



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Pedro Miguel Ferreira Martins

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA UTILIZAÇÃO DO
HIDROGÉNIO NA CO-COMBUSTÃO DO GÁS
NATURAL**

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, ramo de
Energia e Ambiente, orientada pelo Professor Doutor José Manuel Baranda
Ribeiro e pelo Diretor Geral do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro,
Engenheiro António Manuel Baio Dias, apresentada ao Departamento de
Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra.**

Setembro de 2022

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA UTILIZAÇÃO DO HIDROGÉNIO NA CO-COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica na Especialidade de Energia e Ambiente

Evaluation of the effect of using hydrogen in the co-combustion of natural gas

Autor

Pedro Miguel Ferreira Martins

Orientadores

José Manuel Baranda Moreira da Silva Ribeiro

António Manuel Baio Dias

Júri

Presidente Professor Doutor **José Carlos Miranda Góis**
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Orientador Professor Doutor **José Manuel Baranda Moreira da Siva Ribeiro**
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogais Professor Doutor **Pedro de Figueiredo Vieira Carvalheira**
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Colaboração Institucional



**Centro Tecnológico da
Cerâmica e do Vidro**

Coimbra, Setembro, 2022

Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta foi desenvolvido em colaboração com o Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV), estando enquadrado num projeto de investigação envolvendo a utilização do hidrogénio em fornos cerâmicos. A esta instituição agradeço os meios colocados à minha disposição para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, professor Doutor José Manuel Baranda Moreira da Silva Ribeiro, agradeço de um modo muito particular o apoio constante na orientação, disponibilidade e sobretudo nos ensinamentos transmitidos.

Ao Engenheiro António Manuel Baio Dias, diretor geral do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, agradeço a sua colaboração e confiança bem como os seus conhecimentos tão úteis na elaboração desta tese de mestrado.

A todos os professores do meu curso deixo também um agradecimento sincero pela qualidade de ensino.

Finalmente um agradecimento muito especial aos meus pais e irmã, que me acompanharam em todos os bons e maus momentos, incentivando-me sempre ao longo desta caminhada.

Resumo

A nível mundial, a subida média da temperatura na superfície terrestre, está a gerar uma grande preocupação. Uma das principais causas é devido ao aumento das emissões dos gases de efeito de estufa (GEE). Para mitigar esta tendência de subida, as fontes de energia renováveis aliadas à redução da participação dos combustíveis fósseis no balanço energético de cada país, têm um papel fundamental.

O objetivo primordial deste trabalho é avaliar tecnicamente o efeito da utilização do hidrogénio na co-combustão do gás natural. O hidrogénio verde é um combustível limpo, com alto poder calorífico superior (141,78 MJ/kg a 25°C e 1 atm). Pode ser produzido a partir da eletrólise da água que consiste num processo em que a produção de hidrogénio é realizada a partir de fontes de energia renováveis, como a hidráulica, a eólica e a solar fotovoltaica.

Neste estudo, em primeiro lugar, é apresentada uma revisão de literatura dos atuais tipos de hidrogénio, dos principais mecanismos de obtenção de hidrogénio verde e das atuais tecnologias de transporte, armazenamento e distribuição do hidrogénio verde. Seguidamente são calculadas várias propriedades associadas à mistura de várias percentagens de hidrogénio com o gás natural. As propriedades da mistura calculadas são: o poder calorífico, o índice de Wobbe, a temperatura adiabática de chama, a temperatura de condensação dos produtos da combustão, a emissividade da chama, a razão ar-combustível, a influência do aumento de oxigénio na composição do ar em vários parâmetros, os limites de inflamabilidade e as emissões de CO₂ e NO_x para a atmosfera. Por último são feitas duas análises económicas relativamente a dois projetos de produção de hidrogénio verde de modo a colmatar as necessidades de um forno intermitente de 170 kW e de um conjunto de equipamentos de uma empresa ligada ao ramo cerâmico.

Após a análise dos dados é possível perceber que a combinação do hidrogénio verde com o gás natural é uma boa solução no que concerne à descarbonização da economia, contudo a nível económico ainda apresenta um custo elevado associado à sua produção e à sua implementação nos queimadores. Através da análise do índice de Wobbe, para não haver qualquer alteração nos queimadores existentes nos equipamentos, quer a nível doméstico quer industrial, a percentagem molar máxima de hidrogénio na mistura é de 16%.

O êxito na utilização deste gás deverá passar pela existência de uma política de apoio e investimento tecnológico na transição energética ligada ao hidrogénio e uma redução de custos associados à produção de energia elétrica renovável de modo a obter este tipo de gás a um preço competitivo.

Palavras-chave: Hidrogénio Verde, Co-combustão, Energia Renovável

Abstract

On a world-wide scale, the average rise in temperature of the terrestrial surface is cause for serious concern. One of the main causes is due to the increase in greenhouse gases. In order to mitigate this elevation, renewable sources of energy that reduce the participation of fossil fuels in each country's energetic balance have a fundamental role to play.

The primary objective of this work is to technically evaluate the effect of using hydrogen in the co-combustion of natural gas.

Green hydrogen is a clean fuel, with a higher heating value (141,78 MJ/kg to 25°C and 1 atm). It can be produced via electrolysis of water, which consists of a process in which the production of hydrogen occurs from renewable energy sources, like hydraulic, wind, and solar photovoltaic power.

In this study, first in order is to present a literature revision of the current types of hydrogen, of the main means of obtaining green hydrogen and the current transportation methods, the storing, and distribution of green hydrogen. Next, various properties associated to mixing different percentages of hydrogen with natural gas are calculated. The calculated properties of said mixture are: heating value, the Wobbe index, the adiabatic flame temperature, the temperature of the condensation of the fuel, the flames emissivity, the ratio of air to fuel, the influence of the excessive use of oxygen in various parameters, the limits of inflammability and CO₂ and NO_x emissions into the atmosphere. Lastly, two economical analyses relative to two production projects of green hydrogen in order to bridge the necessities of a 170 kW intermittent oven and a selection of equipment from a ceramics field business are made.

After analyzing the data it becomes clear that the combination of green hydrogen with natural gas is a good solution when it comes to the decarbonization of the economy, however on an economic level the process presents a high cost relative to its production and implementation in the burners. Through analysis of the Wobbe index, so that no alterations occur in the existing equipments burners, whether on a domestic or an industrial level, the maximum molar percentage of hydrogen in the mixture is of 16%.

The success in using this gas should pass by a support system and technological investment in the energy transition related to hydrogen and a reduction of the costs associated

to the production of sustainable renewable electric energy in order to obtain this type of gas at a competitive price.

Keywords: Green Hydrogen, Co-combustion, Renewable Energy

Índice

Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xi
Simbologia e Siglas.....	xiii
Simbologia.....	xiii
Siglas e Acrónimos/Abreviaturas.....	xiv
1. Introdução.....	1
1.1. Descarbonização da economia na Europa.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	5
2.1. Diferentes tipos de hidrogénio.....	5
2.2. Tecnologias de produção de hidrogénio renovável.....	6
2.2.1. Eletrolisadores.....	6
2.2.2. Separação termoquímica da água.....	12
2.2.3. Separação híbrida da água.....	14
2.3. Armazenamento e transporte de hidrogénio.....	15
2.3.1. Hidrogénio comprimido.....	15
2.3.2. Hidrogénio liquefeito.....	15
2.3.3. Amónia.....	16
3. Termoquímica da co-combustão do hidrogénio com gás natural.....	19
3.1. Intercambialidade dos gases.....	19
3.2. Propriedades físico-químicas básicas da mistura Hidrogénio-Gás Natural.....	19
3.2.1. Massa molar dos gases.....	20
3.2.2. Massa volúmica.....	21
3.3. Características das misturas Gás Natural + H ₂	22
3.3.1. Estequiometria.....	22
3.3.2. Entalpia de reação.....	23
3.3.3. Poder calorífico.....	24
3.3.4. Índice de Wobbe.....	27
3.3.5. Temperatura adiabática de chama.....	29
3.3.6. Temperatura de condensação dos produtos da combustão.....	31
3.3.7. Razão ar-combustível/ Combustão com excesso de ar/ Combustão com o aumento da percentagem de O ₂ no ar.....	32
3.3.8. Trocas de calor por radiação / emissividade da chama.....	37
3.3.9. Limites de inflamabilidade.....	40
3.3.10. Emissões de CO ₂	42
3.3.11. Emissões de NO _x	45
4. Projeto de uma instalação para produção de hidrogénio verde de modo a gerar as necessidades de um forno de 170 kW.....	49
4.1. Equipamentos necessários.....	50
4.1.1. Módulo de produção local de hidrogénio.....	50
4.1.2. Unidade de armazenamento de hidrogénio de baixa pressão (<i>buffer</i>).....	51
4.2. Sistemas necessários ao projeto.....	52

4.3. Custo dos equipamentos.....	52
5. Projeto de um sistema de produção de hidrogénio verde de modo a gerar as necessidades de uma empresa ligada ao ramo cerâmico.....	53
5.1. Análise dos principais consumidores de energia.....	54
5.2. Cálculo do custo das emissões de CO ₂	55
5.3. Cálculo da redução de custos com a introdução de diferentes percentagens de hidrogénio na rede de gás natural da unidade fabril	56
5.4. Eficiência dos eletrolisadores	59
6. Conclusão.....	61
Referências bibliográficas	65
Anexo A.....	69
Anexo B.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Metas nacionais de Portugal para o horizonte 2030 – Fonte [2].....	2
Figura 1.2. Oportunidades para a descarbonização da economia por via do hidrogénio - Fonte [1].....	3
Figura 2.1. Esquema de um eletrolisador alcalino - Fonte [6]	7
Figura 2.2. Esquema de um eletrolisador de membrana polimérica - Fonte [6].....	8
Figura 2.3. Esquema de um eletrolisador de óxido sólido - Fonte [6].....	10
Figura 3.1. Massa molar do gás natural, do hidrogénio e da mistura entre ambos	20
Figura 3.2. Quantidade molar por quilograma do gás natural, do hidrogénio e da mistura entre ambos.....	21
Figura 3.3. Densidade absoluta do gás natural, do hidrogénio e da mistura entre ambos ..	22
Figura 3.4. Variação do número de moles de ar, CO ₂ , H ₂ O e N ₂ com a variação percentual de H ₂ na mistura.....	23
Figura 3.5. Poder calorífico inferior [MJ/kg] da mistura GN+H ₂ usando diferentes percentagens de hidrogénio.....	25
Figura 3.6. Poder calorífico superior [MJ/kg] da mistura GN+H ₂ usando diferentes percentagens de hidrogénio.....	25
Figura 3.7. Poder calorífico inferior da mistura GN+H ₂ usando diferentes percentagens de hidrogénio.....	26
Figura 3.8. Poder calorífico superior da mistura GN+H ₂ usando diferentes percentagens de hidrogénio.....	26
Figura 3.9. Fator multiplicativo para o caudal volúmico de combustível de modo a igualar a potência a uma mistura de 100% Gás Natural (Nigéria).....	27
Figura 3.10. Índice de Wobbe inferior com diferentes percentagens de H ₂	28
Figura 3.11. Diferença percentual do Índice de Wobbe inferior.....	29
Figura 3.12. Temperatura adiabática de chama de diferentes composições de Gás Natural + H ₂	30
Figura 3.13. Diferença percentual - Temperatura adiabática de chama de diferentes composições de Gás Natural + H ₂	30
Figura 3.14. Fração molar dos produtos da combustão [CO ₂ ; H ₂ O; N ₂] para uma combustão estequiométrica.....	31
Figura 3.15. Temperatura de condensação do vapor de água dos gases de combustão para diferentes misturas de gás natural e hidrogénio.....	32
Figura 3.16. Razão ar-combustível [AC] das diferentes misturas Gás Natural + Hidrogénio	33

Figura 3.17. Quantidade de ar (kg) por cada MJ de combustível das diferentes misturas de Gás Natural + Hidrogénio	33
Figura 3.18. Temperatura adiabática de chama com diferentes percentagens de excesso de ar no processo de combustão	34
Figura 3.19. Razão ar-combustível com diferentes percentagens de excesso de ar no processo de combustão	35
Figura 3.20. Temperatura de condensação do vapor de água dos gases de combustão para diferentes misturas de gás natural e hidrogénio e percentagens de excesso de ar.	35
Figura 3.21. Razão ar-combustível [AC] com aumento da % O ₂ no ar.....	37
Figura 3.22. Temperatura adiabática de chama com aumento da % O ₂ no ar.....	37
Figura 3.23. Emissividade total dos gases de combustão com diferentes % de excesso de ar no processo de combustão.....	39
Figura 3.24. Emissividade total dos gases de combustão com diferentes % de O ₂ no ar ...	39
Figura 3.25. Limites de inflamabilidade da mistura Gás Natural + Hidrogénio	42
Figura 3.26. Emissão de CO ₂ [kgCO ₂ /GJ _{fuel}] numa mistura de Gás Natural + Hidrogénio	43
Figura 3.27. Emissão de CO ₂ [kgCO ₂ /m ³ _{fuel}] numa mistura de Gás Natural + Hidrogénio	44
Figura 3.28. Diminuição percentual em termos energéticos da emissão de CO ₂ com a adição de H ₂ relativamente a 100% de Gás natural.....	44
Figura 3.29. Diminuição percentual em termos volúmicos da emissão de CO ₂ com a adição de H ₂ relativamente a 100% de Gás natural	45
Figura 3.30. Fração molar de NO _x nos produtos da combustão de uma mistura de metano com diferentes percentagens de hidrogénio.....	46
Figura 3.31. Diferença percentual - Fração molar de NO _x nos produtos da combustão de uma mistura de metano com diferentes percentagens de hidrogénio.....	46
Figura 4.1. Equipamentos necessários à produção, armazenamento e injeção de hidrogénio verde na rede de Gás Natural da unidade fabril.....	50
Figura A.1. Preços médios ponderados de energia elétrica e gás natural na indústria, em Portugal – Fonte [37].....	69
Figura B.1. Emissividade do vapor de água a uma pressão total de 1 atm Fonte - [31].....	71
Figura B.2. Emissividade do dióxido de carbono a uma pressão total de 1 atm Fonte - [31]	71
Figura B.3. Correção da emissividade Δε - Fonte [31].....	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Vantagens e desvantagens das diferentes tecnologias [13, 15].....	11
Tabela 2.2. Dimensionamento de um eletrolisador de 1MW utilizando diferentes tecnologias [14].....	12
Tabela 2.3. Energia requerida (kWh) nos processos de compressão e liquefação do hidrogénio [21]	16
Tabela 2.4. Comparação das várias opções de armazenamento de hidrogénio	17
Tabela 3.1. Número de moles de ar e dos produtos da combustão.....	23
Tabela 3.2. Limites de inflamabilidade de diferentes gases [32].....	41
Tabela 4.1. Caso base – Utilização de 100% Gás Natural como combustível no forno cerâmico.....	49
Tabela 4.2. Caso atualizado – Utilização de 100% Hidrogénio Verde como combustível no forno cerâmico.....	49
Tabela 4.3. Descrição do eletrolisador de tecnologia alcalina	50
Tabela 4.4. Descrição do eletrolisador de tecnologia alcalina	51
Tabela 4.5. Custo dos equipamentos necessários ao projeto.....	52
Tabela 5.1. Consumos anuais de energia.....	53
Tabela 5.2. Consumo de Gás Natural dos vários equipamentos.....	54
Tabela 5.3. Total de débito de gás natural e número de horas em funcionamento por ano dos vários equipamentos.....	54
Tabela 5.4. Total de débito de gás natural e número de horas em funcionamento por ano dos vários equipamentos.....	55
Tabela 5.5. Emissões de CO ₂ da empresa.....	55
Tabela 5.6. Redução de custos com a introdução de diferentes percentagens de hidrogénio verde na rede de gás natural da unidade fabril.....	56
Tabela 5.7. Análise de diferentes variáveis referentes á utilização de 16% e 100% de hidrogénio na mistura.....	59
Tabela 5.8. Eficiência dos Eletrolisadores.....	59
Tabela 6.1. Características das misturas Gás Natural + H ₂	62

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

AC – Razão ar-combustível; $[\frac{\text{kg}_{\text{ar}}}{\text{kg}_{\text{combustível}}}]$

d – Massa volúmica; $[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}]$

d_e – Densidade específica; [adimensional]

\bar{h}_f^o – Entalpia de formação padrão de combustão molar; $[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}]$

\bar{h} – Entalpia específica de combustão molar; $[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}]$

h_{fg} – Calor latente de evaporação; $[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}]$

L – Espessura ótima do envoltório dos gases; [m]

L_i – Limite de inflamabilidade de cada componente; [% Vol]

LII – Limite inferior de inflamabilidade; [% Vol]

L_m – Limite de inflamabilidade da mistura; [% Vol]

LSI – Limite superior de inflamabilidade; [% Vol]

m – Massa; [kg]

M_m – Massa molar; $[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}]$

\dot{m} – taxa de fluxo de massa; $[\frac{\text{kg}}{\text{s}}]$

n – Número de moles; [kmol]

P – Pressão absoluta; [kPa]

PC – Poder calorífico; $[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}]$

PCI – Poder calorífico inferior; $[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}]$

PCS – Poder calorífico superior; $[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}]$

p – Pressão parcial; [atm]

P_i – Valor percentual do componente i na mistura; [%]

P_o – Potência; [kW]

R – Constante universal dos gases perfeitos; $[\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}]$

T – Temperatura; [K]

V_m – Volume molar; [$\frac{m^3}{kmol}$]

V – Volume; [m^3]

ϵ_{CO_2} – Emissividade CO_2 ;

ϵ_{H_2O} – Emissividade H_2O ;

ϵ_g – Emissividade total dos gases;

$\Delta\epsilon$ – Fator de correção emissividade.

Siglas e Acrónimos/Abreviaturas

AC – Corrente Alternada;

AEL – Alkaline Electrolysis;

APA – Agência Portuguesa do Ambiente;

CTCV – Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro;

GEE – Gases de Efeito de Estufa;

HV – Hidrogénio Verde;

I&D – Investigação e Desenvolvimento;

IW – Índice de Wobbe;

NREL – National Renewable Energy Laboratory;

PEM – Proton Exchange Membrane;

PNEC – Plano Nacional de Energia e Clima;

PNI – Plano Nacional de Investimentos;

PTP – Pressão e Temperatura Padrão;

RNC – Roteiro para a Neutralidade Carbónica;

SGCIE – Sistema de Gestão dos Consumos Intensivos de Energia;

SMR – Steam Methane Reforming;

SOE – Solid Oxide Electrolyze.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Descarbonização da economia na Europa

Atualmente vive-se numa sociedade em que a necessidade e a aposta em novas fontes de energia nunca foi tão urgente.

A energia está numa certa centralidade e num certo palco visto que tem uma grande importância e visibilidade, é transversal a todos os setores de atividade. Sendo certo que, quando se encontram soluções no setor energético, são conseqüentemente resolvidas questões em vários setores, sejam no dos transportes, da agricultura, da indústria, etc.

Atualmente considera-se que a Europa não está num processo de transição energética, está sim numa transição de modelo societário, ou seja, num processo de modelo económico e social que praticamente vinculou até ao início do século XXI, um modelo baseado num consumo desregrado de recursos, nomeadamente nos energéticos, e que neste momento toda a comunidade científica se apercebe que se tem de colocar uma nova deriva, uma nova forma de estar e de abordar o planeta onde vivemos, os recursos que se tem à disposição e a forma como se produz e consome energia.

Esta transição vai ter implicações do ponto de vista daquilo que são as economias e daquilo que é a relação entre os vários países, porque a velocidade de inovação e conhecimento é diferente, notar-se-ão problemas de competitividade, mas no fundo é um processo em que nenhum país pode ficar para trás, tem de ser democrático e transparente, porque efetivamente a noção que toda a gente tem é que a transição energética é uma transição que trará custos do ponto de vista de adaptação a todos os níveis: dos consumidores; dos equipamentos; das infraestruturas; da produção; etc., e, conseqüentemente, vai originar choques de inovação que não podem ser pagos por todos e tem de haver mecanismos de compensação que façam com que todas as pessoas possam usufruir da transição económica.

A reindustrialização vai ter de ser feita com base noutra tipo de energias que não as que atualmente predominam na indústria tal como o gás natural, petróleo, gasóleo, carvão etc. e, portanto, vai ter que ocorrer uma transição para uma componente baseada em fontes renováveis de energia, numa maior eletrificação e onde a eletrificação não for possível é

necessário encontrar uma fonte energética diferente onde o hidrogénio verde pode ser uma solução.

Os principais instrumentos de política nacional para o clima e energia que estão alinhados para as próximas décadas são: PNEC 2030 (Plano Nacional de Energia e Clima); RNC 2050 (Roteiro para a Neutralidade Carbónica); PNI 2030 (Plano Nacional de Investimentos). Estes instrumentos são uma perspetiva de como é que Portugal quer posicionar-se em 2050 e o que é necessário fazer acontecer em cada um dos setores de atividade, não só no energético, mas também nos da agricultura, dos serviços, dos transportes, da indústria, etc. e quais são as grandes prioridades e medidas que se tem de implementar para atingir a neutralidade carbónica em 2050.

Portugal comprometeu-se até 2030 a cumprir várias metas (Figura 1.1) e segundo o PNEC um dos grandes objetivos para essa data é a redução de 55% das emissões de GEE face a 2005. Neste momento Portugal cumpriu as metas para 2020 (redução de 32,9% face à meta de 18% a 23%) e está bem posicionado para atingir as metas de 2030 e alcançar a neutralidade carbónica em 2050 [1].

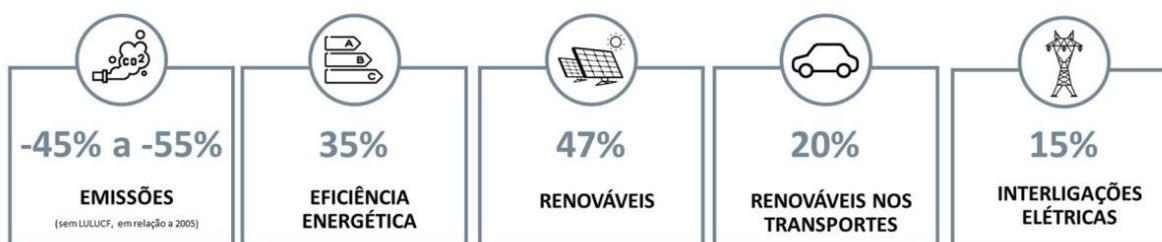


Figura 1.1. Metas nacionais de Portugal para o horizonte 2030 – Fonte [2]

O setor industrial em Portugal tem um peso de 11% nas emissões de GEE [1] e sendo cada vez mais difícil adquirir licenças de emissão destes gases, a comunidade científica, neste setor, está seriamente preocupada em requalificar os seus processos que outrora utilizavam combustíveis fósseis (Gás Natural; Carvão etc.) em processos em que a principal fonte de energia seja renovável (eletricidade proveniente de fontes renováveis de energia, hidrogénio verde ou biomassa).

O hidrogénio verde tem sido apontado como uma potencial solução para ultrapassar o dilema energético (Figura 1.2).

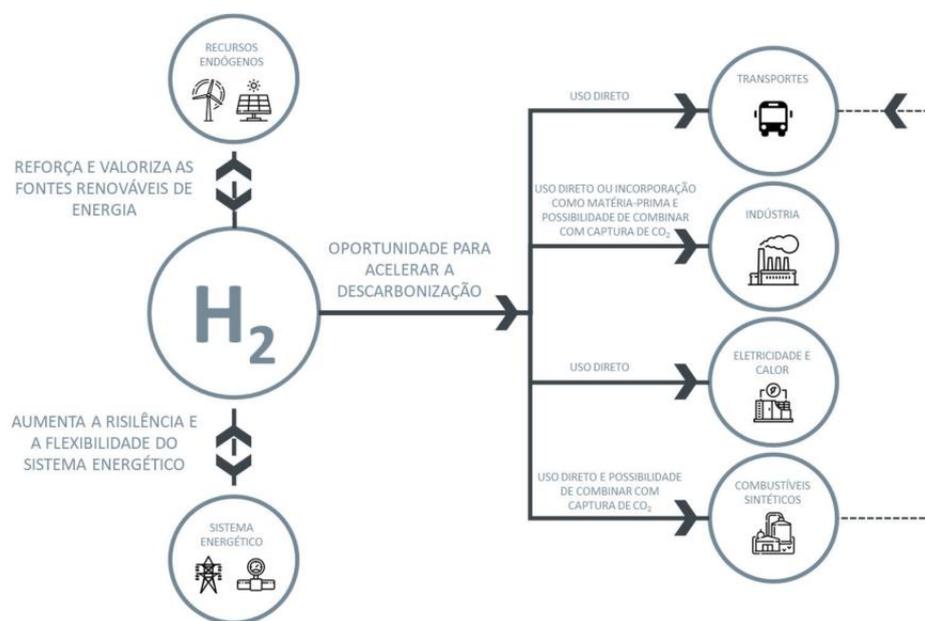


Figura 1.2. Oportunidades para a descarbonização da economia por via do hidrogénio - Fonte [1]

Um dos problemas identificados associados ao hidrogénio é que este não se encontra no planeta sob a forma livre diretamente utilizável, ou seja, tem de ser obtido a partir de outras fontes de energia como os combustíveis fósseis, as energias renováveis ou a energia nuclear.

