

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

*Proposta de um mecanismo de reação e desenvolvimento de um modelo cinético para a hidrólise catalisada do borohidreto de sódio em reator por partidas a pressões moderadas*

## Tese de Mestrado

por

**Sérgio Filipe Matos Amado**

Desenvolvida no Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte (CEFT)

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Supervisor: Professora Doutora Alexandra M. P. S. F. Rodrigues Pinto

Co-Supervisor: Mestre Maria Josefina F. Ferreira



**Departamento de Engenharia Química**

Julho 2015



## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Alexandra Rodrigues Pinto pela oportunidade de realizar a minha Tese de Mestrado numa área pela qual tenho grande interesse pessoal e académico.

À minha co-orientadora, Maria Josefina Ferreira, pelo apoio e disponibilidade constante, por me mostrar sempre o caminho a seguir e por todo o conhecimento transmitido.

Ao Grupo CEFT, do DEQ-FEUP, pela oportunidade da realização desta Dissertação e por todas as condições prestadas.

Ao meu pai, Manuel Amado, e à minha mãe, Teresa Amado, pelos valores transmitidos e apoio constante. Por todo o amor e carinho transmitidos nesta fase, sem eles não teria conseguido. A minha formação tanto a nível académico como a nível pessoal deve-se a vocês.

À minha avó, Zita Pereira, pela preocupação, carinho e atenção.

À Ana Alves, sobretudo pela paciência e motivação, mas também pelo apoio incondicional, amor e disponibilidade. Foi mais fácil ao teu lado.

À Alberta Mendes, Ana Margarida Santos, Gonçalo Santos, Inês Guimarães, Luís Monteiro Gonçalves, Maria Afonso e Tiago Andrade, por todos os conselhos dados durante este período, motivação e preocupação. A boa disposição e bom ambiente transmitidos por vocês foi uma ajuda essencial.

À Inês Rodrigues, que por partir mais cedo, sei que está sempre comigo.

À Ana Helena Reis, Ana Isabel Trigo, Mafalda Barros, Patrícia Cruz, Pedro Torres, Pedro Walgode, Ruben Sousa, Tiago Pereira e Tiago Vilas-Boas porque ensinar é uma reação reversível. Por todo o apoio e motivação.

A todos os amigos de faculdade, pelo ambiente vivido dia-a-dia e por toda a motivação. O meu percurso académico ficou mais rico com a vossa presença.

---



## Resumo

A crescente necessidade de alternativas aos combustíveis fósseis como fonte de energia primária leva ao surgimento de novas tecnologias que procuram competir com uma economia mundial baseada no petróleo. A hipótese de um sistema energético baseado no hidrogénio molecular é vista como sendo viável e vantajosa, sendo o hidrogénio um vetor de energia limpa, eficiente e segura. Uma das tecnologias mais usadas para o aproveitamento do hidrogénio são as células de combustível do tipo PEMFC (*Proton-Exchange Membrane Fuel Cells*), com elevada aplicação nos dispositivos portáteis. Os hidretos químicos, em particular o borohidreto de sódio,  $\text{NaBH}_4$ , apresentam uma elevada densidade energética gravimétrica e mantêm-se estáveis durante longos períodos de tempo de armazenamento. Através de uma reação de hidrólise, estes produzem hidrogénio, que depois pode ser utilizado para obter energia.

Na presente Tese de Mestrado, foram tratados vários conjuntos de dados experimentais sobre a cinética da reação de hidrólise *clássica* do borohidreto de sódio em reator *batch*, a pressões moderadas (até 25 bar), utilizando um catalisador bimetálico não suportado à base de níquel-rutênio (Ni-Ru), reusado. Os dados experimentais tratados englobaram estudos sobre a influência da temperatura, concentração de  $\text{NaBH}_4$ , concentração de NaOH e pressão, na taxa de produção de  $\text{H}_2$ . Concluiu-se que o modelo cinético que melhor se adequa às condições de operação estudadas é o modelo de Langmuir-Hinshelwood, em que a contribuição de uma cinética de primeira ordem e ordem zero, para a mesma reação, é definida pelo parâmetro da constante de adsorção do  $\text{NaBH}_4$  ao nível do catalisador.

Foi ainda proposto um mecanismo reacional para a reação em estudo, tendo em conta as condições experimentais seguidas e o catalisador bimetálico não suportado à base de níquel.

Conclui-se que a reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  na presença do catalisador Ni-Ru em reator *batch* é maioritariamente descrita como uma reação de primeira ordem, não se podendo desprezar no entanto a contribuição de ordem zero na mesma.

**Palavras-chave:** Economia de hidrogénio, produção de hidrogénio, hidrólise de borohidreto de sódio, catalisador de Ni-Ru, modelo cinético, mecanismo reacional

---



## Abstract

The increasing necessity for alternatives to fossil fuels as a primary energy source leads to the emergence of new technologies seeking to compete with a petroleum-based world economy. The hypothesis of an energy system based on molecular hydrogen is seen as feasible and advantageous, being the hydrogen a clean, efficient and safe energy vector. One of the most used technologies for harnessing the potential of hydrogen are the PEMFC, Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, with high application in portable devices. The chemical hydrides, especially sodium borohydride,  $\text{NaBH}_4$ , show a high gravimetric energy density and are stable over long periods of storage time. Through a hydrolysis reaction, these compounds generate hydrogen, which then can be used to obtain energy.

In this Master Thesis, several sets of experimental data on the kinetics of the *classical* hydrolysis of sodium borohydride in a batch reactor, at moderate pressures, up to 30 bar, using a reused bimetallic not supported nickel-ruthenium (Ni-Ru) based catalyst, were treated. The experimental data processed encompassed studies on the influence of temperature, concentration of  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaOH}$  concentration and pressure, on the  $\text{H}_2$  generation rate. It was concluded that the kinetic model that best fits the studied operating conditions is the model of Langmuir-Hinshelwood, where the first order and zero order reaction contributions are defined by the  $\text{NaBH}_4$  catalyst adsorption parameter.

It was also proposed a reaction mechanism for the studied reaction, based on the experimental conditions and on the utilization of the bimetallic not supported Ni-based catalyst.

It was concluded that the batch hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$ , in the presence of a Ni-Ru based catalyst, is predominately a first order reaction, but the zero order contribution must be accounted.

**Key-words:** Hydrogen economy, hydrogen generation, sodium borohydride hydrolysis, Ni-Ru catalyst, kinetic model, reaction mechanism

---



## **Declaração**

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 30 de julho de 2015

---

(Sérgio Filipe Matos Amado)

---



# Índice

Índice de figuras.....	iii
Índice de tabelas .....	vii
Nomenclatura/Glossário .....	ix
1 Introdução .....	1
1.1 Hidrogénio para as células de combustível do tipo PEM .....	2
1.2 Borohidreto de sódio como vetor de energia e de hidrogénio.....	4
1.3 Objetivos do trabalho de Tese.....	5
1.4 Organização da Tese .....	5
2 Estado da Arte.....	7
2.1 Borohidreto de sódio (NaBH <sub>4</sub> ).....	7
2.1.1 Síntese .....	8
2.1.2 Propriedades cristalográficas, físicas e termodinâmicas.....	9
2.1.3 Solubilidade e equilíbrio entre fases.....	11
2.2 Hidrólise catalisada do borohidreto de sódio.....	12
2.2.1 Catálise heterogénea.....	12
2.3 Metaborato de sódio.....	20
2.3.1 Sistema binário NaBO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O .....	21
3 Estudo cinético da hidrólise estabilizada do NaBH <sub>4</sub> em reator por partidas .....	25
3.1 Influência da temperature .....	25
3.2 Influência da quantidade de NaBH <sub>4</sub> .....	27
3.3 Influência da quantidade de inibidor NaOH .....	30
3.4 Influência da pressão.....	30
3.5 Proposta de um modelo cinético para a reação.....	31
3.6 Proposta de um mecanismo para a reação .....	35
4 Conclusões finais .....	39

5	Apreciação do trabalho de Tese .....	41
6	Bibliografia consultada.....	43
	Apêndice A - Solubilidade do NaBH <sub>4</sub> em vários solventes [14].....	47
	Apêndice B - Dados cinéticos da hidrólise NaBH <sub>4</sub> [5].....	49
	Apêndice C - Instalação, procedimento e dados experimentais.....	53

## Índice de figuras

Figura 1. Relação entre o uso de combustíveis fósseis e fontes de energia renováveis nos anos de 1971 e 2004 a nível mundial [1]. .....	1
Figura 2. Previsão do crescimento da população mundial e consequências desse crescimento mediante três cenários hipotéticos [3]. .....	1
Figura 3. Representação esquemática de uma célula de combustível do tipo PEM [5].	3
Figura 4. Produção de hidrogénio através da hidrólise do $\text{NaBH}_4$ utilizando vários catalisadores [6]. .....	8
Figura 5. Solubilidade de $\text{NaBH}_4$ em função da temperatura [16]. .....	11
Figura 6. Representação do mecanismo reacional da hidrólise do $\text{BH}_4^-$ e $\text{H}_2\text{O}$ num catalisador de platina suportado em $\text{LiCoO}_2$ [23]. .....	18
Figura 7. Representação esquemática do mecanismo de Michaelis-Menten relativo à hidrólise do borohidreto de sódio [26]. .....	19
Figura 8. Representação do mecanismo de Michaelis-Menten proposto por Peña-Alonso et al. [20]. .....	20
Figura 9. Diagrama de fases do sistema $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [29]. .....	23
Figura 10. Evolução da quantidade de $\text{NaBH}_4$ em função do tempo. ....	26
Figura 11. Relação entre logaritmo da variação da quantidade de $\text{NaBH}_4$ e o inverso da temperatura. ....	27
Figura 12. Variação da concentração de $\text{NaBH}_4$ em função do tempo para uma solução reagente de concentração inicial de 5 wt.% $\text{NaBH}_4$ e 3 wt.% $\text{NaOH}$ . ....	27
Figura 13. Variação da concentração de $\text{NaBH}_4$ em função do tempo para uma solução reagente de concentração inicial de 10 wt.% $\text{NaBH}_4$ e 3 wt.% $\text{NaOH}$ . ....	28
Figura 17. Variação da concentração de $\text{NaBH}_4$ em função do tempo para uma solução reagente de concentração inicial de 30 wt.% $\text{NaBH}_4$ e 3 wt.% $\text{NaOH}$ . ....	29
Figura 18. Variação da concentração de $\text{NaBH}_4$ em função do tempo para uma solução reagente de concentração inicial de 40 wt.% $\text{NaBH}_4$ e 3 wt.% $\text{NaOH}$ . ....	29
Figura 20. Evolução da quantidade de $\text{NaBH}_4$ em função do tempo nos três reatores estudados. ....	31

Figura 21. Curvas de $(C_0-C)+1/K\ln(C_0/C)$ em função do tempo para os ensaios a várias temperaturas. ....	32
Figura 22. Curvas de $(C_0-C)+1/K*\ln(C_0/C)$ em função do tempo para os ensaios com	33
Figura 23. Curvas de $(C_0-C)+1/K*\ln(C_0/C)$ em função do tempo para os ensaios com	34
Figura 24. Curvas de $(C_0-C)+1/K*\ln(C_0/C)$ em função do tempo para os ensaios efetuados nos três reatores estudados. ....	35
Figura 25. Mecanismo da reação da hidrólise do borohidreto de sódio proposto (adaptado de [27]). ....	35
Figura 26. Representação gráfica do inverso da velocidade de formação de hidrogénio em função do inverso da concentração inicial de $\text{NaBH}_4$ .....	38
Figura C.2. Esquema dos três reatores <i>batch</i> utilizados no estudo.....	54
Figura C.3. Representação gráfica da pressão do gás ( $\text{H}_2+\text{ar}$ ) em função do tempo no interior do reactor MR ( $369 \text{ cm}^3$ ), para injeções de $20 \text{ cm}^3$ de solução reagente com 10 wt.% $\text{NaBH}_4$ e 3 wt.% $\text{NaOH}$ , a várias temperaturas. Utilizou-me uma relação mássica $m_{\text{cat}}/m_{\text{NaBH}_4} = 0.40 \text{ g/g}$ , e o catalisador foi reutilizado entre 157 e 161 vezes. .	55
Figura C.4. Representação gráfica da pressão do gás ( $\text{H}_2+\text{ar}$ ) em função do tempo no interior do reactor LR ( $646 \text{ cm}^3$ ), para injeções de $20 \text{ cm}^3$ de solução reagente com 3 wt.% $\text{NaOH}$ e para várias concentrações de $\text{NaBH}_4$ , a $27 \text{ }^\circ\text{C}$ . Utilizou-me uma relação mássica $m_{\text{cat}}/m_{\text{NaBH}_4} = 0.40 \text{ g/g}$ , e o catalisador foi reutilizado entre 35 e 41 vezes. .	55
Figura C.5. Representação gráfica da pressão do gás ( $\text{H}_2+\text{ar}$ ) em função do tempo no interior do reactor LR ( $646 \text{ cm}^3$ ), para injeções de $10 \text{ cm}^3$ de solução reagente com 10 wt.% $\text{NaBH}_4$ e para várias concentrações de $\text{NaOH}$ , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Utilizou-me uma relação mássica $m_{\text{cat}}/m_{\text{NaBH}_4} = 0.40 \text{ g/g}$ . ....	56
Figura C.6. Representação gráfica da pressão do gás ( $\text{H}_2+\text{ar}$ ) em função do tempo no interior dos reatores LR/ $646 \text{ cm}^3$ , MR/ $369 \text{ cm}^3$ e SR/ $229 \text{ cm}^3$ , para injeções de $20 \text{ cm}^3$ de solução reagente com 10 wt.% $\text{NaBH}_4$ e 7 wt.% $\text{NaOH}$ , a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . Utilizou-me uma relação mássica $m_{\text{cat}}/m_{\text{NaBH}_4} = 0.40 \text{ g/g}$ . ....	56





## Índice de tabelas

Tabela 1. Custo de armazenamento de hidrogénio dependente do método do armazenamento [2]. .....	4
Tabela 2. Comparação das densidades energéticas dos combustíveis mais comuns [2]. .....	4
Tabela 3. Propriedades cristalográficas do borohidreto de sódio. ....	10
Tabela 4. Propriedades termodinâmicas do NaBH <sub>4</sub> [16]. ....	10
Tabela 5. Propriedades físicas do NaBH <sub>4</sub> [16]. ....	10
Tabela 6. Propriedades termodinâmicas do ião BH <sub>4</sub> <sup>-</sup> [16]. ....	11
Tabela 7. Combinações possíveis entre catalisador e reagentes em catálise heterogénea [18]. ....	12
Tabela 8. Valores esperados de GHSC de acordo com o grau de pseudo hidratação [29]. ....	22
Tabela 9. Temperaturas para as quais os óxidos de boro se encontram estáveis [29]. .....	22
Tabela 10. Propriedades termodinâmicas do metaborato de sódio em função do grau de hidratação [30]. ....	22
Tabela 11. Valores de R <sup>2</sup> para as temperaturas estudadas. ....	33
Tabela 13. Valores de R <sup>2</sup> para ensaios utilizando várias concentrações de NaOH. ...	34
Tabela 14. Valores de R <sup>2</sup> para ensaios utilizando três volumes diferentes de reator. ...	35

## Nomenclatura/Glossário

$C_A$	Concentração componente A
$C_{A0}$	Concentração componente A inicial
$C_{NaBH_4}$	Concentração $NaBH_4$
$C_{NaBH_4,0}$	Concentração $NaBH_4$ inicial
$E_A$	Energia de ativação
$E^\circ$	Potencial de redução (ou de oxidação) padrão
$K$	Constante de adsorção
$k_0$	Constante cinética de ordem zero
$k_1$	Constante cinética de primeira ordem
$k_2$	Constante cinética de segunda ordem
$k_n$	Constante cinética de ordem n
$K_M$	Constante de Michaelis
$m_{cat}$	Massa catalisador
$MW_{cat}$	Massa molecular catalisador
$n$	Número de moles
$R$	Constante universal dos gases perfeitos
$R^2$	Coefficiente de correlação
$S_{BET}$	Área BET
$S_{BET}$	Área externa
$t$	Tempo
$T$	Temperatura
$V$	Volume
$V_p$	Volume de poros
$V_\mu$	Volume de microporos
$x$	Fator de hidratação
$\Delta F^u$	Energia livre de formação
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs
$\Delta H^u$	Calor de formação
$\Delta H_{ads}$	Entalpia de adsorção
$\Delta S$	Entropia
$\theta_A$	Taxa de recobrimento da superfície

## **Acrónimos**

PEMFC	Célula de combustível de membrana com eletrólito de polímero (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, em inglês)
GHSC	Capacidade gravimétrica de armazenamento de hidrógeno (Gravimetric Hydrogen Storage capacity, em inglês)
CEFT	Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte

# 1 Introdução

Atualmente, as necessidades energéticas mundiais encontram-se dependentes quase por inteiro da utilização de combustíveis fósseis através da queima direta destes combustíveis. Este domínio está descrito na Figura 1 onde se pode observar a relação entre o uso de combustíveis fósseis e as fontes de energia renováveis nos anos de 1971 e 2004 [1].

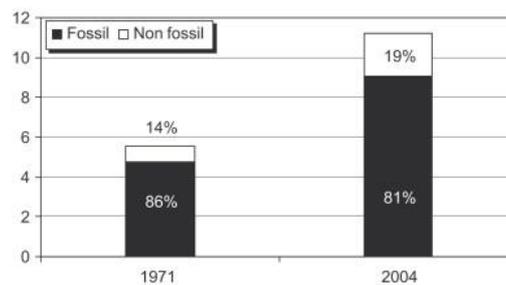


Figura 1. Relação entre o uso de combustíveis fósseis e fontes de energia renováveis nos anos de 1971 e 2004 a nível mundial [1].

Nos próximos trinta anos, está previsto que a demanda energética mundial suba cerca de 56 % [2-3], impedindo assim o desenvolvimento de um sistema energético sustentável (Figura 2).

