O/N_2=0,0637/0,8837/0,0526$ é condensado no Condensador 1 para ser separado no Tanque H_2O/O_2 e no Separador água. O fluxo (31) é expandido no Expansor Oxigênio e depois separado em dois componentes em série (Separador 1 e 2). Neste sistema é reciclado um fluxo de água e são obtidos apenas dois fluxos gasosos, um de nitrogênio equivalente ao incorporado no SOEC e outro de oxigênio (Oxigênio produzido) que é produzido pela eletrolise de alta temperatura. O modelo completo para o processo de eletrolise de alta temperatura proposto em HYSYS é mostrado na Figura 39.

Figura 39 – Modelo em HYSYS para o processo de eletrolise de alta temperatura ligado ao TADSEA.



Uma vez obtido o modelo completo para o processo de HTE podem ser avaliadas as condições de operação e calcular a eficiência do processo.

4.5. Eficiência do modelo proposto para o processo HTE ligado ao TADSEA.

A eficiência do modelo proposto para o processo de produção de hidrogênio pela eletrolise de alta temperatura HTE ligado ao TADSEA é calculada empregando a razão da energia contida no hidrogênio produzido o HHV (High Heating Value) e a energia consumida durante o processo de produção segundo o trabalho publicado por Havergo em 2009 (HARVEGO et al., 2009):

$$\eta_{H_2} = \frac{HHV}{\sum_i Q_i} = 34,51\% \quad (86)$$

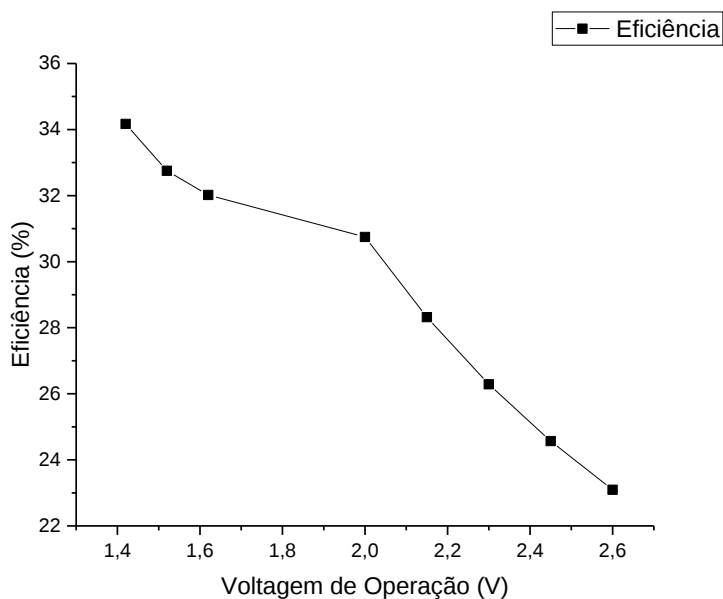
O denominador da equação é calculado depois de fazer um balanço de energia no modelo proposto, quantificando a energia térmica consumida assim como o consumo elétrico dos componentes do diagrama de fluxo (Q_i). O valor de eficiência obtido está na faixa dos valores reportados na literatura para sistemas de HTE ligado a outros reatores e estudos semiempíricos para a faixa de temperatura de operação do TADSEA (O'BRIEN et al., 2010).

4.6. Estudos paramétricos do diagrama de fluxos.

4.6.1. Voltagem de operação do SOEC.

A voltagem de operação do SOEC tem uma marcada influência na fração de hidrogênio produzida na célula, como foi obtido no estudo em CFD. A potência elétrica do SOEC e outros parâmetros do diagrama de fluxo terão também dependência da voltagem de operação, que resultarão numa variação da eficiência do processo completo. Portanto, foi feito uma análise paramétrica da influência da voltagem de operação do SOEC na eficiência do processo. Os resultados obtidos para este análise estão apresentados na Figura 40.

Figura 40 – O aumento na voltagem de operação do SOEC diminui a eficiência global do processo de HTE.

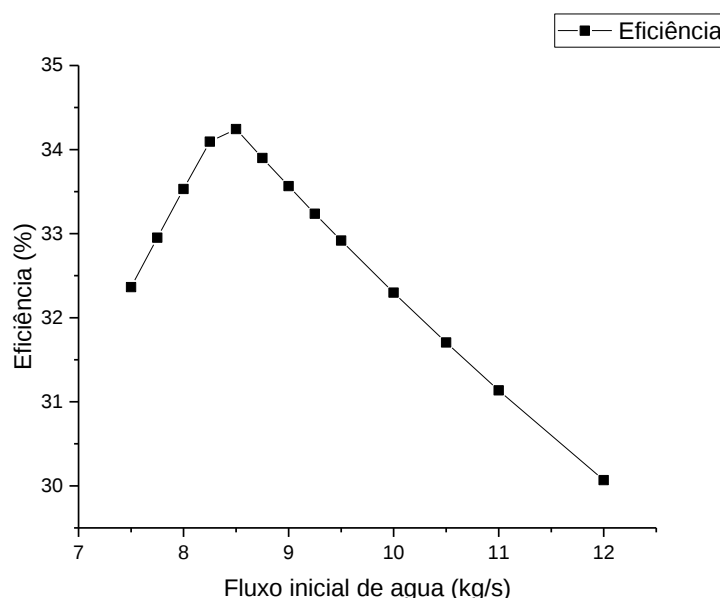


Aumentando a voltagem de operação da célula eletrolítica produz uma diminuição da eficiência global do processo de eletrolise de alta temperatura como é apresentado na Figura. Este comportamento tem várias causas: a primeira é o considerável aumento na energia elétrica requerida para a eletrolise no SOEC que não está compensada com o aumento da produção de hidrogênio como é reportado em alguns trabalhos (O'BRIEN et al., 2010; ZHANG et al., 2012). Adicionalmente, aumentando a voltagem de operação do eletrolisador aumenta o consumo de energia de outros componentes do modelo, especialmente nos condensadores.

4.6.2. Vazão de água na entrada do sistema.

Outro parâmetro que influi na eficiência é o fluxo mássico de água que é fornecido ao sistema. Enquanto isto deveria resultar num aumento na quantidade de hidrogênio produzido não quer dizer que a eficiência do processo aumente. O valor inicial de 8,325 kg/s definido para o modelo inicial foi estabelecido depois de calculá-lo para obter o maior uso da energia proveniente do TADSEA e no sistema de varredura a gás. Para este valor inicial de consumo da água do sistema foi feita uma variação para analisar a sua influência na eficiência global do modelo proposto, estes resultados estão apresentados na Figura 41.

Figura 41 – Eficiência do modelo proposto de produção de hidrogênio pela HTE em função da quantidade inicial de água no sistema.

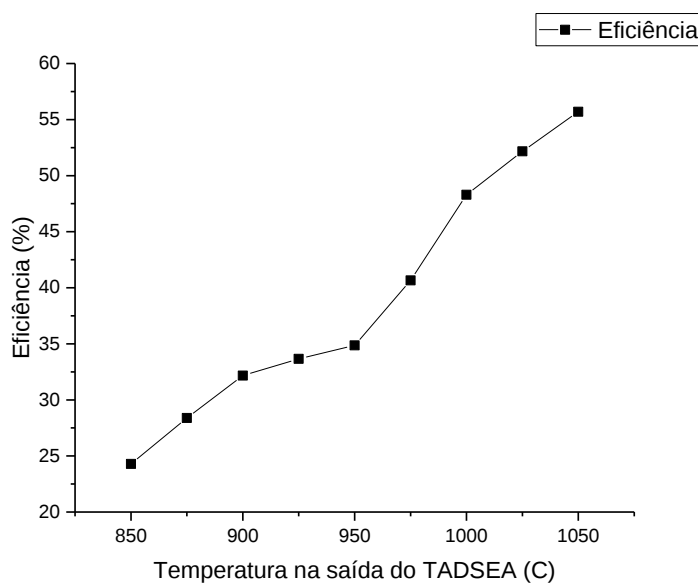


Os resultados apresentados na Figura 41 mostram que a eficiência do modelo completo depende da quantidade de água no sistema em duas formas diferentes. Em valores desde 7,5 kg/s até 8,325 kg/s a pesar que a eficiência do processo é menor que a ótima ela cresce com o aumento do fluxo devido a que a potência adicional que é consumida é compensada com um aumento na produção de hidrogênio no SOEC. Para valores acima de 8,325 kg/s a eficiência do processo diminui quando o fluxo aumenta, primeiramente porque como foi obtido no análise detalhado do SOEC a fração mássica de hidrogênio diminui com o aumento do fluxo de água. Além disso ocorre um aumento na energia requerida no SOEC que excede a energia que pode fornecer o TADSEA requerendo então energia elétrica adicional para o SOEC.

4.6.3 Temperatura na saída do TADSEA.

O outro estudo realizado é o cálculo da eficiência dependendo da temperatura e a potência do TADSEA. Este estudo foi feito variando a temperatura na saída do TADSEA que influi na eficiência do processo devido á variação dos parâmetros do ciclo Brayton e o sistema de varredura a gás e o processo de HTE. Aumentando a temperatura na saída do TADSEA diminui a quantidade de hélio requerida para produzir a mesma potência elétrica na turbina a gás e simultaneamente aumenta a quantidade de hélio disponível para aquecer os gases no sistema de HTE, ambos comportamentos tem efeitos positivos na eficiência do processo como é apresentado na Figura 42.

Figura 42 – Eficiência do modelo proposto para produção de hidrogênio por HTE dependendo da temperatura na saída do TADSEA.



Os resultados apresentados acima mostram que a eficiência do ciclo completo considerando um modelo detalhado do diagrama de fluxo e valores realísticos para as definições do componentes pode atingir valores acima do 55 %, valores reportados por Yildiz e Kasimi e outros autores para sistemas nucleares com estas temperaturas na saída (YILDIZ; KAZIMI, 2006).

5. PROJETO CONCEITUAL DO SISTEMA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA O PROCESSO DE DISOCIAÇÃO DA ÁGUA IODO-ENXOFRE.

Uma vez obtido o projeto conceitual do processo de produção de hidrogênio pela eletrolise de alta temperatura ligado ao TADSEA o seguinte objetivo é obter um modelo do processo I-S para avaliar sua viabilidade. Para obter o modelo computacional para este processo é desenvolvida uma metodologia de simulação do projeto conceitual do processo. Serão feitas análise de otimização dos principais parâmetros de operação no modelo além de cálculos de dimensionamento. O modelo otimizado será empregado para calcular a eficiência global do processo ligado ao TADSEA.

5.1.Projeto conceitual do diagrama de fluxo do processo de dissociação da água iodo-enxofre.

O projeto conceitual do processo iodo-enxofre de dissociação termoquímica da água é concebido para calcular alguns parâmetros estabelecendo outros como base de projeto. O fluxograma proposto é uma aproximação de uma usina real separada em módulos ou grupos de componentes. Para obter um modelo termodinâmico consistente com um projeto conceitual devem ser levadas em consideração os seguintes aspectos (CERRI et al., 2010):

- Definições dos parâmetros dos componentes do processo e os graus de liberdade do modelo termodinâmico.
- Integração entre a fonte de calor nuclear e o processo I-S.
- Configurar o diagrama de fluxos para calculara os parâmetros ótimos de operação dos componentes.
- Estimação da eficiência do processo I-S ligado a fonte nuclear de energia e calor.

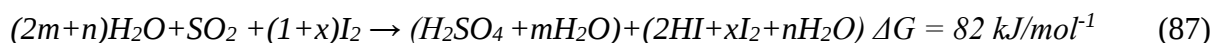
Se os aspectos acima foram cumpridos, o resultado é um diagrama de fluxos com vários graus de liberdade otimizados em função de um parâmetro objetivo, neste caso a produção de hidrogênio. Este diagrama de fluxos constitui uma aproximação da usina real onde é considerada um esquema de integração e configuração do ciclo *ab-initio* e serão restrições para a solução do problema os valores de alguns graus de liberdade do modelo (gasto, dimensões, potencia) são estabelecidos previamente em valores bases reportadas em alguns estudos anteriores. O análise da eficiência do processo é realizado tomando como base o modelo inicial (base de projeto) e depois

tendo em conta os resultados das otimizações analisando a influência das variáveis que representam graus de liberdade.

