

Hidrogênio

*Emerson Léo Schultz¹
Itânia Pinheiro Soares²
José Dilcio Rocha³
Mônica Caraméz Triches Damaso⁴
Rossano Gambetta⁵*

O uso do hidrogênio para fins energéticos vem sendo bastante pesquisado mundialmente, configurando como uma alternativa promissora na tecnologia de células a combustível (NICODEMOS et al., 2011; BALAT; KIRTAY, 2010).

Entretanto, existem algumas barreiras à expansão do uso do hidrogênio para esta finalidade: não se trata de um combustível primário, pois não é encontrado na natureza em estado puro, e nem em quantidades significativas; há dificuldades em seu armazenamento para uso veicular (é um composto de baixíssima densidade, que ocupa muito volume); sua produção a partir de recursos renováveis ainda não é economicamente competitiva; e as tecnologias para eliminação completa de carbono do ciclo produtivo ainda estão em desenvolvimento. Devido a essas barreiras, o uso comercial do hidrogênio para fins energéticos está previsto para ocorrer somente após 2030 (BRASIL, 2014).

Atualmente, o hidrogênio é usado principalmente para produção de amônia, no refino do petróleo, processos metalúrgicos e na indústria de alimentos (CRUZ, 2010). Amônia é produzida no processo Haber-Bosch pela reação de nitrogênio com hidrogênio, utilizando-se um catalisador à base de ferro a pressões de 100-250 bar e temperaturas entre 350-550°C (ANDERSSON; LUNDGREN, 2014; EUROPEAN FERTILIZER MANUFACTURERS' ASSOCIATION, 2000). O uso do hidrogênio no refino do petróleo representa uma aplicação indireta como combustível, sendo usado em processos como hidrodessulfurização e hidrocrackeamento (HO, 2004; EOM et al., 2014; CASTAÑEDA et al., 2014). Na indústria de alimentos, o hidrogênio é usado no processamento de óleos para obtenção de gorduras vegetais hidrogenadas (PINHO; SUAREZ, 2013; OLIVEIRA, 2008). Nos processos metalúrgicos, o hidrogênio é utilizado como agente redutor de minérios metálicos (CRUZ, 2010).

¹ Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, emerson.schultz@embrapa.br

² Química, doutora em Química Analítica, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br

³ Engenheiro químico, doutor em Engenharia Mecânica, pesquisador da Embrapa Agroenergia, jose.rocha@embrapa.br

⁴ Engenheira química, doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, monica.damaso@embrapa.br

⁵ Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, rossano.gambetta@embrapa.br

O hidrogênio pode ser produzido na própria empresa que o utiliza, quando a produção é chamada de produção cativa, e também pode ser comprado de produtores de hidrogênio (outras empresas), conhecida como produção comercial (*merchant*). Em 2010, a produção mundial de hidrogênio foi estimada em 53 milhões de toneladas, dos quais 12% foram de hidrogênio comercial e o resto de produção cativa. A região da Ásia e da Oceania é a principal produtora com 39% da produção global, com cerca de 21 milhões de toneladas (produção total, ou seja, cativa mais comercial) em 2010, seguida pela Europa & Eurásia e pela América do Norte. Estados Unidos é o maior produtor de hidrogênio comercial (*merchant*), com 47% da produção mundial. A China é o maior consumidor com 22% do consumo mundial de hidrogênio, usado principalmente para produção de amônia (MARKETSANDMARKETS, 2014; JOSECK, 2012).

Dados atuais sobre a produção de hidrogênio no Brasil não foram encontrados. As informações mais recentes encontradas são de 2002/2004. A produção de hidrogênio para fins industriais no Brasil alcançou 425 mil toneladas em 2002, enquanto a Petróleo Brasileiro S. A. (PETROBRAS) produziu mais de 180 mil toneladas de hidrogênio em 2004 (FOSTER et al., 2011 citado por RAFFI et al., 2013).

