

# AMONÍACO VERDE – UM CAMINHO PARA O TORNAR UMA REALIDADE

**GrAPHy**

Autores do artigo:

**DIOGO NARCISO**

**PEDRO CASTRO**

**CARLA I.C. PINHEIRO**

**HENRIQUE A. MATOS**



O atual contexto de transição energética e climática, tem motivado transformações em diversos setores da economia, como seja o crescimento da produção de energias renováveis, o desenvolvimento de veículos elétricos ou a promoção de práticas sustentáveis, como é o caso da minimização da utilização de plásticos de uso único. Para a indústria química, esta mudança de paradigma apresenta grandes desafios, mas também grandes oportunidades. De acordo com os dados da *Our World in Data*<sup>[1]</sup>, cerca de 5 % de todas as emissões de CO<sub>2</sub>, em 2020, teve origem no setor indústria.

A descarbonização deste sector é urgente, mas não é trivial, particularmente nos processos que exigem o fornecimento de potências de aquecimento muito consideráveis: tipicamente estas operações requerem uma grande densidade de energia, atualmente alcançável através da queima de combustíveis fósseis. A eletrificação destes processos apresenta desafios tanto de natureza técnica como económica, especialmente no contexto do fornecimento de energias renováveis, sujeitas a uma forte variabilidade pela enorme dependência das condições meteorológicas.

O *Green Deal Industrial Plan* proposto<sup>[2]</sup> pela comissão europeia, reforça a competitividade da indústria europeia para emissões líquidas nulas e está a acelerar a transição para a neutralidade climática. Para tal, cria um ambiente mais favorável à expansão da capacidade de fabrico da UE no que respeita às tecnologias e produtos com emissões nulas de carbono, necessárias para cumprir os ambiciosos objetivos climáticos da Europa. Por outro lado, o *Net-Zero Industry Act*<sup>[3]</sup> é uma iniciativa decorrente do *Green Deal Industrial Plan* e visa aumentar a utilização de tecnologias limpas na EU.

Este plano exige um processo de adaptação industrial que está em curso, sendo um imperativo para a adaptação e sobrevivência das empresas do sector químico. Um dos exemplos de tecnologias chave é a captura e utilização do dióxido de carbono, que é um subproduto na produção de cimentos, responsável anualmente por mais de 95 % de todas as emissões mundiais da indústria.

Neste contexto global de descarbonização, o grupo de investigação com membros dos Centros CERENA<sup>(1)</sup> e CQE<sup>(2)</sup>, através do projeto de investigação *GrAPHy- Green Ammonia Production from intermittent sources of Hydrogen*, inserido na agenda mobilizadora do Programa de Recuperação e Resiliência (PRR), denominada *Moving to Neutrality* (M2N), concentra esforços para a identificação do melhor processo de produção de amoníaco verde (NH<sub>3</sub>). O amoníaco é o principal precursor no fabrico de fertilizantes e explosivos, podendo ainda ser utilizado como combustível ou mesmo vetor energético. A produção em larga escala iniciou-se na Alemanha no início do século XX após os esforços de investigação e desenvolvimento de Fritz Haber (Nobel da Química em 1918) e Carl Bosch (Nobel da Química em 1931). O processo Haber-Bosch (HB) foi instrumental para a produção agrícola e permitiu a forte explosão demográfica dos últimos 100 anos, sendo, portanto, um pilar fundamental do modelo económico-social. O processo atingiu há muito maturidade industrial.

As variantes mais eficientes do processo HB usam, num primeiro passo, gás natural e ar atmosférico para a produção de hidrogénio cinzento e nitrogénio (gasosos), respetivamente. Estes reagem num segundo passo, para produzir amoníaco. Do consumo de gás natural, tanto como matéria-prima como combustível, resulta uma pegada carbónica de cerca de 1.2-2.1tCO<sub>2</sub> / t amoníaco; estima-se que o processo HB contribua com 1.5% de todas as emissões de CO<sub>2</sub>, existindo, portanto, um forte incentivo para a sua descarbonização.

O alvo de investigação do primeiro passo do processo HB, centra-se na substituição do hidrogénio cinzento por hidrogénio verde, obtido através da eletrólise da água. A eletrólise da água não produz emissões diretas e existe tecnologia madura para implementação destes processos a nível industrial, com especial destaque para a eletrólise alcalina ou com recurso a membranas de permuta protónica (PEM).