5.1.1. Modelo para a secção Bunsen.

A secção Bunsen é a inicial no processo iodo- enxofre. Nesta secção são obtidos os ácidos do ciclo (HI e H₂SO₄) produto da reação Bunsen. Existem vários estudos cinéticos da reação que tem como objetivo principal obter os parâmetros da cinética da reação e os coeficientes estequiométricos mas apropriados para aumentar a velocidade da reação (GIACONIA et al., 2007; YOON et al., 2009; ZHU et al., 2013b).

Para o modelo da secção Bunsen neste caso são usados os resultados obtidos propostos por Zhu et al. no ano 2013, onde é feita uma comparação empregando estudos experimentais entre várias propostas de coeficientes estequiométricos obtendo os melhores resultados para a seleção feita. A reação Bunsen por ser expressada como:



Escolhendo então os valores reportados por Zhu et al. (m=5, n=7 e x=5) a equação química fica da forma:



Estas considerações serão tomadas em conta para o projeto da secção Bunsen. O modelo proposto para o fluxograma da secção Bunsen está formado por um reator de agitação continua (CSTR, pelas siglas em inglês) (Reator Bunsen). Esta escolha está baseada na proposta de vários autores como uma possível opção no projeto desta secção (GIACONIA et al., 2009; SHIN et al., 2007). Os dados empregados para a simulação de cinética química da reação foram publicados por (ZHU et al., 2013a) e foram obtidos mediante estudos experimentais. Usando a equação de Arrhenius para a simulação da reação Bunsen com os valores A=9,212 kJ/mol e E_a=23,513 kJ/mol que correspondem ao passo determinante da reação, onde são necessárias maiores quantidades de energia para a colisão reativa entre o I₂ e o I⁻ (ZHANG et al., 2008).

$$\ln(k) = \frac{E_a}{RT} + \ln(A) \quad (89)$$

Onde:

k : constante cinética (dependente da temperatura)

A : fator preexponencial o fator de frequência. Indica a frequência das colisões.

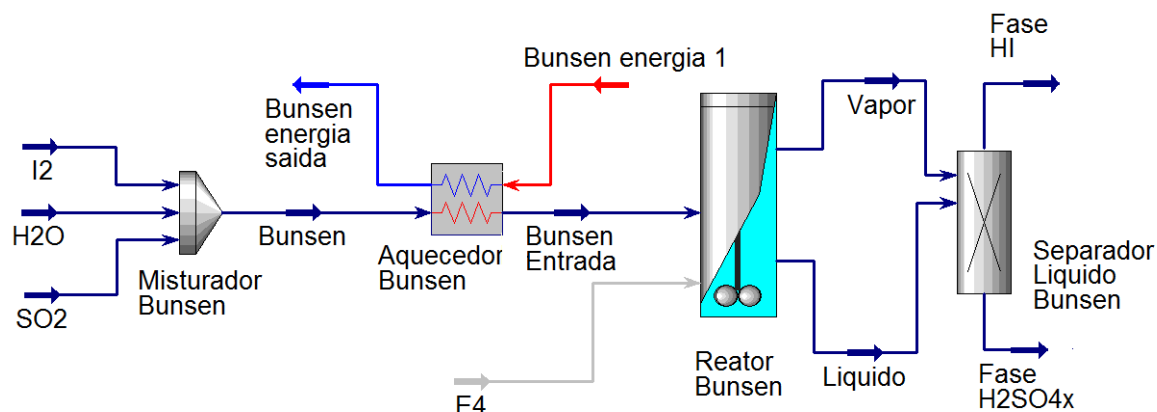
E_a : energia de ativação, expressada em J/mol.

R : constante universal dos gases. Seu valor é $8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T : temperatura absoluta em K.

Na Figura 43 se mostra o modelo proposto em HYSYS para a secção Bunsen do processo iodo- enxofre.

Figura 43 – Modelo proposto em HYSYS para a simulação da seção Bunsen.



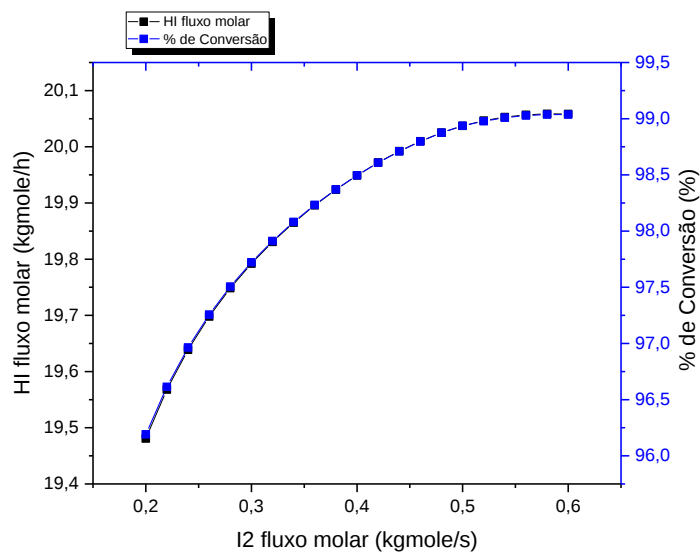
O reator químico empregado tem um fluxo de energia (E4) encarregado de manter a temperatura uniforme no volume para garantir a homogeneidade da ocorrência da reação (MOORE, 2012). Do reator químico (Reator Bunsen) são obtidos dos fluxos de produtos, um gasoso (Vapor) e outro líquido (Líquido) contendo as fases dos ácidos HI_x ($\text{HI}-\text{I}_2-\text{H}_2\text{O}$) e H_2SO_4 ($\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$). Estas fases são separadas num separador líquido-líquido (Separador Bunsen Líquido) devido as marcadas diferenças nas densidades das fases com níveis de eficiência perto do 90% (LANCHI et al., 2009; ZHU et al., 2012).

Os fluxos iniciais dos reagentes (H_2O , I_2 e SO_2) são misturados e aquecidos empregando um trocador de calor (Aquecedor Bunsen) pois a reação Bunsen é exotérmica e espontânea nos parâmetros entre 115°C - 135°C e 2-3 bar (ZHU et al., 2013b). A temperatura da mistura deve ser controlada pois o I_2 deve ser aquecido sem atingir a temperatura de ebulição devido que diminui a velocidade da reação. As frações molares e os fluxos mássicos dos reagentes serão mantidos constantes e os valores dos escoamentos são determinados em função da capacidade dos trocadores de calor.

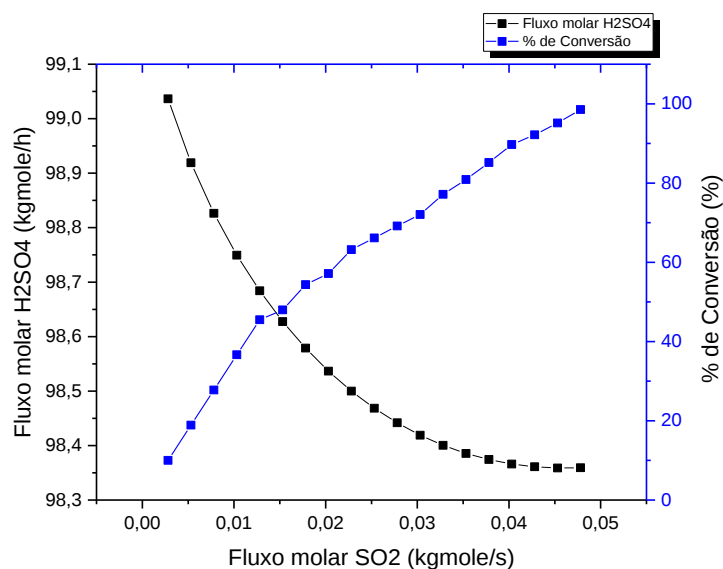
Tendo em conta os parâmetros de operação do ciclo Brayton e do TADSEA que fornecem a energia necessária para o ciclo I-S serão calculados os fluxos mássicos de reagentes da secção. Para

isto é fixado o fluxo mássico de hélio no trocador de calor para assim poder avaliar os valores de fluxo mássico de reagente, com a estequiometria definida, fornecido a secção, determinando assim a capacidade do modelo proposto. Os resultados mostrados na Figura 44 mostram a dependência da produção de ácidos da secção em função do fluxo mássico dos reagentes para um fluxo de hélio fixo.

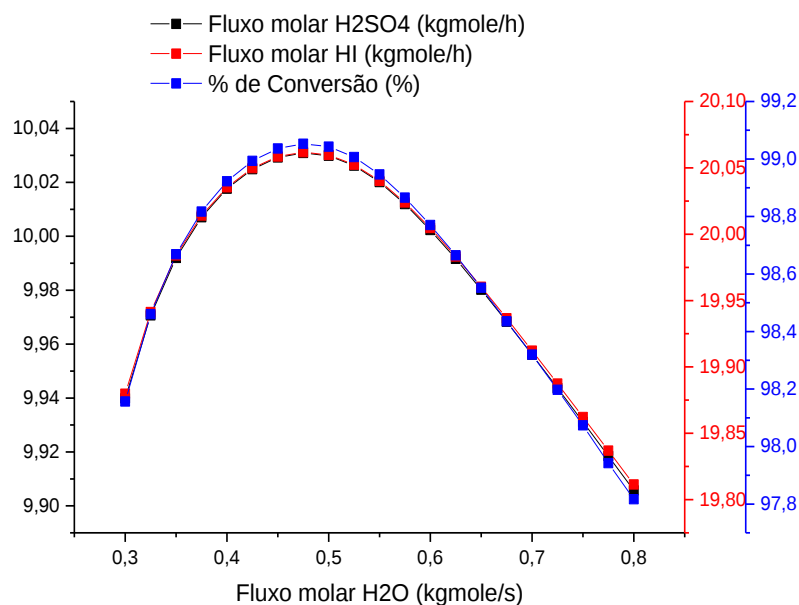
Figura 44 – Dependência da produção de ácidos na secção Bunsen em função dos fluxos mássicos de reagentes I_2 (a), SO_2 (b) e H_2O (c).



(a)



(b)

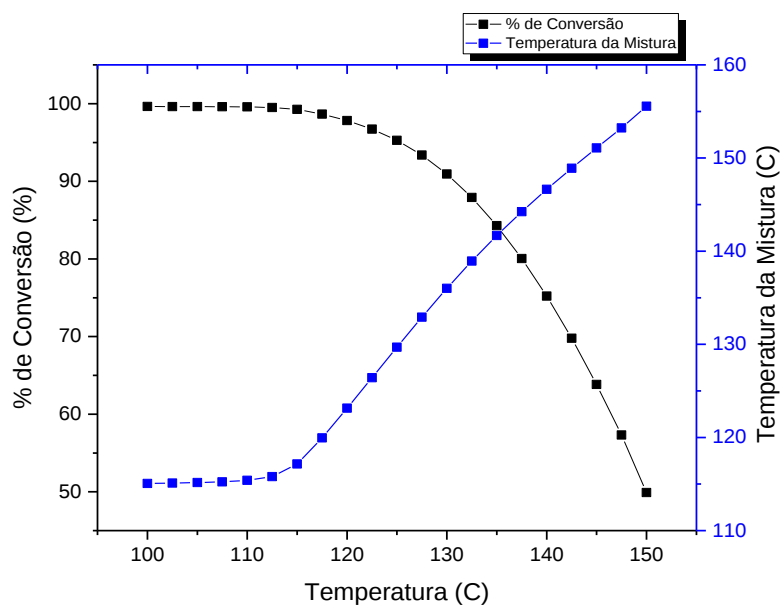


(c)

Tomando em conta os resultados obtidos foram estabelecidos os valores dos fluxos de reagentes iniciais do diagrama de fluxo como $\text{SO}_2=2,813\text{e-}2$ kgmole/s, $\text{I}_2=0,25$ kgmole/s e $\text{H}_2\text{O}=0,45$ kgmole/s, respeitando a estequiometria definida anteriormente.

