LUCIANO GIANNECCHINI NIGRO

CONCEPÇÃO DE UM RECEPTOR DE CAVIDADE PARA CONCENTRAÇÃO DE
ENERGIA SOLAR PARA APLICAÇÃO EM REATORES QUÍMICOS

São Paulo

2015

LUCIANO GIANNECCHINI NIGRO

CONCEPÇÃO DE UM RECEPTOR DE CAVIDADE PARA CONCENTRAÇÃO DE
ENERGIA SOLAR PARA APLICAÇÃO EM REATORES QUÍMICOS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.

São Paulo
2015

LUCIANO GIANNECCHINI NIGRO

CONCEPÇÃO DE UM RECEPTOR DE CAVIDADE PARA CONCENTRAÇÃO DE
ENERGIA SOLAR PARA APLICAÇÃO EM REATORES QUÍMICOS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de concentração:
Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. José Roberto
Simões Moreira

São Paulo
2015

Catálogo-na-publicação

Nigro, Luciano Giannecchini

Concepção de um receptor de cavidade para concentração de energia solar para aplicação em reatores químicos / L. G. Nigro -- São Paulo, 2015.
113 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1.Energia solar 2.Receptor de cavidade 3.Hidrogênio I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer à minha família, que participou da elaboração e conclusão deste trabalho, seja de forma direta ou indireta. Sou sempre grato aos meus pais, Luiz e Eliana, pela educação e apoio de todas as formas que sempre me deram. Também agradeço aos meus avós, irmão, sogros, primos, cunhados, tios e tias que com sua convivência fazem as coisas acontecerem na minha vida.

Agradeço muito à minha noiva, Rejane, pelo seu apoio, amor, paciência, incentivo e também pela motivação nos momentos de dúvida.

Agradeço também ao orientador deste trabalho, Prof. Dr. José Roberto Simões Moreira por sua colaboração direta no meu desenvolvimento. E aos colegas do SISEA pelas discussões e ideias que contribuíram para o melhoramento do produto final.

Aos amigos e professores do curso que me proporcionaram maior conhecimento geral e certamente favoreceram o tema.

Aos amigos que entenderam a minha ausência enquanto fazia este trabalho, que sabem que a amizade vai além da presença em todos os momentos.

Por fim, agradeço ao Sol, porque sem ele nada disso seria possível.

RESUMO

Este trabalho dimensionou um receptor de cavidade para uso como reator químico de um ciclo de conversão de energia solar para energia química. O vetor energético proposto é o hidrogênio. Isso implica que a energia solar é concentrada em um dispositivo que absorve a radiação térmica e a transforma em energia térmica para ativar uma reação química endotérmica. Essa reação transforma o calor útil em gás hidrogênio, que por sua vez pode ser utilizado posteriormente para geração de outras formas de energia. O primeiro passo foi levantar os pares metal/óxido estudados na literatura, cuja finalidade é ativar um ciclo termoquímico que possibilite produção de hidrogênio. Esses pares foram comparados com base em quatro parâmetros, cuja importância determina o dimensionamento de um receptor de cavidade. São eles: temperatura da reação; estado físico de reagentes e produtos; desgaste do material em ciclos; taxa de reação de hidrólise e outros aspectos. O par escolhido com a melhor avaliação no conjunto dos parâmetros foi o tungstênio e o trióxido de tungstênio (W/WO_3). Com base na literatura, foi determinado um reator padrão, cujas características foram analisadas e suas consequências no funcionamento do receptor de cavidade. Com essa análise, determinaram-se os principais parâmetros de projeto, ou seja, a abertura da cavidade, a transmissividade da janela, e as dimensões da cavidade. Com base nos resultados anteriores, estabeleceu-se um modelo de dimensionamento do sistema de conversão de energia solar em energia útil para um processo químico. Ao se analisar um perfil de concentração de energia solar, calculou-se as eficiências de absorção e de perdas do receptor, em função da área de abertura de um campo de coleta de energia solar e da radiação solar disponível. Esse método pode ser empregado em conjunto com metodologias consagradas e dados de previsão de disponibilidade solar para estudos de concentradores de sistemas de produção de hidrogênio a partir de ciclos termoquímicos.

Palavras-chave: Energia solar; receptor de cavidade; hidrogênio.

ABSTRACT

This work aimed to design a cavity receptor for purpose of chemical reactor for cycles of energy conversion of solar energy to chemical energy. The proposed chemical agent is hydrogen gas. Solar energy is concentrated in a device that absorbs thermal radiation, transforming it in thermal energy, used to activate chemical reactions. This reaction transforms the heat in hydrogen gas and the last, in its turn, can be used to generate other forms of energy. The first step on this work was an assessment of metal/oxides pairs studied in literature, which can be used to activate thermochemical cycles for hydrogen production. These pairs were compared based in four parameters, important to cavity receptor design: reaction temperature, physical state of the reactants and products, material resistance to several cycles; hydrolysis reaction rate and other aspects. The chosen pair, rated as the higher average in all parameters, was the pair tungsten and tungsten trioxide. (W/WO_3). Based in the literature, it was determined a standard reactor, which was studied regarding cavity reactor performance. By such analysis, it was possible to determine the main design parameters, therefore, cavity aperture, window transmissivity, and the cavity geometric dimensions. The results allowed to establish a mathematical model in which solar energy can be converted in useful energy for chemical processes, inside a cavity receptor. Given a profile of solar energy concentration, it was calculated absorption and energy lost efficiencies, related to a solar concentration field and radiation available. This method can be used in tandem with available methodologies and data of solar predictions for hydrogen production by concentration systems via thermochemical cycles.

Keywords: Solar energy; cavity receiver; hydrogen.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Exemplo de refração com lentes de Fresnel.	16
Figura 2.2 - Exemplo de concentração com espelhos.	17
Figura 2.3 - Esquema do não-paralelismo dos raios solares por efeito da esfera solar vista da Terra.	17
Figura 2.4 - Desvio da concentração solar devido ao não-paralelismo causado pela esfera solar vista da Terra.	18
Figura 2.5 - Modelo comercial de concentrador de calha parabólica (ARCHIMEDES SOLAR ENERGY, 2015).	20
Figura 2.6 – Modelo comercial de concentrador de prato parabólico (SOLAR-THERMAL.COM, 2015).	21
Figura 2.7 - Campo solar de concentração com torre central (WANG, 2015).	22
Figura 2.8 - Reflexão em parábola inclinada causa desvio do ponto focal.	24
Figura 2.9 - Seção transversal de um CPC linear.	25
Figura 2.10 - Reflexão de luz em um CPC. a) Ângulo de incidência menor que o meio ângulo de aceitação. b) Ângulo de incidência maior que o meio ângulo de aceitação.	25
Figura 2.11 - Esquema ilustrativo de uma cavidade com orifício pequeno.	27
Figura 2.12 - Circuito térmico equivalente para uma cavidade.	28
Figura 2.13 - Efeito da geometria e propriedades de superfície na absortividade da cavidade.	29
Figura 2.14 - Temperatura de estagnação em função da concentração solar, para alguns valores de fração de calor.	31
Figura 2.15 - Distribuição do fluxo solar no plano focal do concentrador de Steinfeld & Schubnell (1993).	32
Figura 2.16 - Eficiência de absorção em função da temperatura da cavidade, para alguns valores de raio da abertura da cavidade.	33
Figura 2.17 - Eficiência de absorção em função do raio de abertura. (STEINFELD; SCHUBNEL, 1993)	34
Figura 2.18 - Eficiência global do sistema em função da temperatura e raio de abertura da cavidade. (STEINFELD; SCHUBNEL, 1993)	34
Figura 2.19 - Diferentes rotas para obtenção de hidrogênio solar. (Adaptado de Steinfeld 2005)	37

Figura 2.20 - Fluxograma da produção de hidrogênio com tungstênio.	42
Figura 2.21 - Esquema do reator solar de duas câmaras.	43
Figura 2.22 - Corte esquemático do reator de cavidade rotacional ROCA.....	47
Figura 2.23 - Variação da temperatura superficial do reator ROCA com o tempo de operação.....	47
Figura 2.24 - Esquema ilustrativo do reator de cavidade ZIRRUS.	49
Figura 2.25 - Esquema ilustrativo do reator com absorvedor opaco.	50
Figura 2.26 - Reator de fluxo vortical para decomposição do gás natural.....	52
Figura 2.27 - Reator de tubos para decomposição do gás natural.....	53
Figura 2.28 - Esquema do reator de 50 kW para decomposição do metano.	55
Figura 2.29 - Reator de 10 kW para decomposição do metano.	57
Figura 2.30 - Esquema de processos solares termoquímicos de duas etapas.	58
Figura 2.31 - Reator solar de cavidade para produção de gás de síntese.	60
Figura 2.32 - Instalação experimental com o reator tubular.	61
Figura 2.33 - Reator solar durante a montagem.....	62
Figura 3.1 - Modelo esquemático do receptor de cavidade adotado.....	67
Figura 3.2 - Corte longitudinal do receptor de cavidade e indicação dos principais elementos.	68
Figura 3.3 - Sistema do receptor em análise no balanço de energia.	70
Figura 3.4- Circuito elétrico equivalente para as perdas por condução do receptor de cavidade.	72
Figura 3.5 - Circuito elétrico equivalente para a parede cilíndrica.....	73
Figura 4.1 - Fluxograma do ciclo termoquímico baseado em tungstênio..	83
Figura 4.2 - Esquema das dimensões padrão do receptor de cavidade.	84
Figura 4.3 - Comparação do aumento da energia entregue pelo sistema concentrador em relação ao aumento da dimensão característica da cavidade.	89
Figura 4.4 - Comportamento da perda de energia em relação à variação da espessura do isolamento.....	90
Figura 4.5 - Variação de fluxo de energia com a temperatura da superfície do receptor.....	91
Figura 4.6 - Energia por radiação que atravessa a abertura em relação à transmitância da janela.	92

Figura 4.7 - Comparação das formas de perda de energia em relação às dimensões características do receptor de cavidade.	93
Figura 4.8 - Absortividade efetiva em função do diâmetro de abertura.	94
Figura 4.9 - Absortividade efetiva em função do diâmetro da cavidade.	95
Figura 4.10 - Absortividade efetiva em função do comprimento da cavidade.	95
Figura 4.11 - Absortividade efetiva em função da área interna da cavidade.	96
Figura 4.12 - Absortividade efetiva em função da absortividade da superfície interna da cavidade.	97
Figura 4.13 - Variação da temperatura da cavidade em função da concentração de radiação solar.	98
Figura 4.14 - Eficiência do receptor de cavidade em relação às perdas por condução e convecção em função da temperatura.	99
Figura 4.15 – Eficiência global do receptor de cavidade em função da temperatura, para alguns valores de concentração.	100
Figura 4.16 - Distribuição da potência de um concentrador sobre o plano focal.	101
Figura 4.17 - Eficiência global do receptor de cavidade em função da área de refletores.	102
Figura 4.18 - Eficiência global do receptor de cavidade em função do diâmetro da abertura, para algumas áreas de refletores.	103
Figura 4.19 - Eficiência global do receptor em função do diâmetro de abertura, para alguns valores de irradiação direta.	105
Figura 4.20 - Eficiência global do receptor em função da irradiação direta, para alguns valores de área dos refletores.	105
Figura 4.21 - Produção de hidrogênio no receptor de cavidade estudado em função da potência térmica coletada, para eficiência de hidrolisador igual a 80%.	106
Figura 4.22 - Produção de hidrogênio no receptor de cavidade estudado em função da potência térmica coletada, para eficiência de hidrolisador igual a 50%.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Faixa de valores para temperaturas de redução dos pares metal- óxidos.	78
Tabela 4.2- Resumo da avaliação dos critérios para os pares redox.	81
Tabela 4.3 – Parâmetros e considerações para dimensionamento do receptor de cavidade.	85
Tabela 4.4 - Fluxos energéticos para valores de diâmetro da abertura da cavidade.	86
Tabela 4.5 - Radiação emitida pela cavidade com o aumento do diâmetro da abertura.	87
Tabela 4.6 - Perdas de energia em função do diâmetro da cavidade.	87
Tabela 4.7 - Perdas de energia em função do diâmetro da cavidade.	88
Tabela 4.8 - Relação da absortividade efetiva em função da área interna da cavidade.	97

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 SOL E A RADIAÇÃO SOLAR	15
2.2 CONCENTRAÇÃO DA RADIAÇÃO SOLAR	16
2.3 RECEPTOR DE CAVIDADE	26
2.4 CICLOS TERMOQUÍMICOS SOLARES	35
2.4.1 <i>Hidrogênio a partir da dissociação da água</i>	36
2.4.2 <i>Redução de óxidos metálicos</i>	38
2.5 TECNOLOGIAS DE RECEPTOR DE CAVIDADE	43
2.5.1 <i>Reatores solares para produção de hidrogênio</i>	45
2.5.2 <i>Reatores solares para decomposição do metano</i>	50
2.5.3 <i>Reatores solares para produção de gás de síntese</i>	57
3 MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1 PARÂMETROS DE ESCOLHA DO CICLO TERMOQUÍMICO	63
3.1.1 <i>Temperatura de reação</i>	63
3.1.2 <i>Estado Físico de reagentes e produtos</i>	64
3.1.3 <i>Desgaste do material em ciclo</i>	65
3.1.4 <i>Taxa de reação de hidrólise e outros aspectos da hidrólise</i>	66
3.2 CONCEPÇÃO DO SISTEMA	66
3.3 ANÁLISE ENERGÉTICA DO RECEPTOR DE CAVIDADE	69
3.3.1 <i>Balanço de energia</i>	69
3.3.2 <i>Energia consumida na reação</i>	71
3.3.3 <i>Perdas por condução</i>	71
3.3.4 <i>Perdas por aquecimento de gás inerte</i>	74
3.3.5 <i>Perdas por reirradiação</i>	74
3.4 ENERGIA ÚTIL EM UM RECEPTOR DE CAVIDADE.....	74
4 O CICLO TERMOQUÍMICO E SUA ANÁLISE	77
4.1 PARÂMETROS DE ESCOLHA DO CICLO TERMOQUÍMICO	77

4.1.1 Temperatura de reação	78
4.1.2 Estado físico de reagentes e produtos	79
4.1.3 Desgaste do material em ciclo	79
4.1.4 Taxa de reação de hidrólise e outros aspectos	80
4.1.5 Escolha do par metal-óxido	80
4.1.6 O ciclo termoquímico W/WO ₃	82
4.2 DIMENSIONAMENTO	84
4.3 CAVIDADE	85
4.3.1 Absortividade efetiva da cavidade	94
4.4 EFICIÊNCIA DA CAVIDADE	98
4.5 ENERGIA ÚTIL NO RECEPTOR DE CAVIDADE	100
5 CONCLUSÕES	108
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

1 INTRODUÇÃO

O debate relacionado a energias renováveis vêm ganhando espaço nos mais diversos meios. Apesar de não ser um tema novo, novas preocupações favorecem a aceitação desse modelo de geração. As motivações que o impulsionam incluem eficiência energética, segurança energética, diversificação das matrizes, custos, criação de empregos, problemas ambientais decorrentes das tecnologias dominantes, e outros mais. Entre essas tecnologias destaca-se a energia solar.

O Sol sempre foi o principal fornecedor de energia da Terra, e ainda o é. Toda a vida da biosfera retira do Sol o sustento energético, seja direta ou indiretamente. No entanto, do ponto de vista da sociedade humana, a maior parte de sua energia não é aproveitada diretamente, ou é utilizada de formas indiretas. Apesar disso, grande entusiasmo da opinião pública espera que essa tecnologia tenha mais penetração no futuro.

Algumas aplicações têm vantagens que as fazem ser viáveis se comparadas com outras formas de geração. As mais famosas, dentre as que aproveitam energia solar, são coletores planos para aquecimento de água ou conversão em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico. As indústrias desse setor têm apresentado crescimento expressivo nos últimos anos, corroborando a hipótese de futuro promissor dessas tecnologias.

No entanto, essa fonte tem possibilidade de ser aproveitada de forma mais ampla. Outras aplicações menos conhecidas, mas não menos promissoras, incluem gaseificação de biomassa, geração de energia elétrica por meio de ciclos térmicos de calor, entre outros. De especial interesse é a Química Térmica Solar, capaz de usar o Sol como fonte energética para seus processos.

A Química Térmica Solar, pelo que relata Palumbo et al (2004) em sua revisão da literatura, emergiu como uma atividade de pesquisa multidisciplinar envolvendo laboratórios, universidades e indústrias por todo o globo. O trabalho consiste em desenvolver ciência e tecnologia necessária para transformar energia solar em combustíveis químicos em escala industrial, de forma economicamente viável. Isso inclui substituir combustíveis fósseis por energia solar concentrada como fonte de calor de processo, produção de *commodities* químicas ou conversão de materiais tóxicos ou poluentes em matérias úteis.

Não importa a finalidade, o princípio por trás da tecnologia é o mesmo: energia solar concentrada inicia uma reação endotérmica em alta temperatura. O cerne do processo é o reator. Ele precisa ser um sistema mecânico confiável que suporte a transferência de calor e reação química. Para um reator solar isso significa que os materiais e métodos de construção operem a temperaturas de 1200 a mais de 2500 K dependendo do processo. Significa que o reator deve suportar os choques térmicos inerentes à natureza da energia solar.

Se os processos químicos solares forem caminhos economicamente interessantes para o desenvolvimento sustentável de energia, o reator solar deve efetivamente transformar energia solar em energia química. Um conversor eficiente implica em menores campos de heliostatos para uma mesma taxa de produção. Inclui-se a isso a capacidade de se obter temperaturas mais elevadas para diferentes processos.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a concepção e dimensionamento de um receptor de cavidade para utilização em ciclos termoquímicos. Esse receptor terá como fonte única de energia a radiação solar. A energia térmica retida na cavidade deverá ser suficiente para ativar reações químicas de interesse industrial.

Com esse equipamento, espera-se que seja desenvolvida a capacidade de projetar dispositivos semelhantes, capazes de operar outros processos químicos, ou até mesmo outros ciclos de potência. Isso porque este trabalho faz parte de um grupo de pesquisa na área solar. Esse grupo tem como objetivo desenvolver tecnologias para diversas aplicações, o que justifica o interesse em capacitação do recurso humano.

Sendo assim, os objetivos específicos do trabalho são:

- Concepção da geometria do receptor;
- Temperatura de operação e do tipo de cavidade;
- Determinação das dimensões características do equipamento;
- Modelos matemáticos de dimensionamento e transferência de calor;

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SOL E A RADIAÇÃO SOLAR

O Sol é um imenso reator nuclear ($1,39 \times 10^9$ m de diâmetro) que emite grande quantidade de energia radiante, a qual pode ser facilmente convertida em energia térmica. Sua temperatura efetiva de corpo negro é 5777K, ou seja, é a temperatura de um corpo negro radiando a mesma quantidade de energia que o Sol. Isso faz com que grande parte de sua emissão de radiação térmica esteja inserida nas faixas visível e infravermelha, com alguma contribuição na faixa ultravioleta (DUFFIE; BECKMAN, 2006).

O consumo energético mundial em 2010 foi de 520×10^9 GJ (IEA, 2013). Em contrapartida, a cada ano, $3,8 \times 10^{12}$ TJ de energia solar atingem a superfície terrestre (KALOGIROU, 2009). Ou seja, apesar de parecer um número muito grande, toda energia que as atividades humanas demandam representam apenas 0,0014% da energia que nossa estrela fornece. Portanto, haveria potencial de suprir as necessidades humanas somente com uma fração ínfima da radiação solar.

No entanto, a energia solar tem algumas particularidades. A principal delas é que a transformação direta de energia solar em energia útil só pode ser conseguida no momento em que há incidência solar. Caso haja necessidade de se utilizar energia fora dos momentos em que há insolação, é necessário que se armazene energia de alguma forma. Isso inclui as noites e períodos de atenuação da insolação pela atmosfera, com passagens de nuvens espessas ou sucessões de dias nublados.

A irradiância solar fora da atmosfera é quase constante na órbita da Terra. Seu valor é 1367 W/m^2 , e é denominada “Constante Solar” (DUFFIE; BECKMAN, 2006). Esse valor permite diversos cálculos de quantidade incidente de radiação solar para aplicações de engenharia. Embora a radiação extraterrestre possa ser predita com quase certeza, os níveis de radiação em terra são incertos por causa das condições climáticas locais. Os dados de radiação mais úteis são aqueles baseados em medidas de longo prazo (30 ou mais anos). Isso, infelizmente, não é realidade para a maioria das localidades do mundo.

Radiação solar extraterrestre consegue atravessar a atmosfera, mas parte é refletida de volta ao espaço. Parte é absorvida pelo ar e vapor de água, e parte é

dispersada por moléculas de ar, vapor de água, aerosol e partículas de poeira. A fração de radiação solar que alcança a superfície da Terra sem mudança na direção é chamada **radiação direta**. A radiação dispersa que alcança a superfície desde o céu é chamada de **radiação difusa**. Há também radiação que é refletida em outros objetos e chega até a superfície de interesse. Esses são os componentes de interesse para a engenharia solar. Porém, apenas a radiação direta pode ser concentrada para fins energéticos de mais altas temperaturas.