A produção de hidrogénio não é novidade na indústria. Há anos que é utilizado quer como combustível, quer como matéria-prima em processos de fabrico de produtos químicos e alimentares. A produção do hidrogénio tem crescido a uma enorme velocidade, ainda que, na maior parte das situações, isso seja feito com custos elevados e com impactos ambientais não desprezáveis. Este tipo de hidrogénio é proveniente do “cracking” do metano e é denominado como hidrogénio cinzento. Mais de 90% do hidrogénio produzido no mundo resulta ainda do uso de combustíveis fósseis [3].

Apesar do hidrogénio fazer já parte da economia é necessário “torná-lo verde”, ou seja, produzi-lo da forma correta e testá-lo até ao limite das suas utilizações. Por exemplo, se este gás for passível de ser injetado na rede de distribuição de gás natural, existem grandes vantagens: podemos armazená-lo na própria rede, podemos ter maior escala de produção, podemos estar perante situações em que podemos consumi-lo no setor residencial e podemos colocá-lo no setor industrial.

O governo aprovou em 2020 a injeção de uma determinada percentagem de hidrogénio verde na indústria dos transportes e nas atuais redes de gás natural e uma das metas estipulada foi a injeção de 10 a 15% de hidrogénio verde nas redes de gás natural nos próximos 10 anos [3].

No setor energético, industrial e dos transportes, o hidrogénio verde pode ser um dos principais *drivers* para a descarbonização dos mesmos. Apesar de hoje o hidrogénio ser usado, na maioria dos casos, como matéria-prima química, há potencial para que ele também seja usado para obter energia térmica ou na produção direta de eletricidade em células de combustível.

Na indústria existem muitos processos que exigem altas temperaturas, como, por exemplo, os fornos das indústrias do cimento, da cerâmica e do vidro e as caldeiras para produção de vapor. Neste tipo de processos que requerem temperaturas elevadas é por vezes difícil ou dispendioso substituir os combustíveis fósseis por eletricidade com a tecnologia da atualidade. A combustão de hidrogénio oferece assim uma possibilidade em que as indústrias possam obter altas temperaturas sem emissões diretas de gases poluentes.

Claramente que esta transição energética depende da investigação e desenvolvimento (I&D) que se faça sobre as tecnologias de hidrogénio, nomeadamente no que respeita ao hidrogénio verde, ou seja, sem emissões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Diferentes tipos de hidrogénio

“Do cinzento ao verde, passando pelo azul. Porque é que o hidrogénio tem tantas cores?[4]”

Na atualidade, existem três diferentes tipos de hidrogénio, duas versões poluentes cada vez mais a cair em desuso e uma produzida a partir de fontes renováveis.

O hidrogénio utilizado na indústria química e petroquímica há décadas, é denominado como hidrogénio cinzento e resulta da decomposição do metano por ação do vapor. Este processo denominado SMR (*Steam Methane Reforming*) é responsável por cerca de 96% da produção global de hidrogénio [5, 6]. A obtenção deste tipo de hidrogénio está associada a um processo com um nível de poluição elevadíssimo, em que são emitidas para a atmosfera quantidades exorbitantes de CO₂. Neste sentido já existem outras tecnologias e estão a ser feitos estudos de modo produzir este gás sem emissões de gases poluentes.

Numa ordem decrescente de impacto ambiental (face ao cinzento), encontra-se o hidrogénio azul. Este hidrogénio, apesar de ser obtido igualmente pela decomposição do gás natural por ação do vapor (SMR), é uma versão menos poluente uma vez que o CO₂ produzido é capturado, armazenado e enterrado no solo por oposição à emissão para a atmosfera. Segundo Collodi et al, [7] o processo de captura do CO₂ durante o processo SMR tem uma eficiência que varia entre 53% a 90%. Com base em Howarth et al, [8] a emissão total de dióxido de carbono para a produção de hidrogénio azul é a soma das emissões relativamente ao processo SMR (após a captura do carbono), as emissões relativas à energia necessária para acionar o processo SMR, as emissões relativas à energia usada no processo de captura do carbono e às emissões indiretas associadas à produção e transporte do gás natural. No final do processo a obtenção deste tipo de hidrogénio pode reduzir as emissões de carbono entre 18 - 25% relativamente ao hidrogénio cinzento.

Hoje em dia, diversos países estão a seguir uma política de descarbonização onde a utilização de produtos de origem fóssil não é uma solução. O hidrogénio é um *driver* para a descarbonização, mas para isso é necessário produzi-lo sem qualquer emissão de poluentes (tecnologia “100%” verde).

O hidrogénio verde (HV) tem sido alvo de constantes pesquisas e a sua produção tem vindo a aumentar. Este é produzido utilizando diferentes métodos sendo o principal a eletrólise da água. O processo de eletrólise ocorre em equipamentos chamados eletrolisadores com recurso a eletricidade, oriunda de energias renováveis (eólica, solar ou hídrica), e água. Através da corrente elétrica ocorre a separação da molécula de água (H_2O) em que surge como resultado final uma molécula de hidrogénio (H_2) e um átomo de oxigénio (O). O processo da eletrólise da água difere no que diz respeito ao tipo de eletrolisador usado, mas é comum no que diz respeito à necessidade de a água utilizada no processo ter de ser dessalinizada e purificada. Neste momento o hidrogénio produzido por eletrólise ascende a 4%-5% da produção total de hidrogénio [9].

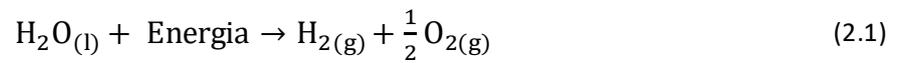
O custo do hidrogénio produzido a partir do metano anda na ordem de 1,95€ por quilograma já incluindo o custo das emissões de CO_2 enquanto o processo de hidrogénio verde, dependendo do tamanho do sistema de eletrolisadores e do preço da eletricidade, varia entre os 1,14€ e 4,20€ por quilograma. Apesar de ser um processo que exige grande disponibilidade financeira e com grande dependência dos custos da eletricidade, com a investigação e desenvolvimento que estão a ser feitos nesta área e com o preço da eletricidade renovável a diminuir, no futuro pode-se tornar uma tecnologia utilizada pela maior parte dos setores a um custo competitivo [10, 11].

2.2. Tecnologias de produção de hidrogénio renovável

2.2.1. Eletrolisadores

O eletrolisador é um aparelho utilizado para a produção de hidrogénio por meio de um processo químico, a eletrólise. A eletrólise consiste na quebra das ligações covalentes que existem entre os átomos de hidrogénio e de oxigénio numa molécula de água para formar hidrogénio e oxigénio, com recurso à diferença de potencial da semirreação de redução (cátodo) e de oxidação (ânodo) [12].

O processo de decomposição da água por eletrólise com recurso à energia elétrica renovável é descrito pela equação (2.1) [10, 13].



Atualmente, os eletrolisadores mais avançados e disponíveis no mercado são os eletrolisadores alcalinos (AEL) e os eletrolisadores de membrana eletrolítica de polímero (PEM). Existem também os eletrolisadores de óxido sólido (SOE), mas ainda estão numa fase de pesquisa e desenvolvimento.

2.2.1.1. Eletrolisadores Alcalinos

Os eletrolisadores alcalinos utilizam uma solução eletrolítica líquida, geralmente hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH) com uma percentagem de 25% a 30% e água. Estes aparelhos operam a temperaturas na ordem dos 40°C e 90°C e atingem até 35 bar de pressão. Possuem algumas vantagens como a sua robustez e um ciclo de vida longo que poderá chegar até aos 15 anos [10, 14].

O processo inicia-se com a aplicação de uma corrente elétrica. A água é dividida no cátodo e os iões OH^- viajam para o ânodo. O hidrogénio é produzido no cátodo e o oxigénio no ânodo. A recombinação do hidrogénio com o oxigénio é evitada por meio de uma membrana/diafragma existente no eletrolisador que é permeável aos iões OH^- , bem como à água.

O princípio de funcionamento de um eletrolisador alcalino é evidenciado na Figura 2.1.

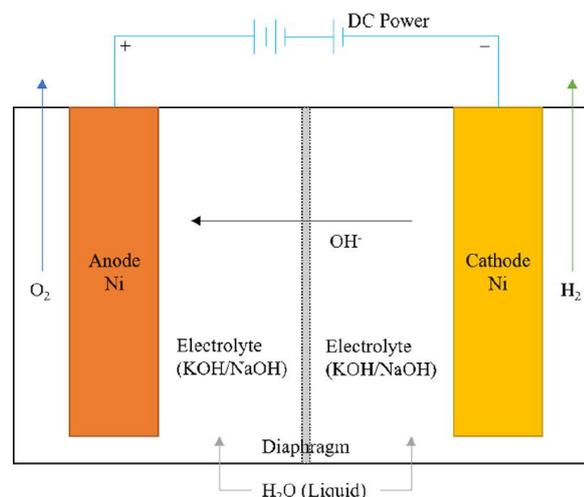
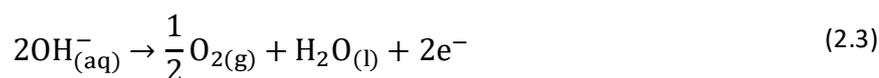
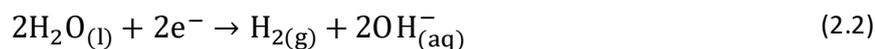


Figura 2.1. Esquema de um eletrolisador alcalino - Fonte [6]

As semirreações no cátodo e no ânodo na eletrólise alcalina são descritas respetivamente pelas equações (2.2) e (2.3) [11]:



2.2.1.2. Eletrolisadores de Membrana Polimérica

Os eletrolisadores PEM (*Proton Exchange Membrane*) de membrana polimérica têm como principal característica a utilização de um eletrólito sólido. Este eletrólito é constituído por uma membrana polimérica com uma espessura inferior a 0,2 mm que é à prova de gás e com grande carácter ácido devido à existência de grupos de ácido sulfuroso (HSO_3^-). Estes são responsáveis pela condução de iões H^+ por meio de um mecanismo de troca iónica. Os eléctrodos presentes no eletrolisador são feitos de metais nobres (platina (Pt); irídio (Ir)) e a membrana é normalmente feita de Nafion [11].

O princípio de funcionamento de um eletrolisador de membrana polimérica é evidenciado na Figura 2.2.

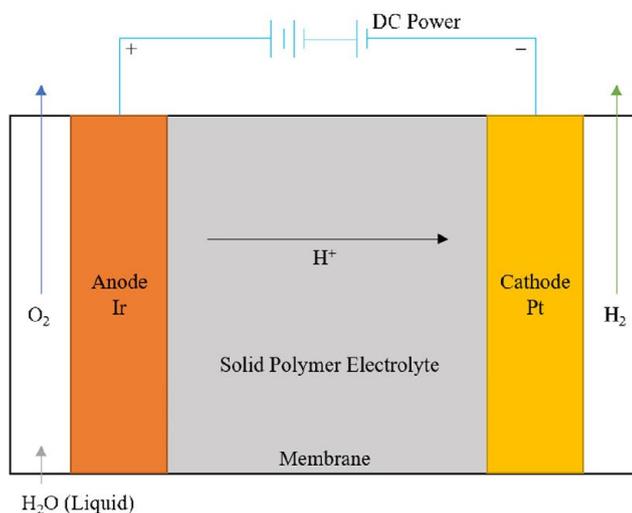
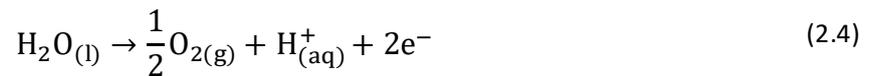


Figura 2.2. Esquema de um eletrolisador de membrana polimérica - Fonte [6]

No ânodo, a água é oxidada para produzir oxigénio, eletrões e protões que circulam pela membrana até ao cátodo onde são reduzidos produzindo assim hidrogénio. Este eletrolisador é mais compacto e as temperaturas de operação são entre 20°C e 100°C [13].

Este tipo de eletrólise pode ser realizada a altas pressões, até 40 MPa, o que consequentemente reduzirá os requisitos de energia para comprimir o hidrogénio para armazenamento [6].

As semirreações no ânodo e no cátodo são descritas respetivamente pelas equações (2.4) e (2.5) [11]:



2.2.1.3. Eletrolisadores de Óxido de Sólido

Os eletrolisadores de óxido sólido (SOE) utilizam um material cerâmico sólido como eletrólito para produção de hidrogénio a partir da eletrólise do vapor de água. Estes funcionam a altas temperaturas que variam entre 700 e 1000 °C e operam a uma pressão entre 15 e 25 bar [13]. Este tipo de eletrolisadores são uma tecnologia, apesar de muito embrionária, altamente eficiente uma vez que devido às altas temperaturas de operação, a energia elétrica necessária ao processo é menor.

Este processo baseia-se numa corrente elétrica que passa por dois elétrodos separados por um eletrólito sólido. Este processo, ao invés de utilizar água líquida, utiliza vapor que é alimentado junto ao elétrodo negativo, onde é dividido em iões de hidrogénio e óxido. Os iões de óxido são conduzidos do elétrodo negativo para o positivo pelo campo elétrico aplicado. No elétrodo positivo, ocorre uma reação em que os iões de óxido se dividem em átomos de oxigénio e eletrões produzindo assim oxigénio.

O princípio de funcionamento de um eletrolisador de óxido de sólido é evidenciado na Figura 2.3.

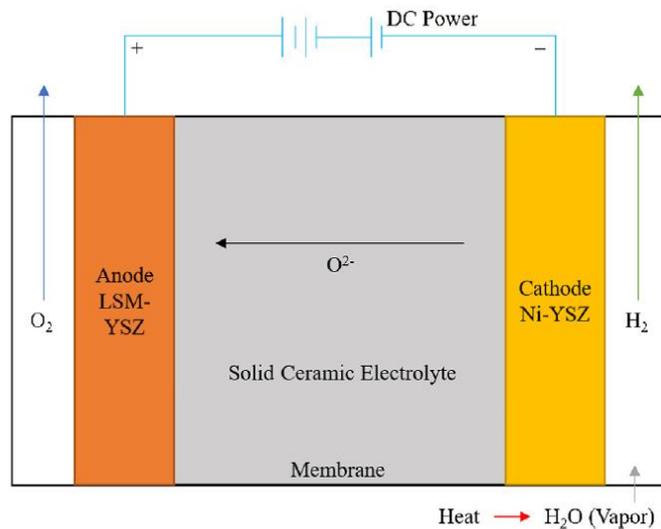
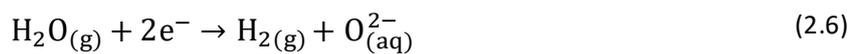


Figura 2.3. Esquema de um eletrolisador de óxido sólido - Fonte [6]

As semirreações no cátodo e no ânodo são descritas respetivamente pelas equações (2.6) e (2.7) [11]:



Algumas das vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de eletrolisadores são expressas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Vantagens e desvantagens das diferentes tecnologias [13, 15]

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Eletrolisador Alcalino	Tecnologia: mais antiga e mais desenvolvida; Custo: Reduzido Durabilidade: Longo prazo; Comercializado.	Densidade de corrente: Baixa; Grau de pureza H ₂ : Baixo; Eletrólito: líquido e corrosivo; Pressão: Baixa pressão operacional; Eficiência: Baixa.
Eletrolisador de Membrana Polimérica	Eficiência: Comparativamente Alta; Densidade de corrente: Alta; Design do Sistema: Compacto; Grau de pureza H ₂ : Elevado; Alta reatividade dos eletrodos; Resposta rápida do sistema.	Custo: Alto dos componentes; Durabilidade: Comparativamente baixa; Corrosão: Ambiente Ácido.
Eletrolisador Óxido de Sólido	Eficiência: 100%; Eficiência térmica: >100%; Pressão: Operação de alta pressão.	Tecnologia: Em fase de laboratório; Durabilidade: Baixa devido degradação dos materiais cerâmicos em operação em alta temperatura.

Recorrendo à HyJack [14], uma plataforma que reúne uma equipa de diversos especialistas focados no estudo da viabilidade de projetos ligados ao hidrogénio, ao dimensionar um eletrolisador de 1 MW, a eficiência, o custo e o caudal de hidrogénio para as diferentes tecnologias são expressos na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Dimensionamento de um eletrolisador de 1MW utilizando diferentes tecnologias [14]

Potência Nominal – 1MW				
	Unidades de Medida	Tecnologia		
		AEL	PEM	SOE
Fluxo nominal de H₂	Nm ³ /h	190,09	191,08	326,58
Eficiência	%	67,29	67,64	115,61
Custo da unidade	€	1503000	1783000	3241000

É de notar que a eficiência global do eletrolisador é uma função da eficiência representativa da eficiência da pilha, do próprio núcleo do processo e da eficiência de todos os processos auxiliares necessários para executar um sistema de um eletrolisador (resfriamento; purificação de H₂; tratamento de água; conversão AC; (...))

Para o eletrolisador SOE, o modelo da “Hyjack” considera que 20% da energia total necessária ao sistema de eletrólise é fornecida na forma de calor. Portanto, a eficiência total de energia para esta tecnologia pode exceder 100%.

Através da Tabela 2.2 é possível observar que, apesar do elevado custo da unidade e de estar numa fase de desenvolvimento, a tecnologia com melhor eficiência e desempenho na produção de H₂ é a tecnologia SOE.

2.2.2. Separação termoquímica da água

A separação termoquímica da água é um mecanismo de obtenção de hidrogénio que requer calor para separar os elementos da água. É um processo que, tal como a eletrólise da água, não gera emissões de CO₂ para a atmosfera.

Os reatores no meio industrial, fora do horário de pico, podem utilizar o excesso de calor para a produção de hidrogénio. É com a utilização dessa energia térmica que os ciclos apresentados nesta secção são satisfeitos.

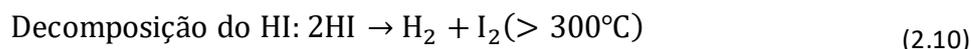
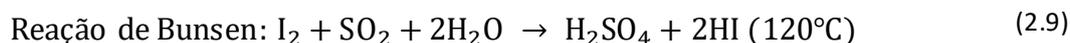
Os ciclos termoquímicos são menos desenvolvidos em comparação com os processos de eletrólise da água. Nestes ciclos, os produtos químicos da reação são reciclados em todo o sistema.

Apesar dos ciclos termoquímicos utilizarem principalmente calor, fator que os torna mais económicos em comparação com os processos de eletrólise, apresentam como desvantagens a taxa de resposta lenta e o facto de envolver produtos químicos perigosos que podem produzir hidrogénio menos puro [16].

2.2.2.1. Ciclo Enxofre-Iodo (S-I)

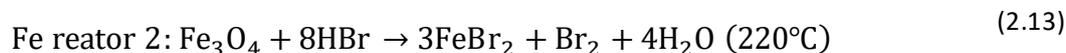
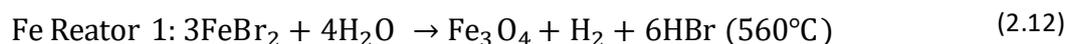
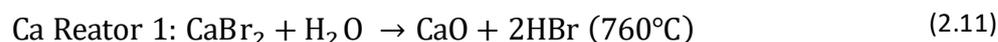
O ciclo enxofre-iodo é, dos ciclos termoquímicos, o mais desenvolvido tecnologicamente.

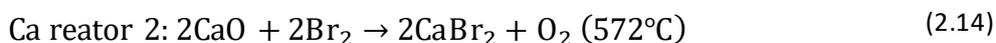
Neste ciclo o H_2SO_4 (ácido sulfúrico) é o responsável pelo transporte do oxigénio enquanto que o HI (Iodeto de Hidrogénio) transporta o hidrogénio. Através das equações (2.8), (2.9) e (2.10) é possível observar que as reações de decomposição são endotérmicas e a de Bunsen é exotérmica [6, 17].



2.2.2.2. Ciclo Cálcio-Brometo (Ca-Br)

A temperatura mínima necessária para este ciclo ronda os 760°C que pode ser obtida a partir de um reator de alta temperatura. Este é um processo dividido em 4 reatores químicos. Este é um ciclo menos estudado tecnologicamente do que o anterior, mas apresenta como vantagem o facto de envolver apenas substâncias sólidas e gases, que são mais fáceis de separar que todos os reagentes líquidos do ciclo S-I [6, 18, 19].



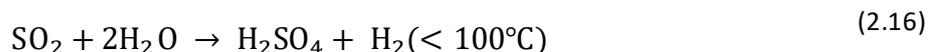
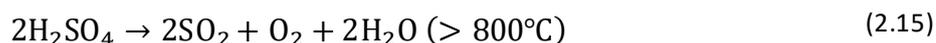


2.2.3. Separação híbrida da água

Esta forma de produção de hidrogénio, a separação híbrida da água, consiste num ciclo termoquímico em conjunto com um processo de eletrólise. Estes ciclos híbridos têm as vantagens e desvantagens semelhantes aos ciclos termoquímicos, ou seja, têm taxas de resposta lentas, são necessários grandes reatores, utilizam produtos químicos perigosos e são menos estudados tecnologicamente que o processo de eletrólise pura. A grande vantagem é que são mais económicos que a eletrólise isolada.

2.2.3.1. Ciclo enxofre híbrido (HyS) ou ciclo de Westinghouse

As reações químicas que ocorrem para a decomposição do H_2SO_4 e na eletrólise PEM são mostradas respetivamente nas Equações (2.15) e (2.16).



2.2.3.2. Ciclo cobre-cloro (Cu-Cl)

Este ciclo é menos desenvolvido tecnologicamente que o anterior, mas apresenta a vantagem de requerer uma temperatura menor do que os outros processos eletroquímicos abordados anteriormente, o que permite acoplar reatores de uma temperatura mais baixa.

Este ciclo requer 4 etapas que são descritas pelas equações (2.17), (2.18), (2.19) e (2.20).





2.3. Armazenamento e transporte de hidrogénio

Uma das grandes vantagens do hidrogénio no que toca ao armazenamento de energia é o seu poder calorífico inferior (120 MJ/kg) que comparando com a gasolina (44,15 MJ/kg), diesel (42,91 MJ/kg) e metano (50,05 MJ/kg) é significativamente maior [20]. No entanto este gás apresenta uma baixa densidade cerca de 0,09 kg/m³ em condições de temperatura e pressão padrão que equivale a cerca de 10 MJ/m³. Com base em Hjeij et al. & Zamfirescu et al., [21, 22] e comparando com a gasolina (31,15 GJ/m³), diesel (31,43 GJ/m³) e metano (33 MJ/m³), a quantidade de energia por unidade de volume do hidrogénio é muito baixa. Posto isto fica claro que é necessário que o hidrogénio seja comprimido, liquefeito ou transformado em outros líquidos para que o armazenamento e transporte sejam mais eficientes.

2.3.1. Hidrogénio comprimido

Com base em Valenti, [23] o hidrogénio após ser produzido a baixas pressões é comprimido (150-700 bar) antes do armazenamento e do transporte. A densidade em termos energéticos do hidrogénio aumenta para 1,8 GJ/m³ a 200 bar e 4,8 GJ/m³ a 700 bar. Apesar de aumentar bastante o conteúdo volumétrico continua a ser muito baixo relativamente à gasolina e ao diesel.

O gás comprimido é adequado para aplicações de pequena escala com baixa procura devido à sua baixa densidade. Segundo Krishna et al., [24] uma das vantagens deste método é que somente 20% do conteúdo energético do hidrogénio é perdido em comparação com 25-45% no caso da liquefação.