A reação Bunsen é exotérmica em temperaturas acima de 115°C e a temperatura tem uma marcada influencia no coeficiente de conversão do reator químico. Uma avaliação da influência deste parâmetro na produção de ácidos da seção é apresentada na Figura 45.

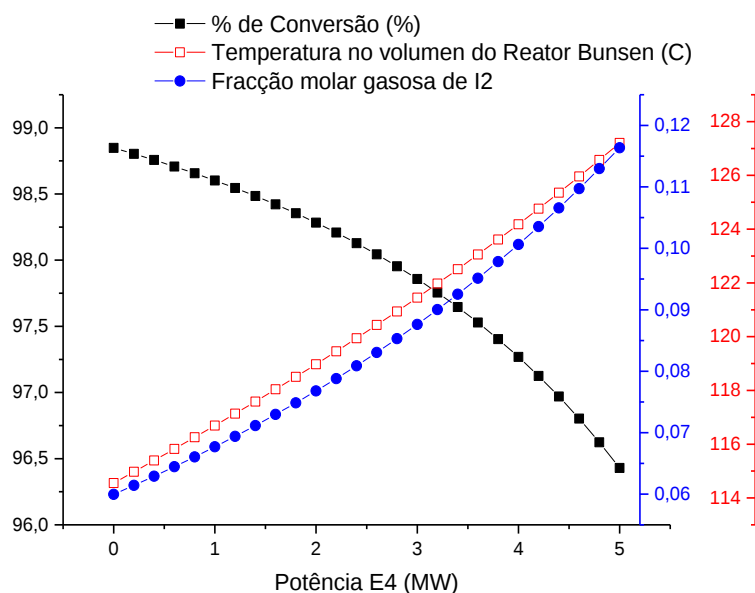
Figura 45 – Influencia da temperatura de entrada dos reagentes na produção de ácidos.



A influência da temperatura de entrada dos reagentes no reator Bunsen mostra que para temperaturas acima dos 120 °C começa a diminuir o coeficiente de conversão da reação Bunsen, devido ao aumento da fração mássica de I_2 gasoso o que diminui a velocidade da reação, resultado que concorda com os obtidos por Ying et al. empregando uma instalação experimental (YING et al., 2013).

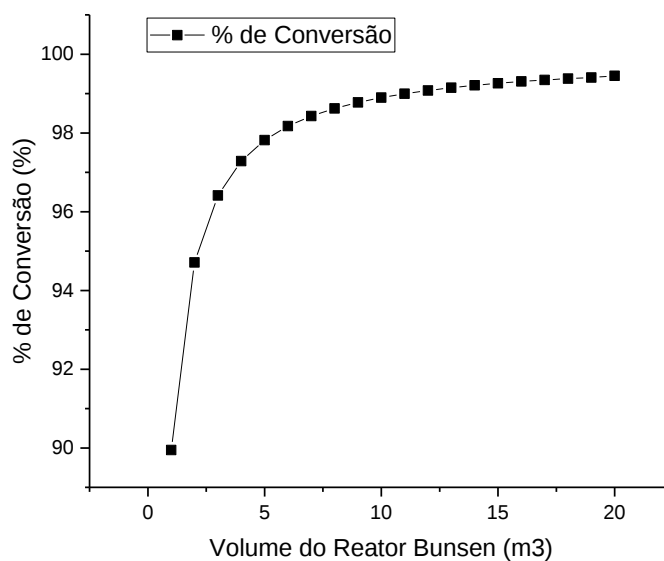
Outro análise importante que deve ser realizado pela importância que tem na eficiência do processo é a influência da potência dedicada ao aquecimento do reator Bunsen na produção de ácidos, pois influencia também na produção de hidrogênio. É feita uma variação da potência térmica consumida (fluxo de energia E4) no reator para garantir a homogeneidade da temperatura no volume da reação. A Figura 46 mostra os resultados obtidos para esta análise.

Figura 46 – A potência térmica consumida no reator Bunsen tem uma marcada influência na cinética da reação.



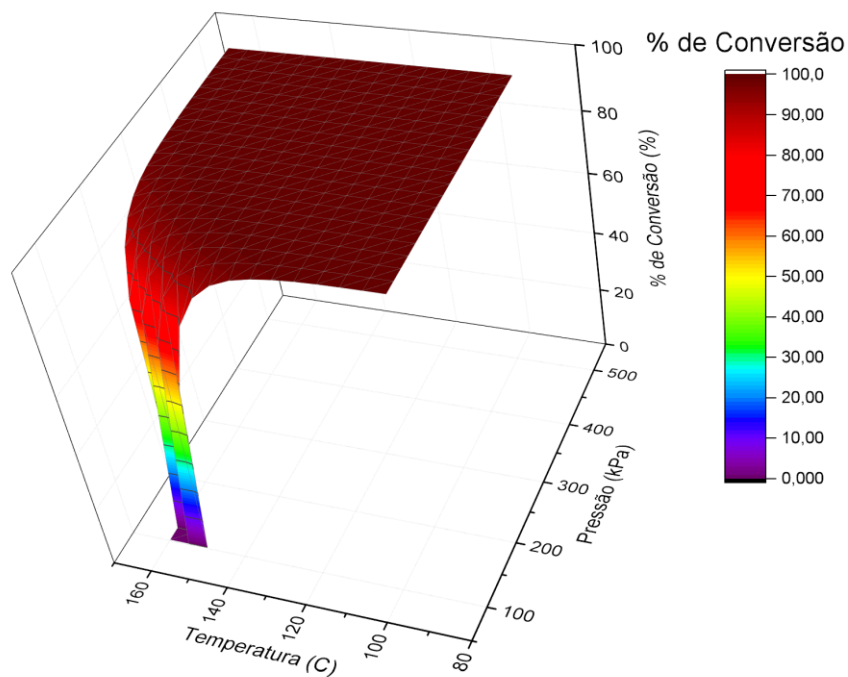
A diminuição do coeficiente de conversão da reação é justificada devido ao incremento da fração molar de I_2 presente na mistura de reagentes o que não favorece a ocorrência da reação na superfície do iodo líquido ou sólido. Este resultado está em correspondência com o reportado por outros trabalhos experimentais (ZHANG et al., 2014) (YING et al., 2013). Este análise nos permite estabelecer os parâmetros ótimos para a potência térmica do reator para obter a maior eficiência da subsecção. O volume do reator Bunsen foi calculado para otimizar o coeficiente de conversão da reação devido que o escalado deste componente é essencial para a eficiência da secção. Na Figura 47 é apresentado o resultado obtido para este análise.

Figura 47 - Coeficiente de conversão da reação Bunsen dependendo do volume do reator.



Da mesma forma, é analisada a influência de alguns dos principais parâmetros termodinâmicos (pressão e temperatura) dos fluxos de reagentes da secção para completar a caracterização do modelo proposto. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 48.

Figura 48 – Dependência da produção de ácidos no reator Bunsen com os parâmetros de entrada dos fluxos de reagentes.



Quando os principais parâmetros da secção são analisados se definem aqueles que tributam a uma maior eficiência da secção, tomando em consideração a recuperação de calor nos componentes. Na Tabela 18 estão resumidos os fluxos envolvidos no modelo proposto depois da otimização assim como suas principais condições e propriedades.

Tabela 18 – Propriedades e composição dos fluxos envolvidos no modelo proposto para a secção Bunsen.

Nome	V/L	T (°C)	P (kPa)	Fluxo mássico (kg/s)	Composição					
					H ₂ O	H ₂ SO ₄	I ₂	HI	SO ₂	He
H ₂ O	0,000	25,00	101,3	8,107	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
I ₂	0,000	25,00	101,3	63,455	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
SO ₂	1,000	25,00	105,0	1,802	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
Vapor	1,000	114,09	200,0	6,680	0,472	0,000	0,022	0,506	0,000	0,000
Líquido	0,000	114,09	200,0	66,683	0,575	0,000	0,358	0,022	0,000	0,000
Bunsen	0,095	27,06	101,3	73,363	0,618	0,000	0,343	0,000	0,039	0,000
Fase HI	0,095	100,00	200,0	68,609	0,504	0,000	0,395	0,100	0,000	0,000
Fase H ₂ SO ₄	0,226	129,91	200,0	4,753	0,798	0,202	0,000	0,000	0,000	0,000
Bunsen Entrada	0,146	125,60	200,0	73,363	0,618	0,000	0,343	0,000	0,039	0,000
Bunsen energia 1	1,000	925,00	7.000	2,402	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
Bunsen energia saída	1,000	545,00	6.000	2,402	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000

A otimização da secção Bunsen é um aspecto muito importante para a eficiência global do processo e das outras secções do diagrama de fluxo. Depois de ter uma descrição dos fluxos para o modelo da secção inicial são propostos os modelos para as outras secções do ciclo.

5.1.2. Modelo para a seção de decomposição do H₂SO₄.

A secção de decomposição do H₂SO₄ tem como objetivo principal a concentração da fase H₂SO₄/SO₂/H₂O e sua posterior decomposição do H₂SO₄ em SO₂ e H₂O de acordo as reações:

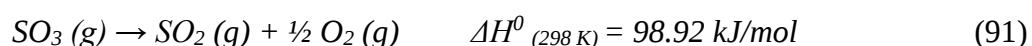
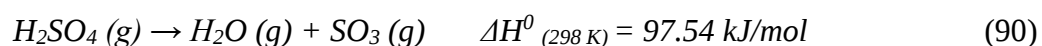
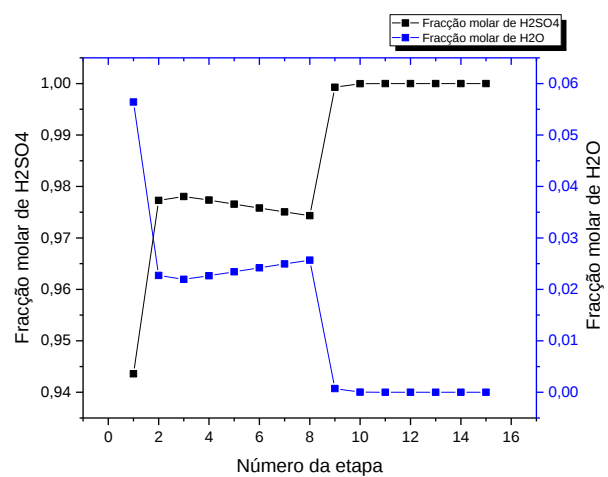
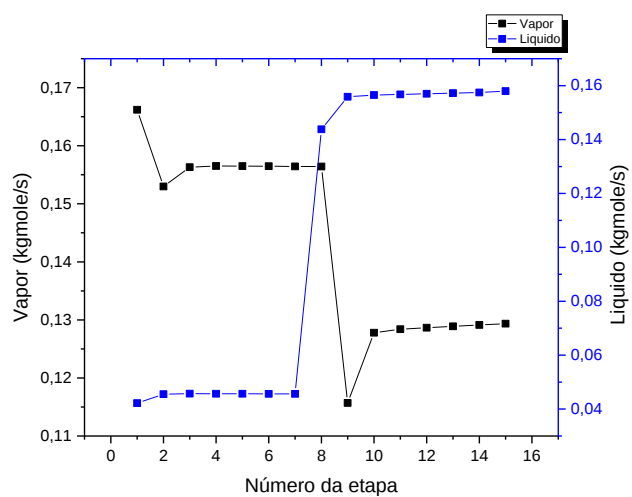


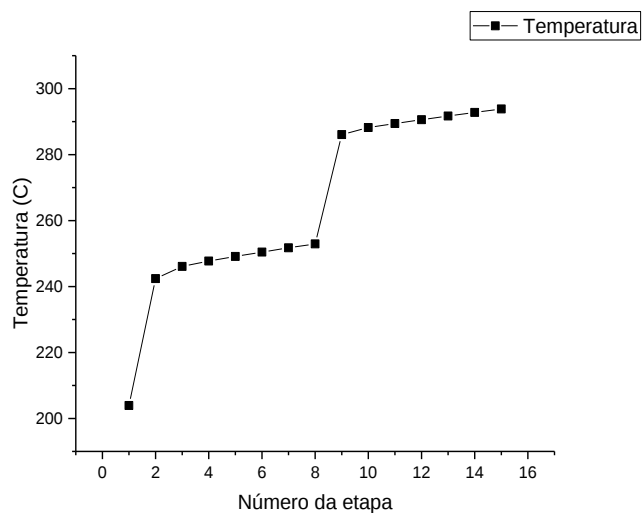
Figura 50 – Perfis de composição (a), fração de vapor (b) e temperatura (c) nas etapas da Coluna H₂SO₄.