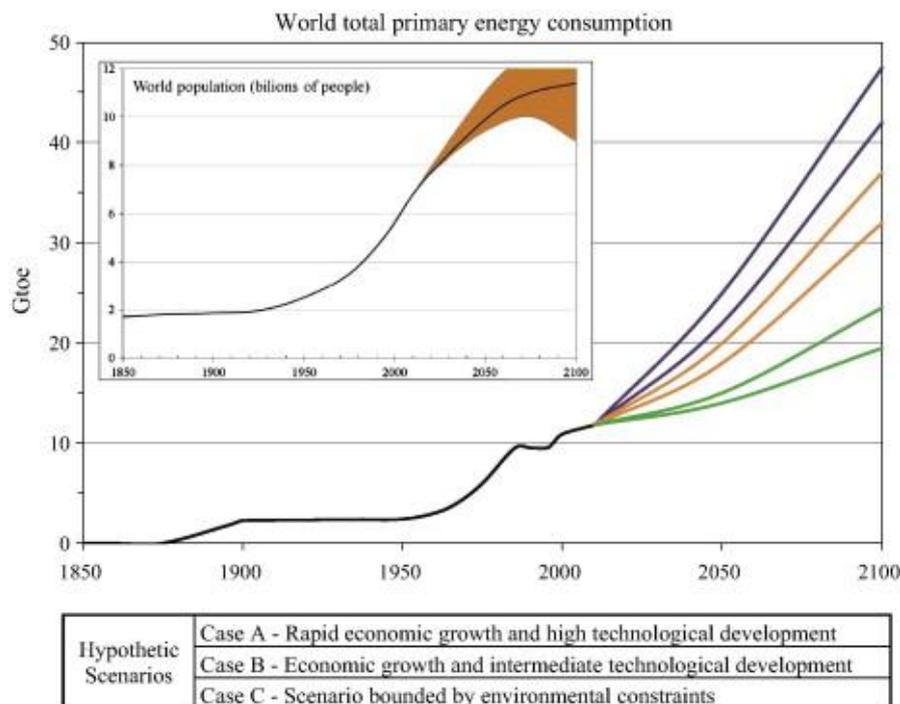


Figura 2. Previsão do crescimento da população mundial e consequências desse crescimento mediante três cenários hipotéticos [3].

Este aumento da procura de recursos energéticos, assente no crescimento exponencial da população a nível mundial, é particularmente alarmante devido ao facto da possibilidade de esgotamento dos combustíveis fósseis mais utilizados. Outro problema associado ao uso de combustíveis fósseis, como principal fonte de energia mundial, é a questão ambiental. As emissões de gases com efeito de estufa, tais como os óxidos de enxofre ( $SO_x$ ), óxidos de azoto ( $N_xO_y$ ), monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono ( $CO_2$ ), resultantes da utilização destes combustíveis, são altamente problemáticas na conjuntura ambiental atual a nível mundial. Relativamente ao  $CO_2$ , os seus valores na atmosfera têm vindo a aumentar comparativamente com os valores da era pré-industrial (280 partes por milhão em volume, ppmv). Em 2004, este valor aumentou para 377 ppmv, cerca de 35 % mais elevado do que há 150 anos, sendo que este aumento foi mais significativo em anos mais recentes, 1,8 ppmv/ano, no período de 1999-2004. A concentração de metano,  $CH_4$ , e de peróxido de azoto,  $N_2O$ , sofreu um aumento na mesma ordem de grandeza dos compostos anteriores [4].

É de extrema importância o desenvolvimento sustentável de fontes de energias renováveis que minimizem os problemas já identificados a nível ambiental. A hipótese de um sistema energético baseado no hidrogénio molecular é vista como sendo viável e vantajosa, sendo o hidrogénio um vetor de energia limpa, eficiente e segura. Uma das maneiras de usar o hidrogénio como vetor ou portador de energia é através de seu uso como combustível numa célula de combustível do tipo PEM.

## 1.1 Hidrogénio para as células de combustível do tipo PEM

As células de combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) são pilhas que usam como combustíveis o hidrogénio e o oxigénio, tendo como produto da reação global apenas água. São assim vistas como uma opção bastante promissora a nível ambiental. Na Figura 3 está representado um esquema de uma célula PEMFC (também designada por *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) [5].

No ânodo, a molécula de hidrogénio é quebrada, resultando assim em electrões e protões. A reacção do lado do ânodo está descrita na equação (1).



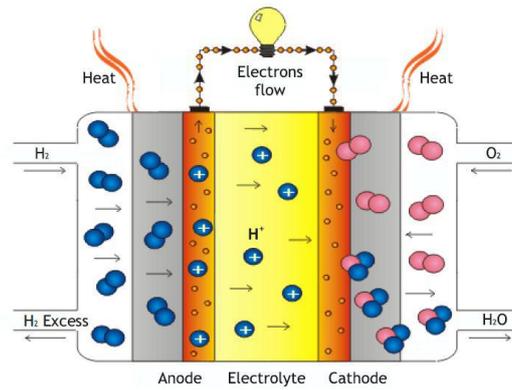


Figura 3. Representação esquemática de uma célula de combustível do tipo PEM [5].

Os prótons passam então através da membrana de Nafion® para o cátodo enquanto que os electrões são encaminhados para um circuito externo, gerando assim uma corrente eléctrica. No cátodo, os prótons e os electrões são combinados com as moléculas de oxigénio formando água. Esta semi-reação está descrita na equação (2), enquanto que a equação (3) representa a reacção global do processo.



A membrana é usada como um electrólito que deverá ser capaz de conduzir os prótons provenientes do ânodo, mas não os electrões, evitando assim o curto-circuito. Deverá ainda ser impermeável aos gases presentes para que não aconteça o atravessamento do gás.

Os principais pontos a favor do vetor hidrogénio são a sua capacidade de armazenamento energético e a versatilidade aquando da sua produção, sendo esta possível tanto a partir de matérias primas fósseis e não-fósseis. Contudo, um dos principais problemas com a utilização do hidrogénio molecular é o seu armazenamento. Este pode ocorrer no estado líquido, em forma de gás comprimido; num composto químico (hidretos químicos e metálicos) ou ainda em estruturas nanoporosas. No entanto, todas estas formas de armazenamento de  $H_2$  têm um custo associado à energia requerida para transformar o hidrogénio molecular no estado de armazenamento, consoante o método utilizado. Este custo está descrito na Tabela 1.

Conclui-se que a célula de combustível do tipo PEM é uma aplicação viável em veículos e dispositivos portáteis de pequeno porte, e apresenta como principais vantagens a elevada densidade de potência e funcionamento a baixas temperaturas.

No entanto, esta célula é intolerante ao monóxido de carbono e apresenta um custo elevado.

Tabela 1. Custo de armazenamento de hidrogénio dependente do método do armazenamento [2].

Método de armazenamento	Custo (€ kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> )
Liquefação (>45 kg.h <sup>-1</sup> )	0,8-1,2
Gás comprimido (<1 semana)	0,1-0,5
Cavidades subterrâneas	0,1-0,2
Hidretos químicos	1,2-1,9

A característica mais importante do hidrogénio como vetor de energia é o seu rácio energia/peso, chamada também de densidade energética gravimétrica. Na Tabela 2 encontram-se as densidades energéticas (por mole) dos principais combustíveis.

Tabela 2. Comparação das densidades energéticas dos combustíveis mais comuns [2].

Combustível	Reação	Energia/mole	Energia/peso
Etanol	$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	1367 kJ	2,97x10 <sup>4</sup> kJ
Carvão	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	393 kJ	3,27x10 <sup>4</sup> kJ
Petróleo	$2C_8H_{18} + 25O_2 \rightarrow 16CO_2 + 18H_2O$	5452 kJ	4,47x10 <sup>4</sup> kJ
Gás natural	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	883 kJ	5,50x10 <sup>4</sup> kJ
Hidrogénio	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	247 kJ	12,24x10 <sup>4</sup> kJ

## 1.2 Borohidreto de sódio como vetor de energia e de hidrogénio

Os hidretos químicos apresentam uma densidade energética gravimétrica elevada e mantêm-se estáveis durante longos períodos de tempo de armazenamento. São assim materiais bastante promissores para a produção de hidrogénio.

Um dos processos de produção de hidrogénio é através da hidrólise catalisada do borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>). Esta reação está descrita na equação (4).



A letra  $x$  designa o fator de hidratação. A situação ideal seria uma hidrólise em que o fator de hidratação fosse zero,  $x = 0$ ; no entanto, na prática, um excesso de água é

necessário tendo em conta o facto de que o  $NaBO_2 \cdot xH_2O$  pode existir com vários graus de hidratação.

### 1.3 Objetivos do trabalho de Tese

Os objetivos do presente trabalho de Tese são: em primeiro lugar adquirir conhecimentos acerca do gás hidrogénio como vetor energético a usar sob demanda em células de combustível do tipo PEM, para produzir energia elétrica; segundo, partindo de um conjunto de dados cinéticos da hidrólise catalisada do borohidreto de sódio em reator *batch*, disponibilizados pelo grupo CEFT-Energia do DEQ-FEUP, e por recurso aos modelos cinéticos clássicos, desenvolver um modelo cinético para a hidrólise do  $NaBH_4$  a pressões moderadas (até 25 bares de  $H_2$ ); terceiro, descrever o melhor mecanismo de reação para interpretar e validar os dados experimentais já existentes, em conjugação com o desenvolvimento do modelo cinético.

### 1.4 Organização da Tese

A presente Tese de Mestrado encontra-se organizada em seis capítulos, a seguir mencionados.

O primeiro capítulo corresponde à *Introdução* onde é feito um resumo do estado energético mundial focando a necessidade do uso de fontes de energia a partir de combustíveis não fósseis. São também abordadas as células de combustível a hidrogénio, com especial destaque para as células PEM (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Ainda neste capítulo, é abordado o borohidreto de sódio como vetor de energia e hidrogénio. São ainda descritos os principais objetivos da tese e a sua organização.

O segundo capítulo corresponde ao *Estado da Arte*, no qual é feita uma abordagem aprofundada ao borohidreto de sódio, apresentando os seus processos de síntese, propriedades cristalográficas, físicas e termodinâmicas, sendo por fim estudada a sua solubilidade. Após este estudo é apresentada a hidrólise catalisada do borohidreto de sódio, focando inicialmente o catalisador. Aqui é feita uma abordagem à catálise heterogénea, com especial interesse nos catalisadores de Níquel-Ruténio. De seguida são descritos os modelos cinéticos deste processo, aprofundando o modelo cinético de ordem 0, 1 e n, o modelo baseado na lei de potências, o modelo Langmuir-Hinshelwood e ainda modelo de Michaelis-Menten e um modelo cinético semi-empírico. É ainda feito um estudo relativo aos mecanismos de reação. Por fim, é

apresentado um estudo relativo ao metaborato de sódio, focado no sistema binário  $\text{NaBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  e nas suas propriedades cristalográficas, físicas e termodinâmicas.

No terceiro capítulo da Tese, intitulado *Estudo cinético da hidrólise estabilizada do  $\text{NaBH}_4$  em reator por partidas*, foi estudada a hipótese da aplicabilidade do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para ensaios realizados a diferentes condições operatórias. Estes incluem variações ao nível da temperatura, concentração de  $\text{NaBH}_4$ , concentração de  $\text{NaOH}$  e da pressão de operação. É ainda proposto um mecanismo reacional baseado nas condições experimentais dos ensaios efetuados.

O quarto capítulo corresponde às *Conclusões* onde são apresentadas as principais conclusões do trabalho de investigação conducentes à presente Tese de Mestrado.

No quinto capítulo é feita uma *Apreciação do Trabalho de Tese*, onde são mencionados os objetivos alcançados e as limitações encontradas. São apresentadas propostas para trabalhos futuros, assim como uma apreciação crítica final do trabalho de investigação realizado nesta Dissertação de Mestrado em ambiente académico.

O sexto capítulo refere-se às *Referências bibliográficas* onde é apresentada uma lista da bibliografia consultada, ordenada numericamente por ordem crescente de aparição no corpo de texto.

## 2 Estado da Arte

Neste capítulo irá ser feita uma análise teórica aos conceitos mais importantes relativamente à hidrólise catalisada do borohidreto de sódio com vista à produção de hidrogénio. Inicialmente será feita uma introdução ao borohidreto de sódio, com especial interesse na sua síntese, nas suas propriedades cristalográficas, físicas e termodinâmicas e na sua solubilidade. De seguida, será feita uma análise à hidrólise catalisada do borohidreto de sódio, começando-se por uma abordagem geral sobre a catálise heterogénea, com particular enfoque nos catalisadores à base de níquel ruténio; seguindo-se os modelos cinéticos existentes para descrever a hidrólise do borohidreto de sódio: o modelo cinético de ordem 0, 1 e n, um modelo baseado numa lei de potências, o modelo Langmuir-Hinshelwood, o modelo de Michaelis-Menten e um modelo cinético semi-empírico. Depois, serão apresentados os mecanismos de Langmuir-Hinshelwood e de Michaelis-Menten que são usados para descrever este processo. Após esta análise, será ainda abordado o subproduto da reação em estudo - o metaborato de sódio ( $\text{NaBO}_2$ ), e o sistema binário  $\text{NaBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Por fim, serão apresentadas as formas estruturais e propriedades termodinâmicas do metaborato de sódio.

### 2.1 Borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ )

A grande maioria dos hidretos químicos apresenta uma elevada densidade gravimétrica de hidrogénio, o que faz deles compostos com grande potencial de armazenamento de hidrogénio.

O borohidreto de sódio, como material de armazenamento de hidrogénio, foi descoberto na década de 1940 por Schlesinger e Brown, sendo prioritariamente utilizado para fins militares. Em 1953, Schlesinger *et al.* [6] evidenciaram a utilização do borohidreto de sódio, através da sua hidrólise, com vista à produção de hidrogénio. Estes autores estudaram ainda a influência de catalisadores com vista a acelerar a velocidade da reação. Esses resultados estão resumidos na Figura 4.

Desde finais da década de 1990 que o borohidreto de sódio recebeu um novo interesse, baseado na produção controlada de hidrogénio para o uso em células PEM [7-8].

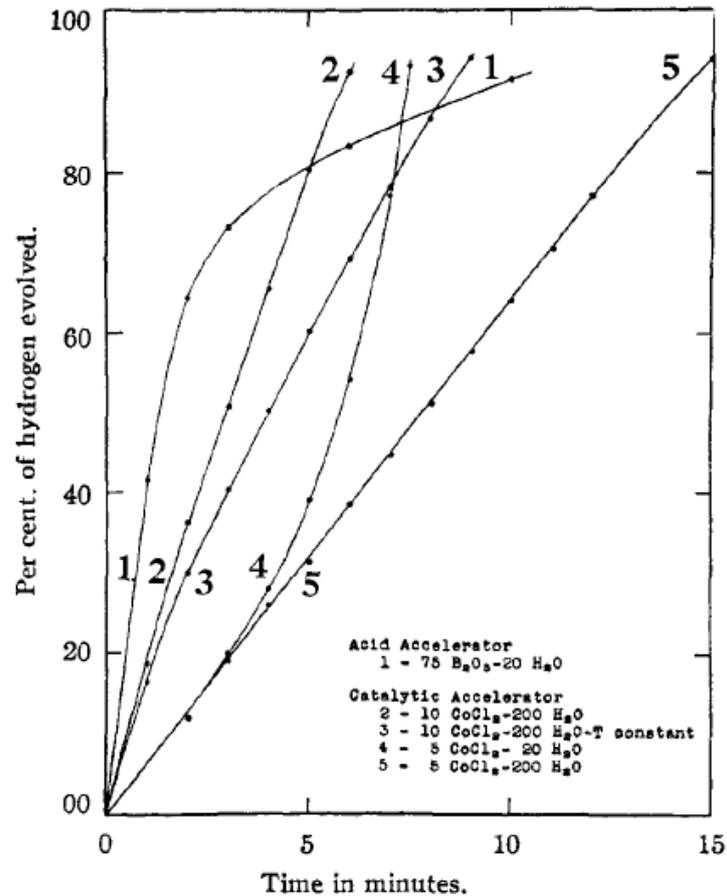


Figura 4. Produção de hidrogénio através da hidrólise do NaBH<sub>4</sub> utilizando vários catalisadores [6].

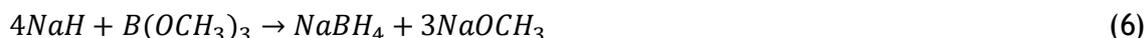
O borohidreto de sódio contém um anião rico em hidrogénio, o ião borohidreto, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, similar ao ião alanato, AlH<sub>4</sub><sup>-</sup>, no alanato de sódio, NaAlH<sub>4</sub>. Comparando com os valores de densidade gravimétrica do alanato de sódio, 4,7 wt.%, e do hidreto de magnésio, 7,6 wt.%, com o valor para o NaBH<sub>4</sub>, que é cerca de 21 wt.% - quando a água disponível para a hidrólise está presente em quantidade estequiométrica e a reação se dá num reator fechado, verifica-se que o uso do borohidreto de sódio é mais rentável [9-10].

### 2.1.1 Síntese

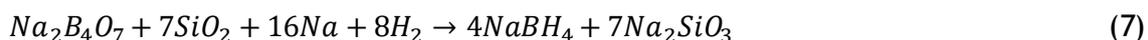
O primeiro borohidreto metálico puramente alcalino surgiu em 1940 com o trabalho de Schlesinger e Brown que sintetizaram o borohidreto de lítio, LiBH<sub>4</sub>, pela reação de etil-lítio com B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> [11]. A reação geral, que traduz a produção de borohidretos, está descrita na equação (5):



A produção industrial de  $\text{NaBH}_4$  usando o processo de Schlesinger-Brown é feita reagindo o hidreto de sódio com trimetil borato a cerca de 323 - 553 K [12-13]. Esta reação está descrita na equação (6).