2.3.2. Hidrogénio liquefeito

Um dos modos de ultrapassar o problema da baixa densidade volumétrica do hidrogénio é arrefecer o gás até ao estado líquido, em que a mesma atinge o valor de 8,5 GJ/m³, duas vezes maior se for feita a comparação com o hidrogénio comprimido a 700 bar [21]. Com base em Ratnakar et al., [25, 26], o ponto de ebulição do hidrogénio à pressão

atmosférica é de 20,3 K e a pressão e temperaturas críticas são respetivamente 12,9 bar e 33 K. Segundo Valenti, [23] devido ao ponto de ebulição tão baixo, uma das desvantagens do armazenamento na forma líquida é a evaporação. Este fenómeno advém da entrada de energia térmica inevitável dentro do meio de armazenamento, fazendo com que o gás evapore, aumente a pressão dentro do mesmo e ocorram perdas que provocam uma maior redução de energia.

Este processo só é passível de ser utilizado onde as necessidades de hidrogénio sejam grandes, uma vez que é necessária uma grande quantidade de energia e de recursos financeiros para o realizar.

Tabela 2.3. Energia requerida (kWh) nos processos de compressão e liquefação do hidrogénio [21]

Energia necessária ao processo	
Compressão do Hidrogénio (800 bar)	2,21 kWh/kg
Liquefação do Hidrogénio	4,41 – 10 kWh/kg

2.3.3. Amónia

A amónia (NH_3) devido ao facto de ser isenta de carbono e possuir uma alta densidade de energia por unidade de volume comparativamente ao hidrogénio, bem como uma das maiores densidades gravimétricas e volumétricas de hidrogénio (17,8% em peso; 0,107 kg- H_2 /L, respetivamente) é considerada como um método eficiente e alternativo no transporte de hidrogénio [21, 27].

Segundo Valera-Medina et al., [27] a amónia líquida possui um ponto de ebulição de 239,8K, uma densidade de 0,730kg/L, um conteúdo energético de 18,8 MJ/kg (PCI) e uma densidade volumétrica de 14 GJ/m³. Tem a vantagem de se tornar facilmente líquido a uma pressão de 0,8 MPa à temperatura atmosférica. Apesar do processo de produção de amónia como vetor de energia renovável e subsequente reconversão em hidrogénio requerer um alto teor de energia, a forma como é transportada e todos os seus regulamentos já se encontram implementados.

Tabela 2.4. Comparação das várias opções de armazenamento de hidrogénio

	Hidrogénio Comprimido		Hidrogénio Liquefeito	Amónia
Temperatura (K)	298		20	240
Pressão (bar)	200	700	1	1
Densidade gravimétrica do hidrogénio (%wt)	100		100	17,8
Densidade volumétrica do hidrogénio (GJ/m³)	1,8	4,8	8,5	14

3. TERMOQUÍMICA DA CO-COMBUSTÃO DO HIDROGÉNIO COM GÁS NATURAL

3.1. Intercambialidade dos gases

A descarbonização dos vários setores tem de ser feita de forma gradual, e a introdução do hidrogénio verde tem de ser faseada. Neste momento, a utilização do gás natural é comum a todos os setores e este estudo baseia-se na substituição parcial do gás natural com diferentes percentagens de hidrogénio. Esta substituição surgiu da necessidade de trocar um gás de origem fóssil por um produzido a partir de fontes renováveis.

O hidrogénio é um gás que em comparação com o metano tem uma baixa densidade, um baixo poder calorífico tanto por unidade de volume como por mol e é um gás extremamente inflamável. A utilização do hidrogénio vai trazer alterações a nível do projeto dos queimadores uma vez que vai alterar a quantidade de ar de combustão, assim como a quantidade de gases formados e a natureza desses gases o que leva a alterações de potência e a alterações no modo em como o calor é transferido a partir da chama na câmara de combustão (forno, fornalha, aquecedor).

Esta intercambialidade vai originar também uma redução das emissões de CO₂.

O tema abordado nesta dissertação de mestrado é a avaliação do efeito da utilização do hidrogénio na co-combustão do gás natural, ou seja, vai ser feita uma análise para tentar perceber de que maneira a mistura (Gás Natural + Hidrogénio) vai alterar determinados parâmetros, nomeadamente o poder calorífico, razão ar-combustível, índice de Wobbe, temperatura de chama adiabática, emissividade da chama, limites de inflamabilidade e formação do NO_x.

3.2. Propriedades físico-químicas básicas da mistura Hidrogénio-Gás Natural

Neste estudo, para calcular vários parâmetros mencionados anteriormente, foram usados 3 diferentes tipos de composições do gás natural na combustão:

- Composição Padrão do Gás Natural: 89% Metano; 9% Etano e 2% Propano;

- Composição do Gás Natural da Nigéria: 79,7% Metano; 10,5% Etano; 4,6% Propano; 1,8% Iso/N Butano; 2,6% Dióxido de Carbono; 0,6% Azoto e 0,3% Água [28];

- Composição do Gás Natural de Magreb: 87,88% Metano; 8,06% Etano; 1,38% Propano; 0,11% i-Butano; 0,16% n-Butano; 0,02% i-Pentano; 0,02% n-Pentano; 0,02% C6+; 1,09% Azoto; 1,27% Dióxido de Carbono [29].

Como o estudo se baseia numa mistura de gás natural e hidrogénio, todas aquelas percentagens anteriormente mencionadas são multiplicadas pela quantidade de gás natural existente nessa mesma mistura.

3.2.1. Massa molar dos gases

Utilizando a composição do gás natural da Nigéria, a massa molar deste gás é de 20,349 [kg/kmol] enquanto a massa molar do hidrogénio é de 2,016 [kg/kmol].

A massa molar da mistura variando a percentagem de hidrogénio de 0% a 100% vai diminuir e pode ser calculada pela equação (3.1), em que “x” é a percentagem molar de hidrogénio presente na mistura.

$$M_{m_{mistura}} = 20,349 - \frac{18,333x}{100} \left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right] \quad (3.1)$$

A comparação da massa molar dos dois gases e da mistura é apresentada na Figura 3.1.

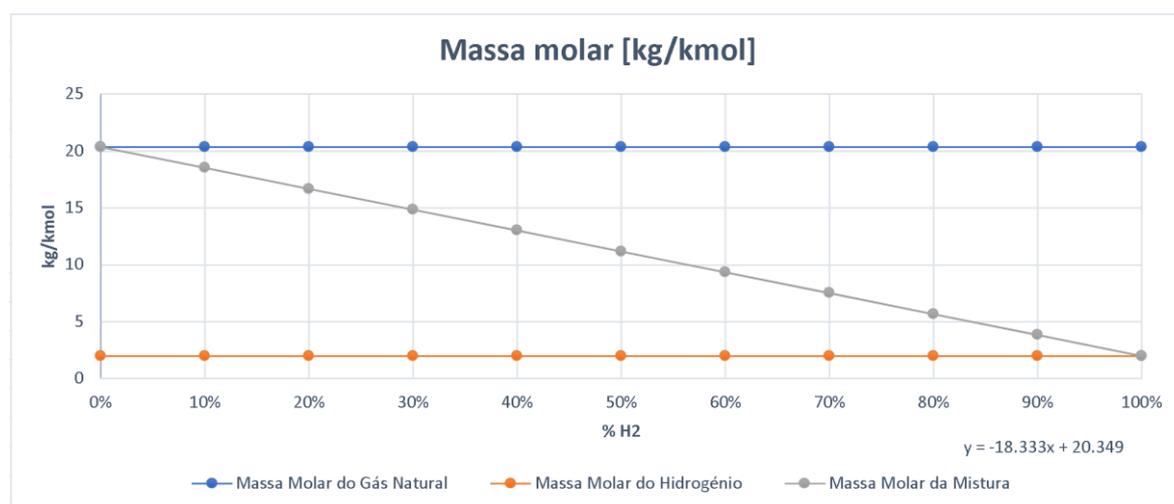


Figura 3.1. Massa molar do gás natural, do hidrogénio e da mistura entre ambos

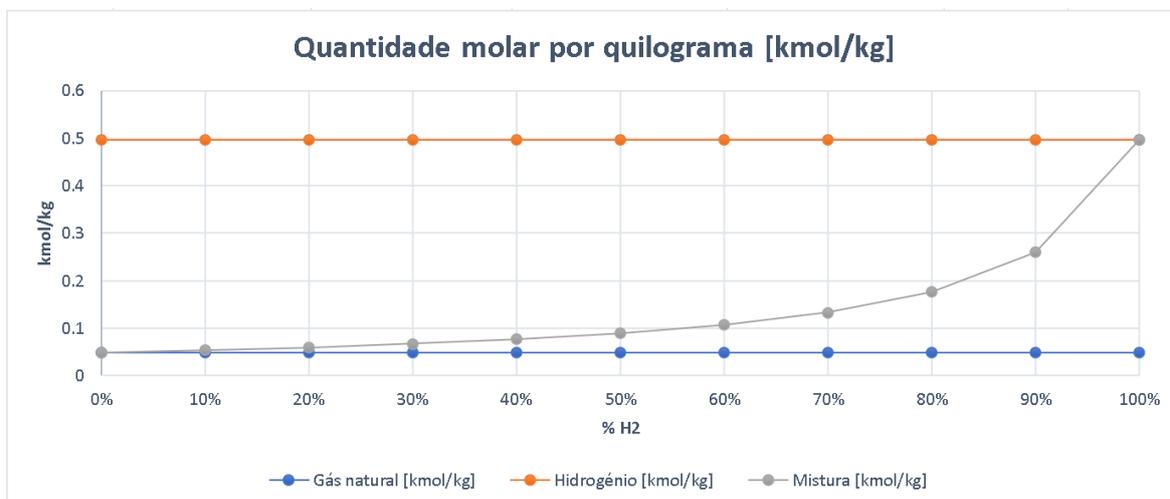


Figura 3.2. Quantidade molar por quilograma do gás natural, do hidrogénio e da mistura entre ambos

Com base na Figura 3.2, é possível constatar que à medida que é adicionado uma determinada percentagem de hidrogénio ao gás natural, a quantidade molar da mistura aumenta, sendo este aumento mais significativo quando a mistura é maioritariamente constituída por hidrogénio, uma vez que a quantidade molar por quilograma do hidrogénio é cerca de 10 vezes superior à do gás natural.

3.2.2. Massa volúmica

Volume molar dos gases (@25°C; 1atm):

$$V_m = \frac{RT}{P} = 24,46 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \quad (3.2)$$

Utilizando a composição do gás natural da Nigéria a massa volúmica deste gás (@25°C; 1atm) é:

$$d = \frac{M_{\text{m gás natural}}}{V_m} = 0,832 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (3.3)$$

A massa volúmica do hidrogénio (@25°C; 1atm) é dada pela equação (3.4):

$$d = \frac{M_{\text{m H}_2}}{V_m} = 0,0824 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (3.4)$$

A massa volúmica da mistura variando a percentagem de hidrogénio de 0% a 100% vai diminuir e pode ser calculada pela equação (3.5) em que “x” é a percentagem molar de hidrogénio presente na mistura.

$$d_{\text{mistura}} = 0,832 - \frac{0,749x}{100} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (3.5)$$

A comparação da massa volúmica dos dois gases e da mistura é apresentada na Figura 3.3.

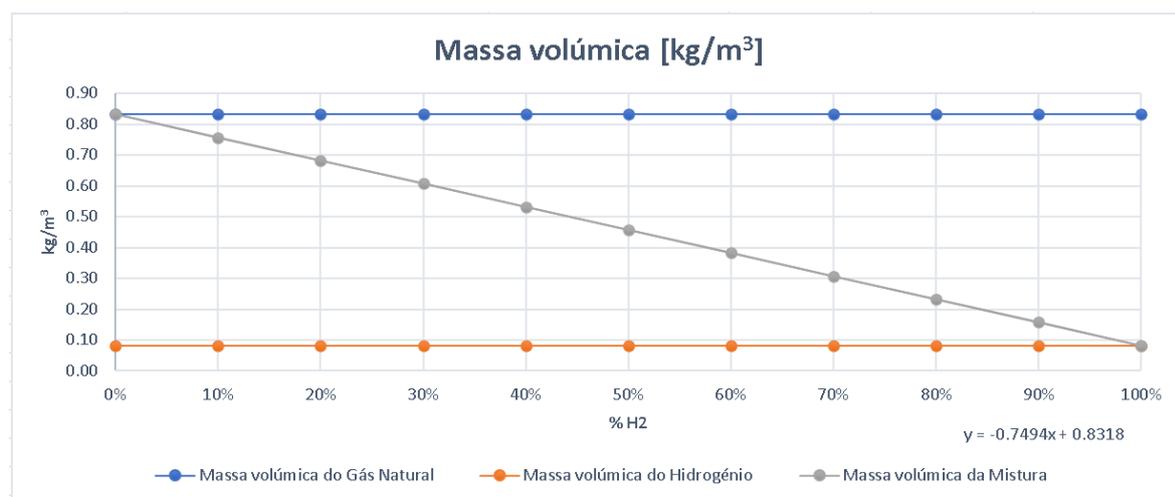


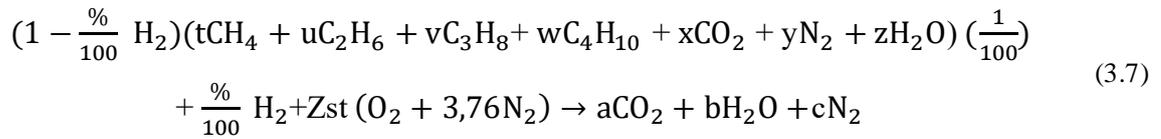
Figura 3.3. Massa volúmica do gás natural, do hidrogénio e da mistura entre ambos

3.3. Características das misturas Gás Natural + H₂

3.3.1. Estequiometria

Segundo Liñan e Williams (1993), o processo de combustão refere-se à ciência das reações químicas exotérmicas em escoamentos com transferência de calor e massa [30]. No início do processo de combustão, as espécies químicas são designadas por reagentes e no final por produtos. O número de átomos de cada elemento permanece constante e este processo pode ser expresso pela equação (3.6) e (3.7).





em que t, u, v, w, x, y, z são as percentagens dos diferentes constituintes do gás natural.

Usando a composição do gás natural pretendido, variando a percentagem de hidrogénio (0% até 100%) na mistura e considerando que a quantidade de oxidante (ar) na mistura é a teoricamente necessária e suficiente para queimar completamente todo o combustível num processo de combustão ideal, foi possível obter o número de moles de ar bem como dos produtos da combustão.

Usando a composição do gás natural da Nigéria foram obtidos os valores apresentados na Tabela 3.1. e graficamente na Figura 3.4.

Tabela 3.1. Número de moles de ar e dos produtos da combustão

%H2	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Ar [kmol_ar/kmol_fuel]	10.97	10.11	9.26	8.40	7.54	6.68	5.82	4.96	4.10	3.24	2.38
a [kmol_CO2/kmol_fuel]	1.24	1.12	0.99	0.87	0.74	0.62	0.50	0.37	0.25	0.12	0.00
b [kmol_H2O/kmol_fuel]	2.18	2.06	1.95	1.83	1.71	1.59	1.47	1.35	1.24	1.12	1.00
c [kmol_N2/kmol_fuel]	8.68	8.00	7.32	6.64	5.96	5.28	4.60	3.92	3.24	2.56	1.88

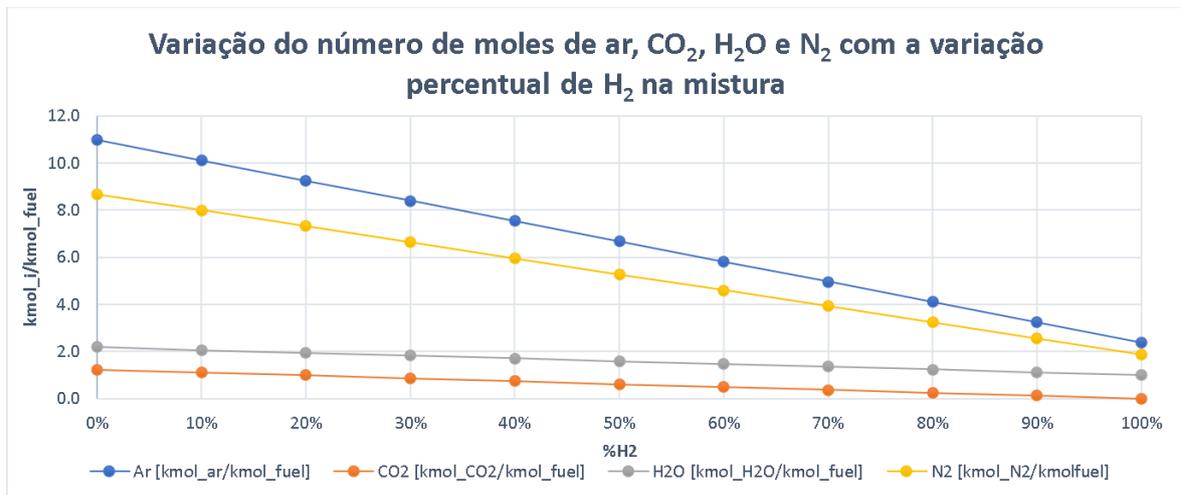


Figura 3.4. Variação do número de moles de ar, CO₂, H₂O e N₂ com a variação percentual de H₂ na mistura

3.3.2. Entalpia de reação

Quando os reagentes e os produtos da combustão, nos cálculos efetuados, estão no estado de referência (ou seja, a 25°C e 1atm) a energia libertada ou absorvida na reação

química é designada por entalpia de reação em que, no caso de reações de combustão, é designada por entalpia de combustão.

Uma vez que as reações de combustão são exotérmicas, a entalpia de combustão é sempre negativa e, para uma mole de combustível, é dada pelas equações (3.8) e (3.9).

$$\Delta \bar{h}_R(T) = \bar{h}_{\text{prod}}(T) - \bar{h}_{\text{reag}}(T) = \sum_{\text{prod}} n_j \bar{h}_j(T) - \sum_{\text{reag}} n_i \bar{h}_i(T) \quad (3.8)$$

E, no caso em que os produtos saem da câmara de combustão nas condições de referência, tem-se:

$$\Delta \bar{h}_R^0(T_{\text{ref}}) = \bar{h}_{\text{prod}}^0(T_{\text{ref}}) - \bar{h}_{\text{reag}}^0(T_{\text{ref}}) = \sum_{\text{prod}} n_j \bar{h}_{f,j}^0 - \sum_{\text{reag}} n_i \bar{h}_{f,i}^0 \quad (3.9)$$

3.3.3. Poder calorífico

O conceito de entalpia de combustão pode na prática ser substituído por poder calorífico da reação do combustível. A energia libertada na combustão é maior quando se tem água no estado líquido nos produtos da combustão (poder calorífico superior) em oposição à situação em que a água se encontra no estado gasoso (poder calorífico inferior).

Em condições PTP, o poder calorífico inferior da mistura considerada é igual ao simétrico da entalpia da combustão padrão. O poder calorífico superior foi obtido através da equação (3.10).

$$\text{PCS} = \text{PCI} + h_{f\text{gH}_2\text{O}} \times M_{\text{mH}_2\text{O}} \times n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.10)$$

Na Figura 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 é possível observar de que modo é que a percentagem de hidrogénio presente na mistura influencia o seu poder calorífico inferior e superior, respetivamente. Quando o poder calorífico é expresso por unidade de massa (MJ/kg) é visível o aumento considerável do mesmo quando se aumenta a percentagem de hidrogénio na mistura. Isto é influenciado pelo alto poder calorífico do hidrogénio 120 MJ/kg (PCI) e 141 MJ/kg (PCS).

Quando o PCI e PCS são expressos em MJ/m³, como se pode observar claramente, baixam significativamente com o aumento da percentagem de hidrogénio presente na mistura. Isto é influenciado pela baixa massa volúmica do hidrogénio (0,0824 kg/m³) comparada com a do gás natural (0,832 kg/m³)

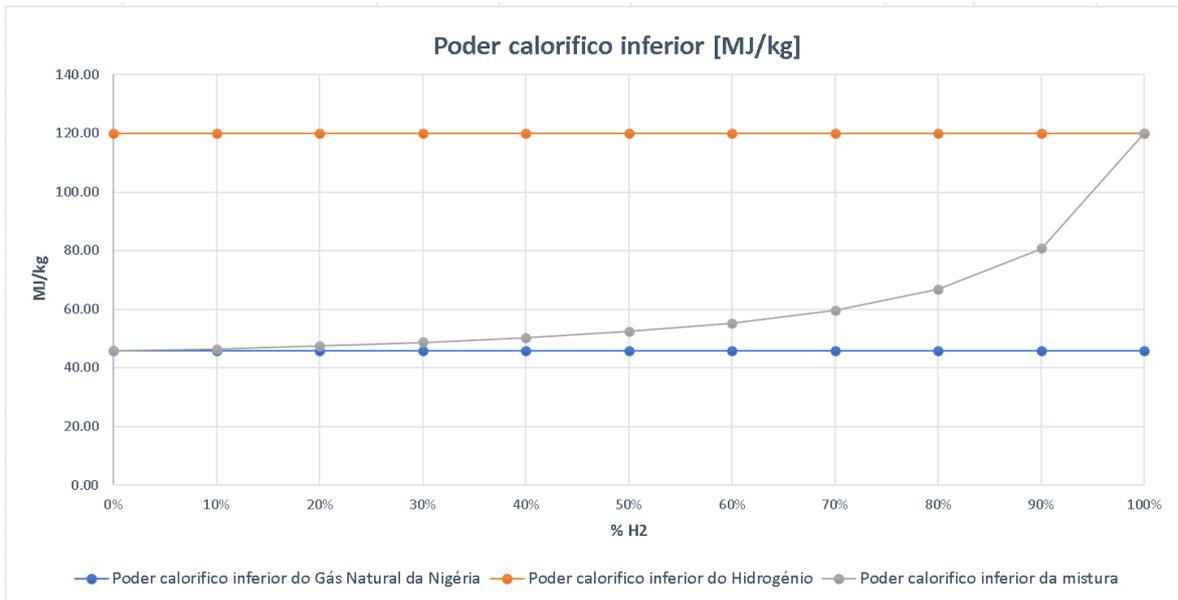


Figura 3.5. Poder calorífico inferior [MJ/kg] da mistura GN+H₂ usando diferentes percentagens de hidrogénio

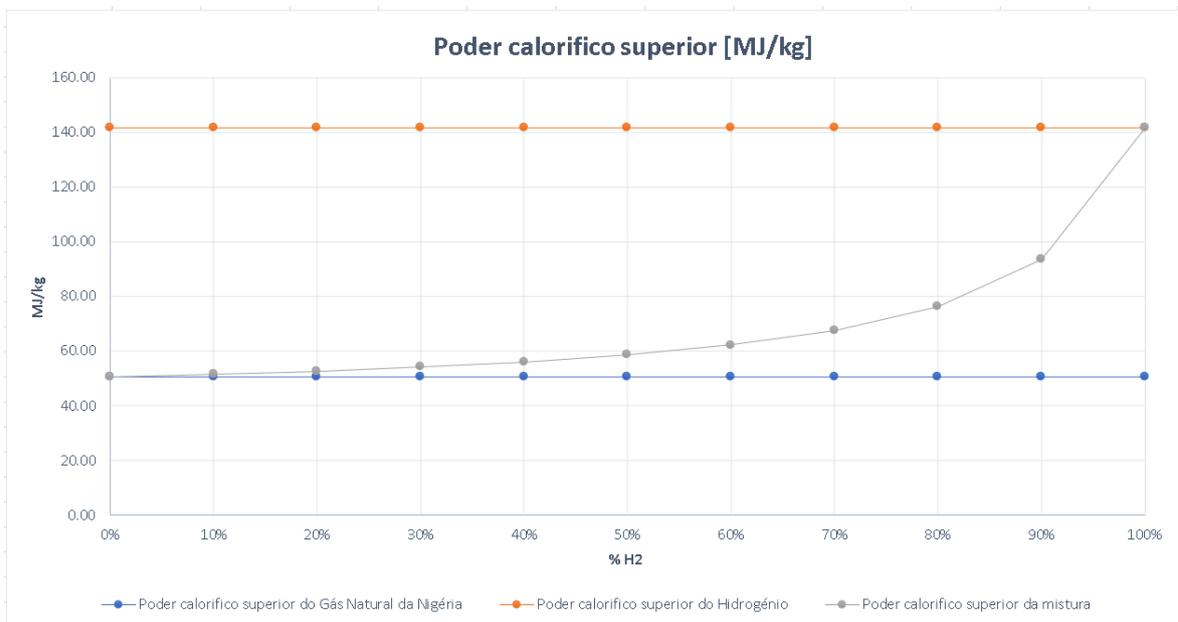


Figura 3.6. Poder calorífico superior [MJ/kg] da mistura GN+H₂ usando diferentes percentagens de hidrogénio

