

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECÔNOMICA DA PRODUÇÃO DE ENERGIA  
ELÉTRICA EM UM CICLO COMBINADO DE BAIXA POTENCIA,  
USANDO COMO COMBUSTÍVEL HIDROGÊNIO GERADO POR  
ENERGIA SOLAR EM QUEIMA CONJUNTA COM METANO  
SINTÉTICO.**

**Autor: Julián Camilo Restrepo Lozano.**

**Orientador: Prof. Dr. Osvaldo José Venturini**

**Co-orientador: Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora**

**Itajubá, Dezembro de 2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECÔNOMICA DA PRODUÇÃO DE ENERGIA  
ELÉTRICA EM UM CICLO COMBINADO DE BAIXA POTENCIA,  
USANDO COMO COMBUSTÍVEL HIDROGÊNIO GERADO POR  
ENERGIA SOLAR EM QUEIMA CONJUNTA COM METANO  
SINTÉTICO.**

Autor: **Julián Camilo Restrepo Lozano.**

Orientador: **Prof. Dr. Osvaldo José Venturini**

Co-orientador: **Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora**

Curso: **Mestrado em Engenharia De Energia**

Área de Concentração: **Exploração do Uso Racional de Recursos Naturais e  
Energia**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
De Energia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em  
Ciências em Engenharia De Energia.

Itajubá, Dezembro de 2016

# **DEDICATORIA**

Dedico este trabalho ao meus pais Ana Edith y Juan Pablo Julián, a caçula da casa Juan Pablo e minha namorada e companheira de vida Laura.

Por ser a luz que ilumina meu caminho, minha principal fonte de orgulho e força, todos os meus triunfos passados e futuros são de vocês.

# **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço ao povo brasileiro, por ter-me acolhido no seu maravilhoso país e por permitir-me ter experiências muito gratas.

À UNIFEI e a CAPES por me permitir estudar um mestrado nesta área tão importante como a conversão de energia e pelo apoio financeiro.

Aos professores Electo Silva e Osvaldo Venturini, pelo seu conselho e paciência na elaboração deste trabalho.

Ao professor Arnaldo Martinez pelas suas boas conversas e seus ensinamentos, os quais me permitiram crescer tanto pessoalmente como academicamente.

A Laura minha namorada, pela ajuda compreensão e apoio em todos os momentos difíceis.

A Diego Izidoro e Victor Patiño pela sua amizade e recomendações na elaboração deste trabalho.

## RESUMO

Na presente dissertação, foi proposta e avaliada técnica e economicamente uma planta de produção de hidrogênio, metano sintético e energia elétrica, tendo como matéria-prima água, energia solar e dióxido de carbono. A energia solar foi aproveitada por meio de um sistema de torre solar e helióstatos, os quais são capazes de fornecer as elevadas quantidades de energia necessárias para o processo de separação da água em hidrogênio e oxigênio. A água é separada por meio de reações intermediárias, as quais compõem o ciclo termoquímico de óxidos metálicos, sendo esse um dos principais campos de pesquisa na produção de hidrogênio renovável. Contudo, as taxas experimentais de produção de hidrogênio estão longe dos processos teóricos, principalmente devido a problemas de absorção de oxigênio na matriz do reator e problemas de degeneração do óxido após vários ciclos, o que limita o hidrogênio liberado. Portanto, foram estabelecidos vários cenários que permitem estimar o futuro dessa tecnologia, por meio do cálculo da sua eficiência e do custo de produção de hidrogênio. Após produzir, resfriar e purificar o hidrogênio, este passa para um processo de metanação, onde por meio de um arranjo de reatores Sabatier, o hidrogênio, juntamente ao dióxido de carbono, é convertido em vapor de água, metano sintético e calor, com eficiências de conversão de até 82%. O metano sintético é queimado em conjunto com o hidrogênio numa turbina a gás, obtendo assim maiores temperaturas de exaustão, eficiências e potência de saída, observa-se que se deve limitar o teor de hidrogênio na mistura devido à sua elevada velocidade de chama e sua maior inflamabilidade, sendo um teor de 15% o valor recomendado para turbinas convencionais.

A energia térmica liberada nos reatores Sabatier e a energia presente nos gases de exaustão da turbina, são em parte recuperados por um Ciclo Rankine Orgânico (ORC), operando com Ciclopentano como fluido de trabalho e atingindo uma eficiência de 23,28% no ORC e 41,32% com a turbina a gás. Portanto, a planta proposta permite a produção de três dos mais importantes portadores energéticos da atualidade, sendo seus custos de produção para o hidrogênio, metano sintético e energia elétrica de 10,98 US\$/kg, 6,60 US\$/kg e 1,14 US\$/kWh, respectivamente. Como principais restrições desta tecnologia está a pouca capacidade de armazenagem de oxigênio nos óxidos metálicos existentes atualmente e a elevada degradação da matriz onde ocorre as reações.

Palavras chave: Ciclos termoquímicos, Ciclo Combinado, Reatores Sabatier, Ciclo Rankine Orgânico, reatores solares.

## **ABSTRACT**

In the present dissertation has been proposed and evaluated a power plant, in which it was generated hydrogen through cycles thermochemical of metal oxides and solar energy, where the hydrogen will be the fuel of the combined cycle through the generation of methane synthetic. Solar energy has been harnessed by a system of tower solar heliostats because of which this system is used to supply the energy and heat needed by the thermochemical cycle, where the main advantage of using thermochemical cycles for hydrogen generation in comparison to the thermolysis of water, is the requirement of lower temperatures to obtain good yields of hydrogen, being the thermochemical cycle of metal oxides the most developed in the world. However, the experimental production yield of hydrogen is too low compared with the theory, therefore, have been set several scenarios that allow us to estimate the future of this technology. The reactor solar was modelled by a three dimensions CFD code, which allowed us to know the thermal behavior in steady and transient state, allowing to know its efficiency. After the hydrogen production has been proposed a heat recovery and separation system. For the power plant will be used a combined cycle composed by a gas turbine and an Organic Rankine Cycle, because their good performance for low power. However, with the current technologies of gas turbines is not allowed to have a hydrogen content above 15% in volume, thus, was established the use of reactors Sabatier which allow you to convert hydrogen and carbon dioxide into methane synthetic, achieving efficiencies of up to 82% in the conversion. Having this process two important advantages, the first is that it allows you to use hydrogen in conventional equipment without major modifications, and the second is that it allows you to recycle the carbon dioxide. After the modelling of the plant was made an economic analysis which allowed to establish the cost of production of hydrogen and synthetic methane, being \$10,98 US\$/kg and \$6,90 US\$/kg respectively. It was calculated the LCOE to be able to compare the cost of power generation with other renewable sources, finding that the proposed plant has larger costs of electricity generation compared with central tower, or cylinder-parabolic technologies, but to achieve competitive costs have to find new materials that allow a better yield.

Key words: Thermochemical cycles, combined cycle, Sabatier Reactors, ORC, Solar reactor.

# SUMÁRIO

<b>DEDICATORIA</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>IV</b>
<b>RESUMO</b>	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>VI</b>
<b>SUMÁRIO</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>XVI</b>
<b>LISTA DE SIMBOLOS</b>	<b>XX</b>
<b>1. CAPÍTULO 1.</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introdução.</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Justificativa</b>	<b>2</b>
<b>1.3 Objetivos</b>	<b>4</b>
1.3.1 Objetivo geral	4
1.3.2 Objetivos específicos	4
<b>1.4 Organização do trabalho</b>	<b>4</b>
<b>CAPITULO 2.</b>	<b>6</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Energia solar</b>	<b>6</b>
<b>2.2 Energia solar fotovoltaica</b>	<b>8</b>

<b>2.3 Energia solar térmica</b>	<b>11</b>
<b>2.4 Energia solar fotovoltaica concentrada</b>	<b>16</b>
<b>2.5 Métodos para geração de hidrogênio com energia solar</b>	<b>18</b>
2.5.1 Eletrólise	19
2.5.1.1 Eletrólise de elevada pressão	19
2.5.1.2 Eletrólise a elevada temperatura	20
2.5.1.3 Fotoeletrólise	22
2.5.2 Ciclos termoquímicos	23
2.5.2.1 Ciclos termoquímicos baseados no enxofre	25
2.5.2.2 Ciclos termoquímicos de óxidos	31
2.5.3 Ciclos termoquímicos híbridos	44
<b>2.6 Reação Sabatier</b>	<b>50</b>
<b>2.7 Queima de hidrogênio em turbinas a gás</b>	<b>54</b>
<b>2.8 Ciclo Rankine Orgânico.</b>	<b>60</b>
<b>2.9 Créditos de Carbono</b>	<b>63</b>
2.9.1 Sequestro direto de carbono	64
2.9.2 Sequestro indireto do carbono.	65
2.9.2.1 Reservatórios de carbono terrestres.	65
2.9.2.2 Cultivos energéticos	66
2.9.2.3 Carvão vegetal no solo.	66
2.9.2.4 Reservatório natural do carbono no oceano.	66
2.9.2.5 Nutrição do oceano.	66
2.9.2.6 Mitigação biológica do carbono.	67
2.9.3 Benefícios econômicos do crédito de carbono.	67
<b>CAPITULO 3</b>	<b>69</b>
<b>3. MODELAGEM DA PLANTA</b>	<b>69</b>
<b>3.1 Planta proposta.</b>	<b>69</b>

<b>3.2 Modelagem dos componentes do sistema.</b>	<b>73</b>
3.2.1 Aproveitamento da energia solar	73
3.2.1.1 Torre solar	74
3.2.1.2 Campo solar	75
3.2.2 Modelagem do reator	81
3.2.2.1 Modelo de núcleo não reagido.	81
3.2.2.2 Modelo experimental de geração de hidrogênio	84
3.2.2.3 Modelagem térmica do reator por CFD.	88
3.2.3 Modelagem Reator Sabatier.	102
3.2.3.1 Cálculo da constante de equilíbrio.	103
3.2.3.2 Reações simultâneas.	104
3.2.3.3 Arranjo dos reatores.	109
3.2.4 Modelagem da turbina a gás	112
3.2.4.1 Gatecycle™	114
3.2.5 Modelagem Ciclo ORC	116
3.2.5.1 Análise do evaporador (processo 6-1)	116
3.2.5.2 Análise da turbina (processo 1-2)	117
3.2.5.3 Análise do regenerador (processo 2-3)	118
3.2.5.4 Análise do condensador (processo 3-4)	119
3.2.5.5 Análise da bomba (processo 4-5)	119
3.2.5.6 Análise do regenerador (processo 5-6)	120
<b>3.3 Integração do sistema</b>	<b>121</b>
3.3.1 Integração Reator Solar e Campo Solar.	123
3.3.2 Sistema de recuperação de calor.	130
3.3.3 Sistema de separação por membrana.	136
3.3.4 Reatores Sabatier.	139
3.3.5 Geração de energia elétrica	142
<b>CAPITULO 4.</b>	<b>150</b>
<b>4. AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO SISTEMA.</b>	<b>150</b>
<b>4.1 Estimativa dos custos dos equipamentos.</b>	<b>150</b>
4.1.1 Custos do sistema de energia heliotérmica.	151

4.1.1.1	Custos da torre central.	151
4.1.1.2	Custos dos helióstatos.	152
4.1.1.3	Custos do campo	152
4.1.2	Custos dos reatores solares	153
<b>4.2</b>	<b>Calculo do custo dos equipamentos auxiliares.</b>	<b>153</b>
4.2.1	Calculo de custo dos trocadores de calor.	153
4.2.2	Calculo do custo dos receptores volumétricos abertos.	154
4.2.3	Cálculo do custo dos compressores.	155
4.2.4	Calculo do custo das turbinas.	155
4.2.4.1	Custo da turbina a gás.	155
4.2.4.2	Custo da turbina ORC.	156
4.2.5	Calculo custo dos tanques de armazenagem.	156
4.2.6	Custo do sistema de membranas.	156
4.2.7	Custo dos reatores Sabatier.	157
4.2.8	Custo da torre de resfriamento	158
<b>4.3</b>	<b>Calculo dos custos de geração de energia elétrica e de fabricação de hidrogênio.</b>	<b>160</b>
4.3.1	Custos dos funcionários.	161
4.3.2	Custos dos Insumos.	162
4.3.3	Custos da Matéria-prima.	162
4.3.4	Custos de geração de energia elétrica e produção de hidrogênio.	163
<b>5.</b>	<b>CAPITULO 5.</b>	<b>169</b>
	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES.</b>	<b>169</b>
<b>5.1</b>	<b>Conclusões.</b>	<b>169</b>
<b>5.2</b>	<b>Sugestões.</b>	<b>170</b>
<b>6.</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>172</b>
	<b>APÊNDICE 1. INFORMAÇÕES REATOR SOLAR.</b>	<b>188</b>
	<b>APÊNDICE 2. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS FLUXOS.</b>	<b>190</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Planta de produção de hidrogênio solar e seus diferentes produtos. ....	3
Figura 2-1. Distribuição de energia solar no planeta, tomado de [8]. ....	6
Figura 2-2. Componentes da radiação solar, adaptada de [10]. ....	7
Figura 2-3. Usina solar para geração de 100 HP no Cairo, adaptada [12]. ....	8
Figura 2-4. Evolução da eficiência dos painéis fotovoltaicos no laboratório, adaptada de [15].	9
Figura 2-5. Evolução e projeção dos custos do painel fotovoltaico, adaptada de [16]. ....	10
Figura 2-6. Evolução da capacidade de geração com energia solar fotovoltaica, adaptada de [18]. ....	10
Figura 2-7. Configurações e componentes de uma usina térmica solar. ....	12
Figura 2-8. Eficiências da geração heliotérmica com diferentes concentrações solares, adaptada [19]. ....	13
Figura 2-9. Sistema de armazenamento indireto de calor, adaptado de [21]. ....	14
Figura 2-10. Classificação dos materiais usados para o armazenamento de energia térmica, adaptado de [23]. ....	15
Figura 2-11. Evolução dos custos de geração de energia solar térmica com ou sem armazenamento de energia térmica, adaptada de [19]. ....	15
Figura 2-12. Energia solar fotovoltaica concentrada com ciclo ORC, adaptado de [25]. ....	17
Figura 2-13. Produção mundial de energia solar fotovoltaica concentrada, adaptada de [27].	17
Figura 2-14. Principais fontes para geração de hidrogênio com energia solar. ....	18
Figura 2-15. Eficiências dos diferentes componentes no processo de produção de hidrogênio e a eficiência geral do processo para diferentes tecnologias , adaptada de [28]. ....	18
Figura 2-16. Sistema de painéis fotovoltaicos para a geração de hidrogênio a elevada pressão, adaptada de [32]. ....	20
Figura 2-17. Redução no consumo da energia elétrica, durante a eletrolise a temperatura elevada, adaptada de [33]. ....	21
Figura 2-18. Uso híbrido de um painel fotovoltaico e um concentrador solar para a geração de hidrogênio, adaptada de [9]. ....	21
Figura 2-19. Ilustração esquemática da dissociação da água sobre o catalisador fotocatalítico, adaptada de [34]. ....	22
Figura 2-20. Diagrama dos blocos apresentando no ciclo sulfúrico híbrido, adoptado de [38]. .....	26

Figura 2-21. Planta piloto desenvolvida pelo Laboratório Nacional Savannah River, adaptada de [38].	27
Figura 2-22. Fotografia do eletrolisador PEM feito pela PES, adaptada de [38].	28
Figura 2-23. Ciclo de Iodo - Enxofre [41].	29
Figura 2-24. Diagrama de fluxo para o ciclo sulfúrico do iodo, adaptada de [40].	30
Figura 2-25. Produção de hidrogênio e oxigênio de forma contínua por 20 horas numa planta, adaptada de [42].	31
Figura 2-26. Esquema dos ciclos termoquímicos de óxidos metálicos.	32
Figura 2-27. Balanço molar com a composição das correntes para o ciclo termoquímico ZnO/Zn, adaptada de [49].	36
Figura 2-28. Diagrama de fluxo para os processos envolvidos no ciclo ZnO/Zn, adaptada de [51].	37
Figura 2-29. Custos de instalação do ciclo termoquímicos ZnO/Zn, adaptada de [50].	38
Figura 2-30. Diagrama de fluxo para o ciclo termoquímico do óxido de cádmio, adaptada de [35].	39
Figura 2-31. Integração da energia solar com o ciclo termoquímico do cádmio, adaptada de [52].	40
Figura 2-32. Custos dos equipamentos para o ciclo de cádmio, adaptada de [35].	41
Figura 2-33. Diagrama de fluxo do ciclo termoquímico Mn/Na, adaptada de [35].	42
Figura 2-34. Esquema do ciclo de cloreto de cobre híbrido, adaptada de [56].	46
Figura 2-35. Esquema simplificado do processo de metanação patenteado pela Solar Fuels, adaptada de [73].	52
Figura 2-36. Resfriamento de um reator isotérmico, adaptada de [74].	53
Figura 2-37. Arranjo de reatores com recirculação e diluição por vapor, adaptada de [75].	54
Figura 2-38. Curva característica de um compressor para uma velocidade de rotação constante, adaptada de [84].	57
Figura 2-39. Curva característica de uma turbina para uma velocidade constante, adaptada de [84].	58
Figura 2-40. Queima de hidrogênio pela General Electric, composição volumétrica do combustível (63% H <sub>2</sub> , 4% CH <sub>4</sub> , 33% N <sub>2</sub> ), tomada de [86].	59
Figura 2-41. Campo de aplicação do ORC, adaptada de [89].	61
Figura 2-42. Diferentes tipos de fluidos orgânicos com as diferentes inclinações de suas curvas de condensação, sendo úmidos, isentrópicos e secos, adaptada de [91].	61
Figura 2-43. Ciclo ORC com regeneração.	62

Figura 2-44. Cenários custo por tonelada de dióxido de carbono, adaptada de [108].....	68
Figura 3-1. Esquema geral de planta projetada para produção de hidrogênio e energia elétrica. ....	70
Figura 3-2 Softwares utilizados na modelagem da planta. ....	71
Figura 3-3 Ciclo termoquímico de sulfeto híbrido em torre solar, adaptada de [116]. ....	75
Figura 3-4. Diferentes eixos de movimentação em um helióstato A) Azimute-Elevação B) Helióstato centrado C) Helióstato paralelo , adaptada de[117]. ....	75
Figura 3-5. Distribuição de helióstatos do projeto Hydrosol, adaptada de [47]. ....	76
Figura 3-6. O efeito cosseno em dois helióstatos com direções opostas, adaptada de [118]. ..	77
Figura 3-7. Perdas por bloqueio e sombreamento, adaptada de [119]. ....	78
Figura 3-8. Radiação solar para o 23 de dezembro em Guamaré - RN. ....	80
Figura 3-9. Radiações máximas médias mensais para Guamaré. ....	80
Figura 3-10. Processo de oxidação para uma reação heterogênea gás-sólido segundo o modelo de núcleo não reagido. ....	81
Figura 3-11. Conversão da ferrite em função do tempo, adaptado de [124]. ....	83
Figura 3-12. Validação com dados experimentais para geração de hidrogênio (a) e de oxigênio (b), usando como matriz $NiFe_2O_4$ , adaptada de [126]. ....	86
Figura 3-13. Gramas de hidrogênio gerado para vários cenários a) Reação química atual, b) 5 X reação química atual. ....	87
Figura 3-14. a) Reator piloto de 100 kWt b) Desenho geral do reator. Adaptados de [61]. ...	88
Figura 3-15. Desenho do reator. ....	89
Figura 3-16. Interação das partes fluidas e sólidas no Flowsimulation, adaptada de [129]. ....	93
Figura 3-17. Refinamento automático da malha. ....	93
Figura 3-18. Convergência para diferentes valores de amplitude na temperatura da matriz a) 10 K, b) 5 K, c) 1 K. ....	95
Figura 3-19. Fluxograma de cálculo da temperatura da matriz. ....	96
Figura 3-20. Curva preliminar de potência solar e temperatura da matriz para a oxidação. ....	97
Figura 3-21. Curva definitiva de temperatura da matriz para o ciclo de oxidação. ....	97
Figura 3-22 Curva definitiva de temperatura da matriz para o ciclo de redução. ....	98
Figura 3-23. Comportamento térmico do reator a 20 KW em etapa de oxidação. ....	98
Figura 3-24. Comportamento térmico do reator a 48 kW em etapa de oxidação. ....	99
Figura 3-25. Aquecimento do reator em regime transitório pra diferentes potências. ....	99
Figura 3-26. Curva de esfriamento do reator. ....	100
Figura 3-27. Eficiência do reator solar. ....	101

Figura 3-28. Temperaturas obtidas nos módulos para diferentes potências solares no projeto Hydrosol, adaptada de [128].	102
Figura 3-29. Variação da constante de equilíbrio da reação de metanação com a temperatura.	104
Figura 3-30. Logaritmo natural das constantes de equilíbrio para a reação Sabatier e a reação de mudança de vapor de água.	105
Figura 3-31. Composição molar do gás na saída do reator para uma pressão de 1 bar.	106
Figura 3-32. Composição molar do gás na saída do reator para uma pressão de 10 bar.	107
Figura 3-33. Composição molar do gás na saída do reator para uma pressão de 50 bar.	107
Figura 3-34. Composição molar do gás na saída do reator para uma pressão de 100 bar.	108
Figura 3-35. Conversão de CO <sub>2</sub> para diferentes temperaturas e pressões.	109
Figura 3-36. Calor liberado no reator em função da temperatura.	110
Figura 3-37. Arranjo de reatores Sabatier proposto.	110
Figura 3-38. Variação da eficiência de conversão de CO <sub>2</sub> por cada reator.	111
Figura 3-39. Eficiências do sistema de reatores para diferentes temperaturas de operação.	112
Figura 3-40. Diagrama da turbina a gás avaliada no Gatecycle.	115
Figura 3-41. Volume de controle evaporador ORC.	117
Figura 3-42. Volume de controle da Turbina ORC.	117
Figura 3-43. Volume de controle do regenerador na parte quente.	118
Figura 3-44. Volume de controle para o condensador.	119
Figura 3-45. Volume de controle da bomba.	119
Figura 3-46. Volume de controle do regenerador na parte fria.	120
Figura 3-47. Balaço de massa e energia geral da planta.	122
Figura 3-48. Diagrama Sankey da planta proposta para produção de energia elétrica.	122
Figura 3-49. Arranjo dos reatores para a produção hidrogênio e oxigênio.	123
Figura 3-50. Estratégia de operação dos helióstatos.	124
Figura 3-51. Radiação solar média em Guamaré-RN.	126
Figura 3-52. Helióstatos concentrados em cada grupo de reatores.	126
Figura 3-53. Potência solar concentrada em cada grupo de reatores.	127
Figura 3-54. Temperatura nos módulos de cada grupo de reatores.	127
Figura 3-55. Vazão molar de hidrogênio para cada grupo de reatores.	127
Figura 3-56. Produção mensal de hidrogênio para um grupo de reatores “ <i>slave</i> ” e “ <i>master</i> ”	128
Figura 3-57. Layout do campo solar.	129
Figura 3-58. Diagrama análise pinch, adaptado de [142].	131

Figura 3-59. Construção da curva composta de calor, adaptada de [143].....	132
Figura 3-60. Curva composta de calor inicial.....	133
Figura 3-61. Sistema de recuperação proposto.....	134
Figura 3-62. Layout sistema de separação por membranas, sendo TC - trocadores de calor, CP-compressores, MP – Membrana polimérica. ....	137
Figura 3-63. Sistemas de membranas proposto por Flowserve SIHL. ....	138
Figura 3-64. Layout reatores Sabatier e os trocadores de calor envolvidos no processo. ....	141
Figura 3-65. Esquema geral do sistema de geração de energia. ....	143
Figura 3-66. Perfil de temperaturas no evaporador do Ciclopentano.....	144
Figura 3-67, Diagrama temperatura entropia para o Ciclopentano. ....	144
Figura 3-68. Perfil de temperaturas no evaporador do Tolueno.....	145
Figura 3-69. Diagrama temperatura entropia para o Tolueno. ....	146
Figura 3-70 Perfil de temperaturas no evaporador para o aquecimento do decano. ....	146
Figura 3-71. Diagrama temperatura entropia para o Decano. ....	147
Figura 4-1. Distribuição dos custos dos equipamentos a) Para um $\psi_{\text{máx}}$ 1,7, b) Para um $\psi_{\text{máx}}$ 1,9. c) a) Para um $\psi_{\text{máx}}$ 2,1. ....	159
Figura 4-2. Variação dos custos do hidrogênio em função das propriedades da matriz. ....	164
Figura 4-3. Análise de sensibilidade para a produção de hidrogênio.....	166
Figura 4-4. Análise de sensibilidade da produção de metano sintético e da geração de energia elétrica. ....	166
Figura 4-5. LCOE para vários cenários de geração de energia elétrica. ....	168
Figura 4-6. Variação do LCOE para melhores eficiências no reator solar.....	168

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1. Comparação de diferentes sistemas coletores de energia térmica, adaptada de [7,20]. .....	13
Tabela 2-2. Usinas térmicas solares no mundo com potências maiores que 100 MW, adaptado de [24]. .....	16
Tabela 2-3. Critérios de seleção para os ciclos termoquímicos, adaptada de [35]. .....	23
Tabela 2-4. Ciclos termoquímicos selecionados, adaptada de [35]. .....	25
Tabela 2-5. Vantagens e desvantagens para o ciclo sulfúrico do iodo. ....	31
Tabela 2-6 Vantagens e desvantagens do ciclo termoquímico de óxidos de ferro. ....	33
Tabela 2-7. Produção de hidrogênio e conversão de diferentes ferritas suportadas em zircônia, adaptada de [48]. .....	34
Tabela 2-8. Vantagens e desvantagens para o ciclo termoquímico de óxidos de zinco, adaptada de [35]. .....	36
Tabela 2-9. Vantagens e desvantagens do ciclo termoquímico de óxidos do cádmio, adaptado de [35]. .....	40
Tabela 2-10 Vantagens e desvantagens para o ciclo termoquímico de óxidos de manganês. ...	44
Tabela 2-11. Vantagens e desvantagens para o ciclo termoquímico de cloreto de cobre híbrido, adaptada de [35]. .....	46
Tabela 2-12. Resumo dos diferentes ciclos termoquímicos. ....	47
Tabela 2-13. Eficiências de conversão de CO <sub>2</sub> para diferentes catalizadores como uma relação de H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> de 4, adaptada de [72]. .....	51
Tabela 2-14. Teor permitido de hidrogênio para as turbinas a gás. ....	54
Tabela 2-15. Turbinas em desenvolvimento para a queima de gás de síntese, adaptada de [85]. .....	60
Tabela 3-1. Possíveis locações da planta proposta. ....	73
Tabela 3-2. Principais usinas heliótermicas de torre solar do mundo. Adaptada de [113–115]. .....	74
Tabela 3-3. Eficiências do campo solar, adaptada de [11]. .....	78
Tabela 3-4. Valores das constantes de ajuste para diferentes temperaturas, adaptado de [124]. .....	82
Tabela 3-5. Constantes de cinética para geração de hidrogênio e oxigênio para o NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , adaptada de [123]. .....	85
Tabela 3-6. Informação de referência a para a modelagem geração de hidrogênio. ....	87

Tabela 3-7. Condições das correntes de entrada para as etapas de oxidação e redução.....	90
Tabela 3-8. Produção máxima de hidrogênio obtido pela equação (3.5). .....	91
Tabela 3-9. Produção de oxigênio. ....	91
Tabela 3-10. Potência solar concentrada incidente no reator. ....	92
Tabela 3-11. Elementos gerados por nível refinamento. ....	94
Tabela 3-12. Temperatura da matriz para diferentes valores de convergência. ....	94
Tabela 3-13. Validação resultados comparado com o projeto Hydrosol.....	102
Tabela 3-14. Coeficientes do polinômio para calcular o calor específico molar, adaptada de [134]. ....	103
Tabela 3-15. Composição e calor gerado em cada reator para 300 °C e 1 Bar. ....	110
Tabela 3-16. Turbinas selecionadas e suas condições de funcionamento, adaptada de [135]. .....	112
Tabela 3-17. Frações volumétricas dos combustíveis utilizados e vazões de massa correspondentes. ....	113
Tabela 3-18. Eficiências dos componentes principais da turbina a gás.....	114
Tabela 3-19. Resultados GateCycle queima de hidrogênio na turbina ST18A. ....	115
Tabela 3-20. Valores de referência para ciclos Rankine orgânicos, adaptada de [90,137,139,140] .....	116
Tabela 3-21. Vazões molares e mássicas da planta proposta. ....	121
Tabela 3-22. Número de helióstatos por reator para diferentes etapas.....	124
Tabela 3-23. Reatores necessários para a produção de hidrogênio. ....	129
Tabela 3-24. Número de helióstatos por reator para diferentes etapas.....	129
Tabela 3-25. Eficiência média do campo solar no ano.....	130
Tabela 3-26. Temperaturas e fluxos de calor necessários no processo de recuperação de calor. .....	132
Tabela 3-27. Temperaturas e fluxos de calor do sistema proposto .....	133
Tabela 3-28. Coeficiente de transferência de calor U (W/m <sup>2</sup> °C) para diferentes fluidos, adaptado de [146,147]. ....	135
Tabela 3-29. Características dos trocadores de calor utilizados na recuperação de calor. ....	135
Tabela 3-30. Características dos receptores volumétricos abertos. ....	136
Tabela 3-31. Capacidade do tanque para armazenar nitrogênio e água. ....	136
Tabela 3-32. Condições na entrada da membrana com a taxa de recuperação. ....	138
Tabela 3-33 Características dos trocadores de calor utilizados no processo de separação. ...	138

Tabela 3-34. Características dos compressores rotativos utilizados para a separação de nitrogênio.....	139
Tabela 3-35. Características de armazenamento para o hidrogênio e oxigênio produzido a planta para 8 horas.....	139
Tabela 3-36. Composição, fluxos mássicos e calores retirados nos reatores .....	140
Tabela 3-37. Especificações dos trocadores de calor utilizados no reator Sabatier.....	140
Tabela 3-38. Especificação dos compressores utilizados para armazenagem de metano.....	141
Tabela 3-39. Características de armazenamento para o metano.....	141
Tabela 3-40. Condições na saída da Turbina a gás.....	142
Tabela 3-41. Energia recuperada para diferentes frações de hidrogênio.....	143
Tabela 3-42. Propriedades para os fluidos de trabalho de ORC.....	147
Tabela 3-43. Variação da potência da saída do ciclo combinado e eficiências em função da fração volumétrica de hidrogênio.....	148
Tabela 3-44. Potencia líquida da planta.....	148
Tabela 3-45. Características dos trocadores de calor utilizados no ciclo combinado.....	149
Tabela 4-1. Constantes do custo para a torre central.....	151
Tabela 4-2. Constantes do custo para as adequações do terreno.....	152
Tabela 4-3. Constantes do custo para os reatores solares.....	153
Tabela 4-4. Valores para o cálculo do custo dos trocadores de calor, adaptada de [151].....	153
Tabela 4-5. Custos dos trocadores de calor em USD.....	154
Tabela 4-6. Constantes do custo para os receptores volumétricas abertos.....	154
Tabela 4-7. Valores para o cálculo do custo dos compressores, adaptado de Turton [151]..	155
Tabela 4-8. Custos dos compressores em US\$.....	155
Tabela 4-9. Valores para o cálculo do custo da turbina de ORC, adaptado de Turton [151].	156
Tabela 4-10. Valores para o cálculo dos tanques de armazenagem, adaptado de Turton [151] .....	156
Tabela 4-11. Custos tanques do sistema.....	156
Tabela 4-12. Especificação do sistema de membranas de separação do hidrogênio.....	157
Tabela 4-13. Especificação do sistema de membranas de separação do oxigênio.....	157
Tabela 4-14. Constantes do custo para os reatores Sabatier.....	158
Tabela 4-15. Custos dos equipamentos da planta em US\$.....	159
Tabela 4-16. Coeficientes custos de fabricação, segundo Turton [151].....	161
Tabela 4-17. Funcionários e seus salários.....	161
Tabela 4-18. Custos unitários em USD dos insumos da planta, tomado de [108,146,151] ...	162

Tabela 4-19. Custos dos insumos para cada processo de produção em US\$. .....	162
Tabela 4-20. Custos matéria prima. ....	163
Tabela 4-21. Custos de produção. ....	163
Tabela 4-22. Custos produção hidrogênio a partir de fontes renováveis, adaptado de [160].	164
Tabela 4-23. Parâmetros considerados na análise de sensibilidade.....	165
Tabela A-1- 1. Propriedades termodinâmicas dos fluxos no sistema de recuperação de calor e separação. ....	190
Tabela A-1- 2. Propriedades termodinâmicas dos fluxos no reator Sabatier e ciclo combinado. .....	191

# LISTA DE SIMBOLOS

## Letras Latinas

A	Área [m <sup>2</sup> ].
c	Concentração molar.
$C_{TP}$	Custo total de planta.
$C_p$	Calor específico em base molar [kJ/(kg °C)]
$\overline{C_p}$	Calor específico em base molar [kJ/(kmol K)]
$C_p^0$	Custo Base de aquisição.
EA	Energia elétrica gerada.
F	Taxa de produção base molar [mol/min]
$F_A$	Fator de anuidade.
$F_{IMP}$	Fator de importação.
$F_{BM}$	Fator do custo do modulo.
G	Vazão mássica corrigida.
$\Delta G^0$	Variação energia livre de Gibbs.
H	Entalpia [kJ]
I	Taxa de juros
I	Radiação solar do projeto [kW/m <sup>2</sup> ]
k	Constantes de ajuste.
K	Constantes de reação.
M	Massa molar.
$\dot{m}$	Vazão mássica [kg/s]
N	Número helióstatos.
$N_{FT}$	Número de funcionários.

O&M	Custos de operação e manutenção.
P	Pressão [kPa].
PCI	Poder calorífico Inferior [kJ/kg]
$\dot{Q}$	Fluxo de calor [kW].
R	Constante universal dos gases ideais.
S	Entropia [kJ/K]
$t_p$	Vida útil planta
$\Delta T_{ml}$	Diferencia de temperatura media logarítmica [W/m <sup>2</sup> °C]
T	Temperatura [°C]
u	Velocidade do fluxo [m/s]
U	Coefficiente global de transferência de calor
$X_{FERR}$	Conversão da ferrita na partícula.