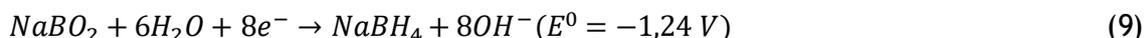
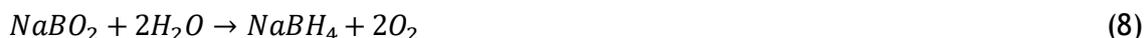


Outro processo industrial, para a produção deste composto, é um processo desenvolvido pela Bayer [14] e está descrito na equação (7). Este processo é realizado numa atmosfera rica em hidrogénio e o  $\text{NaBH}_4$  é produzido reagindo  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  com  $\text{SiO}_2$  na presença de sódio metálico.



Estes dois processos são processos eletroquímicos visto que a energia necessária para a formação do  $\text{NaBH}_4$  é fornecida ao sistema sob a forma de eletricidade.

A eletrossíntese do  $\text{NaBH}_4$  a partir do metaborato de sódio,  $\text{NaBO}_2$ , foi também estudada por Santos *et al.* [10], realizada em meio aquoso numa célula eletrolítica de dois compartimentos. Foram usadas soluções católicas, contendo  $\text{NaBO}_2$  ou tetraborato de sódio,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , e soluções anódicas de hidróxido de sódio com uma membrana de Nafion 117, entre outras membranas, separando os dois compartimentos. Como cátodos, foram testados materiais de platina, paládio, cádmio, níquel, ouro, zinco, chumbo, mercúrio, grafite e aço inoxidável entre outros materiais. Como ânodo, foram usados materiais de níquel, platina, grafite e aço inoxidável. A eletrossíntese aquosa do  $\text{NaBH}_4$ , partindo do  $\text{NaBO}_2$ , está descrita na equação (8) e as reações parciais do lado do cátodo e do ânodo estão representadas nas equações (9) e (10), respetivamente.



### 2.1.2 Propriedades cristalográficas, físicas e termodinâmicas

O borohidreto de sódio,  $\text{NaBH}_4$ , encontra-se sob a forma de um cristal branco, apresentando uma estrutura de face cúbica centrada, semelhante à estrutura do cloreto de sódio. Apresenta uma densidade de  $400 \text{ kg/m}^3$  sob a forma de pó,

510 kg/m<sup>3</sup> sob a forma de grânulos e 550 kg/m<sup>3</sup> sob a forma de pastilhas. Apresenta um ponto de fusão de aproximadamente 500 °C a uma pressão entre 2 a 6 bar H<sub>2</sub> e um peso molecular de 37,84 g/mol [15]. Na Tabela 3, estão representadas as propriedades cristalográficas do borohidreto de sódio.

Tabela 3. Propriedades cristalográficas do borohidreto de sódio.

<b>Estrutura</b>	Cúbica
<b>Espaço</b>	Fm-3m
<b>Grupo</b>	Nº 225
<b>Constante de rede</b>	a = 6,1506(6) Å
<b>Distância Na-B</b>	3,0753(3) Å
<b>Distância B-H</b>	1,17078(6) x 4 Å

Na Tabela 4 são apresentadas as propriedades termodinâmicas deste composto e na Tabela 5 estão resumidas as suas propriedades físicas [16].

Tabela 4. Propriedades termodinâmicas do NaBH<sub>4</sub> [16].

Propriedade	Valor
Energia livre de formação ( $\Delta F^\circ$ )	-30,1 kcal/mol
Calor de formação ( $\Delta H^\circ$ )	-45,53 kcal/mol
Entropia ( $S^\circ$ )	24,26 cal/mol
Capacidade entálpica ( $C^\circ$ )	20,67 cal/mol
Energia livre de ionização ( $\Delta F^\circ$ ) $NaBH_4(s) \rightarrow Na^+ + BH_4^-$	-5660 cal/mol

Tabela 5. Propriedades físicas do NaBH<sub>4</sub> [16].

Propriedade	Valor/Características
Peso molecular	37,84 g/mol
Cor	Branca
Ponto de fusão	505°C (10 atm H <sub>2</sub> ); Decompõe-se acima de 400°C sob vácuo
Densidade	1,074 g/cm <sup>3</sup>

Na Tabela 6 podem encontrar-se as propriedades termodinâmicas do ião  $BH_4^-$ .

Tabela 6. Propriedades termodinâmicas do ião  $BH_4^-$  [16].

Propriedade	Valor
Energia livre de formação ( $\Delta F^\circ$ )	28,6 kcal/mol
Calor de formação ( $\Delta H^\circ$ )	12,4 kcal/mol
Entropia ( $S^\circ$ )	25,5 kcal/mol
Hidrólise ( $\Delta F^\circ$ )	-88,8 kcal/mol
$BH_4^- + H^+ + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 4H_2$	
Oxidação ( $\Delta F^\circ$ )	-228,9 kcal/mol
$BH_4^- + 8OH^- \rightarrow B(OH)_4^- + 4H_2O + 8e^-$	

### 2.1.3 Solubilidade e equilíbrio entre fases

O  $NaBH_4$  cristaliza na sua forma dihidratada em água a temperaturas inferiores a  $36,4^\circ C$  e na forma anidra a temperaturas superiores. Em solventes orgânicos, o  $NaBH_4$  é solúvel na grande parte dos solventes polares que apresentam um grupo hidroxilo ou amina. No apêndice A, encontram-se, sob a forma de tabela, valores de solubilidade deste composto em vários solventes.

A

Figura 5 apresenta a solubilidade do borohidreto de sódio em água em função da temperatura.

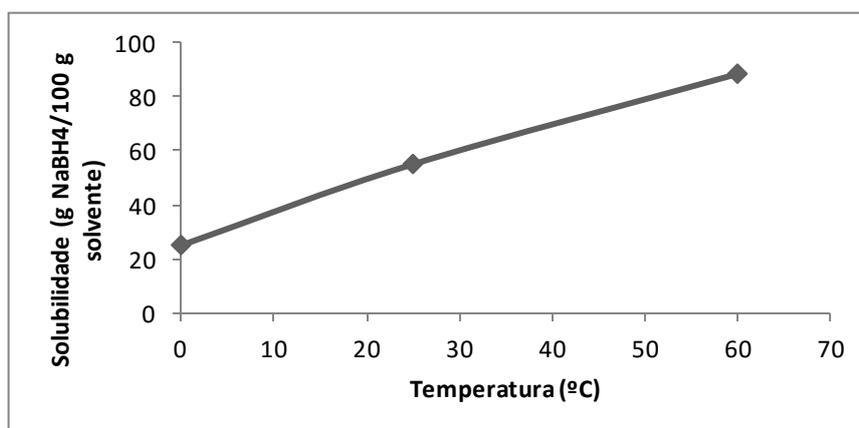


Figura 5. Solubilidade de  $NaBH_4$  em função da temperatura [16].

## 2.2 Hidrólise catalisada do borohidreto de sódio

A hidrólise do borohidreto de sódio tem como principal interesse a geração de hidrogénio. O  $\text{NaBH}_4$  reage lentamente com água, libertando 4 moles de  $\text{H}_2$  por mole de composto, à temperatura ambiente, de acordo com a equação (4) [6]. A escolha do catalisador é de grande importância e vários estudos sobre o efeito do catalisador na hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  encontram-se já publicados [5].

A catálise heterogénea é maioritariamente utilizada na hidrólise do  $\text{NaBH}_4$ , sendo que apenas 2 % dos artigos publicados referem a catálise homogénea para a hidrólise do  $\text{NaBH}_4$ . O elemento mais investigado, como catalisador, é o cobalto, seguido do níquel e do ruténio. Cerca de 30 % dos catalisadores reportados são catalisadores em pó [17]. No âmbito deste trabalho, o catalisador usado nas experiências laboratoriais, que servirão de base para a proposta de um mecanismo/modelo cinético, foi um catalisador à base de níquel/ruténio, com partículas de tamanho nanométrico. A adição de um inibidor alcalino [17], por exemplo, o hidróxido de sódio,  $\text{NaOH}$ , poderá aumentar o rendimento da reação e a taxa de geração de  $\text{H}_2$ , chegando-se a atingir rendimentos de 100 % (para catalisadores de níquel-ruténio).

### 2.2.1 Catálise heterogénea

A catálise heterogénea designa o processo pelo qual os reagentes e o catalisador se encontram em fases diferentes, ocorrendo a reação, na interface, entre as duas fases. Assim, são possíveis várias combinações de fases entre catalisador e reagentes. Na *Tabela 7* são exemplificadas combinações possíveis [18].

Tabela 7. Combinações possíveis entre catalisador e reagentes em catálise heterogénea [18].

Catalisador	Reagentes	Exemplo
L	G	$\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5} \text{SO}_3$
S	L	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Au}} \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$
S	G	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Fe}} 2\text{NH}_3$
S	L+G	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
S	S	$\text{KClO}_3 \xrightarrow{\text{MnO}_2} \text{KCl} + 3/2\text{O}_2$

Um catalisador sólido deve ter a capacidade de adsorver as moléculas dos reagentes nos centros ativos da sua superfície, sendo as moléculas transferidas da fase fluida para a superfície do catalisador, onde irá ocorrer a reação catalítica. De seguida, as moléculas do produto têm que sofrer dessorção e serem transferidas para a fase fluida. A sequência de processos que constituem o mecanismo da reação catalítica, supondo um catalisador poroso, apresenta várias etapas. A primeira dessas etapas consiste no transporte dos reagentes da fase fluida até à superfície do catalisador, também denominada de difusão externa. De seguida, acontece o transporte dos reagentes no interior dos poros da partícula de catalisador, a difusão interna. Aqui, as moléculas de reagente adsorvem nos centros ativos do catalisador e dá-se então a reação química envolvendo as espécies adsorvidas. Depois, os produtos dessorvem e ocorre o transporte dessas partículas através dos poros até à superfície externa do catalisador. Por fim, as moléculas de produto são transportadas desde a superfície externa do catalisador até à fase fluida. Contudo, este processo pode ser simplificado. No caso de o catalisador ser um sólido não poroso, ou caso tenha os centros ativos concentrados na periferia, as etapas de transporte no interior da partícula não devem ser consideradas. No caso de reações bimoleculares, os reagentes podem adsorver todos ou apenas um. Os produtos podem adsorver nos centros ativos ou não. No caso de estes últimos adsorverem, vão competir com os reagentes [18].

#### **2.2.1.1 Catalisadores à base de níquel-rutênio (Ni-Ru)**

O uso do rutênio prende-se essencialmente com a sua disponibilidade comercial e pelas suas características de elevada estabilidade e resistência [19]. No Apêndice B encontram-se, sob a forma de uma tabela, as propriedades/desempenho dos catalisadores mais usados na reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$ , com especial destaque para os catalisadores constituídos à base de Ni-Ru [5]. Globalmente constatam-se elevadas taxas de produção de hidrogénio na presença de catalisadores com rutênio.

#### **2.2.1.2 Modelos cinéticos**

Os estudos realizados para explicar a cinética da reação de hidrólise do borohidreto de sódio apresentam vários modelos distintos: modelo cinético de ordem 0, 1 e n; modelo baseado na lei de potências; modelo Langmuir-Hinshelwood; modelo de Michaelis-Menten e um modelo cinético semi-empírico [20].

A velocidade da reação da hidrólise catalisada do borohidreto de sódio por ser escrita através de uma lei de potências em que a velocidade da reação,  $r$ , é proporcional à concentração do ião  $BH_4^-$  e à concentração de água, como descrito na equação (11).

$$r \propto [BH_4^-]^\alpha \times [H_2O]^\beta \quad (11)$$

O efeito da alcalinidade da solução pode ser compreendido seguindo a evolução da velocidade de reação em função da concentração dos iões hidróxido. De maneira similar, o efeito do catalisador também pode ser descrito. Assim, a equação (12) apresenta essas variáveis [21].

$$r \propto [BH_4^-]^\alpha \times [H_2O]^\beta \times [OH^-]^\gamma \times [catalisador]^\delta \quad (12)$$

Para uma cinética de ordem zero, a velocidade de reação é descrita pela equação (13).

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{m_{cat}k_0}{V} \quad (13)$$

Integrando a equação (13), obtém-se a equação (14).

$$C_{A0} - C_A = \frac{m_{cat}k_0}{V} t \quad (14)$$

Analisando esta equação, a representação gráfica de  $C_{A0}-C_A$  em função do tempo será uma reta e, com o seu declive, é possível determinar o valor da constante  $k_0$ .

Para uma reação com cinética de primeira ordem, a velocidade de reação é dada pela equação (15).

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{m_{cat}k_1 C_A}{V} \quad (15)$$

Integrando a equação (15), obtém-se a equação (16).

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = \frac{m_{cat}k_1}{V} t \quad (16)$$

Representando graficamente o  $\ln(C_{A0}/C_A)$  em função do tempo, que será uma reta, e analisando o declive da mesma, consegue-se obter o valor constante de primeira ordem  $k_1$ .

Analisando agora o caso de uma reação de ordem  $n$ , a velocidade da reação é dada pela equação (17).

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{m_{cat}k_n C_A^n}{V} \quad (17)$$

Esta equação integrada resulta na equação (18).

$$\frac{1}{1-n}(C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}) = \frac{m_{cat}k_n}{V} t \quad (n \neq 1) \quad (18)$$

Assim, o gráfico  $(1/(1-n))(C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n})$  em função do tempo é uma reta e pelo seu declive é possível calcular a constante  $k_n$ .

Para o modelo de Langmuir-Hinshelwood considera-se que existem dois passos principais: a adsorção do  $BH_4^-$  na superfície do catalisador, representada na equação (19), e a reação das espécies adsorvidas, de acordo com a equação (20).



A taxa de recobrimento da superfície,  $\theta_A$ , das espécies adsorvidas é dada pela isotérmica de adsorção de Langmuir, descrita na equação (21):

$$\theta_A = \frac{KC_A}{1+KC_A} \quad (21)$$

Assim, a velocidade de reação é dada pela equação (22); e considerando que existe água em abundância, assume-se que a velocidade de reação é proporcional à quantidade de  $NaBH_4$  adsorvida.

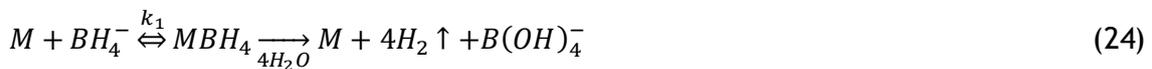
$$-r_A = \frac{m_{cat}k_L\theta_A}{V} \quad (22)$$

Combinando as equações (19) e (20) obtém-se a equação (23), que combina a isotérmica de adsorção de Langmuir e a cinética de primeira-ordem. Esta equação representa o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood [19].

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{m_{cat}}{V} k_L \frac{KC_A}{1+KC_A} \quad (23)$$

Dai *et al.* [21] analisaram a hidrólise de borohidreto de sódio (0,3-3,8 wt.%) em solução estabilizada por NaOH (2,5 wt.%) a 30 °C, na presença de um catalisador de Co-B, aplicando o modelo de Michaelis-Menten.

A equação (24) mostra o modelo cinético de Michaelis-Menten, aplicado à hidrólise do NaBH<sub>4</sub>.



Pode-se verificar que existem duas etapas distintas, a interação do reagente com o catalisador, resultando na formação de um complexo intermediário, e a decomposição desse composto intermédio em produto e catalisador regenerado. Na equação (24), a constante  $k_1$  está associada com a reação da primeira etapa no sentido direto e a constante  $k_{-1}$  com essa mesma etapa no sentido inverso, enquanto que a constante  $k_2$  está associada à segunda etapa do modelo.

No entanto, para a aplicação do modelo de Michaelis-Menten, é necessário fazer duas considerações. A primeira é assumir que a concentração do complexo metálico intermédio,  $[MBH_4]$ , varia muito mais lentamente do que as concentrações do produto e do reagente. A segunda consideração atribui que a concentração de centros ativos desocupados do metal,  $[M]$ , será a diferença entre a concentração de centros ativos totais,  $[M_0]$ , e a concentração do composto intermédio,  $[MBH_4]$ . Assim, a velocidade da reação pode ser dada pela equação (25).

$$-4 \frac{d[NaBH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{k_2[M_0][NaBH_4]}{K_M + [NaBH_4]} \quad (25)$$

Em que a constante de Michaelis,  $K_M$ , é dada pela equação (26).

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (26)$$

Há então que ter em consideração que a hidrólise do borohidreto de sódio é de primeira ordem relativamente à quantidade de catalisador e varia de ordem relativamente à concentração de  $NaBH_4$ , ou seja, será de primeira ordem caso esta concentração seja baixa e de ordem zero caso seja alta, como demonstrado nas equações (27) e (28), respetivamente.

Se  $[NaBH_4]$  for elevada,  $K_M \ll NaBH_4$ , então:

$$r = k_2[M_0] \quad (27)$$

Se  $[NaBH_4]$  for baixa,  $K_M \gg NaBH_4$ , então:

$$r = \frac{k_2}{K_M}[M_0][NaBH_4] \quad (28)$$

Segundo os estudos realizados por Dai *et al.* [21], com uma concentração de 0,4 M consegue-se distinguir entre uma reação de ordem zero e uma de ordem um. O modelo de Michaelis-Menten pode então ser considerado uma combinação entre cinéticas de ordem zero e ordem um, que difere consoante a concentração de  $NaBH_4$ .

Shang e Chen [22] reportaram um modelo cinético semi-empírico trabalhando com soluções de  $NaBH_4$  (5 - 20 wt.%) estabilizadas com  $NaOH$  (0 - 10 wt.%) a 26-60 °C com um catalisador de ruténio suportado em carbono. A velocidade de produção de  $H_2$ , em  $mL \min^{-1}$ , é dada pela equação (29).

$$r_{H_2} = \frac{km_{NaBH_4}}{1+k_1w_{NaOH}} \quad (29)$$

onde  $m_{NaBH_4}$  é a molalidade de  $NaBH_4$ ,  $w_{NaOH}$  é a concentração de  $NaOH$  em percentagem de peso,  $k$  é a constante da velocidade de produção e  $k_1$  é a constante de proporcionalidade. A comparação dos valores previstos, usando este modelo semi-empírico, com os valores obtidos experimentalmente, apresentou uma discrepância, maioritariamente na fase inicial da reação. Isto deve-se à aparente desativação do catalisador devida à precipitação de  $NaBO_2$ . Os mesmos autores realizaram outro trabalho, com soluções de  $NaBH_4$  (5 - 15 wt.%) estabilizadas com  $NaOH$  (0 - 10 wt.%), usando o mesmo catalisador (do trabalho reportado anteriormente), a temperaturas entre 20 e 32 °C. Para este caso, a velocidade de produção de  $H_2$ , em  $cm^3s^{-1}gcat^{-1}$ , é dada pela equação (30).

$$r_{H_2} = \frac{k}{1+k_1[NaOH]^{0,3}} \quad (30)$$

A constante  $k$  indica a velocidade de produção e o coeficiente  $k_1$  traduz o efeito da concentração de NaOH, em mol kg<sup>-1</sup>.

