

NOVOS AVANÇOS NO PROCESSO DE FABRICO DE ESPUMAS DE CÉRIA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO PELA VIA TERMOQUÍMICA SOLAR

Oliveira F.A.C., Mouquinho A., Barreiros M.A.

Unidade de Materiais para a Energia, Laboratório de Energia, Laboratório Nacional de Energia e Geologia I.P.,
Estrada do Paço do Lumiar 22, 1649-038 Lisboa, Portugal, e-mails: fernando.oliveira@lneg.pt;
ana.mouquinho@lneg.pt; alexandra.barreiros@lneg.pt

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.5090>

RESUMO

Este trabalho reporta um processo alternativo ao utilizado anteriormente para a produção de espumas de céria, pelo método de replicação de esponjas polimérica patenteado, em 1963, por Schwartzwalder e Somers. As referidas espumas destinam-se a servir de catalisadores à reação de separação da água pela via termoquímica solar. Esta via envolve um ciclo redox, em que a redução endotérmica da céria ocorre a $T \sim 1400^\circ\text{C}$, em atmosfera de argon, e a oxidação tem lugar a $T \sim 1000^\circ\text{C}$, em presença de vapor de água. O aquecimento foi efetuado por radiação solar concentrada em fornos solares de 1,5 kW, concebidos para o efeito, disponíveis no Laboratório PROMES-CNRS (Odeillo, França). A adição de 5% PVA à suspensão permitiu evitar o colapso da estrutura celular durante a etapa de queima do substrato de PU, permitindo obter uma microestrutura mais porosa, que promoveu a formação de H_2 pela via termoquímica solar. Ficou assim demonstrado que a microestrutura deste novo material teve um efeito benéfico na produção de H_2 , ou seja, estima-se que o H_2 produzido por este material (CF5) seja cerca do dobro do anterior (CF), com base nos teores de CO e O_2 registados.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrogénio, Separação da Água, Combustível Solar, Ciclo Termoquímico Solar, Materiais Redox, Céria

ABSTRACT

This work highlights an alternative approach to the manufacturing of ceria foams by the polymeric sponge replica method patented, in 1963, by Schwartzwalder and Somers. These foams are intended to serve as catalysts for the solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle route. This involves a redox cycle, in which the endothermic reduction of the ceria occurs at $T \sim 1400^\circ\text{C}$, in argon atmosphere, and oxidation takes place at $T \sim 1000^\circ\text{C}$, in the presence of water vapour. Concentrated solar radiation was used as heating source in suitably designed solar furnaces of 1.5 kW available at the PROMES-CNRS Laboratory (Odeillo, France). Additions of 5 wt.% PVA to the slurries played a crucial role in preventing the collapse of the cell structure during the burning out of the PU template, resulting in a more porous microstructure, which promoted the formation of H_2 by redox reactions involved in the solar thermochemical cycle. It was thus demonstrated that the microstructure of this new material had a beneficial effect on the production of H_2 , i.e., one estimates that the H_2 yield of the developed material (CF5) is about twice the reported for the previous one (CF), based on the CO and O_2 yields recorded.

KEYWORDS: Hydrogen, Water Splitting, Solar Fuel, Solar Thermochemical Cycle, Redox Materials, Ceria