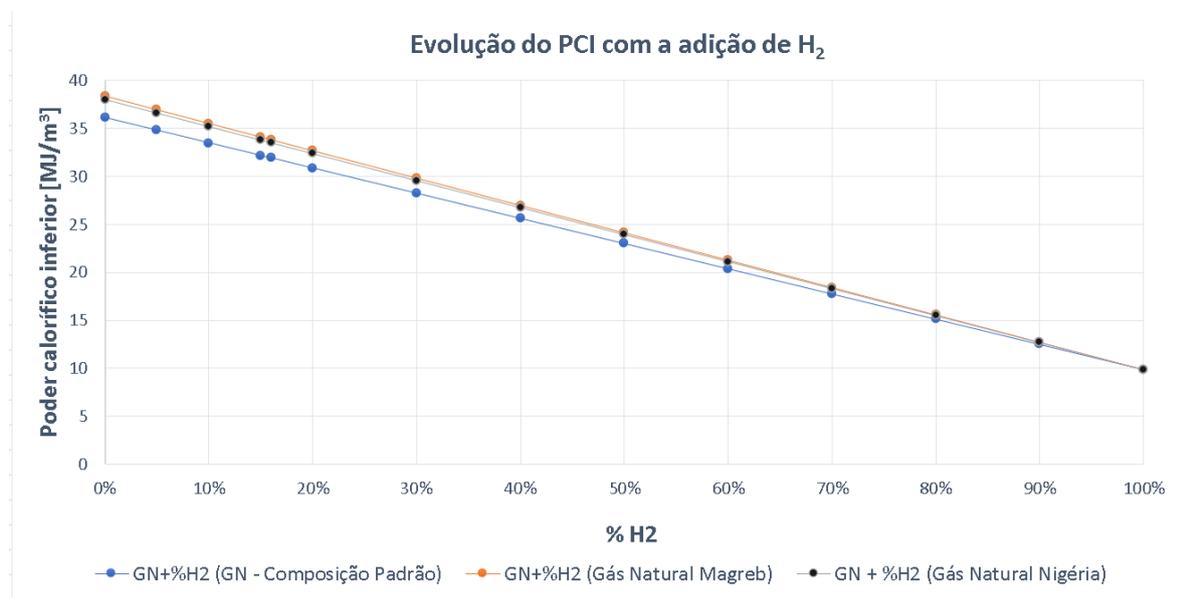


Figura 3.7. Poder calorífico inferior da mistura GN+H₂ usando diferentes percentagens de hidrogénio

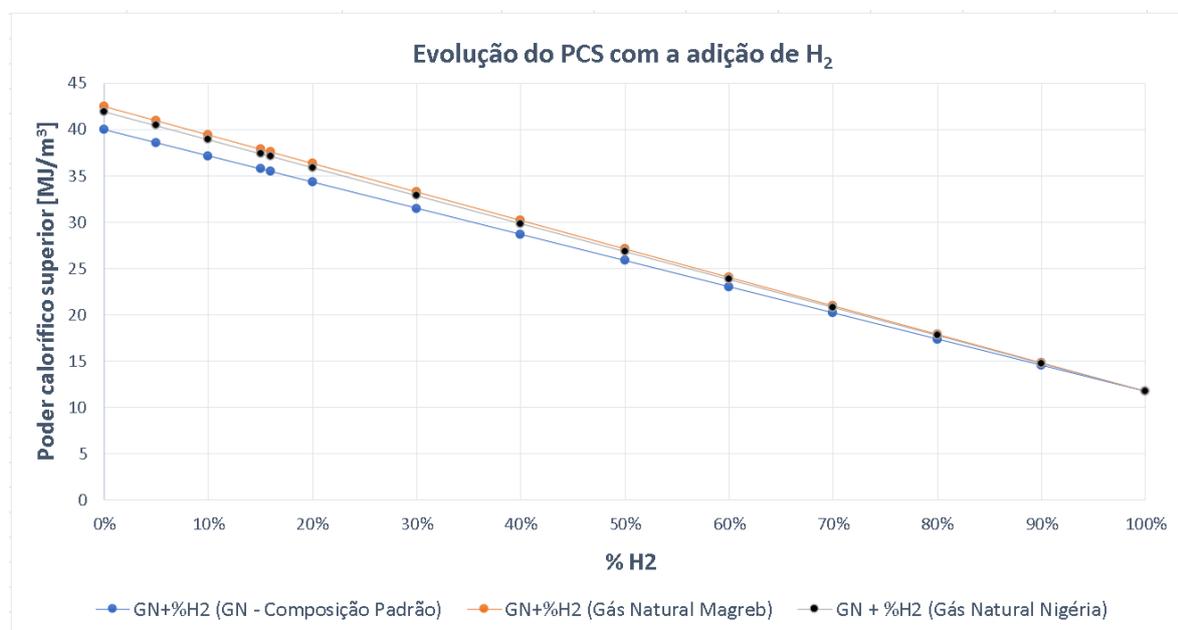


Figura 3.8. Poder calorífico superior da mistura GN+H₂ usando diferentes percentagens de hidrogénio

Com 100% de gás natural o poder calorífico ronda os 39 MJ/m³ enquanto que, usando somente hidrogénio como combustível, baixa para valores na ordem de 10 MJ/m³, ou seja, uma redução de aproximadamente 75%. Através da análise dos resultados obtidos para as diferentes misturas é possível concluir que é necessário aumentar o caudal volúmico de combustível (mistura gás natural com hidrogénio), à medida que a percentagem de hidrogénio presente aumenta, de modo a garantir que a potência libertada no processo de

combustão se mantém. Através da Figura 3.9 é possível observar que, para uma mistura de 100% de hidrogénio, é necessário aumentar o caudal volúmico em 3,6 vezes relativamente a uma mistura de 100% de gás natural para manter a mesma potência.

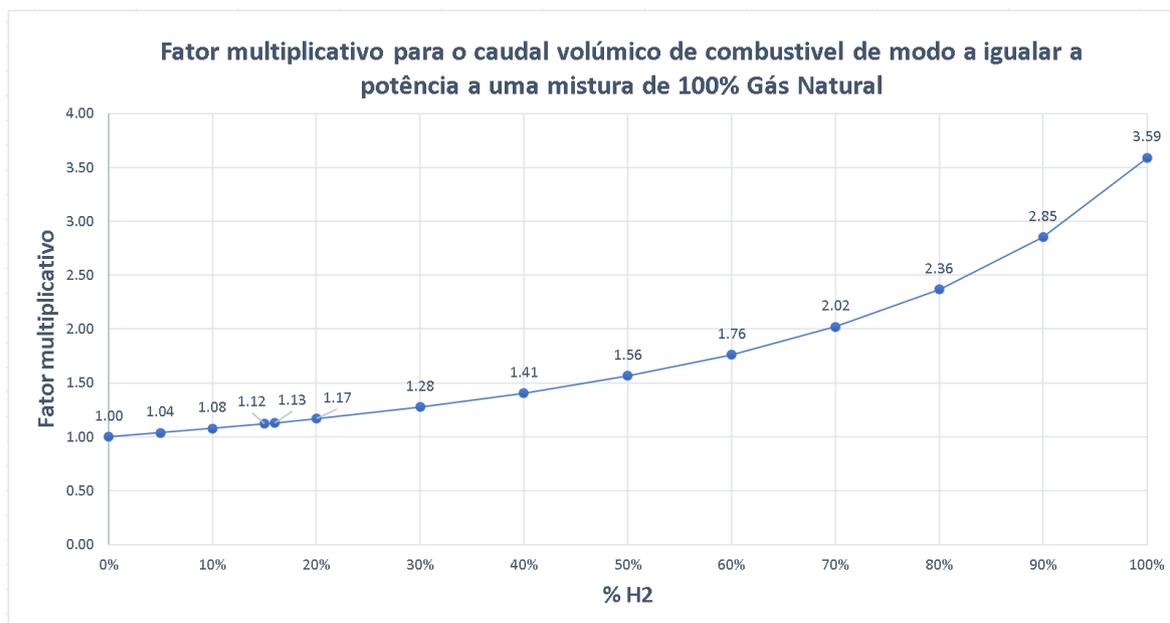


Figura 3.9. Fator multiplicativo para o caudal volúmico de combustível de modo a igualar a potência a uma mistura de 100% Gás Natural (Nigéria)

3.3.4. Índice de Wobbe

O índice de Wobbe foi criado para fornecer uma indicação de várias propriedades de combustão de uma determinada composição de um gás e, portanto, prever como esse mesmo gás se comporta num queimador. Se dois combustíveis tiverem índices de Wobbe idênticos, para determinados valores de pressão e posição de abertura da válvula do queimador, o débito de energia também será idêntico. Normalmente, são permitidas variações de até 5%, de maneira que não haja complicações numa perspetiva do consumidor. Este índice é um dos parâmetros usados no projeto de queimadores e, de certa forma, perceber se, com alteração do combustível, é possível continuar a usar o mesmo queimador. Por outras palavras a faixa do índice de Wobbe permite que certo gás e queimador sejam vistos como completamente compatíveis. Este índice depende do poder calorífico (PC) e da densidade específica (d_e) de um determinado gás ou mistura de gases. Sabendo que a massa molar do ar seco é 28,96 kg/kmol, o índice de Wobbe é calculado segundo a equação (3.11).

$$IW = \frac{PC}{\sqrt{d_e}} = \frac{PC}{\sqrt{\frac{M_{m_{mistura}}}{M_{m_{ar\ seco}}}}} \left[\frac{MJ}{Nm^3} \right] \quad (3.11)$$

O índice de Wobbe também pode ser medido experimentalmente com Wobbímetros que são aparelhos que unem a bomba calorimétrica (medem o poder calorífico) com o medidor de massa específica e fornecem diretamente o seu valor.

Nos cálculos efetuados foram usadas as 3 composições de gases anteriormente descritas, com a adição de uma determinada percentagem de hidrogénio. Foi calculado o índice de Wobbe superior e inferior da mistura, usando o poder calorífico superior e inferior, respetivamente.

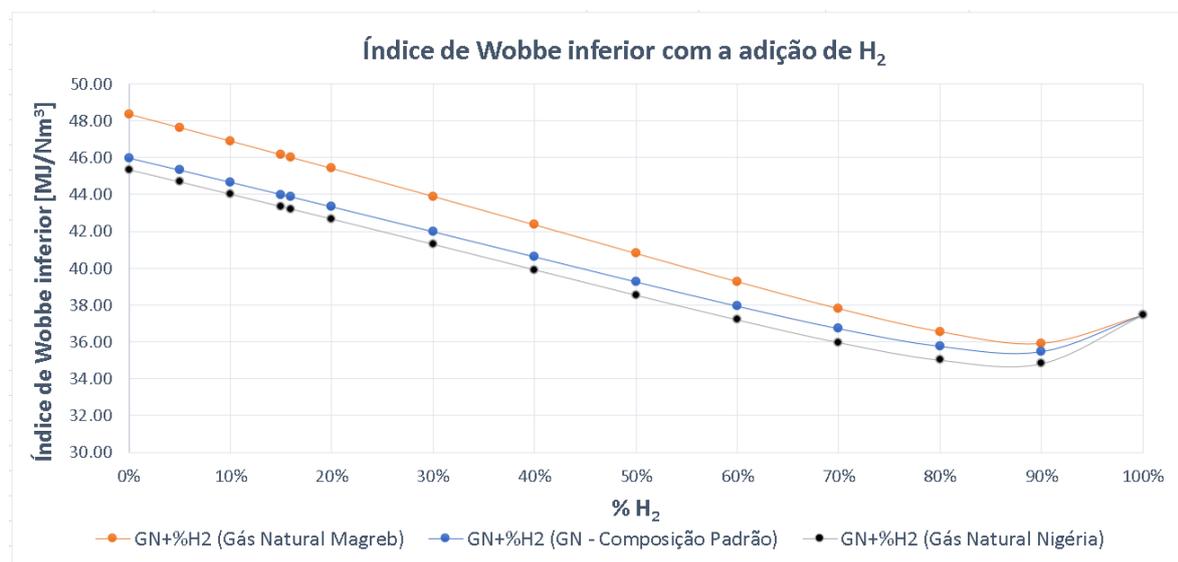


Figura 3.10. Índice de Wobbe inferior com diferentes percentagens de H₂

As três composições do gás natural apresentam um índice de Wobbe inferior e superior elevado na ordem de 46 MJ/Nm³ e 52 MJ/Nm³, respetivamente. Se compararmos com o hidrogénio, este tipo de gás apresenta um valor inferior, 38 MJ/Nm³ para o índice de Wobbe inferior e 45 MJ/Nm³ para o índice de Wobbe superior. A inversão na curva registada no final, deve-se ao facto de a densidade do hidrogénio ser substancialmente inferior á do gás natural, e como a mistura nesse intervalo é quase toda ela composta por hidrogénio, o índice de Wobbe aumenta.

Para haver compatibilidade de diferentes gases num mesmo queimador, a diferença não pode ir além dos 5%. Portanto, para um queimador não sofrer qualquer alteração nas

suas características, a máxima percentagem de hidrogénio que se pode introduzir no gás natural é de 16% conforme se pode concluir a partir da análise da Figura 3.11.

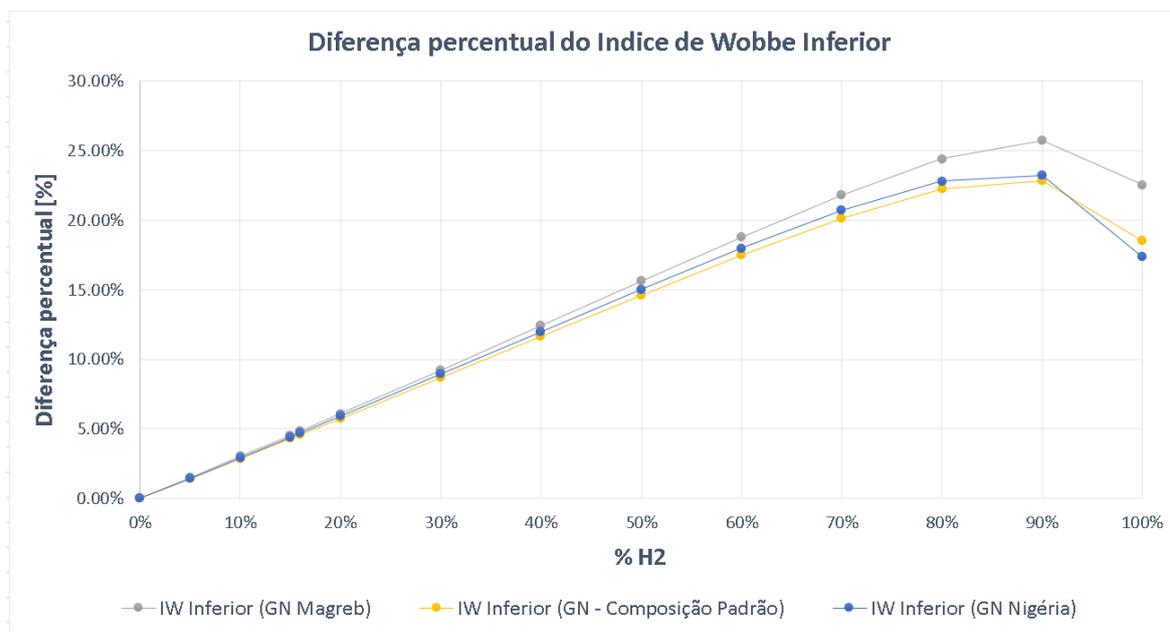


Figura 3.11. Diferença percentual do Índice de Wobbe inferior

3.3.5. Temperatura adiabática de chama

Um dos parâmetros importantes na intercambiabilidade dos gases é a temperatura adiabática de chama, ou seja, a temperatura máxima que pode ocorrer num processo de combustão. A temperatura dos produtos da combustão é quase sempre inferior à temperatura adiabática de chama, uma vez que ocorrem perdas de calor, sobretudo por radiação, dos produtos da reação para a envolvente do sistema reativo.

A temperatura adiabática de chama é calculada por um processo iterativo (utilizando o suplemento solver no Excel) uma vez que desconhecemos a temperatura final e consequentemente a entalpia dos produtos da combustão. O cálculo é regido pela equação (3.12).

$$\sum N_p (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_p = \sum N_r (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_r \quad (3.12)$$

Utilizando a composição do gás da Nigéria, foi calculado para 0% de excesso de ar, as várias temperaturas adiabáticas de chama para diferentes quantidades/percentagens de hidrogénio presentes na mistura do combustível.

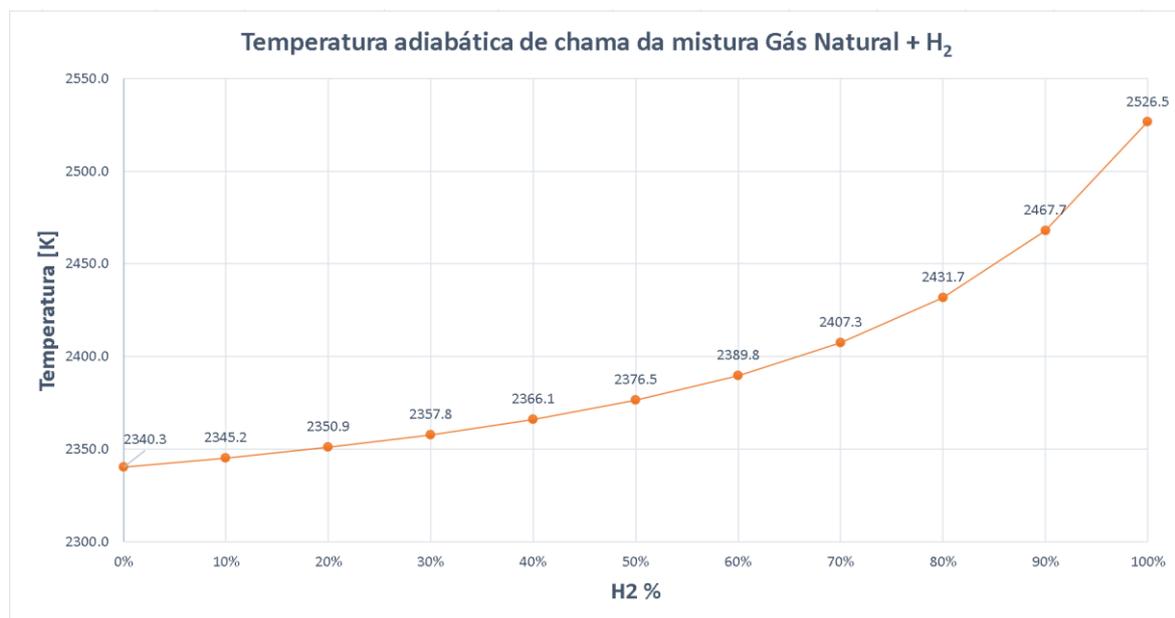


Figura 3.12. Temperatura adiabática de chama de diferentes composições de Gás Natural + H₂

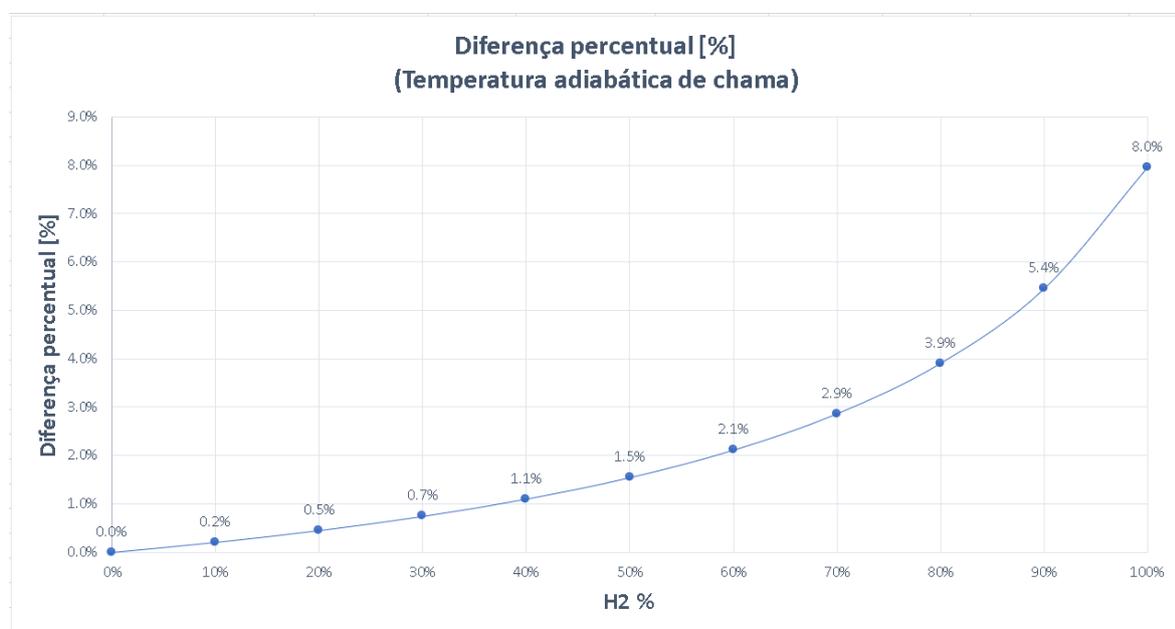


Figura 3.13. Diferença percentual - Temperatura adiabática de chama de diferentes composições de Gás Natural + H₂

Como é possível observar pela Figura 3.12 a temperatura adiabática de chama aumenta com o aumento da percentagem de hidrogénio na mistura. Nos extremos podemos observar que a temperatura adiabática de chama aumenta cerca de 8%. Se a mistura for constituída somente por gás natural ou hidrogénio, esta temperatura é de 2340,35 K e 2526,5 K, respetivamente.

3.3.6. Temperatura de condensação dos produtos da combustão

Em muitos processos industriais é exigido que a temperatura de exaustão dos gases de combustão tenha que estar acima da temperatura de condensação do vapor de água. Por exemplo, no ramo da cerâmica, este requisito deve-se ao facto do vapor de água condensado poder provocar danos nos materiais de elevada qualidade expostos ao processo de cozedura. Para proceder ao cálculo da temperatura de condensação do vapor de água, foi calculada a fração molar de cada gás (CO_2 ; H_2O ; N_2) conforme apresentado em percentagem na Figura 3.14.

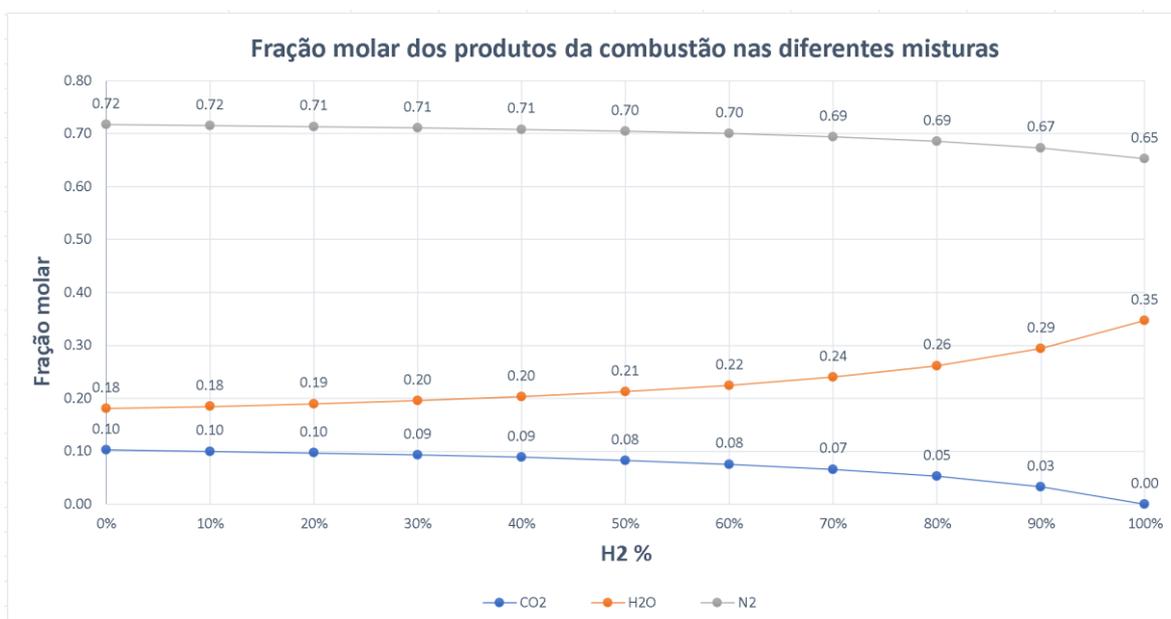


Figura 3.14. Fração molar dos produtos da combustão [CO_2 ; H_2O ; N_2] para uma combustão estequiométrica

Posteriormente usando a fração molar do H_2O foi calculada a pressão parcial do mesmo e por último, foi expressa a temperatura de condensação da água presente nos produtos de combustão das diversas misturas com diferentes percentagens de hidrogénio como é demonstrado na Figura 3.15.