O estudo realizado por Zhang *et al.* [19], da hidrólise do borohidreto de sódio utilizando um catalisador de rutênio suportado em carvão, concluiu que a baixas temperaturas a cinética da reação é representada por uma lei de ordem zero e a altas temperaturas por uma lei de primeira ordem. Foi ainda estabelecida uma lei cinética unificada e os seus resultados indicam que a reação apresenta duas etapas principais: a adsorção do borohidreto de sódio na superfície do catalisador seguindo-se a reação das espécies adsorvidas na superfície do mesmo. Estas etapas foram combinadas com o modelo de Langmuir-Hinshelwood que mostra que a etapa de adsorção é responsável pela variação da ordem da lei cinética entre baixas e altas temperaturas.

### 2.2.1.3 Mecanismos da hidrólise catalisada do NaBH<sub>4</sub>

São escassos os estudos publicados sobre os mecanismos da hidrólise catalisada do borohidreto de sódio, sendo que os disponíveis reportam dois mecanismos distintos: o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e o mecanismo de Michaelis-Menten.

O estudo realizado por Kojima *et al.* [23] atentou na hidrólise do BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na presença de um catalisador de platina suportado em LiCoO<sub>2</sub>. A apresentação deste mecanismo está representada na Figura 6.

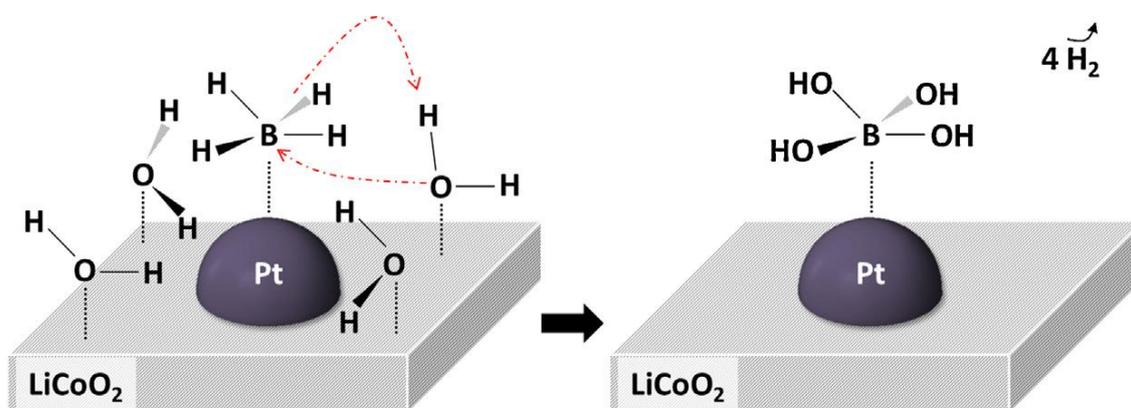


Figura 6. Representação do mecanismo reacional da hidrólise do BH<sub>4</sub><sup>-</sup> e H<sub>2</sub>O num catalisador de platina suportado em LiCoO<sub>2</sub> [23].

Neste trabalho é sugerido que o íon  $\text{BH}_4^-$  é adsorvido na platina e as moléculas de água são adsorvidas na superfície do óxido. De seguida, as espécies adsorvidas  $\text{BH}_4^-$  reagem com os prótons da água resultando na libertação de 4 moles de  $\text{H}_2$ ; e os átomos de oxigénio da água ligam-se aos átomos de boro do  $\text{BH}_4^-$ . Este mecanismo foi também confirmado por Liu *et al.* [24] e por Hung *et al.* [25] usando um catalisador de platina suportado em  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que apresenta as mesmas funções do  $\text{LiCoO}_2$ . O mecanismo proposto por estes autores é consistente com o modelo de Langmuir-Hinshelwood, em que ambas as espécies adsorvem no catalisador e consequentemente reagem.

Em 2006, Guella *et al.* [26] sugeriram que a hidrólise do borohidreto de sódio, usando um catalisador de *Pd*, apresenta um mecanismo alternativo, consistente com o mecanismo de Michaelis-Menten. Esta proposta está descrita na Figura 7.

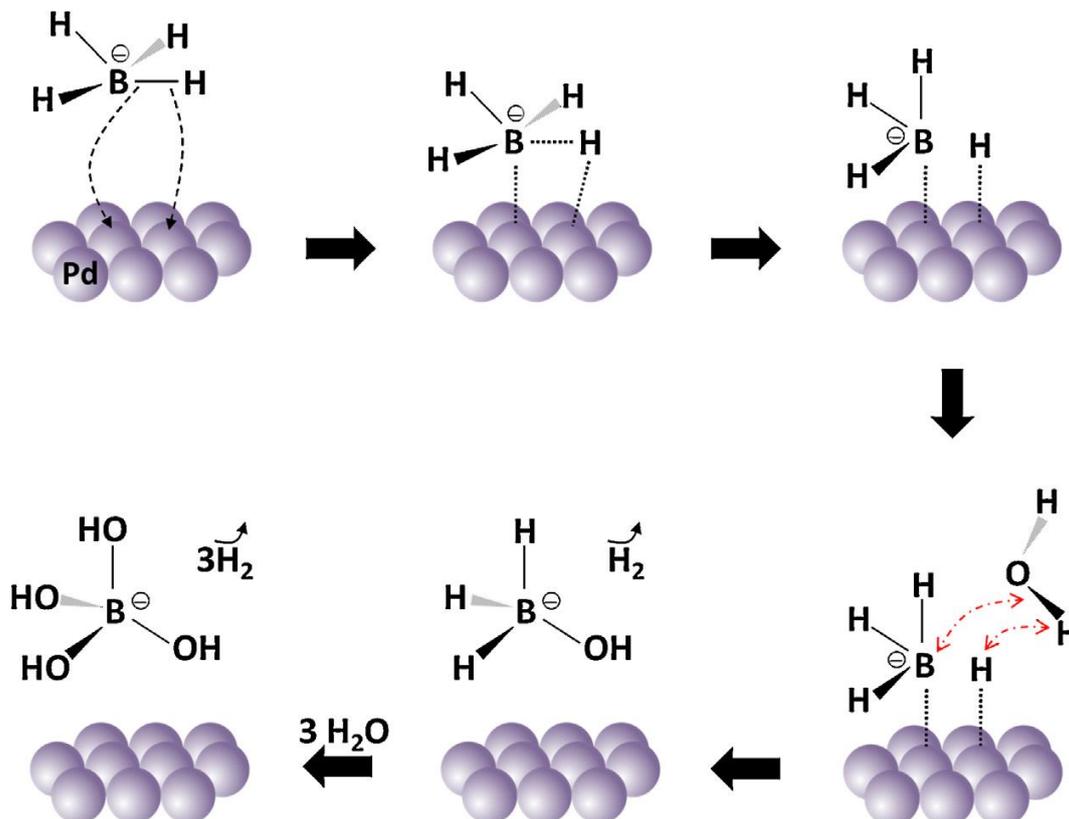


Figura 7. Representação esquemática do mecanismo de Michaelis-Menten relativo à hidrólise do borohidreto de sódio [26].

Este modelo atesta que a reação ocorre em dois passos essenciais. O primeiro é a adsorção dissociativa do íon  $\text{BH}_4^-$  em dois centros ativos do catalisador assumindo que uma das ligações B-H é quebrada homoliticamente durante esta etapa, formando



interesse abordá-lo no presente trabalho de Tese devido ao facto deste composto ser um produto secundário da reação de hidrólise do borohidreto de sódio (vide Eq. 4), e ainda pela importância do seu papel na solução final desta reação, quer a nível da sua solubilidade em água quer a nível da reciclabilidade dos subprodutos da reação. Efetivamente, um dos principais desafios do processo de produção de hidrogénio via hidrólise catalisada de  $\text{NaBH}_4$  é a eventual reutilização dos compostos formados, abrindo-se assim a hipótese de converter o metaborato de sódio de novo a borohidreto de sodio, fechando-se o ciclo.

### 2.3.1 Sistema binário $\text{NaBO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$

O sistema binário  $\text{NaBO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  foi estudado detalhadamente por Andrieux *et al.* [29] de modo a compreender o equilíbrio de fases entre os vários óxidos de boro, resultantes da reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$ . Foram identificadas cinco diferentes fases sólidas:

- $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ )
- $\text{NaBO}_2 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ )
- $\text{NaBO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ )
- $\text{NaBO}_2$  ( $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ )

Um dos fatores mais importantes na consideração da hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  para a produção e armazenamento de hidrogénio é a capacidade gravimétrica de armazenamento de hidrogénio, GHSC, que pode ser descrita pela equação (31).

$$GHSC = \frac{m_{\text{H}_2} \cdot 100}{m_{\text{NaBH}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (31)$$

Como a água é um reagente na hidrólise do  $\text{NaBH}_4$ , a quantidade de água necessária para completar a reação aumenta com o fator de pseudo hidratação do borato, logo, o valor de GHSC aumenta quanto menor for o grau de pseudo hidratação. Na Tabela 8 estão descritos os valores esperados de GHSC, em função dos sub-produtos formados, após a hidrólise do  $\text{NaBH}_4$ .

Os compostos indicados na Tabela 8 são estáveis a diferentes temperaturas.

Tabela 8. Valores esperados de GHSC de acordo com o grau de pseudo hidratação [29].

Composto formado	Grau de pseudo hidratação (x)	Estequiometria da reação (2+x)	GHSC (wt.%)
$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4	6	5,48
$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	4	7,28
$\text{NaBO}_2 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$	2/3	8/3	9,31
$\text{NaBO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$	1/3	7/3	10,01
$\text{NaBO}_2$	0	2	10,83

Na Tabela 9, estão descritas as temperaturas às quais os óxidos de boro são estáveis à pressão atmosférica.

Tabela 9. Temperaturas para as quais os óxidos de boro se encontram estáveis [29].

T (C°)	Composto
0	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
30	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
45	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
60	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
90	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
100	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

Na Tabela 10 são apresentadas as propriedades termodinâmicas dos metaboratos de sódio [30].

Tabela 10. Propriedades termodinâmicas do metaborato de sódio em função do grau de hidratação [30].

Metaborato hidratado	Grau de pseudo hidratação (x)	Calor de formação $\Delta H$ (kJ/mol)	Energia livre de Gibbs $\Delta G$ (kJ/mol)
$\text{NaBO}_2$	0	-977,00	-920,0
$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	-1585,6	-1421,8
$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4	-2166,4	-1896,1
$\text{NaBO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	-2747,3	-2370,5

Na

Figura 9 pode-se observar o diagrama de fases do sistema binário  $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$  revisto por Andrieux *et al.* [29].

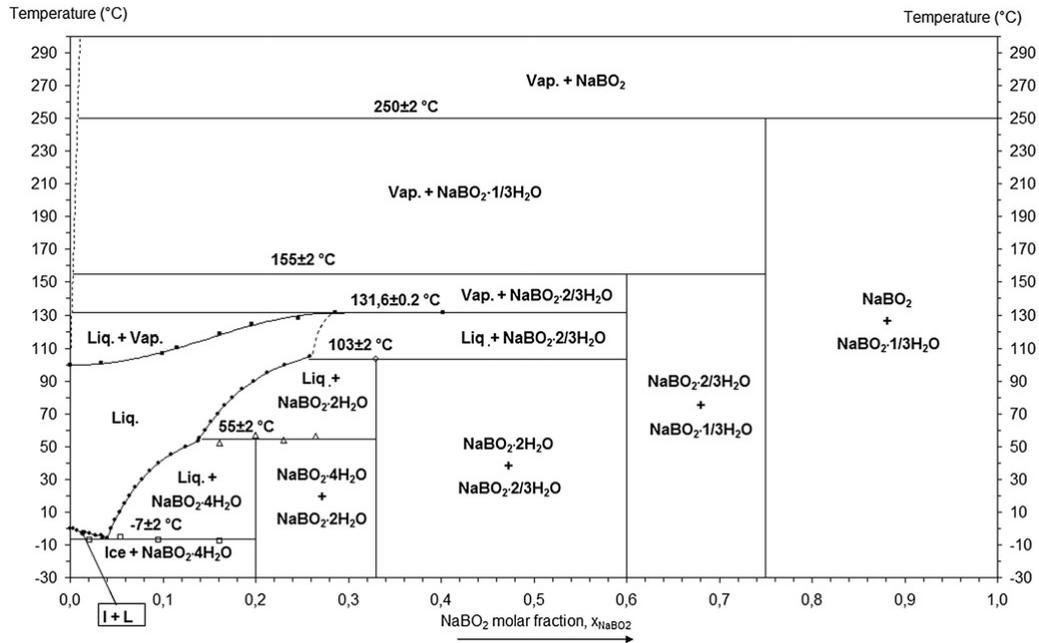


Figura 9. Diagrama de fases do sistema  $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$  [29].

Atendendo à Figura 9 é possível encontrar vários equilíbrios possíveis do sistema binário  $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$  em função da temperatura e da fração molar de  $\text{NaBO}_2$ .



## 3 Estudo cinético da hidrólise estabilizada do $\text{NaBH}_4$ em reator por partidas

Foram analisados e tratados um conjunto alargado de dados cinéticos, fornecidos pelo grupo CEFT-Energia, relacionados com a hidrólise *clássica* do borohidreto de sódio (em solução estabilizada, na presença do inibidor NaOH), em três diferentes reatores de funcionamento por partidas, na presença de um catalisador bimetálico de Ni-Ru, reusado. Esses dados permitiram estudar a influência da temperatura, concentração de  $\text{NaBH}_4$ , concentração de NaOH e pressão do sistema, na velocidade de formação de  $\text{H}_2$ .

No Apêndice C da presente Dissertação é apresentada uma imagem da instalação experimental e uma breve descrição do procedimento experimental adotado pelo Grupo CEFT-Energia para a obtenção dos dados cinéticos (apresentados sob forma gráfica: pressão do gás ( $\text{H}_2$ +ar) em função do tempo).

Nas considerações seguintes são apresentados os resultados obtidos, após análise e tratamento dos dados experimentais, do estudo da influência (i) da temperatura, (ii) concentração de  $\text{NaBH}_4$ , (iii) concentração de NaOH e (iv) pressão do sistema, na velocidade de formação de  $\text{H}_2$  (equivalente à diminuição da concentração de  $\text{NaBH}_4$  ao longo do tempo de reação), para a reação de hidrólise *clássica* do  $\text{NaBH}_4$ , com alimentação singular de solução reagente. Determinou-se ainda a energia de ativação ( $E_A$ ) do sistema reacional. Uma vez que os dados experimentais da hidrólise catalisada do  $\text{NaBH}_4$  foram obtidos na presença de um catalisador bimetálico, propôs-se o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para estudar a cinética da reação para as várias condições operatórias. Concomitantemente, o mecanismo de reação apresentado por Peña-Alonso *et al.* [27] surge como um dos mais adequados para o tipo de hidrólise em estudo.

### 3.1 Influência da temperature

Para o estudo do efeito da temperatura na velocidade de geração de hidrogénio, foram tratados um conjunto de dados experimentais, fornecidos pelo Grupo CEFT-Energia, da hidrólise catalítica do borohidreto, efetuada a 19,5, 23, 30, 45 e 55 °C. Estas experiências ocorreram no reator LR, de 369  $\text{cm}^3$  de volume interno, usando 20  $\text{cm}^3$  de uma solução reagente com 10 wt.% de  $\text{NaBH}_4$  e 3 wt.% de NaOH

( $\rho=1,045 \text{ g/cm}^3$ ). Primeiramente adicionaram-se cerca de 0,85 g de catalisador Ni-Ru e, depois, o reator foi fechado. Após este procedimento, o reator foi posto num banho termostático para atingir a temperatura de operação pretendida e assegurar que esta se mantinha constante durante toda a experiência. De seguida, foi injetado rapidamente  $20 \text{ cm}^3$  de solução reagente e fechou-se a válvula de admissão. A velocidade de geração de hidrogénio foi seguida pelo sistema de aquisição de dados, até se atingir uma pressão constante dentro do reator, indicativa do fim da reação. Neste conjunto de experiências, o catalisador Ni-Ru foi usado sob a forma de um pó e reutilizado entre 157 e 161 vezes.

Na *Figura 10* está representado o evoluir da concentração de  $\text{NaBH}_4$  em função do tempo, para as temperaturas estudadas.

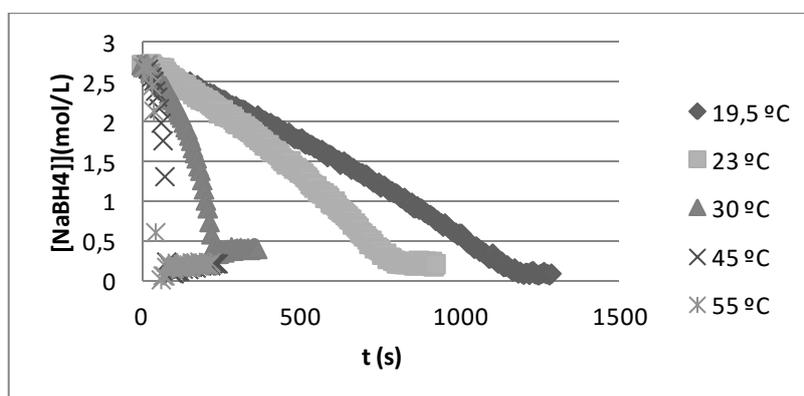


Figura 100. Evolução da quantidade de  $\text{NaBH}_4$  em função do tempo.