**Subscritos**

Campo	Campo solar
EC	Entrada compressor.
ET	Entrada turbina
O	Oxidação
R	Redução
SC	Saída compressor
ST	Saída Turbina
tr	Liberação de oxigênio
troca	Relacionado com o trocador de calor
ws	Liberação de hidrogênio

**Letras gregas.**

$\rho$	Massa específica do fluxo, kg/m <sup>3</sup> ;
$\sigma$	Constante de Stephan-Boltzmann;
$\varphi$	Fator de forma.
$\omega$	Velocidade angular [rad/s]
$\Psi$	Capacidade de carga de oxigênio
$\eta$	Eficiência

# CAPITULO 1.

## 1.1 Introdução.

O hidrogênio é um dos principais portadores de energia existentes [1], devido ao seu alto poder calorífico em base massa e aos vários mecanismos existentes para a conversão de sua energia química em energia mecânica, ou diretamente em energia elétrica (células de combustível). Ele ainda é uma das maiores esperanças para o desenvolvimento energético sustentável da sociedade, pois poderia contribuir para mitigar o efeito estufa [2]. Atualmente estão sendo desenvolvidos diversos mecanismos para sua obtenção a partir de diferentes fontes renováveis, tais como a energia solar, a energia eólica e a biomassa [3].

Além de ter excelentes qualidades como portador de energia, o hidrogênio pode ser aproveitado em todos os setores da sociedade que demandam energia. Desde seu uso para transporte, para gerar energia elétrica, e até mesmo como insumo em vários processos da indústria química [4]. Devido ao fato de que na combustão do hidrogênio não é gerado o dióxido de carbono, somente água e pequenas frações de óxidos de nitrogênio os quais dependem do acionador primário utilizado, o hidrogênio pode ser considerado um combustível completamente limpo e sustentável.

Para garantir a geração do hidrogênio renovável é necessário considerar o uso de um recurso primário com elevada disponibilidade e potencial. Assim neste trabalho será avaliado o uso da energia solar, devido a sua grande disponibilidade.

Na presente dissertação serão apresentados os diferentes mecanismos disponíveis para a geração de hidrogênio a partir da energia solar, buscando identificar a melhor opção considerando, além da eficiência, os custos e o potencial de desenvolvimento. Os principais mecanismos para geração de hidrogênio considerados são:

- Fotoeletrólise;
- Eletrólise com energia elétrica produzida por painel fotovoltaico;
- Eletrólise de elevada temperatura;
- Eletrólise de elevada pressão.

Além da geração do hidrogênio, será explorada a possibilidade de gerar metano sintético e energia elétrica em um ciclo combinado.

## **1.2 Justificativa**

Com as mudanças climáticas do mundo associadas à atividade humana e ao crescimento da população é de suma importância encontrar fontes energéticas renováveis que possam ser integradas com as tecnologias existentes e que tenham o menor impacto possível ao meio ambiente. Além de proteger as diferentes formas de vida do planeta também é preciso procurar tecnologias viáveis do ponto de vista econômico, que permitam o desenvolvimento sustentável da sociedade, especificamente nos países em desenvolvimento, visando atender a maior demanda de energia necessária para os países prosperarem.

Neste contexto, a prioridade é pesquisar formas otimizadas de uso dos recursos energéticos, sendo uma das tecnologias mais importantes a energia solar em virtude de sua disponibilidade. Atualmente, pode-se dividir as tecnologias de aproveitamento da energia solar em duas formas básicas: a solar fotovoltaica e a solar térmica. A primeira fornece energia elétrica e a segunda calor, que pode, por exemplo, ser convertido em energia elétrica num ciclo termodinâmico.

Segundo o panorama previamente apresentado, é necessário um sistema que tenha elevada versatilidade, permitindo responder às múltiplas necessidades energéticas da sociedade. Portanto pode-se deduzir que a energia solar térmica tem o potencial de resolver os problemas previamente expostos, dado que pode gerar diferentes produtos, desde energia elétrica até combustíveis solares, sendo o mais promissor dos combustíveis solares o hidrogênio.

A produção de hidrogênio tem grande potencial de contribuição para um crescimento sustentável, uma vez que ele pode ser usado como portador energético versátil, em virtude das diversas possibilidades de sua produção com energias renováveis e não renováveis, em conjunto com seu elevado poder calorífico e a variedade de tecnologias que permitem seu aproveitamento energético. Logo, é importante que se desenvolvam tecnologias de geração de hidrogênio a partir da energia solar visando o uso da água como principal matéria-prima. A geração de hidrogênio a partir da energia solar é uma das principais áreas de pesquisa da

energia solar térmica [5], pois é possível obter uma eficiência de transformação teórica de energia solar em hidrogênio de até 50% [6].

Assim, o estudo de uma usina de produção de hidrogênio a partir da energia solar é importante, pois pode-se conseguir um fornecimento de energia completamente renovável que permite satisfazer as necessidades energéticas da sociedade por meio da geração de hidrogênio e de energia elétrica, sendo esta opção avaliada neste trabalho para geração de baixa potência, ao redor de 3MWe, a qual foi escolhida pela grande quantidade de equipamentos que podem fornecer essa potência e que permitem a geração distribuída de energia.

O esquema geral de uma planta de produção de hidrogênio é apresentado na Figura 1-1, onde é possível observar que a planta proposta tem a capacidade de fornecer vários tipos de recursos energéticos para a sociedade, tais como: a geração de energia elétrica, o uso do hidrogênio na indústria química ou transporte, ou como vetor energético que permita a reciclagem de dióxido de carbono, tornando renováveis as usinas térmicas que usam combustíveis fósseis.

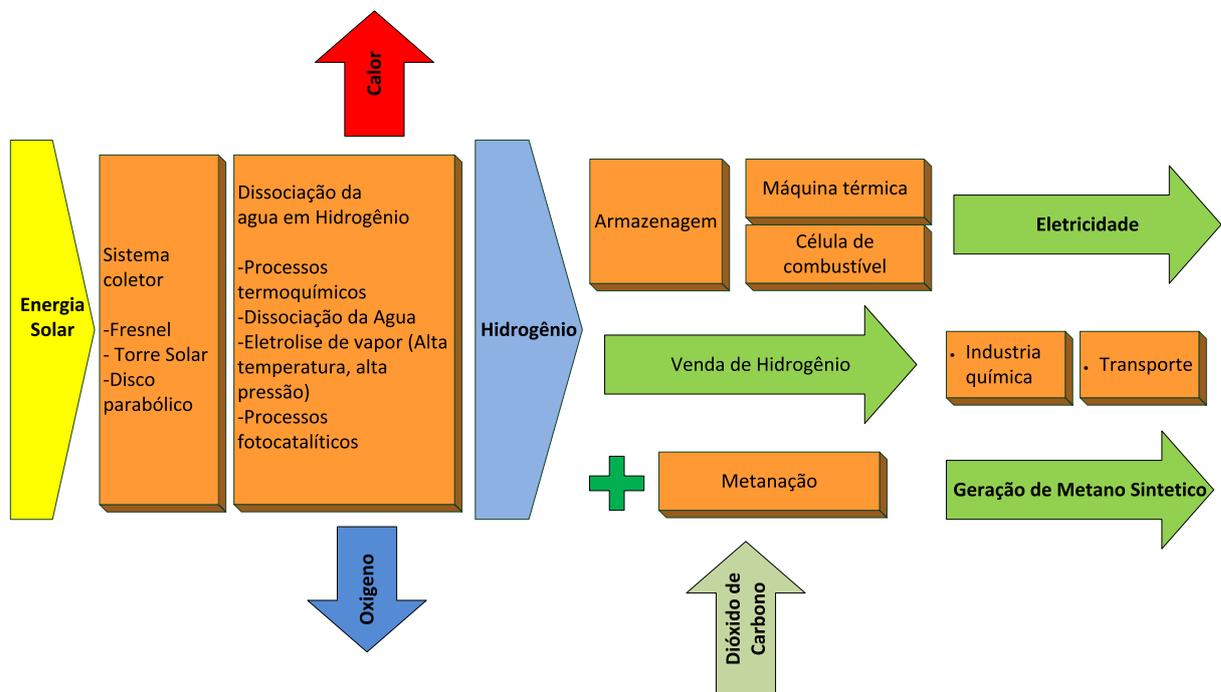


Figura 1-1. Planta de produção de hidrogênio solar e seus diferentes produtos.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo geral**

O objetivo principal do trabalho é avaliar técnica e economicamente a produção de energia elétrica em uma usina termelétrica de ciclo combinado de pequena potência, usando como combustível o hidrogênio gerado por energia solar, considerando a geração de metano sintético em um reator Sabatier e a utilização destes combustíveis de forma conjunta num ciclo combinado com turbinas a gás e um ciclo rankine orgânico.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

- Escolher o melhor método de concentração solar e projetar o campo solar.
- Escolher e avaliar o melhor mecanismo para geração de hidrogênio pela energia solar.
- Modelar o processo de geração de hidrogênio.
- Modelar e estudar uma turbina a gás, na qual seja possível queimar o hidrogênio.
- Modelar o ciclo secundário do ciclo combinado.
- Modelar o reator Sabatier.
- Estimar custos de investimento para as tecnologias selecionadas.
- Estimar custo de geração de energia elétrica e geração de hidrogênio.

## **1.4 Organização do trabalho**

### Capítulo 1

Apresenta a introdução e a justificativa da dissertação, assim como os objetivos da mesma, explicando qual é a importância das pesquisas em geração renovável de hidrogênio e sua utilização para produzir energia elétrica baseada na energia solar.

### Capítulo 2

Realiza uma explicação dos diferentes conceitos envolvidos na dissertação e seu estado de desenvolvimento tecnológico, concentrado principalmente nos temas:

- Utilização da energia solar.
- Geração de hidrogênio usando a energia solar e água.

- Geração de energia elétrica a partir da queima de hidrogênio.
- Reação Sabatier.
- Queima de hidrogênio em turbinas a gás.

### Capítulo 3

É realizada a modelagem da planta, sendo dividida em duas grandes partes. Na primeira é feita a modelagem de cada um dos diferentes elementos presentes na dissertação, tais como: o campo solar, a geração de hidrogênio no reator solar usando ciclos termoquímicos de óxidos, o comportamento térmico do reator, a queima conjunta do hidrogênio e metano em uma turbina a gás, o ciclo rankine orgânico e a análise de um reator Sabatier.

Na segunda parte é apresentada a integração dos diferentes elementos que compõem a planta, o dimensionamento do campo solar convergindo no cálculo da quantidade de reatores necessários, os sistemas de recuperação de calor e a integração do ciclo combinado com o metano sintético gerado e o calor rejeitado pelos reatores Sabatier. Além disso, é selecionando o melhor fluido de trabalho para o Ciclo Rankine Orgânico, obtendo-se ao final a potência produzida pelo ciclo combinado.

### Capítulo 4

É feita a análise econômica do sistema proposto visando encontrar o preço de geração de energia elétrica e o preço de produção de hidrogênio e metano sintético.

### Capítulo 5

São apresentadas as conclusões do trabalho obtidas depois da modelagem dos diferentes componentes do sistema e da análise econômica, e são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros.

### Capítulo 6

São numeradas e apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na dissertação.

## CAPITULO 2.

### Revisão bibliográfica

#### 2.1 Energia solar

A energia solar é o principal recurso energético do planeta, sendo o suporte para a maioria dos seres vivos. A fonte desta energia são as reações de fusão nuclear que ocorrem no núcleo do sol, as quais transformam o hidrogênio em hélio, liberando energia durante este processo. Após viajar pelo espaço, a energia solar que atinge a atmosfera apresenta um valor médio de  $1,7 \times 10^{14}$  kJ [7], mas nem toda essa energia atinge a superfície do planeta diretamente, pois há uma série de perdas, as quais defletem parte desta energia para o espaço, como é apresentado na Figura 2-1.

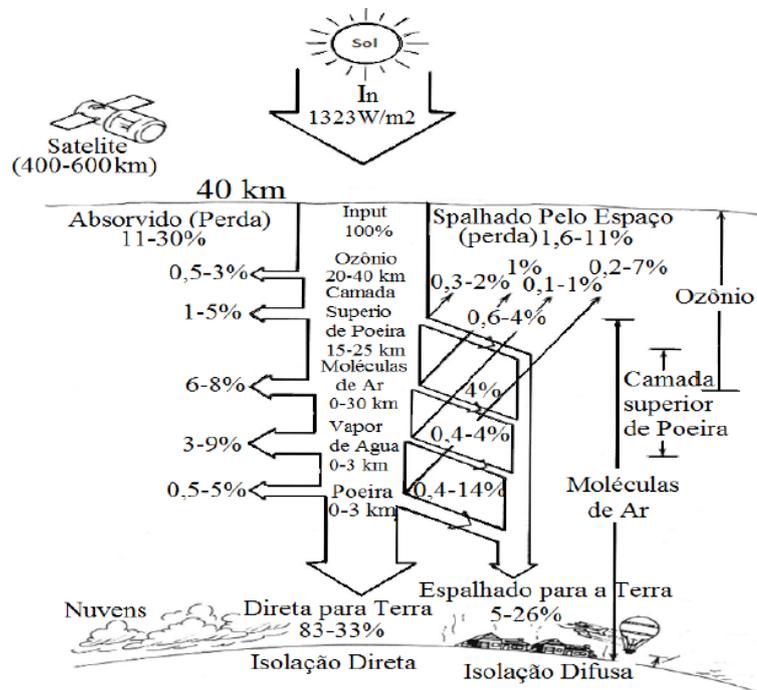


Figura 2-1. Distribuição de energia solar no planeta, tomado de [8].

Esta energia chega em diferentes espectros de onda, que compreendem desde as ondas curtas (0 até 300 nanômetros), as infravermelhas (300 até 750 nanômetros) e as de baixa frequência (acima de 750 nanômetros) [9]. As diferentes faixas de energia podem ser

aproveitadas em vários mecanismos, de forma que é possível obter um aproveitamento quase integral da energia solar.

Após atravessar a atmosfera a radiação solar pode mudar suas características, tais como intensidade e a distribuição espectral e angular. Isto ocorre devido a interferência das nuvens e de diferentes elementos, como é apresentado na Figura 2-2.

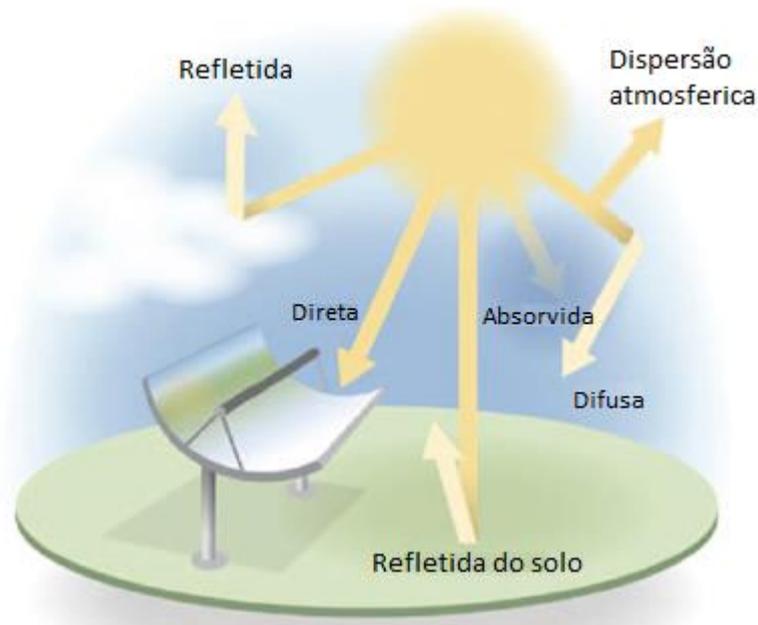


Figura 2-2. Componentes da radiação solar, adaptada de [10].

Conforme Stine [11], a interferência dos elementos da atmosfera na radiação solar pode descompor-se em duas componentes principais: a radiação solar direta e a radiação solar difusa. A radiação solar direta é aquela que chega diretamente do disco solar, e a difusa é a que vem de todas as direções através do céu, sendo espalhada pelos diferentes elementos presentes na atmosfera, como o oxigênio, o nitrogênio, a água e a poeira. A energia solar direta é de maior interesse para aplicações de geração de energia devido a sua maior intensidade.

A humanidade tem usado a energia solar de diversas maneiras desde a antiguidade, principalmente para processos de secagem e obtenção de sal. Com a revolução industrial e consequente incremento nas demandas energéticas da sociedade, começaram a ser pesquisadas outras formas para seu melhor aproveitamento, usando principalmente o calor transferido pela radiação solar. Como consequência disso, em 1913 foi construída a primeira usina de concentração solar (CSP), tendo como finalidade a geração de 75 kW de energia mecânica para acionar uma estação de bombeamento localizada a 20 km ao sul do Cairo,

usando como elemento de concentração espelhos parabólicos, conforme apresentado na Figura 2-3.

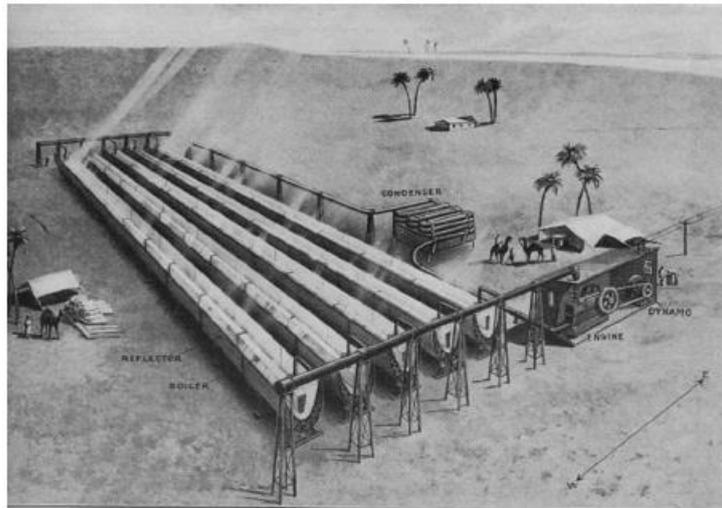


Figura 2-3. Usina solar para geração de 100 HP no Cairo, adaptada [12].

Na atualidade a energia solar pode ser aproveitada de duas formas: a energia solar fotovoltaica e a energia solar térmica, como explicado a seguir.

## 2.2 Energia solar fotovoltaica

A energia solar fotovoltaica é a transformação direta da radiação solar em energia elétrica por meio do efeito fotoelétrico, usando semicondutores. Quando a radiação solar com energia suficiente atinge uma placa de silício com uniões organizadas de uma forma p-n, uma zona de elétrons livres é gerada próxima a essa união, devido ao efeito fotoelétrico. Os elétrons se movimentam através da célula fotovoltaica em direção à superfície externa da célula, onde são coletados, e assim geram uma corrente elétrica que pode ser aproveitada por diferentes dispositivos. Uma das maiores vantagens do uso dos painéis fotovoltaicos é que eles permitem aproveitar a radiação solar ultravioleta e a energia solar difusa, possibilitando assim um maior aproveitamento energético.

Basicamente existem três tipos diferentes de painéis fotovoltaicos no mercado. A diferença entre eles é a forma na qual se prepara o silício, assim tem-se.

- Painel de silício amorfo: formado por estruturas não cristalizadas de silício, que são chamadas frequentemente de películas delgadas de silício ou pelas siglas em inglês (TFS). O silício é depositado em uma camada fina em vários tipos de superfícies como o vidro. O painel geralmente é de uma cor escura, a qual permite um melhor aproveitamento da radiação solar. Contudo atinge baixas eficiências 5-8% [13].

- Painel de silício monocristalino: é uma película fina feita de silício de elevada pureza. O painel é de cor preta azulada, a qual confere ao painel maior captação de radiação solar, resultando em uma das maiores eficiências nas células comerciais[ ver [13].
- Painel de silício policristalino: é o painel mais difundido devido ao bom preço e a eficiência relativamente boa, com valores típicos de 15% [14], sendo o painel mais usado na indústria.

Na Figura 2-4 são apresentadas as diferentes tecnologias existentes com suas respectivas eficiências.

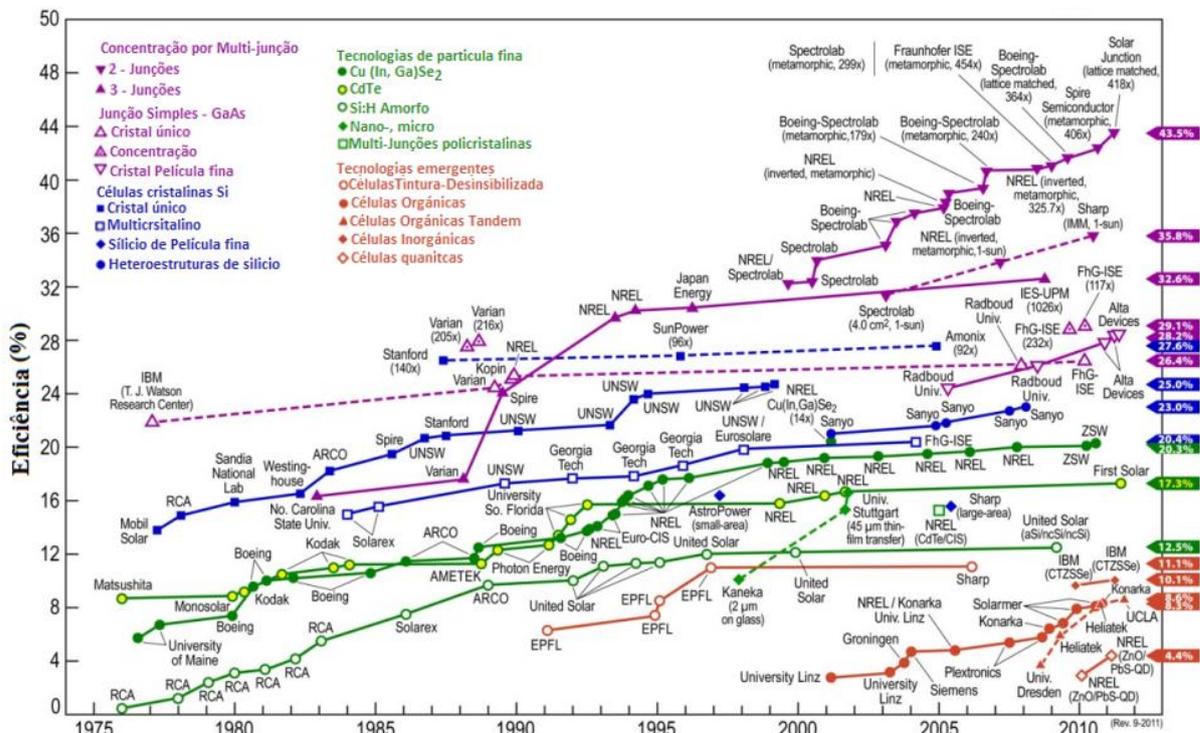


Figura 2-4. Evolução da eficiência dos painéis fotovoltaicos no laboratório, adaptada de [15].

Na Figura 2-4 é possível observar os níveis de eficiência que os painéis fotovoltaicos conseguem atingir. Os valores apresentados foram obtidos em laboratórios e ainda necessitam de aperfeiçoamento para alcançar as eficiências referenciadas em instalações comerciais. Simultaneamente com o aumento das eficiências dos painéis fotovoltaicos, observa-se a dramática diminuição dos custos de venda dos painéis fotovoltaicos, tal como é apresentada na Figura 2-5.

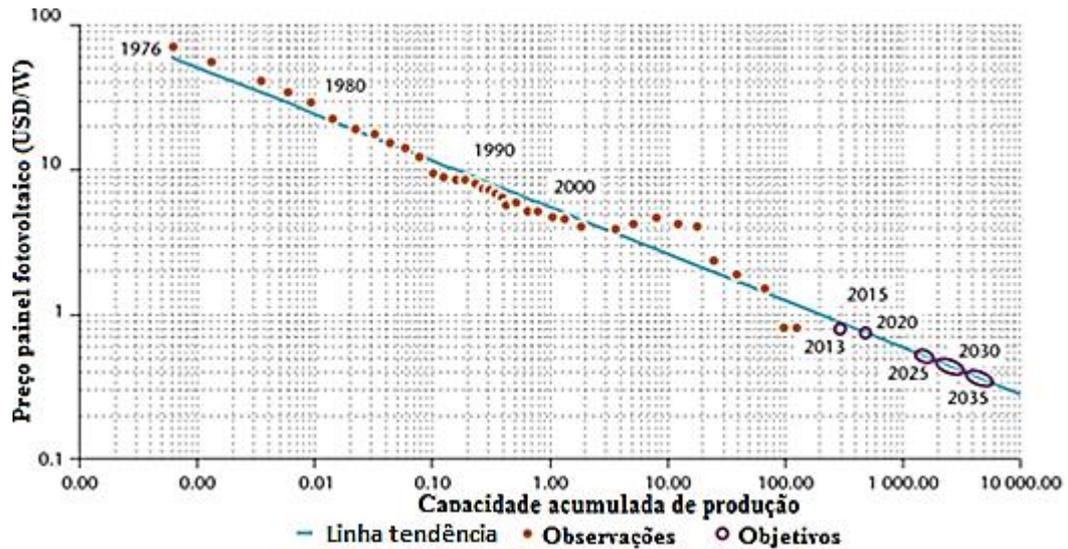


Figura 2-5. Evolução e projeção dos custos do painel fotovoltaico, adaptada de [16].

Sendo assim, o aumento da eficiência e a diminuição dos custos têm facilitado a implementação dessa tecnologia. Como exemplo, é possível observar o aumento da capacidade de geração de energia elétrica com esta tecnologia (Figura 2-6). A tecnologia ainda necessita de amadurecimento, visando diminuir as emissões de dióxido de carbono e a redução da energia consumida durante a fabricação dos painéis, que no caso dos policristalinos é de 80 kg CO<sub>2</sub>/painel e 1494 MJ/(0,65 m<sup>2</sup> painel), respectivamente [17]. Deste modo, para se ter um sistema de geração de energia sustentável, é preciso desenvolver tecnologias mais amigáveis, como os painéis fotovoltaicos orgânicos, os quais tem processos de fabricação mais sustentáveis.

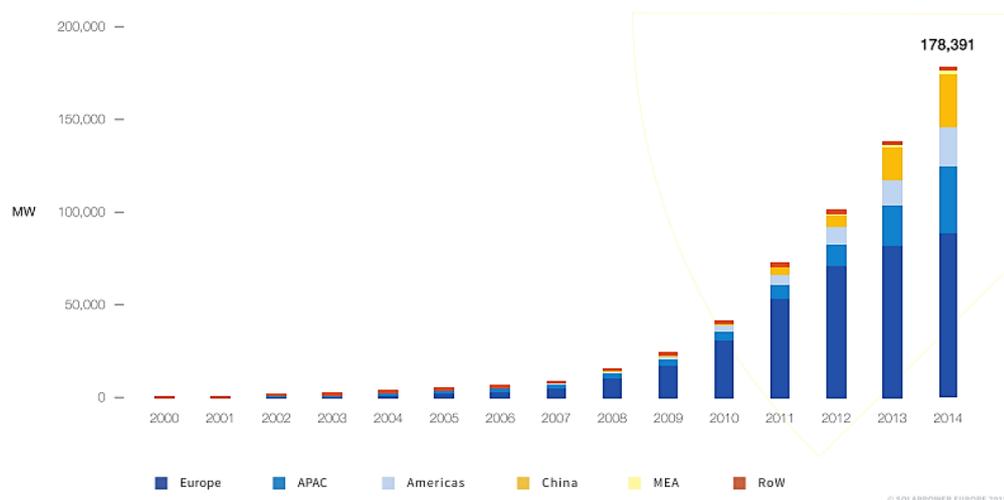


Figura 2-6. Evolução da capacidade de geração com energia solar fotovoltaica, adaptada de [18].

## 2.3 Energia solar térmica

Na energia solar térmica a radiação solar é coletada e concentrada por meio de diferentes métodos em um ponto ou numa linha, obtendo-se uma maior densidade energética e uma maior temperatura. Este acréscimo de temperatura permite utilizar energia em vários processos, que são mencionados a seguir:

- Máquinas térmicas.
- Sistema de refrigeração por absorção.
- Destilação da água.
- Reatores solares.
- Fornos solares, etc.

Neste trabalho, o alvo da pesquisa será a energia solar aplicada em reatores solares e os diversos componentes que fazem parte desse sistema. Na Figura 2-7 são apresentadas as diversas configurações dos componentes de uma usina térmica solar e suas interações, sendo os principais componentes:

- Coletores solares;
- Sistema de aquecimento secundário;
- Armazenamento de energia térmica;
- Ciclos de potência;
- Armazenamento de energia.

Os coletores solares podem ser classificados em coletores lineares e coletores de concentração. A principal diferença entre os dois é a relação de área no processo de concentração da radiação solar. Para o caso da concentração em um ponto, são obtidas maiores temperaturas e, portanto, é possível alcançar maiores eficiências de conversão de energia solar, como é apresentado na Figura 2-8.

Também pode-se observar na Figura 2-8 que a eficiência global de conversão de energia solar atinge seu valor máximo e, em seguida, começa a decair. Isto ocorre devido ao aumento das perdas por transferência de calor do receptor, as quais crescem ao aumentar a diferença de temperatura entre o receptor e as vizinhanças. Este fenômeno é importante, principalmente para os sistemas de coletores lineares, devido as suas grandes áreas de recepção de energia, que geram maiores perdas, as quais devem ser consideradas para o planejamento do sistema.

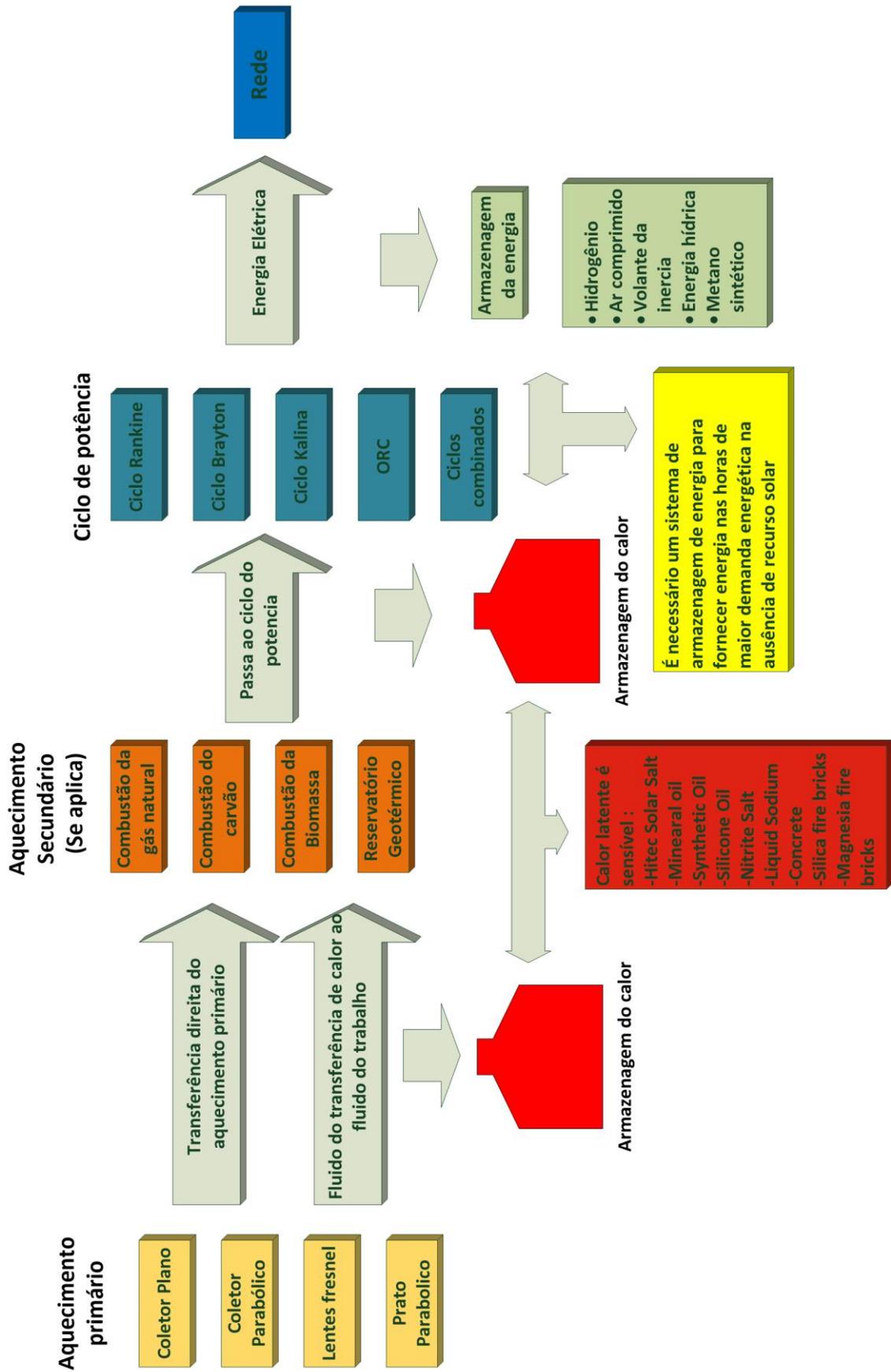


Figura 2-7. Configurações e componentes de uma usina térmica solar.

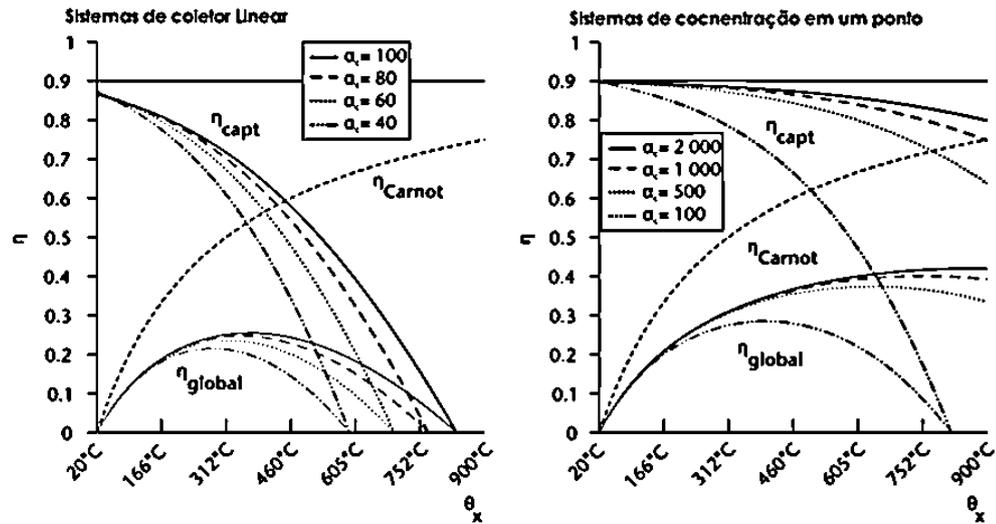


Figura 2-8. Eficiências da geração heliotérmica com diferentes concentrações solares, adaptada [19].

Na Tabela 2-1, são apresentados os diferentes tipos de coletores solares com seus dados típicos de operação.

Tabela 2-1. Comparação de diferentes sistemas coletores de energia térmica, adaptada de [7,20].