(a)



(b)



(c)

O fluxo 7-3 é incorporado num reator químico tubular tipo pistão (Reator H2SO4 1) onde o H2SO4 é decomposto em SO3 e H2O a temperaturas entre 400 e 500 °C. Os dados da cinética química da reação de decomposição do H2SO4 não estão disponíveis para esta faixa de temperatura, portanto várias aproximações devem ser feitas. Os cálculos de equilíbrio indicam que 100% do H2SO4 é decomposto para temperaturas acima de 500 °C (HUANG; T-RAISSI, 2005). Portanto a cinética química da secção está definida pela decomposição do SO3 e os dados da cinética química desta foram tomados de Spewock et al. 1976 onde é obtida a partir de estudos experimentais empregando a expressão $r = -k_t C(SO_3)$, em HYSYS é empregado um modelo cinético da forma $k_t = Ae^{(-E_a/RT)}$, tomando $E_a = 17,46$ kcal e $A = 2,45 \times 10^8$ h⁻¹ (SPEWOCK, S. BRECHER, LE. TALKO, 1976).

O fluxo obtido do reator tubular tipo pistão (8,1) é uma mistura de SO3 e H2O que é reaquecida no trocador de calor para atingir a temperatura de decomposição no Reator H2SO4 2. O fluxo 8-2 é uma mistura de gases (H2O, O2 e SO2) que é incorporado ao fluxo H2SO4.1, para serem separados os componentes da mistura nos Separadores 5 e 6, obtendo um fluxo mássico de oxigênio puro (Oxigênio), outro de água (H2O-1) e outro de dióxido de enxofre (SO2 rec). O fluxo obtido (SO2 rec) de $2,813 \times 10^{-2}$ kg/s representa a quantidade inicial incorporado na secção Bunsen, portanto, é reciclado na secção inicial. Na Tabela 19 estão resumidas as principais propriedades dos fluxos envolvidos no modelo proposto para a secção de decomposição do H2SO4.

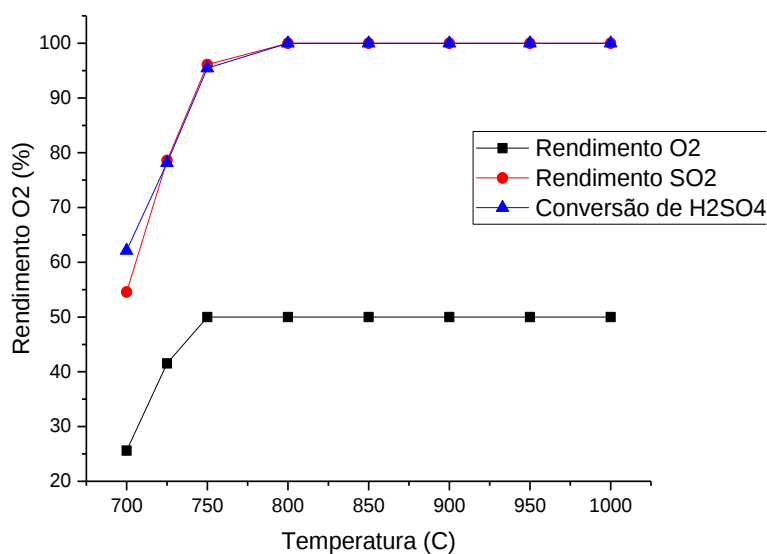
Tabela 19 – Balanço de massa e propriedades dos fluxos envolvidos no modelo da secção decomposição do H2SO4.

Nome	V/L	T (°C)	P (kPa)	Fluxo mássico (kg/s)	Composição					
					H2O	H2SO4	O2	SO3	SO2	He
H2SO4	0,000	293,8	200	2,756	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2SO4.1	1,000	100,2	100	1,997	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7-2	0,000	294,3	1.200	2,756	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7-3	1,000	400,0	1.300	2,756	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12.3	0,924	91,7	100	4,753	0,77	0,00	0,08	0,00	0,15	0,00
8,1	0,000	141,0	1.250	2,756	0,50	0,00	0,00	0,50	0,00	0,00
8,2	1,000	800,0	1.050	2,756	0,50	0,00	0,00	0,50	0,00	0,00
8-2	0,765	120,7	950	2,756	0,40	0,00	0,20	0,00	0,40	0,00
Oxigênio	1,000	65,0	275	0,450	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
12.2	0,894	120,8	251	4,304	0,82	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00
12.1	0,158	25,0	101	4,304	0,83	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00

SO2 rec	1,000	22,0	105	1,802	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
H2SO4–energia	1,000	785,7	6900	8,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
H2SO4 energia	1,000	925	7000	8,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
12,3	0,000	21,4	100	2,502	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Como pode-se observar na Tabela 19 o fluxo de H₂SO₄ saindo da coluna de destilação tem composição de ácido puro, o que mostra que é possível empregar o fluxograma de Bilgen para purificar o H₂SO₄ como foi obtido por outros estudos. Nesta secção é importante avaliar a estabilidade térmica do processo de decomposição para diferentes temperaturas de operação (HUANG; T-RAISSI, 2005) esperando que o rendimento de conversão para as espécies química seja constante com a temperatura. Os resultados obtidos para este análise estão apresentados na Figura 51.

Figura 51 – Estabilidade térmica da secção de decomposição do H₂SO₄.

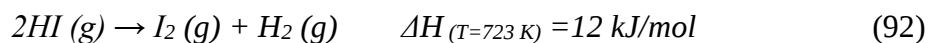


A estabilidade térmica da secção mostra uma independência da obtenção de oxigênio para temperaturas acima de 800 °C o que constitui um resultado importante pois maximiza a eficiência da secção para estes parâmetros (OZTURK et al., 1995).

5.1.3. Modelo para a secção de decomposição do HI.

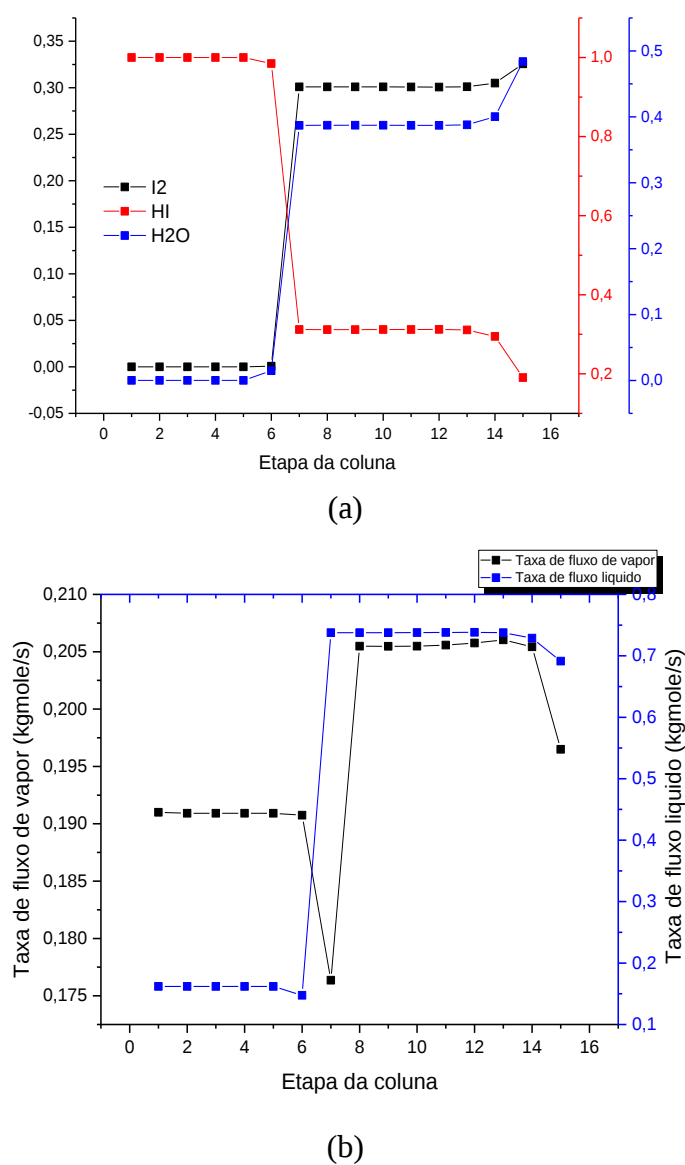
Existem algumas variantes nas propostas para a secção de decomposição do HI, algumas delas envolvem o emprego de membranas ou etapas de electrodialisis. A variante de destilação reativa foi também estudada para a decomposição do HI, mas neste trabalho é proposto um diagrama

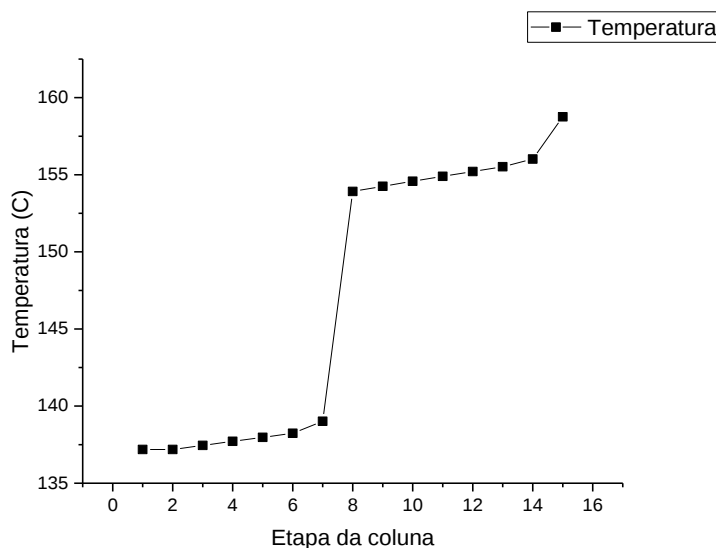
de fluxo com duas partes, uma dedicada para a purificação e outra para a decomposição mediante a reação:



O processo de purificação do HI é feito numa coluna de destilação (Separador HI) onde é obtido um fluxo de ácido iodídrico puro (HI) que é decomposto em dois reatores químicos em série (Reator HI 1 e 2). Os perfis da composição, fração de vapor e temperatura nas etapas da coluna de destilação estão apresentados na Figura 52:

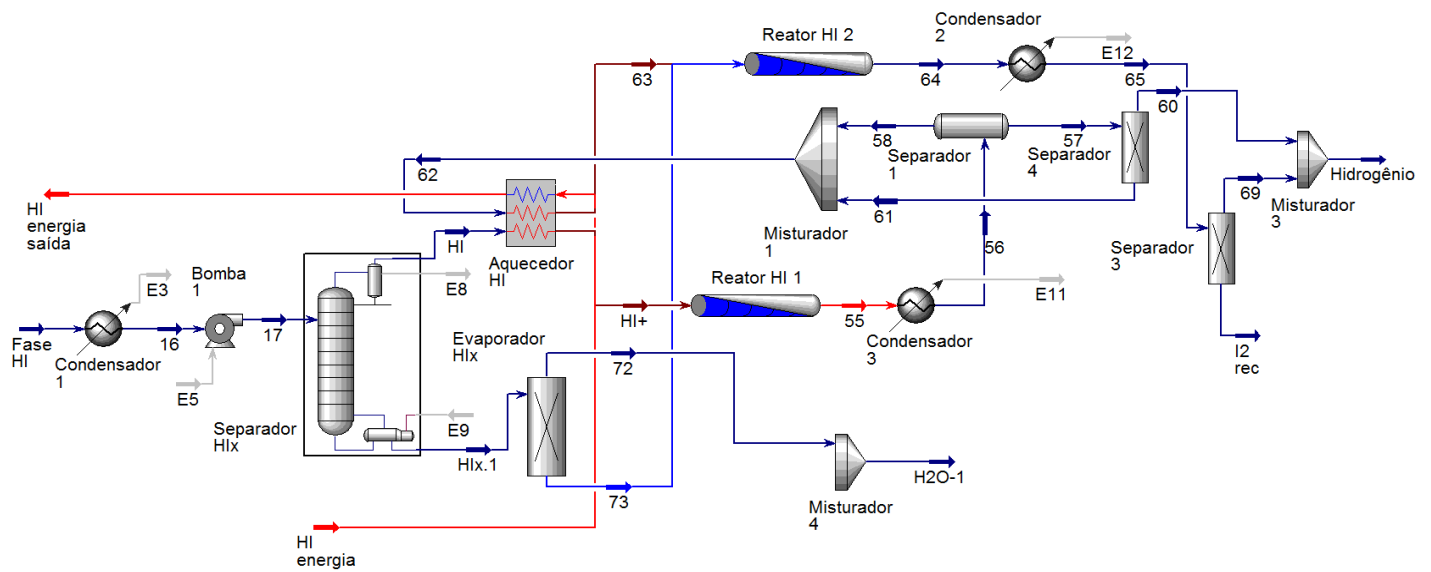
Figura 52 – Perfis de composição (a), fração de vapor (b) e temperatura (c) nas etapas da coluna de destilação Separador HIx.