2.2 CONCENTRAÇÃO DA RADIAÇÃO SOLAR

Já que a radiação solar sofre atenuação significativa em seu caminho desde o Sol até a superfície da Terra, é necessário concentrá-la com intuito de compensar sua baixa densidade de fluxo (1 kW/m^2) para se atingir altas temperaturas. A concentração é obtida ao interpor um dispositivo ótico entre a fonte de radiação, no caso o Sol, e a superfície absorvedora.

As principais formas de concentração de radiação solar são por reflexão ou refração. A refração pode ser promovida por lentes (por exemplo, lentes de Fresnel, Figura 2.1). Já a reflexão é feita por superfícies de característica especular (Figura 2.). Em ambos os casos é necessário conhecer a geometria das superfícies concentradoras para obter refração ou reflexão no local de interesse.

Figura 2.1 - Exemplo de refração com lentes de Fresnel.

Figura 2.2 - Exemplo de concentração com espelhos.

As principais limitações práticas da concentração solar se dão pelo tamanho aparente da esfera solar e pela impossibilidade de se dispor de superfícies ideais. O primeiro caso decorre de que a esfera solar, quando vista da Terra, não é uma fonte de raios paralelos, ou seja, é um cone de raios no interior de um ângulo sólido de 32' aproximadamente (Figura 2.). Isso pode causar desvios nas reflexões (ou refrações) que redirecionam o raio para fora do alvo exato, como esquematizado na Figura 2..

Figura 2.3 - Esquema do não-parallelismo dos raios solares por efeito da esfera solar vista da Terra.

Figura 2.4 - Desvio da concentração solar devido ao não-parallelismo causado pela esfera solar vista da Terra.

A outra forma de limitação da concentração se dá pela impossibilidade de se construir uma superfície ideal. As superfícies reais têm imperfeições, seja de ordem macro ou microscópicas. A interação dos raios solares com cada uma dessas imperfeições causa desvios da direção desejada. Processos de fabricação e construção cuidadosos podem diminuir as imperfeições, mas não eliminá-las.

Para analisar as capacidades dos tipos de coletores pode-se definir parâmetros óticos e térmicos. A Segunda Lei da Termodinâmica prevê limites de temperatura de operação para coletores concentradores. A Equação (2.1) impõe que a máxima temperatura de um sistema de concentração solar seja igual à temperatura efetiva do Sol (T_s). Essa equação supõe um concentrador ideal tanto para características óticas, quanto para características térmicas (GOSWANI et al., 2000).

$$T \leq T_s \quad (2.1)$$

Outro parâmetro muito importante é a razão de concentração de áreas. A definição mais comum é a razão da área de abertura em relação à área do receptor. Sua expressão é a Equação (2.2).

$$C = \frac{A_a}{A_r} \quad (2.2)$$

Essa razão tem um limite superior que depende da geometria do concentrador, seja ele bidimensional ou tridimensional. O desenvolvimento da razão de concentração máxima é baseada na Segunda Lei da Termodinâmica aplicada a trocas térmicas por radiação entre o Sol e o receptor (DUFFIE; BECKMAN, 2006). As Eqs. (2.3) e (2.4) são os resultados para concentradores lineares (ou de rastreamento em um único eixo) e concentradores tridimensionais (ou de rastreamento completo), respectivamente. Θ_s é a metade do ângulo formado pela parte da esfera solar "vista" pelo receptor e o ponto de incidência no receptor.

$$C_{max,2D} = \frac{1}{\sin \theta_s} \quad (2.3)$$

$$C_{max,3D} = \frac{1}{\sin^2 \theta_s} \quad (2.4)$$

O interesse dessas equações é saber quais são os limites teóricos máximos e mínimos. O máximo C é limitado apenas pelo tamanho da esfera solar e só é obtido com rastreamento contínuo. O mínimo C é baseado no número específico de horas de coleta sem rastreamento. Como dito anteriormente, como o ângulo sólido da esfera solar ($2\theta_s$) é igual a 32' (ou 0,53°), as concentrações máximas são da ordem de 216 para concentradores lineares e 46000 para tridimensionais.

Os concentradores podem ser divididos em duas categorias: não formadores e formadores de imagem (DUFFIE; BECKMAN, 2006). Os primeiros não produzem imagens claras do sol sobre a superfície do absorvedor. Ou seja, distribui a radiação de todas as partes do disco solar em todas as partes do absorvedor. As razões de concentração de coletores lineares não formadores de imagem são baixas e normalmente abaixo de 10. Um exemplo comum em aplicações solares é o concentrador do tipo *Compound Parabolic Concentrator* (CPC).

Há muitos equipamentos de concentração de energia solar com aplicações práticas. Dependendo da finalidade, os dispositivos são usados de acordo com suas capacidades de concentração e, portanto, níveis de temperaturas diferentes. Três configurações são mais usadas e podem ser encontradas em aplicações experimentais e comerciais: calhas parabólicas, pratos parabólicos e campos de heliostatos com receptor central. Essas configurações são conhecidas por concentradores primários, pois ligam diretamente a fonte de radiação ao restante do sistema concentrador. Outro tipo de dispositivos de interesse são os concentradores CPC. Esses últimos são considerados concentradores secundários, pois estão entre os primários e o receptor.

As calhas parabólicas têm como componentes principais superfícies refletivas parabólicas, com capacidade de refletir a luz do Sol paralela a seu eixo de simetria em uma linha focal. Nessa linha, um receptor negro metálico, muitas vezes coberto por um tubo vítreo para reduzir a perda de calor, é posicionado para absorver o calor. A temperatura nessa linha focal pode chegar a faixas entre 350°C e 400°C. A Figura 2. mostra um modelo comercial de calhas parabólicas.

Figura 2.5 - Modelo comercial de concentrador de calha parabólica (ARCHIMEDES SOLAR ENERGY, 2015).

As calhas podem ser orientadas para rastrear o Sol tanto na direção norte-sul, como leste-oeste. Essa configuração tem algumas vantagens, pois podem ser

usadas para aumentar escalas, já que seus elementos especulares podem ser instalados ao longo da linha focal comum. Além disso, requerem sistemas de rastreamento mais simples e podem atingir maiores eficácias que coletores tipo prato, já que a reflexão de radiação sobre uma linha focal é menos complexa que em um ponto focal. No entanto, como têm limitações de temperatura e o foco não é pontual, esse tipo de concentrador não é interessante para aplicações com receptores de cavidade.

Coletores de prato parabólico são refletores em forma de pratos, similares aos receptores de sinais de satélite, que convergem energia solar ao seu ponto focal, onde se localiza um receptor individual. O fluido de trabalho contido nesse ponto é aquecido à temperatura desejada e pressurizada a fim de produzir energia elétrica em pequenos geradores conectados ao receptor. A Figura 2. mostra um modelo de concentrador de pratos parabólicos.

Figura 2.6 – Modelo comercial de concentrador de prato parabólico (SOLAR-THERMAL.COM, 2015).

Esse tipo de concentrador tem as seguintes vantagens: alta eficiência ótica, baixas perdas de partida e boa modularidade, o que pode facilmente ser aplicado em situações de aumento de potência instalada, por exemplo, geração em áreas

remotas, onde fornecimento centralizado é muito oneroso. Como têm foco em um ponto, são adequados para uso com receptores de cavidade. Porém, mesmo tendo a razão de concentração mais alta, a sua área de abertura é pequena em relação a campos de heliostatos. Isso faz com que haja muitos receptores para uma mesma área de coleta de radiação, desfavorecendo aplicações de grande escala, como por exemplo processos termoquímicos.

Campos de heliostatos podem atingir temperaturas muito altas em seus fluidos de trabalho, o que significa maiores eficiências termodinâmicas, como é o caso de aplicações em ciclos térmicos. Também chamado de Coletor de Receptor Central, consistem em uma área de terreno aberto com inúmeros de espelhos refletores chamados heliostatos (Figura 2.). Devido à posição variada do Sol durante o dia, todo o arranjo de espelhos necessita de precisa orientação para refletir a luz solar a um ponto comum. A orientação de um heliostato individual é controlada por um sistema automático movido a tecnologia de rastreamento de altazimute. Além disso, é preciso um projeto de *layout* de campo para posicionar os heliostatos de maneira a obter a melhor configuração ótica.

Figura 2.7 - Campo solar de concentração com torre central (WANG, 2015).

Coletores de torres centrais podem ser classificados em tipo externo ou de cavidade. O tipo externo caracteriza-se por apresentar painéis externos com tubos que têm função de aquecer o fluido de trabalho passante. Sua área é projetada para ser a menor possível, a fim de evitar perdas de calor. No entanto, o limite mínimo da área receptora é determinada pela temperatura máxima de operação dos tubos de transferência de calor e da capacidade de remoção dos fluidos de trabalho, com intuito de evitar superaquecimento do sistema. O limite mínimo de área pode ser reduzido com a estratégia de usar tubos com tolerância térmica maior ou usando fluidos com grande capacidade ou aumentando a capacidade de remoção.

No outro tipo, do receptor de cavidade, o fluxo de luz do campo de heliostatos é refletido através da abertura até atingir superfícies absorvedoras posicionadas no interior da cavidade. O diâmetro da abertura é minimizado para reduzir perdas por convecção e radiação sem bloquear demais a passagem da luz incidente. A primeira limitação em dimensionamento de receptores é o fluxo de calor que pode ser absorvido pela superfície e transferido ao fluido, sem superaquecer toda a estrutura de captação. Outras importantes considerações são limitar o gradiente de temperatura pela área receptora e o ciclo diário de aquecimento associado com possíveis choques térmicos.

Um *layout* finamente projetado pode refletir luz a um ponto de maneira muito eficiente, onde um gerador de vapor ou receptor de cavidade é posto para absorver energia térmica. O fluido de trabalho, no caso de geração de energia elétrica, pode ser água/vapor, sódio líquido, ou sais fundidos (usualmente nitratos de sódio ou nitratos de potássio). Enquanto que o meio de armazenamento pode ser óleos sintéticos misturados com rochas moídas, sais de nitrato fundidos ou sódio líquido. Para processos termoquímicos pode-se fazer acontecer a reação sob radiação direta dos reagentes ou indireta.

Os CPCs podem assumir outras geometrias diferentes da parabólica sem prejudicar seu efeito de concentração. Porém seu conceito aqui explicado, buscado no livro de Duffie e Beckman (2006), será feito a partir de uma geometria parabólica, bidimensional. Mas esse conceito também vale para CPC tridimensional. Se o plano de abertura de uma superfície parabólica está inclinado em direção ao Sol, os raios não mais se concentram em um ponto, mas sim são refletidos em algum lugar abaixo do foco, como é o caso da metade direita da Figura 2.. O contrário, na metade inclinada de modo a se aproximar do Sol, causa reflexão em algum lugar

acima do foco, como é o lado esquerdo na mesma figura. Se a metade esquerda for removida e substituída com a forma similar da metade oposta, há criação de um concentrador que reflete todos os raios em uma região abaixo do foco.

Figura 2.8 - Reflexão em parábola inclinada causa desvio do ponto focal.

Já que os raios não são mais concentrados em um ponto específico, não há formação de imagem especular. Um receptor pode ser colocado na região abaixo do foco que terá a capacidade de capturar qualquer radiação vinda de qualquer ângulo entre a linha focal dos dois segmentos de parábola. Os receptores podem ser placas planas na base da intersecção das duas parábolas, tubo cilíndrico que passa pela região abaixo dos dois focos ou um orifício de cavidade abaixo da projeção dos focos de infinitas linhas de parábolas rotacionadas.

Na Figura 2., cada lado do CPC é uma parábola. Cada parábola é estendida para cima até que sua superfície seja paralela ao eixo do CPC. O ângulo entre o eixo do CPC e a linha que conecta o foco de uma das parábolas ao vértice oposto da abertura é o meio ângulo de aceitação θ_c . Se a reflexão for perfeita, qualquer radiação que entra num ângulo entre $-\theta_c$ e $+\theta_c$ será refletido ao receptor da base (Figura 2.a). Caso contrário, será refletido de volta à abertura de entrada do CPC (Figura 2.b).

Figura 2.9 - Seção transversal de um CPC linear.

Figura 2.10 - Reflexão de luz em um CPC. a) Ângulo de incidência menor que o meio ângulo de aceitação. b) Ângulo de incidência maior que o meio ângulo de aceitação.

Os concentradores CPC da Figura 2. têm razões de concentração que são função do meio ângulo de aceitação $CR_{CPC} = 1/\sin\theta_c$. A radiação pode, portanto, ser mais concentrada ao se colocar um CPC como concentrador secundário, após a concentração de um dispositivo primário, como torre solar ou prato parabólico. Esse conceito pode ser usado tanto para foco linear como para foco pontual. De acordo com Rabl et al. (1979), tal arranjo oferece algumas vantagens: o fluxo de distribuição no absorvedor pode ser mais uniforme, reduzindo ou evitando pontos quentes; a

concentração é aumentada por um fator típico de 2 para foco linear e de 4-10 para foco pontual (dada a eficácia geométrica de reflexão e rastreamento).

2.3 RECEPTOR DE CAVIDADE

Um corpo negro, por definição, é um emissor e absorvedor ideal. É um corpo que emite e absorve a máxima quantidade possível de radiação, em qualquer comprimento de onda e uma dada temperatura. Essa definição é um conceito teórico que estabelece um limite superior para emissão e absorção de radiação térmica. É um padrão com o qual são comparados outros meios. Para propósitos laboratoriais e algumas aplicações práticas, um corpo negro pode ser obtido com o emprego de uma cavidade.

Cavidade é qualquer superfície côncava fechada dotada de um orifício por onde a radiação térmica incide para o seu interior. Por meio de múltiplas reflexões e absorções em seu interior, ocorre o aumento de absortividade da radiação incidente.

Se há um pequeno orifício na parede, qualquer radiação que entra é parcialmente absorvida e parcialmente refletida nas superfícies interiores. A radiação refletida não sai da cavidade imediatamente, mas sim atinge as superfícies internas repetidamente, como mostra a Figura 2.. Cada vez que a radiação atinge a parede, uma parte é absorvida. Quando a radiação original alcança o orifício novamente e escapa através dele sua energia foi tão diminuída pelo processo de repetidas reflexões que a energia perdida é desprezível. Isso é válido independente da superfície e composição das paredes.

Partindo desse princípio é possível construir dispositivos do tipo cavidade, que interceptam radiação solar em um orifício, com intuito de promover as múltiplas reflexões. Esse dispositivo é chamado de receptor de cavidade.

De um ponto de vista termodinâmico, os ciclos de transformação de energia deveriam operar sob a maior temperatura possível, dada a restrição da eficiência de Carnot. Na prática, para os dispositivos de conversão de energia solar, o Sol seria um reservatório térmico a 5777 K. Porém, essa temperatura não é atingida pelas limitações de dispositivos reais tais quais precisão de concentração e capacidade real de absorção de calor pelos receptores. Soma-se a isso a dispersão de radiação pela atmosfera.

Figura 2.11 - Esquema ilustrativo de uma cavidade com orifício pequeno.

Quanto maior a fração da área interna de uma cavidade em relação à área da abertura, mais o receptor de cavidade se aproxima de um corpo negro, ou seja, mais eficiente é sua absorção. Mas isso ocorre à custa de maiores perdas por condução através das paredes da cavidade. Aberturas menores também reduzem perdas por reirradiação, mas interceptam menos luz solar. Consequentemente, a melhor abertura é um compromisso entre maximizar a captura de radiação e minimizar as perdas térmicas (MELCHIOR et al., 2008).

De acordo com Melchior et al (2008), as perdas por reirradiação e condução são predominantes. Esses resultados foram obtidos em um receptor de cavidade cilíndrico contendo um absorvedor cerâmico tubular. Mesmo ao aumentar o fluxo incidente de radiação solar, que aumenta a temperatura interna do absorvedor e favorece a cinética de reações químicas, há aumento proporcional das perdas por reirradiação. Apesar de haver menor perda de condução, os gases de saída estão a uma temperatura maior, e devem ser resfriados, gerando outro ponto de perda de energia térmica.

Quando atinge uma superfície, a radiação pode tomar três caminhos: ser refletida, absorvida ou transmitida, esse último para materiais semitransparentes. As propriedades que caracterizam as superfícies de acordo com essas manifestações da radiação são refletividade, absortividade e transmissividade. Essas propriedades

variam de acordo com o ângulo de incidência e o espectro de comprimento de onda. Em aplicações, é comum considerar os valores totais de cada um para os cálculos.

A absortividade efetiva de uma cavidade, sem cobertura em seu orifício, é função da absortividade das superfícies internas da cavidade e a razão das áreas da abertura e superfícies internas. Simões-Moreira (2014) deduziu a expressão da absortividade efetiva a partir do circuito de equivalência elétrica da Figura 2..

Figura 2.12 - Circuito térmico equivalente para uma cavidade.

onde E_a é o poder emissivo da abertura, E_{co} é o poder emissivo de corpo negro da abertura, J_a é a radiosidade da abertura, J_c é a radiosidade da cavidade, E_c é o poder emissivo da cavidade, A_a é a área da abertura da cavidade, A_c é a área da superfície interna da cavidade, F_{a-c} é o fator de forma da abertura para a superfície da cavidade e ϵ_c é a emissividade da superfície da cavidade. Sabendo que α_c é a absortividade da superfície interna da cavidade, a absortividade efetiva da cavidade é obtida pela Equação (2.5).

$$\alpha_{ef} = \frac{1}{1 + \frac{A_a}{A_c} \left(\frac{1 - \alpha_c}{\alpha_c} \right)} \quad (2.5)$$

Como aproximação, α_c pode ser avaliada no ângulo de incidência efetivo de radiação difusa, ou seja, por volta de 60°. A Figura 2. mostra o comportamento da absortividade efetiva em função da razão de áreas, para alguns valores de absortividade da superfície interna.

Figura 2.13 - Efeito da geometria e propriedades de superfície na absortividade da cavidade.

Seja uma cavidade adiabática, cujas perdas de energia são somente aquelas por radiação em sua abertura. A radiação incidente na cavidade é absorvida e há aumento da temperatura interna. Ao atingir o equilíbrio, toda energia incidente é igual em quantidade à energia que sai. Nesse momento, a cavidade atinge sua maior temperatura. Essa temperatura é expressa pela Equação (2.6), onde T_{cav} é a máxima temperatura de estagnação da cavidade, $Q_{abertura}$ é a energia que entra pela abertura da cavidade, α_{ef} é a absortividade efetiva da cavidade, σ é a constante de Stefan-Boltzmann e T_{amb} é a temperatura ambiente.

$$T_{cav} = \sqrt[4]{\frac{Q_{abertura}}{\alpha_{ef} \cdot \sigma} + T_{amb}^4} \quad (2.6)$$

Simões-Moreira (2014) ainda descreve como é possível prever a temperatura de equilíbrio da cavidade considerando que uma fração do fluxo de calor incidente será perdida por condução ou convecção. Essa fração também pode considerar que parte da energia seja utilizada para ativar reações químicas, como é o caso em receptores de cavidade. Dessa forma, define-se μ como:

$$\mu = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^n q_i}{Q_{abertura}} \right) \quad (2.7)$$

onde q_i é a quantidade de calor para cada um dos efeitos de perda ou utilização. Considerando o fator μ , a fração na equação da temperatura de estagnação da cavidade, torna-se:

$$T_{cav} = \sqrt[4]{\mu \cdot \frac{Q_{abertura}}{\alpha_{ef} \cdot \sigma} + T_{amb}^4} \quad (2.8)$$

Quando cada um dos q_i é igual a zero, a cavidade é adiabática e não tem reações químicas, e a Equação (2.8) volta a ser a expressão da temperatura de estagnação máxima de cavidade. Quando a soma das energias q_i é igual à energia incidente, $\mu = 0$, e significa que toda energia absorvida pela cavidade é utilizada ou perdida. Isso faz com que a cavidade tenha temperatura de equilíbrio igual à do ambiente.

A energia incidente na cavidade é dependente da concentração de radiação vinda dos heliostatos ou concentradores parabólicos. Nesse caso, $Q_{abertura}$ pode ser expresso em termos da concentração pela Equação (2.9), onde C é a relação de concentração, e I é a irradiação solar direta normal.

$$Q_{abertura} = C \cdot I \quad (2.9)$$

Com essa relação, a Equação (2.8) pode ser expressa pela relação de concentração, conforme Equação (2.10).

$$T_{cav} = \sqrt[4]{\mu \cdot \frac{C \cdot I}{\alpha_{ef} \cdot \sigma} + T_{amb}^4} \quad (2.10)$$

A Figura 2. mostra a temperatura da cavidade em relação à concentração solar para alguns valores de μ . Esse gráfico dá uma boa indicação de valores iniciais para se dimensionar um receptor de cavidade de o campo de concentração solar.

Figura 2.14 - Temperatura de estagnação em função da concentração solar, para alguns valores de fração de calor.

A concentração solar é determinante para o dimensionamento de uma cavidade. Steinfeld e Schubnell (1993) desenvolveram o equacionamento para um fluxo de radiação específico, correspondente aos valores medidos em sua instalação solar de campo. A distribuição medida é mostrada na Figura 2.. Gráficos desse tipo têm isolinhas que delimitam as áreas com potência solar incidente sobre o receptor. Cada par de coordenadas x e y da figura determinam um ponto que está em uma região específica de irradiação solar. A soma da contribuição de cada ponto, multiplicada pela área total, determina a potência fornecida pelos concentradores. O círculo representa uma abertura hipotética, com raio variável, para se determinar a melhor abertura de cavidade para a distribuição de radiação disponível.