Coletor	Coletor linear		Concentração em um ponto	
	Lentes Fresnel	Cilindro-parabólico	Disco parabólico	Torre Solar
Temperatura receptor °C	60-250	60-300	100-500	150-2000
Concentração	10-40	10-50	100-1000	300-1000
Potência típica MWe	1-200	10-200	0,01-0,4	10-200

O sistema de aquecimento secundário se encarga de fornecer energia à usina heliótermica, quando tiver pouca ou nenhuma radiação solar, neste sistema geralmente são usadas caldeiras a gás natural ou sistemas de armazenagem de calor, que podem garantir a geração contínua de energia elétrica, considerando a variabilidade e a disponibilidade do recurso solar. Contudo, para que se tenha usinas completamente independentes de fontes externas de energia, tem-se usado o armazenamento da energia solar por meio de substâncias que conservam o calor coletado no processo, como é mostrado na Figura 2-9.

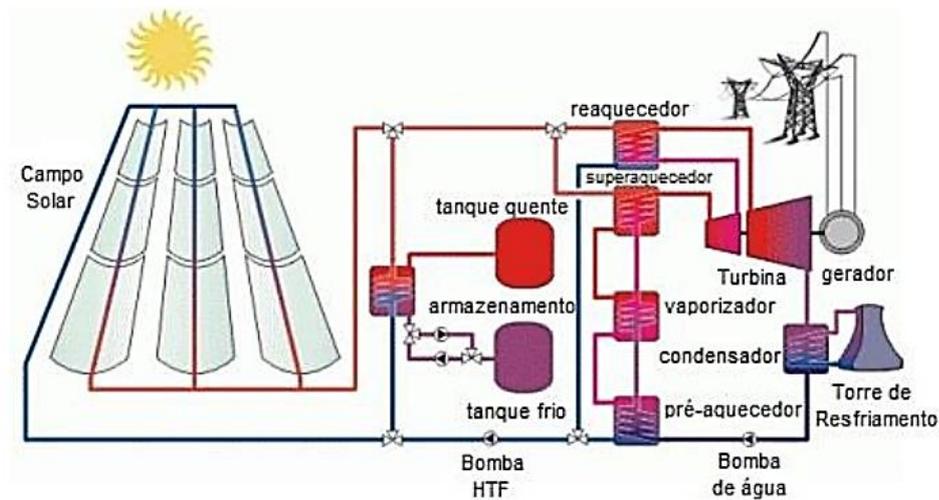


Figura 2-9. Sistema de armazenamento indireto de calor, adaptado de [21].

Basicamente é possível classificar as substâncias usadas para o armazenamento de energia térmica considerando a forma de armazenamento da energia térmica e pela fase presente na troca de calor, sendo predominantes os sistemas de mudança de fase sólido-líquido e os sistemas líquido-líquido, sendo agrupados como segue:

- Substâncias de armazenamento de calor Sensível: sistemas nos quais a fase não muda durante o armazenamento, o que permite uma mudança de temperatura linear em função do calor fornecido. Sua principal vantagem é o custo reduzido em comparação com o calor latente, passando de 0,5-5,0 USD/kg para 4,28-334,0 USD/kg, respectivamente, ver [22].
- Substâncias de armazenamento de calor Latente: sistemas que não precisam de mudanças de temperatura elevadas, devido ao calor absorvido no processo de mudança de fase na substância.

Na Figura 2-10 é apresentada a classificação dos materiais utilizados no armazenamento térmico e mostradas as substâncias mais usadas nas usinas existentes.

Os sistemas de armazenamento de energia térmica permitem aumentar a estabilidade operacional das usinas heliótermicas, apesar de aumentarem em até 75% o custo da instalação, ver [19]. Na Figura 2-11 é apresentada a evolução dos custos de geração de energia em uma usina térmica incluindo o uso do armazenamento de energia. Concluindo que essas tecnologias terão maturidade tecnológica a partir do ano 2030, embora, mantendo o maior custo de investimento para os sistemas com armazenagem de energia térmica.

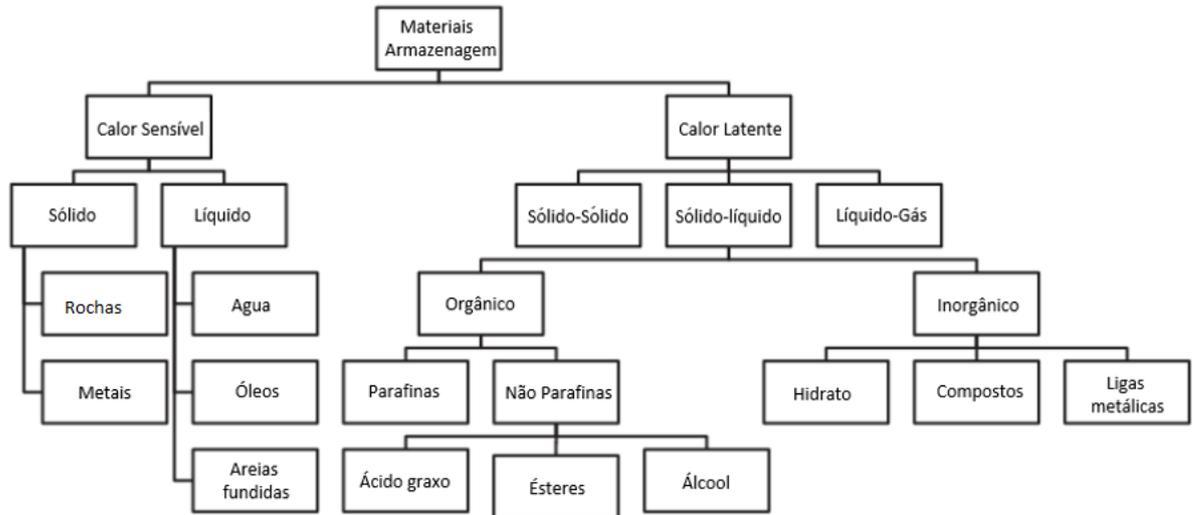


Figura 2-10. Classificação dos materiais usados para o armazenamento de energia térmica, adaptado de [23].

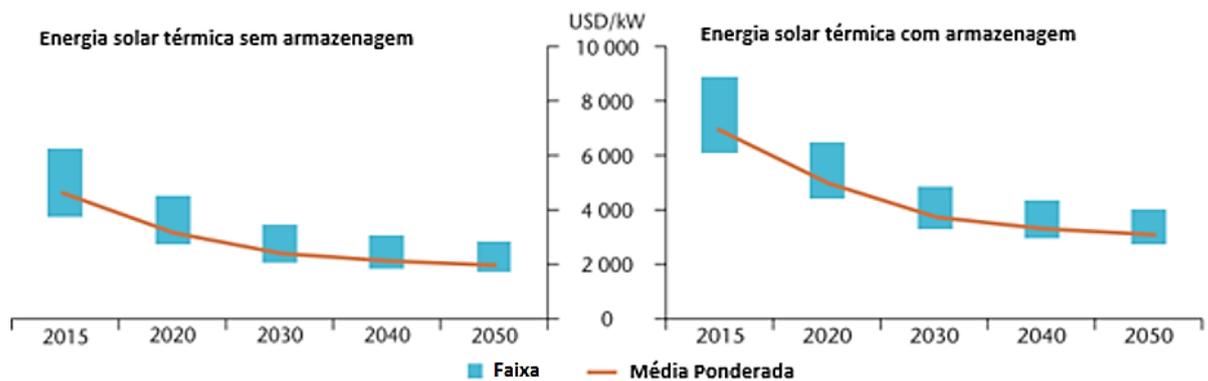


Figura 2-11. Evolução dos custos de geração de energia solar térmica com ou sem armazenamento de energia térmica, adaptada de [19].

Na Tabela 2-2 são apresentadas as principais usinas solares térmicas do mundo com potência igual ou acima de 100 MW. A tecnologia de coletor predominante é a de cilindro parabólico devido a sua maturidade. Os principais países que utilizam esta tecnologia são os Estados Unidos e a Espanha. Também é possível observar a não utilização de armazenamento térmico para potências superiores do que 100 MW, devido ao aumento dos custos ao se ter um sistema de armazenamento de energia térmica.

Tabela 2-2. Usinas térmicas solares no mundo com potências maiores que 100 MW, adaptado de [24].

Potência MW	Nome	País	Coletor	Armazenamento térmico
400	Ivanpah solar power facility	EUA	Torre solar	N.A.
354	Solar energy generating systems	EUA	Cilindro-parabólico	N.A.
280	Solana generating station	EUA	Cilindro-parabólico	Sais fundidos
250	Genesis solar	EUA	Cilindro-parabólico	N.A.
250	Ashalim power station	Israel	Cilindro-parabólico	N.A.
150	Solnova	Espanha	Cilindro-parabólico	N.A.
150	Andasol	Espanha	Cilindro-parabólico	Sais fundidos
110	Crescent dunes solar energy project	EUA	Torre solar	Sais fundidos
100	Palma del rio solar	Espanha	Cilindro-parabólico	N.A.
100	Manchasol	Espanha	Cilindro-parabólico	Sais fundidos
100	Valle solar	Espanha	Cilindro-parabólico	Sais fundidos
100	Helioenergy	Espanha	Cilindro-parabólico	N.A.
100	Aste solar	Espanha	Cilindro-parabólico	Sais fundidos
100	Solacor	Espanha	Cilindro-parabólico	N.A.
100	Extresol	Espanha	Cilindro-parabólico	Sais fundidos
100	Solaben	Espanha	Cilindro-parabólico	N.A.
100	Termosol	Espanha	Cilindro-parabólico	Sais fundidos

## 2.4 Energia solar fotovoltaica concentrada

A energia solar fotovoltaica concentrada é a união das tecnologias de energia solar fotovoltaica e de energia solar térmica, já que usa os painéis fotovoltaicos com sistemas concentradores de radiação solar. A principal vantagem dessa combinação de tecnologias é o uso de menores áreas de painéis fotovoltaicos, sendo possível obter uma maior densidade energética por meio dos sistemas concentradores de radiação solar e, assim, usar painéis com eficiências melhores e com menores áreas de coleta, compensando o fato dos painéis mais eficientes serem mais caros. Além disto, é possível ter como subproduto a energia térmica, a qual pode ser usada para processos de baixa temperatura, como é apresentado na Figura 2-12, onde o calor do painel fotovoltaico concentrado pode ser aproveitado, por exemplo, por meio de um ciclo ORC de pequena potência.

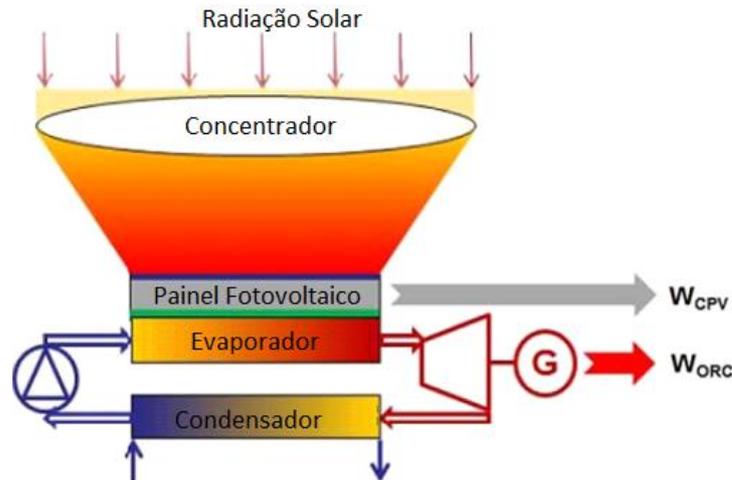


Figura 2-12. Energia solar fotovoltaica concentrada com ciclo ORC, adaptado de [25].

De acordo com o trabalho desenvolvido por Koberle [26], as melhores regiões do planeta para a implementação da energia solar fotovoltaica concentrada são as regiões de elevada radiação, tais como África, Oriente Médio e América do Sul. Os painéis fotovoltaicos simples, têm melhor desempenho em regiões do norte da Europa e nas zonas tropicais úmidas. Na Figura 2-13 é apresentada a distribuição da produção mundial de energia solar fotovoltaica concentrada, hoje incipiente, mas com grande potencial de mercado.

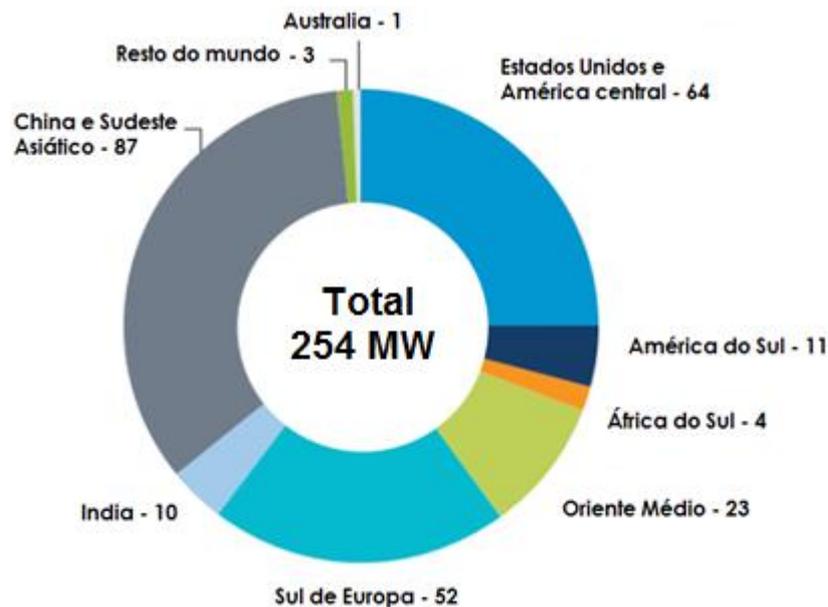


Figura 2-13. Produção mundial de energia solar fotovoltaica concentrada, adaptada de [27].

## 2.5 Métodos para geração de hidrogênio com energia solar

Devido à enorme disponibilidade de radiação solar no mundo e visando uma produção de energia sustentável, tem sido considerada a geração de hidrogênio através da energia solar, utilizando a água como matéria-prima. Existem várias formas de produzir o hidrogênio, as quais são apresentadas na Figura 2-14.

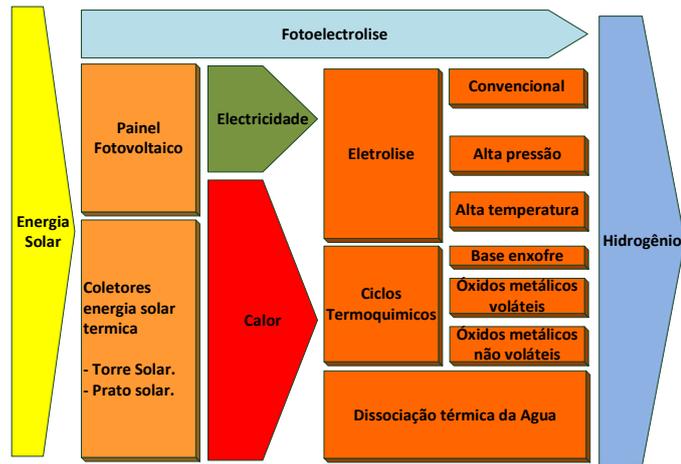


Figura 2-14. Principais fontes para geração de hidrogênio com energia solar.

Basicamente existem três diferentes mecanismos para a geração de hidrogênio. Sendo eles: utilização de energia elétrica, uso de sucessivas reações químicas de alta temperatura e uso da dissociação da água. A Figura 2-15 apresenta as eficiências típicas para cada uma dessas tecnologias e as eficiências para cada um de seus principais componentes. Observa-se que as principais perdas do sistema se encontram no reator ou no eletrolisador, devido a ocorrência nesses componentes da decomposição de água em hidrogênio e oxigênio, ao final se apresenta a eficiência global do processo de conversão da energia solar em hidrogênio.

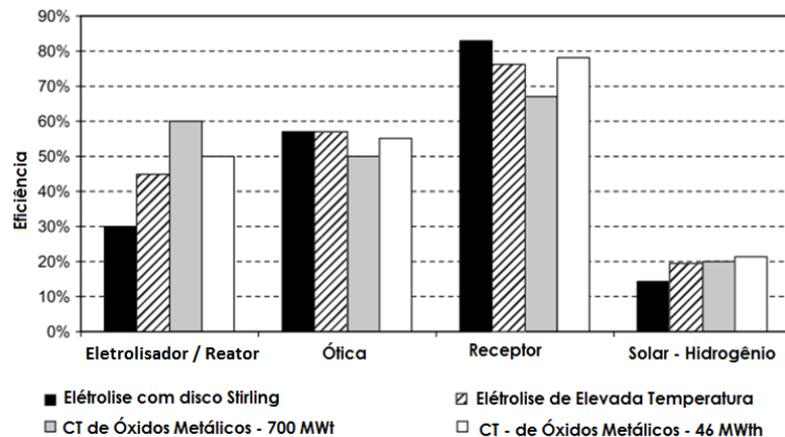


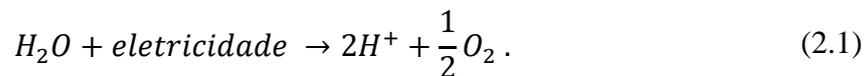
Figura 2-15. Eficiências dos diferentes componentes no processo de produção de hidrogênio e a eficiência geral do processo para diferentes tecnologias, adaptada de [28].

A seguir serão apresentadas em detalhe as diferentes tecnologias utilizadas para a geração de hidrogênio por meio da energia solar.

### 2.5.1 Eletrólise

A eletrólise é um dos métodos mais básicos para obter hidrogênio sem o uso de combustíveis fósseis. Neste processo separa-se a água em hidrogênio e oxigênio, mediante a aplicação de uma corrente elétrica entre um cátodo e um ânodo. A principal vantagem dessa forma de produção de hidrogênio é sua integração simples com diferentes energias renováveis como a energia solar, eólica, hidráulica, etc. O maior inconveniente é a necessidade de um portador de energia valioso, como é o caso da eletricidade, para a produção de hidrogênio. Por esta razão, de acordo com Wang [29], atualmente o principal desafio no desenvolvimento da eletrólise da água é a diminuição do consumo de energia elétrica no processo. Nas equações (2.1) e (2.2) são apresentadas as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo, respectivamente, [30]:

Ânodo:



Cátodo:



Porém, para conseguir um menor consumo de energia, tem-se desenvolvido a eletrólise de elevada pressão e elevada temperatura. Estes processos serão explicados a seguir.

#### 2.5.1.1 Eletrólise de elevada pressão

A vantagem de usar água sob elevada pressão na eletrólise é a eliminação da necessidade de compressão do hidrogênio após sua saída do eletrolisador, o que reduz o consumo de energia elétrica no processo. Por esta razão um fluxo de água de elevada pressão entra na célula. De acordo com Onda [31], ao aumentar a pressão para 70 MPa, assumindo uma eficiência na bomba de 50%, é incrementada a eficiência geral do processo em 5%.

A General Motors [32], tem pesquisado formas de geração de hidrogênio a elevada pressão usando energia elétrica fornecida por painéis fotovoltaicos com 47,6 m<sup>2</sup> de área

(Figura 2-16), conseguindo produzir 0,5 kg de hidrogênio por dia, com uma eficiência geral de 9,3%, usando uma pressão de trabalho de 44,8 MPa.



Figura 2-16. Sistema de painéis fotovoltaicos para a geração de hidrogênio a elevada pressão, adaptada de [32].

#### 2.5.1.2 Eletrólise a elevada temperatura

Na eletrólise a elevada temperatura, a principal vantagem é a diminuição do consumo da energia elétrica devido ao aumento da energia térmica no fluxo de entrada, o que reduz a energia livre de Gibbs e, portanto, o consumo de energia elétrica, como é apresentado na Figura 2-17. Como exemplo, pode-se comparar o consumo de energia elétrica para uma temperatura de 200°C e de 1000°C, observando-se uma redução de 20%. O processo de eletrólise a elevada temperatura tem sido pesquisado exhaustivamente pelo Instituto Japonês de Pesquisa em Energia Atômica ou (JAERI) [33], pois é um complemento ideal para uma usina nuclear, já que pode fornecer calor e eletricidade. No conceito de eletrólise a elevada temperatura também é possível utilizar a energia solar, como é apresentado na Figura 2-18, empregando um separador espectral de radiação solar para separar a radiação ultravioleta e infravermelha. O separador espectral de radiação solar é localizado acima do painel fotovoltaico, onde a radiação ultravioleta é aproveitada por meio do painel fotovoltaico, gerando assim a eletricidade necessária para a eletrólise. A radiação infravermelha é aproveitada por meio de um coletor solar para gerar vapor de água, que alimenta o eletrolisador.

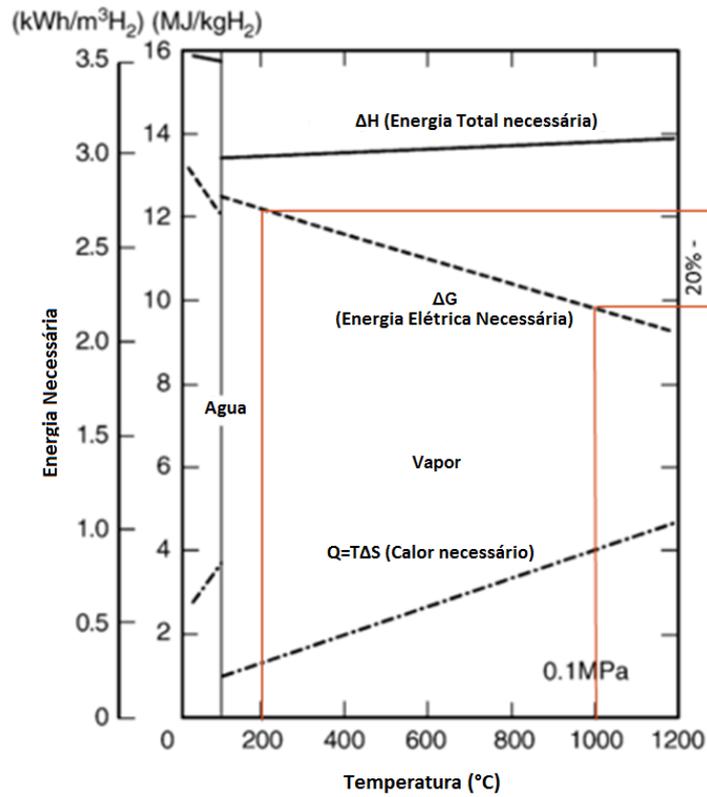


Figura 2-17. Redução no consumo da energia elétrica, durante a eletrolise a temperatura elevada, adaptada de [33].

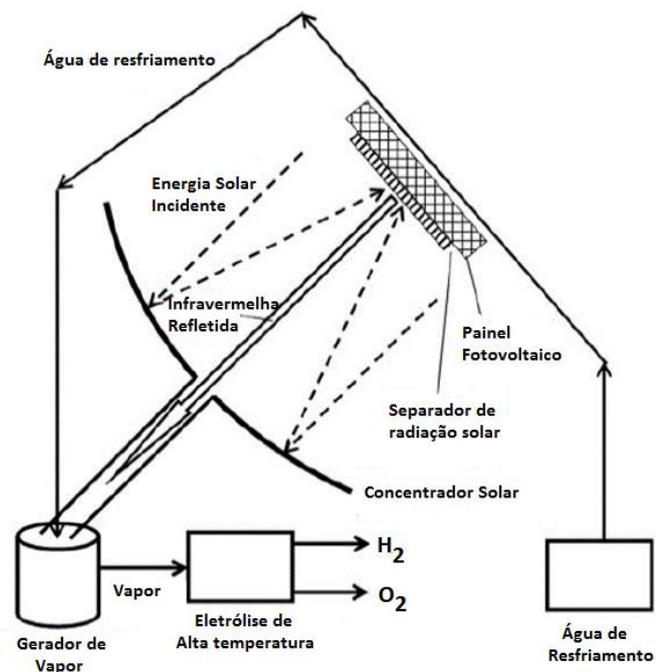


Figura 2-18. Uso híbrido de um painel fotovoltaico e um concentrador solar para a geração de hidrogênio, adaptada de [9].

### 2.5.1.3 Fotoeletrolise

Outro método pesquisado recentemente para a geração de hidrogênio utilizando água e energia solar é a fotoeletrolise, que usa a radiação solar para a produção de hidrogênio, em ausência de uma corrente elétrica. O mecanismo é baseado na excitação das substâncias catalisadoras e semicondutoras, as quais são usadas para incrementar o estado energético da água e, assim, permitir a separação do hidrogênio e do oxigênio, como é ilustrado na Figura 2-19, onde são apresentados os principais mecanismos para a geração de hidrogênio no processo de fotoeletrolise.

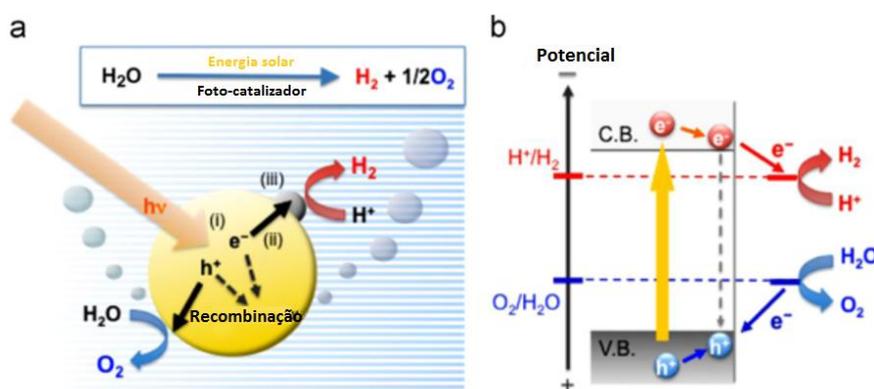


Figura 2-19. Ilustração esquemática da dissociação da água sobre o catalisador fotocatalítico, adaptada de [34].

Para o desenvolvimento da reação são necessárias três etapas principais, quais sejam:

- Absorção de fótons com energias excedendo a banda proibida do semicondutor, permitindo a geração de um elétron livre ( $e^-$ ) e um vacância ( $h^+$ ).
- Separação da carga precedida pela migração dos catalisadores de energia, através dos semicondutores.
- Reações químicas de superfície entre os catalisadores e vários compostos, como é o caso da água, gerando a recombinação e a posterior geração de hidrogênio.

Os principais materiais usados como catalisadores são as perovskitas e os óxidos de nitritos.

## 2.5.2 Ciclos termoquímicos

Os ciclos termoquímicos são processos nos quais se utiliza calor e água como insumos para produção de hidrogênio. Nestes processos são utilizadas uma série de reações intermediárias para a geração de hidrogênio e oxigênio mediante a decomposição da água em diferentes etapas, sendo as mais importantes: a etapa de produção do hidrogênio e a etapa de produção do oxigênio, que são reações exotérmicas e endotérmicas, respectivamente. Normalmente são necessárias menores temperaturas para a produção do hidrogênio e maiores temperaturas para a produção de oxigênio. O principal objetivo de um ciclo termoquímico é permitir a dissociação da água com temperaturas menores que as requeridas na dissociação térmica da água (2200 K). Assim, menos calor é necessário para o processo, o que possibilita o uso de materiais convencionais. Devido à importância do tema, tem-se explorado diferentes opções para o desenvolvimento dos ciclos termoquímicos, sendo propostos na literatura mais de 350 ciclos diferentes [35], os quais usam diferentes fluidos, etapas e temperaturas, resultando assim em diferentes eficiências e complexidades técnicas para seu desenvolvimento.

Os seguintes critérios adotados por Perry [35], permitem classificar, encontrar e eliminar os ciclos com menor possibilidade de sucesso, apresentados na Tabela 2-3.

Tabela 2-3. Critérios de seleção para os ciclos termoquímicos, adaptada de [35].

<b>CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS</b>	1.	Número de reações.	2.	Tipo de reações envolvidas.
	3.	Número de elementos químicos.	4.	Disponibilidade dos elementos químicos.
	5.	Corrosão causada pelos fluidos de trabalho.	6.	Se tem transporte de sólidos.
<b>ESTADO DA PESQUISA DO CICLO</b>	1.	Número de artigos publicados.	2.	Facilidade de testar.
	3.	Eficiência energética e custo.		
<b>SEGURANÇA E O MEIO AMBIENTE</b>	1.	Toxicidade aguda aos seres humanos.	2.	Toxicidade a longo prazo para os seres humanos.
	3.	Toxicidade ambiental.		
<b>FORNECIMENTO DA ENERGIA SOLAR</b>	1.	Transferência de calor para reações com sólidos.	2.	Temperatura demandada pelo ciclo de maior temperatura.
	3.	Compatível com transientes solares ou armazenamento diurno.		

Nas considerações econômicas são listadas as variáveis que tem incidência na complexidade e operação do ciclo, sendo as principais o número e tipo de reações, a presença de compostos corrosivos, e o custo dos compostos utilizados na reação. No estado da pesquisa do ciclo foram avaliados o estado da arte de cada ciclo, visando conhecer as eficiências e

custos teóricos de produção. No critério de segurança e meio ambiente, é considerada a toxicidade dos compostos utilizados e o risco no seu manuseio para as comunidades vizinhas e o meio ambiente, e por último no critério de fornecimento de energia solar é avaliada a possibilidade de acoplar o ciclo termoquímico à energia solar térmica.

Como resultado da classificação, foram obtidos 67 ciclos diferentes [35], com possibilidade de sucesso, porém, que ainda demandam pesquisa adicional para determinar sua viabilidade técnica e oportunidade de implementação. Como fazer uma pesquisa rigorosa para 67 ciclos é um processo extenso e ineficiente, torna-se necessário um segundo critério para diminuir o número de ciclos de forma objetiva e técnica. Para isso, foi usado, como segundo critério de seleção, a eficiência teórica de conversão de energia do processo, sendo desenvolvida por Perret [35], e dada pela equação (2.3):

$$\eta = \frac{-\Delta H^{\circ}_{25c}(H_2O_{(l)})}{Q_{solar} + \frac{\left(W_{stch} + \Delta G^{\circ}_T + RT \ln \frac{\prod a_p^{np}}{\prod a_r^{nr}} + nFE_{ov}\right)}{\eta_{elétrica}}} \quad (2.3)$$

↓

(a)

↓

(b)

No numerador apresenta-se a entalpia de formação da água líquida a 25°C.

O denominador pode ser descomposto em duas partes:

- a) Calor fornecido pela energia solar.
- b) Trabalho elétrico adicional consumido para a separação do hidrogênio pela eletrólise (requerido por alguns ciclos).

Logo, ao calcular as eficiências para os 65 ciclos Perret [35] estabeleceu que somente os ciclos que tenham eficiências acima de 35% serão pesquisados, e estes são resumidos na Tabela 2-4.

Tabela 2-4. Ciclos termoquímicos selecionados, adaptada de [35].

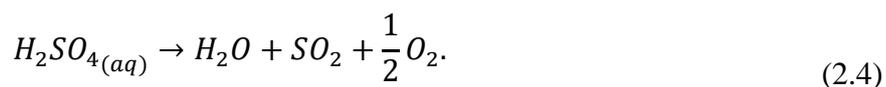
<i>Ciclo termoquímico</i>	Número de etapas	Eficiência teórica %	Temperatura máxima estimada °C
<b>ÁCIDO SULFÚRICO</b>			
<i>Enxofre híbrido</i>	2	43	900
<i>Iodo - Enxofre</i>	3	45	900
<b>ÓXIDOS METÁLICOS VOLÁTEIS</b>			
<i>Óxido de zinco</i>	2	53	2200
<i>Óxido de cádmio</i>	2	59	1450
<b>ÓXIDOS METÁLICOS NÃO VOLÁTEIS</b>			
<i>Óxido de ferro</i>	2	50	2200
<i>Sódio/mangans</i>	2	59	1560
<i>Ferrita</i>	2	52	1800
<b>CICLOS HÍBRIDOS</b>			
<i>Ciclo híbrido de cobre cloreto</i>	4	49	550

Os ciclos termoquímicos anteriores foram selecionados por terem as maiores probabilidades de sucesso e pelo potencial para serem usados com a energia solar térmica, eles serão apresentados em detalhe, considerando o estado atual da tecnologia, perspectivas de crescimento e a possibilidade da implementação destas tecnologias com a energia solar térmica.

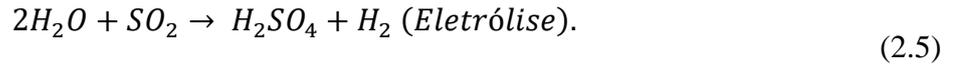
### 2.5.2.1 Ciclos termoquímicos baseados no enxofre

#### 2.5.2.1.1 Ciclo híbrido do enxofre

O ciclo híbrido do enxofre é um ciclo de duas etapas, que necessita de uma temperatura de operação de 900°C [36]. Na primeira etapa ocorre uma reação endotérmica e acontece a liberação do principal reagente do ciclo, que é o SO<sub>2</sub>, conforme apresentada na equação (2.4):



Na segunda etapa do ciclo ocorre a reação de geração do hidrogênio, que é produzido de acordo com a reação eletroquímica apresentada na equação (2.5) a uma temperatura de 80°C [37].



Neste ciclo é necessário, além de calor, de energia elétrica na etapa de geração de hidrogênio para efetuar a separação. Embora o ciclo precise de energia elétrica, sua eficiência é maior em comparação com a eletrólise convencional [38]. Na Figura 2-20 é apresentado um diagrama de blocos deste ciclo termoquímico. A etapa mais importante é na qual acontece a geração de hidrogênio, no eletrolisador, mediante a aplicação de corrente elétrica em solução aquosa de ácido sulfúrico. Após esta etapa, o hidrogênio gerado é removido e o ácido sulfúrico concentrado passa para o processo seguinte onde ocorre sua decomposição em oxigênio e dióxido de enxofre, sendo necessárias temperaturas de até (900 °C). Nesse processo a energia solar concentrada é aplicada, devido as elevadas temperaturas necessárias para a ocorrência da reação. A última etapa consiste na separação do dióxido do enxofre e o oxigênio liberado, permitindo assim o recomeço do ciclo.

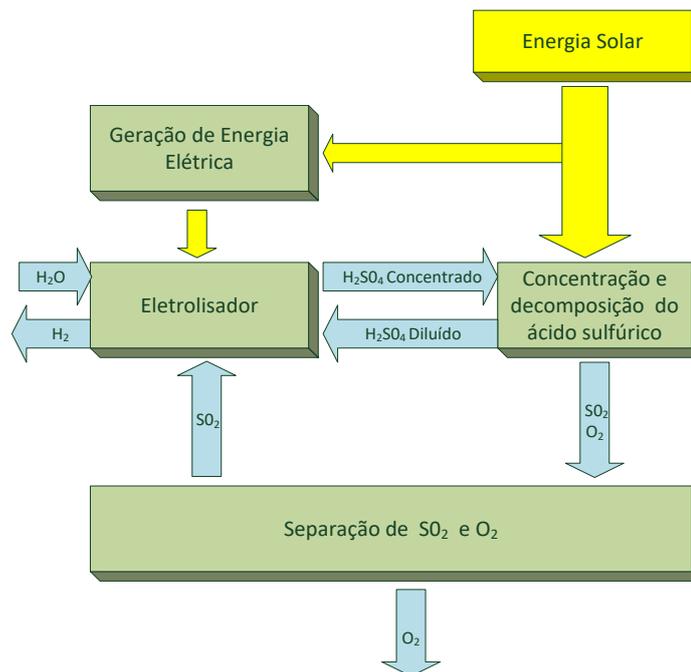


Figura 2-20. Diagrama dos blocos apresentando no ciclo sulfúrico híbrido, adoptado de [38].