(c)

Os dados da cinética química que são empregados para a simulação da reação de decomposição estão dada por $k = 7,64e^{(-27,6/RT)}$ em presença de um catalisador de platino (Pt/ γ -alumina) (SHINDO et al., 1984). É necessário um fluxo de hélio para aquecer os reagentes até atingir as temperaturas necessárias para a reação em cada reator. O fluxo mássico HI é aquecido no trocador de calor Aquecedor HI até 600 °C e é posteriormente incorporado no reator tubular de tipo pistão Reator HI 1 onde é obtido um fluxo (55) que é condensado para separar o hidrogênio produzido neste passo de decomposição. A quantidade remanente da mistura HI/I₂ é novamente aquecida no trocador de calor Aquecedor HI, para entrar no Reator HI 2 onde o HI é totalmente decomposto em iodo e hidrogênio. Deste reator é obtido um fluxo (64) composto por uma mistura de H₂/I₂ que é separada no Separador 3. O fluxo obtido (I2 rec) representa a quantidade inicial de iodo introduzido na secção Bunsen e, portanto, será incorporado no sistema. O fluxograma do modelo proposto em HYSYS é apresentado na Figura 53:

Figura 53 – Diagrama de fluxo proposto para a secção de decomposição do HI.

O balanço de massa e as composições dos fluxos envolvidos no modelo proposto é apresentado na Tabela 20:

Tabela 20 – Composição e propriedades dos fluxos envolvidos no modelo proposto para a secção HI.

Nome	V/L	T (°C)	P (kPa)	Fluxo mássico (kg/s)	Composição				
					H ₂ O	H ₂	He	I ₂	HI
17	0,000	35,5	1.200	68,609	0,50	0,00	0,00	0,39	0,10
HIx.1	0,000	134,0	500	64,915	0,53	0,00	0,00	0,42	0,05
HI	1,000	27,2	450	3,694	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
HI+	1,000	700,0	1250	3,694	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
55	1,000	690,7	1250	3,694	0,00	0,49	0,00	0,49	0,01
HI energia saída	1,000	827,5	5300	8,002	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00
56	0,534	100,0	200	3,694	0,00	0,49	0,00	0,49	0,01
57	1,000	100,0	200	0,219	0,00	0,94	0,00	0,04	0,03
58	0,000	100,0	200	3,475	0,00	0,00	0,00	0,99	0,01
60	1,000	95,0	210	0,029	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
61	0,971	187,7	190	0,190	0,00	0,00	0,00	0,59	0,41
62	0,349	207,9	190	3,665	0,00	0,00	0,00	0,97	0,03
63	1,000	700,0	250	3,665	0,00	0,00	0,00	0,97	0,03
64	0,624	220,7	250	63,483	0,00	0,05	0,00	0,94	0,00
65	0,058	25,0	250	63,483	0,00	0,05	0,00	0,94	0,00
69	1,000	25,0	225	0,028	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00

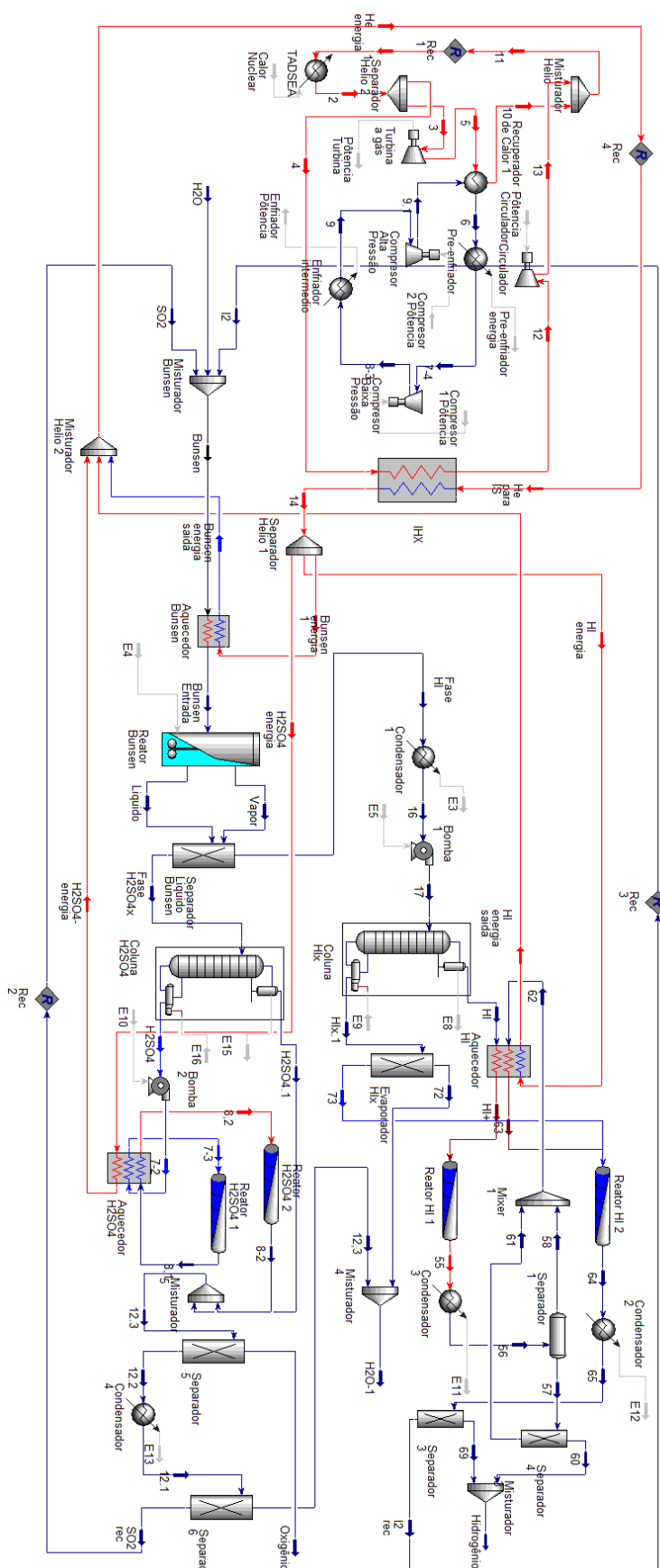
Hidrogênio	1,000	60,5	210	0,057	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
I2 rec	0,000	25,0	250	63,455	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
72	0,000	45,0	1500	5,099	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
73	0,067	320,6	1500	59,817	0,00	0,00	0,00	0,89	0,11
H2O-1	0,000	37,5	100	7,601	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16	0,000	35,0	500	69,609	0,50	0,00	0,00	0,39	0,10
HI energia	1,000	925	7000	8,002	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00

O fluxo de hidrogênio obtido desta secção (Hidrogênio) é o principal objetivo do modelo proposto e representa um fator determinante para avaliar a viabilidade do TADSEA para ser ligado a este tipo de sistema.

5.2.Eficiência do diagrama de fluxo do processo I-S ligado ao TADSEA

A continuação analisaremos o modelo proposto para o ciclo completo e fechado, uma vez que foram analisados e otimizados os modelos para as secções do processo. Assim, estes modelos são integrados num modelo só que tem como única entrada ao sistema um fluxo de água na secção Bunsen e energia, resultando um fluxo de oxigênio e outro de hidrogênio e a água que não foi decomposta no processo. Da mesma forma que foi feita para o modelo de HTE, é empregado um ciclo Brayton a gás para fornecer a energia elétrica necessária para os componentes do ciclo I-S e ter a oportunidade de cogeração de energia elétrica o que aumenta a eficiência do processo. O ciclo Brayton empregado para o modelo de I-S tem as mesmas características que as resumidas na Tabela X empregados para o modelo do processo HTE. Na Figura 54 se mostra o modelo completo proposto para o ciclo I-S de dissociação termoquímica da água ligado ao TADSEA mediante um ciclo Brayton a gás.

Figura 54 - Modelo completo proposto desenvolvido usando HYSYS para o ciclo I-S de dissociação termoquímica da água ligado ao TADSEA mediante um ciclo Brayton a gás.



Uma vez que temos o modelo fechado para o ciclo iodo-enxofre de dissociação termoquímica da água ligado ao TADSEA mediante um ciclo Brayton a gás podemos calcular a eficiência global do processo considerando a cogeração de energia elétrica. Assim, temos que tomar em consideração a eficiência do ciclo de conversão de energia. No caso do modelo para o ciclo I-S são usados 33,01 kg/s de hélio para o ciclo Brayton, produzindo uma potência elétrica $W_{elect} = 47,66 \text{ MW}$ e considerando a mesma eficiência politrópica da turbina. A energia consumida no ciclo Brayton em compressão e circulação é $W_{Comp} = 18,14 \text{ MW}$ e $W_{Cir} = 0,9349 \text{ MW}$. Considerando que o fluxo de hélio que foi dedicado para o ciclo Brayton tem uma potência de $Q_{TADSEA} = 62,26 \text{ MW}$ então a eficiência do ciclo de conversão de energia pode ser calculada como:

$$\eta_{PCS} = \frac{W_{elect} - W_{Comp} - W_{Cir}}{Q_{TADSEA}} = 45,92 \% \quad (93)$$

Este valor de eficiência obtido está na faixa de valores reportado por outros autores para cálculos teóricos e semiempíricos (CERRI et al., 2010; ELDER; ALLEN, 2009). O modelo proposto é flexível pois a fração do fluxo de hélio do TADSEA que é dedicada à produção de energia elétrica pode ser modificada, modificando também a capacidade de produção de hidrogênio.

O fluxo de hélio restante (20,00 kg/s) é empregado para fornecer a energia necessária para aquecer os fluxos materiais e componentes do modelo proposto para o ciclo I-S. Este fluxo de hélio (4) é incorporado ao trocador de calor (IHX) onde é aquecido outro fluxo de hélio (14) de 18,81 kg/s que é dividido num separador (Separador hélio 1) em diversos fluxos para os aquecedores das secções do modelo.