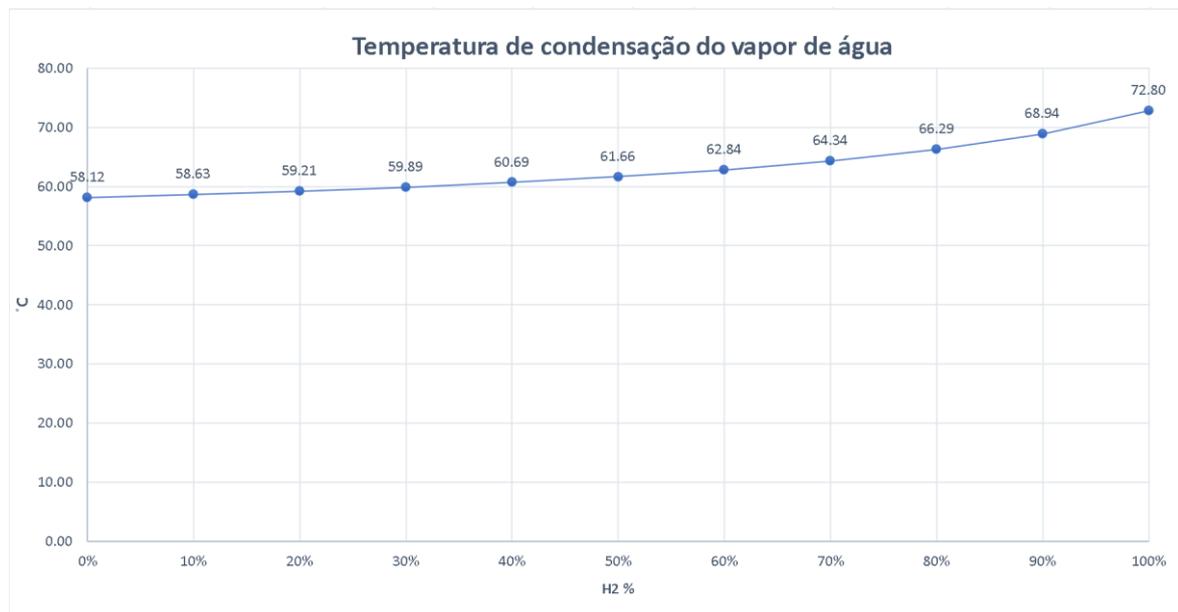


Figura 3.15. Temperatura de condensação do vapor de água dos gases de combustão para diferentes misturas de gás natural e hidrogénio

3.3.7. Razão ar-combustível/ Combustão com excesso de ar/ Combustão com o aumento da percentagem de O₂ no ar

A quantidade mínima de ar necessária para a combustão ser completa é denominado ar estequiométrico ou ar teórico. Neste caso, o combustível é queimado na totalidade, nenhum oxigénio não combinado está presente nos produtos dessa mesma combustão.

Numa primeira abordagem, num ponto de vista teórico e com base na equação (3.13), foi calculado a razão ar-combustível ($\text{kg}_{\text{ar}}/\text{kg}_{\text{combustível}}$) de misturas com gás natural e diferentes percentagens de hidrogénio:

$$AC = \frac{m_{\text{ar}}}{m_{\text{combustível}}} = \frac{n_{\text{ar}} \times M_{\text{mar}}}{n_{\text{combustível}} \times M_{\text{mcombustível}}} \quad (3.13)$$

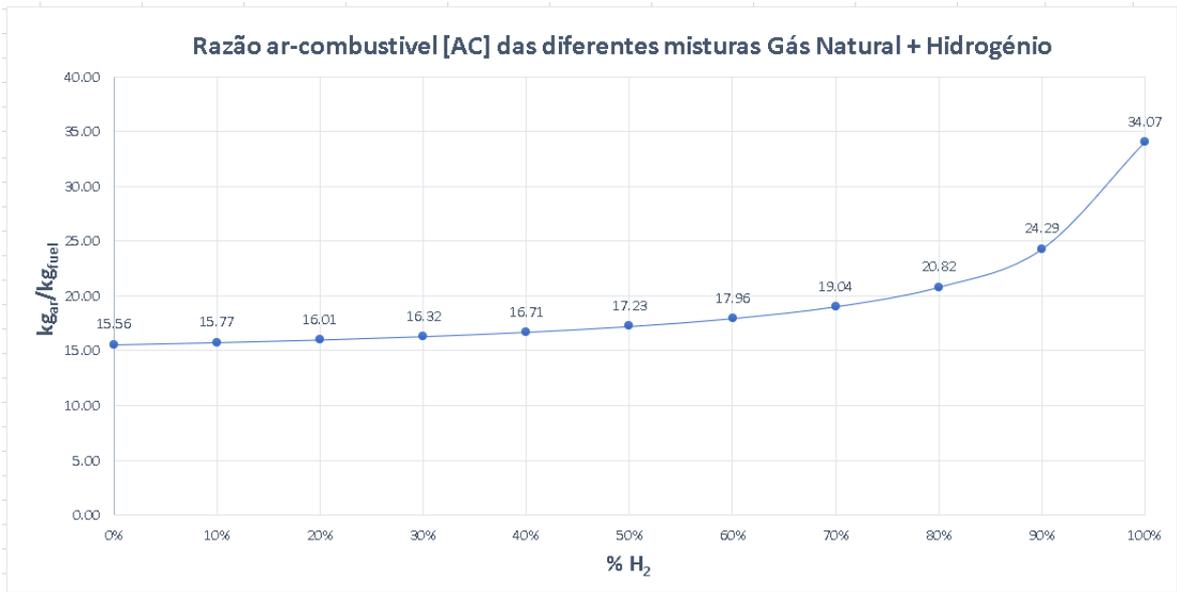


Figura 3.16. Razão ar-combustível [AC] das diferentes misturas Gás Natural + Hidrogénio

Posteriormente, através da equação (3.14) foram também calculados os quilogramas necessários de ar por MJ de combustível considerando 0% de excesso de ar na mistura de gás natural com diferentes percentagens de hidrogénio:

$$Z_{st} \times 4.76 \left[\frac{\text{kmol}_{\text{ar}}}{\text{kmol}_{\text{fuel}}} \right] \times \frac{1}{\text{PCI}} \left[\frac{\text{m}^3_{\text{fuel}}}{\text{MJ}} \right] \times \frac{1}{V_m} \left[\frac{\text{kmol}_{\text{fuel}}}{\text{m}^3_{\text{fuel}}} \right] \times M_{\text{mar}} \left[\frac{\text{kg}_{\text{ar}}}{\text{kmol}_{\text{ar}}} \right] = \frac{\text{kg}_{\text{ar}}}{\text{MJ}} \quad (3.14)$$

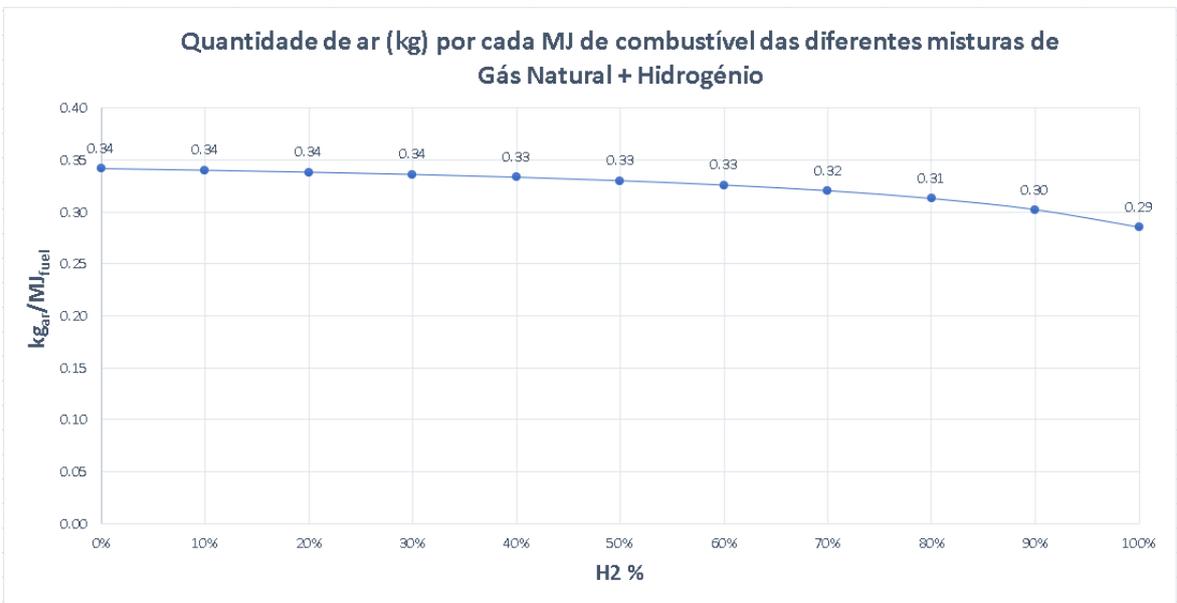


Figura 3.17. Quantidade de ar (kg) por cada MJ de combustível das diferentes misturas de Gás Natural + Hidrogénio

Como é possível observar pela Figura 3.16, a razão ar-combustível em termos de massa aumenta com a quantidade de hidrogénio presente na mistura. O incremento maior que ocorre dos 90% para 100% da percentagem de hidrogénio é explicado devido à combinação de dois efeitos: a redução da massa molar do combustível e a redução das necessidade de oxigénio que decorre do aumento da percentagem de H_2 .

Em termos de energia (Figura 3.17) é notável a diminuição da quantidade de ar por MJ de combustível. Se compararmos um combustível somente com gás natural e apenas hidrogénio, esta diminuição é superior a 16%.

É claro que em processos industriais a utilização da quantidade de ar teórico raramente acontece, está sempre associado um determinado excesso de ar ao processo de combustão. O excesso de ar num processo de combustão vai alterar a temperatura adiabática de chama, a temperatura de condensação do vapor de água e claro, a razão ar-combustível.

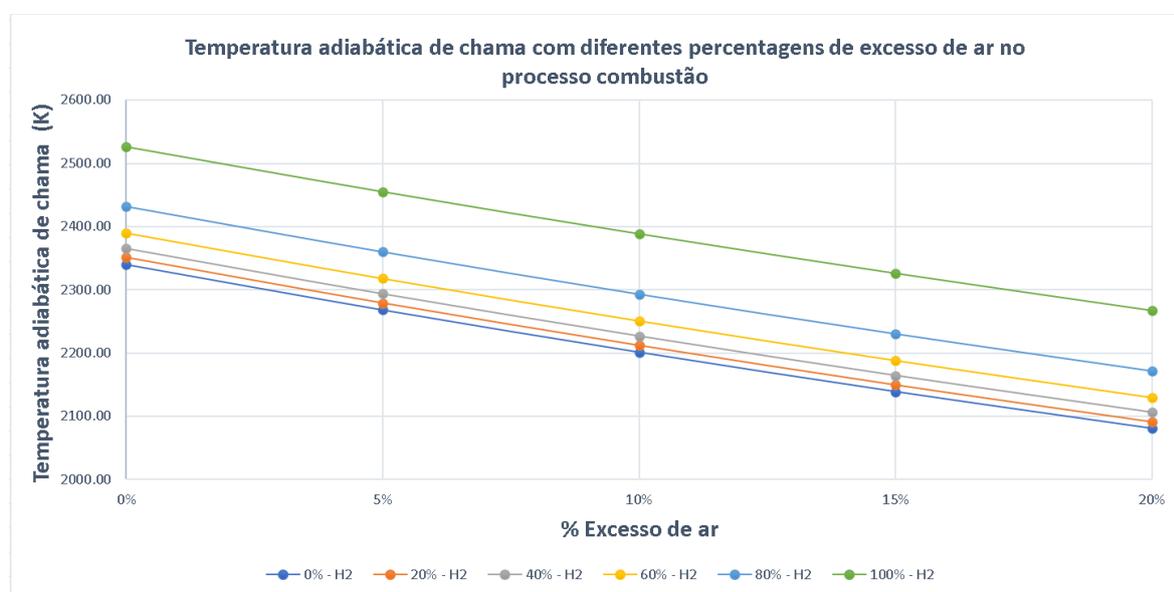


Figura 3.18. Temperatura adiabática de chama com diferentes percentagens de excesso de ar no processo de combustão

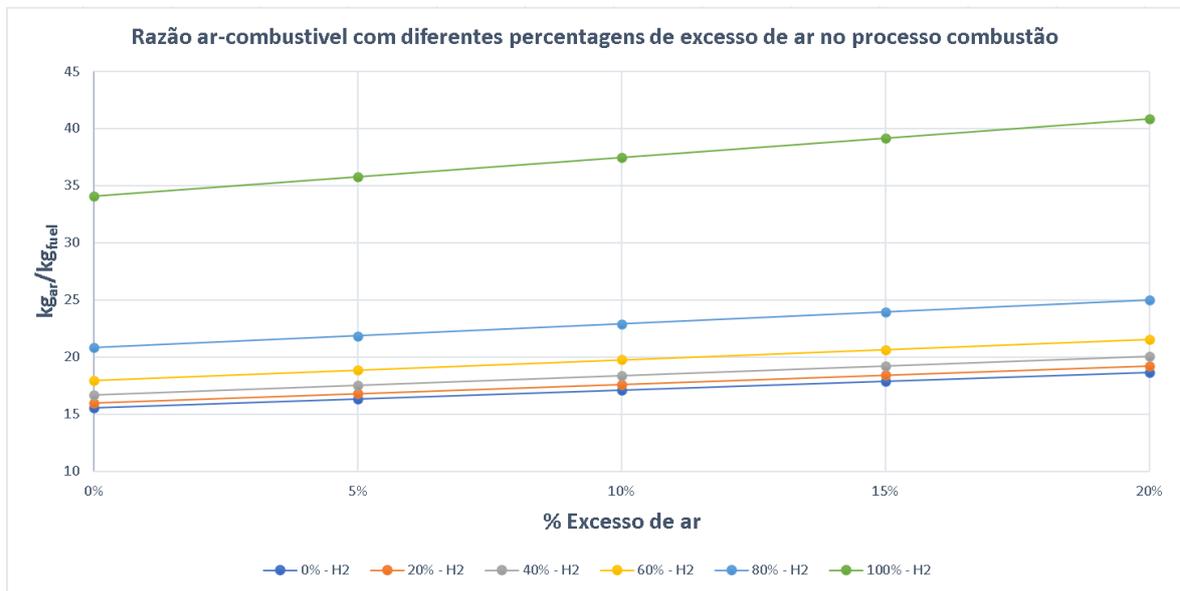


Figura 3.19. Razão ar-combustível com diferentes percentagens de excesso de ar no processo de combustão

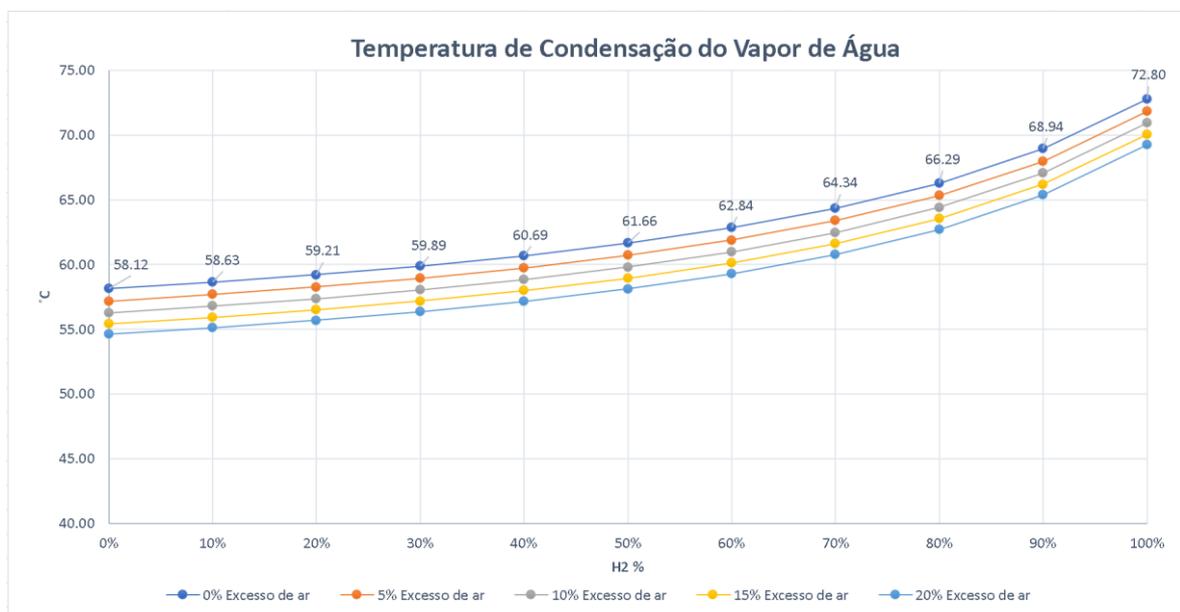


Figura 3.20. Temperatura de condensação do vapor de água dos gases de combustão para diferentes misturas de gás natural e hidrogénio e percentagens de excesso de ar

Através da visualização das Figura 3.18 e Figura 3.19 é possível observar que existe uma clara diminuição da temperatura adiabática de chama e um aumento da razão ar-combustível com o aumento da percentagem de excesso de ar na combustão. Se abordamos um processo industrial de combustão com 20% de excesso de ar somente com hidrogénio (100%) a temperatura adiabática de chama diminui dos 2526 K para os 2267 K. Esta

diminuição pode ser explicada pelo facto de que quando se introduz uma percentagem de excesso de ar na combustão ocorre uma alteração da entalpia dos gases dos produtos da combustão.

Na Figura 3.20 são apresentadas as temperaturas de condensação variando a percentagem de H_2 na mistura bem como uma variação de 0% a 20% de excesso de ar na combustão. É possível concluir que, com o aumento da percentagem de excesso de ar na combustão, a temperatura de condensação diminui. Isto deve-se ao facto da fração molar de H_2O nos produtos da combustão diminuir, fazendo com que a pressão parcial baixe.

O excesso de ar é então um fator muito importante em que cada indústria deve ajustar estas percentagens de forma a ter os requisitos necessários para, por exemplo no caso da indústria cerâmica, proceder ao processo de cozedura das suas peças.

A Figura 3.21 e a Figura 3.22 expressam qual o efeito do aumento da percentagem de O_2 presente no ar de 21% a 100% (esta variação pode ser conseguida na prática através de um processo de enriquecimento do ar com oxigénio produzido especialmente para esse efeito). É notório e expectável que a quantidade de ar (enriquecido) necessária por quilograma de combustível diminua com esse aumento e, pelo contrário, a temperatura adiabática de chama aumente.

Por exemplo, se analisarmos numa mistura de 50% de gás natural e 50% de hidrogénio e numa composição do ar de 35% O_2 e 65% N_2 a temperatura adiabática de chama é de 3214K, um aumento muito significativo face à temperatura utilizando a composição real do ar (2376K) que pode originar reações não desejáveis entre os próprios produtos de combustão.

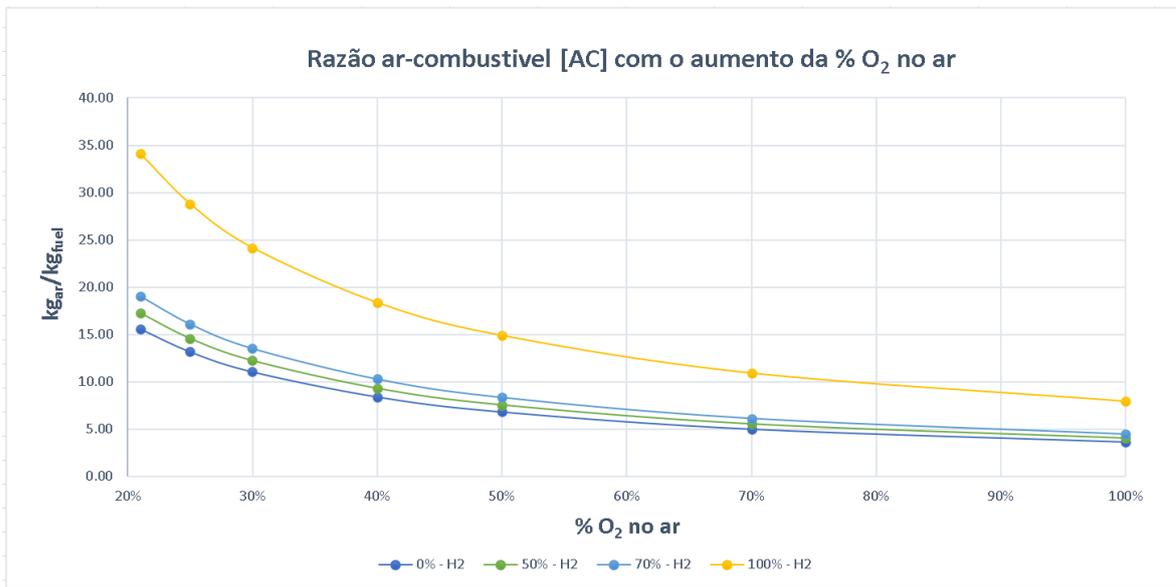


Figura 3.21. Razão ar-combustível [AC] com aumento da % O₂ no ar

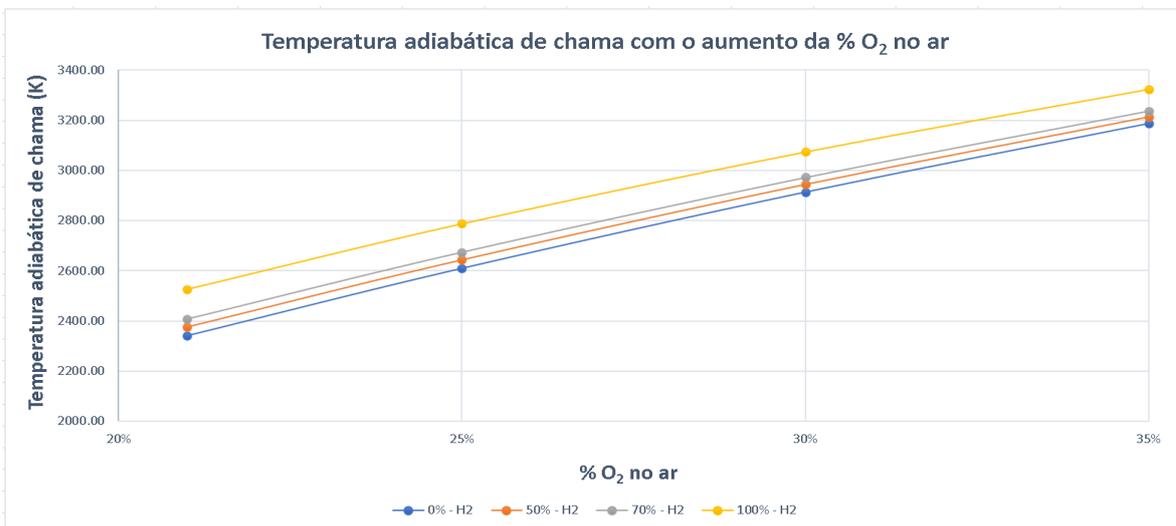


Figura 3.22. Temperatura adiabática de chama com aumento da % O₂ no ar

Concluindo, numa perspetiva de excesso de ar e quantidade de O₂ no ar, as indústrias/empresas têm que ajustar estas duas variáveis considerando o que necessitam para os seus processos.

3.3.8. Trocas de calor por radiação / emissividade da chama

A transferência de calor em câmaras de combustão é um conjunto complexo de fenómenos que envolvem trocas de calor por radiação, convecção e condução térmica, sendo a radiação térmica a forma predominante. Na indústria de cerâmica, um dos fatores chave para a cozedura das peças é a radiação emitida pela chama. As trocas de calor por radiação

é um efeito combinado da radiação de partículas de carbono incandescente (no caso do gás natural a formação destas partículas é quase nula) e da emissividade dos gases de combustão (CO_2 e H_2O), sendo que a emissividade destes gases varia com a temperatura, formato da câmara de combustão e pressão parcial dos gases.