Para o fornecimento da energia elétrica necessária planeja-se usar um arranjo de máquina térmica para transformar parte do calor fornecido pelo campo solar em energia elétrica. Isto acaba gerando o primeiro problema para a implementação deste ciclo, que além

de necessitar de equipamento para a geração do hidrogênio, também precisa de investimento para a geração de energia elétrica [39].

Além do problema relacionado com o fornecimento da energia elétrica, podem ser citados também os seguintes problemas deste ciclo:

- Desenvolvimento dos eletrodos ótimos para o processo de eletrólise. Embora o potencial necessário para a separação do hidrogênio seja muito menor na solução do ácido sulfúrico ( $E^{\circ}=-0,17$  V [37], em comparação com o potencial necessário para separar hidrogênio da água ( $E^{\circ}=-1,23$ V). O eletrodo não consegue atingir as eficiências esperadas para o processo;
- Outra parte importante do ciclo que tem possibilidade de melhoras é a decomposição térmica a elevada temperatura do ácido sulfúrico. Esta apresenta uma série de desafios relacionados aos materiais usados para ter uma correta compatibilidade química com o ácido. Várias pesquisas têm sido feitas em relação à decomposição do ácido sulfúrico em diversas universidades e empresas [37]. Os principais materiais pesquisados para uso no ciclo são: silicone, carbetto de silício, nitrito de silício e o Incoloy 800, revestido com silicatos. Estes materiais são frágeis sob as temperaturas de trabalho, limitando seu uso para condições com esforços mecânicos pequenos.

Uma planta experimental foi construída pelo Laboratório Nacional Savannah River nos Estados Unidos, tendo uma característica interessante na produção do hidrogênio a elevadas pressões, diminuindo assim a energia elétrica necessária na compressão do hidrogênio. Na Figura 2-21 é apresentada uma fotografia desta planta piloto.



Figura 2-21. Planta piloto desenvolvida pelo Laboratório Nacional Savannah River, adaptada de [38].

Foram desenvolvidas duas unidades de eletrólise diferentes, visando avaliar a resistência à corrosão e o seu comportamento eletroquímico, que são as seguintes:

- A primeira foi tomar uma célula de combustível tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) convencional, fabricada pela Proton Energy, a qual foi construída com Hastelloy B e teflon para as partes úmidas, e titânio poroso para os eletrodos, conseguindo uma área de célula ativa de 86 cm<sup>2</sup>. Com um catalisador de placa de 4mg/cm<sup>2</sup>, que é mostrado na Figura 2-22.



Figura 2-22. Fotografia do eletrolisador PEM feito pela PES, adaptada de [38].

- A segunda foi montada pela *University of South Carolina*, construída com eletrodos revestidos de carbono e placas de reforço em grafite sólido.

Com o resultado dos testes, se confirmou a possibilidade de ter um eletrolisador que consiga trabalhar nas condições exigidas pelo ácido sulfúrico, além de confirmar que o potencial elétrico necessário é menor que na eletrólise convencional.

#### 2.5.2.1.2 Ciclo termoquímico de Iodo - Enxofre

O ciclo termoquímico de Iodo - Enxofre está em desenvolvimento desde meados de 1970 [40]. Originalmente planejado para trabalhar com energia nuclear como fonte de calor, mas podendo operar com energia solar, já que é possível atingir a temperatura necessária no processo (cerca de 850°C) [41].

Na Figura 2-23 são apresentadas as reações envolvidas:

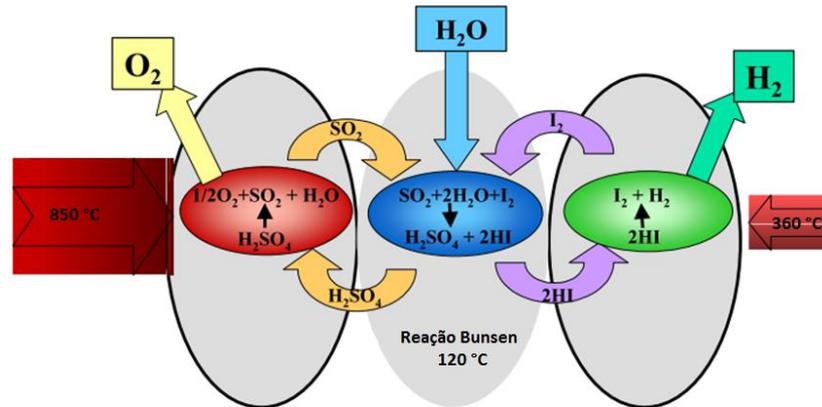
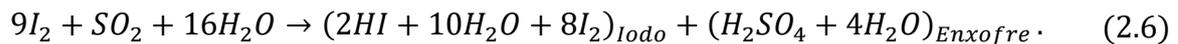


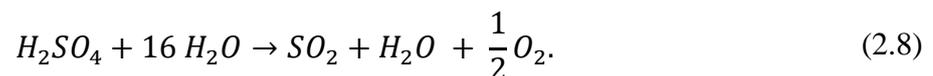
Figura 2-23. Ciclo de Iodo - Enxofre [41].

As reações químicas que compõem o processo são:



A primeira etapa do ciclo, chamada reação Bunsen, é exotérmica e ocorre em fase líquida, produzindo dois ácidos em fase aquosa imiscíveis: o primeiro corresponde ao iodo e o segundo à fase do enxofre, representados na equação (2.6). São necessárias grandes quantidades da água e iodo para se obter as duas fases imiscíveis que, posteriormente, vão ser separadas mecanicamente.

O hidrogênio é gerado por meio da solução em iodo a uma temperatura de 360°C. O oxigênio é liberado na etapa de enxofre a uma temperatura de 850°C, sendo as duas reações endotérmicas. As equações (2.7) e (2.8) mostram as reações envolvidas.



A seguir, na Figura 2-24, é apresentado um diagrama de fluxo com os diferentes processos envolvidos no ciclo, as diferentes etapas de destilação e separação e os trocadores de calor utilizados. No reator A acontece a reação Bunsen, sendo essa a principal reação do ciclo, na qual se utiliza dióxido de enxofre e iodo para a geração de ácido sulfúrico e iodeto de hidrogênio. Após essa etapa, os compostos passam por um processo de limpeza, onde é

removido o oxigênio (gerado em processos anteriores), e separadas mecanicamente as fases imiscíveis dos produtos do enxofre e o iodo.

Os compostos de enxofre passam para um processo de destilação, onde é retirada a água. O ácido sulfúrico é aquecido até uma temperatura de 400 °C, permitindo assim sua passagem no reator B, onde são liberados o oxigênio e o dióxido de enxofre. Esta é a reação endotérmica do processo é onde é utilizada a radiação solar para manter a temperatura do reator em 850 °C.

Os compostos de iodo passam para o reator C, onde o iodeto de hidrogênio é decomposto em iodo e hidrogênio, permitindo assim a geração de hidrogênio e completando as reações que compõem o ciclo termoquímico.

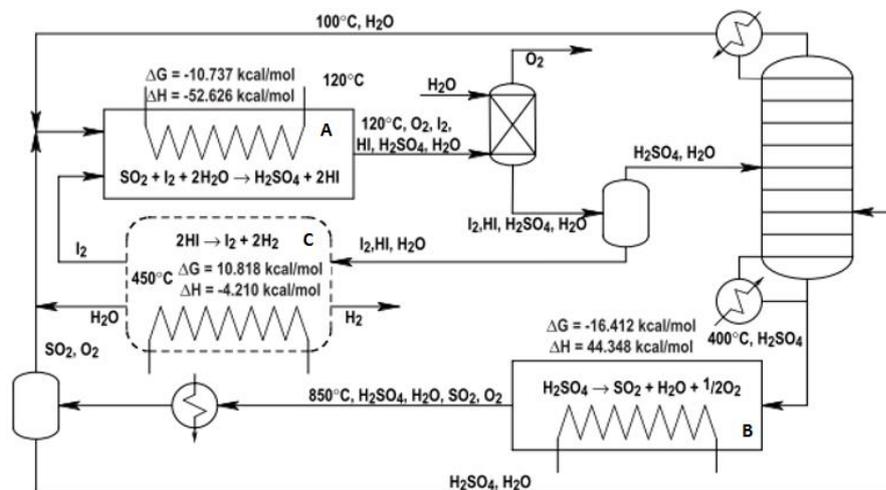


Figura 2-24. Diagrama de fluxo para o ciclo sulfúrico do iodo, adaptada de [40].

Um dos processos críticos neste ciclo é o processo de separação das fases ácidas aquosas, uma vez que em uma destilação simples não se pode separar uma solução de HI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, pois o HI é oxidado pelo SO<sub>2</sub>. Diferentes tipos de separação têm sido propostos e testados para o ciclo, procurando um consumo eficiente de energia. Os principais processos são destilação extrativa, usando ácido fosfórico ou eletro-diálise [41]. Depois da separação dos dois ácidos, geralmente eles são purificados, concentrados e decompostos em reatores separados na fase de gás.

Há diversas experiências focadas na geração de hidrogênio com o ciclo termoquímico de enxofre de iodo. A primeira delas foi desenvolvida pela Agência de Energia Atômica Japonesa (JAEA), sendo a primeira a obter uma geração constante de hidrogênio por ciclos termoquímicos no mundo, com uma vazão de 0,03 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio [42], sendo

apresentadas as taxas de produção de hidrogênio e oxigênio na Figura 2-25, para uma produção contínua de 20 horas.

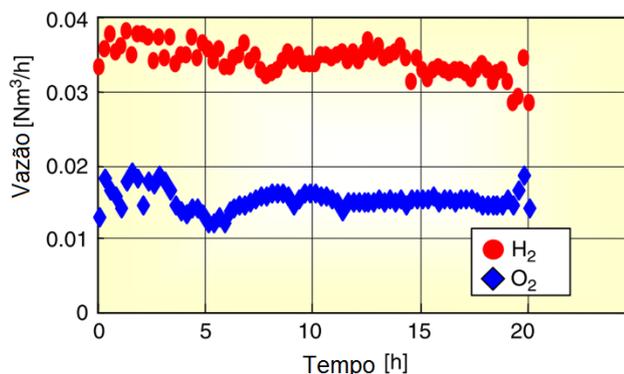


Figura 2-25. Produção de hidrogênio e oxigênio de forma contínua por 20 horas numa planta, adaptada de [42].

O ciclo termoquímico de Iodo-Enxofre tem sido provado experimentalmente em processos de fluxo descontínuo e ainda falta verificar seu comportamento em processos contínuos, e bem como o comportamento ou a degradação dos compostos. Na Tabela 2-5 são apresentadas as vantagens e desvantagens para este ciclo.

Tabela 2-5. Vantagens e desvantagens para o ciclo sulfúrico do iodo.

Vantagens	Desvantagens
O enxofre é barato e abundante.	Iodo caro e escasso.
Correntes líquidas e gasosas, processo de fluxo contínuo de fácil separação.	Produtos químicos corrosivos
Compostos de fácil aquisição.	Comprovação do ciclo para processos contínuos

### 2.5.2.2 Ciclos termoquímicos de óxidos

Nos ciclos termoquímicos de óxidos metálicos, os óxidos são os elementos que permitem a produção do hidrogênio e a liberação do oxigênio. O princípio de funcionamento dos ciclos termoquímicos de óxidos metálicos pode ser resumido na Figura 2-26, onde tem-se duas etapas de reação. A primeira é a etapa de liberação do oxigênio, onde usa-se um gás neutro (como por exemplo, o nitrogênio) ou vácuo para remover o oxigênio da matriz. Tipicamente esta etapa é a de maior temperatura e possui natureza endotérmica. Como resultado desta reação é obtido um metal sem oxigênio ou com baixo nível de valência, que será utilizado na próxima etapa para gerar hidrogênio.

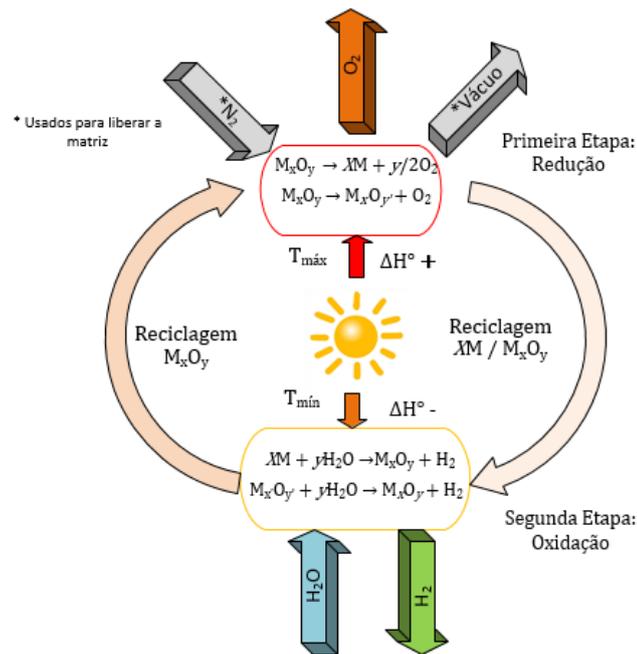


Figura 2-26. Esquema dos ciclos termoquímicos de óxidos metálicos.

Na segunda etapa, que é a de geração do hidrogênio, introduzindo-se água na matriz e dando início ao processo. Normalmente deixa-se esfriar a matriz da etapa anterior para chegar à temperatura apropriada para a reação. Neste ponto, o metal é oxidado pela água permitindo, assim, a geração do hidrogênio. Normalmente nessa etapa é necessário apenas o calor para compensar as perdas do reator, já que o processo é de natureza exotérmica. Logo ao ter a matriz reagida tem-se pronto o óxido metálico para a etapa da liberação do oxigênio (Primeira Etapa).

O ciclo termoquímico anterior é caracterizado por sua simplicidade, já que requer poucas etapas para a geração do hidrogênio e trabalha com poucos compostos, não necessitam de processos de separação por eletrólise. Assim, é uma promessa para a geração de combustíveis usando energia solar [43].

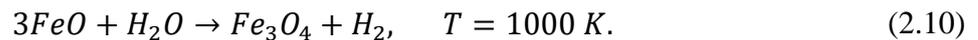
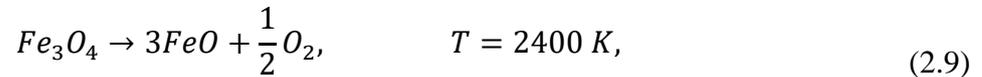
Pela sua importância tem-se pesquisado várias formas para incrementar a eficiência do ciclo, tais como:

- Determinação da composição ótima dos óxidos para a geração do hidrogênio;
- Projeto de reatores solares que melhorem as taxas de geração de hidrogênio e diminuam as perdas de calor;
- Utilização de sistemas de concentração da energia solar.

A seguir serão apresentados os principais óxidos pesquisados.

### 2.5.2.2.1 Óxidos de ferro

O ciclo termoquímico de óxido de ferro foi proposto por Nakamura [44] como um modo simples de geração de hidrogênio. Nas equações (2.9) e (2.10) são descritas as reações químicas envolvidas nas duas etapas, e sua temperatura:



A primeira equação corresponde à etapa de liberação de oxigênio e a segunda à produção de hidrogênio. Neste ciclo é possível oxidar até 54 % da matriz de ferro em condições de laboratório [45]. De acordo com Diver [46], é possível atingir eficiências de 32,7% em um reator rotativo. Na Tabela 2-6 são apresentadas as vantagens e desvantagens do ciclo termoquímico de óxidos de ferro, considerando as observações feitas por Perret [35].

Tabela 2-6 Vantagens e desvantagens do ciclo termoquímico de óxidos de ferro

Vantagens	Desvantagens
Alta eficiência teórica de geração de hidrogênio de até 50% [44].	Temperatura extremadamente elevada no limite da resistência do material.
Não recombinação do oxido na saída do reator	Degeneração da matriz após vários ciclos.
Um dos ciclos mais simples, pois necessita de apenas duas etapas.	
Compostos de fácil aquisição.	

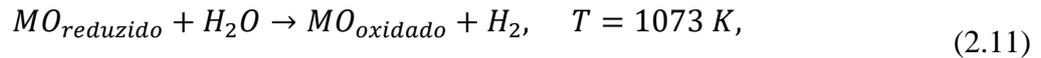
O principal desafio deste ciclo é a elevada temperatura necessária para a liberação do hidrogênio, impondo severas exigências ao material do reator. Portanto, tem-se projetado novos ciclos baseados em ferrita e ligas, como: manganês, níquel e zinco, para diminuir as temperaturas do ciclo.

### 2.5.2.2.2 Ferritas

Os ciclos termoquímicos baseados em ferritas utilizam ligas de vários elementos, visando o melhoramento da geração de hidrogênio, tendo como material base a ferrita. O objetivo é atingir temperaturas mais baixas do que as necessárias pelo ciclo de óxidos de

ferro. Os materiais usados (como; liga – cobalto, magnésio, manganês e níquel), foram selecionados de modo a acelerar a reação química.

Esta tecnologia foi utilizada no projeto de pesquisa Hydrosol [47], desenvolvido pela União Europeia, visando a obtenção de combustíveis solares e formas avançadas de aproveitamento da energia solar térmica. Nas equações (2.11) e (2.12) são descritas as reações de geração de hidrogênio e oxigênio e as temperaturas atingidas no reator.



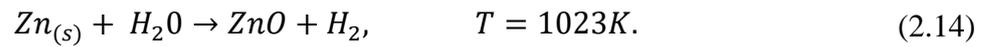
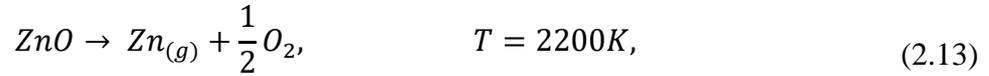
Na Tabela 2-7, são apresentados os principais resultados obtidos na experimentação das ferritas suportadas por zircônia, obtendo a vazão de hidrogênio produzido por ciclo por grama de ferrita e a conversão da ferrita presente na matriz, sendo observado que os melhores valores são obtidos para a liga de níquel ferro ( $NiFe_2O_4$ ).

Tabela 2-7. Produção de hidrogênio e conversão de diferentes ferritas suportadas em zircônia, adaptada de [48].

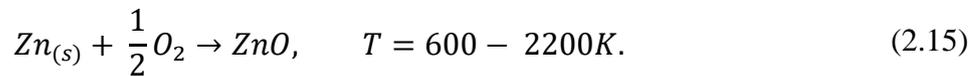
Material	% m-ZrO2	Nº de ciclos	Ncm <sup>3</sup> H2/g por ciclo	Conversão da ferrita (%)*
Fe3O4/m-ZrO2	20	6	6,4	33
Mn0,36Fe2,64O4/m-ZrO2	17	6	4,3	26
Mn0,69Fe2,31O4/m-ZrO2	19	6	7,5	41
MnFe2O4/m-ZrO2	19	4	5,2	28
Mg0,19Fe2,81O4/m-ZrO2	17	4	6,7	40
Mg0,56Fe2,44O4/m-ZrO2	18,8	4	5,7	29
Co0,19Mn0,48Fe2,33O4/m-ZrO2	19,4	6	7,8	42
Co0,39Mn0,10Fe2,51O4/m-ZrO2	16,8	6	4,8	30
Co0,39Mn0,30Fe2,31O4/m-ZrO2	15,7	6	6,6	44
Co0,39Mn0,52Fe2,09O4/m-ZrO2	15,5	6	5,1	34
Co0,56Mn0,16Fe2,28O4/m-ZrO2	18	6	7,2	42
Co0,42Fe2,58O4/m-ZrO2	16,7	6	6,2	39
Co0,67Fe2,33O4/m-ZrO2	20,2	6	8,9	46
CoFe2O4/m-ZrO2	20,1	6	9,7	51
NiFe2O4/m-ZrO2	19,2	6	12,2	69

### 2.5.2.2.3 Óxidos de zinco

A redução do óxido de zinco acontece sob elevadas temperaturas de reação, produzindo dois gases, como é mostrado nas equações (2.13) e (2.14).



Infelizmente, devido a ocorrência da reação na fase gasosa, pode ocorrer uma recombinação do oxigênio gerado com o zinco, o que não é desejável porque implica uma perda de energia para o sistema, pois ao recombinar-se o oxigênio deve entrar mais uma vez no reator. Na equação (2.15) apresenta-se a recombinação do oxigênio,



Para prevenir o fenômeno anterior é necessário instalar um dispositivo na saída do reator para resfriar a corrente de entrada a temperatura inferior a 600 K, evitando assim a recombinação [49].

A etapa de produção de hidrogênio no reator com óxido de zinco é representada na equação (2.13), onde são usadas partículas do zinco obtido na etapa de liberação do oxigênio. No entanto, a reação anterior não pode ser realizada na sua totalidade devido a formação de uma camada de óxido de zinco no contorno da partícula, impedindo a penetração do vapor de água no centro da partícula e a subsequente geração do hidrogênio.

Um balanço molar do ciclo termoquímico foi realizado por Charvin [49]. Na Figura 2-27 são apresentados os diferentes processos e reações químicas envolvidas. Começando pelo processo de hidrólise, processo no qual acontece a geração de hidrogênio, de acordo ao descrito na equação (2.14), para passar assim ao reator de geração de oxigênio, o qual utiliza energia solar para incrementar a temperatura dos reagentes até os 2200 K, permitindo assim a ocorrência da liberação de oxigênio, como é descrito na equação (2.13). Na saída do reator é necessário colocar um trocador de calor que permita um rápido resfriamento dos produtos, para prevenir a recombinação do óxido de zinco, permitindo assim chegar ao processo de hidrólise e começar o ciclo novamente.

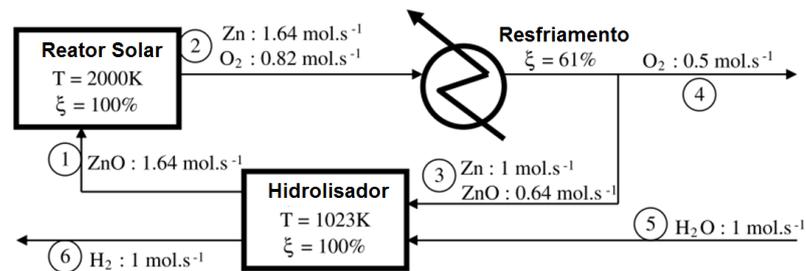


Figura 2-27. Balanço molar com a composição das correntes para o ciclo termoquímico ZnO/Zn, adaptada de [49].

Além disso, o ciclo termoquímico tem desafios que devem ser superados para permitir a sua implementação em escala comercial, os quais são descritos a seguir:

- A etapa de redução atinge temperaturas muito elevadas (cerca de 2200 K), dificultando a seleção dos materiais adequados para a construção do reator. Como medida para diminuir a temperatura do ciclo tem-se proposto injetar argônio, que consegue diminuir a temperatura no reator para 2000K. Essa alternativa apresenta novos desafios, principalmente relacionados à separação do argônio e do oxigênio, pois o processo de separação por membranas é difícil por ocorrer condensação e deposição de zinco nos poros das membranas.
- O resfriamento na saída do reator para a diminuição da recombinação afeta a eficiência total do ciclo. Portanto, tem-se procurado outros sistemas para diminuir a recombinação.

Considerando o que foi exposto, a Tabela 2-8 apresenta um resumo das principais vantagens e desvantagens deste ciclo:

Tabela 2-8. Vantagens e desvantagens para o ciclo termoquímico de óxidos de zinco, adaptada de [35].

Vantagens	Desvantagens
Processo fácil de duas etapas.	Temperatura extremadamente elevada, no limite da resistência do material.
Materiais reativos abundantes, seguros e relativamente baratos.	A recombinação limita a eficiência.
Operação continuada através do armazenamento do zinco.	Tamanho da partícula afeta a eficiência da etapa de geração do hidrogênio.
	Deposição do zinco nas paredes do reator e componentes.
	Elevada temperatura para a operação da membrana.

Em um estudo para avaliar o potencial deste ciclo Weimer [50], realizou uma análise técnico-econômica para estimar o custo de produção de hidrogênio para o ano de 2025, procurando reduzir os custos dos equipamentos e aprimorar as tecnologias envolvidas. O diagrama de fluxo da planta analisada é mostrado na Figura 2-28, apresentando os processos que o compõem.

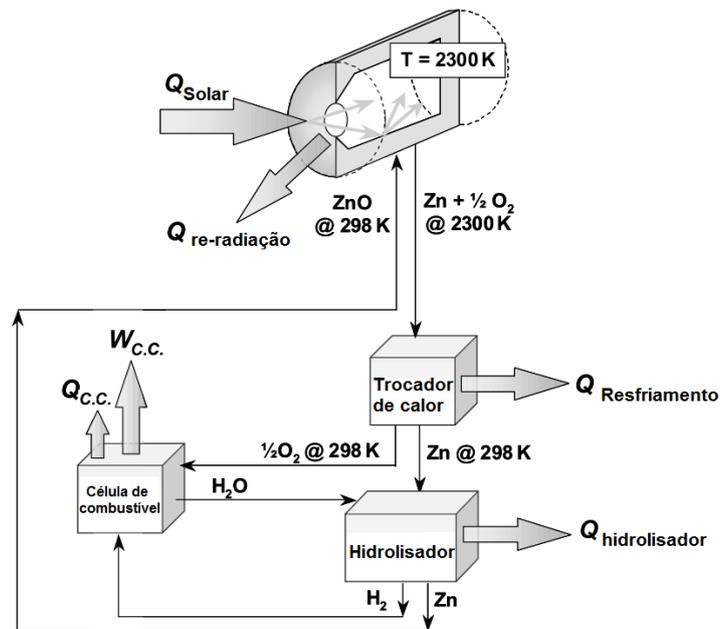


Figura 2-28. Diagrama de fluxo para os processos envolvidos no ciclo ZnO/Zn, adaptada de [51].

Os processos no ciclo termoquímico do zinco são:

- Geração de hidrogênio: é realizada mediante a injeção de vapor de água a 750 °C, a qual reage com o zinco no reator, onde este é oxidado, produzindo assim o hidrogênio.
- Separação do hidrogênio e zinco: o hidrogênio sai do reator com impurezas de zinco, sendo essas removidas em um filtro de mangas.
- Recuperação de calor: o óxido de zinco produzido é levado para um trocador de calor, onde é aquecido antes de sua entrada no reator, resfriando as correntes de saída do reator solar e permitindo a recuperação de parte do calor.
- Liberação de oxigênio: o óxido de zinco é aquecido até 2200K em um reator solar, utilizando a energia do campo solar, liberando-se assim o oxigênio.
- Resfriamento: resfriam-se rapidamente o oxigênio e o zinco que saem do reator solar para evitar uma recombinação dos dois elementos.

O ciclo termoquímico do zinco proposto por Perret [35], foi projetado para uma localização no deserto do Mojave, com uma irradiação solar média de 2787 kWh/m<sup>2</sup> ano, para uma produção de 133000 kg H<sub>2</sub>/dia, com 13 horas de armazenagem, para um fator de capacidade de 75%, as principais características do sistema são listadas abaixo:

- A conversão na dissociação do ZnO é de 85 %;
- Utilizam-se torres solares de 250m de altura;
- Energia necessária para o receptor de 2904 GWh/ano;
- 3 campos do helióstatos com 358 helióstatos cada um, e um área de 55938 m<sup>2</sup> por campo, gerando 41 MW<sub>th</sub> por campo;
- Eficiência do campo receptor de 44,9%;
- Receptor de 30 tubos, com diâmetro de 7,3 m com 85 % de conversão com uma temperatura de 2173 K;
- Relação de Ar/ZnO de 3:1.

Os custos de instalação são apresentados na Figura 2-29, sendo possível concluir que os principais custos do sistema estão relacionados aos helióstatos e a torre central, devido a elevada energia necessária para atingir as temperaturas necessárias para a ocorrência da reação.

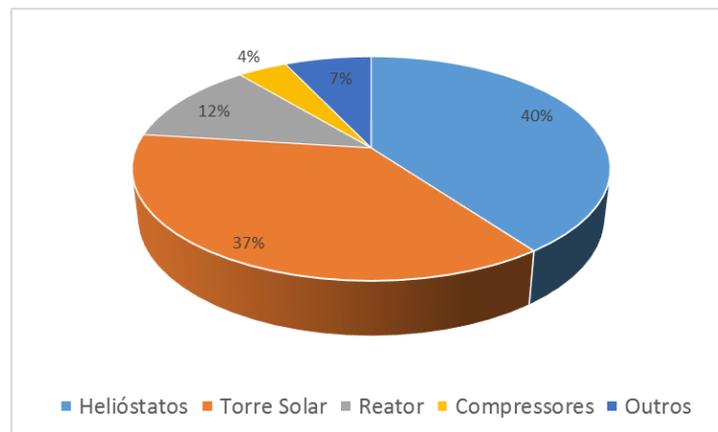


Figura 2-29. Custos de instalação do ciclo termoquímicos ZnO/Zn, adaptada de [50].

Depois de projetar o ciclo foi feita uma análise econômica [35], obtendo um preço base de produção de hidrogênio de US\$ 4,14 por quilograma. Na análise de sensibilidade é possível encontrar que a principal causa da variabilidade no custo da produção de hidrogênio vem dos componentes solares, tais como: helióstatos, torre solar e principalmente no reator solar, pois trata-se de um elemento que não está disponível no mercado.

#### 2.5.2.2.4 Óxidos de cádmio

O ciclo termoquímico do óxido de cádmio é similar ao ciclo de óxido do zinco, sendo que a principal diferença está na temperatura de liberação do oxigênio (1723 K) [35]. O ciclo é resfriado por meio da condensação do cádmio, o qual se encontra em fase líquida no processo de geração de oxigênio. Por encontrar-se em fase líquida, o cádmio permite que o processo de resfriamento seja mais rápido e diminui a recombinação na saída do reator. Uma consideração importante desse ciclo é o elevado cuidado necessário na operação do ciclo, devido ao cádmio ser venenoso.

As equações da reação de liberação do oxigênio e hidrogênio são apresentadas nas equações (2.16) e (2.17).



Na figura (2.31) é apresentado o diagrama de fluxo para o ciclo, considerando a etapa adicional de resfriamento e as etapas de operação.

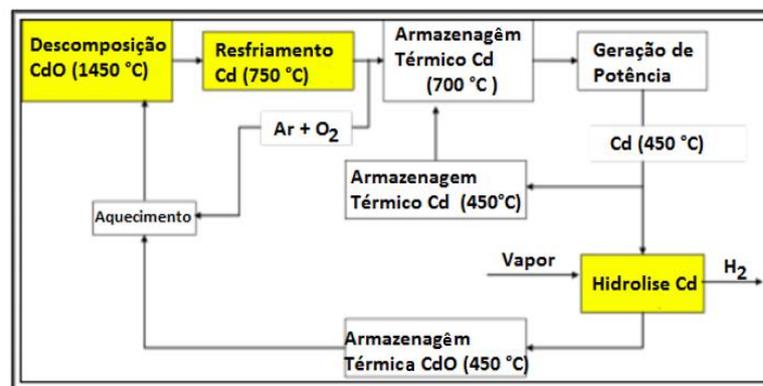


Figura 2-30. Diagrama de fluxo para o ciclo termoquímico do óxido de cádmio, adaptada de [35].

Apesar da eficiência térmica do ciclo dos óxidos de cádmio ser uma das maiores nos ciclos termoquímicos (59 % base PCI do hidrogênio), ainda existem dificuldades para operação desse ciclo, devido à recombinação do oxigênio e aos perigos que implicam manusear um produto tóxico como o cádmio. Além disso, também existem desafios para a produção do hidrogênio, dado que nesta etapa o cádmio está em fase líquida e gera-se óxido na sua superfície, não permitindo uma correta penetração do vapor da água. Para melhorar

esta situação tem-se estudado um mecanismo que requer um reator rotativo, no qual o cádmio é movimentado, permitindo uma melhor reação e penetração do vapor.

A integração deste ciclo com energia solar tem sido planejada, concentrando a energia solar com héliostatos em uma torre central, onde os raios solares são encaminhados para o reator localizado no solo, como é ilustrado na Figura 2-31.

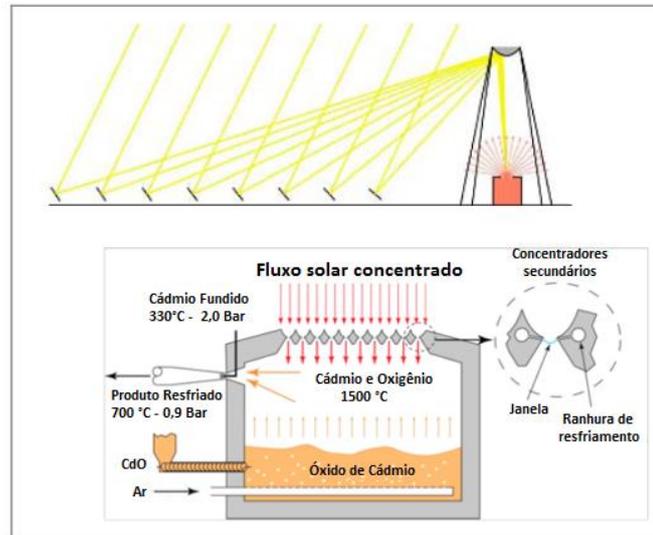


Figura 2-31. Integração da energia solar com o ciclo termoquímico do cádmio, adaptada de [52].

Adicionalmente usa-se o argônio como gás de arraste, o que permite fluidizar o leito com a subsequente redução do óxido de cádmio. Além da utilidade anterior, o cádmio líquido pode ser usado para armazenar energia térmica. Na Tabela 2-9 são apresentadas as vantagens e desafios deste ciclo termoquímico, sendo os principais desafios relacionados ao manuseio do cádmio.

Tabela 2-9. Vantagens e desvantagens do ciclo termoquímico de óxidos do cádmio, adaptado de [35].

Vantagens	Desafios
Processo simples de duas etapas.	Manuseio de substâncias perigosas como o cádmio.
Materiais reativos abundantes, seguros e relativamente baratos.	Resfriamento do cádmio fundido.
Eficiência térmica elevada.	
Armazenamento térmico.	
Reatores químicos localizados no solo.	