A eficiência total do processo I-S é determinada como a razão entre a energia contida no hidrogênio produzido (Q_{H_2}) e a quantidade de energia que foi consumida no processo tanto térmica (H_{heat}) como elétrica (H_{elect}) (KUBO et al., 2004b).

$$\eta_{I-S} = \frac{Q_{H_2}}{H_{heat} + H_{elect}} \quad (94)$$

A quantidade de energia elétrica envolvida no modelo proposto (H_{elect}) foi calculada tomando em consideração a eficiência calculada para o ciclo Brayton (η_{PCS}) usando a quantidade de energia térmica empregada para a produção da eletricidade de (Q_{elect}) de acordo ao reportado por Cerri et al. em 2010 (CERRI et al., 2010)

$$H_{elect} = Q_{elect} / \eta_{pcs} = 33,41 \text{ kW} \quad (95)$$

Para determinar os valores de energia consumida e produzida no diagrama de fluxo proposto foi realizado um balanço de energia de todos os fluxos e componentes do modelo fechado dando como resultando em $H_{\text{heat}} = 30,32 \text{ MW}$. A energia contida no hidrogênio produzido pelo modelo proposto (Q_{H_2}) pode ser calculada empregando ou HHV (Higher Heating Value, por suas siglas em ingles) como:

$$Q_{H_2} = \text{HHV} * n_{H_2} = 6.8503 \text{ MW} \quad (96)$$

Onde n_{H_2} é o fluxo mássico produzido pelo modelo proposto ($5,665\text{e-}2 \text{ kg/s}$) e o HHV do hidrogênio para as condições de produção é $\text{HHV}=33,59 \text{ kWh/kg}$. Portanto a eficiência global do modelo proposto para a produção de hidrogênio por vias de dissociação termoquímica da água empregando o TADSEA como fonte de energia pode ser calculada como:

$$\eta_{\text{I-S}} = \frac{Q_{H_2}}{H_{\text{heat}} + H_{\text{elect}}} = 22,56 \% \quad (97)$$

O valor obtido para o modelo proposto está na faixa de valores reportados por alguns dos mais completos trabalhos dos principais grupos de pesquisas dedicados à temática (CHO et al., 2009; LEE et al., 2009; MURPHY IV; O'CONNELL, 2012).

5.3.Avaliação comparativa dos projetos conceptuais dos processos de produção de hidrogênio pelo ciclo I-S e por HTE.

Os resultados obtidos permitem afirmar que os dois métodos de produção de hidrogênio de temperatura muito alta, eletrolise de alta temperatura e o processo iodo-enxofre são compatíveis com os parâmetros de operação nominais do TADSEA. Além disso, os valores de eficiência obtidos para ambos processos estão nos valores esperados e se correspondem com os níveis de exigência da economia de hidrogênio para sua implementação na produção em escalas industriais.

O projeto de eletrolise de alta temperatura apresentou melhores valores de eficiência em comparação com o projeto do processo iodo-enxofre, mas este projeto não têm a possibilidade da cogeração de energia elétrica pois toda a eletricidade deve ser fornecida ao eletrolisador. Este projeto para o processo de HTE têm a possibilidade de ser empregada na produção de syngas no sistema de varrido a gás aspeto que não foi analisado neste trabalho. Porém, o processo de iodo-enxofre pode ser mais apropriado para a implementação ligado ao TADSEA num cenário onde a cogeração de energia elétrica seja proveitosa.

O modelo para o processo de HTE têm menos requerimentos de materiais especiais, limitados apenas para o SOEC sendo possível empregar outros materiais para os componentes das outras secções do projeto. No caso do projeto do processo iodo- enxofre os requerimentos são maiores, porém não sejam necessários materiais para a reação eletroquímica, devem ser empregados materiais resistentes aos ambientes corrosivos próprios de ácidos a altas temperaturas em quase todos os componentes e tubulações do diagrama de fluxo.

A pesar das diferenças dos modelos desenvolvidos enquanto aos valores de eficiências, requerimentos de materiais, consumo energético e as vantagens e desvantagens de cada um, ambos projetos mostram serem viáveis para sua implementação desde que apresentam valores de eficiência aceitáveis.

6. CONCLUSÕES.

A avaliação da viabilidade da implementação de um processo de produção de hidrogênio de temperatura muito alta com um sistema nuclear é um tema que deve ser estudado com o maior nível de detalhe possível para garantir os requerimentos da economia do hidrogênio. Dois dos processos mais estudados nos últimos anos, o processo de dissociação termoquímica da água iodo-enxofre e a eletrolise de alta temperatura foram escolhidos para estudar sua possibilidade de produzir hidrogênio empregando como fonte de energia um sistema nuclear de temperatura muito alta dirigido por um acelerador (ADS) chamado TADSEA. Assim, foram propostos dois modelos para estudar a ligação do TADSEA com estes processos de forma detalhada.

Para estudar com maior nível de detalhe o processo de HTE foi desenvolvido um modelo tridimensional de uma célula unitária eletrolítica plana usando um código de CFD o Ansys FLUENT. Os resultados da simulação foram comparados com os dados reportados por outros autores, apresentando uma boa correspondência. Isto mostrou que o modelo proposto é uma ferramenta adequada para o estudo destes dispositivos. Foram feitas algumas análises paramétricas do modelo em CFD para determinar os parâmetros de operação ótimos.

Foram obtidos os contornos das espécies químicas H_2O e H_2 no canal do anodo apresentando um comportamento quase lineal, que muda devido à reação eletroquímica nesta zona do SOEC. Para o modelo inicial, a água da célula é consumida nos primeiros 70 mm do canal, o que diminui a eficiência do dispositivo. Os contornos das espécies N_2 e O_2 apresentam uma distribuição não uniforme devido à difusão do oxigênio do canal do anodo, afetado pela configuração de fluxo cruzado do SOEC. Foi obtida a curva de ativação do SOEC que tem o comportamento esperado para este tipo de dispositivo e apresenta uma grande semelhança com dados reportados por outros autores empregando modelos matemáticos e estudos experimentais.

Foram determinados os parâmetros ótimos de operação do SOEC com o modelo em CFD, calculando a voltagem de operação ótima em 1,32 V que mostrou a maior fração mássica de hidrogênio produzida, menores valores de ASR e maiores de densidade de corrente. Para este modelo foi obtida a relação entre o fluxo mássico nos canais e a produção de hidrogênio, obtendo um ligeiro aumento para os primeiros valores que depois começa a diminuir. Isto pode ser explicado devido à diminuição da temperatura da célula eletrolítica, aumentando a turbulência e o ASR.

A influência da composição dos gases na entrada do SOEC foi estudada realizando um estudo paramétrico que mostrou uma melhora em alguns parâmetros eletroquímicos como a densidade de corrente e o ASR e uma diminuição na temperatura média do SOEC que favorece a produção de hidrogênio.

O modelo do SOEC otimizado foi analisado e mostrou melhoras significativas na produção de hidrogênio produzido e outras variáveis do modelo comparado com as iniciais. Os resultados obtidos neste trabalho permitiram uma melhor compreensão do processo físico-químico no SOEC e constitui uma ferramenta muito útil para seu projeto e otimização. Este modelo foi empregado para desenvolver um componente adicional num código de CPS para simular o processo completo de eletrolise de alta temperatura ligado ao TADSEA.

O modelo detalhado do SOEC desenvolvido em CFD foi integrado num diagrama de fluxo para o processo de HTE que foi estudado num código de simulação de processos químicos para calcular as variáveis, otimiza-lo e calcular a eficiência do modelo. Um ciclo Brayton a gás foi empregado para a geração da energia elétrica necessária para o processo de HTE com uma eficiência térmica de 38,29 %, calculado empregando valores realísticos para o projeto dos componentes do ciclo de conversão de energia.

O modelo para o processo de HTE foi desenvolvido usando os parâmetros obtidos no estudo em CFD para uma célula unitária do SOEC. Finalmente, um stack destas células unitárias composto por 770.833 células operando com uma densidade de corrente de $0,6135 \text{ A/cm}^2$ pode ser abastecido pelo TADSEA. Foi calculada a vazão mássica de água que pode processar o modelo (8,325 kg/s) garantindo a eficiência máxima do processo de HTE. O diagrama de fluxo para as condições otimizadas produz 0,1627 kg/s de hidrogênio.

A eficiência do modelo completo foi calculada realizando um balanço de energia nos componentes do diagrama de fluxo e considerando a energia contida no hidrogênio produzido usando o HHV. A eficiência global do processo é de 34,51%, valor aceitável é coincidente com os dados reportados por outros autores. Um estudo paramétrico da eficiência do modelo foi realizado, obtendo que o incremento na voltagem de operação do SOEC diminui a eficiência do processo, de acordo ao esperado pela teoria. A quantidade de água no sistema tem uma marcada influencia na eficiência, para valores menores a 8,325 kg/s o processo apresentou menores eficiências mais aumentando com o aumento do fluxo. Para valores acima de 8,325 kg/s a eficiência também apresentou valores menores mais tem uma tendência a diminuir devido ao incremento das necessidades energéticas do modelo e a diminuição no hidrogênio produzido.

Como era esperado o aumento da temperatura na saída do TADSEA produz um considerável aumento na eficiência devido a que diminui a quantidade de hélio necessária para o sistema e aumenta a quantidade de energia elétrica que pode ser produzida no ciclo Brayton.

É desenvolvido também um modelo que representa uma aproximação detalhada de um diagrama de fluxo de processo para o ciclo IS que permite obter as composições e condições de operação dos fluxos materiais e componentes do modelo. Isto representa uma poderosa ferramenta

para a avaliação da integração do ciclo I-S com diversas fonte de energia, como pode ser um sistema nuclear de temperatura muito alta.

É proposto um modelo para o ciclo I-S completo e fechado ligado ao TADSEA com uma potência térmica de 100 MW empregando um ciclo Brayton a gás para a geração de energia. O modelo proposto tem a possibilidade de cogeração de energia elétrica para melhorar a eficiência do processo. A ligação do TADSEA com o modelo para a obtenção de hidrogênio é feita empregando um trocador de calor de tipo IHX atingindo uma eficiência do ciclo de conversão de energia de $\eta_{PCS} = 53,27 \%$.

O modelo desenvolvido no simulador de processos químicos Aspen HYSYS permite otimizar alguns dos parâmetros de operação mais importantes de cada secção procurando aumentar a eficiência global do processo. A secção Bunsen foi estudada para otimizar vários parâmetros que afetam de maneira direta a eficiência do processo. Foi assumida que a separação dos ácidos sulfúrico e iodídrico depois da reação Bunsen é feita com uma eficiência do 100%. A secção de decomposição para o H_2SO_4 apresenta uma aceitável estabilidade térmica o que aumenta a eficiência da secção o do processo. Uma coluna de destilação é empregada para a concentração do HI antes da sua decomposição final obtendo um fluxo de hidrogênio resultante do modelo fechado de 5,665 e-2 kg/s.

A eficiência total do processo de dissociação da água iodo-enxofre é calculada fazendo um balanço energético no modelo proposto e calculando a energia contida no hidrogênio produzido empregando o HHV resultando numa eficiência global de 22,56 %.

Os valores de eficiência, taxa de produção e consumo de energia dos modelos desenvolvidos para os processos de HTE e para o ciclo I-S permitem concluir que ambos métodos são compatíveis com o TADSEA, podendo ser empregado este sistema nuclear como fonte primaria de energia. Apesar que o projeto para o ciclo I-S apresenta menores valores de eficiência este apresenta a vantagem da cogeração de energia elétrica. No entanto o modelo para o processo de eletrólise de alta temperatura não permite esta cogeração, mais além de apresentar valores de eficiência maiores, tem a possibilidade de ser empregado para a cogeração de syngas.

Em relação aos trabalhos futuros que serão feitos estão uma avaliação técnica-econômica dos modelos considerando os custos de ambos métodos, assim poderão ser incorporados elementos econômicos para avaliar a viabilidade do seu emprego ligados ao TADSEA. No caso do modelo do processo de HTE pode ser analisada a possibilidade da produção de syngas no subsistema de varredura a gás como subproduto do modelo. Além disso serão feitos os modelos em modo dinâmico para avaliar outros parâmetros de operação dos processos e sua influência na eficiência. Podem ser

feitos também avaliações da segurança dos processos com base nos modelos desenvolvidos e os resultados obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ABÁNADES, A.; GARCÍA, C.; GARCÍA, L.; ESCRIVÁ, A.; PÉREZ-NAVARRO, A.; ROSALES, J. Application of gas-cooled Accelerator Driven System (ADS) transmutation devices to sustainable nuclear energy development. **Nuclear Engineering and Design**, v. 241, n. 6, p. 2288–2294, 2011.