INTRODUÇÃO

A conversão de energia solar em combustíveis gasosos, como sejam o gás sintético (mistura de CO/H₂) e o H₂, ou em combustíveis líquidos, como é o caso do querosene, oferece a vantagem de se poder armazenar a energia solar de forma transportável e sustentável. Nas últimas quatro décadas, tem sido equacionada a utilização da energia solar concentrada - como fonte de aquecimento - para a produção de H₂ pela via termoquímica, que envolve a redução endotérmica de um material redox (como a céria, CeO₂), tipicamente a temperaturas superiores a 1400 °C, e consequente libertação de oxigénio. Seguidamente, a CeO₂ reduzida é arrefecida a cerca de 1000 °C, sendo reoxidada em contacto com vapor de água ou CO₂, dando origem à produção de gases combustíveis, H₂ e/ou CO, respetivamente. Todavia, a eficiência deste processo é, regra geral, baixa e dependente do desempenho do material redox e da concepção do reator químico usados (D'Souza, 2013). Em trabalhos anteriores, constatou-se que as cinéticas da reação eram favorecidas pela utilização de CeO₂ com estrutura tridimensional ordenada (Oliveira *et al.*, 2018; Pullar *et al.*, 2019). O mesmo sucede no caso da separação de H₂O (Abanades, 2019). No entanto, a redução de CeO₂ requer temperaturas muito elevadas (> 1500 °C) e pressões parciais de oxigénio muito baixas (< 10⁻⁵ bar), o que limita a produção de H₂. Por conseguinte, neste estudo, optou-se por modificar a morfologia da céria procurando aumentar a sua área superficial específica e a interligação dos poros, de modo a facilitar o transporte das espécies reativas de e para os locais de oxidação, permitindo uma maior taxa de produção de H₂ a temperaturas mais baixas.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Foram fabricadas espumas de céria pelo método de replicação de esponjas de poliuretano (PU), utilizadas como suporte (Oliveira *et al.*, 2004). Uma vez selecionada a esponja de PU e a respetiva geometria (cilindros de diâmetro e de altura igual a 20 mm), esta foi imersa na suspensão aquosa contendo 60% de CeO₂ (Aldrich Chemistry, com d₅₀ < 5 µm e grau de pureza de 99,9%). Foi, ainda, adicionado um dispersante (Targon 1128, BK Giulini) e dois ligantes (1% em peso quer de caulinite, quer de bentonite), que foram misturados num jarro de porcelana com bolas de alumina, num moinho de rolos, durante 12 h. As esponjas foram impregnadas sob vácuo e depois passadas numa calandra para remoção do excesso de suspensão. Foram, seguidamente, secas numa estufa de temperatura e humidade controladas e calcinadas a 1000 °C para a queima do PU, em atmosfera de ar, num forno com sistema de extração de gases. Posteriormente, as réplicas foram sinterizadas a 1450 °C, durante 30 minutos (doravante estas espumas são denominadas por CF). Neste estudo, optou-se por substituir os ligantes inorgânicos por um ligante orgânico. À suspensão foi adicionado 5% em peso de álcool polivinílico (PVA, Riedel-de Haen, lote 63018), devidamente dissolvido, à qual se adicionou um novo dispersante (Dolapix CE64, Zschimmer & Schwarz), tendo a mistura sido realizada num misturador de hélices (Heidolph), a 700 rpm, durante cerca de 30 minutos. O procedimento subsequente foi idêntico ao descrito anteriormente, tendo as espumas resultantes a designação de CF5. Determinou-se a densidade das espumas obtidas e observou-se as respetivas microestruturas num microscópio eletrónico de varrimento (SEM, Philips XL30 FEG). Estes materiais foram ensaiados num forno solar do Laboratório PROMES-CNRS (Odeillo, França) de 1,5 kW, em condições de temperatura e atmosfera controladas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As espumas CF apresentaram uma densidade de 1,01±0,13 g cm⁻³ (correspondente a uma porosidade de 86%, tendo em conta que a densidade da céria, determinada por picnometria de hélio, foi de 7,15 g cm⁻³). No caso em que foram utilizados aditivos inorgânicos (1% bentonite e 1% caulinite), os ligamentos e as paredes de célula apresentavam uma microestrutura densa e o tamanho médio de células rondou os 500 µm. A adição de 5% PVA traduziu-se na obtenção de espumas CF5 com densidade de 1,03±0,03 g cm⁻³ e tamanho de célula semelhante (em média 500 µm), mas com uma estrutura contendo microporosidade (Fig.1).