Para calcular o potencial de investimento neste ciclo foi realizada por Perret [35], uma simulação do funcionamento da planta para uma produção de hidrogênio de 100 toneladas por ano, apresentando os custos diretos dos equipamentos (Figura 2-32). E neste caso, obteve-se um custo de produção de hidrogênio de 4,75 dólares por quilograma.

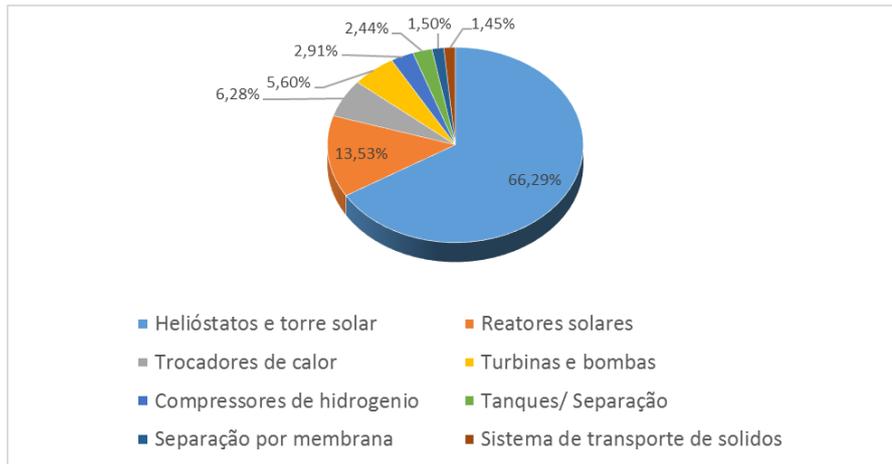
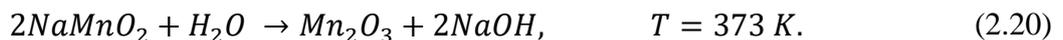
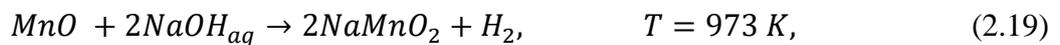
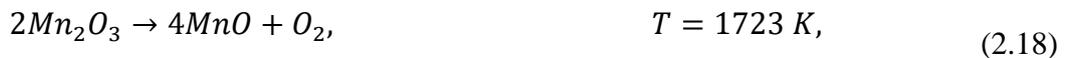


Figura 2-32. Custos dos equipamentos para o ciclo de cádmio, adaptada de [35].

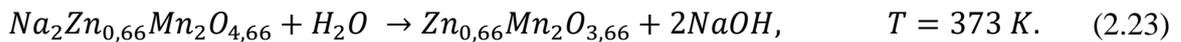
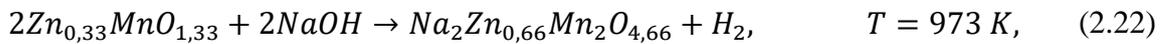
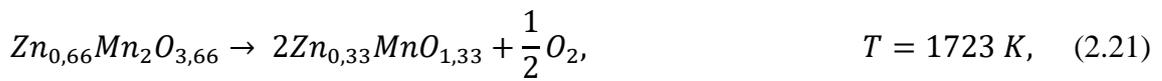
#### 2.5.2.2.5 Óxidos de manganês com sódio

O ciclo termoquímico de sódio e manganês é um ciclo não volátil que consegue atingir eficiências de conversão térmica similares às do ciclo de óxido de cádmio, com a vantagem de não usar substâncias tóxicas, que ademais são compostos de fácil aquisição, o que o torna ele atrativo para pesquisas. As equações (2.18), (2.19) e (2.20) descrevem as reações envolvidas no ciclo.



A cinética das reações para o processo de produção do hidrogênio foram desenvolvidas por Francis [53], essas permitem descrever a decomposição do óxido no reator. Conversões de até 80% podem ser obtidas com pouco tempo de residência, o que permite dimensionar reatores menores para a mesma produção.

As reações químicas descritas anteriormente requerem um excesso considerável de água para recuperar o  $Mn_2O_3$  e gerar NaOH aquoso. A solução aquosa concentra-se através da evaporação da água da solução para ingressar no processo de geração de hidrogênio. Caso seja retirada muita água do processo a efetividade da etapa de hidrólise é reduzida, deste modo, é inserido um metal secundário (zinco) no composto para aprimorar esta etapa e utilizar menos água como foi proposto por Bruin [54]. As equações (2.21), (2.22) e (2.23) são as correspondentes ao ciclo termoquímico com adição de zinco.



O zinco e o ferro foram ambos testados para o melhoramento do ciclo, sendo obtidos melhores resultados para o zinco, reduzindo em três vezes a quantidade de água necessária. Ainda assim, são necessários 10 moles de água para cada mol de hidrogênio. O metal secundário é utilizado para prevenir ou inibir a formação de birnessita, que não participa da geração de hidrogênio e pode ser carregada até o processo de liberação do oxigênio.

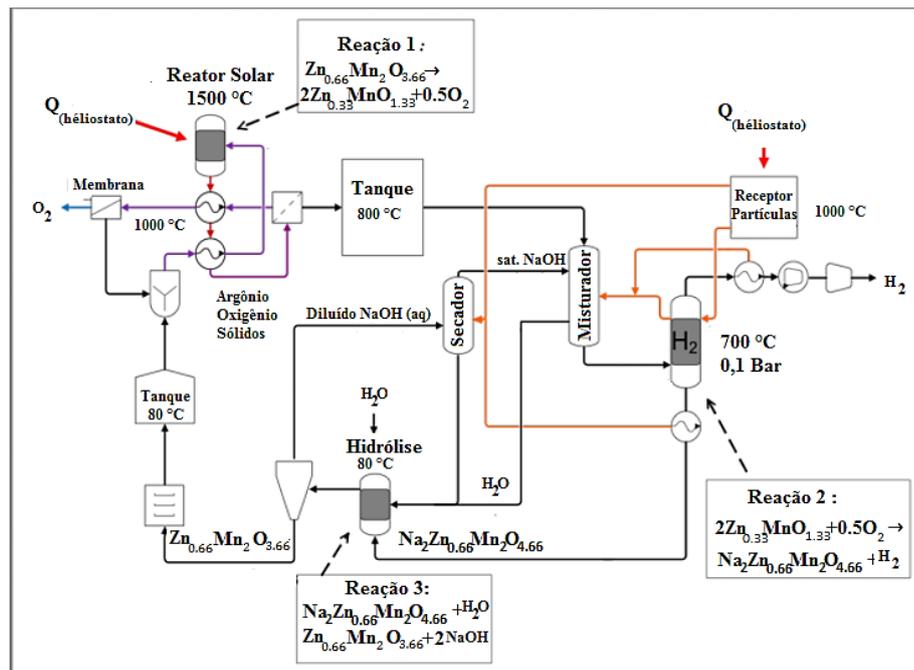


Figura 2-33. Diagrama de fluxo do ciclo termoquímico Mn/Na, adaptada de [35].

O diagrama de fluxo da Figura 2-33 apresenta os processos envolvidos no ciclo termoquímico. Ele também foi utilizado para a determinação do custo de produção de hidrogênio e os diferentes processos envolvidos no ciclo, no qual é assumido uma recuperação de NaOH de 80% [35]. Na análise assume-se que se tem um processo cíclico para todas as correntes.

A temperatura para o processo de liberação de hidrogênio é de 1773 K, em um fluxo de  $Mn_2O_3$ , em forma de aerossol montado em seis torres. O reagente ( $Mn_2O_3/NaMnO_2/ZnO$ ) é transportado de um tanque de armazenamento por meio de um sistema de transporte pneumático até o sistema de alimentação do aerossol. Isto ocorre após o reagente passar por um trocador de calor, que recupera o calor sensível dos produtos da reação. O sistema de aerossol dispersa o pó dos óxidos de manganês numa corrente preaquecida de argônio para reduzir a carga térmica do reator antes de entrar no forno solar. Os gases de saída do reator são rapidamente resfriados até 1073K, com uma corrente fria de argônio, para minimizar a recombinação entre o metal reduzido e o oxigênio produzido.

O fluxo resfriado passa por um filtro metálico para separar o metal reduzido da mistura de oxigênio/argônio e, assim, armazenar o metal para os processos seguintes. A mistura de oxigênio/argônio é aquecida até uma temperatura de 1273K e passa através de um módulo de membrana de cerâmica que separa o oxigênio e o argônio, permitindo a reciclagem do argônio para os processos seguintes. Os óxidos reduzidos durante o dia são armazenados em um tanque isolado e podem ser usados na planta 24 horas por dia, permitindo uma produção de hidrogênio contínua. Os pós são misturados com uma solução concentrada de NaOH. A água residual é evaporada em um trocador de calor que utiliza como fonte de energia o calor latente dos óxidos quentes. A mistura sólida de NaOH/Oxido é reaquecida a uma temperatura de 923K para formar o hidrogênio. Supõe-se que o processo é contínuo, mesmo que não seja assim, por causa do vácuo necessário (0,1 bar<sub>a</sub>), portanto o processo necessita de reatores de batelada pequenos que permitam ter uma produção quase contínua.

O produto da reação da geração de hidrogênio ( $Mn_2O_3/NaMnO_2/ZnO$ ) é hidrolisado com excesso de água em um intervalo de temperatura de 353K a 373K. O produto da hidrólise é uma mistura de óxidos sólidos e uma solução aquosa de NaOH. Um evaporador de múltiplos passos concentra o NaOH para ser reciclado e usado no processo de geração do hidrogênio. A energia requerida para a etapa de liberação de oxigênio é fornecida por oito torres solares de 221 m de altura, onde se concentram 22416 coletores, conseguindo uma área de  $2,5 \times 10^6$  m<sup>2</sup> de coletores. O aquecimento das partículas é feito em três torres de 181m de

altura, usando material inorgânico para armazenar o calor a uma temperatura de 1273K, que é a temperatura necessária para gerar o hidrogênio. A eficiência térmica do processo (Base PCI) é de 38% [35]. As vantagens e desvantagens deste processo são apresentados na Tabela 2-10.

Tabela 2-10 Vantagens e desvantagens para o ciclo termoquímico de óxidos de manganês.

Vantagens	Desvantagens
Uso de alumina no processo de temperatura elevada.	Grandes quantidades de lixiviados no processo de recuperação do sódio.
Materiais reativos são abundantes e seguros.	Manuseio da soda cáustica a elevadas temperaturas.
Elevada eficiência térmica.	Possível volatilização do sódio.
	Baixa pressão de geração de hidrogênio (0,1 bar).

O custo da produção de hidrogênio foi calculado por Perret [35], segundo o digrama de fluxo apresentado na Figura 2-33, projetando-se um custo de geração de hidrogênio de US\$ 4,22 por quilograma de hidrogênio para 2025 [35], onde os maiores custos estão associados aos elementos solares como coletores e torres. No entanto ainda existem incertezas na análise econômica efetuada, já que alguns elementos ainda não foram testados para conhecer seu comportamento real e se tem incertezas nas possibilidades de escalonar a tecnologia para uma planta de produção de grande porte.

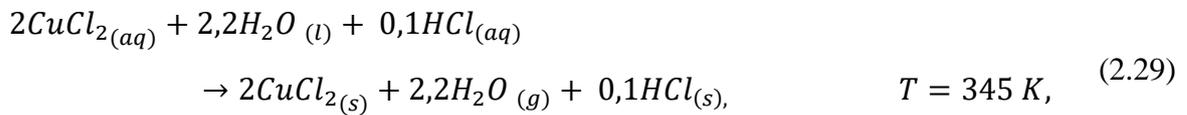
### 2.5.3 Ciclos termoquímicos híbridos

#### 2.5.3.1.1 Ciclo de cloreto de cobre híbrido.

O ciclo de cloreto de cobre híbrido é um ciclo de três etapas, que necessitam de baixas temperaturas, mas também requer uma etapa de eletrólise para gerar o hidrogênio e  $\text{CuCl}_2$ . A equação (2.24) mostra a geração dos componentes necessários nas etapas seguintes, já que a equação (2.25) apresenta a reação de liberação do oxigênio, e na equação (2.26) tem-se o meio pelo qual é obtido o hidrogênio, através do processo de eletrólise.



Duas versões dos ciclos são consideradas atualmente nas pesquisas, representadas pelos ciclos de 5 e 4 etapas. Para o ciclo de cinco etapas, desidrata-se o cloreto cúprico aquoso, produzindo partículas de cloreto cúprico sólido para serem fornecidas ao reator de pré-hidrólise e produzir oxiclreto de cobre. As reações (2.27), (2.28), (2.29), (2.30) e (2.31), apresentam as diferentes etapas do ciclo:



Para o ciclo de quatro etapas o processo de fornecimento de cloreto cúprico aquoso na câmara de hidrólise é combinado, bem como a pulverização da solução, com um fluxo paralelo de vapor para produzir oxiclreto de cobre novamente. A principal vantagem do ciclo de quatro etapas em relação ao ciclo de cinco etapas é a menor complexidade dos equipamentos utilizados, já que não é preciso manusear substâncias sólidas. No entanto, o ciclo de cinco etapas tem eficiências energéticas e exergéticas melhores [55]. Em qualquer das duas alternativas necessita-se de grandes quantidades de água. Na Figura 2-34 é apresentado o fluxograma do processo à base de cloreto de cobre híbrido de cinco etapas com os principais equipamentos, que são: eletrolisador, cristalizador, reator de hidrólise e reator de geração de oxigênio.

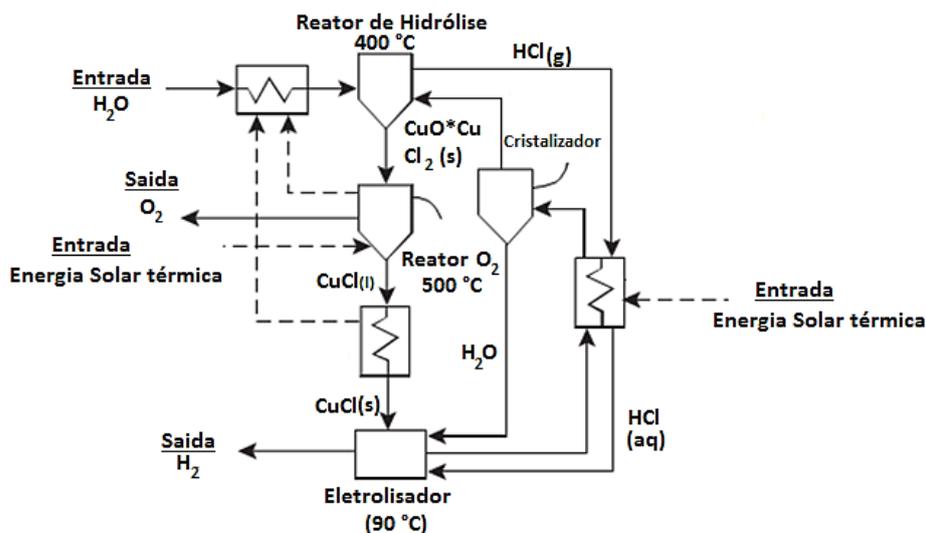


Figura 2-34. Esquema do ciclo de cloreto de cobre híbrido, adaptada de [56].

Na Tabela 2-11 se apresentam as principais vantagens e desvantagens deste ciclo, sendo de grande relevância os cuidados necessários para evitar a geração de gás de cloro e os processos de separação das fases aquosas, como principal vantagem se encontra a baixa temperatura de operação (723 K).

Tabela 2-11. Vantagens e desvantagens para o ciclo termoquímico de cloreto de cobre híbrido, adaptada de [35].

Vantagens	Desvantagens
Menor temperatura usada em um ciclo termoquímico.	Separação das fases aquosas do CuCl e CuCl <sub>2</sub> .
Principais materiais abundantes e baratos.	Excesso de uso da água.
Ciclo com bom desenvolvimento.	Separação das fases aquosas do CuCl e CuCl <sub>2</sub> .
Componentes químicos usados na indústria.	Possível obtenção de gás de cloro.
	Dificuldade na modelagem do sistema pelas diferentes interfaces no ciclo.

Após apresentar os diferentes ciclos termoquímicos estudados, as informações mais relevantes dos ciclos serão apresentadas de forma resumida na Tabela 2-12, onde consideram-se os diversos fatores avaliados.

**Tabela 2-12. Resumo dos diferentes ciclos termoquímicos.**

Ciclo termoquímico		Etapas	Eletrolise	Eficiência teórica	Temperatura °C	Equação da reação	Custo US\$ KgH <sub>2</sub>	Vantagens	Desvantagens	Planta piloto
<i>Ácido Sulfúrico</i>	Enxofre híbrido	2	Sim	43 [35]	900	(2.4)	7,74 [57]	•75% menos energia elétrica em comparação com a eletrólise da água.	•Energia elétrica necessária para a separação. •Corrosão no eletrodo diminui a eficiência. •Comprovação do ciclo para processos contínuos	•Planta piloto desenvolvida pelo Laboratório Nacional Savannah River, [38].
					80	(2.5)				
	Enxofre de iodo	3	Sim	45 [35]	140	(2.6)	9,74 [58]	•O sulfeto é barato e abundante. •Correntes líquidas e gasosas, processo de fluxo contínuo de fácil separação.	• Iodo caro e escasso. • Químicos corrosivos.	• Primeira produção contínua do hidrogênio por meio do ciclo termoquímico [42].
					500	(2.7)				
					850	(2.8)				
	<i>Óxidos Metálicos Voláteis</i>	Óxido de zinco	2	Não	53 [35]	1927	(2.13)	4,14 [51]	•Processo fácil de duas etapas. •Materiais reativos abundantes, seguros e relativamente baratos. •Operação contínua através do armazenamento do zinco.	•Temperatura extremamente elevada no limite de resistência do material. •A recombinação limita a eficiência. •Tamanho da partícula afeta a eficiência da etapa de geração do hidrogênio. •Deposição do zinco nas paredes do reator e componente. •Elevada temperatura para a operação da membrana de separação de oxigênio.
750						(2.14)				

Tabela 2-12. Resumo dos diferentes ciclos termoquímicos. (Continuação)

<i>Óxidos Metálicos Voláteis</i>	Óxido de cádmio	2	Não	59	1450	(2.16)	4,91 [35]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo simples de duas etapas.</li> <li>• Materiais reativos abundantes, seguros e relativamente baratos.</li> <li>• Elevada eficiência térmica.</li> <li>• Armazenamento térmico.</li> <li>• Processos químicos são localizados no solo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Manuseio de substâncias perigosas como o cádmio.</li> <li>• Resfriamento do cádmio fundido.</li> <li>• Transporte de sólidos a longas distâncias.</li> </ul>	
					450	(2.17)				
<i>Óxidos Metálicos não Voláteis</i>	Óxido de ferro	2	Não	50	2200	(2.9)	8,7 [49]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiências teóricas de geração de hidrogênio de até 50%, [44].</li> <li>• Não tem problemas de recombinação na saída.</li> <li>• Um dos ciclos mais simples, pois necessita apenas de duas etapas.</li> <li>• Compostos de fácil aquisição.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura extremamente elevada, no limite de resistência do material.</li> </ul>	Reator rotativo CR5 [46], laboratórios Sandia.
					750	(2.10)				
		Sódio - manganês	2	Não	59	1450	(2.18)	4,22 [35]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uso de alumina no processo de elevada temperatura.</li> <li>• Materiais reativos são abundantes e seguros.</li> <li>• Elevada eficiência térmica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grandes quantidades de lixiviados no processo de recuperação do sódio.</li> <li>• Manuseio da soda cáustica a elevadas temperaturas.</li> <li>• Possível volatilização do Na.</li> <li>• Baixa pressão de geração de hidrogênio 0,1 bar.</li> </ul>
			700	(2.19)						
			100	(2.20)						

Tabela 2-12. Resumo dos diferentes ciclos termoquímicos. (Continuação)

<i>Óxidos Metálicos não Voláteis</i>	Ferrita	2	Não	52	1200	(2.11)	7 [28]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiais não tóxicos e de fácil aquisição.</li> <li>• Experiência comprovada em campo.</li> <li>• Operação simples.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Degradação da matriz após 74 ciclos, sendo este um dos principais campos de pesquisa, [60] .</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Experimentação na plataforma solar da Almería [61].</li> <li>• Experimentação por laboratórios Sandia, [62].</li> </ul>
					800	(2.12)				
<i>Ciclos Híbridos</i>	Cloreto de cobre híbrido.	3	Sim	49	400	(2.24)	4,70 [35]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor temperatura usada em um ciclo termoquímico.</li> <li>• Materiais principais abundantes e baratos.</li> <li>• Ciclo com bastante desenvolvimento.</li> <li>• Componentes químicos usados na Indústria</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Consumo excessivo de água.</li> <li>• Separação das fases aquosas do CuCl e CuCl<sub>2</sub>.</li> <li>• Possível obtenção de gás de cloro.</li> <li>• Dificuldade na modelagem do sistema, pelas diferentes interfases no ciclo.</li> </ul>	
					527	(2.25)				
					100	(2.26)				

Após a revisão dos ciclos termoquímicos mais importantes encontrados na literatura, o ciclo termoquímico de óxidos de ferrita foi escolhido para este trabalho, observando-se diversas considerações, com as apresentadas a seguir:

- Ambiental

O ciclo de óxidos de ferrita não apresenta riscos ambientais no seu manuseio e operação, devido aos seus componentes serem estáveis e não conterem componentes tóxicos mesmo a elevadas temperaturas [28,63]. Além disso, a emissão de dióxido de carbono é zero, obtendo assim um combustível completamente sustentável.

- Eficiência

A eficiência do ciclo de óxidos metálicos é uma das maiores entre os ciclos termoquímicos, segundo Pregger [28], e tem um elevado potencial de aperfeiçoamento [62,64,65].

- Experiência

O ciclo termoquímico por óxidos de ferrita é o primeiro ciclo termoquímico provado em campo [47,61], onde foi validado seu uso com energia solar em condições reais de operação, constando de poucas etapas, as quais não envolvem mudança de fase e nem necessitam de eletrólise.

## 2.6 Reação Sabatier

A reação Sabatier é uma reação proposta pelo químico francês Paul Sabatier, no ano de 1910. Trata-se da reação do hidrogênio com dióxido de carbono, ou monóxido do carbono, visando a obtenção de metano sintético, como é descrito na equação (2.32), adaptada de [66]:



Para a ocorrência desta reação são necessários catalizadores para um melhor rendimento, sendo que o níquel e o rutênio são dois dos mais efetivos [67]. Aplicações comuns para esta reação são a limpeza do hidrogênio com traços de monóxido ou dióxido do carbono para uso em células de combustível [68], a purificação do hidrogênio para a fabricação do amônia [69], e a remoção do dióxido do carbono de espaços confinados como

submarinos ou naves espaciais [70]. Alguns pesquisadores trabalham com a possibilidade de usar a reação Sabatier para capturar o monóxido do carbono das plantas termoelétricas [71].

Na Tabela 2-13 são apresentadas as eficiências de conversão de carbono para diferentes catalizadores, considerando valores maiores que 70%, para uma relação de  $H_2/CO_2$  de 4, sendo esta a relação estequiométrica da equação (2.32). Tem-se pesquisado também catalizadores que permitam usar menos hidrogênio, tornando o processo mais econômico, e conseguindo eficiências de 19,2%, para uma relação de  $H_2/CO_2$  de 2 [72], e 76%, para uma relação  $H_2/CO_2$  de 3,5 [72]. Essas eficiências são muito baixas em comparação com os resultados obtidos para uma relação  $H_2/CO_2$  de 4, tornando sua aplicação em processos industriais mais difícil.

Tabela 2-13. Eficiências de conversão de  $CO_2$  para diferentes catalizadores como uma relação de  $H_2/CO_2$  de 4, adaptada de [72].

Catalizador	Temperatura °C	Eficiência conversão $CO_2$
10% Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	380	100%
69.1% Ni5Al-R	400	92%
LaNi <sub>4</sub> Al	400	92%
Ni-40Mm	300	91%
10% Ni/CeO <sub>2</sub>	350	90%
Raney Ni-60	300	87%
Raney Ni-50	300	85%
15% Ni/SiC	350	83%
10% Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	82%
Ni <sub>30</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	350	80%
10% Ni-Ce <sub>0.72</sub> Zr <sub>0.28</sub> O <sub>2</sub>	350	75%
Ni <sub>20</sub> (Zr <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> )O <sub>x</sub>	350	75%
5Ni-C4Z	420	75%
Ni <sub>20</sub> (Zr <sub>0.9</sub> Sm <sub>0.1</sub> )O <sub>x</sub>	350	73%
15% Ni-2%CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	71%

Note que na Tabela 2-13 as melhores faixas de temperatura para a ocorrência da reação estão entre 300 °C e 420 °C, já que sob temperaturas maiores acontece a dissociação do metano em monóxido de carbono, diminuindo a eficiência da conversão.

Para melhorar a geração de metano colocam-se vários reatores de metanação em série, aumentando a eficiência da conversão de dióxido de carbono em até 99% [73]. O processo mais representativo destes foi patenteado pela companhia *Solar Fuels*, sendo apresentado na Figura 2-35.

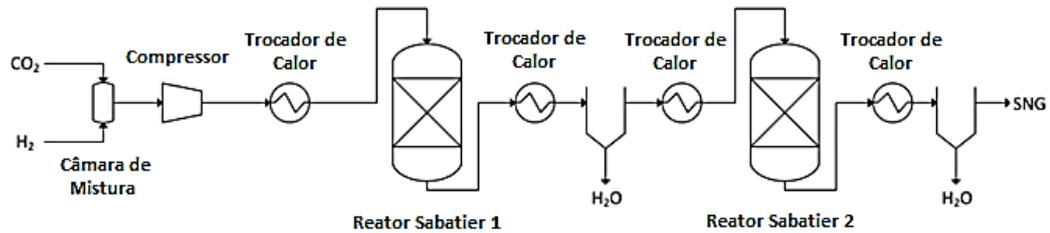


Figura 2-35. Esquema simplificado do processo de metanação patenteado pela Solar Fuels, adaptada de [73].

O processo começa com a mistura e a compressão do hidrogênio e do dióxido de carbono, sendo estes aquecidos até uma temperatura de 300 °C antes de entrar no reator. Dentro do reator adiabático acontece a reação de Sabatier e, por sua natureza altamente exotérmica, aumenta-se a temperatura dos produtos até 600 °C. Logo, é necessário que o fluxo passe por um trocador de calor e um condensador, para retirar a água e, assim, diminuir o fluxo de massa. O processo no segundo reator é idêntico ao já explicado, permitindo converter o hidrogênio e o dióxido de carbono presente na saída do primeiro reator em metano, conseguindo uma conversão de dióxido de carbono de 99%.

Como a reação de metanação é altamente exotérmica é necessário um cuidado especial nos mecanismos de controle de temperatura no reator, para o qual tem-se desenvolvido dois processos, que são explicados a seguir:

- **Reatores com resfriamento:** neste processo a temperatura do reator é diminuída por meio da troca de calor. Na Figura 2-36 é apresentado um esquema do resfriamento de um reator Sabatier usado para converter o dióxido de carbono e o hidrogênio, presentes no gás de síntese, em metano. A água é usada como fluido de resfriamento onde, devido a elevada quantidade de calor liberada pela reação, ela é convertida em vapor.

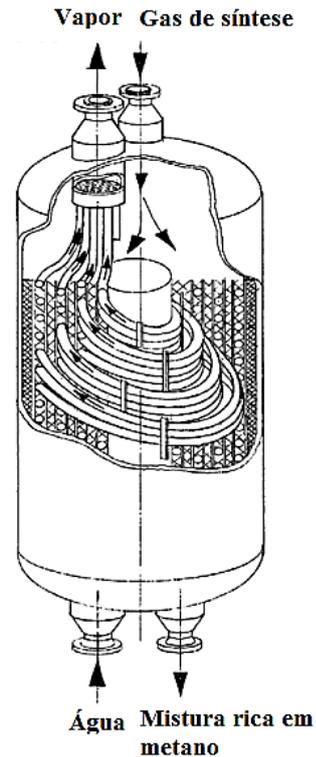


Figura 2-36. Resfriamento de um reator isotérmico, adaptada de [74].

- Reatores resfriados por recirculação dos produtos: Graças à natureza exotérmica da reação, grandes quantidades de calor são liberadas, e se as mesmas não são corretamente controladas, podem ocorrer danos ao catalizador. Para evitar isto tem-se construído arranjos de reatores com recirculação parcial dos produtos do reator, obtendo assim uma menor proporção de hidrogênio e dióxido de carbono na mistura e portanto diminui o calor liberado pela reação. Adicional à recirculação dos produtos, pode-se injetar vapor de água para aumentar o efeito da diluição, como pode-se observar na Figura 2-37. No primeiro reator, além da injeção de vapor de água, ocorre a recirculação parcial dos produtos, gerando uma diluição do hidrogênio e o dióxido de carbono na mistura, garantindo assim um apropriado controle da temperatura da reação. No segundo reator é controlada a temperatura da reação por meio da injeção de vapor de água, sendo colocado um condensador na saída para diminuir o conteúdo de vapor de água na mistura e passar assim ao terceiro reator, onde é controlada a temperatura por meio de injeção de vapor de água e recirculação parcial dos produtos. O arranjo dos três reatores em série busca obter boas taxas de conversão de dióxido de carbono.

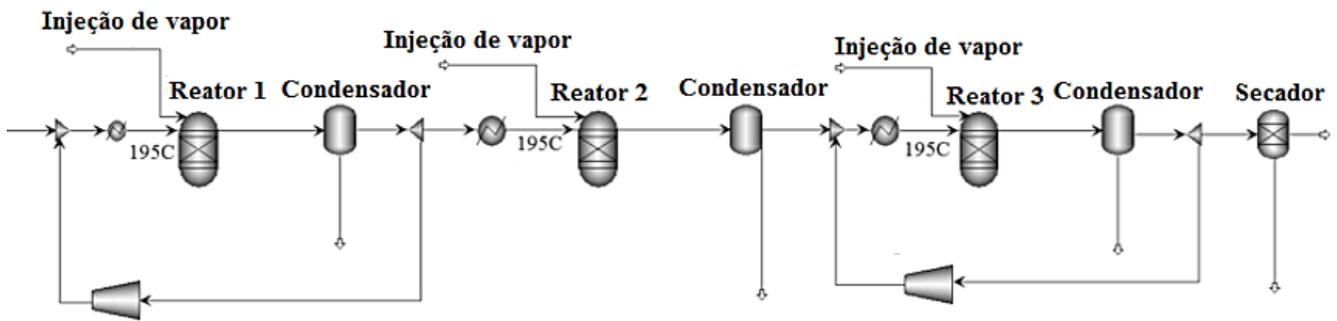


Figura 2-37. Arranjo de reatores com recirculação e diluição por vapor, adaptada de [75].

## 2.7 Queima de hidrogênio em turbinas a gás

A turbina a gás é um dos dispositivos mais usados atualmente nas usinas termelétricas devido ao seu bom rendimento, chegando a atingir eficiências de até 40% segundo Cohen [76], e num arranjo de ciclo combinado com Ciclo Rankine consegue chegar até 62% [77], sendo uma das tecnologias mais eficientes para a conversão de energia térmica.

Para queimar hidrogênio em uma turbina a gás tem-se que modificar seu projeto, pelo fato das turbinas convencionais queimarem somente até 15% de hidrogênio em base volumétrica [78], principalmente por causa da alta velocidade da chama do hidrogênio (12 m/s) [79]. O uso do hidrogênio também gera uma diferença nas propriedades térmicas dos gases de exaustão, sendo as principais o elevado calor específico e o coeficiente de transferência de calor, mudanças principalmente influenciadas pelo elevado teor de vapor de água nos gases de exaustão. Deste modo, serão considerados limites para a queima de hidrogênio em turbinas a gás conforme o indicado na Tabela 2-14.

Tabela 2-14. Teor permitido de hidrogênio para as turbinas a gás.

Turbinas convencionais	Teor de hidrogênio de até 15% em volume, [78].
Turbinas convencionais modificadas	Teor de hidrogênio de até 40% em volume, [80].
Turbinas em desenvolvimento	Teor de hidrogênio de até 70% em volume, [78,81,82].

Portanto, ao queimar hidrogênio numa turbina a gás convencional, a turbina opera num ponto fora do projeto. Deste modo, as condições de operação da turbina a gás devem ser modificadas para possibilitar a queima de hidrogênio sem afetar o equilíbrio fluidodinâmico existente entre os diferentes componentes da mesma, sendo o mais importante o acoplamento

fluidodinâmico existente entre a turbina e o compressor. Assim, tem-se que satisfazer as seguintes condições de equilíbrio entre os dois componentes:

- Compatibilidade rotacional:

Neste tópico se assegura a correspondência das velocidades rotacionais entre o compressor e a turbina, sendo definida pela equação (2.33), considerando o caso de uma turbina a gás industrial para geração de energia elétrica, no qual a turbina e o compressor são montados no mesmo eixo e, portanto, tem a mesma velocidade rotacional.

$$\left( \frac{\omega}{\sqrt{T_{ET}}} \right) = \left( \frac{\omega}{\sqrt{T_{EC}}} \right) \frac{\sqrt{T_{EC}}}{\sqrt{T_{ET}}}. \quad (2.33)$$

Onde:

$\omega$  = Velocidade Rotacional conjunto Compressor-Turbina.

$T_{EC}$  = Temperatura de entrada compressor.

$T_{ET}$  = Temperatura de entrada a Turbina.

- Compatibilidade de fluxo:

Neste tópico se considera a relação entre o fluxo na saída do compressor e o de entrada da turbina, expressado na equação (2.34).

$$\frac{\dot{m}_{ET} \sqrt{T_{ET}}}{P_{ET}} = \frac{\dot{m}_{EC} \sqrt{T_{EC}}}{P_{EC}} \frac{P_{EC}}{P_{SC}} \frac{P_{SC}}{P_{ET}} \frac{\sqrt{T_{EC}}}{\sqrt{T_{ET}}} \frac{\dot{m}_{ET}}{\dot{m}_{EC}} \quad (2.34)$$

Onde:

$\dot{m}_{ET}$  = Vazão mássica na entrada da turbina.

$\dot{m}_{EC}$  = Vazão mássica na entrada do compressor.

$P_{EC}$  = Pressão na entrada compressor.

$P_{SC}$  = Pressão na saída compressor.

$P_{ET}$  = Pressão na entrada turbina.

$P_{ST}$  = Pressão saída turbina.

Após estabelecer as condições de equilíbrio entre a turbina e o compressor, é evidente que ao aumentar o teor de hidrogênio no combustível, se restringe a reação que satisfaz as condições de equilíbrio entre o compressor e a turbina, principalmente devido à mudança de temperatura na entrada da turbina e a variação da vazão mássica na mesma, causada pela variação de combustível. Para observar o impacto das mudanças na operação da turbina, foi utilizado o mapa de características do compressor e da turbina, Figura 2-38 e Figura 2-39, respetivamente.