Figura 2.15 - Distribuição do fluxo solar no plano focal do concentrador de Steinfeld & Schubnell (1993).

A integração da densidade do fluxo de radiação sobre a área da imagem da Figura 2. gerou a potência total que chega do concentrador solar, Q_{solar} de 18,9 kW. O ponto de fluxo máximo foi determinado em $x_{\text{max}} = 7,6$ cm e $y_{\text{max}} = 6,8$ cm. Esse ponto foi escolhido para ser o centro da abertura do receptor de cavidade. Supondo um raio variável, eles integraram a densidade de fluxo pela área de abertura para obter Q_{abertura} .

Ao analisar a distribuição de potência no plano focal do concentrador real da Figura 2. pode-se verificar que a eficácia de concentração é muito importante para o dimensionamento de uma cavidade. Caso não seja muito eficaz, a distribuição sobre o plano é espalhada, e torna-se necessário aumentar a área da cavidade para coletar mais radiação. Com isso, aumenta-se a perda por reirradiação da cavidade já que sua área de emissão é maior. No caso em que a eficácia de concentração é alta, a distribuição concentra em direção a um ponto central, favorecendo a diminuição da abertura da cavidade.

Steinfeld e Schubnell (1993) conseguiram relacionar a eficiência de absorção de um receptor de cavidade com o raio de abertura da cavidade. Esse trabalho levou em conta a distribuição de potência da Figura 2. e várias temperaturas de estagnação da cavidade. Os resultados são mostrados na Figura 2.. A eficiência permanece quase constante para qualquer valor de raio até temperaturas por volta de 700 K, quando perdas por radiação começam a se tornar significantes. À medida que se aumenta a temperatura, as eficiências decrescem, com maiores inclinações para maiores raios de abertura.

Figura 2.16 - Eficiência de absorção em função da temperatura da cavidade, para alguns valores de raio da abertura da cavidade (STEINFELD; SCHUBNELL, 1993).

Para uma dada temperatura, o tamanho de abertura que produz a maior eficiência de absorção de energia desse caso pode ser visto na Figura 2.. A eficiência foi obtida como função do raio de abertura para várias temperaturas. A linha pontilhada corresponde ao local de máxima eficiência, cujo raio de abertura ideal é determinado. Convém mencionar que para a temperatura ambiente o tamanho de abertura ideal é igual à imagem solar no plano focal. Ao aumentar a temperatura, o tamanho de abertura ideal torna-se menor e a eficiência de absorção diminui.

Figura 2.17 - Eficiência de absorção em função do raio de abertura. (STEINFELD; SCHUBNELL, 1993)

O resultado final que dá a variação da eficiência global em função da temperatura e raio de abertura é mostrado na Figura 2.. Para o caso analisado, há uma temperatura ideal de operação bem definida, assim como um raio de abertura ideal, que impõem a eficiência global mais alta para as condições fixadas de sistema de concentração. Esses valores são $\eta = 68\%$, $T = 1200$ K; e $r = 7$ cm.

Figura 2.18 - Eficiência global do sistema em função da temperatura e raio de abertura da cavidade. (STEINFELD; SCHUBNELL, 1993)

De acordo com Haueter et al (1999), para que um processo seja levado à escala industrial, o projeto do reator deve estar submetido a duas condições. Primeiro, o conceito deve levar em conta a natureza transitória da energia solar. Ou seja, o reator deve produzir o combustível enquanto o Sol estiver disponível. Segundo, o conceito do reator deve respeitar os limites químicos da reação. Ou seja, os reagentes devem atingir temperaturas muitas vezes acima de 1850 K para obter taxas de decomposição aceitáveis. Em suma, a termodinâmica e cinética dos sistemas químicos definem os parâmetros operacionais sob os quais o reator deve funcionar.

Os reatores baseados em receptores de cavidade são dispositivos relativamente simples em sua configuração, ou seja, em suas partes constituintes. A complexidade está na tecnologia específica de cada um. Consiste em um corpo principal, que constitui a cavidade e isolamento térmico para evitar perdas por condução. A abertura da cavidade pode ser coberta ou não com uma janela de material transparente à radiação solar. A face frontal e a janela podem ter sistemas de resfriamento dependendo da temperatura que se atinge. Tubulações de gases e de entrada e saída de reagentes e produtos completam o dispositivo. Alguns reatores têm partes móveis com cavidades rotativas. Nas saídas e entradas há outros equipamentos comuns na indústria química para preparar as substâncias para cada etapa do processo.

De acordo com Rodat et al (2010), reatores solares de aquecimento direto fornecem melhor transferência de calor à zona onde ocorre a reação, porém manter a janela de proteção livre de deposição de partículas é uma tarefa desafiadora. A dificuldade de manter a janela limpa pode ser evitada com o uso do conceito de aquecimento indireto, ao custo de perdas de calor. O aquecimento indireto evita deposição de partículas na janela como resultado da reação. De fato, a presença de partículas pode ser crítica se depositadas na janela, pois causam superaquecimento e possível ruptura do quartzo (RODAT et al, 2009).

2.4 CICLOS TERMOQUÍMICOS SOLARES

Uma das motivações para o desenvolvimento de receptores de cavidade em aplicações de energia solar é a produção de químicos e “combustíveis solares”. Esses compostos têm bastante utilidade, pois podem ser aproveitados na indústria

como matéria prima e também de forma geral como combustíveis. Isso favorece a aplicação da energia solar, pois a produção de compostos químicos age como uma forma de armazenamento de energia, sendo essa uma das dificuldades de utilização do Sol como fonte energética mais generalizada.

Os reatores solares agem como dispositivos de inserção de energia em produtos químicos. Como a concentração de radiação nos reagentes é livre de impurezas, as reações químicas que demandam apenas energia para sua ocorrência podem ser realizadas sem maiores penalidades.

Os ciclos termoquímicos são processos nos quais a água ou outras substâncias são decompostas em seus elementos formadores por meio de reações químicas, usando reações e substâncias intermediárias. Todas essas substâncias são recicladas no processo. Ou seja, a soma de todas as reações é equivalente à dissociação das moléculas da água ou a outra substância original (GRAF et al, 2008). Teoricamente, apenas calor é preciso para que essas reações ocorram.

A busca da maior eficiência é importante, pois um ciclo que consegue converter a maior quantidade possível de energia solar em energia química necessita de menor área de coleta e concentração de radiação. Isso favorece a diminuição dos custos de produção e, conseqüentemente, favorece a viabilidade econômica de uma instalação.

Aqui serão apresentados os processos estudados por diferentes grupos de pesquisa espalhados pelo globo. Os processos revisados limitam-se a geração de combustíveis ou *commodities* químicas de valor para a indústria. Particularmente, serão discutidos os principais processos de geração de hidrogênio a partir da quebra da água, já que esse gás é apontado como tendo grande potencial de utilização em uma economia sem carbono. Há também na literatura ciclos de reforma de metano e geração de gás de síntese, pois são importantes processos já largamente empregados com outras fontes energéticas.

2.4.1 Hidrogênio a partir da dissociação da água

A Figura 2. mostra alguns caminhos possíveis para obtenção de hidrogênio. O Sol é a fonte única de energia. As possibilidades, então, variam de acordo com as matérias-primas. No caso da água como única fonte há os processos de termólise

solar e ciclos termoquímicos. Há também os processos de reforma solar, "quebra" solar e gaseificação, que também utilizam fontes carbonáceas como reagentes.

Figura 2.19 - Diferentes rotas para obtenção de hidrogênio solar. (Adaptado de STEINFELD, 2005).

As possíveis rotas de produção de hidrogênio via quebra da água foram estudadas por alguns centros de pesquisa pelo mundo. De maneira geral, a quebra direta da molécula de água com energia térmica, conhecida como termólise, é dada pela Equação (2.11):

Embora seja simples na forma conceitual, a reação da Equação (2.11) é dificultada pela necessidade de fontes de calor de alta temperatura, da ordem de 2500 K, para poder atingir um grau de dissociação possível de ser replicado em processos industriais. Além disso, técnicas de separação de H_2 e O_2 em altas temperaturas devem ser efetivas para evitar a recombinação explosiva dessas duas substâncias (STEINFELD, 2005). Os desenvolvimentos nessa direção passam a ser

limitados pelos materiais dos equipamentos, que devem ser resistentes à temperatura, ambientes e choques térmicos severos.

De acordo com Kodama e Gokon (2007) para reduzir o nível de temperatura e eliminar a necessidade de separação em alta temperatura, vários ciclos termoquímicos foram propostos e demonstrados. Eles ainda informaram que sob o Programa de Hidrogênio do Departamento de Energia dos EUA foram verificados os ciclos mais promissores. O Programa indicou que dos mais de 200 ciclos examinados, 50 foram selecionados com base em 16 critérios que afetam custo, risco de desenvolvimento, e sensibilidade a variação de potência. A fase seguinte avaliou a eficiência energética e elegeu 14 ciclos agrupados em cinco classes de acordo com a similaridade química. São elas: sulfatos metálicos, óxidos metálicos voláteis, óxidos metálicos não-voláteis, o ciclo enxofre-iodo e outros ciclos de interesse. De todos os ciclos levantados valem para este trabalho aqueles de maior interesse, ou seja, aqueles cuja aplicação dependa do desenvolvimento de tecnologias de receptores de cavidade em utilização de concentração de energia solar.

Dependendo do ciclo escolhido, diferentes quantidades de calor são necessárias para a ativação da reação. Alguns estudos anteriores indicaram uso de calor para processos de ciclos termoquímicos em temperaturas próximas, mas inferiores a 1200 K, fornecidas por fontes nucleares ou outras fontes térmicas (KODAMA; GOKON, 2007). Porém nesses casos há utilização de múltiplas etapas, geralmente mais de duas, que levam a ineficiências associadas à transferência de calor e separação de produtos em cada uma delas (STEINFELD, 2005).

2.4.2 Redução de óxidos metálicos

Ainda de acordo com a revisão de Kodama e Gokon (2007), foram investigados ciclos potenciais a temperaturas até 1373 K. As análises termodinâmicas levantadas no estudo indicam que o número mínimo de etapas para ciclos que operam entre 298 e 1000 K é três. No entanto, ao aumentar o limite de temperatura, as exigências termodinâmicas para formações dos componentes em ciclos de duas etapas são menos rigorosas. Os ciclos de redução de óxidos metálicos é um tipo de ciclo de duas etapas.

O início desses ciclos consiste em um óxido que é reduzido em uma etapa endotérmica (ativação), liberando oxigênio. Então há reação com água (hidrólise) para produção de hidrogênio e o óxido original, que é reciclado à primeira etapa. As reações (2.12) (endotérmica) e (2.13) (exotérmica) representam o ciclo, onde M é um elemento metálico e MO_x um óxido metálico.

Esse ciclo foi originalmente proposto por Nakamura (1977), utilizando o par de redução Fe_3O_4/FeO . Muitos outros pares foram desenvolvidos, sendo que o caminho mais desenvolvido atualmente é o par ZnO/Zn (XIAO et al, 2012).

O par redox Fe_3O_4/FeO proposto por Nakamura (1977) é representado pelas reações (2.14) e (2.15). A primeira redução térmica do Fe_3O_4 ocorre à temperatura mais alta, da ordem de 2500 K, e é endotérmica ($\Delta H_{298K}^0 = 319,5 \text{ kJ/mol}$). A segunda reação de hidrólise pela ação oxidativa do FeO é exotérmica ($\Delta H_{298K}^0 = -33,6 \text{ kJ/mol}$) e ocorre a temperaturas mais baixas, abaixo de 1000 K. Esses dados são válidos para pressão de 1 bar.

Alguns problemas impediram o desenvolvimento do processo via Fe_3O_4/FeO , e talvez o principal seja a alta temperatura de redução. Sendo assim, houve tentativas de baixar essa temperatura por meio de substituição do ferro por outras substâncias. Essa substituição forma óxidos mistos de Fe com Mn, Co, Mg, Ni, Zn, entre outros. Esses podem ser reduzidos a temperaturas mais baixas enquanto a fase reduzida é ainda capaz de provocar reação de hidrólise.

Os processos acima citados via soluções sólidas são conhecidos por “processos de ferrita”. Xiao et al (2012) reportou em sua revisão da literatura que foram feitas avaliações das atividades das ferritas disponíveis comercialmente, com diferentes composições, para produção de hidrogênio em ciclos termoquímicos de duas

etapas. Entre as opções estudadas, a liga NiFe_2O_4 mostrou-se o material mais ativo no que diz respeito tanto à produção líquida de hidrogênio, quanto à capacidade de resistir a muitos ciclos. No entanto, no geral, as ferritas testadas não demonstraram alta atividade e/ou boa repetibilidade.

O par ZnO/Zn também é um bom candidato para a dissociação termoquímica da água em um ciclo de duas etapas. Essa rota tem sido bastante estudada pelo Instituto Paul Scherrer (PSI) na Suíça (STEINFELD, 2005). As equações químicas desse processo são as Equações (2.16) e (2.17).

Os aspectos químicos da dissociação térmica do ZnO foram investigados, e como informação principal sabe-se que a 2340 K tem-se $\Delta G^\circ = 0$ e $\Delta H^\circ = 395 \text{ kJ/mol}$. A eficiência exergética, definida neste caso como o quanto de energia solar é convertida em energia química armazenada no H_2 , alcança 29% sem qualquer recuperação de calor. O limite máximo teórico na eficiência exergética, com completa recuperação de calor é 82%. Na prática, a produção de Zn depende fortemente da cinética de dissociação e da viabilidade técnica do resfriamento dos produtos gasosos (STEINFELD, 2005).

Por causa de seu ponto de fusão por volta de 692 K, e ponto de ebulição em 1180 K, o resfriamento é necessário na etapa de redução. Isso evitaria reoxidação do zinco pelo gás oxigênio. Além disso, a etapa de quebra da água deve ser operada acima do ponto de fusão do zinco. Isso por causa da cinética de reação, já que uma camada de óxido de zinco cristalino forma-se na superfície do fundido, obstruindo a ocorrência de reações futuras (JEONG et al, 2011).

Um ciclo baseado no par SnO_2/SnO foi proposto e mostrou-se um candidato promissor para produção solar de hidrogênio. Sua relativa baixa temperatura de carborredução, sob pressão atmosférica, da ordem de 1900 K é uma boa vantagem. A etapa solar forma nanopartículas de SnO , que podem ser agentes eficientes de hidrólise na faixa de temperatura de 800 a 900 K (ABANADES et al, 2008). As Equações (2.18) e (2.19) mostram as duas etapas do ciclo.

Em sua publicação, Abanades e Flamant (2006) demonstraram experimentalmente um novo ciclo para produção de hidrogênio baseado em óxido de cério. Esse ciclo consiste em uma redução endotérmica de CeO_2 em alta temperatura (2273 K), e subsequente hidrólise de vapor de água (700 - 800 K) com o óxido reduzido para produção de H_2 . As Equações (2.20) e (2.21) exemplificam a química do ciclo.

Uma das principais vantagens desse processo é que o óxido reduzido permanece no estado sólido, enquanto o oxigênio é liberado e transferido ao gás ambiente. A reação reversa não ocorre durante o resfriamento dos produtos. O oposto pode ocorrer, como no caso já mencionado do ciclo com zinco, caso essa etapa não seja adequada.

Kang et al (2009) demonstraram um novo ciclo termoquímico, chamado "KIER 4" para produção de hidrogênio a partir de água, baseado no par GeO_2/GeO . As análises termodinâmicas mostraram que o ciclo é possível e atrativo. Sua temperatura máxima de operação, ou seja, a etapa de redução, ocorre na faixa de 1673 a 2073 K. As reações são mostradas nas Equações (2.22) e (2.23).

Milshtein et al (2013) propuseram a produção de gás de síntese utilizando o sistema de par de redução W/WO_3 em um ciclo termoquímico solar de duas etapas. Três reações químicas ocorrem em duas câmaras de um receptor solar. Uma reação em alta temperatura reduz o pó de WO_3 em tungstênio metálico, em ambas as câmaras. Na sequência, a temperatura da primeira câmara é abaixada e hidrogênio

é produzido via reoxidação do tungstênio metálico com vapor de água (Figura 2.). A temperatura da segunda câmara é simultaneamente abaixada para uma temperatura intermediária, e o gás carbônico oxida tungstênio metálico para gerar CO. Os fluxos gasosos saídos das câmaras seriam combinados, resultando em produção de gás de síntese.

Figura 2.20 - Fluxograma da produção de hidrogênio com tungstênio.

As reações parciais do ciclo completo estão mostradas nas Equações (2.24), (2.25) e (26).

Temperatura baixa:

Temperatura alta:

De acordo com Milshtein et al (2013), a análise termodinâmica e cinética do ciclo de redução W/WO₃ mostra maior produtividade comparada com outros sistemas propostos em outros trabalhos, e o ciclo completo pode ser operado em fase sólida. No entanto, as condições devem evitar que haja volatilização de tungstênio e formação de carbeto de tungstênio.

Na primeira câmara, a temperatura mais baixa de oxidação ocorre a valores próximos e abaixo de 973 K, com intuito de evitar a volatilização do tungstênio e seus

óxidos na presença de vapor de água. Na segunda câmara de reação, a temperatura intermediária é atingida a valores na faixa de 1073 a 1173 K, mas sempre acima de 1073 K para garantir que a reação seja energeticamente favorável. Por outro lado, deve ser abaixo de 1173 K para evitar rápida sublimação do tungstênio e seus óxidos. Uma vez que os leitos de pó estão completamente oxidados, ambas as câmaras são aquecidas à alta temperatura (1173 K). A Figura 2. mostra o esquema das câmaras solares.

Figura 2.21 - Esquema do reator solar de duas câmaras.

2.5 TECNOLOGIAS DE RECEPTOR DE CAVIDADE

Receptores de cavidade, dada a grande quantidade de pesquisas com essa tecnologia, são prováveis aplicações para a produção de combustíveis químicos. O aumento da demanda mundial de energia, assim como preocupações ambientais têm promovido pesquisas na utilização de fontes renováveis de energia. Citando o hidrogênio como um vetor promissor, pode ser solução em armazenamento e transporte renovável de energia na forma química. Outras formas de armazenamento químicos também podem facilmente cumprir esse papel. De fato, hidrogênio pode ser convertido de forma eficiente em eletricidade por meio de células a combustível (CHARVIN et al, 2008).

A energia solar é de longe o recurso renovável com maior potencial de exploração. É tecnicamente capaz de suprir toda a necessidade energética do mundo, utilizando apenas um percentual pequeno das áreas desérticas, por exemplo. Nessa perspectiva, produção de hidrogênio em larga escala a partir de energia solar é uma rota interessante. Até agora três caminhos (eletroquímica, fotoquímica e termoquímica) e suas combinações foram desenvolvidos (STEINFELD, 2005). O método termoquímico é baseado no uso de radiação solar concentrada como fonte de energia para separar a molécula de água, que representa uma tecnologia muito promissora para produção sustentável de hidrogênio, com vista à segurança do sistema energético futuro (GRAF et al, 2008).

O *Mediterranean Hydrogen Solar* (MedHySol) é um projeto para desenvolvimento da produção massiva de hidrogênio a partir de energia solar. Visa a exportação dentro de uma estrutura de cooperação Euro-Magrebiana, para necessidades energéticas e industriais no entorno do Mar Mediterrâneo. A Argélia foi o local escolhido para abrigar a plataforma (MAHMAH et al, 2009).

O objetivo do primeiro passo do projeto é tornar real uma plataforma tecnológica que permita a avaliação de tecnologias emergentes de produção solar de hidrogênio com tamanho significativo (10-100 kW) e manter o desenvolvimento de tecnologias de ruptura do setor energético. O segundo passo é implementar as tecnologias mais efetivas e menos custosas em grandes projetos piloto de geração de hidrogênio (1-1000 MW).

Em meados de 2009, havia uma capacidade mundial de aproximadamente 2000 MWe em plantas solares de ciclo termodinâmico. Com isso, muitos países se interessaram em grandes projetos, encorajados pelos bons resultados obtidos em pesquisas feitas em alguns países (Espanha, Suíça, EUA, entre outros) e com cooperação internacional. No que diz respeito ao hidrogênio produzido a partir da energia solar, atualmente há muitos projetos sendo realizados pelo mundo e para produção intensiva no futuro. A opção de energia solar térmica parece ser a solução mais interessante, com as técnicas alcançando estágios de maturidade e eficácia com o surgimento de novos conceitos de tecnologias e novas gerações de estações solares de potência, com origem termodinâmica. Essas tecnologias tornam possível transformar radiação solar em calor a níveis de temperatura entre 200 e 2000°C, transformando essa energia no vetor energético hidrogênio (ver Figura 2.). Os

concentradores solares podem vir a ser alternativas interessantes aos países com importantes recursos solares.

2.5.1 *Reatores solares para produção de hidrogênio*

Em ciclos termoquímicos para produção de hidrogênio, o conceito de processo mais simples seria a dissociação térmica da água em uma só etapa, também conhecida como “termólise da água”. Compreende em concentrar energia solar diretamente em um reator químico, promovendo a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio. É necessário haver fonte de alta temperatura (acima de 2500 K) para atingir um grau razoável de dissociação, assim como efetiva técnica de separação da mistura H_2/O_2 , que eventualmente podem se recombinar em uma mistura explosiva. Com esses obstáculos, o desenvolvimento de termólise direta da água tem sido lento (STEINFELD, 2005).