Pela análise da *Figura 10* pode-se concluir que, com o aumento da temperatura, a reação ocorre mais rapidamente. Isto é confirmado pelo aumento do declive da zona linear dos pontos a temperaturas mais elevadas. O tempo necessário para a reação começar (tempo de indução) é praticamente igual em todos os ensaios.

Com os declives das zonas lineares de cada curva, foi possível traçar o gráfico apresentado na

*Figura 11*, que relaciona o logaritmo da variação da quantidade de  $\text{NaBH}_4$  com o inverso da temperatura.

O declive do ajuste linear aos pontos apresentados na *Figura 11* é igual à energia de ativação da reação catalítica a dividir pela constante dos gases ideais; pelo que, por esta via, é possível calcular a energia de ativação ( $E_A$ ) do sistema reacional em estudo. Para este caso, esta apresenta um valor de  $E_A = 74,1 \text{ kJ/mol}$ .

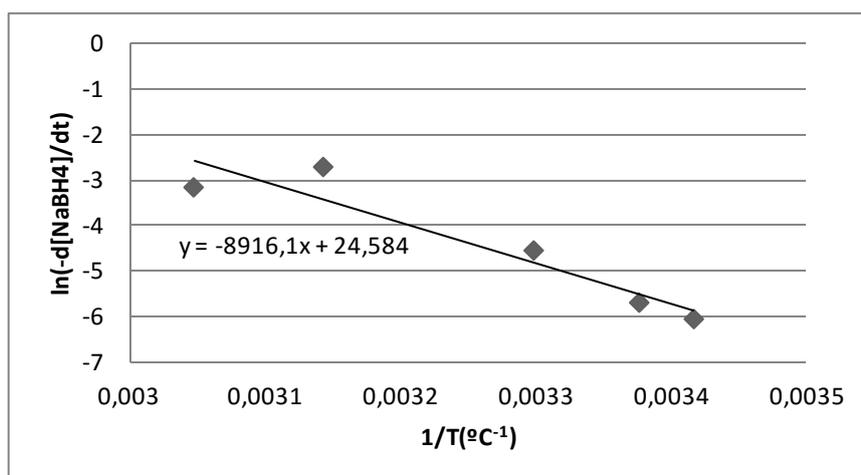


Figura 111. Relação entre logaritmo da variação da quantidade de  $NaBH_4$  e o inverso da temperatura.

### 3.2 Influência da quantidade de $NaBH_4$

Para estudar a influência da quantidade de  $NaBH_4$ , trataram-se dados experimentais referentes a ensaios onde a concentração de  $NaBH_4$  na solução reagente variou entre 5 e 40 wt.%, para uma concentração de inibidor constante de 3 wt.%. Estes dados foram obtidos no reator de volume  $646\text{ cm}^3$ , usando  $20\text{ cm}^3$  de solução reagente a uma temperatura de  $27\text{ }^{\circ}C$ . Nesta análise, o catalisador à base de Ni-Ru foi reutilizado entre 35 e 41 vezes. Nas Figura 12-18, encontram-se o evoluir das concentrações de  $NaBH_4$  para os casos estudados.

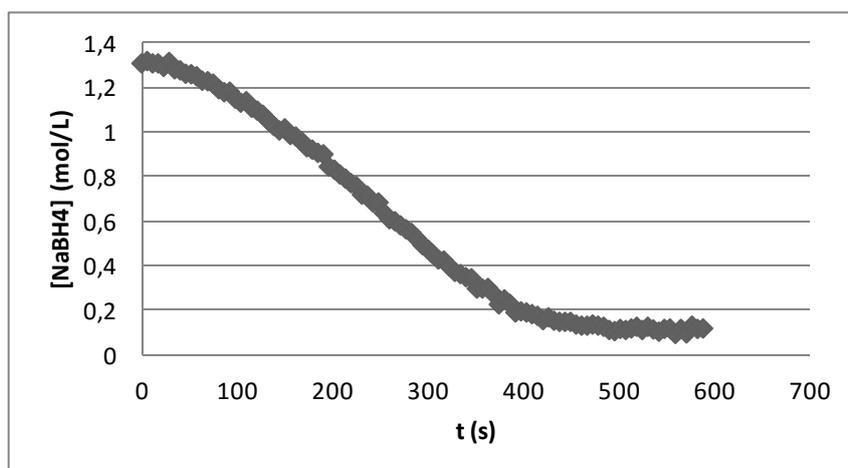


Figura 12. Variação da concentração de  $NaBH_4$  em função do tempo para uma solução reagente de concentração inicial de 5 wt.%  $NaBH_4$  e 3 wt.%  $NaOH$ .

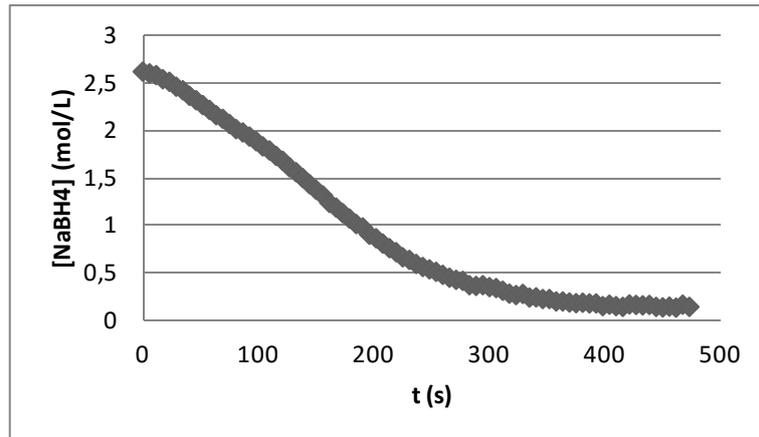


Figura 13. Variação da concentração de NaBH<sub>4</sub> em função do tempo para uma solução reigente de concentração inicial de 10 wt.% NaBH<sub>4</sub> e 3 wt.% NaOH.

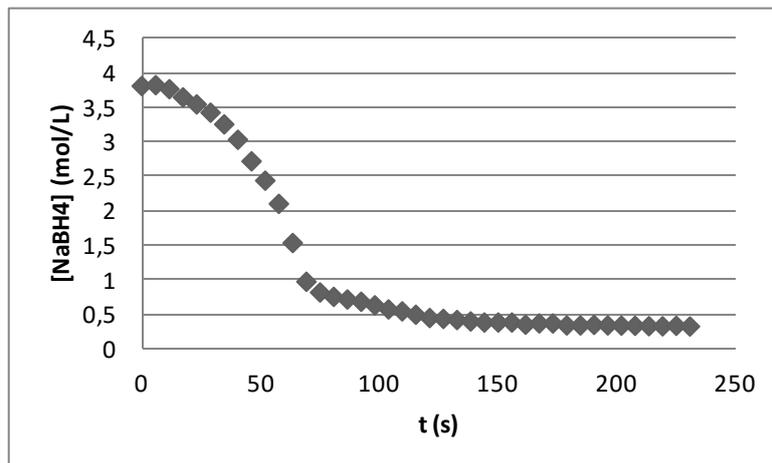


Figura 14. Variação da concentração de NaBH<sub>4</sub> em função do tempo para uma solução reigente de concentração inicial de 15 wt.% NaBH<sub>4</sub> e 3 wt.% NaOH.

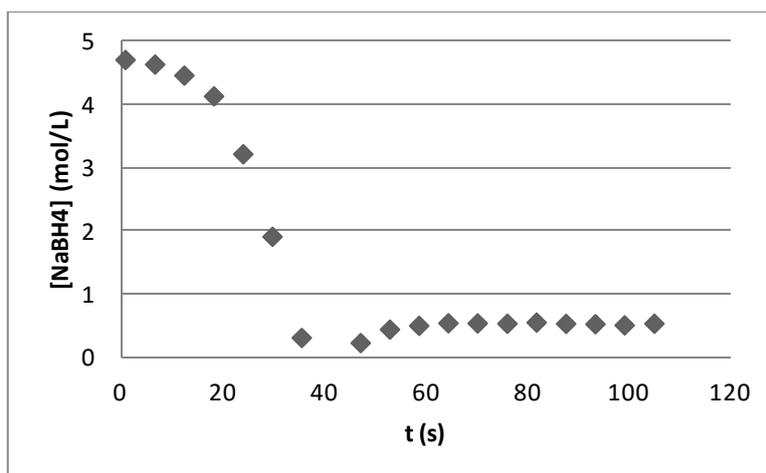


Figura 15. Variação da concentração de  $\text{NaBH}_4$  em função do tempo para uma solução reagente de concentração inicial de 20 wt.%  $\text{NaBH}_4$  e 3 wt.%  $\text{NaOH}$ .

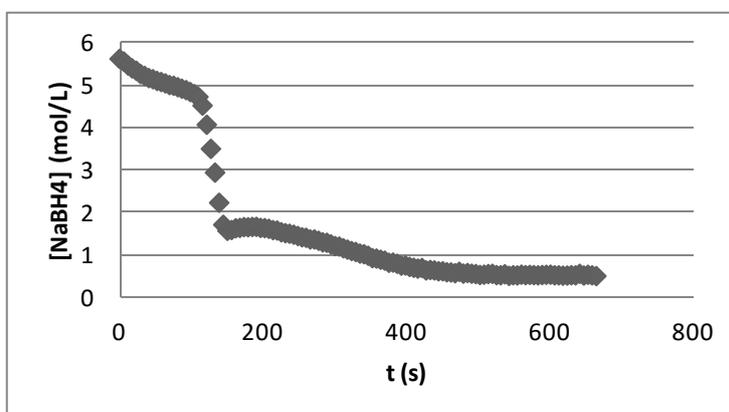


Figura 16. Variação da concentração de  $\text{NaBH}_4$  em função do tempo para uma solução reagente de concentração inicial de 25 wt.%  $\text{NaBH}_4$  e 3 wt.%  $\text{NaOH}$ .

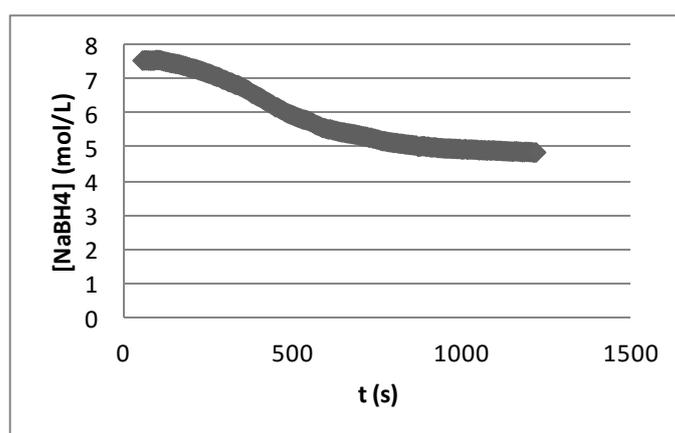


Figura 147. Variação da concentração de  $\text{NaBH}_4$  em função do tempo para uma solução reagente de concentração inicial de 30 wt.%  $\text{NaBH}_4$  e 3 wt.%  $\text{NaOH}$ .

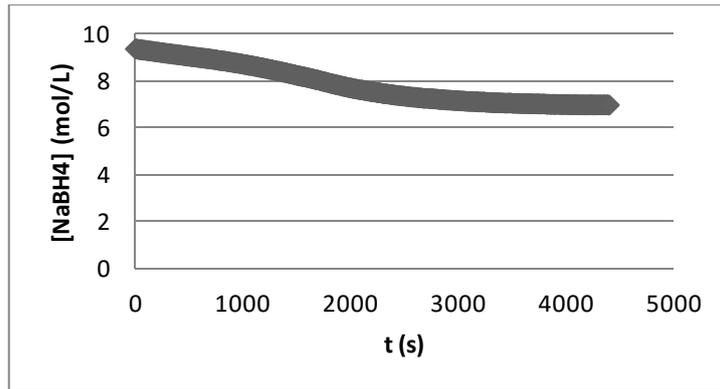


Figura 158. Variação da concentração de NaBH<sub>4</sub> em função do tempo para uma solução reagente de concentração inicial de 40 wt.% NaBH<sub>4</sub> e 3 wt.% NaOH.

De notar que a maior taxa de reação aparece a concentrações intermédias. Para as concentrações de 30 wt% e 40 wt% o sistema atinge o equilíbrio antes do NaBH<sub>4</sub> se consumir.

### 3.3 Influência da quantidade de inibidor NaOH

Para o estudo da influência da quantidade de inibidor NaOH na reação, trataram-se um conjunto de dados referentes a sete ensaios efetuados à temperatura de 25 °C, com 10 mL de uma solução reagente com 10 wt% de NaBH<sub>4</sub> e com uma concentração de NaOH variável entre 1 e 30 wt.%, no reator LR de volume igual a 646 cm<sup>3</sup>.

A *Figura* representa a evolução da concentração de NaBH<sub>4</sub> ao longo do tempo para ensaios a várias concentrações mássicas de inibidor NaOH.

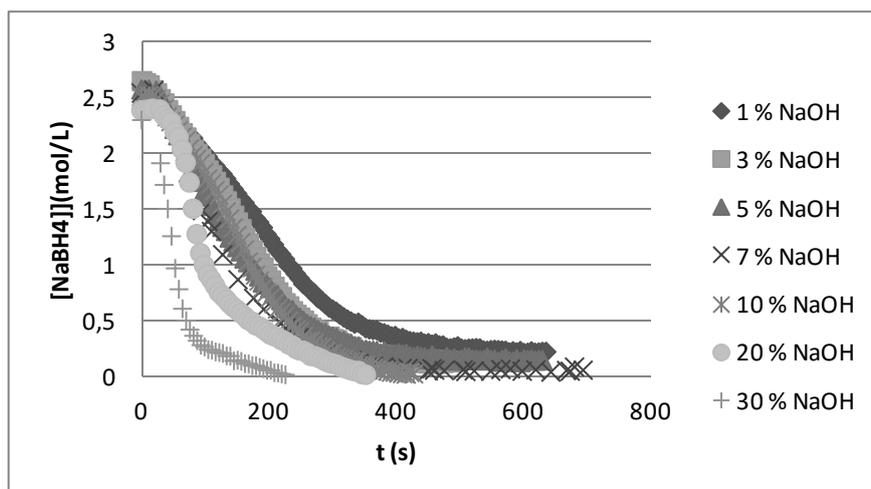


Figura 19. Influência da concentração de inibidor (NaOH) na velocidade de reação.

Como se pode observar na *Figura* , a reação é favorecida na presença de NaOH, sendo que o ensaio com 30 wt.% apresenta uma maior velocidade de conversão de NaBH<sub>4</sub> em H<sub>2</sub>.

### 3.4 Influência da pressão

Para estudar o efeito da pressão na velocidade de formação de H<sub>2</sub>, trataram-se os dados referentes a três ensaios, cada um efetuado em cada um dos três reatores estudados e acima mencionados, para iguais condições: solução reagente de concentração 10 wt.% de NaBH<sub>4</sub> e 7 wt.% NaOH e uma relação massa catalisador/massa NaBH<sub>4</sub> = 0,40 g/g, a 45 °C.

Na Figura 20 está representada a evolução da concentração de NaBH<sub>4</sub> no tempo para os ensaios ocorridos em cada um dos três reatores.

É de notar que, para pressões mais elevadas (esta ocorre no reator mais pequeno, com 229 cm<sup>3</sup> de volume interno e com o fundo cónico), a velocidade de reação é maior, atingindo assim o equilíbrio mais rapidamente.

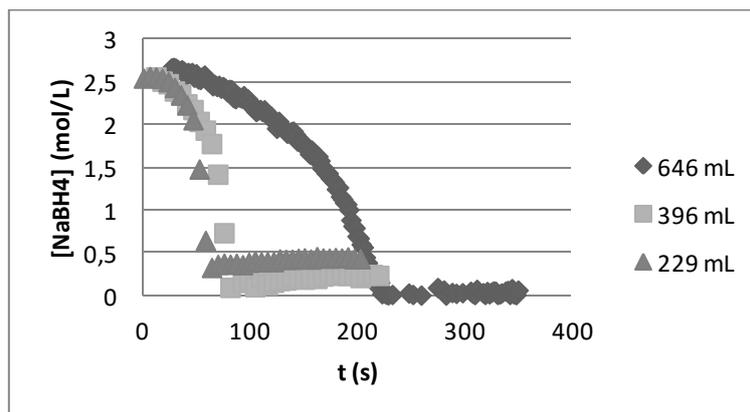


Figura 16. Evolução da quantidade de NaBH<sub>4</sub> em função do tempo nos três reatores estudados.

### 3.5 Proposta de um modelo cinético para a reação

Na secção 2.2.1.2 está descrito o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood que se apresenta da seguinte forma:

$$-r_{NaBH_4} = -\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V} k_L \frac{KC_{NaBH_4}}{1+KC_{NaBH_4}} \quad (32)$$

Integrando a equação (32) por separação de variáveis, vem que:

$$- \int_{C_{NaBH_4,0}}^{C_{NaBH_4}} \frac{1+KC_{NaBH_4}}{KC_{NaBH_4}} dC_A = \int_0^t \frac{k_L m_{cat}}{V} dt \quad (33)$$

$$(C_{NaBH_4,0} - C_{NaBH_4}) + \frac{1}{K} \ln \left( \frac{C_{NaBH_4,0}}{C_{NaBH_4}} \right) = \frac{k_L m_{cat}}{V} t \quad (34)$$

Verifica-se assim que a equação (32) apresenta um termo relativo a uma cinética de ordem zero,  $(C_{NaBH_4,0} - C_{NaBH_4})$ , e um termo relativo à cinética de primeira ordem,  $\ln \left( \frac{C_{NaBH_4,0}}{C_{NaBH_4}} \right)$ . Conclui-se então que o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood é uma combinação dos modelos de ordem zero e de ordem um, com a contribuição de cada modelo a ser mediada pelo fator de adsorção, K.