Na Figura 2-38 são apresentadas as curvas características do compressor, mostrando principalmente as curvas de eficiência e a influência das pás diretoras no comportamento do compressor. É apresentada a linha de *surge*, sendo essa a que limita os pontos de operação do compressor. Qualquer ponto que se encontre acima desta linha, será aerodinamicamente instável, gerando vibrações que podem danificar a turbina. Na Figura 2-39 é apresentada a curva característica da turbina, em função da razão de pressão e da vazão mássica corrigida. Observa-se que após determinada razão de pressão, a turbina se encontra estrangulada e não se pode aumentar a vazão mássica corrigida.

Portanto, para conseguir operar a turbina nas condições necessárias, deve-se estabelecer algumas mudanças em sua operação, as quais são discutidas a seguir:

- Permitir que o compressor trabalhe no mesmo ponto de operação (A), como é apresentado na Figura 2-38, com a mesma abertura nas pás de entrada e a mesma velocidade de rotação. Através da diminuição na temperatura de entrada no compressor, por meio de refrigeração por evaporação (devido a sua boa relação custo-benefício [83]), mantêm-se a mesma vazão mássica corrigida (G), como se observa na equação (2.35).

$$G_{comp} = \frac{\dot{m}\sqrt{T_{EC}}}{P_{EC}}. \quad (2.35)$$

- Conservar o mesmo ângulo nas pás de entrada e a mesma temperatura de entrada na turbina, variando a razão de pressão no compressor, passando assim do ponto A para o B no compressor e do ponto A' e B' na turbina, como é mostrado na Figura 2-38 e

Figura 2-39. Compensando assim a variação na vazão mássica, já que ao aumentar a razão de compressão no compressor é possível manter a mesma vazão mássica corrigida, calculada utilizando a equação (2.36).

$$G_{turb} = \frac{\dot{m} \sqrt{T_{ET}}}{P_{ET}}. \quad (2.36)$$

Se a razão de pressão requerida excede o valor entregue pelo compressor, deve-se colocar estágios adicionais no compressor.

- Conservar os mesmos valores de temperatura e pressão, variando o ângulo de entrada do compressor e mudando o fluxo de massa da entrada do compressor. Isto é evidenciado no passo do ponto A ao C, apresentado na Figura 2-38, não existindo mudança na turbina conforme apresentado na Figura 2-39 pelos pontos A' e C.'

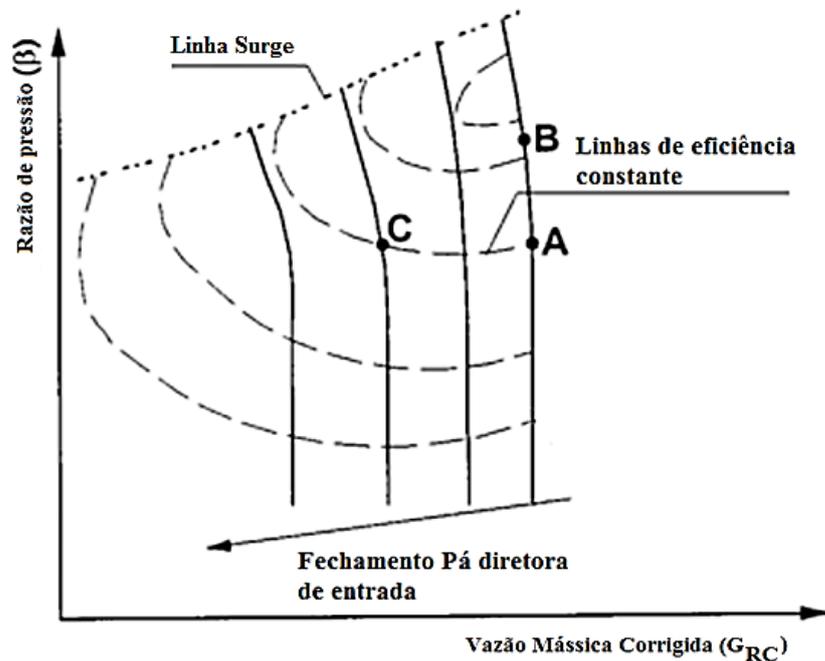


Figura 2-38. Curva característica de um compressor para uma velocidade de rotação constante, adaptada de [84].

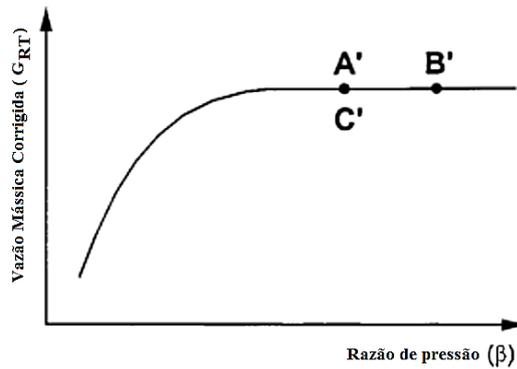


Figura 2-39. Curva característica de uma turbina para uma velocidade constante, adaptada de [84].

A queima de hidrogênio em turbinas convencionais modificadas pode atingir teores de 40%, devido em parte a semelhança das velocidades da chama da mistura hidrogênio/metano atinge valores de 0,53 m/s em comparação da velocidade de chama do metano que atinge valores de 0,37 m/s para o metano puro de acordo com Anderson [80].

Para teores de hidrogênio acima de 40% é preciso desenvolver equipamentos especialmente projetados para a queima do hidrogênio, sendo a principal aplicação destes equipamentos em usinas termelétricas em ciclo combinado com gaseificação, nas quais é usado como combustível um gás de síntese que tem um alto conteúdo de hidrogênio. Os principais desafios técnicos no desenvolvimento destas turbinas a gás estão relacionados com as diferenças de propriedades na combustão do hidrogênio e do gás natural, sendo as seguintes as principais:

- Maior velocidade de chama.
- Maior temperatura adiabática de chama.
- Retardamento de ignição.
- Ampla faixa de flamabilidade.

Além disso, é necessário um cuidado especial nas emissões de óxidos de nitrogênio, uma vez que ao queimar hidrogênio aumenta-se a temperatura adiabática da chama, permitindo uma maior dissociação do nitrogênio e, portanto, formação de óxidos de nitrogênio. Conseqüentemente, serão apresentadas as mudanças mais importantes nos componentes da turbina para conseguir operar com altos teores de hidrogênio.

- Compressor: como foi explicado anteriormente, uma das formas para conseguir acoplar o compressor com a turbina é aumentar o número de estágios e, assim, compensar as variações no fluxo de massa. Assim, a Siemens [82], tem trabalhado no projeto de um

compressor novo, que permite obter uma maior relação de pressão com melhores eficiências. A mudança principal foi realizada no projeto de um novo perfil aerodinâmico [82].

- Queimador: A principal diferença entre os sistemas de combustão de gás natural e hidrogênio está no fato de que para a queima de gás natural é predominante o uso de queimadores com pré mistura, já que estes permitem baixos níveis de óxidos de nitrogênio, menores que 15 ppm [82], contudo para a queima de hidrogênio é pouco convencional o uso desta tecnologia. Portanto, diferentes fabricantes de turbinas a gás desenvolveram diferentes tecnologias que permitem a queima do hidrogênio.

A General Electric, para queimar o hidrogênio, usa a tecnologia de múltiplos bocais, ou MNQC, onde predomina a geração de chamas de difusão, já que isso evita a geração de problemas como auto ignição e flashback, de acordo com Taamallah [85], tendo como inconveniente o aumento da formação de óxidos de nitrogênio. Na Figura 2-40 são apresentados os queimadores do hidrogênio desenvolvidos pela General Electric, sendo apresentadas as chamas por difusão presentes no queimador.

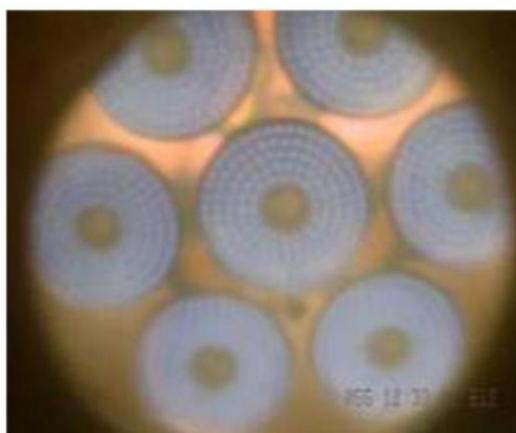


Figura 2-40. Queima de hidrogênio pela General Electric, composição volumétrica do combustível (63% H<sub>2</sub>, 4% CH<sub>4</sub>, 33% N<sub>2</sub>), tomada de [86].

- Turbina: O aumento da pressão na entrada da turbina e a variação da composição dos gases de exaustão fazem com que a queda de entalpia na turbina mude em comparação a uma turbina que queima gás natural. Isto implica na necessidade de se projetar novos perfis aerodinâmicos, alterando a geometria da turbina. Para isto, no projeto é considerada a presença de elevado número de Mach na turbina, de acordo com Bradley [82]. Para uma melhor eficiência, a área de escoamento precisa ser aumentada para que a velocidade seja reduzida. Além das mudanças no perfil aerodinâmico, também é preciso aprimorar os revestimentos e o sistema de resfriamento das pás da turbina. A

variação na composição do fluxo que entra na turbina incrementa o coeficiente de transferência de calor por convecção do mesmo, principalmente pela maior presença de vapor de água na composição. Assim, ao incrementar os coeficientes de transferência de calor cede-se mais calor à pá e, portanto, os mecanismos de resfriamento convencionais não conseguem dissipar este calor, aumentando a temperatura da pá e seu esforço térmico.

Para contornar este problema, a Siemens está desenvolvendo o uso de revestimentos térmicos de baixa temperatura (TBC), para proteger as pás das altas temperaturas.

Portanto, atualmente é possível nas turbinas convencionais modificadas queimar hidrogênio até em 40%. Mas para queimar teores de hidrogênio maiores do que 40%, estão sendo desenvolvidos diferentes projetos, como é apresentado na Tabela 2-15.

Tabela 2-15. Turbinas em desenvolvimento para a queima de gás de síntese, adaptada de [85].

Companhia	Siemens	General Electric	Alstom
Modelo de turbina a gás	SGT5-2000E (LC)	9F Syngas	GT13E2-2012
Sistema de combustão	Queimadores mistos – pré mistura – difusão.	MNQC - chama sem pré mistura.	Queimador anular com pré mistura parcial.
Combustível	Gás de síntese até 70% H <sub>2</sub>	Gás de síntese até 95% H <sub>2</sub>	Gás de síntese até 50% H <sub>2</sub>
Relação de pressão	12:1	17:1	-
Potência (TG-CC) MW	172-253	290-880	202-565
Eficiência (TG-CC)	35,3-52,5	40-57,4	38-53,8

As turbinas apresentadas na Tabela 2-15 são desenvolvidas para elevadas potências, tornando seu uso inviável para o presente trabalho, já que a potência necessária é de 3 MWe.

## 2.8 Ciclo Rankine Orgânico.

O Ciclo Rankine Orgânico (ORC) é usado como uma modificação do ciclo Rankine tradicional, sendo a diferença mais importante a mudança do fluido de trabalho, seguido pela inclusão de processos regenerativos e diferentes tipos de expansores [87]. Os fluidos utilizados neste ciclo normalmente permitem a sua operação com fontes de energia de menor temperatura e em uma menor faixa de potência. A queda de entalpia no processo de expansão na turbina normalmente é menor para os fluidos orgânicos, comparado com o vapor de água,

permitindo assim que se use turbinas de um ou dois estágios, reduzindo os seus custos. Além disto, menores quedas de entalpia levam a menores rotações e velocidades na ponta das pás das turbinas, permitindo acoplamento direto da turbina ao gerador e projetos mais simples dos rotores [88]. Na Figura 2-41 é apresentado o campo de aplicação típica dos sistemas ORC, onde se observa um bom potencial para temperaturas abaixo dos 320 °C.

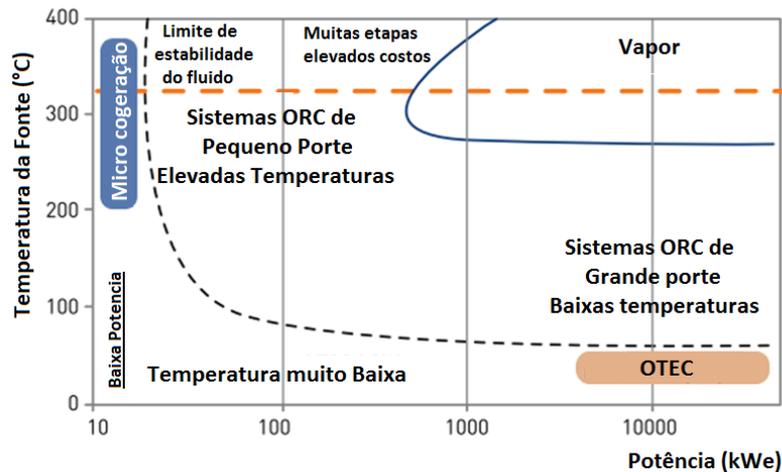


Figura 2-41. Campo de aplicação do ORC, adaptada de [89].

Outra importante característica dos fluidos orgânicos usados no ORC é a possibilidade de ter diferentes tipos de curvas de saturação, como é apresentado na Figura 2-42. Estes fluidos podem ser classificados como úmidos, secos e isentrópicos, onde essa classificação considera os diferentes comportamentos que têm as curvas de saturação, sendo os fluidos isentrópicos e secos os que têm maior preferência [90], pois permitem uma expansão completa sem chegar à zona úmida e por isso evitam danos aos expansores. Caso contrário, se o expansor chega a trabalhar na zona úmida, as partes em movimento e alojamento do expansor se desgastaram pela presença do líquido saturado, o qual gera um efeito abrasivo nas superfícies em contato.

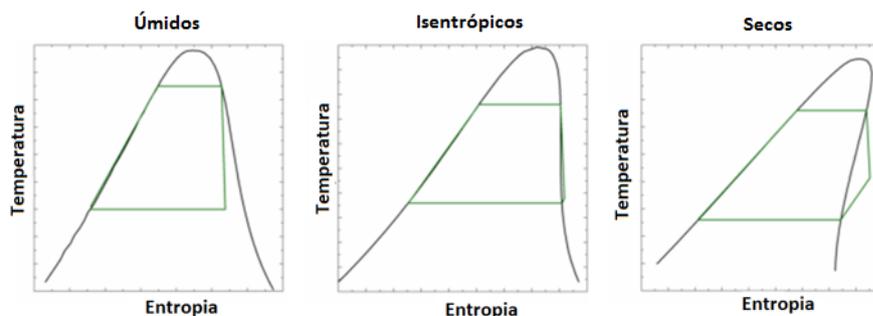


Figura 2-42. Diferentes tipos de fluidos orgânicos com as diferentes inclinações de suas curvas de condensação, sendo úmidos, isentrópicos e secos, adaptada de [91].

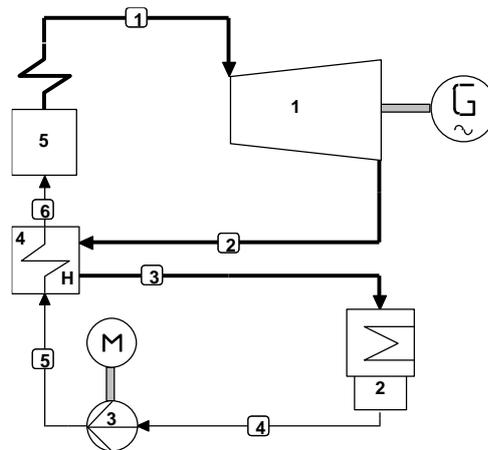


Figura 2-43. Ciclo ORC com regeneração.

A seguir é feita uma descrição dos componentes do sistema:

- Expansor (1): dispositivo que converte a energia térmica em energia mecânica por meio da queda da entalpia do fluido, sendo classificadas em duas grandes famílias, sendo elas de deslocamento positivo e máquinas de fluxo. Onde segundo Izidoro [92], a complexidade dos expansores do ORC são muito menores em comparação ao ciclo Rankine tradicional, já que geralmente trabalham só em uma fase evitando a condensação na saída da turbina;
- Condensador (2): trocador de calor onde se condensa o fluido de trabalho, permitindo que o mesmo chegue ao processo de bombeamento em fase líquida e assim começar o ciclo novamente;
- Bomba (3): equipamento que aumenta a pressão do fluido até atingir a pressão de evaporação;
- Evaporador (5): trocador de calor que utiliza uma fonte externa de calor para aquecer o fluido de trabalho até a temperatura de saturação e mudar a fase dele para vapor úmido ou superaquecido.

Para sistemas com regeneração se inclui o seguinte componente que não está presente no Rankine tradicional.

- Regenerador (4): trocador de calor que aproveita a energia presente no fluido após o processo de expansão, para ser utilizada no processo de aquecimento posterior e, assim, diminuir o calor fornecido ao ciclo e aumentar a eficiência do mesmo.

## 2.9 Créditos de Carbono

Já é mundialmente aceitado o efeito do dióxido de carbono no aquecimento global, sendo esse um dos principais responsáveis pelo efeito estufa, causando severas consequências no meio ambiente [93], listadas a seguir:

- Ondas do calor assassinas;
- Chuvas torrenciais e inundações;
- Aridez, pragas florestais e silvestres;
- Aumento do nível do mar;
- Desaparição dos glaciares;
- Desintegração do gelo polar e fundição do permafrost;
- Dano aos recifes do coral;
- Deslocamento da vida silvestre;
- Surtos de doenças.

Devido essas consequências, a organização das nações unidas (ONU) convocou à comunidade internacional, para unir esforços na redução da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, visando atingir os níveis existentes antes da revolução industrial e dessa forma mitigar o impacto da humanidade no meio ambiente. Como resultado disto foi assinado no ano de 1997 o protocolo de Quioto, onde se deu uma abordagem completamente nova à problemática, chegando a considerar o dióxido de carbono como um *commodity* [94] , permitindo assim esse ser comprado e vendido no mercado internacional, visando diminuir as emissões de dióxido de carbono e implementar políticas que incentivem o uso de energias alternativas.

Um dos principais mecanismos estipulados é o comércio internacional de emissões, o qual permite que países que não consigam diminuir as emissões de acordo com a meta prevista no protocolo, consigam comprar o excedente de redução de emissões de outros países assinantes do acordo, e assim de forma global diminuir as emissões de dióxido de carbono. Portanto o acordo permite duas soluções: os países mais poluentes diminuam suas emissões ou que o dióxido de carbono que ultrapasse o limite de emissões de cada país seja capturado,

permitindo o surgimento de tecnologias de captura e sequestro de carbono, que basicamente podem ser classificadas como métodos indiretos ou indiretos.

### **2.9.1 Sequestro direto de carbono**

O sequestro direto do carbono tem o maior potencial de reduzir as emissões em grande escala do carbono, capturando o dióxido de carbono nas fontes pontuais da emissão, e após capturado é armazenando. Existindo dois principais métodos de captura de carbono sendo eles os métodos de captura de pré-combustão e captura de pós-combustão.

A captura de pré-combustão consiste em remover o dióxido de carbono antes da combustão, sendo a gasificação o método mais utilizado [95]. Um exemplo dessa tecnologia é a gasificação de carvão, onde é obtido um gás de síntese rico em hidrogênio com uma porcentagem de dióxido de carbono, sendo separado o dióxido de carbono na saída do gasificador, para após ser armazenado.

A captura de pós-combustão consiste em separar o dióxido de carbono dos produtos de combustão, sendo a separação por aminas o método mais utilizado por causa de suas boas taxas de recuperação e seu consumo de energia [96].

A captura de carbono pode ser definida como a remoção do dióxido de carbono, sendo evitada sua concentração na atmosfera, capturando o dióxido de carbono na fonte, e armazenado esse em reservatórios, os quais devem ter as condições apropriadas para evitar a fuga do dióxido de carbono à atmosfera [97].

Os melhores reservatórios são os reservatórios de petróleo ou gás natural, formações salinas profundas, e camadas de carvão não utilizável. A captura geológica é frequentemente a alternativa mais usada pela sua grande capacidade, e o aperfeiçoamento das tecnologias de injeção [97].

O principal motivo para uso dessa tecnologia está em o potencial para evitar as emissões dos gases de efeito estufa sem trocar os combustíveis usados.

As etapas feitas antes da captura são:

- Remoção
- Transporte
- Armazenagem

Embora o sequestro de carbono também possui seus desafios, basicamente relacionados à possibilidade de fuga dos reservatórios [98]. Porém o maior desafio no uso do sequestro do carbono, está no custo da separação, transporte e armazenagem do carbono já que não tem ganancia econômica para o operador.

Outro método do sequestro do carbono é a injeção oceânica, explicados a seguir.

- Pluma de gotas: Neste método é introduzido dióxido de carbono em fase líquida, no coletor embaixo dos 1000m.
- Pluma densa: Uma mistura densa de dióxido do carbono com água de mar, a qual pela densidade é afundada no mar, para profundidades entre 500 e 1000 metros.
- Gelo seco: Soltado desde um bote permitindo afundar e espalhar.
- Tubo rebocado: Injetado de um bote a uma profundidade de 1000m, formando uma pluma ascendente.

O principal problema com a injeção nos oceanos, é acidificação dos oceanos gerando problemas na alimentação das espécies marinhas, tornando oceano inabitável para essas. Outro problema da injeção oceânica são as fugas de dióxido de carbono (15% – 20%) após poucos séculos em comparação dos milênios esperados para a injeção geológica [99].

Outra possibilidade de sequestro de carbono é a injeção em poços de petróleo com uma densidade menor de 900 kg/m<sup>3</sup> onde o dióxido de carbono é bombeado com uma maior pressão que a pressão do poço, sendo usado para levar o petróleo para fora do poço. Simulações mostram que este método incrementa a produção de petróleo no (8 – 15%).[100]

## **2.9.2 Sequestro indireto do carbono.**

Na atualidade, 55-65% de todas as emissões antropogênicas são removidas da atmosfera por reservatórios naturais de carbono [101]. Isto tem incluído as interações com os oceanos, como também a fotossíntese gerada pelas plantas.

### **2.9.2.1 Reservatórios de carbono terrestres.**

Os solos da terra armazenam 2000 GtC, e a vegetação sobre ela sequestra cerca de 3 GtC por ano [102]. O carbono existente na vegetação viva está pela ordem de 550 GtC. O sequestro terrestre de carbono pode ser dividido pelo tempo de armazenagem, dos 120 GtC absorvidas pelos organismos fotossintéticos, 60, GtC voltam à atmosfera quase instantaneamente pela respiração das plantas.

O resto é vertido como capa no solo, onde é decomposto por microrganismos liberando nutrientes ao solo, e dióxido de carbono para a atmosfera. [103]

### **2.9.2.2 Cultivos energéticos**

O uso dos cultivos energéticos, é uma boa forma de capturar dióxido de carbono da atmosfera, procurando obter uma concentração adequada dos cultivos, sendo os principais retos desta tecnologia é o crescimento satisfatório das plantas.

### **2.9.2.3 Carvão vegetal no solo.**

Uma das alternativas de sequestro de carbono com maior potencial de desenvolvimento segundo Lehmann [104], é a utilização de carvão vegetal como agregado fertilizante no solo. Onde o dióxido de carbono é capturado através das árvores e após de um processo de pirolise, é convertida a madeira em carvão vegetal o qual será processado e utilizado como condicionador de solos, permitindo assim obter dois grandes benefícios; O primeiro é a melhoria na fertilidade dos solos e o segundo permitir sequestrar o dióxido de carbono no solo.

### **2.9.2.4 Reservatório natural do carbono no oceano.**

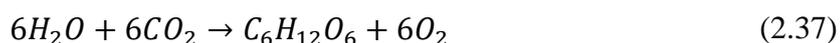
São cinquenta vezes o carbono inorgânico armazenado nos oceanos que na atmosfera, conseguindo capturar até 2 GtC por ano. [105]. O sequestro do carbono ocorre por dois processos. O primeiro é pela solubilidade no oceano e o segundo pela fotossíntese. Onde a solubilidade é o mecanismo de introdução de carbono inorgânico no oceano, aproveitando as correntes marinhas e a solubilidade do dióxido de carbono na água, levando o dióxido de carbono diretamente ao fundo marino. O segundo processo utiliza a fotossíntese dos organismos fotossintéticos marinhos, já que eles absorvem o dióxido de carbono. Depois quando morrem as correntes marinhas levam seus corpos para o fundo do mar, depositando assim o carbono.

### **2.9.2.5 Nutrição do oceano.**

É possível incentivar o crescimento de espécies marinhas que se encarguem de absorver o carbono do ar, tais como o fito plâncton [106]. Conseguindo assim capturar o dióxido de carbono. Tem sido feito muitos esforços para dar os suficientes nutrientes para o acréscimo da população do fito plâncton. Após a morte dos organismos o carbono continua sendo sequestrado pela continuação da cadeia alimentícia ou pelo afundamento dos restos.

### 2.9.2.6 Mitigação biológica do carbono.

A mitigação biológica de carbono involucra o uso de organismos biológicos para o sequestro do carbono. Organismos autotróficos fotossintéticos e plantas utilizam a fixação do carbono como sua fonte de comida convertendo o dióxido do carbono em carbono orgânico. Fotossíntese é o processo pelo qual as plantas usam energia solar em um comprimento de onda de 400-700 nm. Na equação (2.37) se descreve a conversão do dióxido de carbono em parte de celulosa.



A mitigação biológica de carbono tem sido proposta como uma opção ambientalmente amigável de capturar o carbono da atmosfera, enquanto produz muitos produtos úteis no processo. [107] O mais importante além da produção de celulosa é a criação de biocombustíveis.

### 2.9.3 Benefícios econômicos do crédito de carbono.

Como foi apresentado, existem diversas tecnologias que permitem reduzir as emissões de dióxido de carbono, as quais podem obter receitas adicionais na sua operação, por meio do comércio internacional de emissões. A previsão de preços de carbono para diferentes cenários é apresentada na Figura 2-44, onde segundo Laude [108], a partir do ano 2030 é difícil prever o valor por tonelada de dióxido de carbono, pelas diferentes metodologias que podem surgir para calcular o valor do crédito de carbono, portanto no desenvolvimento deste trabalho foi tomado um valor de 100 dólares por tonelada de dióxido de carbono, considerando que o sistema proposto recicla dióxido de carbono, permitindo a geração de energia elétrica sem produção líquida de dióxido de carbono

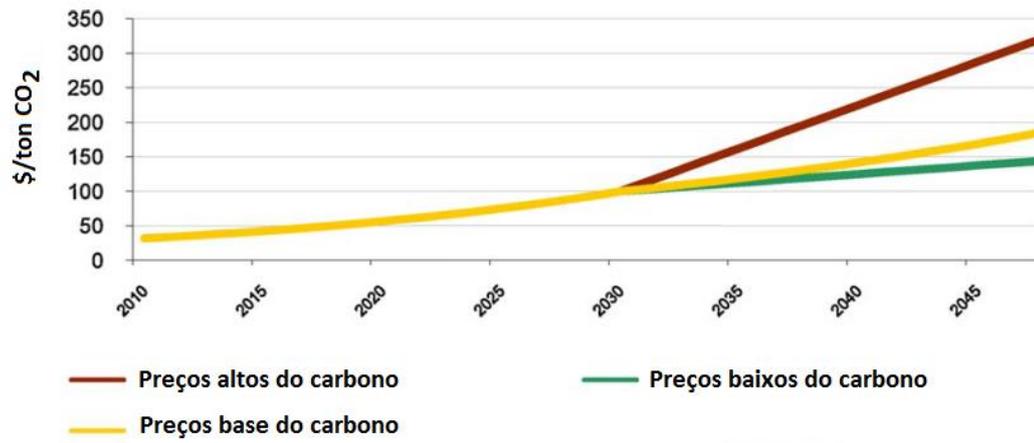


Figura 2-44. Cenários custo por tonelada de dióxido de carbono, adaptada de [108].

## CAPITULO 3

### MODELAGEM DA PLANTA

#### 3.1 Planta proposta.

Após de avaliar as possibilidades de escolher um método para a produção de hidrogênio e de identificar as diferentes tecnologias a utilizar para a produção de hidrogênio, metano sintético e geração de energia elétrica, é proposta a planta apresentada na Figura 3-1.

A planta é decomposta em vários processos, como se explica a seguir:

- Processo de ciclos termoquímicos: Nesse sistema se encontra o reator solar, produzindo o oxigênio e hidrogênio utilizando como insumos água e energia solar coletada numa torre solar pelo campo de helióstatos, além do reator também se encontram os traçadores de calor para recuperar energia térmica nos fluxos de saída do reator;
- Processo de separação e armazenagem: Nesse sistema se separam o oxigênio e o hidrogênio na saída do reator, utilizando a tecnologia de membranas poliméricas devido a seu bom rendimento e a baixa pressão de operação necessária;
- Processo do reator Sabatier: Nesse sistema se encontram o arranjo de reatores Sabatier, os condensadores e o sistema de compressão de metano;
- Processo de recuperação de calor: Neste sistema é utilizado óleo térmico para recuperar energia térmica dos reatores Sabatier e dos gases de exaustão da turbina a gás, para ser fornecida ao ciclo ORC e gerar assim energia elétrica;
- Processo de geração de energia elétrica: Neste sistema é gerada a energia elétrica, utilizando uma turbina a gás e um ciclo rankine orgânico, sendo efetuada na turbina a gás uma queima conjunta de metano sintético e hidrogênio. No ciclo rankine orgânico é aproveitada a energia térmica coletada no sistema de recuperação de calor.

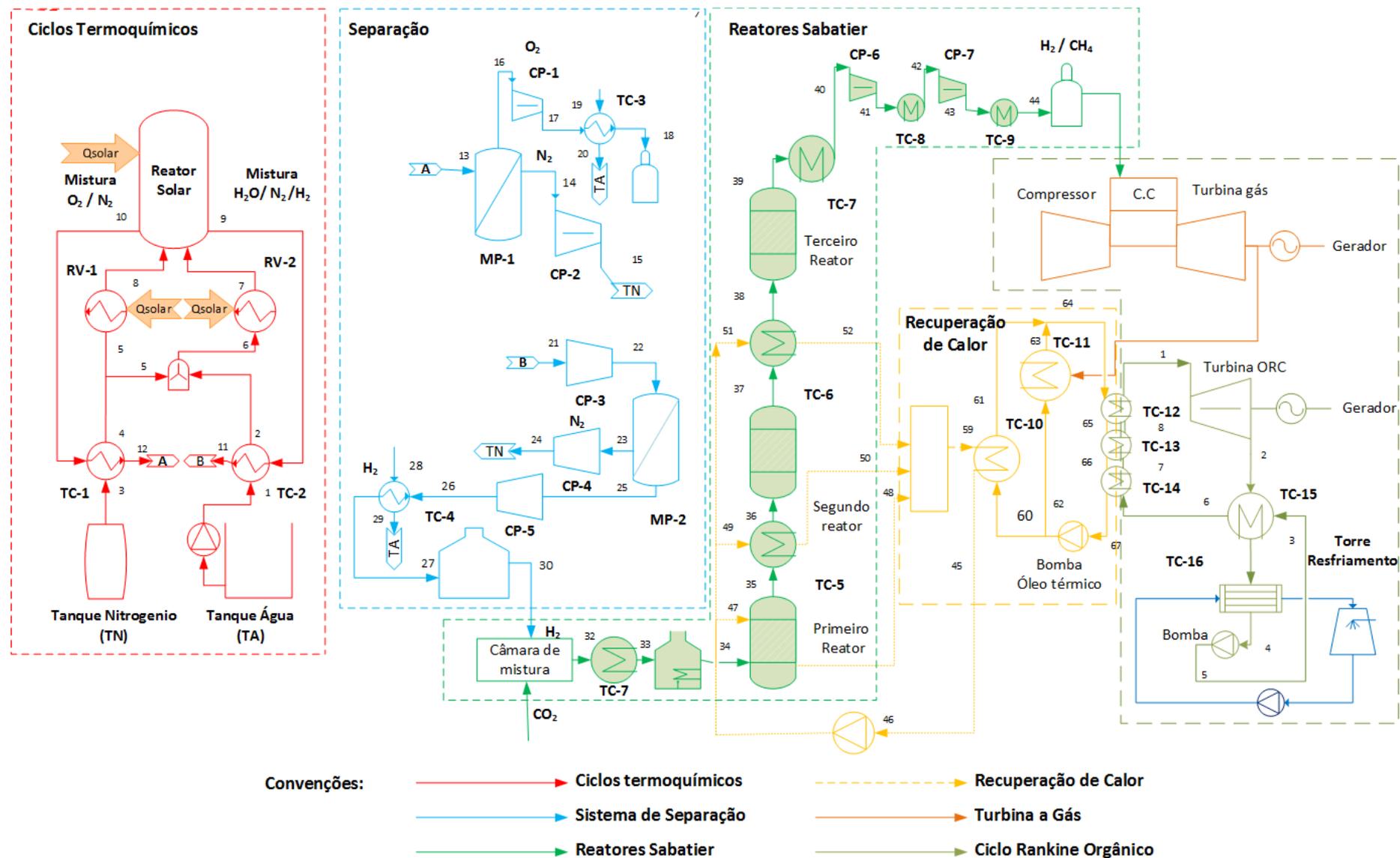


Figura 3-1. Esquema geral de planta projetada para produção de hidrogênio e energia elétrica.

Na Figura 3-2 são apresentados os diferentes softwares utilizados na modelagem do sistema, sendo a modelagem da planta dividida em vários subsistemas por causa da grande diferencia dos fenômenos envolvidos.