A produção de hidrogênio via dissociação da água em ciclos termoquímicos evita os problemas de separação e também permite operações em temperaturas mais baixas (STEINFELD, 2005), favorecendo a aplicação de sistemas solares de concentração.

Nas duas últimas décadas houve progresso no desenvolvimento de sistemas óticos de grande escala capazes de capturar concentrações solares médias que excedem 5000 sóis. Isso corresponde a temperaturas de estagnação acima de 3000 K, e permitem conversão de radiação solar a reservatórios térmicos a 2000 K ou mais (STEINFELD, 2005). Logo, criou-se oportunidades para ciclos termoquímicos de duas etapas para produção de hidrogênio utilizando energia solar (KODAMA; GOKON, 2007). Os receptores de cavidade são componentes importantes desses sistemas de concentração, e os processos discutidos na sequência são aqueles que geram hidrogênio com base em reatores de alta temperatura via absorção de radiação.

O ciclo termoquímico de redução do ZnO foi extensivamente estudado pelo Instituto Paul Scherrer, na Suíça, e muitos testes foram feitos em seus concentradores e simuladores solares. Outro local que mostrou algum trabalho nessa linha foi o Instituto de Ciência Weizmann, em Israel.

De acordo com Haueter et al (1999), para que um processo seja levado a uma escala industrial, o projeto do reator deve estar submetido a duas condições.

Primeiro, o conceito deve levar em conta a natureza transitória da energia solar. Ou seja, o reator deve produzir o combustível enquanto o Sol estiver disponível. Para isso ser possível, o reator deve ser capaz de suportar os choques térmicos que ocorrem frequentemente, sob severas condições do ambiente do reator.

Segundo, o conceito do reator deve respeitar a química da reação. Os reagentes devem atingir temperaturas acima de 1850 K para taxas de decomposição aceitáveis. Em suma, a termodinâmica e cinética dos sistemas químicos definem os parâmetros operacionais sob os quais o reator deve funcionar.

Haueter et al (1999) conceberam um primeiro modelo de reator para dissociação térmica de ZnO em zinco e oxigênio, com temperaturas acima de 2000 K. A configuração do reator incluía um receptor de cavidade rotacional, com janela de quartzo, revestido internamente com partículas de ZnO mantidas na posição por meio de força centrífuga. Com essa disposição de elementos, ZnO é diretamente exposto à radiação solar de alto fluxo e serve simultaneamente como absorvedor de radiação, isolante térmico e reagente químico.

Um protótipo de 10 kW, feito com materiais termicamente resistentes, foi testado e exposto a fluxos solares com picos excedendo 3500 kW/m². A Figura 2. mostra o projeto do protótipo nomeado de ROCA. Esse reator é isolado do ar ambiente.

Por causa de múltiplas reflexões dentro das paredes internas da cavidade, o equipamento se comporta como um absorvedor do tipo corpo negro, que pode capturar e absorver energia incidente de forma eficiente. A concentração do fluxo de radiação pode ser aumentada com uso de melhores CPC's. Com esse arranjo, a luz solar concentrada entra pela abertura e incide sobre a superfície da camada de ZnO. Dessa maneira, os reagentes são expostos à radiação solar direta. Essa condição eficiente de aquecimento leva a um sistema de baixa inércia térmica. A reação é iniciada quase que instantaneamente. Além disso, o ZnO serve simultaneamente como absorvedor da radiação, isolamento térmico e reagente químico.

A Figura 2. é um gráfico representativo da temperatura de superfície como função do tempo. É claro pelo perfil que o reator tem pouca inércia térmica. Assim que as venezianas que controlam a entrada de luz solar no concentrador são abertas em 33%, a temperatura da superfície do ZnO aumenta a uma taxa de 1000 K/s. Também há início imediato da reação quando as venezianas são totalmente abertas. Sob essas condições, a temperatura na carcaça externa não excede os 900 K, corroborando os efeitos isolantes da camada de ZnO.

Figura 2.22 - Corte esquemático do reator de cavidade rotacional ROCA (HAUETER et al, 1999).

Legenda: 1=receptor de cavidade; 2=carcaça de aço com pequena abertura; 3=janela de quartzo; 4=CPC; 5=carcaça externa cônica; 6=rosca de alimentação; 7=camada de ZnO; 8=entrada de gás inerte; 9=sáida de gases; 10=dispositivo de resfriamento de gases.}

Figura 2.23 - Variação da temperatura superficial do reator ROCA com o tempo de operação (HAUETER et al, 1999).

O principal problema operacional em relação ao protótipo ROCA foi a incapacidade de recuperar grande percentual de produtos. O gás inerte usado para manter a janela limpa de partículas também gerava problemas de resfriamento dos gases produtos. Além da queda de eficiência do reator, a frente refrigerada a água era um importante dissipador de calor. Por fim, o sistema de alimentação de ZnO não foi capaz de distribuir o sólido de forma uniforme. O óxido tendia a acumular no fundo do reator e impedia a boa utilização da cavidade com fins de transferência de calor (MULLER et al, 2006). Por esses motivos, um novo conceito deveria garantir que:

- as vantagens de ser um reator rotacional deveriam ser mantidas;
- a barreira gasosa cumpra suas funções à temperatura de decomposição do ZnO;
- o sistema de alimentação distribua as partículas de forma adequada;
- seja feita adaptação de sistema de injeção de gás inerte a uma temperatura acima da temperatura de condensação do Zn(g); e
- haja prevenção da exposição da cavidade a superfícies frias.

Com essas restrições foi feito um novo protótipo chamado de ZIRRUS, cuja ilustração está mostrada na Figura 2..

No entanto ainda foram encontradas instabilidades mecânicas no reator por causa dos ciclos térmicos e atmosferas oxidantes dos testes a temperaturas altas, maiores que 2000 K, necessárias para dissociação do ZnO (MULLER, 2005) apud (XIAO et al, 2012). Esses problemas justificaram mais uma melhoria no projeto, a fim de eliminar os problemas relacionados aos materiais (XIAO et al, 2012).

Sob alta pressão, ambientes gasosos severos e projetos de escala maior, a janela apresentou problemas em componentes e tornou-se um ponto crítico. Dessa forma, foi pensado um conceito diferente de receptor de cavidade, contendo um absorvedor opaco que faz a função de câmara de reação (MELCHIOR et al, 2008).

Figura 2.24 - Esquema ilustrativo do reator de cavidade ZIRRUS (MULLER, 2006).

Legenda: 1=tambor rotativo; 2=atuador; 3=abertura; 4=cavidade; 5=rosca alimentadora; 6=sáida de produtos; 7=junta rotativa; 8=fluidos de trabalho; 9=isolamento; 10=janela de quartzo.

Com base nesse conceito, um reator solar químico constituído de um receptor de cavidade cilíndrico contendo um absorvedor cerâmico tubular foi projetado por Melchior et al (2008). O modelo químico selecionado foi a reação endotérmica de dissociação de ZnO em seus elementos, que ocorre acima de 1800 K. Um protótipo em escala laboratorial de 5 kW foi fabricado e submetido a irradiação solar de alto fluxo na faixa de 448 a 2125 kW/m². A Figura 2. mostra o esquema do receptor em corte para visualização do interior.

Figura 2.25 - Esquema ilustrativo do reator com absorvedor opaco (MELCHIOR et al, 2008).

Nesse novo conceito, as maiores perdas de calor foram por reirradiação através da abertura e condução através das paredes do reator. A simulação de processo de fluxo contínuo previu quase total conversão da reação e máxima eficiência de conversão solar para química igual a 28,5%, a uma temperatura de reator de 2300 K, para uma introdução de potência solar por unidade de comprimento de absorvedor de 40 kW/m.

2.5.2 Reatores solares para decomposição do metano

Outro modo de produção de hidrogênio utilizando receptores de cavidade é por meio de reação de decomposição do metano. Decomposição solar de metano oferece possibilidade de coprodução de hidrogênio e carbono (comercialmente conhecido como negro de fumo). A decomposição solar térmica do gás natural estabelece uma rota eficiente para descarbonização do processo de maneira “limpa”, ou seja, a remoção antecipada de carbono do conteúdo energético antes de seu uso (HIRSCH; STEINFELD, 2004). A reação geral do processo é:

Alternativamente, o uso de radiação concentrada como fonte de energia para processos de alta temperatura apresenta vantagens relevantes. Primeiramente, não há descarte de poluentes associados ao processo solar de aquecimento e, se carbono produzido pode ser sequestrado, não há emissão originada pela cadeia completa de uso da energia. Segundo, já que não há combustão ocorrendo dentro da câmara de reação, o H_2 produzido não é contaminado por óxidos de carbono e, portanto, adequado para células a combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) (HIRSCH; STEIFELD, 2004). Essa característica é desejada, pois não inibe ação de catalisadores contendo platina nos eletrodos. Por fim, processos conduzidos por radiação solar incrementam poder calorífico à matéria-prima por adicionar energia em um montante igual à entalpia de reação.

Aplicações industriais possíveis são, por exemplo, geração de matéria-prima para produção de pneus ou baterias. Carbono sólido também pode ser uma oportunidade para sequestro de carbono com possibilidades de uso futuro. Além disso, o valor do poder calorífico do combustível gerado é aumentado pela quantidade de energia solar igual à entalpia da reação, favorecendo a produção de combustíveis (RODAT et al, 2010).

Em escala industrial, a produção de carbono negro exige energia para aquecer os reagentes, cuja fonte é justamente parte da quantidade de matéria prima ou o H_2 produzido. Combustão interna em reatores, embora energeticamente eficiente, contamina os produtos gasosos. Já a combustão externa tem a desvantagem de diminuir eficiência energética, devido a irreversibilidades associadas com transferência de calor indireta (HIRSCH; STEINFELD, 2004).

A decomposição endotérmica do gás natural usando radiação solar concentrada direta como fonte de calor de alta temperatura foi experimentalmente investigada por Hirsch e Steinfeld (2004). O reator solar químico testado provoca um escoamento do CH_4 em vórtice, confinado em câmara quente, carregado de partículas de carbono que servem tanto como absorvedores de radiação, como sítios de nucleação para a reação de decomposição heterogênea. A radiação que entra na cavidade passa por múltiplos espalhamentos entre as partículas e múltiplas reflexões dentro das

paredes da cavidade, até que é absorvida tanto pelas partículas como pelas paredes, ou eventualmente escapam pela abertura.

Outros mecanismos de transferência de calor importantes para o fluxo de aquecimento são a radiação infravermelha emitida pelas partículas e paredes quentes, convecção forçada entre o gás injetado e paredes da cavidade, convecção entre gás e partículase também a condução gerada pelo contato das partículas e as paredes. Parte da radiação infravermelha também é absorvida pelo CH_4 .

O protótipo de 5 kW foi fabricado e testado em um concentrador solar de alto fluxo, com intensidade de irradiação excedente a 3500 kW/m^2 . A Figura 2. mostra o projeto do reator.

Figura 2.26 - Reator de fluxo vortical para decomposição do gás natural (HIRSCH; STEINFELD, 2004).

Perdas de calor são principalmente devidas a absorção e reflexão da janela (7%), reirradiação através da abertura (18%), condução pelas paredes (15%) e efeitos transientes (5%). Até certo nível, reirradiação pode ser minimizada com utilização de CPC, permitindo uso de uma abertura menor para capturar a mesma quantidade de

energia. Janelas seletivas com alta transmissividade para espectro solar e alta refletividade no espectro infravermelho podem contribuir para aumento da eficiência de absorção e temperatura. Aumento da temperatura do reator provoca maior taxa de reação e maior grau de conversão química.

A máxima conversão química de CH_4 em H_2 e carbono sólido foi de 67% a 1600 K e 1 bar. O carbono formado era de forma nanofilamentar. Com a proposta desse reator foi possível sugerir uma alternativa à reforma de metano, com intuito de uma produção sem emissões de gás carbônico. Também contribui para redução do consumo do combustível, já que o gás natural não é queimado como fonte de calor.

Rodat et al (2009) também estudaram a decomposição solar de gás natural para coprodução de hidrogênio e carbono sólido. O trabalho focou o desenvolvimento de um reator solar de escala média (10 kW) baseado no conceito de aquecimento indireto. O reator é composto por um receptor de cavidade cúbico (20 cm de lado) que absorve radiação solar concentrada através de uma janela de quartzo, via uma abertura de 9 cm de diâmetro. A Figura 2. mostra o reator e seus detalhes.

Figura 2.27 - Reator de tubos para decomposição do gás natural (RODAT et al 2009).

O reator de cavidade é isolado por três diferentes materiais para diminuir as perdas por condução, formando uma camada isolante de 15 cm (5 cm para cada tipo de isolante). A face frontal é feita de liga de alumínio. A placa da abertura feita de cobre segura a janela de quartzo e um componente de cobre é usado para injeção dos gases e coleta no topo do reator. A face frontal, a placa da abertura e o componente de cobre são resfriados a água. O gás reagente flui dentro de quatro

zonas reativas tubulares de grafite, posicionadas de forma vertical dentro da cavidade. Os resultados experimentais mostraram que a conversão de metano e produção de hidrogênio foram de 98% e 90%, respectivamente, obtidas a 1770 K. Os dois parâmetros que parecem ter maior importância na conversão química de gás natural em reatores solares são o tempo de residência e a temperatura.

De acordo com Rodat et al (2009), nesse receptor aproximadamente 60% da potência solar que entra (12.700 W) é reirradiada na forma de radiação infravermelha para fora da cavidade através da janela de quartzo. A potência perdida através das paredes representa 35% da energia solar incidente, especialmente através da face frontal de alumínio, que é refrigerada (20% da potência solar). A potência remanescente é transferida no fluxo de gás, dos quais 4% representam a entalpia de reação.

A eficiência do reator pode ser melhorada em dois pontos (RODAT et al, 2009). Primeiro, as perdas térmicas na refrigeração da face frontal pode ser reduzida por melhor isolamento. Segundo, a reirradiação da cavidade pode ser diminuída com maior razão de concentração (isto é, usando um concentrador secundário), que poderia permitir a diminuição da área da abertura. Janelas de materiais seletivos com alta transmissividade no espectro solar e alta refletividade no espectro infravermelho pode melhorar ainda mais a eficiência de absorção de energia.

De acordo com o Rodat et al (2010), os reatores desenvolvidos anteriormente não possuem potência superior a 10 kW. Pensando em obter maior experiência para aplicações industriais, esse grupo construiu um reator solar de 50 kW. Nele foram feitos testes e simulações no âmbito da estrutura de pesquisa do projeto europeu SOLHYCARB. O reator interno é uma caixa de grafite com abertura para entrada de radiação solar, com sete tubos passantes de grafite na direção horizontal. Eles são aquecidos tanto por radiação solar direta como radiação infravermelha das paredes da cavidade. Nos testes, uma mistura de argônio e metano foi alimentada no interior dos tubos, onde ocorreu as reações. A Figura 2. mostra o modelo do protótipo, testado no campo do laboratório francês PROMES.

Figura 2.28 - Esquema do reator de 50 kW para decomposição do metano (RODAT et al 2010).

Conforme Rodat et al (2010), janelas com formato hemisférico são mais vantajosas em relação a janelas planas porque estão mais afastadas da cavidade quente e da zona focal, o que evita superaquecimento do material e subsequente dano irreversível. No reator de 50kW, o espaço entre a cavidade de grafite e o casco de alumínio foi preenchido com três diferentes camadas de material isolante para limitar as perdas por condução. As camadas são constituídas de grafite, fibra de cerâmica refratária e material isolante microporoso.

A potência incidente variou entre 23 e 37 kW, correspondendo a densidades de fluxo médias entre 1,7 e 2,8 MW/m². Após período de 40 minutos, sob fluxo de argônio dentro dos tubos, a temperatura do reator alcançou 1700 K. Todos os sensores de temperatura indicaram valores na faixa de 1670 K a 1720 K. A maior temperatura foi dada pelo pirômetro apontado diretamente à parede de um dos tubos. Foi assumido que a temperatura é homogênea ao redor da cavidade durante um período de decomposição do metano.

No que diz respeito à medição de temperatura, não se verificou valor estável durante o período de injeção dos gases. Isso significa que a camada de isolamento não atingiu regime permanente. A temperatura até mesmo aumenta após o final do aquecimento do reator devido à baixa inércia térmica e baixa condução de calor. Em todos os casos, a eficiência termoquímica foi menor que a eficiência térmica por

causa da contabilização do aquecimento de argônio e metano não reagido. Além disso, produção de C_2H_2 é significativa e pode ser também recuperada como um produto secundário valioso ou posteriormente dissociado com maior tempo de residência (RODAT et al, 2010).

As variações nas temperaturas impactam diretamente as frações molares obtidas de H_2 e CH_4 . Ou seja, aumento de temperatura favorece a produção de H_2 e vice-versa. O oposto ocorre com o metano. Depósitos de carbono sólido nos tubos causam aumento de perda de carga e, portanto, aumento no tempo de residência que favorece a dissociação de CH_4 . Nos testes, a taxa de conversão do metano nem sempre atinge a totalidade, até mesmo para temperaturas acima de 1873 K, por causa de altos valores de fluxo dos reagentes. Concluiu-se que tempo de residência e temperatura são os parâmetros mais críticos nesse tipo de reação.

As principais perdas térmicas foram identificadas como sendo a face frontal resfriada por água (66%) e a abertura (9%). Para diminuir as perdas na abertura, maior concentração solar deveria ser utilizada, mas isso requer um sistema de concentração mais eficiente, capaz de prover fluxo solar acima de $4,14 \text{ MW/m}^2$, ou seja, 4140 sóis.

Outro modelo de protótipo usado pelo mesmo grupo de pesquisa, para o mesmo tipo de testes é mostrado na Figura 2.. É também um reator solar de escala média (10kW) baseado no conceito de aquecimento indireto. O reator solar é composto por um receptor de cavidade cúbico, de 20 cm de lado, que absorve radiação solar concentrada através de uma janela de quartzo de 9 cm de diâmetro. O gás reagente flui no interior de de quatro tubos de grafite montados com orientação vertical que têm parte de seu comprimento localizado dentro da cavidade.

Figura 2.29 - Reator de 10 kW para decomposição do metano (RODAT et al, 2011).

Resultados experimentais na faixa de temperatura de 1740 a 2070 K indicam que o acetileno C₂H₂ é o subproduto mais importante com fração molar da ordem de 7%, dependendo do tempo de residência. O conteúdo de acetileno no gás de saída afeta drasticamente a produção de carbono do processo.

2.5.3 Reatores solares para produção de gás de síntese

Os ciclos termoquímicos podem ser aplicados também para outros processos. A Figura 2. mostra algumas das possibilidades, no que diz respeito aos processos com redução de pares óxidos metálicos e seus respectivos metais. As duas primeiras reações de cada bloco na figura exemplificam os processos já discutidos de produção de H₂.

2. os gases envolvidos são *commodities* suficientemente valiosas para justificar a coleta, eliminando emissão direta ao ambiente;
3. a ocorrência da redução de ZnO e reforma do GN em um único reator melhora a eficiência energética contra reações concorrentes.

A coprodução de zinco e gás de síntese, como representado pela Equação (2.27) evita emissões de CO₂ e outros gases, o que acontece nas reduções carbotérmicas tradicionais. Além disso, o uso de energia solar aumenta o nível de poder calorífico dos reagentes iniciais em 39% (STEINFELD et al, 1998). Logo, com esse processo, radiação solar intermitente que incide sobre áreas (por exemplo áreas desérticas) pode ser armazenada em combustíveis químicos para depois ser transportada aos centros de consumo.

Steinfeld et al (1998) testaram um reator de vórtice específico para geração de gás de síntese, utilizando da redução do óxido de zinco para posterior decomposição do metano. Reatores de vórtice (e ciclones) provaram ser dispositivos eficientes para a transferência de calor para fluidos carregados com partículas (SZEKELY; CARR, 1966) apud (STEINFELD et al, 1998). Com esse arranjo de equipamento (Figura 2.), as partículas de ZnO são diretamente expostas à radiação solar. Parte dessa radiação passa por múltiplos espalhamentos entre as partículas e múltiplas reflexões dentro da cavidade, em suas paredes, até que é absorvida pelas partículas ou pelas próprias paredes do reator. Outros mecanismos de transferência de calor aos reagentes incluem: radiação infravermelha emitida pelas partículas e paredes quentes; convecção forçada entre paredes da cavidade e o gás passante; e condução às partículas de ZnO que são varridas nas paredes. A energia absorvida pelos reagentes é utilizada para aumentar sua temperatura para além de 1200 K e gerar a reação.

Figura 2.31 - Reator solar de cavidade para produção de gás de síntese (STEINFELD, 1998).

Steinfeld et al (1998) relataram que com os fluxos gasosos e de partículas usados não houve escape de partículas pela abertura. Temperaturas máximas das paredes do reator, sob condições aproximadas de regime permanente, variaram entre 1000 - 1600 K e foram medidas tipicamente no centro topo. Assim que as partículas foram injetadas no reator aquecido, as temperaturas das paredes caíram por volta de 100 a 150°C, como resultado da reação endotérmica e do efeito de escudo das partículas, que bloqueiam a exposição à radiação direta. As partículas de ZnO foram forçadas contra as paredes pela força centrífuga e foram eficientemente aquecidas por contato com as superfícies quentes.