Este processo exige, no entanto, consumos muito significativos de energia elétrica, com um impacto potencialmente significativo na rede elétrica. Para além disso, para o hidrogénio ser considerado verde, a energia utilizada no processo da eletrólise tem de ter proveniência de fontes renováveis (solar e/ou eólica), o que exige uma forte coordenação e otimização na gestão da produção de energias renováveis. O segundo passo, síntese de amoníaco, também recorre a energia proveniente de fontes renováveis. Tal exigirá sistemas auxiliares, como baterias para armazenamento de energia e/ou armazenamento de hidrogénio. Este é um problema complexo, não pela questão tecnológica a nível individual, mas pelas decisões de dimensionamento dos sistemas auxiliares que irão permitir a operação ininterrupta do processo *Power-to-Ammonia* (P2A) de forma eficiente e segura, e garantir a sua competitividade no mercado global.

Tipicamente os processos industriais em grande escala operam em estado estacionário, com fluxos constantes de materiais e utilidades, o que permite uma abordagem sistemática e sequencial para o projeto industrial, com vantagens também na sua operação e desgaste de materiais. Pelas razões descritas, esse não é o caso dos processos P2A, exigindo uma visão completamente integrada de todos os seus subsistemas, e a resposta às seguintes perguntas (entre outras): Qual a capacidade renovável instalada necessária? Qual a capacidade instalada ótima das unidades de eletrólise e a necessidade de instalação de baterias e/ou armazenamento de hidrogénio? Qual a forma mais eficiente de operar o sistema, nomeadamente perante a variabilidade e imprevisibilidade da energia de fontes renováveis intrinsecamente intermitentes?

O aperfeiçoamento do processo de síntese HB e/ou a investigação de alternativas para a produção de amoníaco verde é um dos temas complementares que contribuem para a descarbonização em geral, e desta indústria em particular. Muitos projetos de investigação estão em curso estando a esmagadora maioria destes em fase ainda inicial, através de estudos laboratoriais, tais como a síntese eletroquímica, a síntese em meio plasma ou a via fotocatalítica.

Atualmente, uma das alternativas mais promissoras, é a via fotocatalítica, onde se pretende estimular a produção de amoníaco diretamente a partir de água e nitrogénio com recurso à radiação solar, estimulando um conjunto de reações eletroquímicas em condições de operação muito mais favoráveis. No entanto, a utilização de um foto-catalisador é crucial para o desempenho desta configuração, isto é, encontrar o catalisador adequado e as condições para a quebra da ligação tripla do azoto. Os catalisadores que têm sido estudados e propostos são óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>) mas também materiais sem metal<sup>[4]</sup>.

**GrAPHy- Green Ammonia Production from intermittent sources of Hydrogen, inserido na agenda mobilizadora do Programa de Recuperação e Resiliência (PRR), denominada Moving to Neutrality (M2N), concentra esforços para a identificação do melhor processo de produção de amoníaco verde (NH<sub>3</sub>)**

Estas vias requerem ainda desenvolvimentos ao nível da escolha de materiais e desenho de unidades, não sendo ainda claro a sua viabilidade técnica, pelo menos no curto prazo. Dadas as suas condições operatórias mais favoráveis e independência de escala, existe uma forte expectativa que o futuro da produção de amoníaco verde possa passar por uma destas vias alternativas ao processo Haber-Bosch.

O nosso grupo de investigação em Engenharia de Sistemas de Processos, procura desenvolver estratégias inovadoras para o design e operação de processos industriais, que passam por uma utilização mais eficiente dos recursos disponíveis. Para isso, desenvolvemos ferramentas para apoio à tomada de decisão, tendo por base modelos matemáticos para otimização e de controlo das operações.

[1] Our World in Data: <https://ourworldindata.org/grapher/co-emissions-by-sector>, acessado em abril 2024

[2] Green Deal: <https://www.consilium.europa.eu/pt/policies/green-deal/>, acessado em abril 2024

[3] Net-zero Industry Act: [https://single-market-economy.ec.europa.eu/publications/net-zero-industry-act\\_en](https://single-market-economy.ec.europa.eu/publications/net-zero-industry-act_en), acessado em abril 2024

(1) CERENA: Centro de Recursos Naturais e Ambiente:

<https://cerena.pt/>

(2) CQE: Centro de Química Estrutural:

<https://cqe.tecnico.ulisboa.pt/>

[4] A. G. Olabi et al., 'Recent progress in Green Ammonia: Production, applications, assessment, barriers, and its role in achieving the sustainable development goals', *Energy Conversion and Management*, vol. 277. Elsevier Ltd, Feb. 01, 2023.