No caso da exposição indireta à radiação solar concentrada, obteve-se para os ciclos termoquímicos (tipicamente a temperatura de redução foi de 1400 °C, em atmosfera de argon, seguida de reoxidação, a 1050 °C, quer em 50%CO₂:50%Ar, quer em 45%H₂O:55%Ar), teores de O₂ formado na gama de 22-32 µmol g⁻¹, para CF, e de 44-52 µmol g⁻¹, para CF5, o que equivale a 95-115 µmol g⁻¹ de H₂, ou seja 0,6-0,8 mL min⁻¹ g⁻¹ (Haeussler *et al.*, 2020). A diferença nos teores de O₂, e consequente efeito na respetiva produção de CO e/ou H₂, deve-se ao facto de os ligantes inorgânicos terem promovido a densificação, a formação de Ce_{4,67}Si₃O₁₃ e o crescimento de grão (cf. Fig. 1). A presença de microporos aumentou ligeiramente a área específica (0,25 m² g⁻¹ para CF5 e 0,10 m² g⁻¹ para CF), medida por adsorção de N₂ a -196 °C, o que permitiu melhorar o respetivo desempenho em termos de produção de gases combustíveis (Fig.2). Quando se optou pelo aquecimento através da exposição direta à radiação solar, registou-se um aumento dos teores de O₂ e H₂ produzidos da ordem de 15%. Isto deverá estar relacionado com as diferenças de temperatura e os fenómenos de transferência de calor envolvidos nas duas configurações utilizadas. No caso da separação da molécula de CO₂, é notória a diferença de teores de CO produzida por CF5 (134±4 µmol g⁻¹) e CF (66±10 µmol g⁻¹), embora as condições de aquecimento não tenham sido as mesmas.