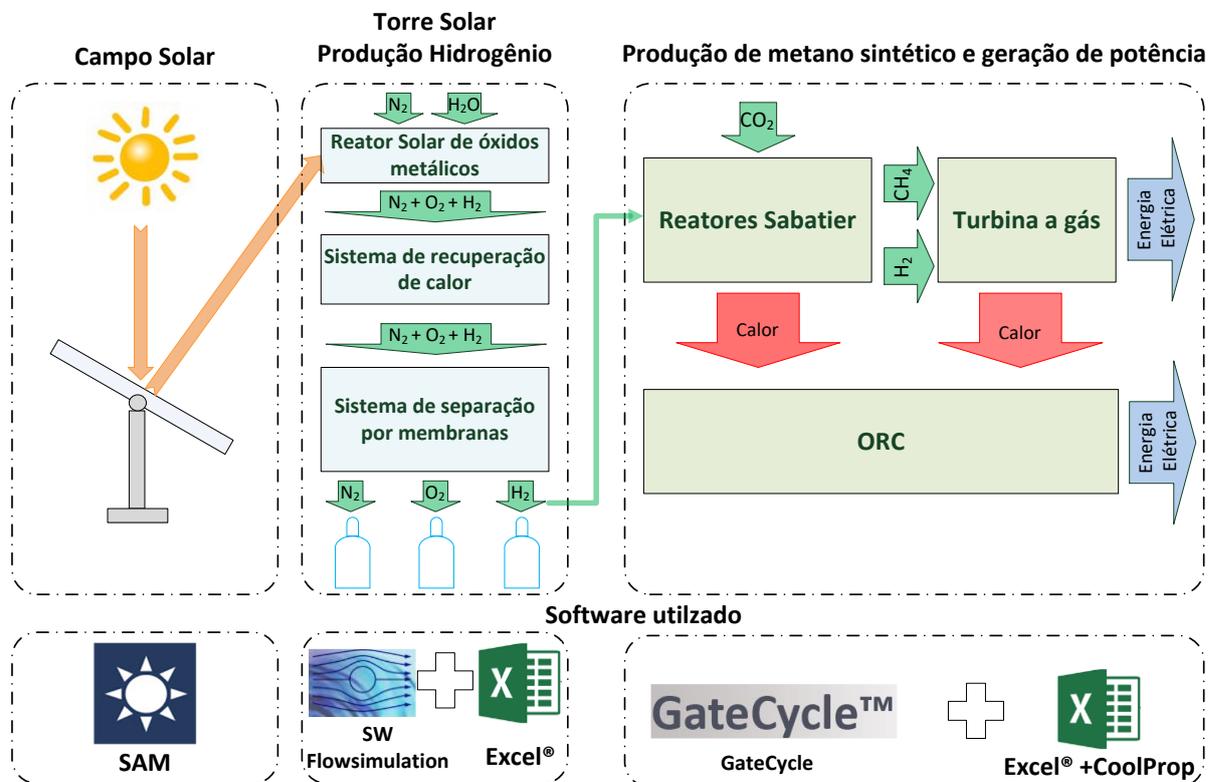


Figura 3-2 Softwares utilizados na modelagem da planta.

A seguir, é explicada a modelagem feita para cada um desses subsistemas: A planta é decomposta em vários subsistemas, como se explica a seguir:

- **Campo Solar:** neste subsistema se avalia o recurso solar no local determinado, e se projeta o campo de heliostatos que melhor aproveita a radiação solar. Em seguida, é estimada a eficiência média anual do campo, dado indispensável para conhecer a potência solar efetiva no reator. Para avaliação do recurso solar e o projeto dos campos foi utilizado o *Software System Advisor Model* (SAM);
- **Torre solar e produção de hidrogênio:** neste subsistema é avaliada a produção de hidrogênio num reator solar de óxidos metálicos, com o subsequente processo de recuperação de calor e de separação dos componentes, principalmente usado para separar o hidrogênio e o oxigênio do nitrogênio. Será simulado o reator por meio de um código CFD, de três dimensões

,chamado *Flowsimulation*, permitindo calcular, para regime estacionário e transiente a resposta térmica do reator considerando a radiação solar concentrada incidente;

- Produção de metano sintético e energia elétrica: neste subsistema é avaliada a geração de metano sintético por meio de reatores Sabatier, determinando-se a composição na saída do arranjo de reatores e o calor liberado, após isso será calculado o desempenho da turbina a gás ao queimar diferentes teores de hidrogênio em queima conjunta com o metano sintético. Como a turbina operará num ponto fora do projeto será utilizado o software GateCycle™ para calcular a potência líquida entregue e a temperatura e composição na exaustão. Paralelamente aos processos descritos anteriormente se encontra o Ciclo Rankine Orgânico, pelas suas siglas em inglês (ORC), ciclo que aproveitara o calor residual da turbina a gás e os reatores Sabatier para a geração adicional de energia elétrica.

Após o estabelecimento dos processos necessários pela planta, foi selecionada a localização da planta, a qual satisfaz as seguintes restrições:

- Para a instalação de plantas heliotérmicas busca-se locais com irradiações maiores ao 2000 kWh/m<sup>2</sup> ano, de acordo com IEA [19], para que os projetos sejam rentáveis.
- Água em abundância perto da planta, que permitam a produção de hidrogênio.
- Considera-se que a planta deve estar próxima a uma usina termelétrica ou uma refinaria de petróleo, permitindo o fornecimento de dióxido de carbono, sendo a captura de carbono um processo fora do escopo deste trabalho;
- Terreno plano para permitir a instalação dos helióstatos;

Após da aplicação das restrições descritas anteriormente, encontrou-se as possíveis localizações, as quais estão apresentadas na Tabela 3-1, que estão principalmente na região Nordeste do Brasil, por causa da elevada radiação solar presente nessa região [109]. As informações de radiação solar foram obtidas por meio da base de dados do laboratório de energia renovável dos Estados Unidos (NREL) [110], O modelo utilizado para a obtenção dessas informações foi validado por Sengupta [111], garantindo a validade em seu uso.

Tabela 3-1. Possíveis localizações da planta proposta.

	Nome	Localização	Radiação Solar Media kWh/m <sup>2</sup> ano	Potência MWe
<i>Refinarias Petrobras</i>	Refinaria Potiguar Clara Camarão	Guamaré - RN	2373	
	Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste (Lubnor)	Mucuripe - CE	2263	
	Refinaria Abreu e Lima	Ipojuca - PE	2194	
<i>Usinas termelétricas</i>	TermoFortaleza	Caucaia - CE	2227	347
	TermoCeará	Caucaia - CE	2227	242
	Jesus Soares Pereira	Alto do Rodrigues -RN	2190	368

Dentre as cidades estudadas na Tabela 3-1, foi escolhida a cidade de Guamaré, no estado de Rio Grande do Norte, por causa de sua elevada radiação solar (2373 kWh/m<sup>2</sup> ano), tendo experiência com geração de energia fotovoltaica com a instalação de uma usina de 1,11 MWe [112].

## 3.2 Modelagem dos componentes do sistema.

### 3.2.1 Aproveitamento da energia solar

Neste trabalho o insumo energético do ciclo termoquímico é a energia solar, devido a sua alta disponibilidade e seu baixo impacto ambiental. Somente duas tecnologias têm a capacidade de atingir as temperaturas necessárias para a operação deste ciclo (1673 K), as quais são: a torre solar e o disco parabólico. No entanto, devido à grande quantidade de energia necessária pelo ciclo termoquímico, será considerado somente a torre solar, já que por meio desta tecnologia é possível atingir potências de até 500 MW [113].

Na Tabela 3-2 são apresentadas as usinas heliotérmicas de torre solar construídas no mundo, principalmente nos Estados Unidos e na Espanha, países líderes no uso desta tecnologia. Essa tecnologia pode-se dividir em duas partes principais: o campo solar e a torre solar, sendo o campo solar onde se localizam os coletores solares (helióstatos) elementos que recolhem e redirecionam a radiação, e a torre solar onde se encontram os reatores e os equipamentos auxiliares que permitem a geração de hidrogênio.

Tabela 3-2. Principais usinas heliótermicas de torre solar do mundo. Adaptada de [113–115].

Nome	País	Estado atual	Potência elétrica (MWe)	Área cada Coletor (m <sup>2</sup> )	Helióstatos	Área do terreno (há)	Altura da torre (m)
Palen Solar Electric Generating System	EUA	Em construção	500	-	175000	1540	229
Ivanpah Solar Electric Generating Station	EUA	Operando	392,0	14,2	173500	1417	140
Rice Solar Energy Project	EUA	Em construção	150	62,4	17170	-	165
Crescent Dunes Solar Power Project	EUA	Em construção	110	62,4	17170	-	165
Khi Solar One Tower	Sul África	Em construção	50	140	4120	-	200
PS 20	Espanha	Operando	20	120	1255	80	165
Gemasolar Thermosolar Plant	Espanha	Operando	20	120	2650	195	140
PS 10	Espanha	Operando	10	120	624	55	115
Solar One	EUA	Fechada	10	40	1818	90,82	91
Solar Two	EUA	Fechada	10	-	2000	-	91
Sierra Sun Tower	Espanha	Operando	5	1,136	24360	8,1	55
Solugas Plant	Espanha	Operando	4,6	121	69	6	75
ACME Bikaner	Índia	Operando	2,5	1,136	14280	1,6	46
Themis Solar Tower	França	Operando	2	-	201	-	101
Jülich Power Tower	Alemanha	Operando	1,5	8,2	2153	8	60
Dahan Power Plant	China	Operando	1	100	100	-	118

### 3.2.1.1 Torre solar

A torre solar é onde se concentra a radiação solar proveniente do campo solar, além disso na torre encontram-se os equipamentos necessários para a geração, separação do hidrogénio e recuperação do calor, como é apresentado na Figura 3-3.

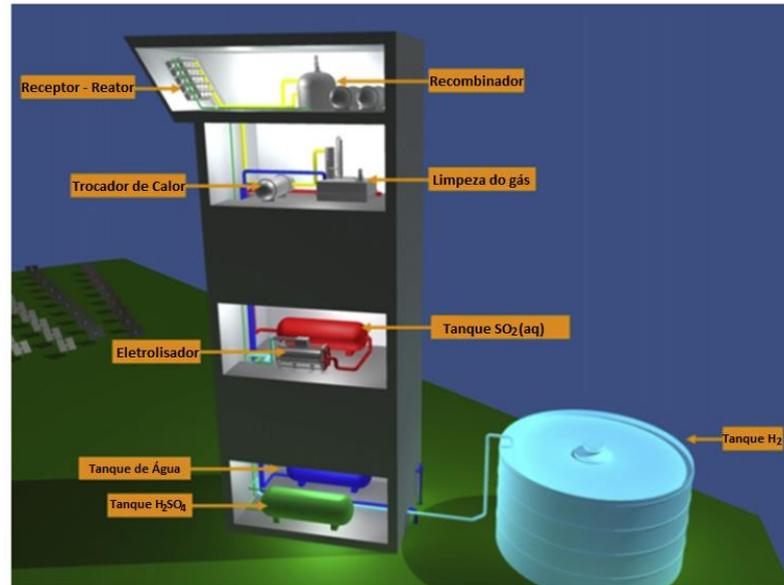


Figura 3-3 Ciclo termoquímico de sulfeto híbrido em torre solar, adaptada de [116].

O parâmetro de maior relevância a se considerar no projeto de uma torre solar é sua altura, pois isso afeta a convergência da radiação solar no reator. Segundo Stine [11], a principal consideração na altura da torre solar é seu custo, dependendo esse da análise econômica feita para cada projeto. Portanto para estimar a altura da torre solar neste trabalho serão consideradas as alturas das diferentes torres solares projetadas na atualidade (Tabela 3-2), onde será tomado o dado mais próximo à potência elétrica equivalente do sistema.

### 3.2.1.2 Campo solar

No campo solar estão presentes os helióstatos, sendo estes os elementos coletores de radiação solar direta e que ao mesmo tempo refletem a radiação para a torre. A principal característica é sua orientação constante em direção ao sol recebendo a maior quantidade de radiação solar. Logo, o helióstato deve se movimentar em dois eixos para coletar o máximo de radiação, como é apresentado na Figura 3-4.

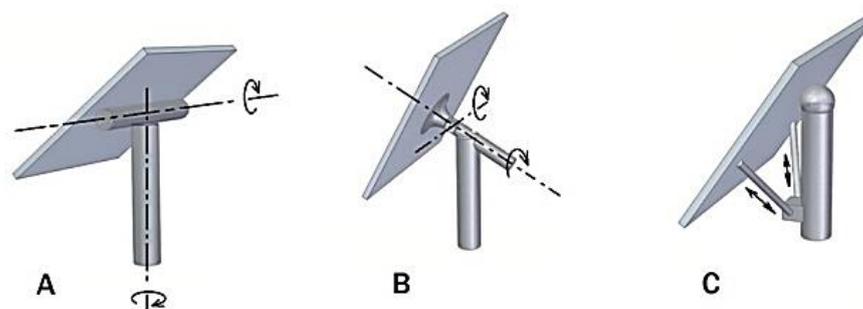


Figura 3-4. Diferentes eixos de movimentação em um helióstato A) Azimute-Elevação B) Helióstato centrado C) Helióstato paralelo, adaptada de [117].

Além de concentrar a radiação solar, os heliostatos também podem ser usados como mecanismos de controle do processo, um exemplo disto é a experiência do projeto Hydrosol [61], onde foram usados heliostatos para regular a potência solar que entra no ciclo termoquímico mediante a variação do número de heliostatos concentrados no reator. Assim os heliostatos podem ser classificados da seguinte forma:

- Heliostatos de carga base: são os heliostatos necessários para o processo de oxidação. Esta é a etapa do ciclo de menor temperatura (1073 K) e, conseqüentemente, a que requer menos energia. Estes heliostatos sempre estão focalizados nos reatores.
- Heliostatos de alta temperatura: são os heliostatos usados para manter a temperatura no reator em 1473 K, sendo esta a temperatura necessária para a etapa de redução e, portanto, necessitando uma maior quantidade de energia e heliostatos concentrados.
- Heliostatos de aquecimento: são os heliostatos que mudam a temperatura do reator desde a temperatura necessária na etapa de oxidação até a temperatura de redução.

Na Figura 3-5 é apresentada a distribuição dos heliostatos do projeto Hydrosol, sistema no qual está baseada esta dissertação, apresentando a localização e agrupação de cada um dos heliostatos e a potência solar refletida para o reator solar.

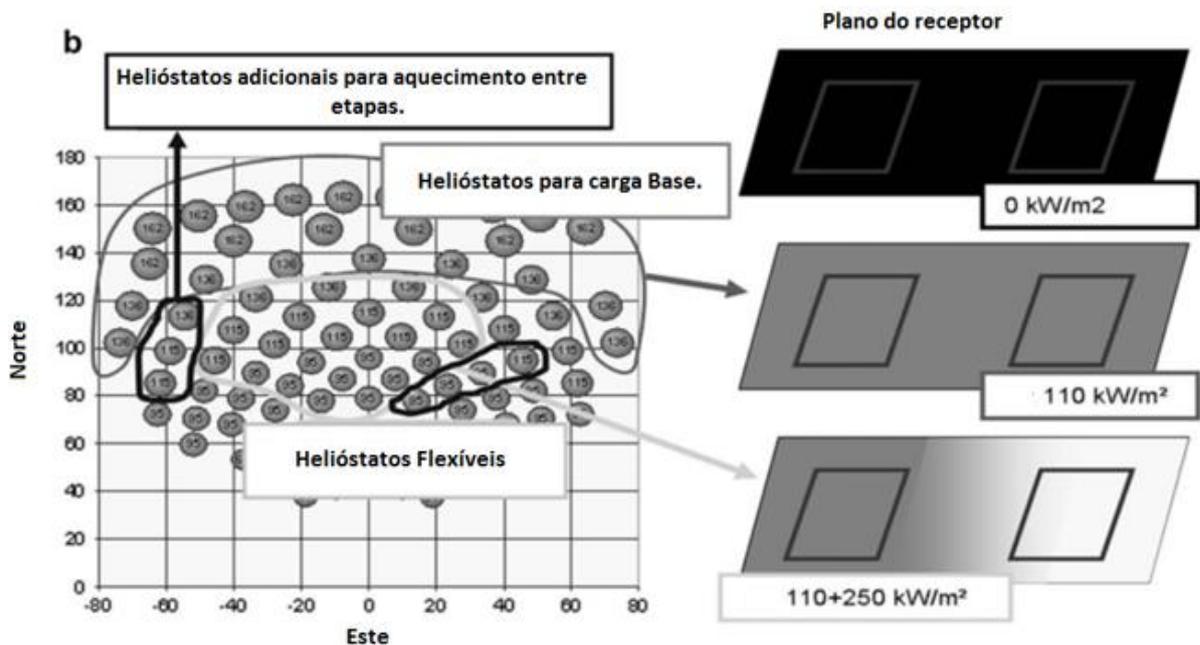


Figura 3-5. Distribuição de heliostatos do projeto Hydrosol, adaptada de [47].

Para caracterizar o comportamento energético do campo são usadas as perdas de energia do campo, que são dados por:

- Perdas pelo efeito cosseno: o efeito cosseno é a perda mais importante a considerar no projeto do campo de heliostatos, já que é a responsável pelas maiores perdas de energia em uma usina heliotérmica e acontece principalmente devido à posição do heliostato com relação à torre solar, como se apresenta na Figura 3-6. É possível observar como no campo norte o heliostato reflete uma área praticamente idêntica à área do coletor, pois a normal à superfície coincide com a posição da torre, caso contrário, quando o heliostato é localizado no campo sul, tem-se uma área projetada muito menor na torre, por causa de sua localização, já que a projeção normal não coincide com a torre. Portanto apenas uma pequena parte da radiação incidente é refletida. Assim as perdas pelo efeito cosseno são obtidas pela posição do heliostato em relação à posição do sol e da torre, sendo mais prejudicial para os heliostatos localizados no campo norte no hemisfério sul.

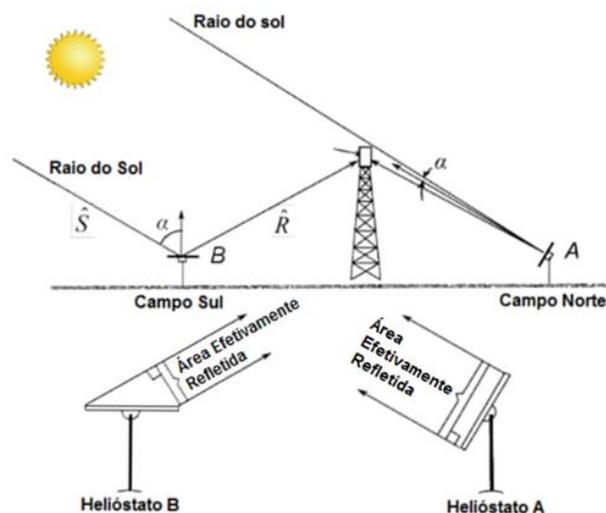


Figura 3-6. O efeito cosseno em dois heliostatos com direções opostas, adaptada de [118].

- Perdas por bloqueio e sombreamento: são denominadas perdas por bloqueio aquelas relacionadas à interferência entre os heliostatos do campo, não permitindo que a radiação solar chegue à torre, sendo o bloqueio dado quando um heliostato interfere na radiação solar incidente em um heliostato próximo, desviando a radiação solar dirigida à torre, são denominadas perdas por sombreamento quando um heliostato projeta uma sombra em outro heliostato, impedindo a chegada da radiação solar. Na Figura 3-7 são ilustradas as perdas por bloqueio e sombreamento.

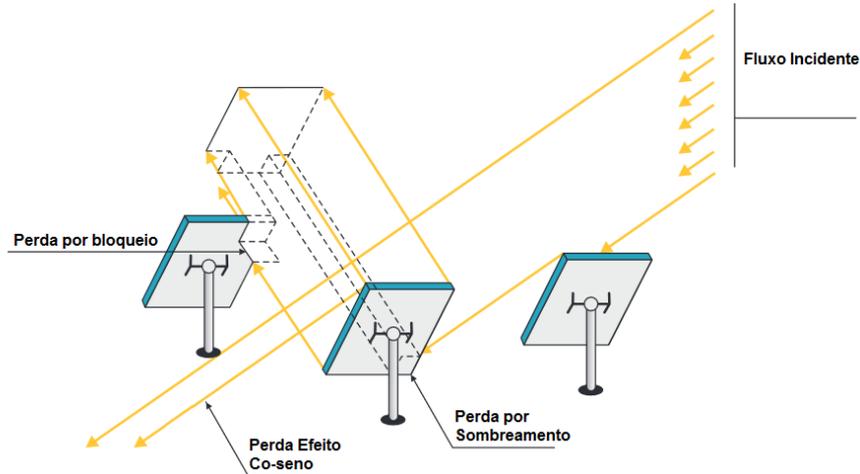


Figura 3-7. Perdas por bloqueio e sombreamento, adaptada de [119].

- Perdas por atenuação: É a perda causada pela radiação refletida pela atmosfera, influenciadas pela distância existente entre o heliostato e a torre central, e a presença de poluição na atmosfera.
- Perdas por refletividade: É a energia que por efeitos óticos não consegue refletir o heliostato, e se manifesta no acréscimo de temperatura do mesmo.

Na equação (3.1) é calculada a eficiência geral do campo considerando as diferentes perdas envolvidas,

$$\eta_{\text{Campo}} = \eta_{\text{Cosseno}} \eta_{\text{sombra}} \eta_{\text{refletividade}} \eta_{\text{Att}} \quad (3.1)$$

Na Tabela 3-3 são apresentadas as eficiências que serão consideradas como referência para o projeto preliminar do campo.

Tabela 3-3. Eficiências do campo solar, adaptada de [11].

Eficiência do campo solar – Média anual

Perdas por cosseno	77%	Refletividade	90%
Sombreamento	94%	Atenuação	94%
Eficiência total do campo			61%

Deste modo, somente 61% da energia solar incidente no campo solar é convertida em energia térmica na entrada do reator. Para dimensionar o número de helióstatos necessários pelo campo utiliza-se a equação (3.2).

$$N = \frac{\dot{Q}_{\text{reator}}}{A\eta_{\text{campo}} I} \quad (3.2)$$

Onde,

$\dot{Q}_{\text{reator}}$  = Energia térmica entregue ao reator solar (W);

$I$  = radiação solar de projeto W/m<sup>2</sup>.

$N$  = número de helióstatos;

$A$  = área por helióstato m<sup>2</sup>;

$\eta_{\text{campo}}$  = eficiência do campo.

Foram usados como referência os helióstatos instalados na usina heliotérmica Ivanpah, localizada no deserto de Mojave nos Estados Unidos, devido ao seu bom comportamento no campo e sua área pequena o que permite ter um melhor controle da temperatura nos reatores , sendo a área do helióstato de 15 m<sup>2</sup> [120].

Para avaliar o recurso solar, desenhar e calcular a eficiência do campo foi usado o software SAM além disso, foi desenhado o campo solar e calculada sua eficiência.

Para o cálculo da irradiação de projeto do campo de helióstatos foram consideradas as seguintes metodologias:

- Para projetos utilizados em zonas com elevada irradiação solar (principalmente na Espanha e no Chile) é utilizado como radiação solar de projeto a radiação correspondente ao meio dia solar do solstício do verão [121], sendo essa a maior radiação solar do ano. Por conseguinte, para Guimarães, será considerada uma radiação máxima de 920 W/m<sup>2</sup>, como se apresenta na Figura 3-8.

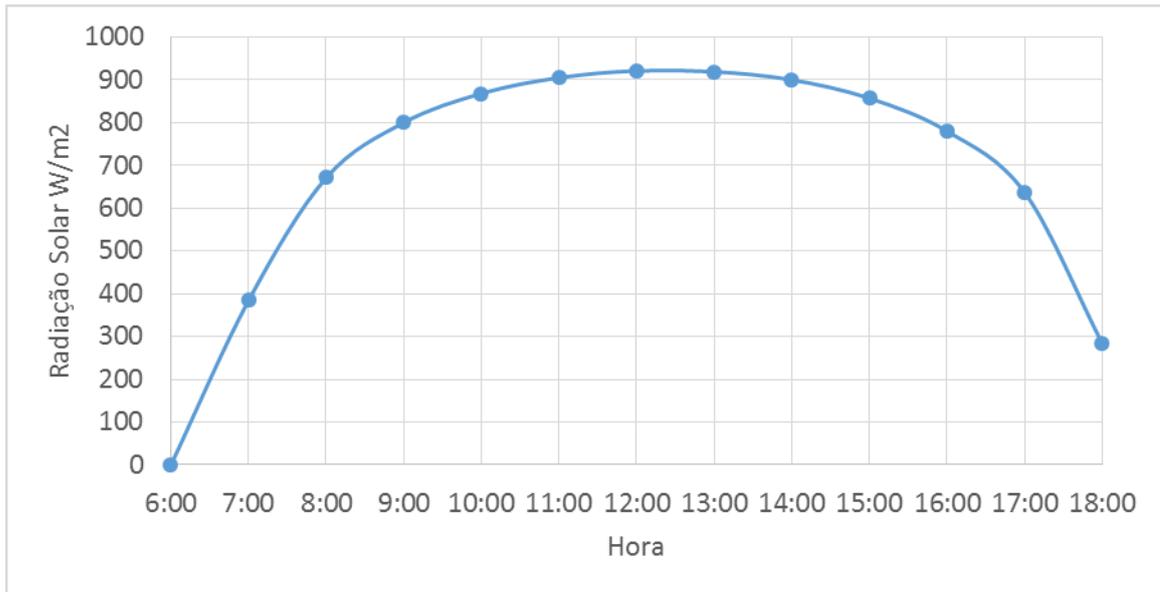


Figura 3-8. Radiação solar para o 23 de dezembro em Guamaré - RN.

- Outro método para calcular a radiação solar de projeto segundo Malagueta [122], é estimar a média das radiações máximas do ano, para assim ter uma estimativa mais conservadora na radiação solar do projeto. Na Figura 3-9 se apresenta as radiações máximas médias mensais para Guamaré, obtendo o valor de  $842,6 \text{ W/m}^2$  de média anual.

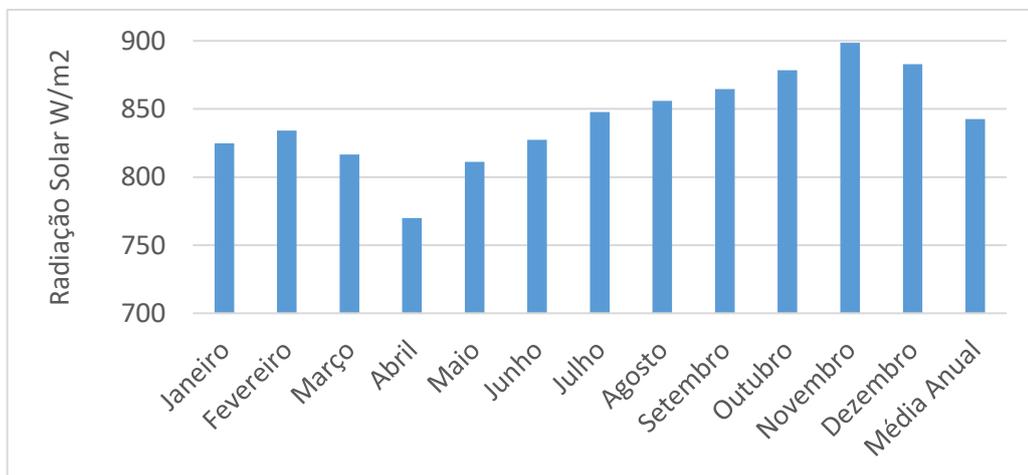


Figura 3-9. Radiações máximas médias mensais para Guamaré.

Após apresentar as duas alternativas será usado o valor médio máximo da radiação solar, por ser mais conservador e devido à alta variabilidade da radiação solar media para cada mês do ano. Como pode se observar na Figura 3-9, portanto, a radiação solar de projeto será de  $842,6 \text{ W/m}^2$ .

### 3.2.2 Modelagem do reator

A modelagem do reator foi dividida em duas partes. A primeira parte explica a cinética química que representa a geração de hidrogênio a partir de óxidos metálicos, passando pelos resultados experimentais obtidos com o  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , sendo estes pesquisados por Agrafioti [123], com a finalidade de encontrar uma modelagem apropriada para a produção de hidrogênio e conhecer os melhores cenários para sua geração e as propriedades desejadas para os óxidos metálicos. A segunda parte consiste na modelagem térmica de um reator solar usando a mecânica dos fluidos computacional, procurando encontrar a resposta térmica do reator para diferentes potências solares incidentes sobre o mesmo e suas respectivas respostas, em regime estacionário e transitório, para diferentes condições de aquecimento ou resfriamento, onde será utilizada como geometria de referência os reatores solares desenvolvidos por Hydrosol, instalados na plataforma solar de Almería [61].

#### 3.2.2.1 Modelo de núcleo não reagido.

O modelo de cinética química que melhor explica a reação heterogênea existente entre o óxido metálico e o vapor de água é o modelo de núcleo não reagido de tamanho constante, apresentado na Figura 3-10, o qual esclarece como começa a reação entre o vapor de água e a partícula metálica. A primeira etapa da reação é a difusão do vapor de água na periferia da partícula, para em seguida reagir na superfície dessa, e assim, com o passar do tempo a reação começa a deslocar-se para o centro da partícula, diminuindo a superfície da reação e, portanto, a capacidade de capturar oxigênio.

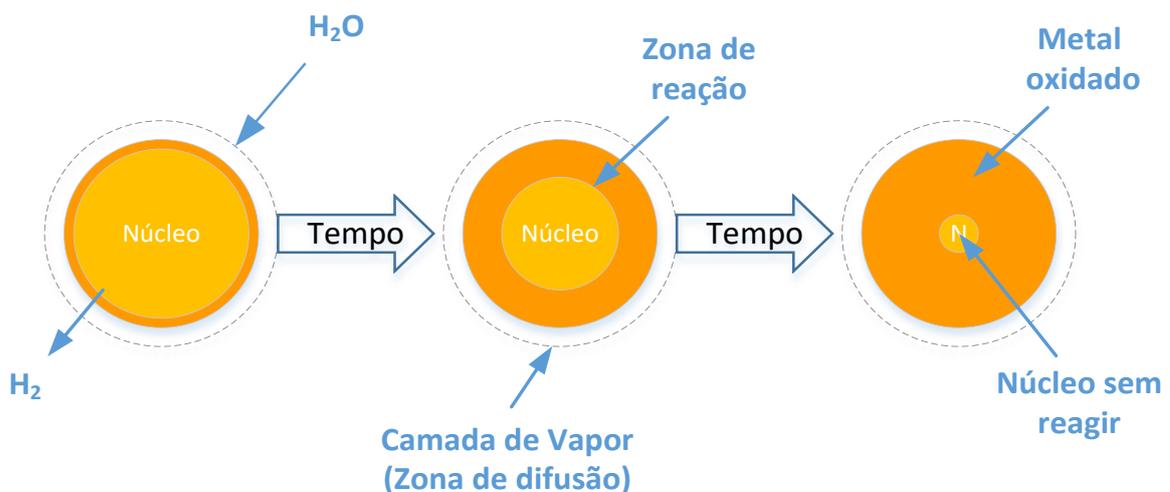


Figura 3-10. Processo de oxidação para uma reação heterogênea gás-sólido segundo o modelo de núcleo não reagido.

Nesse modelo é explicado como reage uma partícula do metal com o vapor de água e se determina a concentração de oxigênio na partícula, conseguindo liberar o hidrogênio. Esse modelo é aplicável para a maioria dos reatores solares, pois neles o óxido metálico é alojado sobre um material de suporte (SiC), o qual não muda seu tamanho ao acontecer a reação. O objetivo desta análise é conhecer a capacidade que a matriz tem de se oxidar, isto é, capturar o oxigênio e permitir a geração de hidrogênio em função do tempo. Na equação (3.3) é apresentado o tempo necessário para a oxidação da matriz segundo a pesquisa feita por Neises [124].

$$t = k_1 X_{ferr} + k_2 \left[ 1 - 3(1 - X_{ferr})^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_{ferr}) \right] + k_3 \left[ 1 - (1 - X_{ferr})^{\frac{1}{3}} \right] \quad (3.3)$$

Onde:

$X_{ferr}$  = Conversão da ferrita na partícula.

Na equação (3.3)  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  são constantes de ajuste dos dados experimentais, as quais permitem conhecer o comportamento da reação. Cada constante está relacionada a um mecanismo diferente no processo.  $k_1$  leva em consideração a transferência de massa desde o vapor para a periferia da partícula,  $k_2$  considera a difusão do vapor de água na partícula e  $k_3$  é considera a reação química intrínseca que acontece na matriz. Os valores das constantes para diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 3-4.

Tabela 3-4. Valores das constantes de ajuste para diferentes temperaturas, adaptado de [124].

$T_{ws}$ °C	$k_1$	$k_2$	$k_3$
800	0	6312974	0
900	0	800484	0
990	0	210547	0
1100	0	33721	0
1190	1308	7037	0

É importante observar, segundo a Tabela 3-4, que a reação é controlada pela difusão do vapor na matriz ( $k_2$ ), já que é a maior constante de ajuste, sendo assim o mecanismo mais relevante a considerar no processo de geração de hidrogênio, representação de maior relevância a difusão do vapor de água sobre a cinética química. Com os valores das constantes de ajuste é possível conhecer o comportamento na oxidação da matriz através do tempo, e isto é apresentado na Figura 3-11. É evidente que a temperatura ajuda a conversão da matriz, no entanto, não é possível oxidar a matriz completamente, o que diminui a eficiência do processo de geração de hidrogênio.

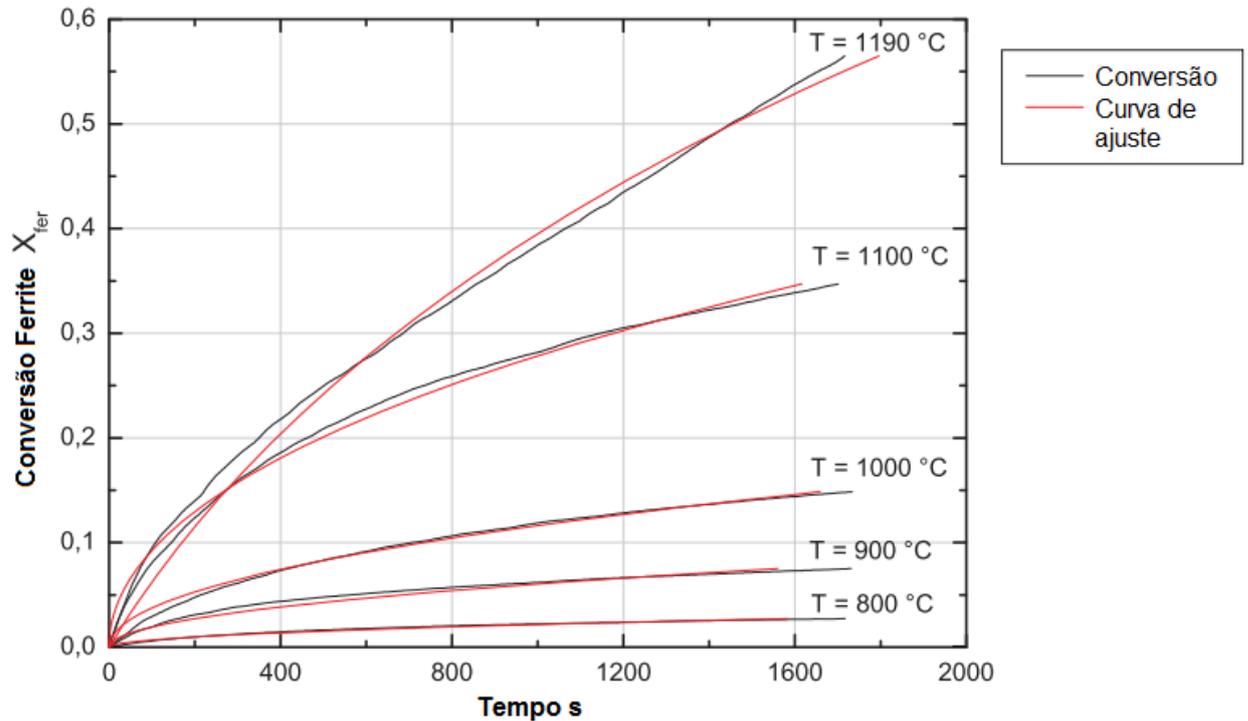


Figura 3-11. Conversão da ferrite em função do tempo, adaptado de [124].