Não houve deposição de carbono nos produtos. A conversão de metano a gás de síntese foi incompleta porque a reação foi feita com considerável excesso de metano. Conversão completa de ZnO e CH₄ pode ser obtida ao aumentar as temperaturas de operação e o tempo de residência, ou por recircular o efluente não reagido pelo reator. O uso de catalisadores, como Ni, Rh e outros, provavelmente

resultará em maiores taxas de aproveitamento, mas seu uso poderia ser rejeitado pela viabilidade de recuperá-los dos produtos.

Outro grupo de pesquisa realizou estudos conduzidos em química solar e mostrou a utilização de energia solar para converter materiais carbonáceos em gás de síntese (ADINBERG; EPSTEIN, 2004). Também utilizou como processo o ciclo termoquímico baseado na carborredução do óxido de zinco em zinco metálico. Uma planta experimental solar foi montada para conduzir testes de diferentes reatores, incluindo um reator tipo tubo e outro com janela de quartzo, ambos operando em modo de batelada. Os testes de caracterização, cujos picos de fluxo solar variaram de 1 a 2 MW/m², demonstraram viabilidade de operação dos reatores tubular e de janela a elevadas temperaturas, acima de 1400 °C. O esquema da instalação com reator tubular pode ser visto na Figura 2., e o reator com janela em montagem pelo grupo está mostrado na Figura 2..

Figura 2.32 - Instalação experimental com o reator tubular (ADINBERG; EPSTEIN, 2004).

Figura 2.33 - Reator solar durante a montagem (ADINBENG; EPSTEIN, 2004).

Legenda: 1=camada de reagentes; 2=isolante térmico; 3=casco cilíndrico de SiC; 4=tubo de SiC para saída de gases.

O produto gasoso é resfriado na saída do reator. Zinco líquido é formado, separado e pode ser usado como um energético de alta qualidade que pode gerar hidrogênio por meio de outra reação química. Até o estudo de Adinberg & Epstein (2004), estudos dos principais aspectos cinéticos das reações de redução e hidrólise foram feitos com auxílio de fornos elétricos. Além disso, experimentos com processamento solar de zinco reportados até então eram escarços e foram feitos em pequena escala laboratorial.

Os resultados mostraram que como a cinética da reação é fortemente influenciada pela temperatura, as limitações de transferência de calor, principalmente dentro da célula de reação do tubo, são cruciais para o bom andamento do processo. Nas simulações, os valores de perdas de calor constituíram grande fração do fluxo incidente de calor. Por exemplo, a uma temperatura de equilíbrio da cavidade de 1400 K, do total de calor incidente igual a 240 kW/m^2 , 170 kW/m^2 foram perdas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo é destinado a explicar qual a metodologia de análise dos aspectos relevantes do dimensionamento do receptor de cavidade.

3.1 PARÂMETROS DE ESCOLHA DO CICLO TERMOQUÍMICO

Conforme visto nas seções anteriores, são muitas as possibilidades de produção de hidrogênio via redução termoquímica de óxidos metálicos. Ainda há outras alternativas para serem estudadas, pois as combinações de óxidos existentes ainda não foram esgotadas. No entanto, as particularidades de cada par de redução óxido-metal são determinantes para saber se esse caminho é viável ou não.

Este trabalho buscou determinar uma alternativa, dentre as levantadas na literatura, que seja um caminho possível de se obter hidrogênio por meio de energia solar concentrada, usufruindo das reações termoquímicas. Com base no levantamento dos parâmetros, vantagens e desvantagens, determinou-se o ciclo que melhor poderá ser desenvolvido no futuro como tecnologia promissora.

Os critérios utilizados são baseados nas informações obtidas nos trabalhos levantados. Alguns critérios têm mais peso que outros, pelo fato de que seu impacto na construção da tecnologia é mais relevante e influencia diretamente a dificuldade de construir um equipamento do gênero. Abaixo segue a lista dos critérios considerados.

3.1.1 *Temperatura de reação*

Este parâmetro é aquele com maior impacto na escolha da tecnologia, de acordo com as análises realizadas. Quanto menor a temperatura, mais vantajoso se torna o ciclo, do ponto de vista de construção e operação de todo o sistema. Conforme demonstrado na análise de Simões-Moreira (2014), a temperatura da cavidade é função da energia incidente na abertura e da absortividade efetiva da cavidade. E a energia incidente é dependente da radiação solar e do fator de concentração.

A radiação solar pode ser controlada apenas com a escolha do local de instalação da usina. As áreas de maior insolação coincidem com áreas de aspecto desértico e,

muitas vezes, são localizadas distantes dos centros de consumo. Essa característica favorece o aumento do custo de operação de uma planta solar de hidrogênio. Outro aspecto importante é que temperaturas maiores exigem maior precisão do sistema concentrador, assim como mais área de captação. Inevitavelmente isso aumenta o custo de implantação de uma usina do tipo. Além disso, ainda no raciocínio de custo de investimento, para melhor estabilidade do receptor há necessidade de materiais mais resistentes a altas temperaturas, choques térmicos e mais estáveis quimicamente. Esses materiais são mais custosos e de fabricação mais difícil.

As perdas de energia também são maiores, principalmente na radiação emitida pela cavidade, o que diminui a eficiência global do ciclo. Ao se tentar evitar perdas significativas por reirradiação da cavidade, em ciclos com altas temperaturas, deve-se diminuir a área de abertura. A reação imediata dessa diminuição é que, para compensar a diminuição de energia incidente que isso poderia ocasionar deve-se investir mais na precisão do sistema de concentração.

Por outro lado, maiores temperaturas favorecem a cinética da reação, mas não foi encontrado estudo que comprove o benefício de uma reação mais rápida em contraste com perdas energéticas e dificuldade de operar um equipamento com mais altas temperaturas. Portanto, essa última hipótese foi descartada neste trabalho.

Visto que a temperatura é um fator decisivo no dimensionamento de todo o sistema solar de geração de hidrogênio via ciclos termoquímicos, para este trabalho, esse parâmetro é um critério de escolha com maior peso. Com essa decisão, mesmo que um ciclo seja excelente nos outros critérios, pode ser descartado pelo fato de sua temperatura de operação seja demasiadamente alta.

3.1.2 Estado Físico de reagentes e produtos

Os ciclos termoquímicos são caracterizados por duas reações químicas. A primeira no reator solar, onde a redução é realizada em alta temperatura e o oxigênio é eliminado na forma gasosa. Neste ponto, o metal resultante da reação, dependendo do par de redução, pode vir na forma sólida, líquida ou gasosa. Esse estado do metal é importante para a operação do sistema.

Se a saída é em estado gasoso, existe a possibilidade de recombinação do metal com o oxigênio. Isso implica haver um sistema de separação eficiente e estável.

Caso contrário, perde-se boa parte dos produtos do reator e, conseqüentemente, energia útil é desperdiçada. Com isso, dever-se-ia projetar maior campo de concentração solar, acarretando em maior custo de investimento. Na pesquisa da literatura, não foi encontrado caso de produto metálico na forma líquida.

Caso o metal mantenha a fase sólida na saída do reator, a recombinação com oxigênio é praticamente nula. Isso porque a estratégia de remoção do gás é feita com pressurização de gás inerte na cavidade. A pressão induz a saída de gás oxigênio antes mesmo da retirada do metal sólido da cavidade. Essa estratégia, por fazer separação física das fases dos produtos, impede a oxidação do metal, e foi considerada como a melhor opção na avaliação deste trabalho.

Importante verificar que, mesmo em estado sólido, é muito importante haver porosidade no óxido reagente. A remoção de oxigênio somente pode ser feita se o gás inerte consegue penetrar as camadas interiores do substrato e atingir a superfície do óxido. Caso contrário não consegue “varrer” o oxigênio do local. Outro aspecto importante é que, mesmo estando em estado sólido na saída, o metal pode ter sofrido processo de fusão pontual nas camadas porosas. Esse efeito provocaria diminuição da área disponível para reação e conseqüente diminuição da quantidade de óxido reduzido em metal.

3.1.3 *Desgaste do material em ciclo*

O material reagente dos receptores de cavidade, quando submetidos aos ciclos de conversão, podem apresentar desgaste do ponto de vista de rendimento. Isso se dá principalmente pelo fato de que o material pode reagir quimicamente de forma a resultar em compostos diferentes dos previstos. Isso pode causar a perda da capacidade da matéria-prima suportar muitos ciclos de conversão. Os custos de operação passam a ser proporcionais à necessidade de reposição da matéria-prima.

Considerando a natureza intermitente da energia solar, para processos contínuos, esse aspecto pode ser amenizado caso o sistema tenha capacidade de substituir o material desgastado por novo. Caso contrário o sistema torna-se insatisfatório, pois o rendimento final depende da alta eficiência constante do processo.

Ao considerar um processo descontínuo, o período noturno poderia ser utilizado para limpeza, troca de material desgastado e manutenção em geral. Dessa forma, apesar de diminuir a eficiência total da usina, o desgaste do material não foi

considerado um parâmetro crítico, pois este trabalho levará em consideração um processo em batelada, conforme discutido mais adiante. Isso, desde que o material passível de substituição não tenha custo demasiadamente elevado.

3.1.4 *Taxa de reação de hidrólise e outros aspectos da hidrólise*

Apesar da etapa da hidrólise não ocorrer dentro do receptor de cavidade, o que foge do escopo imediato deste trabalho, sua influência no ciclo total é determinante. De forma que de nada adianta optar pelo melhor par de redução em todos os critérios anteriores e não haver geração adequada de hidrogênio nesta etapa.

Portanto, sem entrar em detalhes sobre o funcionamento do hidrolisador, a capacidade de o metal ser oxidado por vapor de água é um parâmetro de escolha do material.

3.2 CONCEPÇÃO DO SISTEMA

A fim de poder dimensionar os equipamentos e escolher quais elementos químicos serão utilizados, é necessário fazer algumas hipóteses sobre o sistema. Essas hipóteses levam em conta geometrias, peças com propósitos específicos e modo de operação, escolhidos com base no que foi levantado na pesquisa bibliográfica.

Um sistema de produção de hidrogênio por meio de concentração solar tem três partes principais: o sistema concentrador, o reator químico na forma de receptor de cavidade e o hidrolisador. O primeiro e o último não são alvos deste detalhamento deste trabalho, apesar de suas influências serem significativas. No caso do sistema concentrador, o dimensionamento do receptor de cavidade pode fornecer as informações iniciais para o dimensionamento da área necessária e o fator de concentração. Ou alternativamente, com base em uma área disponível e fator de concentração tem-se as entradas para o dimensionamento de um receptor de cavidade e o restante do ciclo termoquímico. Neste trabalho será considerada a primeira alternativa.

Este trabalho parte da ideia de se criar um conceito inicial para futuros desenvolvimentos. Isso implica que não foram encontrados, na literatura aberta, estudos anteriores que se possa basear e utilizar dados medidos. Todo

levantamento de informações foi feito com revisão da bibliografia científica, o que por vezes não é detalhada o suficiente para projetar um equipamento real. Portanto, na concepção inicial do receptor de cavidade foram consideradas informações disponíveis na literatura e preferências do autor.

O receptor será composto por um corpo cilíndrico, e em seu interior será instalada a cavidade. Ao redor da cavidade será feita uma camada isolante para evitar perdas relevantes no sistema. O receptor, isolamento e cavidade terão capacidade de serem abertos a fim de haver troca do material de reação em seu interior. O modelo do receptor de cavidade pode ser visto na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Modelo esquemático do receptor de cavidade adotado.

A Figura 3.2 mostra o corte longitudinal do receptor de cavidade. Nessa vista pode-se ver os principais parâmetros e elementos do dispositivo. São eles:

1. Abertura da cavidade com janela de quartzo;
2. CPC (*Compound Parabolic Concentrator*);
3. Cavidade;
4. Isolamento térmico;
5. Tubulação de saída de gases;
6. Tubulação de entrada de gases;

Figura 3.2 - Corte longitudinal do receptor de cavidade e indicação dos principais elementos.

A área da abertura depende dos parâmetros e cálculos que serão feitos no decorrer do estudo. Mas, independente da área de abertura, deve haver uma janela de quartzo ou vidro resistente ao calor, transparente à luz visível. Essa janela cobrirá totalmente a área da abertura. No que diz respeito ao dimensionamento do receptor feito neste trabalho, a janela não tem influência a não ser na hipótese de que sua existência impede a perda de calor por convecção.

Acoplado à entrada do receptor há um concentrador do tipo CPC. Esse equipamento, apesar de contribuir para o aumento do fator de concentração não interfere nos cálculos deste trabalho.

O sistema termoquímico proposto deverá utilizar um leito fluidizado de óxido como reagente, em processo de batelada, para aproveitar a natureza intermitente do sol. A reação ocorrerá nos grãos do leito de forma gás-sólido. Será considerado um leito fixo e isotérmico, sobre o qual a reação toma forma de uma frente em movimento, que percorrerá todo o material uniformemente.

A taxa de reação da frente de reação é considerada baixa em relação à difusão do gás inerte através do leito fluidizado. A difusão do oxigênio é considerada em alta velocidade, de forma a não controlar a taxa de reação.

A atmosfera no interior da cavidade será inerte por injeção pressurizada de gás Argônio. A injeção servirá para evitar a reoxidação do material ao carregar o gás oxigênio para fora da cavidade. Também tem a função de manter a janela do receptor limpa de impurezas. Outro aspecto importante da injeção de gás inerte é que o gás seja capaz de penetrar o interior do leito fluidizado sem muita resistência. Caso contrário, o interior do material não reagirá ou será passível de reoxidação.

Com base nessas suposições, é possível escolher o melhor par de redução metal-óxido. A partir dessa escolha foi feito o dimensionamento numérico do equipamento conforme detalhado na seção a seguir.

3.3 ANÁLISE ENERGÉTICA DO RECEPTOR DE CAVIDADE

Com base no conceito do receptor de cavidade determinado para este trabalho, foi elaborado um modelo matemático para analisar o comportamento energético do dispositivo. Esse modelo está detalhado a seguir, e foi calculado utilizando o *software* de solução de equações *Engineering Equation Solver (EES)*. As constantes e propriedades dos elementos e fluidos foram obtidas da biblioteca existente no banco de dados do próprio *software*.

3.3.1 *Balanço de energia*

O reator é o cerne do sistema. E as relações energéticas acontecem no interior de sua cavidade. Portanto, para iniciar o dimensionamento, considerou-se o balanço de energia em um volume de controle ao redor do receptor de cavidade. A análise tem validade quando o sistema se encontra em regime permanente. A Figura 3.3 mostra o sistema em análise.

Figura 3.3 - Sistema do receptor em análise no balanço de energia.

A energia que entra no volume de controle ocorre via concentração solar e atravessa a abertura ($\dot{Q}_{abertura}$). Essa radiação é equivalente à absorção de uma superfície de área igual à área da abertura, com absortividade igual à absortividade efetiva da cavidade, conforme definida na Equação (2.5). A Equação (3.1) é a expressão do balanço de energia para o sistema proposto, onde $\dot{Q}_{abs}$ é a energia consumida para realizar a reação química, $\dot{Q}_{cond}$ é a taxa de energia perdida pela condução nas paredes, $\dot{Q}_{gas}$ é a taxa de energia que deixa o sistema pelo aquecimento dos fluidos auxiliares e $\dot{Q}_{rad}$ é a taxa de energia perdida por reirradiação pela abertura da cavidade.

$$\dot{Q}_{abertura} = \dot{Q}_{abs} + \dot{Q}_{cond} + \dot{Q}_{gas} + \dot{Q}_{rad} \quad (3.1)$$

A reação química ocorre dentro da cavidade, e o oxigênio gasoso é transportado para fora da fronteira da cavidade à temperatura T_{alta} . A vazão mássica de oxigênio transportada é muito menor que a vazão do gás inerte. E a energia para produzir um

mol de oxigênio é muito maior do que a energia que atravessa a fronteira do volume de controle na forma de gás oxigênio.

Para modelar a reação química, a energia para ocorrer a transformação é igual a um fluxo de saída de valor equivalente à entalpia de redução do óxido à temperatura da cavidade, T_{alta} . A energia necessária para o aquecimento do leito fluidizado foi desprezada, pois a análise tem início na situação de regime permanente.

O fluxo de massa do gás inerte entra na temperatura ambiente (T_{amb}) e é aquecido até a temperatura da cavidade (T_{alta}). Os fluxos de energia restantes são as perdas por reirradiação na abertura e as perdas por condução nas paredes do receptor.

3.3.2 Energia consumida na reação

A quantidade de energia solar absorvida no receptor de cavidade é aquela suficiente para aquecer o leito fluidizado de óxido de tungstênio da temperatura ambiente (T_{amb}) até a temperatura de reação de redução (T_{alta}), e a energia necessária para realizar a reação. A energia para aquecimento do material não faz parte da análise, pois se considera apenas o regime permanente. Em termos práticos, o aquecimento do sistema não faz parte da produção, e esse período seria uma espécie de partida do equipamento.

Portanto o valor da energia consumida na reação é calculado pela Equação (3.2), onde $\dot{\eta}_{WO_3}$ é o número de mols reduzidos por unidade de tempo do leito fluidizado, MM_{WO_3} é a massa molar do óxido de tungstênio e $\Delta H_{red}^{T_{alta}}$ é a sua entalpia de redução à temperatura da cavidade.

$$\dot{Q}_{abs} = \dot{\eta}_{WO_3} \cdot MM_{WO_3} \cdot \Delta H_{red}^{T_{alta}} \quad (3.2)$$

3.3.3 Perdas por condução

O calor absorvido no receptor de cavidade, quando analisado do ponto de vista da fuga de energia pela condução nas paredes, foi separado em três fluxos: pela parede cilíndrica (lateral), pelo fundo e pela face frontal. Cada uma das três vias

apresenta o mesmo sentido, que parte do interior quente da cavidade, segue por condução pelas paredes e troca calor com o ambiente por meio de convecção e radiação.

O modelo considerado para a perda térmica por condução do receptor de cavidade é a analogia elétrica. Foram considerados circuitos em paralelo para as três vias de perda de calor: Para esse modelo as temperaturas do potencial de transferência de calor são as mesmas para as três paredes. Isso significa que a temperatura da superfície do receptor é igual em toda a superfície do equipamento. A Figura 3.4 mostra a analogia elétrica para o sistema proposto.

Figura 3.4 - Circuito elétrico equivalente para as perdas por condução do receptor de cavidade.

O fluxo de calor foi considerado a partir do ponto mais quente, ou seja, as paredes internas, cuja temperatura é a de reação do ciclo termoquímico que se mantém sempre constante. No modelo, o interior da cavidade está em temperatura homogênea, em equilíbrio com as paredes internas. Portanto, não foi considerada a transferência de calor por convecção do ambiente interno da cavidade com as paredes internas.

A resistência que se opõe ao fluxo de calor é a característica isolante do material e a espessura da parede. Para a parede cilíndrica, o esquema do modelo de cálculos está mostrado na Figura 3.5. A resistência térmica é função dos raios da

cavidade e do isolamento térmico. O valor foi obtido da Equação (3.3), onde r_1 e r_2 são os raios interno e externo do isolamento, respectivamente, L é o comprimento do receptor e k é a condutividade térmica do material da parede isolante.

Figura 3.5 - Circuito elétrico equivalente para a parede cilíndrica.

$$R_{parede} = \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi Lk} \quad (3.3)$$

Para as superfícies de fundo e frontal, a expressão para a resistência térmica é dada pela Equação (3.4), onde L é a espessura da parede, A é a área total da superfície e k é a condutividade térmica do material da parede.

$$R_{parede} = \frac{L}{kA} \quad (3.4)$$

Por fim, a perda de calor pelas paredes é obtida pela Equação (3.5), que representa a analogia elétrica do circuito térmico, onde T_{sup} é a temperatura da superfície externa do receptor de cavidade.

$$\dot{Q}_{conv,i} = \frac{T_{alta} - T_{sup}}{R_i} \quad (3.5)$$

3.3.4 Perdas por aquecimento de gás inerte

As perdas por aquecimento de gás inerte é a energia que sai do volume de controle pelo aquecimento dos fluidos auxiliares do sistema. No caso, como é injetado gás argônio para manter a atmosfera interior da cavidade inerte, suas moléculas são aquecidas pela alta temperatura da cavidade antes de sair. Esse calor não pode ser recuperado no interior do volume de controle. De fato, em um estudo futuro de melhoria do sistema poderia ser introduzida essa questão, porém foge do escopo imediato deste trabalho. A energia carregada pelo gás argônio $\dot{Q}_{gás}$ é dada pela Equação (3.6), onde $\dot{n}_{Ar}$ é a vazão em mols do gás argônio, MM_{Ar} é a massa molar do argônio, h_{Ar}^{Talta} é a entalpia do argônio na temperatura da cavidade e h_{Ar}^{Tamb} é a entalpia do argônio na temperatura ambiente.

$$\dot{Q}_{gás} = \dot{n}_{Ar} \cdot MM_{Ar} \cdot (h_{Ar}^{Talta} - h_{Ar}^{Tamb}) \quad (3.6)$$

3.3.5 Perdas por reirradiação

As perdas por radiação significativas neste trabalho são aquelas emitidas pela abertura, por causa da alta temperatura no interior da cavidade. O cálculo da energia perdida por radiação foi feito pela expressão da Equação (3.7), onde τ_{janela} é a transmitância da janela para radiação infravermelha, ε_{ef} é a emissividade efetiva da abertura, σ é a constante de Stefan-Boltzmann e A é a área da abertura.

$$\dot{Q}_{rad} = \tau_{janela} \varepsilon_{ef} \cdot A \cdot \sigma \cdot (T_{alta}^4 - T_{amb}^4) \quad (3.7)$$

3.4 ENERGIA ÚTIL EM UM RECEPTOR DE CAVIDADE

O balanço de energia fornece a quantidade de radiação solar necessária para manter o ciclo em operação normal em regime permanente. Essa energia é igual à soma das necessidades entálpicas e as perdas. No entanto, o sistema concentrador

de uma usina não é totalmente eficiente, o que impacta na área necessária de captação de radiação.