A emissividade total dos gases de combustão é calculada pela equação (3.15) [31].

$$\epsilon_g = \epsilon_{\text{CO}_2} + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta\epsilon \quad (3.15)$$

onde:

ϵ_{CO_2} : Emissividade de CO_2 ;

$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$: Emissividade do H_2O ;

$\Delta\epsilon$: Fator de correção da mistura $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Com recurso aos gráficos apresentados no Anexo B foram retirados um conjunto de pontos e inseridos no Excel. Foi feita uma regressão linear desses mesmos pontos sendo assim possível retirar tanto os valores finais da emissividade do CO_2 e H_2O como o fator de correção. Os valores das emissividades do CO_2 e H_2O dependem do fator p (pressão parcial do gás (atm)) e L (espessura ótica do envoltório de gases (m)) e da temperatura dos gases de combustão (K). A pressão parcial do gás depende da composição molar dos produtos da combustão e é calculada através da multiplicação entre a fração molar do gás considerado e a pressão absoluta da câmara de combustão, neste caso 1 atm (pressão atmosférica). O valor do fator L , depende da geometria da câmara de combustão, foi assumido que é sempre igual à unidade e para a temperatura dos gases de combustão assumiu-se que seria a temperatura de chama adiabática.

O fator de correção da mistura depende igualmente da temperatura, da pressão parcial dos gases de combustão e do formato da câmara de combustão.

Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.23 e na Figura 3.24.

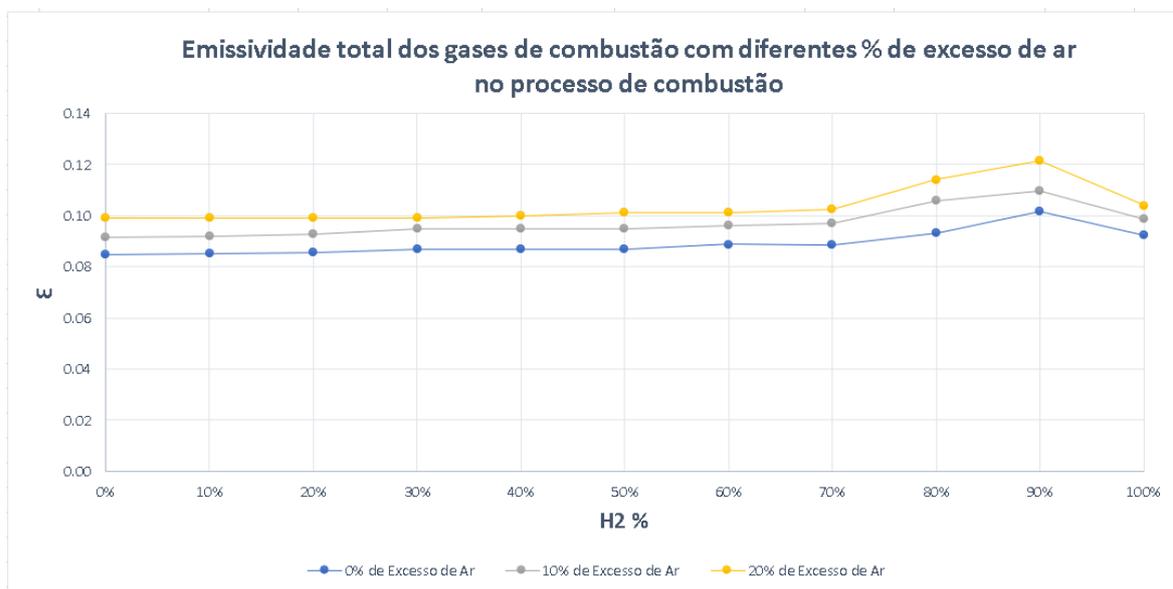


Figura 3.23. Emissividade total dos gases de combustão com diferentes % de excesso de ar no processo de combustão

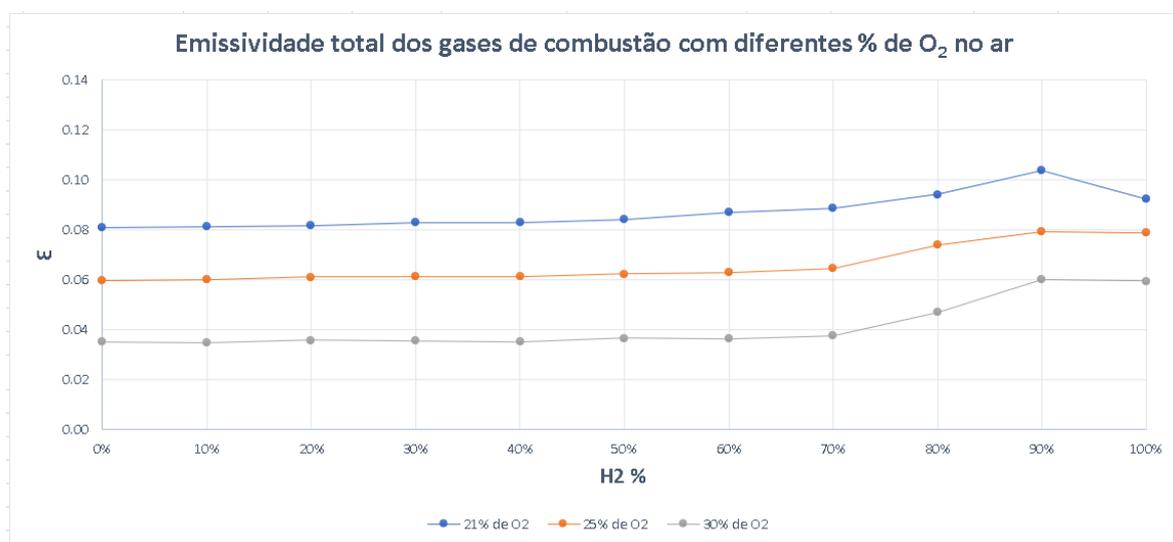


Figura 3.24. Emissividade total dos gases de combustão com diferentes % de O₂ no ar

A emissividade da total dos gases de combustão varia com a percentagem de excesso de ar e com o teor de oxigénio no ar de combustão.

É possível observar que a emissividade total dos gases se mantém praticamente constante com o aumento da percentagem de hidrogénio no gás natural.

Relativamente ao excesso de ar, a emissividade aumenta com maiores percentagens de excesso de ar, uma vez que com o aumento do excesso de ar a temperatura adiabática de chama diminui, fazendo com que haja um incremento na emissividade total dos gases.

Com o aumento da percentagem de oxigénio no ar a pressão parcial aumenta, é de esperar que a emissividade aumente, mas com o incremento desse teor de oxigénio a temperatura de chama aumenta bastante. Esse aumento de temperatura sobrepõe-se ao aumento da pressão parcial fazendo com que a emissividade diminua drasticamente.

3.3.9. Limites de inflamabilidade

No dia a dia, é comum afirmar que certos gases e misturas de gases são “inflamáveis”, mas na prática só ocorre inflamação se a concentração do combustível estiver dentro de limites bem definidos, conhecidos como limite de inflamabilidade superior e limite de inflamabilidade inferior. Estes limites são indicadores essenciais para evitar a ignição, e consequente explosão de misturas inflamáveis. Fora destes limites, a taxa de reação e subsequente libertação de energia não é suficiente para autossustentar a reação uma vez retirada a fonte de ignição, pelo que não é possível haver propagação de chama e explosão.

Os limites de inflamabilidade são então muito importantes para a operação em segurança de uma grande diversidade de processos industriais. Estes limites são influenciados pela pressão e temperatura da mistura e pela composição química do oxidante. Relativamente ao oxidante comparando o oxigénio com o ar, os limites de inflamabilidade, em oxigénio, são relativamente maiores devido à temperatura adiabática de chama ser muito superior [30].

No caso em estudo, foram consideradas condições PTP e que o oxidante é o ar.

Na Tabela 3.2 são apresentados alguns limites de inflamabilidade (superior e inferior) em percentagem volúmica (concentração molar) de alguns gases.

Tabela 3.2. Limites de inflamabilidade de diferentes gases [32]

Limites de inflamabilidade		
Componente	% Volume	
	LII (%)	LSI (%)
H ₂	4,0	75,0
CH ₄	5,0	15,0
C ₂ H ₆	3,0	12,4
C ₃ H ₈	2,1	9,5
CO ₂	0,0	0,0
N ₂	0,0	0,0
H ₂ O	0,0	0,0

Os cálculos efetuados para calcular os limites de inflamabilidade da mistura gás-natural hidrogénio basearam-se na lei de Le Chatelier e regeram-se pela equação (3.16) [32].

$$L_m = \frac{100}{\sum \frac{P_i}{L_i}} \quad (3.16)$$

em que P_i é o valor percentual do componente i na mistura tal que $\sum_i P_i = 100$ e L_i é o limite de inflamabilidade de cada componente individual da mistura.

Usando a composição do gás natural da Nigéria, e variando a percentagem de hidrogénio de 0 a 100% na mistura, obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 3.25.

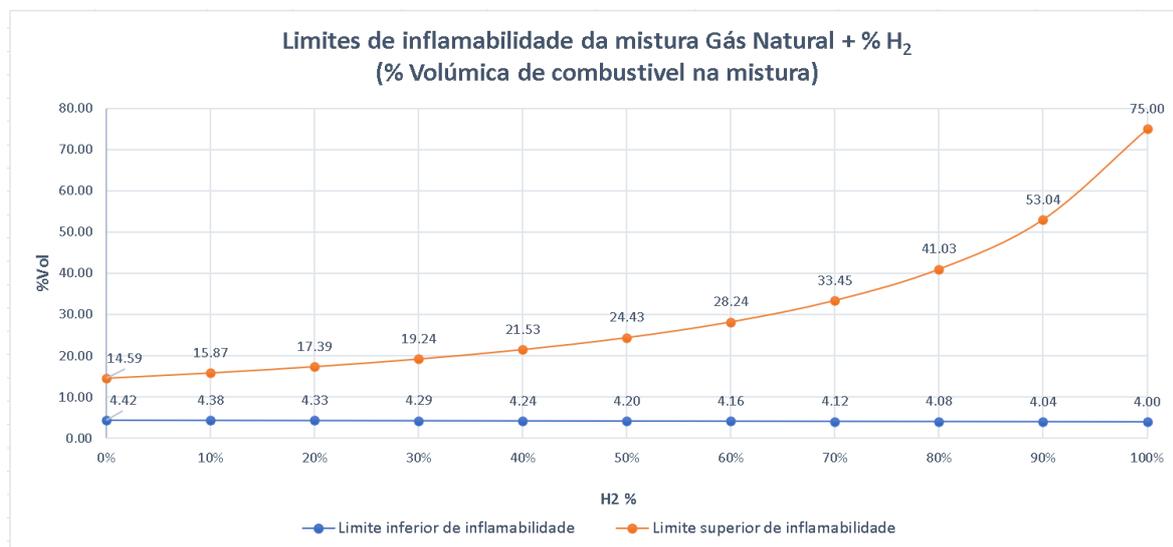


Figura 3.25. Limites de inflamabilidade da mistura Gás Natural + Hidrogénio

Como é possível observar pela Figura 3.25, a faixa de inflamabilidade aumenta imenso com a percentagem de hidrogénio presente na mistura pelo que é possível concluir que a extrema inflamabilidade que caracteriza o hidrogénio transmite-se diretamente para as suas misturas com gás-natural.

3.3.10. Emissões de CO₂

A nível industrial existe uma grande preocupação relativamente às emissões de gases com efeito de estufa. Os preços das licenças para a emissão destes gases estão cada vez mais altos e, para além disso, as licenças cada vez mais difíceis de obter.

Com a utilização do hidrogénio “verde”, ou seja, produzido a partir de fontes renováveis, não ocorre a emissão de gases que provocam efeito de estufa. Se introduzirmos no gás natural uma percentagem deste tipo de hidrogénio, as emissões vão claramente diminuir.

A emissão de CO₂ em termos energéticos e volúmicos foi calculada respetivamente a partir das equações (3.17) e (3.18).

$$\text{Emissão de CO}_2 \left[\frac{\text{kgCO}_2}{\text{KJ}} \right] = \frac{\text{kmolCO}_2}{\text{kmol}_{\text{fuel}}} \times \frac{1}{\text{PCI}} \left[\frac{\text{kmol}_{\text{fuel}}}{\text{KJ}_{\text{fuel}}} \right] \times M_{\text{m}_{\text{co}_2}} \left[\frac{\text{kgCO}_2}{\text{kmolCO}_2} \right] \quad (3.17)$$

$$\text{Emissão de CO}_2 \left[\frac{\text{kgCO}_2}{\text{m}^3_{\text{fuel}}} \right] = \frac{\text{kmolCO}_2}{\text{kmol}_{\text{fuel}}} \times \frac{1}{\text{PCI}} \left[\frac{\text{kmol}_{\text{fuel}}}{\text{KJ}_{\text{fuel}}} \right] \times M_{\text{m}_{\text{co}_2}} \left[\frac{\text{kgCO}_2}{\text{kmolCO}_2} \right] \times \text{PCI} \left[\frac{\text{KJ}_{\text{fuel}}}{\text{m}^3_{\text{fuel}}} \right] \quad (3.18)$$

De acordo com o Decreto -Lei n.º 71/2008, de 15 de Abril, do SGCIE — Sistema de Gestão dos Consumos Intensivos de Energia [33], e segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA) [34], os fatores de emissão do Gás Natural são respetivamente 64,1 e 56,6 kgCO₂/GJ. De acordo com a equação (3.17) foi obtido o valor de 58,7 kgCO₂/GJ.

De acordo com a Figura 3.26, 3.27, 3.28 e 3.29 é possível perceber a diminuição da quantidade de CO₂ em termos energéticos com diferentes percentagens de hidrogénio.

De acordo com o índice de Wobbe, para não alterar as características dos queimadores, a mistura só pode ter até 16% de hidrogénio e, para esta percentagem, a diminuição da quantidade de CO₂ é de 4,7%. A nível industrial, as empresas devem ser ambiciosas, ou seja, alterar os seus processos de forma a possibilitar a utilização de uma grande percentagem de hidrogénio verde de forma a baixar significativamente as emissões de CO₂.

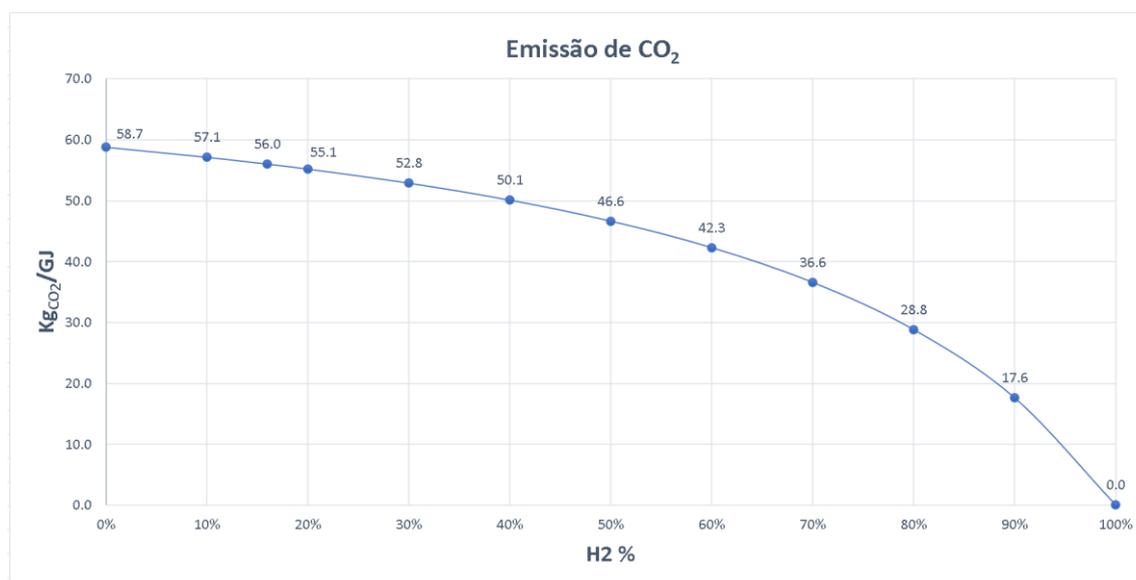


Figura 3.26. Emissão de CO₂ [kgCO₂/GJ_{fuel}] numa mistura de Gás Natural + Hidrogénio

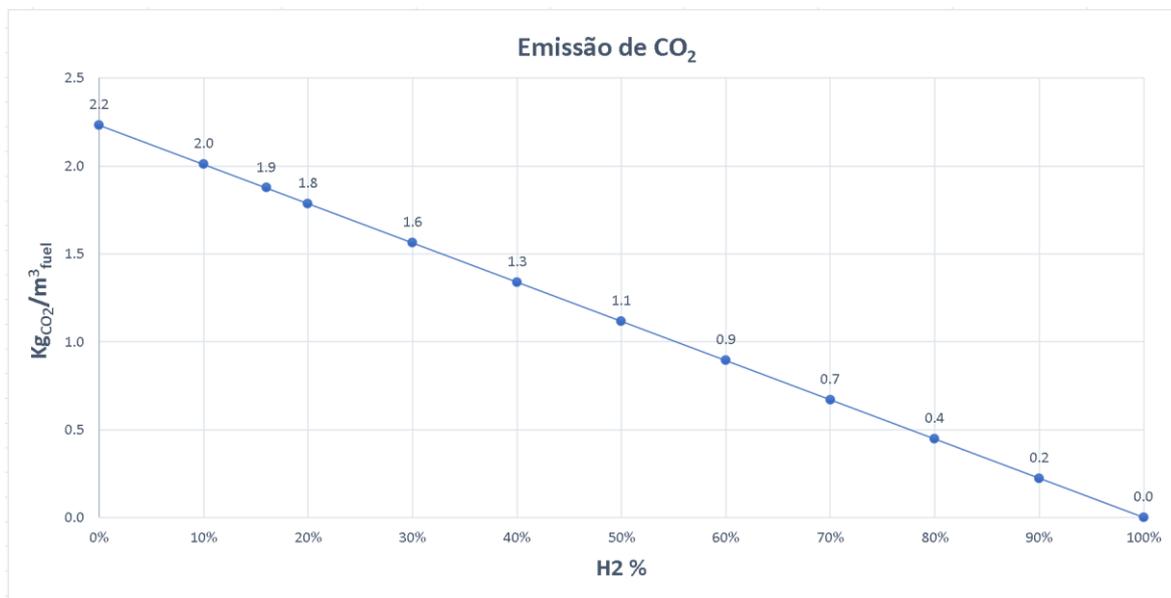


Figura 3.27. Emissão de CO₂ [kgCO₂/m³_{fuel}] numa mistura de Gás Natural + Hidrogénio

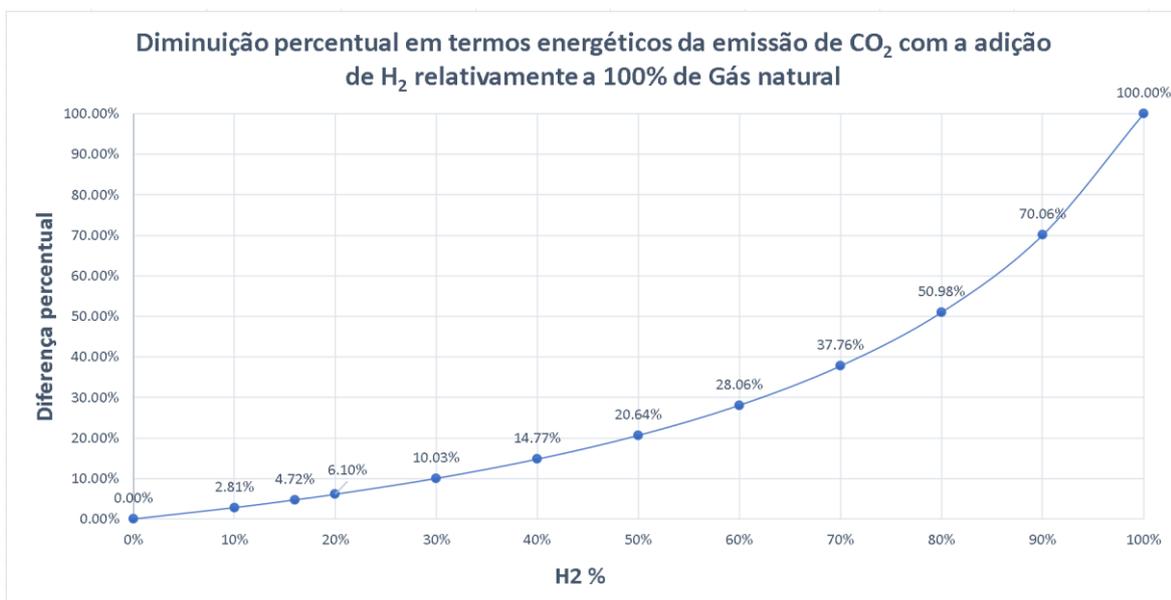


Figura 3.28. Diminuição percentual em termos energéticos da emissão de CO₂ com a adição de H₂ relativamente a 100% de Gás natural

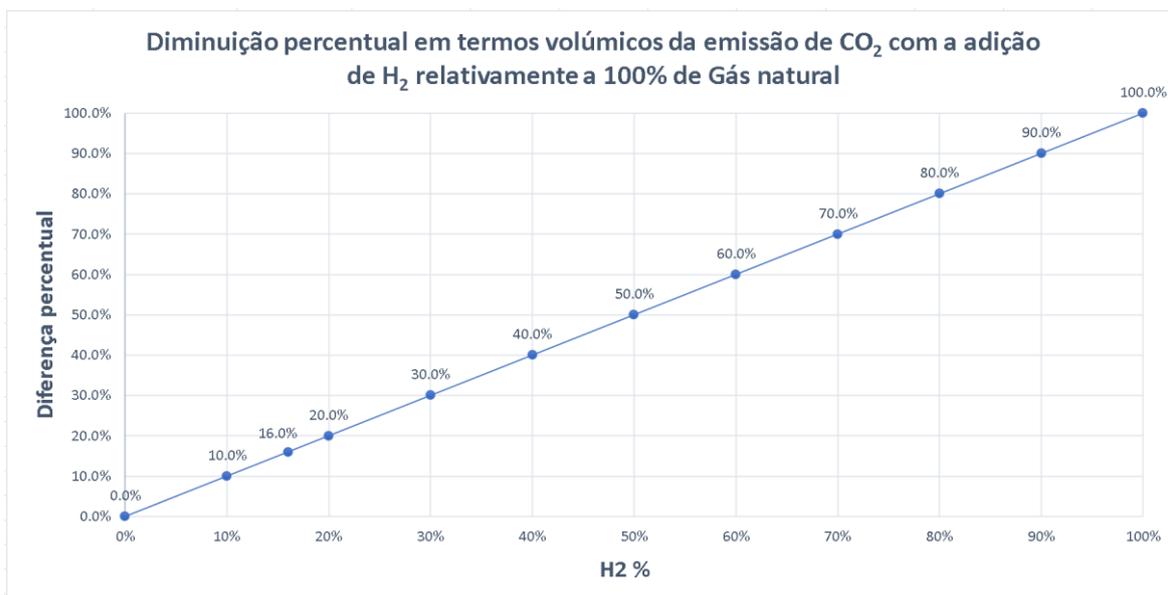


Figura 3.29. Diminuição percentual em termos volúmicos da emissão de CO₂ com a adição de H₂ relativamente a 100% de Gás natural

3.3.11. Emissões de NO_x

As atividades industriais têm geralmente associadas aos seus processos produtivos emissões de poluentes para o ar. Nesses poluentes estão incluídos os óxidos de azoto que se designam genericamente por NO_x e incluem um conjunto de vários compostos de azoto e oxigénio como o monóxido de azoto (NO), o dióxido de azoto (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O).

A formação destes compostos provêm de mecanismos térmicos a altas temperaturas (superiores a 1800 K), da reação do azoto atmosférico com radicais do hidrocarboneto, da oxidação dos compostos de azoto presentes no combustível, entre outros [30].

Variando a percentagem de hidrogénio numa mistura de metano (CH₄) e hidrogénio (H₂) as fração molares de NO_x presente nos produtos de combustão são apresentadas na Figura 3.30.