Rotas tecnológicas

Na atualidade, a maior parte do hidrogênio produzido é proveniente de fontes fósseis, sendo a reforma a vapor do metano, principal componente do gás natural, o método mais utilizado em escala industrial (BALAT; KIRTAY, 2010; JIN et al., 2008). Outros processos de reforma de metano podem ser aplicados ao gás natural visando à produção de hidrogênio: oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma seca (ARMOR, 1999; PEÑA et al., 1996). No Brasil, a PETROBRAS produz o hidrogênio a partir da reforma a vapor do gás natural (RODRIGUES et al., 2010 citado por RAFFI et al., 2013).

Os processos de reforma de metano produzem gás de síntese, que é uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂). Para obtenção de hidrogênio, o monóxido de carbono é convertido em dióxido de carbono (CO₂) pela reação de deslocamento do gás d'água (*water gas shift*

reaction: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$; sendo que gás d'água é um termo usado para designar o gás de síntese), obtendo-se também hidrogênio. Posteriormente, o CO₂ é separado por absorção ou adsorção (PSA – *Pressure Swing Adsorption*) (AGROFIOTIS et al., 2014; ARMOR, 1999). Sistemas de reforma que realizam a separação do hidrogênio no próprio reator estão sendo desenvolvidos, como os reatores de membrana. Dessa forma, ocorre o deslocamento do equilíbrio das reações para os produtos, e maiores conversões de metano são obtidas, mesmo a baixas temperaturas (LU et al., 2007).

O hidrogênio também pode ser produzido a partir de fontes renováveis, seja a partir do biogás ou diretamente da biomassa (ANGELI et al., 2014; IZQUIERDO et al., 2013). No primeiro caso, o biogás é obtido em processos de digestão anaeróbia de matéria orgânica, incluindo dejetos animais e biomassas residuais. Ele é uma mistura gasosa composta, normalmente, de 55-65% (em volume) de metano (CH₄), 35-45% de dióxido de carbono (CO₂) e outros constituintes minoritários, incluindo sulfeto de hidrogênio, nitrogênio, hidrogênio e amônia (BALAT; BALAT, 2009). Assim, como o metano também é o principal componente do biogás, os processos de reforma de metano podem ser aplicados ao biogás para produção de gás de síntese. Para produção de hidrogênio, as etapas de reação de deslocamento do gás d'água e separação do CO₂ também são necessárias. No segundo caso, a conversão de biomassa em hidrogênio pode ser obtida via rota termoquímica (gaseificação) ou bioquímica. O processo de gaseificação pode ser aplicado à biomassa para obtenção do gás de síntese, do qual hidrogênio pode ser obtido de modo semelhante ao gás de síntese obtido do gás natural e do biogás (MUELLER-LANGER et al., 2007). Dentre os processos de gaseificação aplicados à biomassa com a finalidade de produzir hidrogênio está a gaseificação com água supercrítica (REDDY et al., 2014).

Além do biogás outras fontes renováveis têm sido estudadas para aplicação nos processos de reforma, como etanol, glicerina e bio-óleo (ROSSETTI et al., 2014; ADHIKARI et al., 2008; REMÓN et al., 2014)

Processos bioquímicos ou biológicos também têm sido estudados visando à produção de hidrogênio,

os quais podem ser divididos em processos fotossintéticos, processos fermentativos e processos híbridos (HALLENBECK; BENEMANN, 2002).

Os processos fotossintéticos incluem a biofotólise direta, a biofotólise indireta e a fotodecomposição de compostos orgânicos. A biofotólise direta envolve reação fotossintética na qual energia solar é convertida em energia química, com a geração de H_2 e O_2 , pelo uso de microalgas. A biofotólise indireta consiste de duas etapas, na qual a primeira etapa é compreendida pela fotossíntese que fornece glicose e na segunda etapa glicose e água geram H_2 e CO_2 por um processo induzido pela luz solar. Na fotodecomposição de compostos orgânicos, bactérias fotossintéticas produzem hidrogênio na presença da enzima nitrogenase pelo uso de energia luminosa e de ácidos orgânicos (CHAUBEY et al., 2013; DAS; VEZIROGLU, 2008). Nos processos fermentativos, bactérias anaeróbias e algumas microalgas produzem hidrogênio a partir de substratos ricos em carboidratos. Os sistemas híbridos englobam, principalmente, a combinação de fotodecomposição e fermentação (CHAUBEY et al., 2013). Entretanto, os processos bioquímicos ainda estão em fase de desenvolvimento.