A radiação solar, desde o ponto de incidência no refletor, até o ponto de uso dentro do receptor, sofre diminuição por causa de ineficiências decorrentes de alguns aspectos específicos. Primeiro, a superfície do refletor não é perfeita e da radiação que atinge o refletor, parte é perdida porque a refletividade da superfície não é perfeita, o que causa pequena absorção com aquecimento do material e desvio da trajetória correta.

No trajeto até encontrar o receptor de cavidade, a radiação sofre interferência do ar, que absorve ou desvia os raios solares. Em alguns casos, pode haver sombreamento de partes móveis ou fixas das estruturas do campo de concentração.

Antes de entrar na cavidade, há ação do segundo concentrador do tipo CPC. Por efeito do não paralelismo dos raios solares, a abertura pode não coletar parte da radiação concentrada. Novamente, há perdas pela ineficiência de reflexão, ineficácia de acerto na abertura e aquecimento do material. Por fim, também há reflexão na janela da abertura, que ocasiona mais um pouco de perda no sistema de concentração.

A energia que pode ser aproveitada em um receptor de cavidade ($Q_{\text{útil}}$), portanto, é a energia captada de toda a área dos refletores, concentrada na abertura da cavidade, com os descontos das eficiências de todas as partes dos subsistemas. Essa relação é mostrada na Equação (3.8).

$$\dot{Q}_{\text{útil}} = \eta_{\text{absorção}} \cdot \eta_{\text{perdas}} \cdot \dot{Q}_{\text{solar}} \quad (3.8)$$

Onde $\eta_{\text{absorção}}$ é a eficiência de absorção da cavidade, η_{perdas} é a eficiência do receptor de cavidade relacionada às perdas por convecção e radiação, Q_{solar} é a radiação solar concentrada que entra na cavidade.

A eficiência de absorção é obtida pela Equação (3.9). É a relação entre a radiação absorvida na abertura, descontada da radiação reemitida pela abertura, em relação à energia disponível na abertura da cavidade.

$$\eta_{\text{absorção}} = \frac{\alpha_{\text{ef}} \cdot Q_{\text{solar}} - \varepsilon_{\text{ef}} \cdot \sigma \cdot \alpha_{\text{ef}} \cdot A_{\text{abertura}} \cdot T_{\text{cav}}^4}{Q_{\text{solar}}} \quad (3.9)$$

Onde α_{ef} é a absorptividade efetiva da abertura da cavidade, ε_{ef} é a emissividade efetiva da cavidade, σ é a constante de Stefan-Boltzmann, $A_{abertura}$ é a área da abertura da cavidade e T_{cav} é a temperatura da cavidade.

Uma vez definidas as dimensões da cavidade, abertura, isolamento e fluxo de gás inerte, é possível obter uma relação entre a energia que é absorvida pelo receptor de cavidade e as perdas energéticas por condução e convecção. Nessa análise, a chamada eficiência em relação às perdas, η_{perdas} , é definida pela Equação (3.10).

$$\eta_{perdas} = \frac{\dot{Q}_{sol} - (\dot{Q}_{cond} + \dot{Q}_{conv})}{\dot{Q}_{sol}} \quad (3.10)$$

Para se obter a produção de hidrogênio de um ciclo termoquímico que utiliza um receptor de cavidade, deve-se considerar as eficiências da reação química ($\eta_{reação}$) e do hidrolisador ($\eta_{hidrolisador}$). Portanto, a vazão de hidrogênio produzido pode ser obtida pela Equação (3.11).

$$\dot{V}_{H_2} = \dot{Q}_{util} \cdot MM_{H_2} \cdot \frac{x}{\rho_{H_2} \cdot MM_{WO_3} \cdot \Delta H_{red}^{T_{alta}}} \quad (3.11)$$

onde MM_{H_2} é a massa molar do gás hidrogênio, ρ_{H_2} é a densidade do hidrogênio em condições normais de temperatura e pressão, MM_{WO_3} é a massa molar do óxido metálico, $\Delta H_{red}^{T_{alta}}$ é a entalpia de reação do óxido metálico à temperatura da cavidade e o multiplicador x é a proporção estequiométrica da reação.

4 O CICLO TERMOQUÍMICO E SUA ANÁLISE

Este capítulo mostra os resultados das análises e dos cálculos do dimensionamento de um sistema que utiliza radiação solar para redução de um óxido metálico. Posteriormente, o metal resultante pode ser oxidado em presença de vapor de água, para produção de hidrogênio. O resíduo da oxidação, o óxido metálico, pode ser novamente inserido no reator solar para redução em alta temperatura, fechando assim o ciclo, em um processo regenerativo.

Apesar de o escopo deste trabalho analisar mais detalhadamente a primeira parte do ciclo, ou seja, o receptor de cavidade, as alternativas analisadas e posteriormente a escolhida, devem satisfazer a totalidade da explicação acima do ciclo de produção. Mesmo que por decisão técnica ou econômica um equipamento deste tipo seja utilizado para apenas uma parte da produção, por exemplo produção de metal puro, foi determinado que este trabalho discutisse a viabilidade de parte de um ciclo de produção de hidrogênio.

Conforme explicado no Capítulo 3, o primeiro passo foi decidir o par metal-óxido de melhor utilização nos critérios elencados. A seguir, com base no equacionamento do sistema em estudo e nos parâmetros físico-químicos do par escolhido, foi feita a análise de sensibilidade de cada parâmetro para avaliar o impacto das decisões de engenharia.

Por fim, foram dimensionadas duas usinas hipotéticas, com base em parâmetros iniciais. A primeira foi uma usina cuja área é um fator limitante, sendo que a produção de hidrogênio é limitada à energia incidente na área. A outra é uma usina cuja produção desejada é dada, de forma a resultar em uma área mínima que deve ser disponibilizada para a construção. Esses exemplos têm caráter ilustrativo e seus resultados trazem alguns pontos interessantes de discussão.

4.1 PARÂMETROS DE ESCOLHA DO CICLO TERMOQUÍMICO

Os ciclos dependem dos aspectos físico-químicos dos seus elementos e das temperaturas envolvidas. No caso das reações de oxirredução dos ciclos de duas etapas, não são utilizados catalisadores, o que significa que os parâmetros são dependentes exclusivamente das características do metal e seu par óxido. Neste

estudo foram determinadas quatro características principais para eleger o ciclo a ser estudado. São elas: (a) temperatura de reação, (b) estado físico de reagentes e produtos, (c) desgaste do material em ciclo e (d) taxa de reação de hidrólise e outros aspectos. A seguir é feita a discussão para os pares levantados na literatura e definição do par para a sequência do trabalho.

4.1.1 Temperatura de reação

A temperatura de reação é considerada, neste estudo, como o principal parâmetro para definição do ciclo. Sua influência é bastante significativa em todas as etapas e equipamentos do processo. É o parâmetro que mais impacta no custo da instalação e operação do sistema.

Os trabalhos pesquisados na literatura variam muito em valores de temperatura. Ou seja, a reação não ocorre em um valor determinado. Muitos valores são obtidos em testes de laboratório cujos equipamentos não são receptores de cavidade. Portanto, apesar de os estudos indicarem resultados confiáveis, ao se dimensionar um processo específico, é recomendável fazer as análises laboratoriais pertinentes.

A Tabela 4.1 mostra as faixas de valores de temperatura de reação encontrados na literatura para os pares de redução-oxidação mais estudados. Esses valores, apesar de serem intervalos de temperatura, permitem classificar os elementos com o intuito de se escolher o processo com valor mais baixo.

Tabela 4.1 - Faixa de valores para temperaturas de redução dos pares metal-óxidos.

Par Redução-oxidação	Temperatura (K)
GeO ₂ -GeO	1673 – 2073
ZnO-Zn	2300 – 2433
SnO ₂ -SnO	1900 – 2328
Fe ₃ O ₄ -FeO	2500 – 3103
CeO ₂ -Ce ₂ O ₃	1677 – 2709
W-WO ₃	1173 – 1643

Assim, pode-se observar que o tungstênio e seu óxido levam vantagem neste critério, pois o intervalo de reação é bastante inferior em relação à maioria. A comparação chega a ser mais de 1000 K abaixo do que pares cuja tecnologia está mais madura, como são os casos do zinco e ferro.

Outras duas possibilidades que também levam vantagem neste parâmetro são os óxidos de germânio (GeO) e cério (CeO). Porém esses metais têm maior custo que o tungstênio, favorecendo este último no comparativo de custos operacionais tanto pelo valor do material, como pelos custos associados à temperatura de operação.

4.1.2 *Estado físico de reagentes e produtos*

Neste quesito, o zinco difere dos outros pares. Seu estado físico ao sair da cavidade é gasoso. Isso significa que o oxigênio está misturado ao gás metálico, exigindo eficiente sistema de resfriamento e separação. Esse aspecto dificulta a operação, pois há reais possibilidades de recombinação do oxigênio com o zinco. Nessa situação, haveria grande perda de energia e pouca produtividade.

Já o cério é reduzido durante a fusão. Essa característica permite que não seja necessário o rápido resfriamento, pois pode haver separação eficiente do oxigênio. No entanto, após a solidificação do material é necessário haver moagem para permitir a hidrólise com vapor de água.

Nos outros ciclos levantados, a reação de redução ocorre em estado sólido. Ou seja, o óxido metálico está em estado sólido e sofre redução, que produz oxigênio em estado gasoso, mas mantém o produto metálico em estado sólido. Nesse caso, o fluxo de gás inerte consegue retirar rapidamente o oxigênio de dentro da cavidade. Com isso, evita-se o problema de recombinação e sua ineficiência associada.

Portanto, para o critério de estado físico dos reagentes e produtos, optou-se pela forma sólida em todas as etapas. Isso significa que o zinco e o cério não foram escolhidos neste critério. Já as outras opções foram aprovadas neste quesito.

4.1.3 *Desgaste do material em ciclo*

As reações de redução e oxidação de um ciclo termoquímico podem gerar substâncias diferentes daquelas consideradas nas reações estequiométricas. Dessa

forma, a capacidade de o material se regenerar à sua composição inicial torna-o vantajoso em relação aos materiais que não o são.

Nos casos estudados, o único metal capaz de se regenerar totalmente é o zinco. Ao contrário do critério anterior, o fato de se encontrar em estado gasoso na saída do reator impede que haja formação de compostos diferentes de zinco metálico ou óxido de zinco.

Já os materiais em estado sólido podem apresentar desgaste. Na pesquisa da literatura, não foram encontrados dados suficientes para listar a ordem de capacidade de regeneração dos materiais em estado sólido. Alguns estudos conseguiram comprovar o efeito de desgaste para o ferro e o estanho (XIAO et al., 2012). Porém isso não significa que não haja desgaste.

Portanto, neste critério foi escolhido o ciclo de zinco como melhor opção.

4.1.4 *Taxa de reação de hidrólise e outros aspectos*

Na etapa de hidrólise, o zinco forma uma fina camada de ZnO na superfície do material, fenômeno esse chamado de passivação. Essa característica diminui a taxa de geração de gás hidrogênio. A maior taxa de conversão foi obtida quando o zinco foi vaporizado a 1023 K, condensado em nanopartículas e então hidrolisado.

Quanto ao cério e ferro, é necessário haver moagem ou granulação dos produtos da etapa de redução a fim de se obter uma taxa razoável de hidrólise. O estanho não forma a camada de passivação na superfície das partículas, o que favorece a reação de produção de hidrogênio.

De acordo com Milshtein et al. (2013), a análise termodinâmica e cinética do ciclo de redução W-WO₃ mostra maior produtividade comparada com outros sistemas propostos em outros trabalhos. No entanto, as condições devem evitar que haja volatilização de tungstênio e formação de carvão de tungstênio.

4.1.5 *Escolha do par metal-óxido*

Dado que as informações não são detalhadas e abrangentes acerca de resultados experimentais, não é possível fazer uma comparação completa entre as opções de pares metal-óxidos para uso em um ciclo termoquímico. Para tal análise, seria necessário fazer um experimento em condições iguais para todas as opções.

Sendo assim, como critério de escolha, a temperatura é o fator mais importante. Vale analisar os outros aspectos para verificar de há impossibilidade operacional de uma escolha, mesmo que a temperatura de operação seja a mais baixa.

Portanto, a escolha feita para sequência do estudo é o par W-WO₃. Como dito, sua temperatura é a menor encontrada, o que lhe dá vantagem em relação aos outros ciclos. Outra vantagem é que seu estado físico pode ser operado inteiramente em estado sólido. Com isso evita-se a recombinação do oxigênio com o metal.

Os outros dois parâmetros são carentes de informação laboratorial. Os dados obtidos para esse ciclo são puramente teóricos, porém não inviabilizam a escolha desse par para os estudo a seguir. O resumo dos critérios de escolha podem ser vistos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Resumo da avaliação dos critérios para os pares redox.

Par Redox	Parâmetro (a)	Parâmetro (b)	Parâmetro (c)	Parâmetro (d)
GeO ₂ -GeO	1673 – 2073 K	Sólido	Ciclos limitados	Formação de camada passiva
ZnO-Zn	2300 – 2433 K	Gasoso	Totalmente reciclável	Formação de camada passiva
SnO ₂ -SnO	1900 – 2328 K	Sólido	Ciclos limitados	Baixo calor exotérmico para aquecer hidrólise
Fe ₃ O ₄ -FeO	2500 – 3103 K	Sólido	Ciclos limitados	Necessário moagem ou granulação
CeO ₂ -Ce ₂ O ₃	1677 – 2709 K	Líquido	Ciclos limitados	Necessário moagem ou granulação
W-WO ₃	1173 – 1643 K	Sólido	Ciclos limitados	Maior cinética teórica. Volatilização do tungstênio.
Melhor par Redox	W-WO ₃	GeO ₂ -GeO SnO ₂ -SnO Fe ₃ O ₄ -FeO W-WO ₃	ZnO-Zn	Vantagens e desvantagens muito diversas, sem possibilidade de comparação.

- (a) Temperatura de reação.
- (b) Estado físico de reagentes e produtos.
- (c) Desgaste do material em ciclo.
- (d) Taxa de reação de hidrólise e outros aspectos.

4.1.6 O ciclo termoquímico W/WO₃

Milshtein et al (2013) apresentaram uma análise teórica para a viabilidade de um sistema termoquímico baseado no par W/WO₃ com finalidade de conversão solar em combustível. O sistema proposto oferece maior produtividade gravimétrica de combustível que os sistemas similares propostos e pode operar em temperaturas consideravelmente menores. As reações parciais do ciclo são as Equações (4.1) e (4.2):

Caso opere a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do WO₃, o ciclo pode utilizar a configuração de leito fluidizado. Essa configuração traz o benefício de operar integralmente em fase sólida e ter cinética aumentada por causa da porosidade do leito. Em relação aos outros ciclos propostos na literatura, que operam em fases gasosas e líquidas, a fase sólida tem vantagens no que diz respeito à facilidade de processo, por não necessitar de etapas de resfriamento rápido ou mudança de fase.

Para haver redução do óxido de tungstênio em sua forma metálica, a pressão parcial de oxigênio deve estar abaixo do valor crítico de formação de W a uma dada temperatura. Portanto, para obter êxito no processo é indispensável o uso de injeção de gás inerte que diminua a pressão do oxigênio.

Conforme seus estudos, Milshtein et al (2013) consideraram inicialmente temperaturas de reação até a temperatura de fusão do WO₃ (1643 K). Essa temperatura representa o limite superior de operação, porque trata-se do menor ponto de fusão dos sólidos do sistema W-O. Como a proposta é utilizar a vantagem da porosidade do tungstênio e do pó de óxido de tungstênio, a fusão dos materiais deve ser evitada para prevenir solidificação e densificação do leito fluidizado.

De acordo com Milshtein et al (2013) os compostos de tungstênio apresentam alta volatilidade a 1643 K, na faixa de $1,5 \times 10^{-6}$ g/cm²s, sendo essa temperatura o limite anteriormente determinado para o processo. No entanto, a taxa de sublimação

decrece significativamente em temperaturas mais baixas. Em 1173K, a volatilidade cai para $1,7 \times 10^{-13} \text{ g/cm}^2\text{s}$, que é uma taxa aceitável, sendo esta considerada o novo limite para reações em temperatura alta do processo.

O conceito de sistema proposto consiste em dois reatores, cujas atribuições são abrigar as reações químicas do processo. O esquema do ciclo é mostrado na Figura 4.1. No primeiro, o óxido de tungstênio é reduzido à sua forma metálica (1) a uma temperatura de 1173 K, com liberação de gás oxigênio (2). Esta etapa é endotérmica, cuja energia fornecida virá na forma de radiação solar concentrada. O segundo reator, o hidrolisador, reage o metal (1) com vapor de água (2) a um limite máximo de 973 K, para evitar volatilização de tungstênio e seus óxidos na presença de vapor de água. Essa reação produz gás hidrogênio (4). A energia liberada na reação exotérmica é utilizada para manter a temperatura. O ciclo se fecha ao retornar o óxido de tungstênio ao reator solar.

Figura 4.1 - Fluxograma do ciclo termoquímico baseado em tungstênio..

Diferentemente de outros ciclos, como é o caso do Zn/ZnO, em que os produtos da reação estão na fase gasosa, não há necessidade de resfriamento rápido para evitar recombinação dos elementos. Pelo próprio conceito de diminuição da pressão parcial de oxigênio, o gás é removido do reator sem causar reação contrária ao processo. A separação eficiente dos produtos pode ser feita no reator solar por meio de uma corrente contrária de gás inerte.

Inicialmente serão consideradas todas as reações como completas de acordo com a estequiometria. Diferentemente com a quantidade de estudos práticos do ciclo Zn/ZnO, que permitem obter valores de eficiência de reações em cada etapa, o ciclo proposto de W/WO₃ ainda está em fase de concepção teórica. Portanto, os fluxos molares são aqueles mostrados na Figura 4.1.

4.2 DIMENSIONAMENTO

A partir da escolha do ciclo a ser estudado foi feito dimensionamento de um receptor de cavidade. O objetivo desse dimensionamento foi avaliar o impacto das variáveis de projeto no balanço de energia do sistema. Os parâmetros iniciais e considerações podem ser vistos no esquema da Figura 4.2 e na Tabela 4.3.

Figura 4.2 - Esquema das dimensões padrão do receptor de cavidade.

Com base nesses valores, resolveu-se o balanço de energia do sistema, dado pela Equação (3.1). Os valores da potência energética necessária fornecida pelo campo de concentração solar e as perdas são:

- $\dot{Q}_{abertura} = 8597 \text{ W};$
- $\dot{Q}_{abs} = 7936 \text{ W};$
- $\dot{Q}_{cond} = 162 \text{ W};$
- $\dot{Q}_{gas} = 248,2 \text{ W};$

- $\dot{Q}_{\text{rad}} = 250,6 \text{ W};$

Esses resultados mostram que do total da energia solar, quando a cavidade é mantida à temperatura de operação, 92% da energia é gasta na reação de redução. As perdas somam os 8% restantes, sendo que 2% são por condução, 3% correspondem ao gás inerte e os outros 3% à energia perdida por reirradiação.

Tabela 4.3 – Parâmetros e considerações para dimensionamento do receptor de cavidade.

Parâmetro	Valor
Temperatura de operação constante	$T_{\text{alta}} = 1173 \text{ K}$
Eficiência da reação	$\eta_{\text{reação}} = 1$
Vazão gás inerte (Argônio)	$\dot{V}_{\text{Ar}} = 20 \text{ NL/min}$
Transmitância janela (visível)	$\tau_{\text{janela,visível}} = 0,95$
Transmitância janela (infravermelho)	$\tau_{\text{janela,infravermelho}} = 0,3$
Temperatura da superfície externa	$T_{\text{sup}} = 303 \text{ K}$
Isolamento (lã de vidro)	$k_{\text{isolamento}} = 0,05 \text{ W/m}^2\text{C}$
Produção de tungstênio reduzido	$\dot{m}_W = 1,838 \text{ g/s}$
Absortividade da superfície da cavidade	$\alpha_{\text{superfície}} = 0,73$
Diâmetro da abertura	$D_{\text{abertura}} = 0,1 \text{ m}$
Diâmetro da cavidade cilíndrica	$D_{\text{cavidade}} = 0,3 \text{ m}$
Comprimento da cavidade cilíndrica	$L_{\text{cavidade}} = 0,5 \text{ m}$
Espessura do isolamento parede	$e_{\text{parede}} = 0,3 \text{ m}$
Espessura do isolamento do fundo	$e_{\text{fundo}} = 0,3 \text{ m}$
Espessura do isolamento da frente	$e_{\text{frente}} = 0,1 \text{ m}$

4.3 CAVIDADE

A cavidade é o principal elemento do reator solar. É dentro dela que ocorre o “aprisionamento” da energia solar, o aquecimento dos reagentes e a reação química. Suas características físicas determinam os parâmetros de operação. Pelo modelo do receptor, ao variar as características físicas da cavidade pôde-se determinar qual o impacto nos fluxos energéticos.