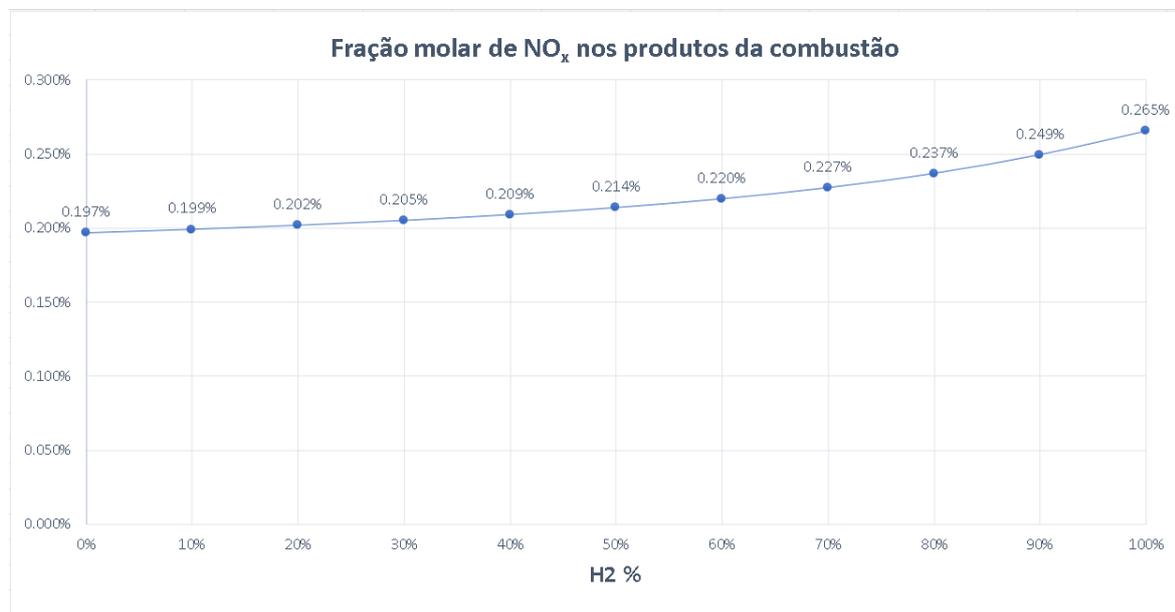


Figura 3.30. Fração molar de NO_x nos produtos da combustão de uma mistura de metano com diferentes percentagens de hidrogénio

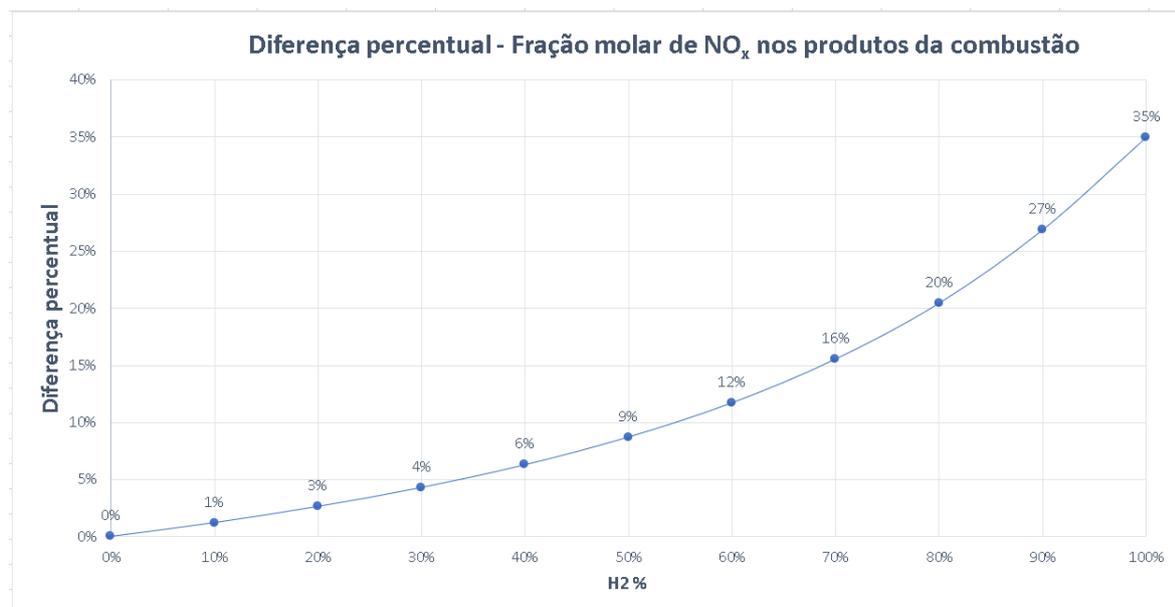


Figura 3.31. Diferença percentual - Fração molar de NO_x nos produtos da combustão de uma mistura de metano com diferentes percentagens de hidrogénio

Através da análise da Figura 3.31, a emissão de NO_x aumenta cerca de 35% na combustão de 100% de hidrogénio (H₂) em comparação com a combustão de 100% de metano (CH₄). Para combater este aumento de emissões existem diversas soluções de modo a controlar as emissões de NO_x como por exemplo: a operação de equipamentos de

combustão com baixos níveis de excesso de ar limita a quantidade de O_2 disponível na zona de reação permitindo a redução da formação destes compostos; o tratamento/recirculação dos gases de combustão e a injeção de água líquida ou vapor na câmara de combustão de modo a baixar a temperatura de combustão diminuído assim a formação de NO_x via mecanismo térmico [30, 33].

4. PROJETO DE UMA INSTALAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO VERDE DE MODO A GERAR AS NECESSIDADES DE UM FORNO DE 170 KW

Esta dissertação foi feita em conjunto com o centro tecnológico da cerâmica e do vidro (CTCV). Esta instituição possui um forno de testes intermitente de 170 kW para cozedura de peças cerâmicas. Um dos objetivos traçados pelo CTCV é a incorporação do hidrogénio verde neste mesmo forno e para isso é necessário produzi-lo de forma renovável. As características e os custos dos equipamentos necessários a este projeto foram apresentados pela empresa PRF – Gás, Tecnologia e Construção, S.A.

O forno trabalha em ciclos de 6 h e necessita de um caudal de 16 Nm³/h de gás natural. Com base na secção 3.3.3, para trocar o combustível utilizado (gás natural) por hidrogénio e para manter a mesma potência é necessário aumentar o caudal volúmico em 3,6 vezes. O caso base (combustível - 100% Gás Natural) bem como o caso atualizado (combustível - 100% Hidrogénio) estão expressos na Tabela 4.1 e na Tabela 4.2.

Tabela 4.1. Caso base – Utilização de 100% Gás Natural como combustível no forno cerâmico

Caso Base (Utilização de 100% Gás Natural)	
Potência do Forno	170 kW
Caudal de Gás Natural	16 Nm ³ /h
Caudal de Hidrogénio	0 Nm ³ /h

Tabela 4.2. Caso atualizado – Utilização de 100% Hidrogénio Verde como combustível no forno cerâmico

Caso Atualizado (Utilização de 100% Hidrogénio Verde)	
Potência do Forno	170 kW
Caudal de Gás Natural	0 Nm ³ /h
Caudal de Hidrogénio	57,6 Nm ³ /h

4.1. Equipamentos necessários

Os equipamentos necessários são: um módulo de produção local de hidrogénio (eletrolisador), uma unidade de armazenamento de hidrogénio de baixa pressão (*buffer*) e um módulo de injeção e mistura dos diferentes gases.

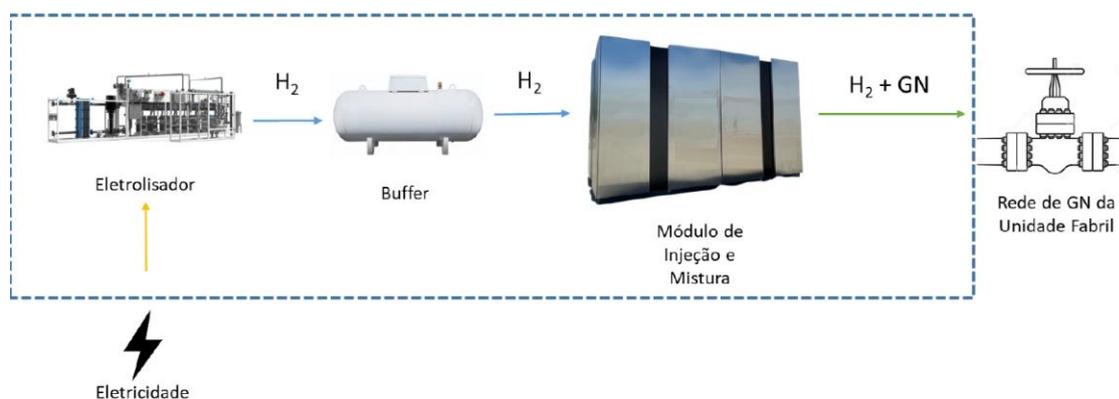


Figura 4.1. Equipamentos necessários à produção, armazenamento e injeção de hidrogénio verde na rede de Gás Natural da unidade fabril

4.1.1. Módulo de produção local de hidrogénio

O eletrolisador considerado no projeto, utiliza uma tecnologia alcalina e a sua descrição bem como alguns dos seus constituintes são apresentados na Tabela 4.3 e na Tabela 4.4.

Tabela 4.3. Descrição do eletrolisador de tecnologia alcalina

Descrição	Valor
Potência	55 kW
Capacidade de Produção Máxima	10 Nm ³ /h
Pressão do hidrogénio produzido à saída do eletrolisador	10 bar
Pureza do H ₂ produzido	99,998 %
Área ocupada pela unidade de eletrólise	1 Contentor de 20 pés
Pressão necessária de água	2 bar – 6 bar

Tabela 4.4. Descrição do eletrolisador de tecnologia alcalina

Constituintes do Eletrolisador
Purificador de água (purificador adequado para água com características típicas da água de rede)
Secagem e purificação de H ₂
Circuladores de água
<i>Chillers</i> para arrefecimento;
Quadro de controlo do processo
Retificadores de corrente AC/DC

4.1.2. Unidade de armazenamento de hidrogénio de baixa pressão (*buffer*)

O forno intermitente trabalha em ciclos de 6 horas, perfazendo uma necessidade por ciclo de 345,6 Nm³. Para este fim foi dimensionado um reservatório de 30 000 l capaz de armazenar um total de 24 kg de H₂ a uma pressão de 10 bar.

À pressão de consumo, 1 bar, 24kg de H₂ a uma pressão de 10 bar equivalem a 296,05 m³ como é demonstrado na equação (4.1).

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ \Leftrightarrow \\ V &= \frac{\left(\frac{24}{2,016} \times 10^3\right) [\text{mol}] \times 8,341 \left[\frac{\text{L} \cdot \text{kPa}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right] \times 298,15 [\text{K}]}{100 [\text{kPa}]} = 296,05 \text{ m}^3 \end{aligned} \quad (4.1)$$

Para perfazer o total de 345,6 Nm³ são necessários ainda 50 Nm³ de H₂ que serão produzidos enquanto decorre cada ciclo do forno.

Resumidamente, como este forno intermitente é usado para a realização de testes não está sempre em funcionamento. A capacidade volúmica do *buffer* é de 296,05m³ e a capacidade de produção do eletrolisador é de 10 Nm³/h, ou seja, são necessárias 30h (solares)

para encher este depósito. Só é realizado um ciclo de 6h do forno quando a unidade de armazenamento de H₂ estiver cheia.

4.2. Sistemas necessários ao projeto

Para que seja introduzido o hidrogénio na unidade fabril são ainda necessários um sistema de regulação de pressão; um sistema de controlo de caudal de hidrogénio; um sistema misturador de H₂ e GN, um sistema de análise de gás e um sistema de controlo e monitorização da mistura de H₂ e GN.

4.3. Custo dos equipamentos

Como foi referido anteriormente, este projeto conta com a colaboração da empresa PRF – Gás, Tecnologia e Construção, S.A., todos os custos apresentados na Tabela 4.5 têm por base um orçamento feito por esta mesma empresa.

Tabela 4.5. Custo dos equipamentos necessários ao projeto

	Custo
Unidade de produção de H ₂	190 000,00 €
Reservatório de Baixa Pressão	96 000,00 €
Unidade de Injeção, Mistura e Controlo	62 000,00 €
Equipamento de análise	39 000,00 €
Outros custos (Montagem e Comissionamento)	68 000,00 €
Total	455 000,00 €

Para satisfazer as necessidades de produção de hidrogénio verde para o forno de 170 kW nas condições referidas anteriormente, o investimento total que a empresa necessita de fazer perfaz um total de 455 mil euros.

5. PROJETO DE UM SISTEMA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO VERDE DE MODO A GERAR AS NECESSIDADES DE UMA EMPRESA LIGADA AO RAMO CERÂMICO

Neste capítulo apresenta-se um exemplo real dos consumos de energia praticados por uma empresa ligada ao ramo cerâmico. Foi feito um estudo de viabilidade para a instalação de um sistema capaz de produzir hidrogénio renovável de modo a suprimir as necessidades da empresa substituindo o gás natural por hidrogénio verde.

As formas de energia utilizadas atualmente pela empresa são o gás natural e a eletricidade.

Na Tabela 5.1 apresentam-se os consumos de energia (em tep e GJ) e custos globais da empresa tendo em conta o Despacho n.º 17313/2008. Os preços considerados foram baseados na informação disponibilizada pela direção geral de energia e geologia e são preços médios ponderados tanto de energia elétrica como de gás natural na indústria em Portugal, informação relativa ao 2º semestre de 2021. Estes preços podem ser consultados no Anexo A.

Tabela 5.1. Consumos anuais de energia

Consumos anuais de energia - Globais								
Tipo	Unidades de medida	Quantidade Anual	Energia				Custo	
			tep	GJ	% (GJ)	% (tep)	€	% (€)
<u>Energia Elétrica</u>	MWh	5499,9	1182,45	19799,2	12%	26%	931 114,28 €	36%
<u>Gás Natural</u>	m ³ (N)	3755221,2	3409,59	142752,7	88%	74%	1 626 066,79 €	64%

A energia elétrica é utilizada para produção de ar comprimido, força motriz (ventiladores, motores diversos) e iluminação. O gás natural é utilizado principalmente nos fornos e no atomizador. O objetivo deste projeto é analisar a redução de custos obtida se os

fornos e o atomizador forem alimentados com gás natural somando diferentes percentagens de hidrogénio produzido a partir de fontes renováveis.

5.1. Análise dos principais consumidores de energia

Os maiores consumidores de energia térmica instalados na empresa são:

- Um atomizador “NETSCH”, com capacidade de evaporação de 750 l/h, que produz pó para a prensagem com cerca de 2,75% de humidade;
- Um forno túnel de vagonas de chacota de projeto “RIEDHAMMER”;
- Um forno túnel de vagonas de vidro de projeto “FORNOCERÂMICA”;
- Um forno túnel de rolos de placas de 3º fogo de projeto “RIEDHAMMER.

O consumo de gás natural dos vários equipamentos presentes na unidade fabril estão expressos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Consumo de Gás Natural dos vários equipamentos

Equipamentos			
Consumo de Gás Natural [m ³ /h]			
Atomizador	Forno Túnel de Chacota	Forno Túnel de Vidrado	Forno de Rolos de Placas
54,2	73,2	262,6	77,1

Considerando que a empresa trabalha 335 dias por ano durante 24h, o débito total de gás natural por hora bem como o número de horas em funcionamento/ano são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Total de débito de gás natural e número de horas em funcionamento por ano dos vários equipamentos

Total débito [m³ Gás Natural/h]	Número de horas em funcionamento/ano
467,1	8040

5.2. Cálculo do custo das emissões de CO₂

Para efetuar o cálculo do custo das emissões de CO₂ para a atmosfera, é necessário conhecer o fator de emissão de CO₂ do gás natural calculado anteriormente na secção 3.3.10 e o custo da tonelada de CO₂ emitido a que as empresas estão sujeitas. É de notar que o preço da tonelada de CO₂ varia diariamente.

Estes dois valores são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Total de débito de gás natural e número de horas em funcionamento por ano dos vários equipamentos

Dados	
Emissão CO ₂ [kgCO ₂ /GJ Gás Natural]	58,73
Preço da tonelada de CO ₂	83,00€

Através da Tabela 5.5 pode concluir-se que o custo anual das emissões de CO₂ da empresa é cerca de 695 895 €. Este custo vai ser reduzido quanto maior for a introdução de hidrogénio verde na rede de gás da unidade fabril.

Tabela 5.5. Emissões de CO₂ da empresa

Emissões de CO ₂				
Tipo	Unidades de medida	Quantidade Anual	Custo	
			€	% (€)
<u>Gás Natural</u>	tonCO ₂	8384	695 894,71 €	100 %

5.3. Cálculo da redução de custos com a introdução de diferentes percentagens de hidrogénio na rede de gás natural da unidade fabril

Tabela 5.6. Redução de custos com a introdução de diferentes percentagens de hidrogénio verde na rede de gás natural da unidade fabril

Utilização de Hidrogénio Verde									
Percentagem de hidrogénio	0%	10%	16%	20%	40%	60%	80%	90%	100%
Caudal necessário da mistura [m ³ /h]	467.07	503.38	527.71	545.82	656.52	823.56	1104.58	1331.80	1676.73
Consumo gás natural [m ³ /h]	467.07	453.05	443.28	436.66	393.91	329.42	220.92	133.18	0.00
Consumo hidrogénio [m ³ /h]	0.00	50.34	84.43	109.16	262.61	494.13	883.66	1198.62	1676.73
Consumo gás hidrogénio [m ³ /ano]	0.0	404720.3	678845.5	877683.6	2111383.9	3972829.8	7104638.0	9636921.0	13480877.1
Consumo gás natural [m ³ /ano]	3755221.2	3642482.6	3563938.6	3510734.4	3167075.9	2648553.2	1776159.5	1070769.0	0.0
Consumo Gás Natural/ano (TJ)	142.8	138.5	135.5	133.5	120.4	100.7	67.5	40.7	0.0
Custo Gás Natural/ano	1 626 066.8 €	1 577 249.3 €	1 543 238.6 €	1 520 200.4 €	1 371 391.1 €	1 146 863.1 €	769 103.6 €	463 659.0 €	- €
<i>Redução de custos/ano no consumo de gás natural</i>	- €	48 817.46 €	82 828.19 €	105 866.42 €	254 675.66 €	479 203.73 €	856 963.22 €	1 162 407.84 €	1 626 066.79 €
Emissão de CO ₂ da empresa [ton]	8384.3	8132.6	7957.2	7838.4	7071.1	5913.4	3965.6	2390.7	0.0
Custo anual	695 894.7 €	675 002.7 €	660 447.4 €	650 587.9 €	586 903.2 €	490 813.7 €	329 147.1 €	198 428.4 €	- €
<i>Redução de custos/ano nas emissões de CO₂</i>	- €	20 892.02 €	35 447.31 €	45 306.80 €	108 991.49 €	205 080.96 €	366 747.65 €	497 466.32 €	695 894.71 €
Total Redução de custos/ano	- €	69 709.48 €	118 275.50 €	151 173.21 €	363 667.16 €	684 284.69 €	1 223 710.87 €	1 659 874.16 €	2 321 961.50 €

Num panorama inicial, a empresa tem um consumo somente de gás natural e necessita de um caudal de 467,07 m³/h. Com base na secção 3.3.4 para se proceder à utilização de uma mistura de hidrogénio e gás natural sem haver problemas com os queimadores, essa percentagem seria de 16%. Para esta faixa, o caudal de combustível é de 527,71 m³/h, sendo 16% de hidrogénio e o restante de gás natural.

Se a mistura for composta somente por hidrogénio (combustível 100% hidrogénio), o caudal terá de ser aumentado 3,6 vezes sendo este 1676,73 m³/h.

Ao misturar uma qualquer percentagem de hidrogénio no gás natural, é obtido tanto uma redução de custos a nível do consumo de gás natural como nas emissões de CO₂. O total de redução de custos atinge o valor de 118,3 k€ com 16% de hidrogénio verde na mistura e 2321,9 k€ usando 100% de hidrogénio verde.

Ou seja, se for necessário comprar hidrogénio verde, o custo máximo de modo a não ultrapassar as reduções de custos descritas anteriormente é de 0,174 €/Nm³ conforme é descrito nas equações (5.1) - 16% de H₂ na mistura e (5.2) - 100% de H₂ na mistura.

$$\text{Custo máximo do H}_2 \text{ verde} = \frac{118275,50 \left[\frac{\text{€}}{\text{ano}} \right]}{84,43 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] \times 8040 \left[\frac{\text{h}}{\text{ano}} \right]} = 0,174 \left[\frac{\text{€}}{\text{Nm}^3} \right] \quad (5.1)$$

$$\text{Custo máximo do H}_2 \text{ verde} = \frac{2321961,50 \left[\frac{\text{€}}{\text{ano}} \right]}{1676,73 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] \times 8040 \left[\frac{\text{h}}{\text{ano}} \right]} = 0,172 \left[\frac{\text{€}}{\text{Nm}^3} \right] \quad (5.2)$$

Para a produção de hidrogénio verde é necessário um eletrolisador que é alimentado a energia elétrica. Esta energia elétrica pode ser consumida da rede ou através de uma central fotovoltaica instalada na empresa. Segundo a plataforma da HyJack [14] para um caudal de hidrogénio de 84,43 m³/h (16% de H₂ na mistura) e 1676,73 m³/h (100% de H₂ na mistura), a potência dos eletrolisadores é de 450 kW e 8,5 MW, respetivamente. O custo destes eletrolisadores de tecnologia AEL para estas duas potências são respetivamente, 1259,7 k€ e 13285,7 k€. Utilizando a energia elétrica da rede, para que o custo desta energia consumida pelo eletrolisador não seja superior ao total de redução de custos obtido anteriormente, o preço da energia elétrica não pode ir além dos 0,032€ e 0,034€ por kWh para um eletrolisador

produzir as necessidades de 16% ou 100% de hidrogénio na mistura, respetivamente. Estes cálculos são demonstrados nas equações (5.3) e (5.4).

$$\text{Custo energia elétrica} = \frac{0,174 \left[\frac{\text{€}}{\text{m}^3} \right] \times 84,43 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right]}{456 \text{ [kW]}} = 0,032 \left[\frac{\text{€}}{\text{kWh}} \right] \quad (5.3)$$

$$\text{Custo energia elétrica} = \frac{0,172 \left[\frac{\text{€}}{\text{m}^3} \right] \times 1676,73 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right]}{8500 \text{ [kW]}} = 0,034 \left[\frac{\text{€}}{\text{kWh}} \right] \quad (5.4)$$

Se for instalada uma central fotovoltaica que produza as necessidades do eletrolisador é possível analisar o período de retorno do investimento.

Com base nos dados da NREL [36], o custo de construção de uma central fotovoltaica para a produção de energia elétrica anda na ordem de 1720€/kW numa instalação de 0,5MW e de 1140€/kW numa instalação de 10MW, ou seja, para este projeto, fazendo um sobredimensionamento (face aos 450kW e 8,5MW) para combater eventuais perdas ($\eta=0.85$), uma central de 530kW e 10MW o custo seria de 910,5k€ e 11,4 M€, respetivamente.

O período de retorno do investimento (eletrolisador + central fotovoltaica) será de 19 anos para suprir as necessidades de 84,43 m³/h de hidrogénio e de 11 anos para cumprir as necessidades de 1676,73 m³/h de hidrogénio.

Todos estes valores são apresentados Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Análise de diferentes variáveis referentes à utilização de 16% e 100% de hidrogénio na mistura

<i>Dados Finais</i>	Percentagem de hidrogénio verde	
	16%	100%
	Caudal de hidrogénio [m³/h]	84.43
Potência elétrica do eletrolisador [MW]	0.45	8.50
Potência elétrica da central fotovoltaica [MW]	0.53	10.0
Custo da unidade de produção de H₂	1 259 660 €	13 285 687 €
Energia consumida/ano [MWh]	3618.00	68340.00
Preço máximo do kWh para ser rentável consumir a eletricidade da rede	0.032 €	0.034 €
Custo da energia elétrica consoante o preço acima	118 275.50 €	2 321 961.50 €
Preço central fotovoltaica	910 588 €	11 400 000 €
Payback period utilizando central fotovoltaica [anos]	18.35	10.63

5.4. Eficiência dos eletrolisadores

Neste estudo foram projetados dois eletrolisadores, o primeiro para produzir um caudal de 84,43 m³/h de H₂ (considerando uma mistura de 16% de H₂ e o restante de gás natural) e o segundo para produzir um caudal de 1676,73 m³/h de H₂ (considerando o combustível como 100% H₂). O cálculo da eficiência dos eletrolisadores teve por base a equação (5.5).

$$\text{Eficiência}_{\text{eletrolisador}}[\%] = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \times \text{PCI}_{\text{H}_2} \left[\frac{\text{KJ}}{\text{kg}} \right]}{P_{\text{o eletrolisador}}[\text{kW}]} \times 100\% \quad (5.5)$$

As eficiências registadas pelos eletrolisadores abordados anteriormente estão expressas na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Eficiência dos Eletrolisadores

	Eletrolisador 1	Eletrolisador 2
Caudal de hidrogénio [m³/h]	84,43	1676,73
Potência Elétrica do Eletrolisador [kW]	450	8500
Eficiência [%]	50,8	53,8

Os dois eletrolisadores utilizam uma tecnologia alcalina e em média a eficiência ronda os 52%.