Conclusões

O uso do hidrogênio para fins energéticos ainda depende de vários fatores que estão em desenvolvimento, incluindo a sua produção a partir de fontes renováveis e o seu armazenamento. Por outro lado, o uso do hidrogênio para suas aplicações atuais já apresenta maior viabilidade técnica. Entretanto, muitas dessas aplicações exigem plantas industriais de grande volume de produção de hidrogênio, o que é difícil alcançar a partir das fontes renováveis, que normalmente possuem uma distribuição geográfica dispersa.

Assim, para que a produção de hidrogênio se torne viável em plantas industriais, usando fontes renováveis, como biogás e biomassa, deve-se aprimorar o processo para que seja de baixo custo e, preferencialmente, compacto, para aplicações que exigem menor volume de hidrogênio, como na indústria de alimentos e na metalurgia. Espera-se que isso possa ser alcançado pelo uso de

tecnologias que façam a separação do hidrogênio no próprio reator, como reatores de membranas.

Referências

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, Oxford, v. 33, n. 5, p. 1097-1100, 2008.
- AGROFIOTIS, C.; VON STORCH, H.; ROEB, M.; SATTLER, C. Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 29, p. 656-682, 2014.
- ANDERSSON, J.; LUNDGREN, J. Techno-economic of ammonia production via integrated biomass gasification. **Applied Energy**, Oxon, v. 130, p. 484-490, parte 1, edição especial, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.029>>. Acesso em: Abril/2014.
- ANGELI, S. D.; MONTELEONE, G.; GIACONIA, A.; LEMONIDOU, A. A. State-of-the-art catalysts for CH_4 steam reforming at low temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 39, n. 5, p. 1979-1997, 2014.
- ARMOR, J. N. The multiple role for catalysts in the production of H_2 . **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 176, n. 2, p. 159-176, 1999.
- BALAT, M.; BALAT, H. Biogas as a renewable energy source – a review. **Energy Sources, Part A**, Philadelphia, v. 31, p. 1280-1293, 2009.
- BALAT, M.; KIRTAY, E. Major Technical Barriers to a “Hydrogen Economy”. **Energy Sources, Part A**, Philadelphia, v. 32, n. 9, p. 863-876, 2010.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Hidrogênio**. 2014. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/hidrogenio>>. Acesso em: abr. 2014.
- CASTAÑEDA, L. C.; MUÑOZ, J. A. D.; ANCHEYTA, J. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 220, p. 248-273, 2014.
- CHAUBEY, R.; SAHU, S.; JAMES, O. O.; MAITY, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 23, p. 443-462, 2013.
- CRUZ, F. E. da. **Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação energética e custo de produção**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- DAS, D.; VEZIROGLU, T. N. Advances in biological production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 33, n. 21, p. 6046-6057, 2008.
- EOM, H.-J.; LEE, D.-W.; KIM, S.; CHUNG, S.-H.; HUR, Y. G.; LEE, K.-Y. Hydrocracking of extra-heavy oil using Cs-exchanged phosphotungstic acid ($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, $x = 1-3$) catalysts. **Fuel**, Oxon, v. 126, p. 263-270, 2014.

EUROPEAN FERTILIZER MANUFACTURERS' ASSOCIATION. **Production of Ammonia**: best available techniques for pollution prevention and control in the european fertilizer industry. Brussels, 2000. Booklet n° 1 of 8. Disponível em: <http://www.fertilizerseurope.com/fileadmin/user_upload/publications/tecnical_publications/guidence_tech_documentation/EFMABATAMM.pdf>. Acesso em: abr. 2014.

GALLUCCI, F.; FERNANDEZ, E.; CORENGIA, P.; VAN SINT ANNALAND, M. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 92, p. 40-66, 2013.

HALLENBECK, P. C.; BENEMANN, J. R. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 27, n. 11-12, p. 1185-1193, 2002.