Assim, fazendo o gráfico de  $(C_{NaBH_4,0} - C_{NaBH_4}) + \frac{1}{K} \ln \left( \frac{C_{NaBH_4,0}}{C_{NaBH_4}} \right)$  em função do tempo, o declive da reta permite calcular a constante  $k_L$ . No entanto, o fator mais importante desta equação é a constante de adsorção, K. Este coeficiente permitirá ao modelo capturar o comportamento de ordem zero a baixas temperaturas e de primeira ordem a temperaturas elevadas. Este coeficiente pode ser calculado pela equação (35):

$$K = K_0 \exp \left( \frac{\Delta H_{ads}}{RT_0} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \right), \quad (35)$$

em que  $K_0$  é a constante da isotérmica de Langmuir à temperatura  $T_0$  de 30 °C, e  $\Delta H_{ads}$  é a entalpia de adsorção. Para o cálculo deste coeficiente, foram utilizados valores de  $K_0$  e  $\Delta H_{ads}$  que tiveram de ser estimados segundo a função objetivo, apresentada na equação (36). Esta função foi minimizada, variando os valores  $K_0$  e  $\Delta H_{ads}$ , obtendo-se assim um  $K_0=7,83 \text{ dm}^3/\text{mol}$  e  $\Delta H_{ads} =75,0 \text{ kJ/mol}$ .

$$\min f(K_0, \Delta H_{ads}) = (1 - R_{19,5^\circ\text{C}}^2) + (1 - R_{23^\circ\text{C}}^2) + (1 - R_{30^\circ\text{C}}^2) + (1 - R_{45^\circ\text{C}}^2) + (1 - R_{50^\circ\text{C}}^2) \quad (36)$$

Na *Figura 17*, estão representadas as curvas de  $(C_{NaBH_4,0} - C_{NaBH_4}) + \frac{1}{K} \ln \left( \frac{C_{NaBH_4,0}}{C_{NaBH_4}} \right)$  em função do tempo para os ensaios a várias temperaturas.

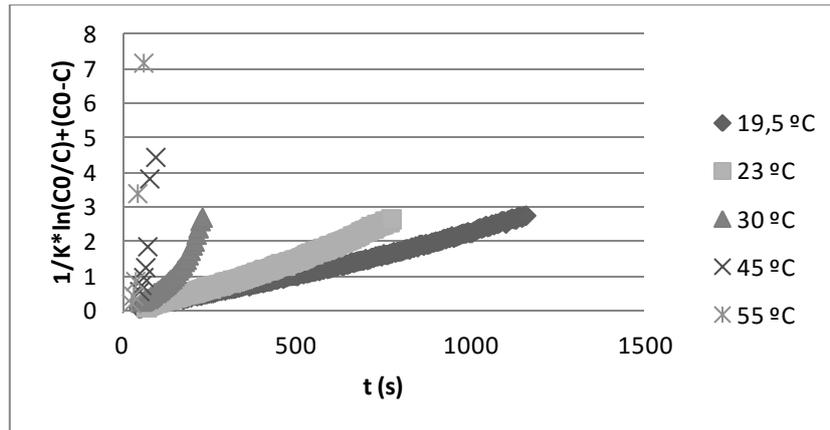


Figura 171. Curvas de  $(C_0 - C) + 1/K \ln(C_0/C)$  em função do tempo para os ensaios a várias temperaturas.

Na

Tabela 11 encontram-se representados os valores de  $R^2$  para as curvas apresentadas na Figura 17

Estudou-se ainda a influência da quantidade de reagente. Na Figura 22 encontram-se as curvas de  $(C_{NaBH_4,0} - C_{NaBH_4}) + \frac{1}{K} \ln\left(\frac{C_{NaBH_4,0}}{C_{NaBH_4}}\right)$  em função do tempo para várias concentrações de  $NaBH_4$ .

Tabela 11. Valores de  $R^2$  para as temperaturas estudadas.

Temperatura	$R^2$
19,5	0,99
23	0,99
30	0,93
45	0,89
55	0,94

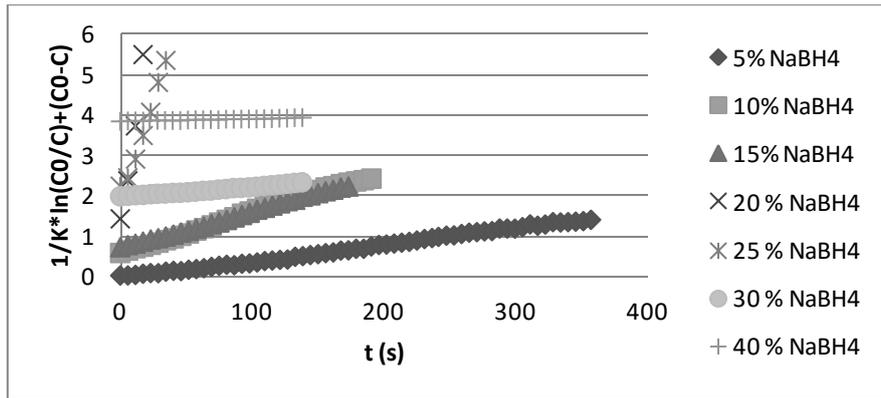


Figura 18. Curvas de  $(C_0-C)+1/K*\ln(C_0/C)$  em função do tempo para os ensaios com várias concentrações de  $\text{NaBH}_4$ .

A Tabela mostra os valores de  $R^2$  para as curvas apresentadas na Figura 22.

Tabela 12. Valores de  $R^2$  para ensaios utilizando várias concentrações de  $\text{NaBH}_4$ .

Concentração de $\text{NaBH}_4$ (wt.%)	$R^2$
5	0,99
10	0,99
15	0,99
20	0,98
25	0,98
30	0,99
40	0,97

Este modelo foi também testado para ensaios onde a concentração de inibidor  $\text{NaOH}$  variou entre 1 wt.% e 30 wt.%. Aplicou-se também o procedimento descrito anteriormente e construiu-se a Figura 19 que representa as curvas  $(C_{\text{NaBH}_4,0} - C_{\text{NaBH}_4}) + \frac{1}{K} \ln \left( \frac{C_{\text{NaBH}_4,0}}{C_{\text{NaBH}_4}} \right)$  em função do tempo para estes ensaios.

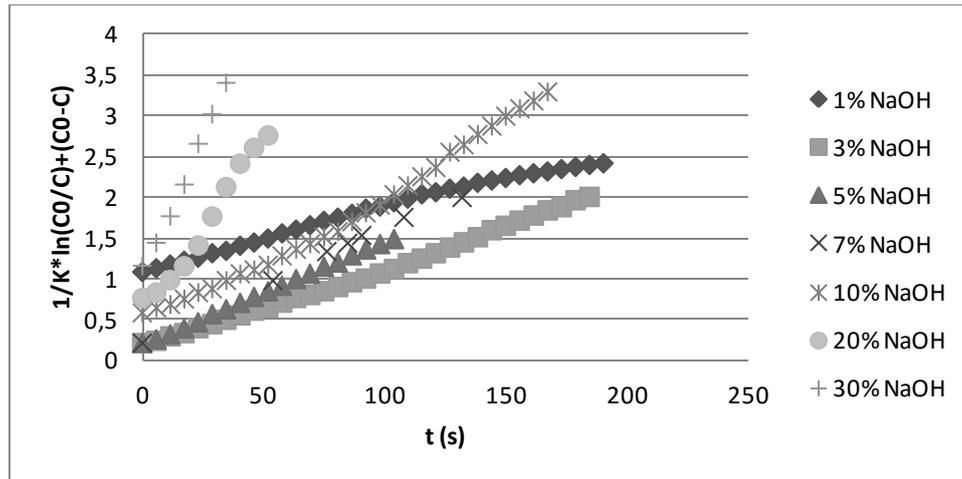


Figura 193. Curvas de  $(C_0-C)+1/K*\ln(C_0/C)$  em função do tempo para os ensaios com várias concentrações de NaOH.

Na tabela 13 encontram-se os valores de  $R^2$  para as curvas descritas na Figura 19.

Tabela 12. Valores de  $R^2$  para ensaios utilizando várias concentrações de NaOH.

Concentração de NaOH (wt%)	$R^2$
1	0,98
3	0,99
5	0,99
7	0,99
10	0,98
20	0,97
30	0,99

Por fim, realizaram-se experiências para diferentes pressões de operação. A Figura 20 representa as curvas  $(C_{NaBH_4,0} - C_{NaBH_4}) + \frac{1}{K} \ln \left( \frac{C_{NaBH_4,0}}{C_{NaBH_4}} \right)$  em função do tempo para os ensaios efetuados nos três reatores em estudo.

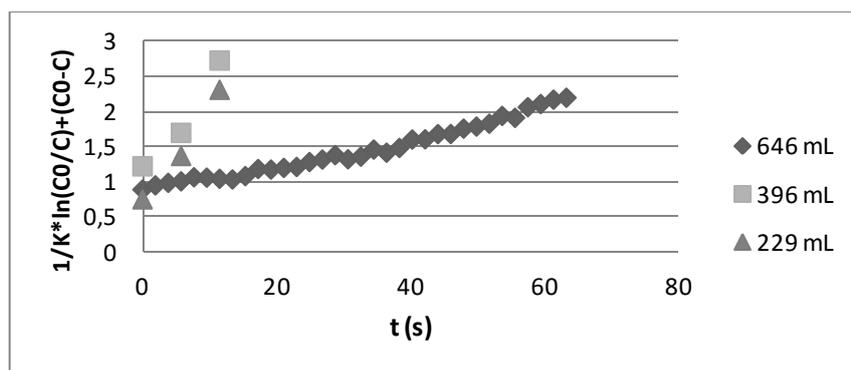


Figura 20. Curvas de  $(C_0-C)+1/K*\ln(C_0/C)$  em função do tempo para os ensaios efetuados nos três reatores estudados.

Na Tabela 13 estão apresentados os valores de  $R^2$  para as curvas representadas na Figura 20.

Tabela 13. Valores de  $R^2$  para ensaios utilizando três volumes diferentes de reator.

Volume do reator (mL)	$R^2$
646	0,97
396	0,96
229	0,99

### 3.6 Proposta de um mecanismo para a reação

À luz da utilização de um catalisador bimetálico, um mecanismo da reação é assim proposto, partindo do estudo realizado por Peña-Alonso *et al.* [27]. Neste trabalho o catalisador é composto por Pt e Pd dispersos elementarmente na superfície de nanotubos de carbono. No presente trabalho, é utilizado um catalisador bimetálico à base de níquel-rutênio, não suportado. Assim, o mecanismo proposto está descrito na Figura 25.

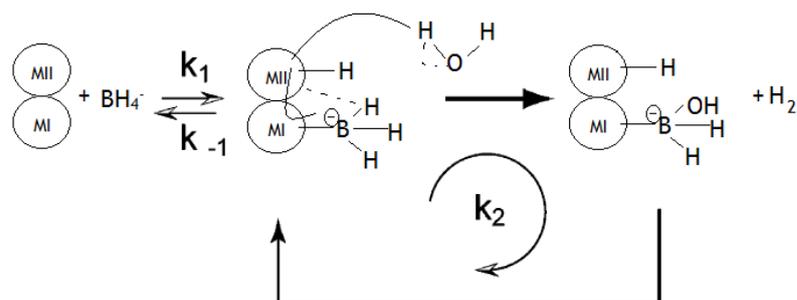


Figura 21. Mecanismo da reação da hidrólise do borohidreto de sódio proposto (adaptado de [27]).

Este modelo apresenta duas etapas essenciais. A primeira é a adsorção nos átomos metálicos dos iões  $BH_4^-$  presentes na solução. Esta adsorção, sentido direto, é caracterizada pela constante cinética  $k_1$  e quanto que a dessorção, sentido inverso, é caracterizada pela constante  $k_{-1}$ . Estas constantes são descritas por equações como a equação (37) que descreve a reação no sentido direto.

$$\left[ \frac{d[MBH_4^-]}{dt} \right]_{direto} = k_1[BH_4^-][M] \quad (37)$$

Onde  $[MBH_4^-]$  representa os centros ativos metálicos ocupados,  $[M]$  a concentração molar dos centros ativos metálicos livres e  $[BH_4^-]$  a concentração molar dos iões na solução.

O segundo passo é a transferência da carga negativa presente no ião  $BH_4^-$  para um átomo de hidrogénio. Isto acontece devido à condutividade eletrónica dos átomos metálicos.

De seguida o hidrogénio carregado reage com uma molécula de água para produzir  $H_2$  e  $OH^-$  que irá originar  $BH_3(OH)^-$ . O ciclo de transferência de cargas continua:  $BH_3(OH)^- \rightarrow BH_2(OH)_2^- \rightarrow BH(OH)_3^- \rightarrow B(OH)_4^-$ , libertando  $H_2$  a cada passo. Por fim, o ião  $B(OH)_4^-$  reage com  $Na^+$  para produzir  $NaBO_2$ . A constante da reação para este segundo ciclo, ou seja, a conversão do ião  $MBH_4^-$  em  $H_2$  é dada pela constante  $k_2$ .

Assim, a reação pode ser descrita por duas equações, (38) e (39). Para a equação (39) foi assumido que em condições de quase estado estacionário a concentração do complexo de borohidreto é constante.

$$r = -\frac{d[BH_4^-]}{dt} = k_2[MBH_4^-] \quad (38)$$

$$\frac{d[MBH_4^-]}{dt} = k_1[BH_4^-][M] - k_{-1}[MBH_4^-] - k_{-2}[MBH_4^-] = 0 \quad (39)$$

Os centros ativos livres estão relacionados com o número máximo de centros ativos e a concentração do complexo de borohidreto pela equação (40).

$$[M] = [M]_0 - [MBH_4^-] \quad (40)$$

Assim, substituindo  $[M]$  da equação (40) na equação (39),  $[MBH_4^-]$  pode ser descrita pela equação (41).

$$[MBH_4^-] = \frac{k_1[BH_4^-][M]_0}{k_2 + k_{-1} + k_1[BH_4^-]} \quad (41)$$

Por fim, conjugando as equações (41) e (38) e assumindo que  $[BH_4^-] = [NaBH_4]$  pode escrever-se a equação (42).

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k'} \frac{1}{[NaBH_4][M]_0} + \frac{1}{k_2} \frac{1}{[M]_0} \quad (42)$$

Em que a constante  $k'$  é dada pela equação (43).

$$k' = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} \quad (43)$$

Pela estequiometria da reação, sabe-se que uma mole de  $NaBH_4$  forma quatro moles de  $H_2$ , pelo que se pode escrever a equação (44):

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = -4V \frac{[NaBH_4]}{dt}, \quad (44)$$

em que  $V$  é o volume da solução em litros e  $n_{H_2}$  é o número de moles formadas pela solução de borohidreto de sódio.

Por conseguinte,  $[M]_0$  pode ser definido pela equação (45).

$$[M]_0 = \frac{g_{cat}}{MW_{cat}V} \quad (45)$$

Substituindo as equações (44) e (45) na equação (42), obtém-se a equação (46).

$$\frac{1}{\left(\frac{dn_{H_2}}{dt}\right)} = \frac{1}{K_1 [NaBH_4] g_{cat}} + \frac{1}{K_2 g_{cat}} \quad (46)$$

A constante  $K_1$  é dada pela equação (47) e a constante  $K_2$  é dada pela equação (48), a seguir indicadas.

$$K_1 = \frac{4k'}{MW_{cat}} \quad (47)$$

$$K_2 = \frac{4k_2}{MW_{cat}} \quad (48)$$

As constantes  $K_1$  e  $K_2$  são fenomenologicamente constantes de primeira ordem e de ordem zero, respetivamente. A contribuição de cada constante irá desviar a reação para uma das ordens reacionais. Assim, é possível traçar a curva do inverso da velocidade de produção de hidrogénio em função do inverso da concentração inicial de  $NaBH_4$ . Pelo declive dessa curva obtém-se o valor de  $K_1$  e pela interceção da curva com o eixo das abcissas o valor de  $K_2$ .

A Figura 26 representa a curva anteriormente descrita para os dados experimentais trabalhados nesta Tese de Mestrado. Pela curva pode-se concluir que  $K_1 = 22,56 \text{ molH}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}_{cat}^{-1} [NaBH_4]^{-1}$  e  $K_2 = 0,17 \text{ molH}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}_{cat}^{-1}$ .

Após a análise das curvas  $(C_{NaBH_4,0} - C_{NaBH_4}) + \frac{1}{K} \ln\left(\frac{C_{NaBH_4,0}}{C_{NaBH_4}}\right)$  em função do tempo e dos seus valores de  $R^2$  pode-se concluir que o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood pôde ser implementado em todos os ensaios realizados onde houve variação da temperatura, concentração de  $NaBH_4$ , concentração de inibidor  $NaOH$  e da pressão de operação.

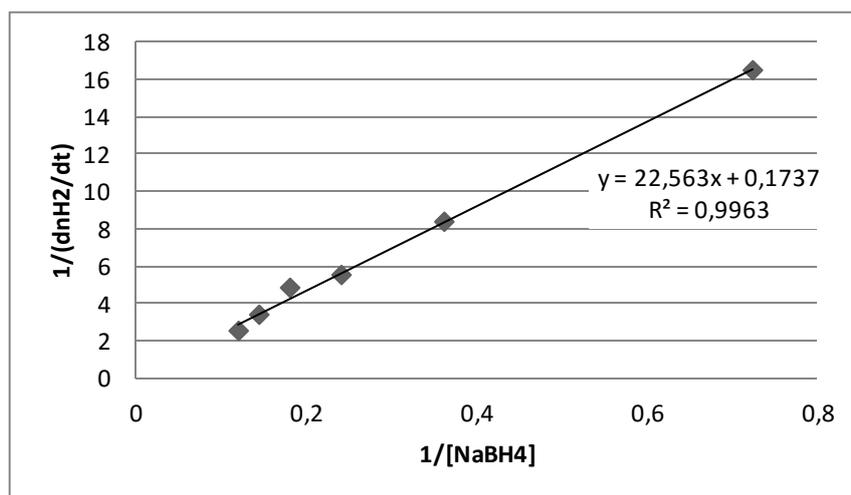


Figura 22. Representação gráfica do inverso da velocidade de formação de hidrogénio em função do inverso da concentração inicial de  $NaBH_4$

Após a validação do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood foi ainda descrito o mecanismo reacional para reação estudada.