Como metodologia, os parâmetros avaliados terão uma dimensão característica. Para permitir a comparação dos impactos de cada, as dimensões características terão faixa de variação de -50% do valor padrão da Tabela 4.3 até 100%.

A dimensão mais importante é a abertura da cavidade. A Tabela 4.4 mostra uma simulação de perdas de calor do receptor na forma de reirradiação (Equação 3.7) para vários valores de diâmetro de abertura. Percebe-se que, conforme esperado, a perda por radiação aumenta, pois a área de emissão é maior.

Pelo modelo, a energia captada pelo concentrador solar também aumenta para compensar a perda. No entanto, a proporção da perda por reirradiação aumenta em relação às outras perdas, mesmo com o aumento da energia incidente.

Tabela 4.4 - Fluxos energéticos para valores de diâmetro da abertura da cavidade.

$D_{abertura}$ (m)	$\dot{Q}_{rad}$ (W)	% de aumento	$\dot{Q}_{sol}$ (W)	$\dot{Q}_{rad}/\dot{Q}_{sol}$ (%)
0,05	63	0,0%	8.412	0,7%
0,06	91	43,9%	8.439	1,1%
0,07	123	36,0%	8.471	1,5%
0,08	161	30,5%	8.508	1,9%
0,09	203	26,4%	8.550	2,4%
0,10	251	23,3%	8.597	2,9%
0,11	303	20,9%	8.649	3,5%
0,12	360	18,9%	8.705	4,1%
0,13	422	17,2%	8.766	4,8%
0,14	489	15,8%	8.832	5,5%
0,15	561	14,6%	8.902	6,3%
0,16	637	13,6%	8.978	7,1%
0,17	718	12,7%	9.057	7,9%
0,18	803	11,9%	9.142	8,8%
0,19	893	11,2%	9.230	9,7%
0,20	988	10,6%	9.324	10,6%

A terceira coluna da Tabela 4.4, % de aumento, mostra que o impacto do aumento do diâmetro da abertura é maior para pequenas aberturas. Isso significa que para sistemas cuja temperatura deve ser maior, nos quais a abertura deve ser a menor possível, o sistema de concentração deve ser extremamente preciso. Isso para evitar as maiores perdas proporcionais para pequenos diâmetros.

Esse comportamento é melhor percebido quando aumenta-se o intervalo de variação do diâmetro da abertura para 5 cm. Na Tabela 4.5 pode-se ver que a diferença de radiação que é perdida chega a ser três vezes maior.

Tabela 4.5 - Radiação emitida pela cavidade com o aumento do diâmetro da abertura.

$D_{abertura}$ (m)	$\dot{Q}_{rad}$ (W)	% de aumento
0,05	62,89	
0,1	250,6	298
0,15	560,5	123
0,2	987,7	76

Outra dimensão de interesse para avaliação é o diâmetro da abertura. O aumento do diâmetro da cavidade contribui para o aumento da área do receptor. Isso aumenta as perdas por condução nas paredes. A Tabela 4.6 mostra o estudo do impacto da variação do diâmetro da cavidade nas perdas de energia.

Tabela 4.6 - Perdas de energia em função do diâmetro da cavidade.

$D_{cavidade}$ (m)	$\dot{Q}_{cond}$ (W)	% de aumento	$\dot{Q}_{sol}$ (W)	$\dot{Q}_{cond}/\dot{Q}_{sol}$ (%)
0,15	91,74	0,0%	8525	1,1%
0,2	113,4	23,6%	8548	1,3%
0,25	136,7	20,5%	8571	1,6%
0,3	162	18,5%	8597	1,9%
0,35	189,2	16,8%	8624	2,2%
0,4	218,6	15,5%	8654	2,5%
0,45	250,1	14,4%	8686	2,9%
0,5	283,8	13,5%	8719	3,3%
0,55	319,7	12,6%	8755	3,7%
0,6	357,7	11,9%	8793	4,1%

O aumento do diâmetro da cavidade também tem maior impacto nas perdas quanto menor for o valor. Porém, se comparado com o diâmetro da abertura, as perdas proporcionais são menores. Como mencionado, o modelo compensa as perdas acrescidas com mais energia requerida do concentrador. A proporção de perdas por condução em relação à energia solar incidente também é maior, no entanto, são significativamente menores se comparados ao impacto do diâmetro da abertura.

A última característica geométrica avaliada na cavidade é seu comprimento. Assim como o diâmetro da cavidade, seu aumento implica maior área superficial do receptor e, conseqüentemente, maior perda. A Tabela 4.7 mostra o impacto do aumento do comprimento da cavidade sobre as perdas.

Tabela 4.7 - Perdas de energia em função do diâmetro da cavidade.

$L_{cavidade}$ (m)	$\dot{Q}_{cond}$ (W)	% de aumento	$\dot{Q}_{sol}$ (W)	$\dot{Q}_{cond}/\dot{Q}_{sol}$ (%)
0,25	99,78	0,0%	8534	1,2%
0,3	112,2	12,4%	8547	1,3%
0,35	124,7	11,1%	8559	1,5%
0,4	137,1	9,9%	8572	1,6%
0,45	149,5	9,0%	8584	1,7%
0,5	162	8,4%	8597	1,9%
0,55	174,4	7,7%	8609	2,0%
0,6	186,9	7,2%	8622	2,2%
0,65	199,3	6,6%	8634	2,3%
0,7	211,7	6,2%	8647	2,4%
0,75	224,2	5,9%	8659	2,6%
0,8	236,6	5,5%	8672	2,7%
0,85	249	5,2%	8684	2,9%
0,9	261,5	5,0%	8697	3,0%
0,95	273,9	4,7%	8709	3,1%
1	286,4	4,6%	8722	3,3%

Assim como acontece com as outras dimensões da cavidade, o aumento do comprimento acarreta maior perda energética, com o mesmo comportamento de maior proporção de perdas nos menores valores. A perda proporcional ao aumento de energia do concentrador também aumenta com o aumento do comprimento, porém a variação não é tão grande.

Ao comparar as perdas dos estudos de variação das três características geométricas da cavidade, pode-se concluir que o diâmetro da abertura é o item de maior importância. O gráfico da Figura 4.3 mostra qual é o comportamento da radiação que chega ao receptor a partir do sistema concentrador, em relação à variação da dimensão característica. Essa variação é obtida dividindo o valor da dimensão absoluta pelo valor padrão considerado na Tabela 4.3. O ponto onde as

curvas se encontram é aquele cujos valores são iguais às dimensões consideradas para o receptor de cavidade proposto.

Na Figura 4.3 pode-se ver que o aumento de energia necessária para compensar as perdas por condução é semelhante ao variar o diâmetro da cavidade ou seu comprimento. No entanto, o aumento proporcional do diâmetro da abertura implica maior necessidade energética para compensar as perdas. No limite da comparação, com um diâmetro de abertura 2 vezes maior que o proposto (de 10 cm para 20 cm), o aumento de energia é de 727 W (8,5%), contra apenas 196 W (2,3%) e 125 W (1,5%) para o mesmo aumento proporcional do diâmetro da cavidade e do comprimento da cavidade, respectivamente.

Figura 4.3 - Comparação do aumento da energia entregue pelo sistema concentrador em relação ao aumento da dimensão característica da cavidade.

Quanto ao isolamento térmico, o valor usado para o padrão foi de 0,05 W/m°C, o que é equivalente ao isolamento de lã de vidro. Esse material foi escolhido não para ser a solução definitiva, mas sim para fornecer valores reais possíveis de serem praticados. O intuito é saber qual o comportamento de uma mudança na espessura do isolamento sobre as perdas do equipamento.

A Figura 4.4 mostra o resultado dessa análise. Percebe-se que, a partir do valor inicial determinado como padrão, a variação da espessura não altera as perdas energéticas da mesma forma para cada parede do receptor. A perda de calor pelo fundo do receptor praticamente independe da espessura do isolamento. No entanto as outras duas superfícies devem ser projetadas com mais cuidado.

A parede cilíndrica, por ser a maior área superficial, tem a maior variação em relação à espessura do isolamento. Já a parede frontal apresenta um comportamento mais delicado. Isso porque a partir de um valor equivalente a 70% da espessura padrão, ou seja, 7 cm, as perdas crescem vertiginosamente. No entanto, a perda de calor diminui pouco com o aumento da espessura. Isso é importante pois quanto maior a espessura, maior a profundidade da abertura da cavidade, o que acaba por dificultar a penetração da radiação solar.

Figura 4.4 - Comportamento da perda de energia em relação à variação da espessura do isolamento.

O modelo de perdas por condução é baseado em perdas unidirecionais, conforme esquema da Figura 3.3. O fluxo energético parte da parede da cavidade, que está a uma temperatura fixa de 1173 K, em direção à superfície do receptor,

cuja temperatura é considerada fixa em 303 K. Ao assumir a temperatura constante, pôde-se testar o modelo mesmo sem saber se a temperatura assumida é plausível. Caso contrário, a perda de energia calculada seria irreal e seu impacto seria demasiado grande para a validade do modelo.

Entretanto, ao estudar a variação da temperatura de superfície e seu impacto na perda de energia constatou-se que o aumento da perda com o aumento da temperatura de superfície é insignificante para o bom funcionamento do sistema. O gráfico da Figura 4.5 mostra o comportamento em uma simulação de aumento de 100 K. Pode se ver que a diferença de potência térmica perdida nas extremidades é de menos de 20 W.

Figura 4.5 - Variação de perda de calor com a temperatura da superfície do receptor.

Esse comportamento indica que a escolha do isolamento é suficiente para manter as perdas dentro de uma faixa aceitável. Caso contrário, as perdas por variação da temperatura da superfície seriam muito altas. Uma solução para essa situação seria uso de equipamentos de recuperação de calor.

A janela de quartzo colocada em receptores de cavidade têm muita importância pois suas funções ajudam o bom funcionamento do sistema. Além de evitar perdas por convecção na abertura e isolar o ambiente interno de atmosfera inerte, a janela tem propriedades óticas importantes. O material é transparente para radiação de

comprimentos de onda nas faixas da radiação solar e opaca nos comprimento de ondas longos da radiação infravermelha. Isso significa que a janela ajuda a manter o calor dentro da cavidade justamente na forma de perda de energia que é mais importante de cavidade, a radiação emitida pela abertura.

A Figura 4.6 mostra a variação de perda de energia por radiação emitida pela abertura em relação à transmitância da janela. Pode-se notar que a significância da perda de energia é alta. Portanto esse é um item que deve ser considerado com cuidado ao projetar um receptor de cavidade.

Figura 4.6 – Perda de energia por radiação que atravessa a abertura em relação à transmitância da janela.

Ao levar em consideração os efeitos de cada um dos parâmetros analisados em uma escala que os possa comparar, como é o caso do gráfico de Figura 4.7, percebe-se que o diâmetro da abertura é o principal responsável por maiores perdas de energia como seu aumento. Esse efeito sozinho pode ser maior do que as perdas associadas aos outros parâmetros somadas. Essa informação é particularmente importante, pois o diâmetro da abertura não depende apenas da escolha do projetista, mas sim da capacidade de concentração e eficácia do campo de heliostatos.

Se o sistema de espelhos não conseguir refletir a radiação em um plano cuja área de reflexão seja menor que a área de abertura, de nada adianta restringir o diâmetro

da abertura para diminuir sua área e perdas associadas. Portanto, por mais que se deseje minimizar perdas de reirradiação, a abertura da cavidade deve ser avaliada como uma troca entre as perdas e ganhos energéticos.

Figura 4.7 - Comparação das formas de perda de energia em relação às dimensões características do receptor de cavidade.

O segundo aspecto de grande importância é a transmitância da janela. Sua interferência também é considerável em relação às outras estudadas. De fato, esse resultado mostra que a maior preocupação na análise da fuga de energia não aproveitada dá-se na forma de radiação. Isso se deve ao fato de que a quantidade de energia nas formas de condução e convecção são proporcionais à diferença de temperatura, enquanto que a quantidade de energia na forma de radiação é proporcional à quarta potência da diferença de temperatura. Como as cavidades são elementos que operam em altas temperaturas, a importância da fuga de radiação torna-se cada vez maior.

As outras dimensões da cavidade vêm em seguida, sendo mais importantes que a espessura do isolamento. Esses resultados, portanto, são indicadores para

projetistas de cavidade que queiram desenvolver tecnologias de utilização de energia solar.

4.3.1 Absortividade efetiva da cavidade

No item anterior, foram avaliadas as dimensões características da cavidade e suas perdas energéticas associadas. No entanto, essas mesmas dimensões também afetam a quantidade de energia que a cavidade é capaz de absorver. Conforme visto na dedução de Simões-Moreira (2014), a absortividade efetiva da cavidade é função da área da abertura, área interna da cavidade e absortividade da superfície interna da cavidade.

A Figura 4.8 mostra o comportamento da variação do diâmetro e seu efeito na absortividade efetiva da cavidade. Pelo gráfico vê-se que a variação desde 50% do valor original (10 cm) até 100% maior não altera de forma significativa a absortividade da cavidade. Em toda a faixa de variação o valor manteve-se próximo de 99% de absortividade.

Figura 4.8 - Absortividade efetiva em função do diâmetro de abertura.

Com esse resultado percebe-se que a abertura da cavidade é um parâmetro importante de projeto do ponto de vista da perda de energia apenas. Seu impacto na

emissão de radiação é muito maior do que seu benefício no efeito de absorção de radiação.

As outras dimensões da cavidade também foram analisadas. Tanto o diâmetro como o comprimento da cavidade têm pouca influência na absortividade efetiva, quando variados dentro da faixa usual deste trabalho, ou seja, de 0,5 a 2 vezes o valor padrão inicial. Os resultados dessa simulação podem ser vistos na Figura 4.9 e Figura 4.10.

Figura 4.9 - Absortividade efetiva em função do diâmetro da cavidade.

Figura 4.10 - Absortividade efetiva em função do comprimento da cavidade.

Tanto o diâmetro da cavidade como o comprimento foram modificados mantendo o outro fixo para os resultados anteriores. Mas como ambos são as dimensões que determinam a área interna da cavidade, já que sua forma foi considerada cilíndrica, suas variações conjuntas também foram estudadas.

A Figura 4.11 mostra a dependência da absortividade efetiva em relação à variação da área interna da cavidade. Esse gráfico foi construído mantendo a área de abertura fixa. O efeito de diminuição da absortividade da cavidade só começa a ser relevante a partir da relação área interna e área da abertura para valores abaixo de 10. A Tabela 4.8 mostra os valores numéricos dessa simulação.

Figura 4.11 - Absortividade efetiva em função da área interna da cavidade.

O único aspecto que não depende da geometria da cavidade, e sim da natureza ótica do material, é a absortividade da superfície interna. Quanto maior a absortividade do material, maior a absortividade da cavidade. Pela natureza dessa configuração, também há uma faixa de valor onde esse aspecto passa a ser mais relevante. Como mostrado na Figura 4.12, mesmo materiais com absortividade de 0,5, quando montados na forma de cavidade, apresentam absortividade efetiva superior a 0,95.

Tabela 4.8 - Relação da absortividade efetiva em função da área interna da cavidade.

D_{cavidade} (m)	L_{cavidade} (m)	A_{interna} (m ²)	A_{abertura} (m ²)	$A_{\text{interna}}/A_{\text{abertura}}$	α_{ef}
0,045	0,075	0,0106	0,007854	1,35	0,6712
0,06	0,1	0,01885	0,007854	2,4	0,8515
0,075	0,125	0,02945	0,007854	3,75	0,9129
0,09	0,15	0,04241	0,007854	5,4	0,9421
0,105	0,175	0,05773	0,007854	7,35	0,9586
0,12	0,2	0,0754	0,007854	9,6	0,9688
0,135	0,225	0,09543	0,007854	12,15	0,9756
0,15	0,25	0,1178	0,007854	15	0,9804
0,165	0,275	0,1425	0,007854	18,15	0,9839
0,18	0,3	0,1696	0,007854	21,6	0,9865
0,195	0,325	0,1991	0,007854	25,35	0,9886
0,21	0,35	0,2309	0,007854	29,4	0,9902
0,225	0,375	0,2651	0,007854	33,75	0,9914
0,24	0,4	0,3016	0,007854	38,4	0,9925
0,255	0,425	0,3405	0,007854	43,35	0,9934
0,27	0,45	0,3817	0,007854	48,6	0,9941
0,285	0,475	0,4253	0,007854	54,15	0,9947
0,3	0,5	0,4712	0,007854	60	0,9952
0,315	0,525	0,5195	0,007854	66,15	0,9957
0,33	0,55	0,5702	0,007854	72,6	0,9961
0,345	0,575	0,6232	0,007854	79,35	0,9964

Figura 4.12 - Absortividade efetiva em função da absortividade da superfície interna da cavidade.

Com os resultados acima se percebe que a configuração de cavidade, pela sua natureza geométrica, garante ótima absorção de energia solar. As dimensões características para uma cavidade cilíndrica são fatores mais importantes do aspecto de perdas energéticas do que ganhos de absorção. Portanto, havendo um processo que utilize a energia solar absorvida de forma eficiente, a cavidade mostra-se uma ótima configuração de equipamento de aproveitamento de energia solar em alta temperatura.

4.4 EFICIÊNCIA DA CAVIDADE

O receptor de cavidade considerado até este ponto foi estudado quanto à sua eficiência para converter energia solar em calor útil. A partir da Equação (2.6), que determina a temperatura de operação de uma cavidade adiabática, e ao considerar a irradiância de 1000 W/m^2 , foi possível obter a variação da temperatura da cavidade em função da concentração de radiação solar. O gráfico da Figura 4.13 mostra essa relação. Na figura está destacada a concentração mínima de 133 para se obter a temperatura exigida para a reação W/WO_3 , cujo valor é 1173 K .

Figura 4.13 - Variação da temperatura da cavidade em função da concentração de radiação solar.

Essa concentração é capaz de manter a cavidade adiabática na temperatura de 1173 K. No entanto, em um equipamento real, haveria perdas por condução, aquecimento de fluidos e também energia necessária para ativação e manutenção da reação química. Portanto, para ocorrer o bom funcionamento de processo, a concentração solar deverá ser maior do que o valor obtido de 133.

O modelo do receptor de cavidade também foi analisado em sua capacidade de evitar perder calor por condução nas paredes e pelo gás inerte. A Figura 4.14 mostra o comportamento da eficiência do receptor em função da temperatura da cavidade, pela utilização simultânea das Equações (3.10), (3.5) e (3.6).

Figura 4.14 - Eficiência do receptor de cavidade em relação às perdas por condução e convecção em função da temperatura.

Como o valor da temperatura para o processo considerado foi fixada em 1173 K, foi destacada no gráfico o valor de eficiência de perdas para essa temperatura. Nota-se que o valor da eficiência é aproximadamente 0,943.

Em conjunto com a eficiência de perdas, também se considerou o efeito da eficiência de absorção da cavidade. Isto é, do total de energia incidente na abertura, quanto é utilizado ao descontar os efeitos de reflexão e reirradiação. A Figura 4.15 mostra a eficiência global da cavidade, ou seja, a soma dos efeitos de eficiência de absorção e de perdas, em relação à temperatura da cavidade. Esses valores foram avaliados para vários valores de concentração.

Dois dados importantes podem ser tirados desse gráfico. O primeiro é que altas temperaturas de cavidade só podem ser atingidas com concentrações maiores. O segundo ponto é que maiores concentrações fornecem maiores eficiências. Isso particularmente importante, pois em reações químicas, ao se aumentar a temperatura para favorecer a cinética, pode haver diminuição da eficiência global da cavidade.

Figura 4.15 – Eficiência global do receptor de cavidade em função da temperatura, para alguns valores de concentração, C.

Na Figura 4.15 também é mostrada a temperatura da reação escolhida para o modelo. Nota-se que há grande aumento na eficiência da cavidade entregar energia para a reação quando se aumenta a concentração desde 250 a 2000. A partir desse valor, o aumento na eficiência é pequeno, o que justifica limitar o valor da concentração.

4.5 ENERGIA ÚTIL NO RECEPTOR DE CAVIDADE

As análises até agora mostraram o comportamento do receptor de cavidade com base nos parâmetros construtivos e de operação. Essas informações serviram para perceber qual o comportamento do receptor quando variamos esses parâmetros. Construiu-se, assim, noções de funcionamento desse dispositivo.

A seguir será apresentada uma metodologia sugerida para dimensionamento de um receptor de cavidade, levando em conta disponibilidade solar e dado um perfil de concentração solar. O receptor padrão para este estudo é aquele cujas dimensões e parâmetros são mostrados na Tabela 4.3. Com isso tem-se a quantidade de energia útil que se pode fornecer ao processo. Essa metodologia vale para qualquer uso final da cavidade, inclusive a reação química citada neste trabalho como operação estudada.

Inicialmente, deve-se saber qual é a capacidade de concentração do campo de refletores. Não somente o valor final, mas também qual o perfil de concentração. A Figura 4.16 mostra um perfil hipotético de sistema de concentração solar considerado para este estudo.