HO, T. C. Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis. **Catalysis Today**, Annandale, v. 98, n. 1-2, p. 3-18, 2004.

IZQUIERDO, U.; BARRIO, V. L.; REQUIES, J.; CAMBRA, J. F.; GÜEMEZ, M. B.; ARIAS, P. L. Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 38, n. 18, p. 7623-7631, 2013.

JOSECK, F. **Current U.S. Hydrogen Production**. [Washington, DC]: Department of Energy, 2012. Disponível em: <http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/12014_current_us_hydrogen_production.pdf>. Acesso em: nov. 2014.

JIN, H.; XU, Y.; LIN, R.; HAN, W. A proposal for a novel multi-functional energy system for the production of hydrogen and power. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 33, n. 1, p. 9-19, 2008.

LU, G. Q.; DINIZ DA COSTA, J. C.; DUKE, M.; GIESSLER, S.; SOCOLOW, R. WILLIAMS, R. H.; KREUTZ, T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 314, n. 2, p. 589-603, 2007.

MARKETSANDMARKETS. **Hydrogen generation market** - by Merchant & Captive Type, Distributed & Centralized Generation, Application & Technology - Trends & Global Forecasts (2011 - 2016). Disponível em: <<http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/hydrogen-generation-market-494.htm>>. Acesso em: abr. 2014.

MUELLER-LANGER, F.; TZIMAS, E.; KALTSCHMITT, M.; PETEVES, S. Techno-economic assessment of hydrogen production process for the hydrogen economy for the short and medium term. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 32, n. 16, p. 3797-3810, 2007.

NICODEMOS, R. M.; LIMA, A. M.; ASSIS, A. J. **Produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis**. Horizonte Científico, Uberlândia, v. 5, n. 1, p. 1-24, 2011.

OLIVEIRA, N. A. de. **Síntese e caracterização de catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada para hidrogenação de óleos vegetais**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

PEÑA, M. A.; GÓMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 144, n. 1-2, p. 7-57, 1996.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. A hidrogenação de óleos e gorduras e suas aplicações industriais. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 5, n. 1, p. 47-62, 2013.

RAFFI, S. A.; MASSUQUETTI, A.; ALVES, T. W. Os investimentos estatais na geração de hidrogênio no Brasil. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 16, n. 16, p. 3099-3112, 2013.

REDDY, S. N.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. **Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production**. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 6912-6926, 2014.

REMÓN, J.; BROUST, F.; VALETTE, J.; CHHITI, Y.; ALAVA, I.; FERNANDEZ-AKARREGI, A. R.; ARAUZO, J.; GARCIA, L. Production of a hydrogen-rich gas from fast pyrolysis bio-oils: Comparison between homogeneous and catalytic steam reforming routes. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 171-182, 2014.

ROSSETTI, I.; LASSO, J.; FINOCCHIO, E.; RAMIS, G.; NICHELE, V.; SIGNORETTO, M.; DI MICHELE, A. TiO₂-supported catalysts for the steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 477, p. 42-53, 2014.

Comunicado Técnico, 11

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Agroenergia

Endereço: *Parque Estação Biológica - PqEB s/n, Brasília, DF*

Fone: (61) 3448-4246

Fax: (61) 3448-1589

www.embrapa.br/agroenergia

1ª edição 2015

Embrapa

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PÁTRIA EDUCADORA

Comitê de publicações

Presidente: *Marcia Mitiko Onoyama.*

Secretária-Executiva: *Lorena Costa Garcia.*

Membros: *Betânia Ferraz Quirino, Diogo Keiji Nakai, Eduardo Fernandes Formighieri, Felipe B. P. Carvalho, João Ricardo M. Almeida, Larissa Andreani Carvalho, Maria Iara Pereira Machado, Sílvia Belém Gonçalves.*

Expediente

Supervisão editorial: *Marcia Mitiko Onoyama.*

Revisão de texto: *Sérgio Saraiva Nazareno dos Anjos.*

Editoração eletrônica: *Maria Goreti Braga dos Santos.*

Normalização bibliográfica: *Maria Iara Pereira Machado.*