ADLER, S. B. **Fuel Cells: Current Status and Future Challenges**. CERES, 2016. 2-9 p.

ANGULO, C.; BOGUSCH, E.; BREDIMAS, A.; DELANNAY, N.; VIALA, C.; RUER, J.; MUGUERRA, P.; SIBAUD, E.; CHAUVET, V.; HITTNER, D.; FÜTTERER, M. A.; DE GROOT, S.; VON LENSE, W.; VERFONDERN, K.; MORON, R.; BAUDRAND, O.; GRIFFAY, G.; BAATEN, A.; SEGURADO-GIMENEZ, J. EUROPAIRS: The European project on coupling of High Temperature Reactors with industrial processes. **Nuclear Engineering and Design**, v. 251, p. 30–37, 2012.

ANSYS. **ANSYS FLUENT Theory guide**. [s.l: s.n.]v. 15317. 2009. 724-746 p.

ANSYS. ANSYS FLUENT Fuel Cell Modules Manual. **Knowledge Creation Diffusion Utilization**, v. 15317, n. October, p. 724–746, 2012.

ÁRNASON, B.; SIGFÚSSON, T. I. Iceland - a future hydrogen economy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, n. 5, p. 389–394, 2000.

ARVAY, A.; SUBACH, J. Proton Exchange Membrane Fuel Cell Modeling and Simulation using Ansys Fluent. n. May, 2011.

ASPEN TECHNOLOGY. Aspen HYSYS User's Guide. 2009.

B. YILDIZ, J. SMITH, T. S. **Thermal-fluid and Electrochemical Modeling and Performance Study of a Planar Solid Oxide Electrolysis Cell : Analysis on SOEC Resistances , Size , and Inlet Flow Conditions**. [s.l: s.n.]2006. 06-52 p.

BALL, M.; WEEDA, M. The hydrogen economy - Vision or reality? **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 25, p. 7903–7919, 2015.

BARBAROSSA, V.; BRUTTI, S.; DIAMANTI, M.; SAU, S.; DE MARIA, G. Catalytic thermal decomposition of sulphuric acid in sulphur-iodine cycle for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 7, p. 883–890, 2006.

BECKER, W. L.; BRAUN, R. J.; PENEV, M.; MELAINA, M. Design and technoeconomic

performance analysis of a 1 MW solid oxide fuel cell polygeneration system for combined production of heat, hydrogen, and power. **Journal of Power Sources**, v. 200, p. 34–44, 2012.

BOCKRIS, J. O. M. The hydrogen economy: Its history. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 6, p. 2579–2588, 2013.

BOYANO, A.; BLANCO-MARIGORTA, A. M.; MOROSUK, T.; TSATSARONIS, G. Exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming process for hydrogen production. **Energy**, v. 36, n. 4, p. 2202–2214, 2011.

CERRI, G.; SALVINI, C.; CORGNALE, C.; GIOVANNELLI, A.; DE LORENZO MANZANO, D.; MARTINEZ, A. O.; LE DUIGOU, A.; BORGARD, J. M.; MANSILLA, C. Sulfur-Iodine plant for large scale hydrogen production by nuclear power. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 9, p. 4002–4014, 2010.

CHANG, J.-H.; KIM, Y.-W.; LEE, K.-Y.; LEE, Y.-W.; LEE, W.-J.; NOH, J.-M.; KIM, M.-H.; LIM, H.-S.; SHIN, Y.-J.; BAE, K.-K.; JUNG, K.-D. a Study of a Nuclear Hydrogen Production Demonstration Plant. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 39, n. 2, p. 111–122, 2007.

CHANG, J.; SHIN, Y.; LEE, K.; KIM, Y.; YOUN, C. Development of a dynamic simulation code for the sulfur-iodine process coupled to a very high-temperature gas-cooled nuclear reactor. **Simulation**, v. 89, n. 2, p. 139–155, 2012.

CHEN, C. C. Representation of solid-liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with the electrolyte NRTL model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 27, n. C, p. 457–474, 1986.

CHO, W. C.; PARK, C. S.; KANG, K. S.; KIM, C. H.; BAE, K. K. Conceptual design of sulfur-iodine hydrogen production cycle of Korea Institute of Energy Research. **Nuclear Engineering and Design**, v. 239, n. 3, p. 501–507, 2009.

CURTIN, S.; GANGI, J. **Fuel Cell Technologies Market Report 2015DoE EERE**

DELETTE, G.; LAURENCIN, J.; USSEGLIO-VIRETTA, F.; VILLANOVA, J.; BLEUET, P.; LAY-GRINDLER, E.; LE BIHAN, T. Thermo-elastic properties of SOFC/SOEC electrode materials determined from three-dimensional microstructural reconstructions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 28, p. 12379–12391, 2013.

DUIVESTYEN, E.; CRUICKSHANK, C. A.; MATIDA, E. Modelling of a porous flowing electrolyte layer in a flowing electrolyte direct-methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 30, p. 13434–13442, 2013.

DUTTA, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1148–1156, 2014.

EKMANIS, J.; TOMSONS, E.; ZELTIŅŠ, N. Projects of High-Temperature Nuclear Reactors. **Latvian Journal of Physics and Technical Sciences**, v. 2, p. 1–52, 2013.

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

GARCÍA, L.; GONZÁLEZ, D.; GARCÍA, C.; GARCÍA, L.; BRAYNER, C. Efficiency of the sulfur-iodine thermochemical water splitting process for hydrogen production based on ADS (accelerator driven system). **Energy**, v. 57, p. 469–477, 2013.

GARCÍA, L.; PÉREZ, J.; GARCÍA, C.; ESCRIVÁ, A.; ROSALES, J.; ABÁNADES, A. Calculation of the packing fraction in a pebble-bed ADS and redesigning of the Transmutation Advanced Device for Sustainable Energy Applications (TADSEA). **Nuclear Engineering and Design**, v. 253, p. 142–152, 2012.

GIACONIA, A.; CAPUTO, G.; SAU, S.; PROSINI, P. P.; POZIO, A.; DE FRANCESCO, M.; TARQUINI, P.; NARDI, L. Survey of Bunsen reaction routes to improve the sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 9, p. 4041–4048, 2009.

GIACONIA, A.; CAPUTO, G.; CEROLI, A.; DIAMANTI, M.; BARBAROSSA, V.; TARQUINI, P.; SAU, S. Experimental study of two phase separation in the Bunsen section of the sulfur-iodine thermochemical cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 5, p. 531–536, 2007.

GIRALDI, M. R.; FRANÇOIS, J. L.; CASTRO-URIEGAS, D. Life cycle greenhouse gases emission analysis of hydrogen production from S-I thermochemical process coupled to a high temperature nuclear reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 19, p. 13933–13942, 2012.

GÓMEZ, X.; FERNÁNDEZ, C.; FIERRO, J.; SÁNCHEZ, M. E.; ESCAPA, A.; MORÁN, A. Hydrogen production: Two stage processes for waste degradation. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 18, p. 8621–8627, 2011.

GRONDIN, D.; DESEURE, J.; OZIL, P.; CHABRIAT, J.-P.; GRONDIN-PEREZ, B.; BRISSE, A. Solid oxide electrolysis cell 3D simulation using artificial neural network for cathodic process description. **Chemical Engineering Research and Design**, p. 1–7, 2012.

HAMID, A. HYSYS: an introduction to chemical engineering simulation for UTM Degree++ program. **Simulation**, 2007.

HARVEGO, E. A.; MCKELLAR, M. G.; O'BRIEN, J. E.; HERRING, J. S. Parametric evaluation of large-scale high-temperature electrolysis hydrogen production using different advanced nuclear

reactor heat sources. **Nuclear Engineering and Design**, v. 239, n. 9, p. 1571–1580, 2009.

HARVEGO, E. A.; REZA, S. M. M.; RICHARDS, M.; SHENOY, A. An evaluation of reactor cooling and coupled hydrogen production processes using the modular helium reactor. **Nuclear Engineering and Design**, v. 236, n. 14–16, p. 1481–1489, 2006.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. **Energy and Fuels**, v. 19, n. 5, p. 2098–2106, 2005.

HASHEMI, F.; ROWSHANZAMIR, S.; REZAKAZEMI, M. CFD simulation of PEM fuel cell performance: Effect of straight and serpentine flow fields. **Mathematical and Computer Modelling**, v. 55, n. 3–4, p. 1540–1557, 2012.

HAWKES, G.; O'BRIEN, J.; STOOT, C.; HAWKES, B. 3D CFD model of a multi-cell high-temperature electrolysis stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 9, p. 4189–4197, 2009.

HUANG, C.; T-RAISSI, A. Analysis of sulfur-iodine thermochemical cycle for solar hydrogen production. Part I: Decomposition of sulfuric acid. **Solar Energy**, v. 78, n. 5, p. 632–646, 2005.

JAEA. **Status report 101 - Gas Turbine High Temperature Reactor (GTHTR300C)**. [s.l.: s.n.]2011. 1-30 p.

KAZEMPOOR, P.; BRAUN, R. J. Model validation and performance analysis of regenerative solid oxide cells: Electrolytic operation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 6, p. 2669–2684, 2014.

KAZEMPOOR, P.; BRAUN, R. J. Hydrogen and synthetic fuel production using high temperature solid oxide electrolysis cells (SOECs). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 9, p. 3599–3612, 2015.

KIM, S. D.; YU, J. H.; SEO, D. W.; HAN, I. S.; WOO, S. K. Hydrogen production performance of 3-cell flat-tubular solid oxide electrolysis stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 78–83, 2012.

KOH, J.; YOON, D.; OH, C. H. Simple Electrolyzer Model Development for High-Temperature Electrolysis System Analysis Using Solid Oxide Electrolysis Cell. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 47, n. 7, p. 599–607, 2010.

KUBO, S.; KASAHARA, S.; OKUDA, H.; TERADA, A.; TANAKA, N.; INABA, Y.; OHASHI, H.; INAGAKI, Y.; ONUKI, K.; HINO, R. A pilot test plan of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process. **Nuclear Engineering and Design**, v. 233, n. 1–3, p. 355–362, 2004a.

KUBO, S.; NAKAJIMA, H.; KASAHARA, S.; HIGASHI, S.; MASAKI, T.; ABE, H.; ONUKI, K. A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine - Sulfur process. **Nuclear Engineering and Design**, v. 233, n. 1–3, p. 347–354, 2004b.

KUMAR, R. V.; SARAKONSRI, T. Introduction to Electrochemical Cells. **High Energy Density Lithium Batteries: Materials, Engineering, Applications**, p. 1–25, 2010.

LAGUNA-BERCERO, M. A.; SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. Performance of solid oxide electrolysis cells based on scandia stabilised zirconia. **Journal of Power Sources**, v. 192, n. 1, p. 126–131, 2009.

LANCHI, M.; CEROLI, A.; LIBERATORE, R.; MARRELLI, L.; MASCHIETTI, M.; SPADONI, A.; TARQUINI, P. S-I thermochemical cycle: A thermodynamic analysis of the HI-H₂O-I₂ system and design of the HIx decomposition section. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 5, p. 2121–2132, 2009.

LATTIN, W. C.; UTGIKAR, V. P. Transition to hydrogen economy in the United States: A 2006 status report. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15 SPEC. ISS., p. 3230–3237, 2007.

LEE, B. J.; CHEON NO, H.; JOON YOON, H.; JUN KIM, S.; SOO KIM, E. An optimal operating window for the Bunsen process in the I-S thermochemical cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 9, p. 2200–2210, 2008.

LEE, B. J.; NO, H. C.; YOON, H. J.; JIN, H. G.; KIM, Y. S.; LEE, J. I. Development of a flowsheet for iodine-sulfur thermo-chemical cycle based on optimized Bunsen reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 5, p. 2133–2143, 2009.