O modelo descrito por Peña-Alonso *et al.* [27] foi visto como a melhor hipótese para descrever a reação estudada. Após a validação do modelo e a sua adaptação ao presente caso em estudo, verificou-se, a partir das constantes de primeira ordem e ordem zero,  $K_1 = 22,56 \text{ molH}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} [\text{NaBH}_4]^1$  e  $K_2 = 0,17 \text{ molH}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respetivamente, que a reação se aproxima mais de uma reação de primeira ordem do que de ordem zero. No entanto, esta não pode ser descrita apenas como uma reação de primeira ordem pois a contribuição da constante de ordem zero não pode ser desprezada.

Estas conclusões são relevantes e permitem melhor compreender a hidrólise de  $NaBH_4$  em reator *batch*, com vista à otimização da mesma, de maneira às suas especificidades operacionais serem implementadas num sistema de produção de hidrogénio para alimentar sob demanda pilhas de combustível do tipo PEM [31].

## 4 Conclusões finais

Verificou-se que, para o conjunto de dados fornecidos pelo grupo CEFT-Energia, do DEQ-FEUP, relativos à hidrólise catalisada do borohidreto de sódio em reator *batch* a pressões moderadas (até 25 bar de H<sub>2</sub>), o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood traduz com elevada aproximação o evoluir da reação. Os dados fornecidos são de experiências onde se fez variar algumas condições operatórias.

No primeiro caso estudado, a temperatura da mistura reacional apresenta valores entre 19,5 e 55 °C e aplicando o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, concluiu-se que este era adequado. Os valores de R<sup>2</sup> para as curvas referentes à linearização deste modelo em função do tempo, usando os dados experimentais, encontram-se entre valores de 0,87 e 0,99.

De seguida foi estudada a variação da concentração de borohidreto de sódio, entre 5 e 40 wt.%, e foram representadas as curvas respeitantes ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood em função do tempo para os dados experimentais e, verificou-se, que os valores de R<sup>2</sup> para este caso de estudo se encontram entre 0,97 e 0,99.

Aplicou-se o mesmo método de análise a um conjunto de dados nos quais a concentração de inibidor NaOH variou entre 1 e 30 wt.% e os valores de R<sup>2</sup> encontram-se entre 0,97 e 0,99.

Por fim, analisaram-se os dados referentes à variação do volume do reator, usando três reatores de volumes 646 cm<sup>3</sup>, 369 cm<sup>3</sup> e 229 cm<sup>3</sup>, de modo a estudar a influência da pressão na velocidade de produção de H<sub>2</sub> e verificar se o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood se adequa a este parâmetro. Assim, após a linearização da equação deste modelo, e a sua aplicação aos dados experimentais em função do tempo, os valores de R<sup>2</sup>, para estas curvas, encontram-se entre 0,96 e 0,99.

Foi possível descrever um mecanismo reacional para a reação em estudo, tendo em conta as características do catalisador utilizado. Tratando-se de um catalisador bimetálico à base de níquel, não suportado, foi considerado, como base para estudo, o mecanismo proposto por Peña-Alonso *et al.* [27] para descrever esta reação.

Este mecanismo de reação, foi adaptado e validado, aplicando a equação (46) aos dados experimentais:

$$\frac{1}{\left(\frac{dn_{H_2}}{dt}\right)} = \frac{1}{K_1 [NaBH_4] g_{cat}} + \frac{1}{K_2 g_{cat}} \quad (46)$$

Assim, representando graficamente o inverso da velocidade de produção de hidrogénio em função do inverso da concentração de  $\text{NaBH}_4$  na solução inicial, foi possível calcular a constante fenomenológica de primeira ordem,  $K_1 = 22,56 \text{ molH}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} [\text{NaBH}_4]^1$  e a constante fenomenológica de ordem zero,  $K_2 = 0,17 \text{ molH}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Analisando estes valores, pode concluir-se que a hidrólise catalisada de  $\text{NaBH}_4$  em reator *batch* tende a ser descrita como uma reação de primeira ordem. No entanto, a contribuição da constante de ordem zero ( $K_2 = 0,17 \text{ molH}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) não permite que esta seja apenas descrita como uma reação de primeira ordem, mas sim como uma combinação de primeira ordem e ordem zero.

## 5 Apreciação do trabalho de Tese

O trabalho da presente Tese de Mestrado revelou-se inovador na medida em que contribuiu significativamente para analisar, pela primeira vez, um conjunto de dados experimentais sobre a hidrólise catalisada do borohidreto de sódio sobre pressão, na presença de um catalisador à base de Ni-Ru reusado, recorrendo a modelos cinéticos.

A adaptação e validação de um modelo cinético, e conseqüente proposta de um mecanismo reacional, ao conjunto de dados experimentais disponibilizados, constituem um passo significativo para uma melhor compreensão da reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  sobre pressão.

A principal tarefa a ser realizada num futuro próximo compreende estudar o mecanismo de solubilidade do hidrogénio no meio reacional. Isto permitirá um melhor conhecimento quer ao nível da produção de  $\text{H}_2$  quer da possibilidade do seu simultâneo armazenamento em reator *batch*.

Não obstante, os estudos realizados neste trabalho de Tese representam mais um passo para a adoção da tecnologia  $\text{H}_2$ -PEMFC em dispositivos móveis, onde o hidrogénio é produzido e armazenado no mesmo local, de forma segura, estando disponível sob demanda.





## 6 Bibliografia consultada

- [1] R. Quadrelli e S. Peterson, “The energy-climate challenge: Recent trends in CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion,” *Energy Policy*, vol. 35, pp. 5938-5952, 2007.
- [2] G. Nicoletti, N. Arcuri, G. Nicoletti e R. Bruno, *A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels*, Universidade de Calabria, Arcavata di Rende, Itália, 2014.
- [3] R. Quadrelli e S. Peterson, *The energy-climate challenge: Recent trends in CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion*, International Energy Agency (IEA), Paris, França, 2007.
- [4] “U.S Energy Information Administration. International energy statistics database”. Available: <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm>. [Acedido em 5 Março 2015].
- [5] H. X. Nunes, A. R. Pinto e M. J. F. Ferreira, *Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride on a mini-reactor for portable applications*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química, Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte, 2014.
- [6] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra e E. K. Hyde, “Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen,” em *Contribution from the George Herbert Jones Laboratory of the University of Chicago*, vol. 75, pp. 215-219, 1953.
- [7] U. B. Demirci, O. Akdim, J. Andrieux, J. Hannauer, R. Chamoun e P. Miele, “Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell,” *Fuel Cells 10*, vol. 3, pp. 335-350, 2010.
- [8] S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. Saleem Janjua, M. T. Kelly, P. J. Petillo e M. Binder, “An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst,” *Journal of Power Sources*, vol. 85, pp. 186-189, 2000.

- [9] D. Santos e C. Sequeira, "On the electrosynthesis of sodium borohydride," *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 9851-9861, 2010.
- [10] D. Santos e C. Sequeira, "Sodium borohydride as a fuel for the future," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 3980-4001, 2011.
- [11] H. I. Schlesinger e H. C. Brown, "Metallo borohydrides. III. Lithium borohydride," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, pp. 3429-3435, 1940.
- [12] H. Schlesinger, H. Brown, B. Abraham, A. Bond, N. Davidson e A. Finholt, "New developments in the chemistry of diborane and the borohydrides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, pp. 186-190, 1953.
- [13] H. Schlesinger e H. Brown, "Methods of preparing alkali metal borohydrides". E.U.A Patente 2534533, 1950.
- [14] W. Büchner e H. Niederprüm, "Sodium borohydride and amine-boranes, commercially important reducing agents," *Pure Appl. Chem.*, vol. 49, pp. 733-743, 1977.
- [15] F. C. Oy, *Sodium Borohydride*, Äetsä, Finlândia.
- [16] Rohm and Haas, "Sodium Borohydride Digest," 2003.
- [17] U. B. Demirci, "The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field," *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 2673-2691, 2015.
- [18] J. L. Figueiredo e F. R. Ribeiro, "Catálise heterogénea", Lisboa: Fundação Clouste Gulbenkian, 2007.
- [19] J. Zhang, W. Delgass, T. Fisher e J. Gore, "Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis," *J. of power Sources*, vol. 164, pp. 772-781, 2007.
- [20] U. Demirci e P. Miele, "Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 17, pp. 707-716, 2014.
- [21] H. Dai, Y. Liang, L. Ma e P. Wang, "New insights into catalytic hydrolysis of kinetics of sodium borohydride from Michaelis-Menten model," *J. Phys. Chem*, vol. 112, p. 15886-15892, 2008.

- [22] Y. Shang e R. Chen, "Semi-empirical hydrogen model using concentrated sodium borohydride solution," *Energy Fuels*, vol. 20, pp. 2149-2154, 2006.
- [23] K. Kojima, K. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai e H. Hayashi, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 1029-1034, 2002.
- [24] R. Liu, H. Lai, N. Bagkar, H. Kuo, H. Chen, J. Lee, H. Chung, S. Chang e B. Weng, *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, pp. 4870, 2008.
- [25] T. Hung, H. Kuo, C. Tsai, H. Chen, R. Liu, B. Weng e J. Lee, *J. Mater. Chem*, vol. 21, pp. 11754, 2011.
- [26] G. Guella, C. Zanchetta, B. Patton e A. Miotello, "New insights on the mechanism of palladium-catalyzed hydrolysis of sodium borohidride from  $^{11}\text{B}$  NMR measurements", *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 17024-17033, 2006.
- [27] R. Peña-Alonso, A. Sicurelli, E. Callone, G. Carturan e R. Raj, "A picoscale catalyst for hydrogen generation from  $\text{NaBH}_4$  for fuel cells" , *J. Power Sources*, vol. 179, pp. 315-323, 2008.
- [28] M. Yilmaz, A. Figen e S. Piskin, "Production of sodium metaborate tetrahydrate ( $\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) using ultrasonic irradiation",
- [29] J. Andrieux, L. Laversenne, O. Krol, R. Chiriac, Z. Bouajila, R. Tenu, J. J. Counieux e C. Goutaudier, "Revision of the  $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$  phase diagram for optimized yield in the  $\text{H}_2$  generation through  $\text{NaBH}_4$  hydrolysis," *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 5798-5810, 2012.
- [30] E. Y. Marrero-Alfonso, J. R. Gray, T. A. Davis e M. A. Matthews, "Minimizing water utilization in hydrolysis of sodium borohydride: The role of sodium metaborate hydrates," *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4723-4730, 2007.
- [31] S. S. Muir e X. Yao, "Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reactions systems," *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 5983-5997, 2011.



## Apêndice A - Solubilidade do NaBH<sub>4</sub> em vários solventes [14]

Solvente	Solubilidade (g NaBH <sub>4</sub> /100 g solvente)
Água	25,0 (0 °C) <sup>a</sup> ; 55,0 (25 °C) <sup>a</sup> ; 88,4 (60 °C) <sup>a</sup>
Metanol	16,4 (64,7 °C) <sup>a</sup>
Etanol	4,0 (20 °C) <sup>a</sup>
Isopropanol	0,25 (20 °C); 0,88 (60 °C)
Terc-butanol	0,11 (25 °C); 0,18 (60 °C)
Álcool tetrahidrofurfuril	14,0 (20 °C) <sup>a</sup>
Amônia, líquida	104,0 (25 °C)
Metilamina	27,6 (-20 °C)
Dimetilamina	4,0 (2 °C)
Etilamina	20,9 (17 °C)
Dietilamina	1,0 (20 °C)
Trietilamina	1,0 (20 °C)
N-propilamina	9,7 (28 °C)
Isopropilamina	6,0 (28 °C)
N-butilamina	4,9 (28 °C)
Ciclohexilamina	1,8 (28 °C)
Monoetanolamina	7,7 (25 °C)
Etilenodietilamina	22,0 (74 °C)
Morfolina	1,4 (25 °C)
Piridina	3,1 (25 °C); 3,4 (75 °C)
Acetonitrilo	0,9 (28 °C)
Dimetilformamida	18,0 (20 °C)
Dimetilsulfoxido	5,8 (25 °C)
Tetrahidrofurano	0,1 (20 °C)
Monoglina	2,6 (0 °C); 0,8 (20 °C)

Diglima	1,7 (0 °C); 5,5 (25 °C); 11,0 (40 °C); 8,0 (45 °C); 0,0 (75 °C)
Triglima	8,4 (0 °C); 8,7 (25 °C); 8,5 (50 °C); 6,7 (100 °C)
Tetraglima	8,7 (0 °C); 9,1 (25 °C); 8,4 (50 °C); 8,5 (75 °C); 4,2 (100 °C)
Éter monometil etilenoglicol	16,7 (100 °C)

## Apêndice B - Dados cinéticos da hidrólise NaBH<sub>4</sub> [5]

Catalisador	Catalisador/suporte (Quantidade [g], percentagem mássica [wt%])	Reutilização	EA (kJ/mol)	HGR (L <sub>H<sub>2</sub></sub> min <sup>-1</sup> g <sub>Cat</sub> <sup>-1</sup> )	Concentração de NaBH <sub>4</sub> (wt%)	Temperatura (°C)	GHSC (wt%)
Co-B	0.05 g	0	64.87	1.10	20.00	20	4.20
Co-B	0.05 g	0	64.87	2.80	20.00	30	4.20
Co-B	0.10 g	0	n/a	3.00	2.00	15	0.40
Co3-B	0.03 g	n/a	n/a	6.00	5.00	60	1.10
Co-B-Ni	n/a	0	33.00	11.00	20.00	30	4.20
Co-B-Ni	n/a	0	44.47	1.60	5.00	25	1.10
Co-W-B-Ni	10.00 g	6	29.00	15.00	20.00	30	4.20
Co-Mo-B	0.02 g	0	n/a	113.10	31.25	25	6.43
Ni-Co-B	0.10 g	0	62.00	2.60	2.70	28	0.70
Ni3-B	0.05 g	0	n/a	1.30	10.00	60	2.10
Nix-B	0.10 g	0	38.00	0.30	1.50	20	0.30
Ni-B-SiO <sub>2</sub>	0.65 g	3	60.70	1.90	0.11	25	0.10
Co powder	0.50 g	0	41.90	0.10	1.00	20	0.20
Raney Co	0.50 g	0	53.70	0.30	1.00	20	0.20
Co-PPX-Cl	n/a	0	n/a	4.30	2.50	25	0.50
Filamentary Ni-Co	1.00 g , 20 wt%	200	n/a	0.10	10.00	30	3.30
Ni nanoclusters	0.80 g	n/a	54.00	1.70	0.56	25	0.10
Raney Ni	0.50 g	0	50.70	0.20	1.00	20	0.20
Raney Ni <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	0.50 g	0	52.50	0.70	1.00	20	0.20
Co-γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05 g , 9 wt%	n/a	32.63	0.22	5.00	30	3.20

Catalisador	Catalisador/ suporte (Quantidade [g], porcentagem mássica [wt%])	Reutilização	EA (kJ/mol)	HGR (L <sub>H<sub>2</sub></sub> min <sup>-1</sup> g <sub>Cat-1</sub> )	Concentração de NaBH <sub>4</sub> (wt%)	Temperatura (°C)	GHSC (wt%)
Pt-C	0.25 g , 1 wt%	0	n/a	2.90	2.00	20	0.40
Pt-C	0.25 g , 2 wt%	0	n/a	0.17	5.00	30	1.10
Pt-C	0.10 g , 20 wt%	0	n/a	23.09	10.00	20	2.10
Pt-LiCoO <sub>2</sub>	0.26 g , 1.5 wt%	n/a	n/a	3.10	20.00	22	4.20
Pt-LiCoO <sub>2</sub>	240.00 g , 1.5 wt%	0	n/a	0.50	25.00	110	2.00
Pt-LiCoO <sub>2</sub>	0.24 g , 10 wt%	n/a	n/a	0.63	5.00	25	2.10
Pt-Ru-LiCoO <sub>2</sub>	0.13 g , 10 wt%	n/a	n/a	2.40	5.00	25	2.10
Pt-Ru-LiCoO <sub>2</sub>	0.08 g , 10 wt%	0	n/a	3.60	5.00	25	1.10
Pt-γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25 g , 2 wt%	0	n/a	0.10	5.00	30	0.80
Pt-TiO <sub>2</sub>	0.25 g , 1 wt%	0	n/a	0.04	2.00	20	0.40
Pt-Ag-TiO <sub>2</sub>	0.25 g , 1 wt%	0	n/a	0.03	2.00	20	0.40

Pt-Ru-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.08 g , 10 wt%	0	n/a	12.00	5.00	25	1.10
Rh-C	1 wt%	0	n/a	0.65	0.46	40	0.10
Rh-LiCoO <sub>2</sub>	0.01 g , 1 wt%	n/a	n/a	7.32	4.50	40	0.50
Rh-γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 wt%	0	n/a	0.27	0.46	40	0.10
Rh-TiO <sub>2</sub>	1 wt%	0	n/a	1.82	0.46	40	0.10
Pd-C	1 wt%	0	n/a	0.05	0.46	40	0.10
Pd-TiO <sub>2</sub>	1 wt%	0	n/a	0.12	0.46	40	0.10
Ru	0.50 g , 2 wt%	n/a	n/a	2.00	20.00	23	4.30
Ru	0.50 g , 2 wt%	n/a	n/a	2.10	25.00	23	5.20
Ru	0.25 g	n/a	n/a	0.72	20.00	22	3.80
Ru-C	0.20 g , 3 wt%	0	83.50	0.80	1.00	25	0.20
Ru-LiCoO <sub>2</sub>	0.13 g , 10 wt%	n/a	n/a	1.12	5.00	25	2.10
Ru-γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50 g , 2 wt%	0	54.90	4.80	12.00	30	2.50
Ru-TiO <sub>2</sub>	0.25 g , 1 wt%	0	n/a	0.16	2.00	20	0.40
Ru-Cu-TiO <sub>2</sub>	0.25 g , 1 wt%	0	n/a	0.03	2.00	20	0.40
Ru-Pd-TiO <sub>2</sub>	0.25 g , 1 wt%	0	n/a	0.06	2.00	20	0.40
Ru-Pt-TiO <sub>2</sub>	0.25 g , 1 wt%	5	n/a	0.15	2.00	20	0.40
Ru-Ag-TiO <sub>2</sub>	0.25 g , 1 wt%	0	n/a	0.04	2.00	20	0.40
Ru-ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.25 g , 1 wt%	0	n/a	10.50	2.00	20	0.40

Ru60Co40	2.50×10 <sup>-3</sup> g	n/a	n/a	17.50	10.00	25	2.10
Ru80Fe20	2.50×10 <sup>-3</sup> g	n/a	n/a	18.30	10.00	25	2.10
Ru60Co20Fe20	2.50×10 <sup>-3</sup> g	n/a	n/a	26.80	10.00	25	2.10
Ru-IRA 400	0.25 g , 5 wt%	n/a	56.00	0.20	20.00	25	4.20
Ru-IR120	0.20 g , 1 wt%	0	49.72	0.13	5.00	25	0.14
Ni-Ru	0.24 g , 1.42 wt%	320	n/a	87.40	45.20	25	8.10
Ni-Ru	0.48 g , 1.42 wt%	150	n/a	24.20	10.00	25	6.30
Ni-Ru	0.48 g , 1.42 wt%	266	n/a	33.00	30.00	25	6.10
Ni-Ru	0.02 g	47	75.12	0.05	46.00	22	7.87
Ni-Ru	0.02 g	47	75.12	7.90	46.00	55	0.76
Ni-Ru	0.02 g	47	75.12	57.12	46.00	55	5.88
Ni-Ru	0.02 g	48	75.12	1.02	10.00	22	2.29

## Apêndice C - Instalação, procedimento e dados experimentais

### Instalação experimental

A Figura C.1 mostra uma fotografia da instalação experimental utilizada em todos os ensaios realizados pelo Grupo CEFT-Energia para a obtenção dos dados cinéticos analisados e tratados na presente Tese de Mestrado.