Figura 4.16 - Distribuição da potência de um concentrador sobre o plano focal.

Esse perfil é suposto ser simétrico sobre a área do plano focal, diferentemente de perfis reais. No entanto, para a finalidade deste estudo, essa característica uniforme é suficiente para exemplo de dimensionamento de receptor de cavidade. A figura mostra, na abcissa, a distância radial a partir do centro do plano focal. A ordenada mostra o percentual de radiação solar, sobre a radiação total concentrada, que a respectiva faixa do plano focal recebe de potência.

No receptor padrão estudado neste trabalho, o raio da abertura é de 5 cm. Com isso, a abertura da cavidade não é capaz de absorver toda a radiação concentrada proveniente do campo de refletores. No gráfico da Figura 4.16, as colunas na faixa de valores de -5 cm a 5 cm mostram a parcela da radiação que é interceptada pela abertura padrão da Tabela 4.3. A soma de cada parcela corresponde ao total de energia que entra na cavidade, ou seja, Q_{solar} .

Na Equação (3.8), do total de energia que entra pela abertura, uma fração é disponibilizada para a reação ocorrer. Essa quantidade é obtida pelas eficiências parciais do receptor de cavidade. A eficiência total do equipamento, que leva em consideração todas as demais eficiências, é chamada de eficiência global (η_{global}). Na situação em estudo, considerando o concentrador acima descrito, a eficiência global do receptor de cavidade é dada pela Figura 4.17.

Figura 4.17 - Eficiência global do receptor de cavidade em função da área de refletores.

Percebe-se que o receptor padrão escolhido tem sua eficiência fortemente influenciada em áreas de captação de energia solar inferiores a 10 m^2 . Acima desse valor, o receptor não apresenta expressivo aumento de eficiência com o aumento da

área de captação. Essa informação é importante, pois o investimento dos refletores em um sistema de energia solar é bastante significativo.

A análise da cavidade nas seções anteriores concluiu que a abertura da cavidade é o parâmetro geométrico mais importante. Assim, elaborou-se o estudo do comportamento da eficiência do receptor com a variação da abertura. O resultado é mostrado na Figura 4.18.

Figura 4.18 - Eficiência global do receptor de cavidade em função do diâmetro da abertura, para algumas áreas de refletores.

Ao se observar os diferentes valores de área de refletores, ou seja, os diferentes valores de investimento em concentradores, a influência da abertura diminui com os menores valores. Isso permitiria que se tivessem menores custos com refletores para pequenos valores de abertura. Também, a eficiência é maior com aberturas menores.

Esses valores de eficiência consideram menor quantidade de energia captada com a diminuição da área da abertura. Isso implica que, mesmo que proporcionalmente pouca energia concentrada seja captada pela cavidade, ainda assim as menores perdas justificam diminuir a área de abertura. Porém, deve-se levar em conta que isso ocorre graças ao perfil do concentrador hipotético considerado, cujo percentual que é capaz de concentrar é de 91% para aberturas até 10 cm de diâmetro. Dessa forma, deve-se levar sempre em consideração o

potencial de concentração de energia solar e seu perfil antes de concluir que um receptor é ou não eficiente para uma determinada aplicação.

Para o receptor padrão, a abertura de 10 cm implica que áreas de concentradores inferiores a 10 m^2 significam perdas maiores por ineficiência, como havia sido determinado na análise anterior. Ademais, pela Figura 4.18 nota-se que a área de refletores escolhida é pouco sensível à variação do diâmetro da abertura. Ao se aumentar o diâmetro da abertura de 10 cm para 15 cm, a eficiência global passa de 88,43% para 82,22%. Isso significa que para efeitos de eficiência global, para o diâmetro escolhido, não se justifica o aumento de área de refletores.

Outra análise importante é verificar a resposta do sistema à natureza intermitente do sol. Até agora os estudos levaram em conta os aspectos inerentes ao receptor e o sistema concentrador. No entanto, a disponibilidade solar é determinante para o rendimento de qualquer dispositivo de conversão de energia solar em energia útil. Vale lembrar que os valores utilizados a seguir de irradiação solar são referentes à radiação direta, pois é a única parte da radiação que se pode utilizar em sistemas de concentração parabólicos.

A Figura 4.19 mostra a mesma análise que a figura anterior, porém considera-se a irradiação solar direta ao invés da área de refletores. Isso porque fixou-se a área de refletores em 10 m^2 . A pouca radiação disponível contribui drasticamente para a queda da eficiência. Em níveis baixos de radiação, como é o caso das curvas de 200 e 300 W/m^2 , o receptor de cavidade não consegue entregar energia útil ao processo com diâmetros de abertura maiores que 15,3 cm e 19,7 cm aproximadamente.

Ao se considerar a abertura do receptor padrão deste trabalho, 10 cm, outra análise importante é avaliar a possível área de refletores do sistema de concentração em função da irradiação solar disponível. A Figura 4.20 mostra esse perfil.

O aumento da área contribui para maior eficiência, mas a melhora proporcional de uma área menor para uma área maior diminui. Ou seja, para uma irradiação de 400 W/m^2 , refletores com 10 m^2 têm eficiência de maior que refletores com 5 m^2 (70% e 50%, respectivamente). No entanto, ao aumentar a área de 10 para 15 m^2 , apesar de o incremento ser os mesmos 5 m^2 , a eficiência aumenta de 70% para 78% aproximadamente.

Figura 4.19 - Eficiência global do receptor em função do diâmetro de abertura, para alguns valores de irradiação direta.

Figura 4.20 - Eficiência global do receptor em função da irradiação direta, para alguns valores de área dos refletores.

Esse estudo mostra que para uma dada área de coleta de radiação solar, a eficiência diminui com a irradiação disponível. Áreas menores apresentam

decaimento de eficiência mais severo em função da radiação disponível. Os pontos onde as curvas cruzam com o eixo da abcissa indica a irradiação mínima necessária para que o sistema funcione.

Essa análise do comportamento do receptor de cavidade é interessante, pois dados de radiação solar disponíveis em atlas podem ser utilizados para dimensionar instalações do tipo apresentado. Uma metodologia bastante útil para se utilizar com o método de cálculos apresentado neste trabalho é a metodologia da utilizabilidade, para dados horários de radiação solar. Consiste em calcular a quantidade de energia solar disponível, acima de um nível crítico, em intervalos médios de uma hora. Essa aproximação determinaria qual a quantidade de energia útil que um receptor de cavidade pode fornecer ao processo, determinando um perfil de produtividade diário.

A partir da energia útil disponível foi possível prever a quantidade de hidrogênio produzido em função da quantidade de potência térmica captada pela área total do campo de coletores (Figura 4.21 e Figura 4.22). Nessa análise foi necessário estimar valores de eficiência da reação química e do hidrolisador, pois não há dados sobre o comportamento desses dois processos químicos. Futuras pesquisas poderão fornecer valores concretos para alimentar o modelo matemático deste trabalho.

Figura 4.21 - Produção de hidrogênio no receptor de cavidade estudado em função da potência térmica coletada, para eficiência de hidrolisador igual a 80%.

Figura 4.22 - Produção de hidrogênio no receptor de cavidade estudado em função da potência térmica coletada, para eficiência de hidrolisador igual a 50%.

5 CONCLUSÕES

Este capítulo comenta as conclusões a partir dos resultados dos estudos feitos para o tema de utilização de energia solar para ciclos termoquímicos, com finalidade de produção de hidrogênio.

Inicialmente foram levantados ciclos promissores para a redução de óxidos metálicos, sejam eles avaliados teoricamente ou com grau de estudo laboratorial mais avançado. Com base em critérios de escolha na forma de parâmetros físicos e químicos, cuja importância determina a construção e operação dos equipamentos, o melhor par para produção de hidrogênio a partir de oxirredução é o par W/WO₃.

A análise dos parâmetros geométricos e de construção do receptor de cavidade indica que o diâmetro da abertura da cavidade é o mais importante. Os outros parâmetros cuja importância também deve ser levada em consideração são a transmitância de janela, o diâmetro da cavidade e o comprimento da cavidade. As espessuras do isolamento não contribuem tanto com as perdas, para valores acima dos valores do receptor de cavidade padrão deste trabalho.

Para o receptor de cavidade proposto a concentração de energia solar ideal está dentro de uma faixa de 1000 a 2000. Deve-se levar sempre em consideração o potencial de concentração de energia solar e seu perfil antes de concluir que um receptor é ou não eficiente para uma determinada aplicação.

A área de 10 m² é um valor adequado para coletar radiação solar no campo de refletores, sendo que o diâmetro de abertura suficiente para atingir boa eficiência é 10 cm.

O método apresentado é útil para se utilizar dados de radiação disponíveis em atlas solares. De especial utilização para o método de cálculos apresentado neste trabalho é a metodologia da utilizabilidade, para dados horários de radiação solar. Trabalhos futuros com objetivo de relacionar rendimento de receptores de cavidade com dados de radiação disponível podem levar em consideração, também, a correlação de produção com o índice de claridade, K_T .

Este trabalho baseou-se em um processo termoquímico de redução do par W/WO₃. A pesquisa na literatura indicou que o desenvolvimento desse processo para a aplicação de produção de hidrogênio é recente. Dessa forma, dados mais precisos sobre o comportamento fisicoquímico da reação foram desenvolvidos

apenas em caráter teórico. Portanto, para efetivo desenvolvimento da tecnologia, há necessidade de pesquisa laboratorial da reação termoquímica que forneça dados mais reais, que contribuirão para melhoramento do modelo matemático do receptor de cavidade.

A metodologia de cálculo apresentada foi exemplificada com um concentrador hipotético. Os receptores de cavidade são sensíveis à capacidade e forma de distribuição da concentração de energia solar. Portanto esse método pode ser empregado no estudo de um concentrador real para determinação de um sistema real de produção de hidrogênio a partir de ciclos termoquímicos. O método também poderia ser testado em outros usos de energia solar concentrada por meio de receptor de cavidade.

O trabalho seguiu a hipótese de regime permanente. No entanto, em aplicações reais, o regime transitório deve ser avaliado. Conforme o projeto do receptor, a inércia térmica do equipamento pode absorver energia de forma a alterar o desempenho geral. Além disso, o aquecimento e resfriamento dos materiais causam choques térmicos relevantes. Portanto, sugerem-se estudos mais detalhados sobre esses dois temas para trabalhos futuros no desenvolvimento de receptores de cavidade.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABANADES, S.; FLAMANT, G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy*. n.80, p 1611 – 1623, 2005. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X06000338>

ABANADES, S.; CHARVIN, P.; LEMONT, F.; FLAMANT, G. Novel two-step SnO₂/SnO water-splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 33, n. 21, p. 6021 – 6030, Nov 2008. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908005879>

ADINBERG, R.; EPSTEIN, M. Experimental study of solar reactors for carboreduction of zinc oxide. *Energy*. Vol 29, n. 5-6, p. 757-769, Abr-Maio 2004. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544203001828>

ARCHIMEDE SOLAR ENERGY. Massa Martana (Itália). Parabolic Trough. Disponível em:
http://www.archimedesolarenergy.it/parabolic_trough_archimede.htm. Acesso em 9 de Janeiro de 2015.

CHARVIN, P.; STEPHANE, A.; FLORENT, L.; GILLES, F. *Energy Conversion and Management*. Vol 49, n. 6, p. 1547-1555, Jun 2008. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890407004165>

DUFFIE, J.; BECKMAN, W. *Solar engineering of thermal processes*. John Wiley and Sons, 2006.

FLETCHER, E.; MOEN, R. Hydrogen- and Oxygen from Water. *Science*. Vol 197, n. 4308 p. 1050-1056, Set 1977. Disponível em:
<http://www.sciencemag.org/content/197/4308/1050.abstract>

GALVAEZ, M.; FREI, A.; ALBISETTI, G.; LUARDI, G.; STEINFELD, A. Solar hydrogen production via a two-step thermochemical process based on MgO/Mg redox reactions—Thermodynamic and kinetic analyses. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 33, n. 12, p. 2880-2890, Jun 2008. Disponível em :
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908003777>

GOSWANI, D.; KREITH, F.; KREIDER, J. *Principles of solar engineering*. Taylor and Francis, 2 ed, 2000.

GRAF, D.; MONNERIE, N.; ROEB, M.; SCHMITZ, M.; SATTLER, C. Economic comparison of solar hydrogen generation by means of thermochemical cycles and electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 33, n. 17, p. 4511-4519, Set 2008. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908006587>

HAUTER, P.; MOELLER, S.; PALUMBO, R.; STEINFELD, A. The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide—solar chemical reactor design. *Solar Energy*. Vol 67, n. 1-3. P. 161-167, Jul 1999. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X00000372>>

HIRSCH, D.; STEINFELD, A. Solar hydrogen production by thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 29, n. 1, p. 47-55, Jan 2004. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031990300048X>>

IEA. Solar energy perspectives. Technical report, IEA, Disponível em:
<<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,34725,en.html>>, Acesso em: 9/08/2013. 2011.

IEA. Tracking clean energy progress 2013: IEA input to the clean energy ministerial. Technical report, IEA, Disponível em:
<<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,37023,en.html>>, Acesso em: 9/08/2013. 2013.

JEONG, H.; KWAK, J.; HAN, G.; Yoon, K. Stepwise production of syngas and hydrogen through methane reforming and water splitting by using a cerium oxide redox system. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 36, n. 23, p. 15221 – 15230, Nov 2001. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911020003>>

KANG, K.; KIM, C.; BAE, K.; KIM, S. Novel two-step thermochemical cycle for hydrogen production from water using germanium oxide: KIER 4 thermochemical cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 34, n. 10, p. 4283-4290, Maio 2009. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909003681>>

KODAMA, T.; GOKON, N. Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production. *Chemical Reviews*. Vol 10, n. 107, p. 4048-4077, Out 2007. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr050188an>>

KREITH, F.; BOHN, M. Principles of Heat Transfer. Brooks and Cole, 6 ed, 2001.

LOUTZENHISER, P.; STEINFELD, A. Solar syngas production from CO₂ and H₂O in a two-step thermochemical cycle via Zn/ZnO redox reactions: Thermodynamic cycle analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 36, n. 19, p. 12141-12147, Set 2011. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911016004>>

MAHMAH, B.; HAROUADI, F.; BENMOUSSA, H.; CAHDER, S.; BELHAMEL, M.; RAOUI, A.; ABDELADIM, K.; CHERIGUI, A.; ETIEVANT, C. MedHySol: Future federator project of massive production of solar hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 34, n. 11, p. 4922-4933, Jun 2009. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908017400>>

MELCHIOR, T.; PERKINS, C.; WEIMER, A.; STEINFELD, A. A cavity-receiver containing a tubular absorber for high-temperature thermochemical processing using concentrated solar energy. *International Journal of Thermal Sciences*. Vol 47, n. 11, p. 1496-1503, Nov 2008. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S129007290700258X>>

MILSHTEIN, J.; GRATZ, E.; BASU, S.; GOPALAN, S.; PAL, UDAY. Study of the two-step W/WO₃ solar to fuel conversion cycle for syngas production. *Journal of Power Sources*. Vol 236, p. 95-102, Aug 2013. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313003030>>

MULLER, R.; HAEBERLING, P.; PALUMBO, R. Further advances toward the development of a direct heating solar thermal chemical reactor for the thermal dissociation of ZnO(s). *Solar Energy*. Vol 80, n. 5. P. 500-511, Maio 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X05001659>>

NAKAMURA, T. Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. *Solar Energy*. Vol 19, n. 5, p. 467-475, 1977. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038092X77901025>>

PALUMBO, R.; KEUNECKE, M.; MOLLER, S.; STEINFELD, A. Reflections on the design of solar thermal chemical reactors: thoughts in transformation. *Energy*. Vol 29, n. 5-6, p. 727-744, Abr-Maio 2004. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544203001804>>

RABL, A.; GOODMAN, N.; WINSTON, R. Practical design considerations for CPC solar collectors. *Solar Energy*. Vol 22, n. 4, p. 373-381, 1979. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038092X79901920>>

RODAT, S.; ABANADES, S.; SANS, J.; FLAMANT, G. Hydrogen production from solar thermal dissociation of natural gas: development of a 10 kW solar chemical reactor prototype. *Solar Energy*. Vol 83, n. 9, p. 1599-1610, Set 2009. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X09001194>>

RODAT, S.; ABANADES, S.; SANS, J.; FLAMANT, G. A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 35, n. 15 p. 7748-7758, Ago 2010. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910009924>>

RODAT, S.; ABANADES, S.; FLAMANT, G. Co-production of hydrogen and carbon black from solar thermal methane splitting in a tubular reactor prototype. *Solar Energy*. Vol 85, n. 4, p. 645-652, Abr 2011. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X10001581>>

SIEGEL, R.; WOWELL, J. Thermal radiation heat transfer. Taylor and Francis, 3 ed, 1992.

SIMÕES-MOREIRA, J. Cálculo da temperatura de equilíbrio em uma cavidade. São Paulo: Epusp, 2014. 5 p. Material didático do Laboratório de Sistemas Energéticos

Alternativos do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Disponível em <www.usp.br/sisea>

SOLAR-THERMAL.COM. An industry report on solar thermal energy. Disponível em: <www.solar-thermal.com/solar_vs_pv.html>. Acesso em 9 de Janeiro de 2015.

SOTERIS A. KALOGIROU. Solar energy engineering: processes and systems. Academic Press, 2009.

STEINFELD, A. SCHUBNELL, M. Optimum aperture size and operating temperature of a solar cavity-receiver. Solar Energy. Vol 50, n. 1, p. 19-25, Jan 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038092X93900048>>

STEINFELD A.; FREI, A.; KUHN, P.; WUILLEMIN, D. Solar thermal production of zinc and syngas via combined ZnO-reduction and CH₄-reforming processes. International Journal of Hydrogen Energy. Vol 20, n. 10, p. 793-804, Out 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360319995000167>>

STEINFELD, A.; BRACK, M.; MEIER, A.; WEIDENKAFF, A.; WUILLEMIN, D. A solar chemical reactor for co-production of zinc and synthesis gas. Energy. Vol 23, n. 10, p. 803-814, Out 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544298000267>>

STEINFELD, A. Solar thermochemical production of hydrogen—a review. Solar Energy. Vol 78, n. 5, p. 603-615, Maio 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X03004663>>

WANG, Y. South Hadley (EUA). Solar tower. Disponível em: <www.mtholyoke.edu/~wang30y/csp/SolarTower.html>. Acesso em 9 de Janeiro de 2015.

XIAO, L.; WU, S.; LI, Y. Advances in solar hydrogen production via two-step water-splitting thermochemical cycles based on metal redox reactions. Vol 41, p. 1-12, Maio 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148111006252>

7 ANEXO A – RESUMO DOS CICLOS TERMOQUÍMICOS

Par Redox	Vantagens	Desvantagens
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$	Produção de hidrogênio relativamente alta; Evita reações de recombinação e irreversibilidades associadas com o resfriamento.	Maior temperatura para etapa de redução; rápido desgaste das partículas ao longo de vários ciclos; sinterização e fusão severas durante a decomposição térmica do Fe_3O_4 ; é necessário moagem ou granulação para obtenção de taxas razoáveis de conversão para hidrólise de FeO .
Óxidos ferrosos	Menor temperatura de ativação; aumenta pressão parcial de oxigênio em comparação ao Fe_3O_4 puro.	Quantidade restrita de hidrogênio produzido por massa devido a reação não-estequiométrica.
ZnO/Zn	Potencial alta eficiência exergética de conversão.	Relativa alta temperatura para dissociação térmica; é preciso haver rápido resfriamento para evitar recombinação de Zn com oxigênio; é necessário haver técnica de separação de Zn e oxigênio eficiente; limitada taxa de reação de hidrólise graças à formação de camada de ZnO sólido.
SnO_2/SnO	Relativa baixa temperatura de redução; alta taxa de conversão química (e menos dependente da taxa de resfriamento que o ZnO); não há vaporização de SnO_2 durante a redução; rápida cinética de reação (não há fenômenos de passivação ocorrendo na superfície de nanopartículas)	Baixo calor exotérmico (- 49 kJ/mol a 500°C) que desfavorece auto-aquecimento da reação; reação oposta inibe o processo de hidrólise a baixas temperaturas.
$\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$	Sem reação reversa durante o resfriamento dos produtos; Reatividade alta do Ce_2O_3 com vapor de água, resultando em altas taxas de produção de hidrogênio; pode ser usado em produção <i>on site</i> de H_2 sob demanda; evita complicações associadas a transportes longos e armazenamento de H_2 .	Alta temperatura necessária para redução de óxido de Ce(IV) para Ce(III); redução não observada a pressões mais altas; vaporização parcial de CeO_2 durante redução.

GeO ₂ /GeO	Baixa temperatura de redução com alta eficiência térmica; alta conversão da reação de hidrólise.	GeO pode se recombinar em Ge e GeO ₂ durante resfriamento; formação de camada passiva ocorre durante reação de hidrólise.
MnFe ₂ O ₄ /NaCO ₃ / Na(Mn _{1/3} Fe _{2/3})O ₂	Baixas temperaturas de operação; potencial alta eficiência na faixa de 42-68%, variando em função da quantidade de gás de operação utilizado.	Mistura passiva rapidamente, sendo inadequada para produção de hidrogênio após poucos ciclos.