LEYBROS, J.; GILARDI, T.; SATURNIN, A.; MANSILLA, C.; CARLES, P. Plant sizing and evaluation of hydrogen production costs from advanced processes coupled to a nuclear heat source. Part I: Sulphur-iodine cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 1008–1018, 2010.

LI, D.; WANG, L.; ZHANG, P.; CHEN, S.; XU, J. Effects of the composition on the active carbon supported Pd–Pt bimetallic catalysts for HI decomposition in the iodine–sulfur cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 16, p. 6586–6592, 2013.

LI, P.-J.; HUNG, T.-C.; PEI, B.-S.; LIN, J.-R.; CHIENG, C.-C.; YU, G.-P. A thermodynamic analysis of high temperature gas-cooled reactors for optimal waste heat recovery and hydrogen production. **Applied Energy**, v. 99, p. 183–191, 2012.

LINARES, J.; MORATILLA, B. **El hidrógeno y la energía**. [s.l.: s.n.]v. 2. 2007.

LOMMERS, L. J.; SHAHROKHI, F.; MAYER, J. A.; SOUTHWORTH, F. H. AREVA HTR concept for near-term deployment. **Nuclear Engineering and Design**, v. 251, p. 292–296, 2012.

MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, p. 91–108, 1983.

MINGYI, L.; BO, Y.; JINGMING, X.; JING, C. Two-dimensional simulation and critical efficiency analysis of high-temperature steam electrolysis system for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 183, n. 2, p. 708–712, 2008.

MOÇOTEGUY, P.; BRISSE, A. A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 36, p. 15887–15902, 2013.

MOORE, R. C. **DESIGN OPTIONS FOR A BUNSEN REACTOR**. Albuquerque, California: [s.n.]2012. 1-19 p.

MURPHY IV, J. E.; O'CONNELL, J. P. Process simulations of HI decomposition via reactive distillation in the sulfur-iodine cycle for hydrogen manufacture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 4002–4011, 2012.

NATERER, G. F.; DINCER, I.; ZAMFIRESCU, C. **Hydrogen Production from Nuclear Energy**. Ontario, Canadá: Springer, 2013a. 505 p.

NATERER, G. F.; SUPPIAH, S.; STOLBERG, L.; LEWIS, M.; WANG, Z.; DINCER, I.; ROSEN, M. A.; GABRIEL, K.; SECNIK, E.; EASTON, E. B.; PIORO, I.; LVOV, S.; JIANG, J.; MOSTAGHIMI, J.; IKEDA, B. M.; RIZVI, G.; LU, L.; ODUKOYA, A.; SPEKKENS, P.; FOWLER, M.; AVSEC, J. Progress of international hydrogen production network for the thermochemical Cu-Cl cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 2, p. 740–759, 2013b.

NAVASA, M.; YUAN, J.; SUNDÉN, B. Computational fluid dynamics approach for performance evaluation of a solid oxide electrolysis cell for hydrogen production. **Applied Energy**, v. 137, p. 867–876, 2014.

NI, M. Computational fluid dynamics modeling of a solid oxide electrolyzer cell for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 18, p. 7795–7806, 2009.

NI, M. 2D thermal modeling of a solid oxide electrolyzer cell (SOEC) for syngas production by H₂O/CO₂ co-electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 6389–6399, 2012.

NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 9, p. 2337–2354, 2008.

NIETO DEGLIUOMINI, L.; BISET, S.; LUPPI, P.; BASUALDO, M. S. A rigorous computational model for hydrogen production from bio-ethanol to feed a fuel cell stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p. 3108–3129, 2012.

O'BRIEN, J. E.; MCKELLAR, M. G.; HARVEGO, E. A.; STOOT, C. M. High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy - summary of system simulation and economic analyses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 4808–4819, 2010.

OHASHI, H.; INABA, Y.; NISHIHARA, T.; INAGAKI, Y.; TAKEDA, T.; HAYASHI, K.; KATANISHI, S.; TAKADA, S.; OGAWA, M.; SHIOZAWA, S. Performance Test Results of Mock-up Test Facility of HTTR Hydrogen Production System. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 385–392, 2004.

ONUKE, K.; SHIMIZU, S.; NAKAJIMA, H.; IKEZOE, Y.; SATO, S. Coupling of thermochemical hydrogen production processes with an HTGR. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 9, n. 5, p. 391–396, 1984.

OZTURK, I. T.; HAMMACHE, A.; BILGEN, E. An improved process for H₂SO₄ decomposition step of the sulfur-iodine cycle. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n. 1, p. 11–21, 1995.

PATYK, A.; BACHMANN, T. M.; BRISSE, A. Life cycle assessment of H₂ generation with high temperature electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 10, p. 3865–3880, 2013.

QU, Z.; ARAVIND, P. V.; BOKSTEEN, S. Z.; DEKKER, N. J. J.; JANSSEN, A. H. H.; WOUDESTRA, N.; VERKOOIJEN, A. H. M. Three-dimensional computational fluid dynamics modeling of anode-supported planar SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 10209–10220, 2011.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Estimation of parameters for the NRTL equation for excess Gibbs energies of strongly nonideal liquid mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 8, n. 3, p. 413–419, 1969.

RICHARDS, M.; SHENOY, A.; SCHULTZ, K.; BROWN, L.; HARVEGO, E.; MCKELLAR, M.; COUPEY, J. P.; REZA, S. M. M.; OKAMOTO, F.; HANDA, N. H₂-MHR conceptual designs based on the sulphur iodine process and high-temperature electrolysis. **International Journal of Nuclear Hydrogen Production and Applications**, v. 1, n. 1, p. 36, 2006.

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

SAKABA, N.; KASAHARA, S.; ONUKI, K.; KUNITOMI, K. Conceptual design of hydrogen production system with thermochemical water-splitting iodine-sulphur process utilizing heat from the high-temperature gas-cooled reactor HTTR. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 17, p. 4160–4169, 2007.

SEMBLER, W. J.; KUMAR, S. Optimization of a Single-Cell Solid-Oxide Fuel Cell Using Computational Fluid Dynamics. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, v. 8, n. 2, p. 21007, 2011.

SHARMA, S.; GHOSHAL, S. K. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1151–1158, 2015.

SHI, Y.; CAI, N.; LI, C.; BAO, C.; CROISET, E.; QIAN, J.; HU, Q.; WANG, S. Modeling of an anode-supported Ni-YSZ|Ni-ScSZ|ScSZ| LSM-ScSZ multiple layers SOFC cell. Part II. Simulations and discussion. **Journal of Power Sources**, v. 172, n. 1, p. 246–252, 2007.

SHIN, Y.; PARK, W.; CHANG, J.; PARK, J. Evaluation of the high temperature electrolysis of steam to produce hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10–11, p. 1486–1491, 2007.

SHINDO, Y.; ITO, N.; HARAYA, K.; HAKUTA, T.; YOSHITOME, H. Kinetics of the catalytic decomposition of hydrogen iodide in the thermochemical hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 9, n. 8, p. 695–700, 1984.

SPEWOCK, S. BRECHER, LE. TALKO, F. The thermal catalytic decomposition of the sulfur trioxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 2, p. 7–15, 1976.

STEWART, D.; CONTACT, P.; ANTONIA, O. **H2A Production Model Updates - DOE Hydrogen and Fuel Cells Program FY 2011 Annual Progress Report**. [s.l: s.n.]2016. 2009-2012 p.

STOOTS, C. M.; O'BRIEN, J. E.; CONDIE, K. G.; HARTVIGSEN, J. J. High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen production from nuclear energy - Experimental investigations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 4861–4870, 2010.

TERADA, A.; IWATSUKI, J.; ISHIKURA, S.; NOGUCHI, H.; KUBO, S.; OKUDA, H.; KASAHARA, S.; TANAKA, N.; OTA, H.; ONUKI, K.; HINO, R. Development of Hydrogen Production Technology by Thermochemical Water Splitting IS Process Pilot Test Plan. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 44, n. 3, p. 477–482, 2007.

URSUA, A.; GANDIA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. **Proceedings of the IEEE**, v. 100, n. 2, p. 410–426, 2012.

VALDÉS, R.; RODRÍGUEZ, L. R.; LUCIO, J. H. Procedure for optimal design of hydrogen production plants with reserve storage and a stand-alone photovoltaic power system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 4018–4025, 2012.

YAN, X. L.; HINO, R. **Nuclear Hydrogen Production Handbook**. [s.l.: s.n.]2011.

YAN, X.; NOGUCHI, H.; SATO, H.; TACHIBANA, Y.; KUNITOMI, K.; HINO, R. A hybrid HTGR system producing electricity, hydrogen and such other products as water demanded in the Middle East. **Nuclear Engineering and Design**, v. 271, p. 20–29, 2014.

YILDIZ, B.; KAZIMI, M. S. Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 1, p. 77–92, 2006.

YING, Z.; ZHANG, Y.; ZHU, Q.; LIU, J.; ZHOU, J.; WANG, Z.; CEN, K. Influence of the initial HI on the multiphase Bunsen reaction in the sulfur-iodine thermochemical cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 36, p. 15946–15953, 2013.

YOON, H. J.; CHEON NO, H.; KIM, Y. S.; JIN, H. G.; LEE, J. I.; LEE, B. J. Demonstration of the I-S thermochemical cycle feasibility by experimentally validating the over-azeotropic condition in the hydroiodic acid phase of the Bunsen process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 19, p. 7939–7948, 2009.

ZHANG, W.; YU, B.; XU, J. Efficiency evaluation of high-temperature steam electrolytic systems coupled with different nuclear reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12060–12068, 2012.

ZHANG, X.; O'BRIEN, J. E.; O'BRIEN, R. C.; HARTVIGSEN, J. J.; TAO, G.; HOUSLEY, G. K. Improved durability of SOEC stacks for high temperature electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 1, p. 20–28, 2013.

ZHANG, Y.; PENG, P.; YING, Z.; ZHU, Q.; ZHOU, J.; WANG, Z.; LIU, J.; CEN, K. Experimental investigation on multiphase bunsen reaction in the thermochemical sulfur-iodine cycle. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 8, p. 3021–3028, 2014.

ZHANG, Y.; ZHOU, J.; WANG, Z.; CEN, K. Detailed kinetic modeling and sensitivity analysis of hydrogen iodide decomposition in sulfur-iodine cycle for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 2, p. 627–632, 2008.

ZHANG, Z.; WU, Z.; SUN, Y.; LI, F. Design aspects of the Chinese modular high-temperature gas-cooled reactor HTR-PM. **Nuclear Engineering and Design**, v. 236, n. 5–6, p. 485–490, 2006.

ZHANG, Z.; YUE, D.; YANG, G.; CHEN, J.; ZHENG, Y.; MIAO, H.; WANG, W.; YUAN, J.; HUANG, N. Three-dimensional CFD modeling of transport phenomena in multi-channel anode-supported planar SOFCs. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 84, p. 942–954, 2015.

ZHU, Q.; ZHANG, Y.; YING, Z.; WANG, S.; WANG, Z.; ZHOU, J.; CEN, K. Kinetic and thermodynamic studies of the Bunsen reaction in the sulfur-iodine thermochemical process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 21, p. 8617–8624, 2013a.

ZHU, Q.; ZHANG, Y.; YING, Z.; ZHOU, J.; WANG, Z.; CEN, K. Occurrence of the Bunsen side reaction in the sulfur-iodine thermochemical cycle for hydrogen production. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 14, n. 4, p. 300–306, 2013b.

ZHU, Q.; ZHANG, Y.; ZHOU, C.; WANG, Z.; ZHOU, J.; CEN, K. Optimization of liquid-liquid phase separation characteristics in the Bunsen section of the sulfur-iodine hydrogen production process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 6407–6414, 2012.

ZÜTTEL, A.; REMHOF, A.; BORGSCHULTE, A.; FRIEDRICHS, O. Hydrogen: the future energy carrier. **Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences**, v. 368, n. 1923, p. 3329–3342, 2010.