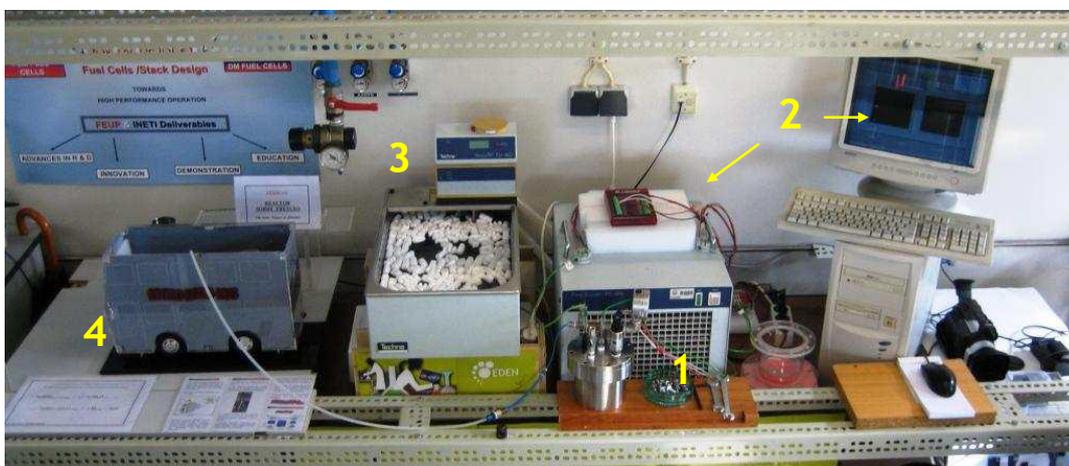


Figura C.1 Fotografia da instalação experimental: 1-Reator batch; 2-Sistema de aquisição de dados; 3-Banho termostático; 4-Aplicação didática com uma PEMFC portátil (“MicroBoro-bus”).

### Breve resumo do procedimento experimental adotado pelo Grupo CEFT-Energia para a obtenção dos dados cinéticos analisados e tratados na presente Dissertação de Mestrado

Para o estudo da produção de hidrogénio sobre pressão, através da reação de hidrólise alcalina do borohidreto de sódio, foram realizados pelo grupo CEFT-Energia um conjunto vasto de experiências em três reatores *batch* com volumes internos de 646 cm<sup>3</sup>, 369 cm<sup>3</sup> e 229 cm<sup>3</sup>, como apresentado na Figura C.2.

As experiências efetuadas pelo Grupo CEFT-Energia seguiram um determinado procedimento experimental. Este envolve a preparação prévia da solução reagente, pela adição de uma determinada quantidade de NaBH<sub>4</sub> a uma solução aquosa do inibidor NaOH. Depois de selado o reator, é injetado rapidamente um

certo volume de solução pré-estabelecido, por recuso a uma seringa com uma agulha muito comprida, de modo a assegurar que a solução injetada seja adicionada próxima do catalisador, previamente depositado na base do reator.

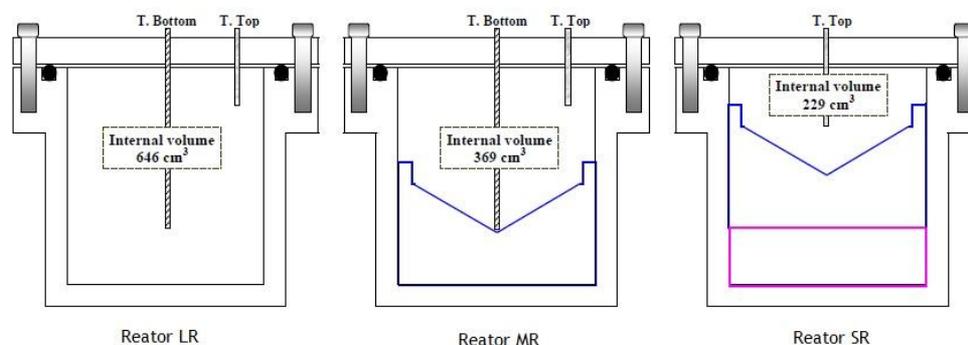


Figura C.2 Esquema dos três reatores “batch” utilizados no estudo.

A temperatura dentro do reator é monitorizada em dois pontos distintos, utilizando dois termopares: um perto do fundo do reator e outro perto do topo deste. Isto pode ser verificado na Figura C.2, sendo “*T.Bottom*” o termopar que lê a temperatura muito próximo do fundo do reator e “*T.Top*” o termopar que lê a temperatura do gás próximo do topo do reator. Esta disposição foi escolhida para monitorizar a temperatura no seio da reação exotérmica e a temperatura do hidrogénio produzido (no espaço livre para o gás).

Para monitorizar a produção de hidrogénio, recorrendo ao mesmo sistema de aquisição de dados por computador, usado para o registo da evolução da temperatura dentro do meio reacional, a pressão do gás (ar + H<sub>2</sub>) dentro do reator foi seguida através de um transdutor de pressão adequado, calibrado para pressões de 0 a 40 bar relativa, e ainda por um manómetro Bourdon, calibrado para pressões de 0 a 60 bares relativa.

Para as experiências onde houve um controle da temperatura do meio reacional, foram utilizados um banho termostático e uma unidade de refrigeração (vide Fig.C.1-3) por forma a manter a temperatura estável em cada ensaio.

Foi usado um catalisador à base de Ni-Ru, não suportado, sob a forma de um pó preto, reusado mais de uma centena de vezes. A relação entre a quantidade de catalisador e a quantidade de borohidreto de sódio foi de 0,4 g/g em todos os dados cinéticos tratados.

## Dados cinéticos experimentais (sob a forma gráfica) analisados e tratados na presente Dissertação de Mestrado

### Influência da temperatura

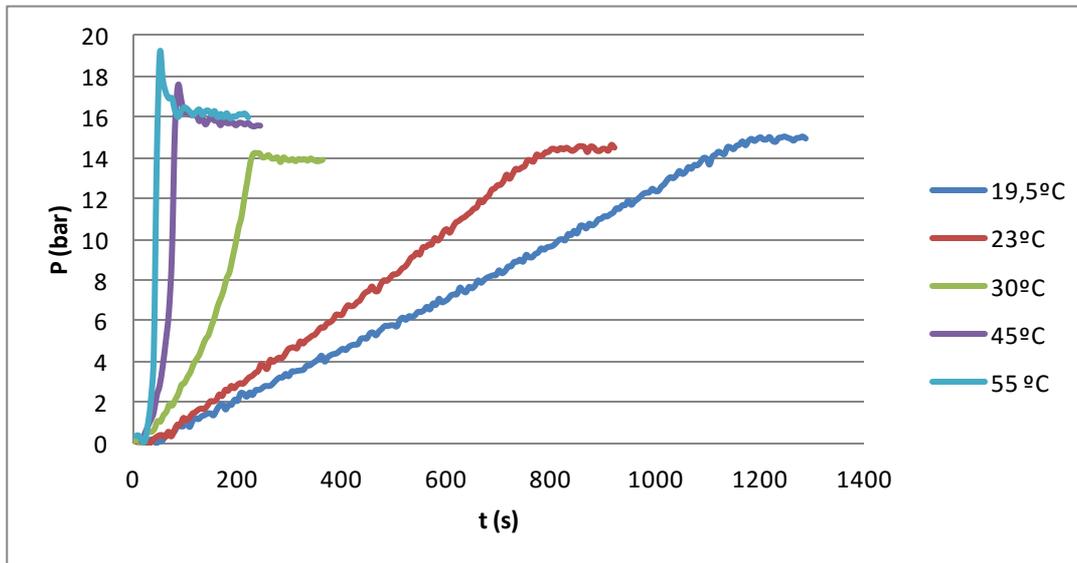


Figura C.3 Representação gráfica da pressão do gás ( $H_2+ar$ ) em função do tempo no interior do reator MR ( $369\text{ cm}^3$ ), para injeções de  $20\text{ cm}^3$  de solução reagente com 10 wt.%  $NaBH_4$  e 3 wt.%  $NaOH$ , a várias temperaturas. Utilizou-se uma relação mássica  $m_{cat}/m_{NaBH_4} = 0.40\text{ g/g}$ , e o catalisador foi reutilizado entre 157 e 161 vezes.

### Influência da concentração de $NaBH_4$

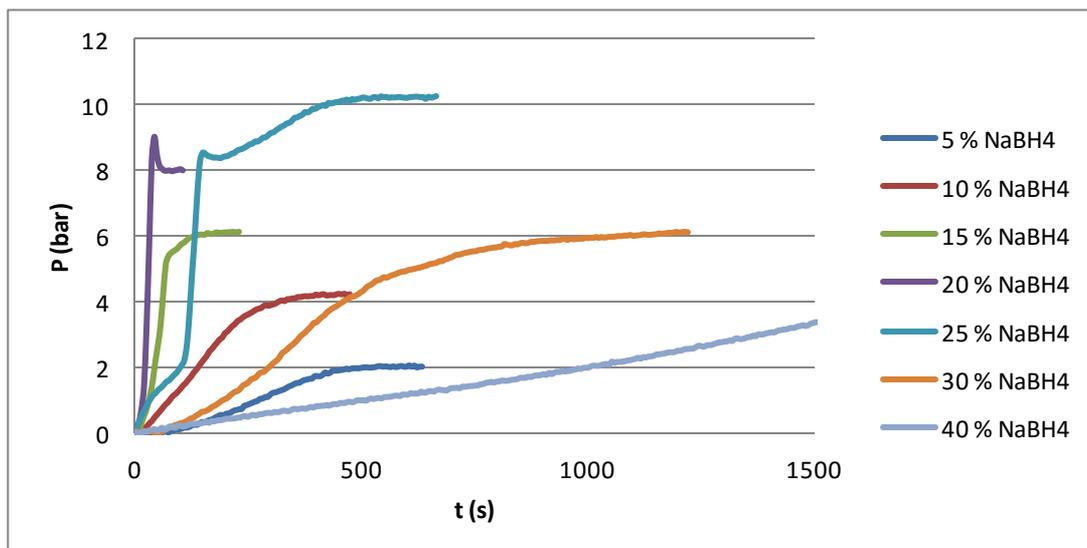


Figura C.4 Representação gráfica da pressão do gás ( $H_2+ar$ ) em função do tempo no interior do reator LR ( $646\text{ cm}^3$ ), para injeções de  $20\text{ cm}^3$  de solução reagente com 3 wt.%  $NaOH$  e para várias concentrações de  $NaBH_4$ , a  $27\text{ }^\circ\text{C}$ . Utilizou-se uma relação mássica  $m_{cat}/m_{NaBH_4} = 0.40\text{ g/g}$ , e o catalisador foi reutilizado entre 35 e 41 vezes.

### Influência da concentração de inibidor (NaOH)

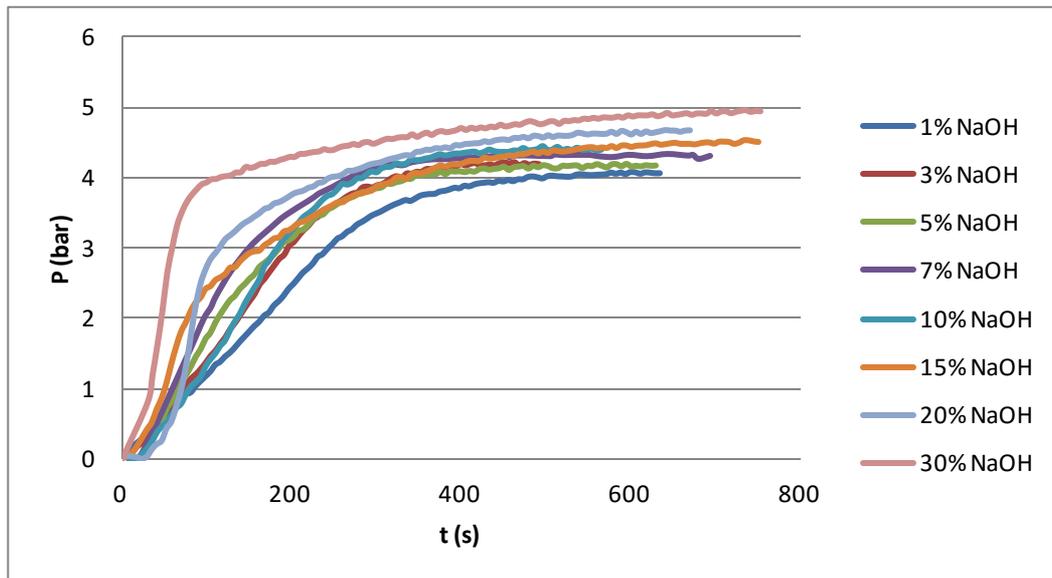


Figura C.5 Representação gráfica da pressão do gás (H<sub>2</sub>+ar) em função do tempo no interior do reator LR (646 cm<sup>3</sup>), para injeções de 10 cm<sup>3</sup> de solução reagente com 10 wt.% NaBH<sub>4</sub> e para várias concentrações de inibidor NaOH, a 25 °C. Utilizou-se uma relação mássica m<sub>cat</sub>/mNaBH<sub>4</sub> = 0.40 g/g.

### Influência da pressão de operação

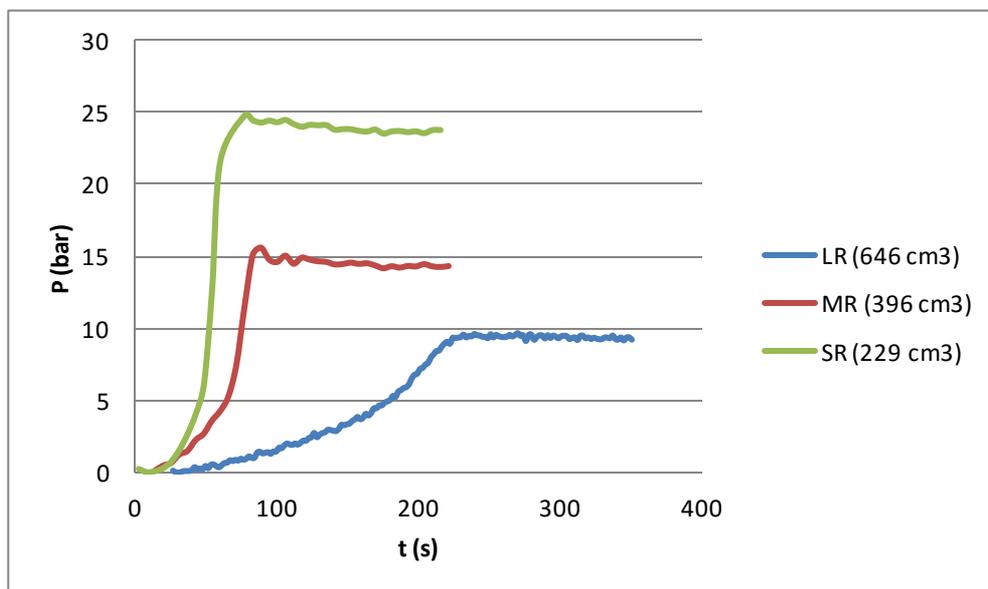


Figura C.6 Representação gráfica da pressão do gás (H<sub>2</sub>+ar) em função do tempo no interior dos reatores LR/646 cm<sup>3</sup>, MR/369 cm<sup>3</sup> e SR/229 cm<sup>3</sup>, para injeções de 20 cm<sup>3</sup> de solução reagente com 10 wt.% NaBH<sub>4</sub> e 7 wt.% NaOH, a 45 °C. Utilizou-se uma relação mássica m<sub>cat</sub>/mNaBH<sub>4</sub> = 0.40 g/g.