A eficiência dos eletrolisadores é baixa e é necessário perceber se, ao construir uma central fotovoltaica é mais rentável injetar a energia elétrica produzida diretamente nos eletrolisadores ou primeiro utilizar essa energia elétrica nos restantes consumos da empresa e só o excesso nos eletrolisadores.

Fazendo uma análise utilizando os dados relativos a esta empresa, o custo de eletricidade ronda os 0,17€/kWh. O custo do gás natural somando o custo das emissões de CO₂ a ele associado é de 0,06€/kWh segundo a equação (5.6).

$$\text{Custo do Gás Natural} = \frac{2321961,5 \left[\frac{\text{€}}{\text{ano}} \right]}{3755221,2 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{ano}} \right]} \times \frac{3,6 \left[\frac{\text{MJ}}{\text{kWh}} \right]}{38 \left[\frac{\text{MJ}}{\text{Nm}^3} \right]} = 0,06 \left[\frac{\text{€}}{\text{kWh}} \right] \quad (5.6)$$

Como a eficiência dos eletrolisadores em média é de 52%, só é rentável utilizar a energia produzida pela central fotovoltaica diretamente nos eletrolisadores quando o custo total do kWh do gás natural ultrapassar os 0,34€/kWh.

Incluindo o custo de produção, armazenamento e transporte, o custo do hidrogénio verde neste momento ronda os 4,20€ por quilograma [10]. Em termos energéticos, o custo por kWh deste gás é de 0,13€.

A empresa tem um consumo de 5499,9 MW/ano de energia elétrica. Neste momento, a estratégia a adotar é utilizar a energia produzida pela central fotovoltaica nas necessidades de energia elétrica da empresa, ou seja, na produção de ar comprimido, força motriz (ventiladores, motores diversos) e iluminação e só o excesso na produção de H₂ utilizando o eletrolisador. Segundo uma política de descarbonização, nos momentos em que não há produção fotovoltaica de energia elétrica suficiente, fica mais rentável comprar o hidrogénio verde do que utilizar energia elétrica da rede na produção do mesmo.

6. CONCLUSÃO

A descarbonização do planeta até 2050 é um dos objetivos traçados por diversos países de todo o mundo. O hidrogénio verde está a ser considerado como um ponto-chave neste sentido.

O primeiro objetivo deste trabalho foi avaliar tecnicamente o efeito da utilização do hidrogénio na co-combustão do gás natural, ou seja, aliar um combustível de origem renovável com outro de origem fóssil e estudar as propriedades dessa mistura.

A utilização do hidrogénio vai trazer alterações a nível do projeto dos queimadores uma vez que vai alterar a quantidade de ar de combustão, vai alterar a quantidade de gases formados e a natureza desses gases o que leva a alterações de potência e a alterações no modo em como o calor é transferido a partir da chama na câmara de combustão.

O hidrogénio é um gás que em comparação com o gás natural tem uma baixa densidade e é um gás extremamente inflamável. O seu poder calorífico em comparação com o gás natural em termos mássicos (MJ/kg) é bastante superior enquanto que em termos volúmicos (MJ/m³) e molares (MJ/kmol) é muito inferior.

Neste trabalho foi feito o estudo de diversas propriedades de várias misturas de gás natural com a introdução de 0% a 100% de hidrogénio.

Quando se deseja substituir um combustível por outro com características distintas, deve-se verificar se estes são intercambiáveis. Para atender à verificação desta intercambialidade procedeu-se inicialmente à verificação do índice de Wobbe. Para haver compatibilidade de diferentes gases num mesmo queimador a diferença não pode ir além dos 5%. Através dos cálculos efetuados conclui-se que, para um queimador não sofrer qualquer alteração nas suas características, a máxima percentagem de hidrogénio que se pode introduzir na mistura é de 16%.

Na Tabela 6.1 são expressos as várias características da mistura Gás Natural + Hidrogénio e o modo como o aumento da % H₂ na mistura (variação de 0% a 100%), o aumento da % de excesso de ar no processo de combustão (variação de 0% a 20%) e o aumento do teor de O₂ presente no ar (21% a 100%) afetam essas mesmas características. É de notar que os valores apresentados na Tabela 6.1 são relativos aos extremos dos intervalos,

ou seja, uma mistura constituída apenas de Gás Natural (0% H₂) ou de Hidrogénio (100%) e que os símbolos “↑” e “↓” significam aumento e diminuição, respetivamente.

Tabela 6.1. Características das misturas Gás Natural + H₂

Características das misturas Gás Natural + H ₂	Aumento da % de H ₂ [0% - 100%]	Aumento da % de excesso de ar [0% - 20%]	Aumento da % de O ₂ presente no ar [21% -100%]
Poder Calorífico [MJ/kg]	45,7 – 119,95 [↑]	-	-
Poder Calorífico [MJ/kmol]	929,9 – 241,3 [↓]	-	-
Poder Calorífico [MJ/m ³]	38,0 – 9,9 [↓]	-	-
Temperatura Adiabática de Chama [K]	2340,4 – 2526,5 [↑]	[↓]	[↑]
Temperatura de Condensação dos Produtos da Combustão [°C]	58,12 – 72,80 [↑]	[↓]	[↑]
Razão ar-combustível [kg _{ar} /kg _{combustível}]	15,57 – 34,08 [↑]	[↑]	[↓]
Razão ar-combustível [kg _{ar} /MJ]	0,34 – 0,28 [↓]	[↑]	[↓]
Emissividade total dos gases de combustão (CO ₂ , H ₂ O)	0,08 – 0,09 [↑]	[↑]	[↓]
Limites de inflamabilidade (LII/LSI) [% Vol]	4,42/14,59 – 4,0/75,0 [↑]	-	[↑]
Emissão CO ₂ [kgCO ₂ /GJ]	58,7 – 0,0 [↓]	-	-
Emissão CO ₂ [kgCO ₂ /m ³]	2,2 – 0,0 [↓]	-	-
Emissão NO _x [Fração molar nos produtos de combustão - %]	0,197 – 0,265 [↑]	[↑]	[↑]

Fazendo uma análise da Tabela 6.1, é perceptível que devido à diminuição do poder calorífico [MJ/m^3] e de modo a garantir que a potência libertada no processo de combustão se mantenha qualquer que seja a percentagem de hidrogénio na mistura é necessário aumentar o caudal volúmico da mistura.

Através deste estudo também é perceptível que aumentando a percentagem de O_2 presente no ar de 21% a 100% (processo de enriquecimento) ocorre um aumento muito significativo da temperatura adiabática de chama face à temperatura utilizando a composição real do ar pelo que pode originar reações não desejáveis entre os próprios produtos de combustão.

Conclui-se também que a emissividade se mantém praticamente constante com o aumento da percentagem de hidrogénio no gás natural.

Quanto aos limites de inflamabilidade é de notar que a extrema inflamabilidade que caracteriza o hidrogénio transmite-se diretamente para as suas misturas com gás-natural.

Um dos fatores chave neste estudo são as emissões de CO_2 e NO_x . A combustão do hidrogénio não apresenta CO_2 nos seus produtos da combustão, isto influencia diretamente a redução da emissão deste gás na mistura de gás natural e hidrogénio. A emissão de NO_x aumenta significativamente, cerca de 35%, quando comparamos uma mistura composta somente por hidrogénio e outra por metano. Neste aspeto é necessário encontrar soluções de modo a mitigar este aumento.

Numa perspetiva de excesso de ar e quantidade de O_2 no ar, as indústrias/empresas tem que ajustar estas duas variáveis considerando o que necessitam para os seus processos bem como o fator económico que mais as favorece.

Relativamente às duas análises económicas no que diz respeito a dois projetos de produção de hidrogénio verde, o primeiro feito de modo a colmatar as necessidades de um forno intermitente de 170 kW e o segundo de um conjunto de equipamentos de uma empresa ligada ao ramo cerâmico é possível verificar que à implementação do hidrogénio está associado uma redução de custos com base na redução do consumo de gás natural e das emissões de CO_2 .

Neste estudo também se verificou que, se a energia elétrica utilizada nos eletrolisadores for proveniente da rede, para o projeto ser viável economicamente com os preços do gás natural e emissões de CO_2 praticados neste momento, o preço da energia

elétrica não pode ir além dos 0,032€ e 0,034€ por kWh para dois eletrolisadores de 0,45 MW e 8,5 MW produzirem as necessidades de 85 m³/h e 1676 m³/h de hidrogénio, respetivamente.

Noutro modo, se se proceder à instalação de uma central fotovoltaica para produzir as necessidades de energia elétrica do eletrolisador é possível concluir que, devido à baixa eficiência dos eletrolisadores (cerca de 52%), ao custo da eletricidade (0,17€/kWh) e ao custo do gás natural juntamente com o custo das emissões a ele associado (0,06€/kWh) só é rentável utilizar a energia produzida pela central fotovoltaica diretamente nos eletrolisadores quando o custo total do kWh do gás natural ultrapassar os 0,34€/kWh. É evidente que a estratégia a adotar neste caso de estudo é utilizar a energia produzida pela central fotovoltaica nas necessidades diretas de energia elétrica e só o excesso na produção de H₂ utilizando o eletrolisador. Segundo uma política de descarbonização, nos momentos em que não há produção fotovoltaica de energia elétrica suficiente, fica mais rentável comprar o hidrogénio verde (0,13€/kWh) do que utilizar energia elétrica da rede na produção do mesmo.

Após análise completa dos dados é possível afirmar que a combinação do hidrogénio verde com o gás natural é uma boa solução no que diz respeito a descarbonização da economia, contudo a nível económico ainda apresenta um custo elevado associado à sua produção e à sua implementação nos queimadores. O êxito na utilização deste gás deverá passar pela existência de uma política de apoio e investimento tecnológico na transição energética ligada ao hidrogénio e uma redução de custos associados à produção de energia elétrica renovável de modo a obter este tipo de gás a um preço competitivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] “Resolução do Conselho de Ministros n.º 63/2020 de 14 de Agosto. Diário da República nº 158 - 1.ª Série”.
- [2] “Direção Geral de Energia e Geologia, Agência Portuguesa do Ambiente, ADENE, and LNEG, ‘PLANO NACIONAL ENERGIA E CLIMA 2021-2030 (PNEC 2030)’, 2019.”.
- [3] “‘Hidrogénio verde, o desafio’. Hoje no Jornal da Noite - SIC Notícias.”
<https://sicnoticias.pt/programas/reportagem/sic/2021-02-04-Hidrogenio-verde-o-desafio.-Hoje-no-Jornal-da-Noite> (accessed Aug. 17, 2022).
- [4] Bárbara Silva, “Do cinzento ao verde, passando pelo azul. Porque tem o hidrogénio tantas cores? – ECO,” 2020. <https://eco.sapo.pt/2020/07/30/do-cinzento-ao-verde-passando-pelo-azul-porque-tem-o-hidrogenio-tantas-cores/> (accessed Aug. 17, 2022).
- [5] F. Suleman, I. Dincer, and M. Agelin-Chaab, “Comparative impact assessment study of various hydrogen production methods in terms of emissions,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 19, pp. 8364–8375, May 2016, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2015.12.225.
- [6] R. Pinsky, P. Sabharwall, J. Hartvigsen, and J. O’Brien, “Comparative review of hydrogen production technologies for nuclear hybrid energy systems,” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 123, p. 103317, May 2020, doi: 10.1016/J.PNUCENE.2020.103317.
- [7] G. Collodi, A. Giuliana, and F. Noemi, “Techno-Economic Evaluation of SMR Bases Standalone (Merchant) Hydrogen Plant with CCS,” 2017. Accessed: Aug. 24, 2022. [Online]. Available: https://ieaghg.org/exco_docs/2017-02.pdf
- [8] R. W. Howarth and M. Z. Jacobson, “How green is blue hydrogen?,” *Energy Sci Eng*, vol. 9, no. 10, pp. 1676–1687, Oct. 2021, doi: 10.1002/ESE3.956.
- [9] N. Bidin *et al.*, “The effect of sunlight in hydrogen production from water electrolysis,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 1, pp. 133–142, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2016.11.203.
- [10] B. Pivovar, N. Rustagi, and S. Satyapal, “Hydrogen at Scale (H2@Scale) key to a clean, economic, and sustainable energy system,” *Electrochemical Society Interface*, vol. 27, no. 1, pp. 47–52, Mar. 2018, doi: 10.1149/2.F04181IF/XML.
- [11] A. Ursúa, L. M. Gandía, and P. Sanchis, “Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, no. 2, pp. 410–426, 2012, doi: 10.1109/JPROC.2011.2156750.
- [12] I. Dincer and C. Acar, “Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 11094–11111, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.12.035.
- [13] M. Rashid, M. K. al Mesfer, H. Naseem, and M. Danish, “Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis,” *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*, no. 3, pp. 2249–8958, 2015.
- [14] “Electrolyser - Hyjack : Hydrogen Online.”
<https://hyjack.tech/components/electrolyser> (accessed Aug. 18, 2022).

- [15] A. Mohammadi and M. Mehrpooya, “A comprehensive review on coupling different types of electrolyzer to renewable energy sources,” *Energy*, vol. 158, pp. 632–655, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.ENERGY.2018.06.073.
- [16] R. D. Boardman, “Figures of Merit for Nuclear/Hydrogen Hybrid Systems,” 2017, Accessed: Aug. 19, 2022. [Online]. Available: <http://www.inl.gov>
- [17] Z. Ping, W. Laijun, C. Songzhe, and X. Jingming, “Progress of nuclear hydrogen production through the iodine–sulfur process in China,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 1802–1812, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.05.275.
- [18] E. D. Teo, N. P. Brandon, E. Vos, and G. J. Kramer, “A critical pathway energy efficiency analysis of the thermochemical UT-3 cycle,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 5, pp. 559–564, Apr. 2005, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2004.08.003.
- [19] M. Sakurai, E. Bilgen, A. Tsutsumi, and K. Yoshida, “Adiabatic UT-3 thermochemical process for hydrogen production,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 21, no. 10, pp. 865–870, Oct. 1996, doi: 10.1016/0360-3199(96)00024-9.
- [20] Iain Staffell, “The energy and fuel data sheet: general properties for some common fuels,” 2011.
- [21] D. Hjeij, Y. Biçer, and M. Koç, “Hydrogen strategy as an energy transition and economic transformation avenue for natural gas exporting countries: Qatar as a case study,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 8, pp. 4977–5009, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.11.151.
- [22] C. Zamfirescu and I. Dincer, “Using ammonia as a sustainable fuel,” *J Power Sources*, vol. 185, no. 1, pp. 459–465, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2008.02.097.
- [23] G. Valenti, “Hydrogen liquefaction and liquid hydrogen storage,” *Compendium of Hydrogen Energy*, pp. 27–51, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-1-78242-362-1.00002-X.
- [24] R. Krishna *et al.*, “Hydrogen Storage for Energy Application,” *Hydrogen Storage*, Sep. 2012, doi: 10.5772/51238.
- [25] R. R. Ratnakar, B. Dindoruk, and A. Harvey, “Thermodynamic modeling of hydrogen-water system for high-pressure storage and mobility applications,” *J Nat Gas Sci Eng*, vol. 81, p. 103463, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.JNGSE.2020.103463.
- [26] R. R. Ratnakar *et al.*, “Hydrogen supply chain and challenges in large-scale LH2 storage and transportation,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 47, pp. 24149–24168, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.05.025.
- [27] A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W. I. F. David, and P. J. Bowen, “Ammonia for power,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 69, pp. 63–102, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.PECS.2018.07.001.
- [28] N. Anosike, A. El-Suleiman, and P. Pilidis, “Associated Gas Utilization Using Gas Turbine Engine, Performance Implication—Nigerian Case Study,” *Energy Power Eng*, vol. 08, no. 03, pp. 137–145, 2016, doi: 10.4236/EPE.2016.83012.
- [29] “Monitorização do gás natural.” <https://www.ggnd.pt/Centro-de-Inforna%C3%A7%C3%A3o/Monitorizacao-do-gas-natural> (accessed Aug. 19, 2022).
- [30] P. Coelho and M. Costa, *Combustão*, 2ª Edição. 2012.
- [31] Y. Cengel and A. Ghajar, *Heat and Mass Transfer: Fundamentals & Applications*, 4ª Edição. 2011.

- [32] D. Drysdale, *An Introduction to FIRE DYNAMICS*, Second Edition. 1998.
- [33] “Diário da República, 2.ª série-N.º 122-26 de Junho de 2008”.
- [34] “Home | Agência Portuguesa do Ambiente.” <https://www.apambiente.pt/> (accessed Sep. 12, 2022).
- [35] A. Gallego, G. Martins, and W. Gallo, “Emissões de NOx em turbinas a gás: mecanismos de formação e algumas tecnologias de redução,” *Revista de Ciência & Tecnologia*, pp. 13–22, 2000.
- [36] “Laboratório Nacional de Energias Renováveis (NREL) Home Page | NREL.” <https://www.nrel.gov/> (accessed Sep. 13, 2022).
- [37] “Preços de Energia.” <https://www.dgeg.gov.pt/pt/estatistica/energia/precos-de-energia/> (accessed Sep. 17, 2022).

ANEXO A



Direção Geral
de Energia e Geologia

Direção de Serviços de Planeamento Energético e Estatística

Informação atualizada a 07/04/2022

Preços Médios Ponderados de Energia Elétrica na Indústria, em Portugal (Euros/kWh)

2º Semestre de 2021

Bandas de consumo	Consumo anual de eletricidade (MWh)		Preços em €/kWh		
	Mínimo	Máximo	Preços, excluindo todos os impostos, taxas, direitos e encargos	Preços, excluindo o imposto sobre o valor acrescentado (IVA) e outros impostos recuperáveis	Preços incluindo impostos e taxas
Band - IA	< 20		0.1320	0.2046	0.2489
Band - IB	≥ 20	< 500	0.1071	0.1518	0.1844
Band - IC	≥ 500	< 2 000	0.0892	0.1186	0.1433
Band - ID	≥ 2 000	< 20 000	0.0918	0.1193	0.1449
Band - IE	≥ 20 000	< 70 000	0.1016	0.1255	0.1527
Band - IF	≥ 70 000	< 150 000	0.1032	0.1235	0.1519
Band - IG	≥ 150 000		0.1251	0.1477	0.1693

A partir do 1º semestre de 2017: Regulamento (UE) 2016/1952 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 26 de outubro de 2016

Preços Médios Ponderados de Gás Natural na Indústria, em Portugal (Euros/GJ)

2º Semestre de 2021**

Bandas de consumo	Consumo anual de gás natural (GJ)		Preços em €/GJ		
	Mínimo	Máximo	Preços, excluindo todos os impostos, taxas, direitos e encargos	Preços, excluindo o imposto sobre o valor acrescentado (IVA) e outros impostos recuperáveis	Preços incluindo impostos e taxas
Banda - I1	< 1 000		14.4300	16.8193	20.4203
Banda - I2	≥ 1 000	< 10 000	10.9911	12.6609	15.5188
Banda - I3	≥ 10 000	< 100 000	8.9092	9.3680	11.5051
Banda - I4	≥ 100 000	< 1 000 000	9.0635	9.2729	11.3908
Banda - I5	≥ 1 000 000	< 4 000 000	10.4308	10.4739	12.8775
Banda - I6	≥ 4 000 000				

**A partir do 1º semestre de 2017: Regulamento (UE) 2016/1952 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 26 de outubro de 2016

Valores corrigidos 12/05/2022

Figura A.1. Preços médios ponderados de energia elétrica e gás natural na indústria, em Portugal – Fonte [37]

ANEXO B

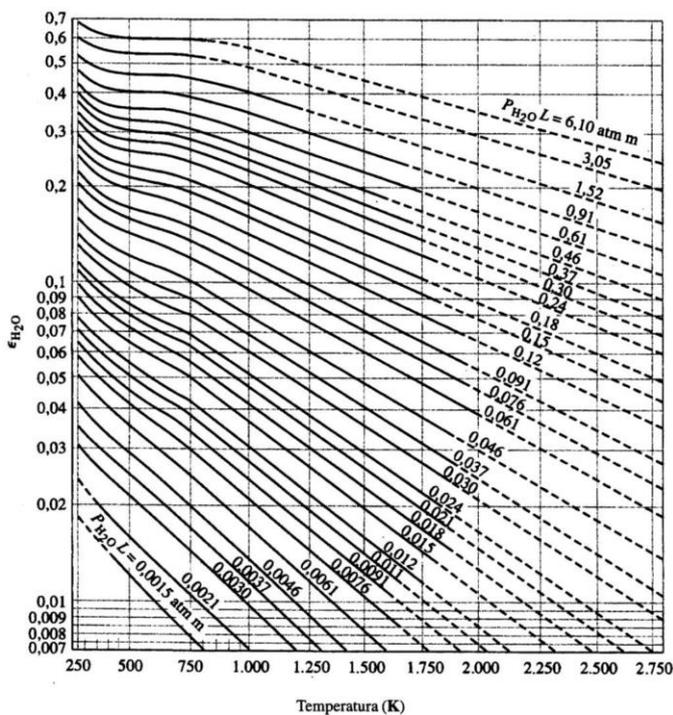


Figura B.1. Emissividade do vapor de água a uma pressão total de 1 atm Fonte - [31]

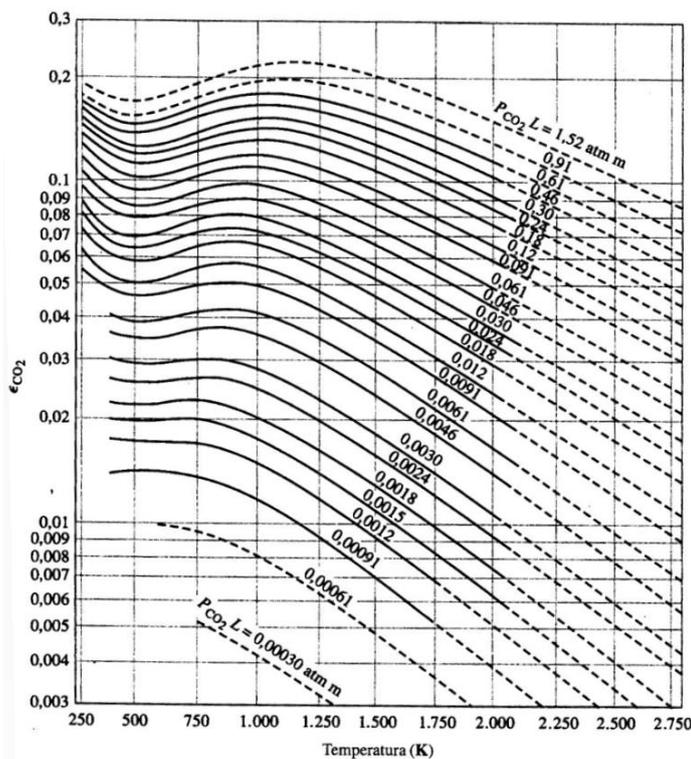


Figura B.2. Emissividade do dióxido de carbono a uma pressão total de 1 atm Fonte - [31]

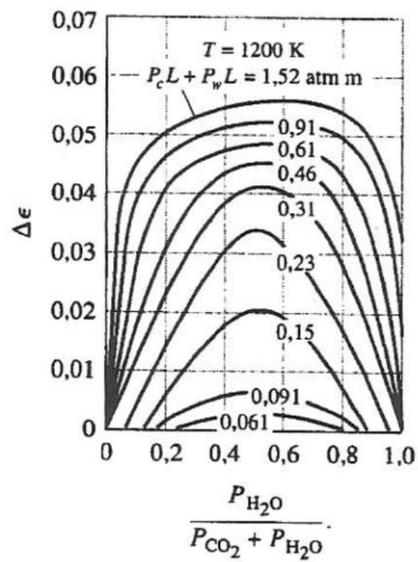


Figura B.3. Correção da emissividade $\Delta\epsilon$ - Fonte [31]