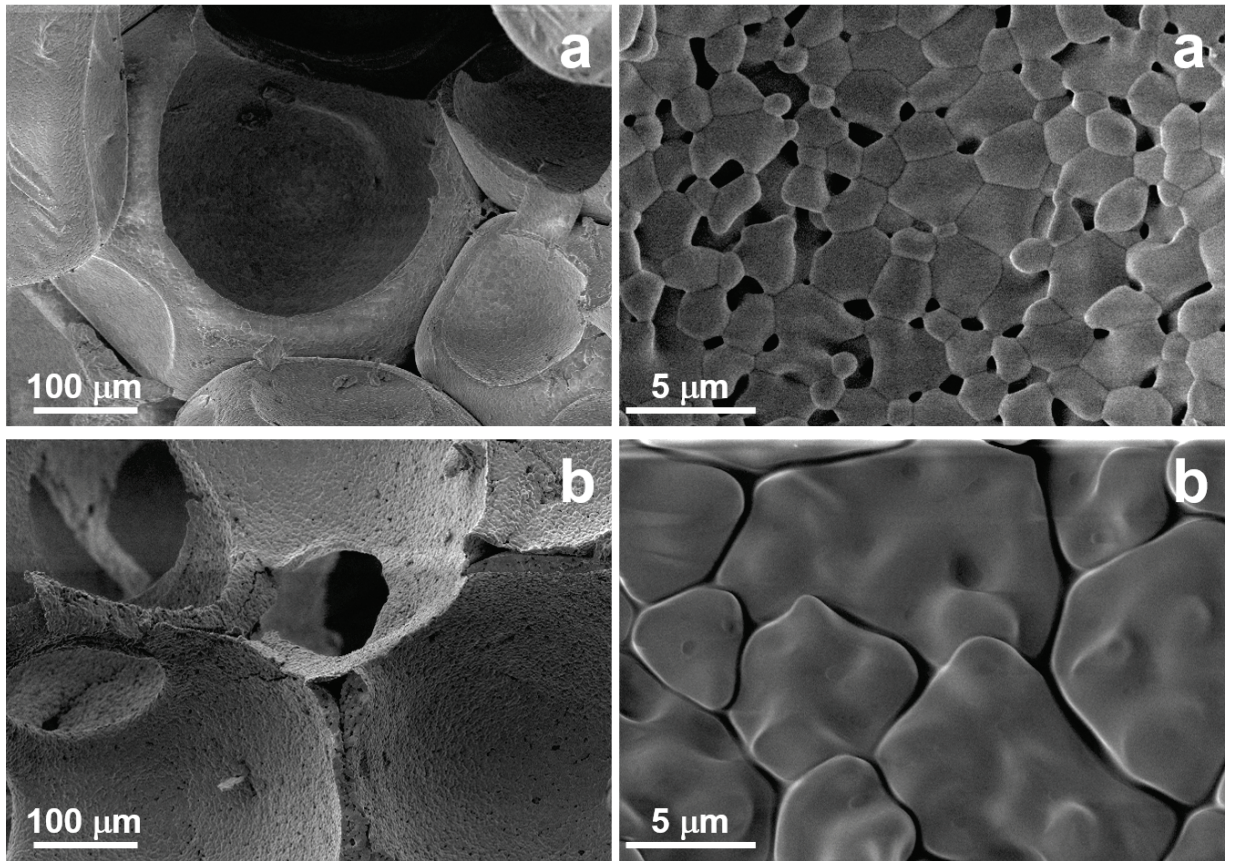


Fig. 1. Micrografias obtidas por SEM mostrando a macroestrutura e a microestrutura das espumas CF5 (a) e CF (b).

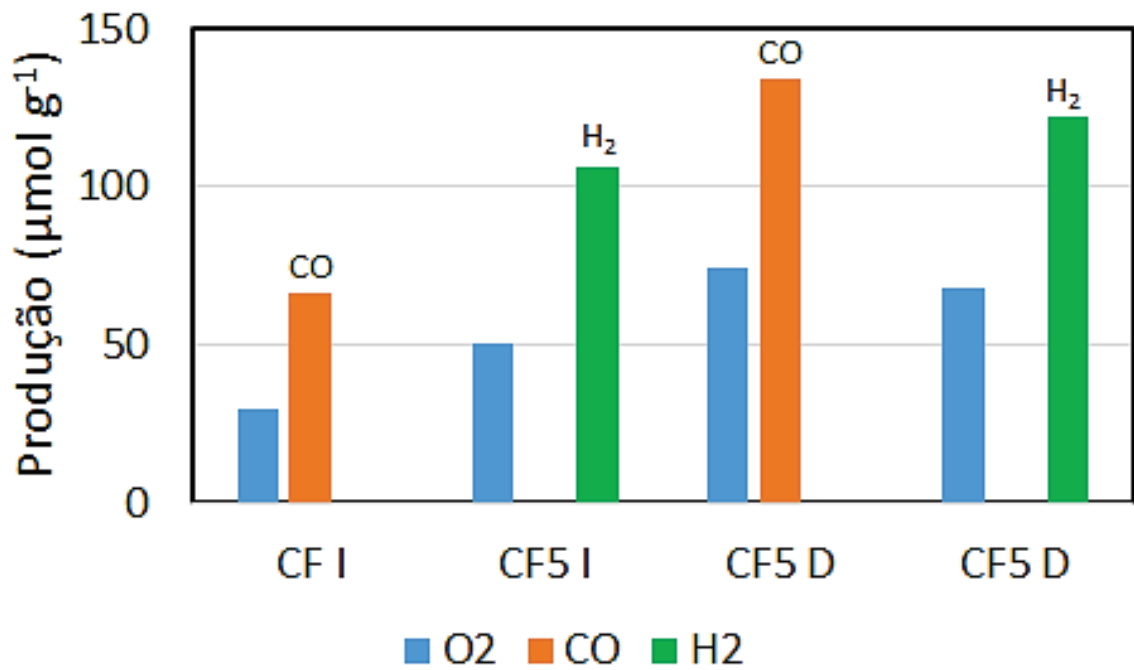


Fig. 2. Produções médias de CO e H₂ obtidas em condições de aquecimento direto (D) e indireto (I) para CF e CF5 (adaptado de Oliveira *et al.*, 2018; Haeussler *et al.*, 2020).

Devido ao seu baixo desempenho, optou-se por não realizar ensaios de CF em condições de aquecimento indireto na separação de H₂O. De acordo com a estequiometria das reações envolvidas, o teor de H₂ produzido não deverá exceder o dobro do O₂ resultante da redução da CeO₂. Nos casos em que tal não acontece, a diferença é devida à variabilidade associada às condições de aquecimento, que, por sua vez, está diretamente relacionada com a radiação solar direta (DNI) que varia ao longo do dia.

CONCLUSÕES

A adição de 5% PVA à suspensão evita o colapso da estrutura celular e promove a formação de H₂ pela via termoquímica solar. Este resultado sugere que a microestrutura deste novo material tem um efeito significativo na produção de H₂, pois permitiu obter cerca do dobro da quantidade de CO produzida pelo material CF. No caso de se optar por aquecimento direto, o teor de H₂ é cerca de 15% superior ao registado por aquecimento indireto.

AGRADECIMENTOS

A colaboração do Doutor Stéphane Abanades e de Anita Haeussler foi essencial para a realização dos ensaios nos fornos solares do Laboratório PROMES-CNRS, a quem se agradece todo o apoio prestado, bem como o acesso à referida infraestrutura e o financiamento concedido através dos projetos SFERA II e III.

Este trabalho foi também financiado pela FCT através do projeto H2CORK (contrato n.º 016862, PTDC/CTMENE/6762/2014 e POCI-01-0145-FEDER-016862) e da infra-estrutura INIESC (contrato ALT20-03-0145-FEDER-022113) e pela UE através dos projetos SFERA II (contrato n.º 312643) e SFERA III (contrato n.º 823802).

Agradece-se à Flexipol – Espumas Sintéticas S. A., Hans Barnstorf & Co, Lda e à Rauschert Portuguesa Lda, a oferta das esponjas de PU, do Dolapix CE64 e da caulinite, respetivamente.

REFERÊNCIAS

Abanades, S. (2019). Metal oxides applied to thermochemical water-splitting for hydrogen production using concentrated solar energy. *ChemEngineering* 3: 63.

D'Souza, L. (2013). Thermochemical hydrogen production from water using reducible oxide materials: a critical review. *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 2:7.

Haeussler, A., Abanades, S., Oliveira, F.A.C., Barreiros, M.A., Caetano, A.P.F., Novais, R.M. and Pullar, R.C. (2020). Solar redox cycling of ceria structures based on fiber boards, foams, and biomimetic cork-derived ecoceramics for two-step thermochemical H₂O and CO₂ splitting. *Energy Fuels*, 34, 9037–9049.

Oliveira, F.A.C., Dias, S., Mascarenhas, J., Ferreira, J.M.F., Olhero, S. and Dias, D. (2004). Fabrication of cellular cordierite foams. In *Mater. Sci. Forum*, Martins R., Fortunato, E., Ferreira, I., Carlos Dias, C. (eds), Vol. 455-456, pp. 177–181. Trans Tech Publications Ltd, Uetikon-Zuerich.

Oliveira, F.A.C., Barreiros, M.A., Abanades, S., Caetano, A.P.F., Novais and R.M., Pullar, R.C. (2018). Solar thermochemical CO₂ splitting using cork-templated ceria ecoceramics. *J. CO₂ Util.* 26, 552–563.

Pullar, R.C., Novais, R.M., Caetano, A.P.F., Barreiros, M.A., Abanades, S. and Oliveira, F.A.C. (2019). A Review of solar thermochemical CO₂ splitting using ceria-based ceramics with designed morphologies and microstructures. *Front. Chem.* 7:601.