De acordo com Lange [125], é possível conhecer a taxa com a qual é gerado o hidrogênio na matriz considerando seu estado de oxidação, como é expresso na equação (3.4).

$$F_{H_2} = 2 \frac{\partial \Psi_{O_2}}{\partial t} = 2K_{WS}(\Psi_{O_2 \text{ máx}} - \Psi_{O_2})C_{H_2O} \quad (3.4)$$

Onde:

$F_{H_2}$  = taxa molar de produção de hidrogênio por grama de material de redução, moles/minuto.

$K_{WS}$  = constante de reação, em função da temperatura na etapa de oxidação,  $m^3/\text{moles}/\text{min}$ .

$\Psi$  = Capacidade de carga de oxigênio na matriz por g de material redutor.

$C_{H_2O}$  = concentração de água na entrada do reator, moles de gás/ $m^3$ ;

É possível deduzir da equação (3.4), que as variáveis mais relevantes no processo são a constante de reação e a capacidade de armazenar oxigênio na matriz, representado pela variável  $\Psi_{\text{máx}}$ . Sendo essas as principais variáveis a considerar na seleção de óxido metálico para o ciclo termoquímico. A seguir serão apresentados os cálculos da taxa de geração de hidrogênio, considerando os dados experimentais obtidos para o  $NiFe_2O_4$ .

### 3.2.2.2 Modelo experimental de geração de hidrogênio

A modelagem do processo de geração de hidrogênio é baseada nas equações (3.5) e (3.6), desenvolvidas por Agrafioti [123], onde foram utilizados na sua formulação os resultados experimentais de geração de hidrogênio usando como óxido metálico o composto de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , devido à sua eficiência [48]. O óxido é alojado em uma matriz de SiC, cuja função é dar suporte aos óxidos metálicos e ser um corpo negro que capture a radiação solar incidente.

$$F_{H_2} = k_{WS}\phi C_{H_2O} e^{-k_{WS}C_{H_2O}t}, \quad (3.5)$$

$$F_{O_2} = k_{tr}\psi e^{-k_{tr}t}, \quad (3.6)$$

Onde,

$F_{O_2}$  = taxa molar de produção de oxigênio por grama de material de redução, moles/minuto;

$K_{tr}$  = constante de reação em função da temperatura na etapa de redução,  $\text{m}^3/\text{moles}/\text{min}$ .

$\Phi$  = Capacidade instantânea de captura de oxigênio na matriz, moles  $\text{H}_2$ /grama óxido.

$\Psi$  = Concentração instantânea de oxigênio na matriz, moles  $\text{O}_2$ /grama óxido.

$t$  = tempo (min).

Na Tabela 3-5 são apresentados os diferentes valores das constantes de cinética química para o  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , baseadas no trabalho de Agrafioti [123], para dois cenários. No primeiro mantém-se constante a temperatura da etapa de redução e muda-se a temperatura na etapa de oxidação e no segundo mantém-se constante a temperatura da etapa de oxidação e muda-se a temperatura na etapa de redução. Isto é feito com a intenção de analisar o comportamento dos óxidos sob várias condições e encontrar as condições ótimas de operação que, neste caso, foram para a reação de oxidação a  $1100^\circ\text{C}$  e a etapa de redução a  $1400^\circ\text{C}$ . Além disso, é analisado o comportamento da matriz depois de vários ciclos, devido a sua degeneração e as conseqüentes perdas nas suas propriedades de transferência de massa e calor.

Tabela 3-5. Constantes de cinética para geração de hidrogênio e oxigênio para o NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, adaptada de [123].

Testes variando a temperatura (°C) de oxidação com temperatura constante na redução							
Etapa do ciclo	$\varphi$ (mmoles/g redox)	T <sub>oxidação</sub>	k <sub>ws</sub> (m <sup>3</sup> /min*mol)		k <sub>TR</sub> (1/min)	$\psi$ (mmoles/g redox)	
WS	-	700°C	-	TR	-	1400°C	-
1	0,012		0,0814	1	0,0297		-
2	0,014		0,0897	2	-		-
WS	-	800°C	-	TR	-		-
1	0,028		0,0599	1	-		-
2	-		0,0194	2	0,023		-
3	0,4		0,0454	3	0,0561		0,018
4	0,464	0,0504	4	0,0165	0,036		-
WS	-	1000°C	-	TR	-		-
1	0,067		0,0565	1	0,029		0,03
2	0,072		0,0538	2	0,0196		0,036
WS	-	1100°C	-	TR	-		-
1	0,072		0,0694	1	0,0532	0,01	
2	0,076		0,0549	2	0,0222	-	
Testes variando a temperatura (°C) de redução com temperatura constante na oxidação.							
Etapa do ciclo	$\varphi$ mmoles/g redox		k <sub>ws</sub> (m <sup>3</sup> /min*mol)		k <sub>TR</sub> (1/min)	$\psi$ (mmoles/g redox)	
WS	-	1100°C	-	TR	-	1250°C	-
1	0,019		0,0514	1	0,0198		0,012
2	0,023		0,0226	2	0,0229		0,01
WS	-	1100°C		TR		1320°C	
1	0,038		0,0324	1	0,0301		0,019
2	0,047	0,0218	2	0,0274	0,016		
WS	1100			TR		1400°C	
1	0,072	0,0694	1	0,0532	0,01		
2	0,076	0,0549	2	0,0274	0,016		

Para calcular a massa de hidrogênio produzida pelo ciclo será utilizada a equação (3.7) e para o oxigênio a equação (3.8) segundo Charvin [45].

$$m_{\text{hidrogênio Ciclo}} = \int_0^{t_{\text{ciclo}}} F_{\text{H}_2} M_{\text{hidrogênio}} dt, \quad (3.7)$$

$$m_{\text{oxigênio Ciclo}} = \int_0^{t_{\text{ciclo}}} F_{\text{O}_2} M_{\text{oxigênio}} dt. \quad (3.8)$$

As equações (3.5) e (3.6) foram validadas experimentalmente por Agrafioti [123] como é apresentado na Figura 3-12, onde são mostradas a taxas molares instantâneas de geração de hidrogênio e oxigênio por grama de óxido.

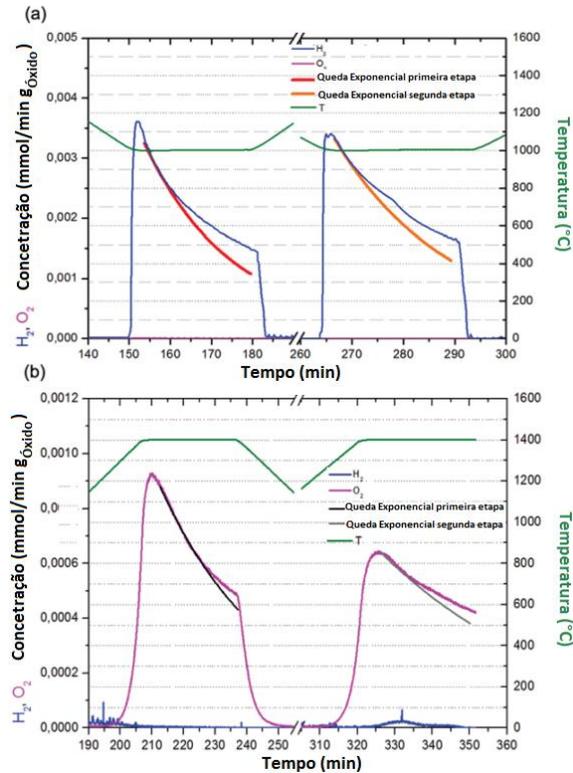


Figura 3-12. Validação com dados experimentais para geração de hidrogênio (a) e de oxigênio (b), usando como matriz NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, adaptada de [126].

Porém, as taxas de geração de hidrogênio obtidas experimentalmente são muito baixas, o que torna a eficiência do ciclo mínima, de acordo com Lange [125]. A capacidade de absorver o oxigênio dos materiais atuais estão sendo melhoradas, mas estão longe da capacidade estequiométrica do óxido metálico de níquel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2,13 mol O<sub>2</sub>/kg óxido) [125]. Portanto neste trabalho serão estabelecidos diferentes cenários, variando as propriedades do material até chegar ao seu limite estequiométrico, sendo as variáveis mais importantes: a capacidade para armazenar oxigênio na matriz  $\Psi_{m\acute{a}x}$ , e a porcentagem de óxido na matriz de SiC, segundo o estabelecido na tese de Lange [125], devido a que a capacidade de carga de oxigênio na matriz estabelece a quantidade máxima de oxigênio que pode ser absorvida no processo de difusão na matriz e portanto, ao se incrementar esse valor mais vapor de água será separado em hidrogênio e oxigênio.

Para calcular a vazão molar de hidrogênio será usada a equação (3.5) em seguida será calculada a massa de hidrogênio liberado no ciclo por meio da equação (3.7), usando as

informações contidas na Tabela 3-6. Para se conhecer a massa liberada de hidrogênio para cada valor de capacidade de carga de oxigênio e a porcentagem de oxido na matriz, é definida uma área potencial de desenvolvimento dessa tecnologia a qual será usada ao longo da dissertação, tal como se apresenta na Figura 3-13, correspondendo a uma capacidade de carga de oxigênio de 1,9 mol O<sub>2</sub>/kg NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e uma carga de oxido na matriz do 90%, e 5 vezes a constantes de reação na etapa de oxidação, segundo o estabelecido na tese de Lange [125]

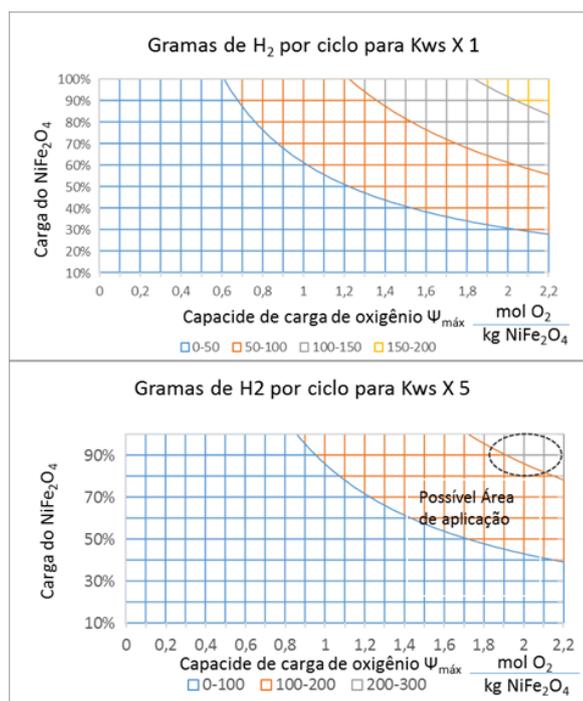


Figura 3-13. Gramas de hidrogênio gerado para vários cenários a) Reação química atual, b) 5 X reação química atual.

Tabela 3-6. Informação de referência a para a modelagem geração de hidrogênio.

Massa específica da matriz kg/m <sup>3</sup>	2372 [127]	Temperatura de redução °C	1400
Número de módulos	9 [128]	Temperatura de oxidação °C	1100
Dimensões dos módulos mm	151X151X60 [128]	Concentração molar do vapor de água na entrada	0,56 [124]
Tempo de ciclo min	20	Tempo entre etapas min	4

Para o cálculo da demanda energética do ciclo e sua influência na temperatura atingida na matriz, foi utilizada a dinâmica dos fluidos computacional para estimar a energia consumida no processo. A simulação não considerou o calor liberado pelas reações envolvidas no reator, pois não são relevantes ao se comparar com as perdas de calor do reator [125].

### 3.2.2.3 Modelagem térmica do reator por CFD.

Na Figura 3-14 mostra-se a construção do reator solar desenvolvido pelo projeto Hydrosol na plataforma solar de Almeria. Sendo utilizado como base para o modelo de três dimensões apresentado na Figura 3-15, considerando as principais partes do reator, como são: o material isolante, os módulos da matriz e a janela de quartzo. O funcionamento na etapa de oxidação é descrito a seguir: a mistura de nitrogênio e vapor de água entra pela abertura inferior e superior do reator, escoando até a janela de quartzo, onde é desviada para ir até a matriz, ocorrendo assim a oxidação da matriz e gerando-se o hidrogênio. Após esta reação a mistura de hidrogênio, vapor de água e nitrogênio sai do reator pela exaustão central. Para a etapa de redução é necessária uma maior temperatura, que é obtida utilizando um maior número de helióstatos concentrados no reator. A etapa de redução ocorre de forma similar da etapa de oxidação, mas nela entra apenas nitrogênio no reator a fim de “limpar” o oxigênio presente na matriz, deixando-a disponível para outras etapas de oxidação. A principal vantagem de usar o reator desenvolvido pelo projeto Hydrosol está na sua simplicidade, pois ele não usa componentes móveis, como outros tipos de reatores químicos.

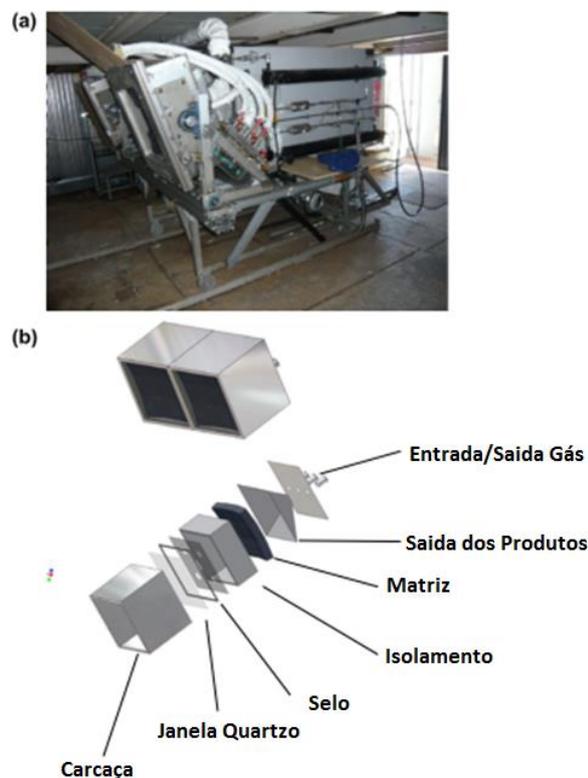


Figura 3-14. a) Reator piloto de 100 kWt b) Desenho geral do reator. Adaptados de [61].

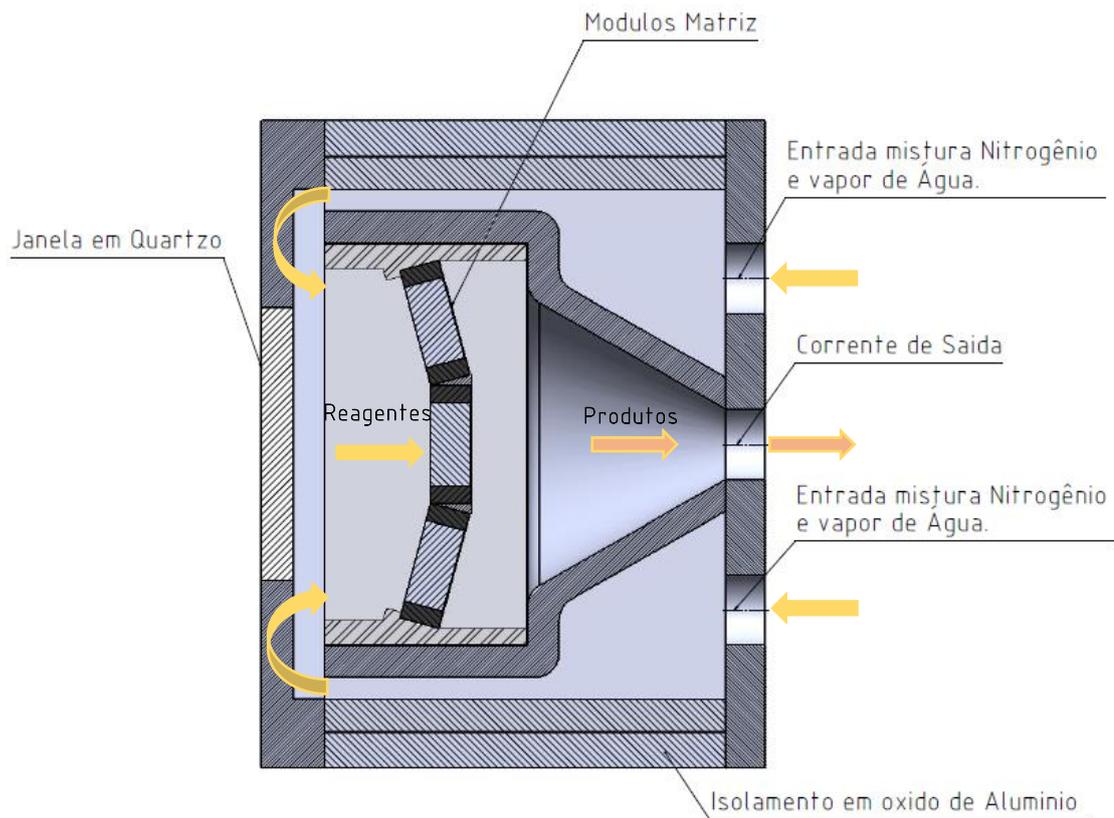


Figura 3-15. Desenho do reator.

Para determinar o comportamento térmico do reator foi utilizado o SolidWorks Flowsimulation um código CFD em três dimensões. A escolha desse código CFD foi devido ao sua boa performance na simulação de sistemas térmicos [129], permitindo a modelagem dos diferentes mecanismos de transferência de calor envolvidos, tais como: transferência de calor por condução, convecção e radiação. As equações que governam a simulação são as equações de Navier-Stokes [129], onde o balanço de energia é apresentado na equação (3.9).

$$\frac{\partial \rho H}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i H}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} (u_j (\tau_{ij} + \tau_{ij}^R) + q_i) + \frac{\partial p}{\partial t} - \tau_{ij}^R \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \rho \varepsilon + S_i u_i + Q_H, \quad (3.9)$$

$$H = h + \frac{u^2}{2}, \quad (3.10)$$

Onde,

$\rho$  = densidade do fluxo, kg/m<sup>3</sup>;

$u$  = velocidade do fluxo, m/s;

$h$  = entalpia do fluxo, kJ;

$p$  = pressão, kPa;

$S_i$  = força externa distribuída na massa do fluido (N/kg);

$Q_h$  = fonte do calor, kJ/m<sup>3</sup>;

$\tau_{ij}$  = tensor cortante de viscosidade, kPa.

Após considerar os termos envolvidos na equação (3.9), o código CFD requer a definição das condições de contorno do sistema para assim conhecer as condições de fronteira do mesmo e as propriedades dos materiais envolvidos.

### 3.2.2.3.1 Condições de contorno

As condições de contorno são os dados de entrada que são fornecidos ao código CFD, incluindo principalmente as propriedades térmicas e de escoamento do fluido, as propriedades dos materiais utilizados e a radiação solar que incide no reator. O sistema foi analisado em escoamento permanente para as condições com maior geração de hidrogênio e oxigênio, sendo estas condições as que mais demandam energia solar.

Na Tabela 3-7 são apresentadas as condições de entrada para o vapor de água e nitrogênio, que devem ser aquecidos antes da entrada no processo, considerando uma concentração molar do vapor de 56% para o ciclo de oxidação, estabelecida pela pesquisa desenvolvida em [124].

- Condições de contorno do escoamento:

As condições de contorno são relacionadas com o escoamento do fluido na entrada do reator. São obtidas por meio das equações (3.5) e (3.6) que permitem calcular a produção de hidrogênio e oxigênio no reator.

Tabela 3-7. Condições das correntes de entrada para as etapas de oxidação e redução.

Etapa de oxidação				
	Fluxo de massa kg/s	Concentrações em massa %	Pressão kPa	Temperatura K
Nitrogênio	0,00634	91,66%	100	1073
Vapor de água	0,00057	8,34%	100	1073
Etapa de redução				
Nitrogênio	0,00634	100%	100	1350

Onde o nitrogênio é injetado no reator para controlar a inflamabilidade do hidrogênio, a concentração molar máxima de hidrogênio na saída do reator é do 20% [61].

Para a geração de hidrogênio na reação de oxidação foi usada a equação (3.5), assumindo uma temperatura média de geração de hidrogênio de 800 °C, por causa da variação da taxa de produção de hidrogênio com a temperatura, apresentada na Tabela 3-8.

Tabela 3-8. Produção máxima de hidrogênio obtido pela equação (3.5).

Fluxo de massa kg/s	Pressão kPa	Temperatura K
0,00026	100	1073

Para a geração de oxigênio na reação de redução foi usada a equação (3.6), assumindo uma temperatura média de geração de oxigênio de 1200 °C, baseada nas experiências da primeira planta piloto de ciclos termoquímicos de óxidos metálicos [47] apresentada na Tabela 3-9.

Tabela 3-9. Produção de oxigênio.

Fluxo de massa kg/s	Pressão kPa	Temperatura K
0,010	100	1473

- Condições de contorno dos materiais:

Nesta parte são apresentados os diferentes materiais utilizados no reator, sendo o mais importante deles os materiais dos módulos. Para a modelagem dos mesmos foram usados dois materiais, o primeiro o SiC, que é a material base da matriz e permite absorver a radiação solar, e o segundo, o óxido de ferro e níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), modelado como um material poroso onde acontece a reação de oxidação e redução. Para o isolamento foi utilizado óxido de alumínio, devido ao seu bom comportamento a elevadas temperaturas [130], e na janela foi usado quartzo, material frequente no projeto de reatores solares [59]. Para as demais peças foram usados o aço inoxidável AISI 321.

- Condições de contorno para a radiação solar:

Na Tabela 3-10 são apresentados os diferentes valores de potência solar concentrada no reator, considerando a radiação solar líquida na entrada do reator. Isto implica que já estão sendo consideradas as perdas de energia do campo solar. Também foram analisadas diferentes

potências para cada etapa do ciclo (redução e oxidação), pois o ciclo de redução necessita de uma maior temperatura e, portanto, de uma maior potência, tomando como referência a potência solar utilizada no projeto Hydrosol [61].

Tabela 3-10. Potência solar concentrada incidente no reator.

Ciclo de oxidação kW	15	22,5	30	37,5	45	52,5	60
Ciclo de redução kW	40	50	60	70	80	90	100

Informações adicionais como a geometria do reator e as propriedades térmicas do  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , encontram-se no Apêndice 1.

#### 3.2.2.3.2 Malha

O Flowsimulation oferece a possibilidade de gerar automaticamente a malha da geometria, utilizando um arranjo de malha hexagonal com faces ortogonais paralelas ao sistema coordenado do sistema permitindo a obtenção de uma malha uniforme. Além do que foi explicado anteriormente, a malha permite a interação entre o fluido e as partes sólidas, como é ilustrado na Figura 3-16. Isto ocorre no mesmo elemento de malha. A geração da malha pelo software é feita da seguinte maneira. Primeiramente, toda a malha retangular é construída compreendendo o domínio do sistema, conservando a perpendicularidade e o paralelismo ao sistema coordenado. É possível introduzir a distância mínima dos elementos da malha, conseguindo obter um refinamento preliminar independente da interface presente entre a região do fluido e do sólido. Depois disso é gerada a malha presente na interface do fluido e sólido, que divide a malha em oito partes progressivamente até conseguir uma malha fina que satisfaz a geometria e o espaço entre as interfaces. Na Figura 3-17 é apresentada a geração automática da malha no reator, onde, graças ao algoritmo usado pelo software, é aumentado o número de elementos de malha nas zonas com mudanças de geometria ou condutos estreitos, como é apresentado nas zonas A e B da Figura 3-17. Assim é obtida uma modelagem precisa do processo, de acordo com o que foi estabelecido por Dumnov [131].

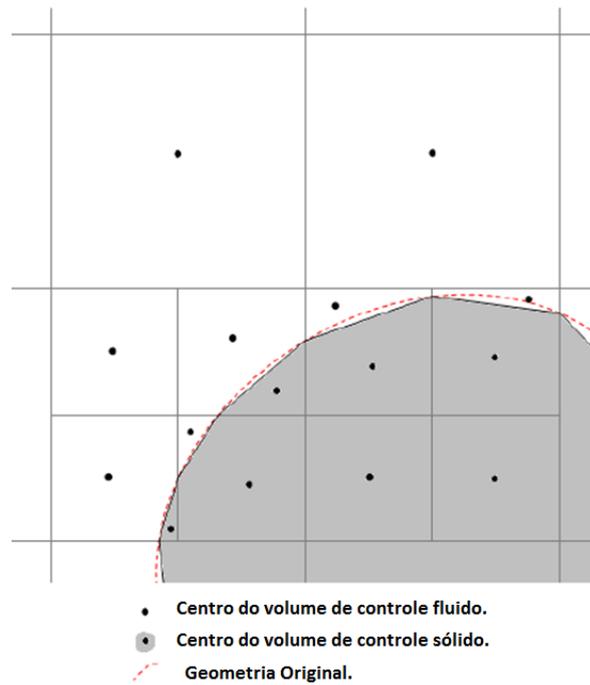


Figura 3-16. Interação das partes fluidas e sólidas no Flowsimulation, adaptada de [129].

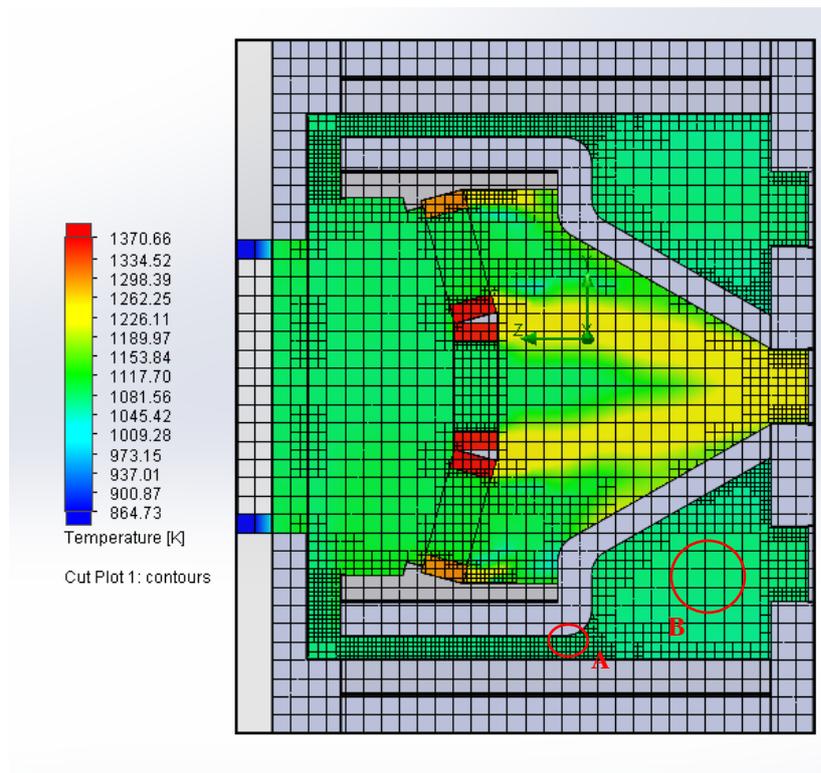


Figura 3-17. Refinamento automático da malha.

Para selecionar o grau de refinamento necessário pelo processo foram escolhidas três configurações diferentes de malha predefinidas pelo software, sendo estas apresentadas na Tabela 3-11, com o número de elementos gerados em cada uma.

Tabela 3-11. Elementos gerados por nível refinamento.

Configuração	3	5	8
<i>Elementos fluidos</i>	50788	194637	492012
<i>Elementos sólidos</i>	34264	51843	125537
<i>Elementos parciais</i>	36734	67120	144380
Elementos totais	121786	313600	761929

Portanto foram simuladas as três configurações apresentadas na Tabela 3-11, visando encontrar a melhor resposta em relação com temperatura da matriz. Para isto foi observada a variação da temperatura ao aumentar o refinamento da malha, procurando encontrar a maior convergência com a menor quantidade de elementos possíveis, pois uma maior quantidade de elementos requer mais tempo e recursos computacionais para o seu processamento.

### 3.2.2.3.3 Resultados

Após estabelecer as condições de contorno e o tipo de malha a ser utilizado, será definido o critério de convergência a ser utilizado.

Como critério de convergência também foi utilizada a variabilidade da resposta da temperatura da matriz obtida durante a simulação, sendo esta variabilidade caracterizada pela amplitude da variação da temperatura em cada período de iterações. Serão estabelecidas três amplitudes de temperatura para selecionar a que oferece a melhor convergência, sendo estes valores de 10K, 5K e 1K, cujas respostas são apresentadas na Tabela 3-12.

Tabela 3-12. Temperatura da matriz para diferentes valores de convergência.

Nível	3	5	8
<i>Amplitude de temperatura</i>	10 K	5 K	1 K
Temperatura Matriz	1063,5 K	1074,9 K	1081,5 K

O comportamento da temperatura em função das iterações é apresentado na Figura 3-18, onde é possível observar a variação da convergência nas últimas iterações. Observa-se que à medida que a amplitude diminui, a estabilidade da resposta aumenta.

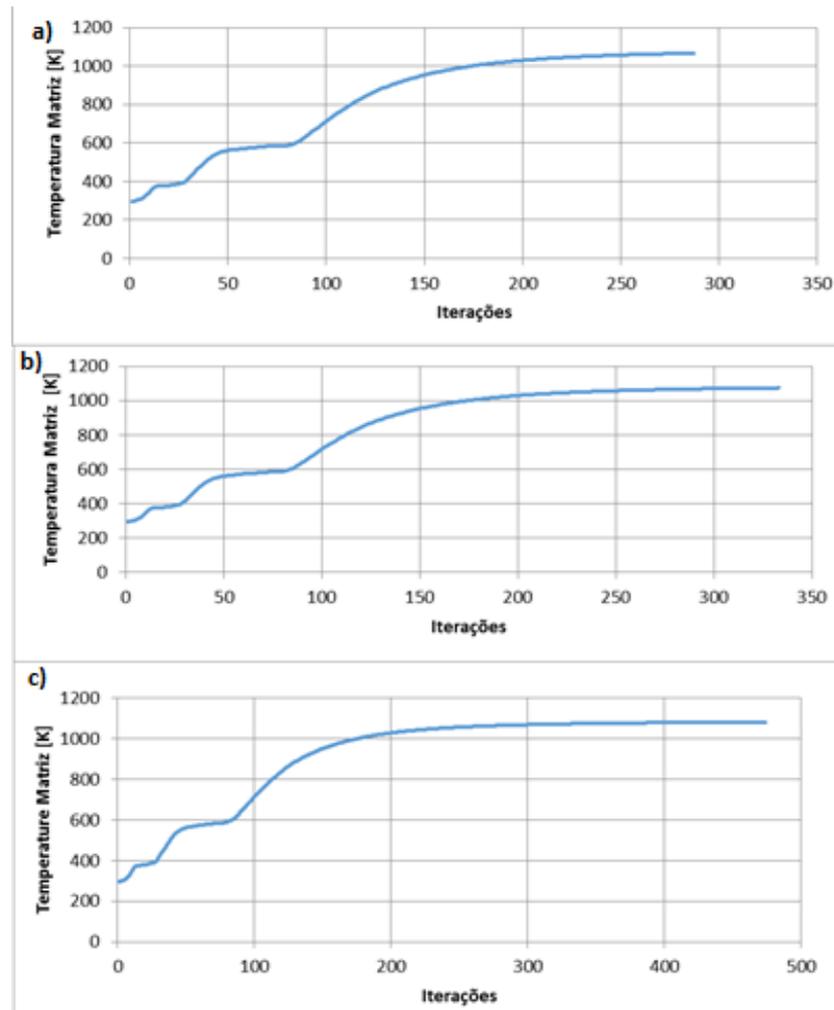


Figura 3-18. Convergência para diferentes valores de amplitude na temperatura da matriz a) 10 K, b) 5 K, c) 1 K.

Considerando o que está apresentado na Figura 3-18 será utilizado como critério de convergência a amplitude de 5 K, devido a boa resposta obtida e o seu moderado custo computacional, obtendo uma diferença de 0,5% respeito ao valor obtido com uma amplitude de 1K. Com o critério estabelecido anteriormente, foram obtidas as curvas de temperatura na matriz em função da potência solar incidente. O procedimento de cálculo é apresentado na Figura 3-19, onde mostra-se que o processo tem que ser iterativo para se obter a solução mais precisa, considerando que não são conhecidas as condições iniciais nas quais é gerado o hidrogênio.

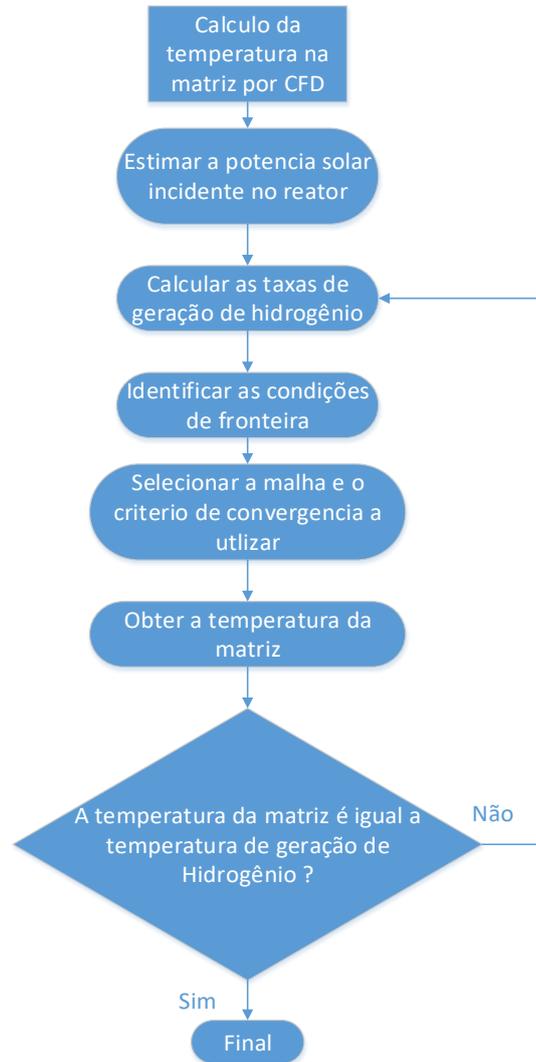


Figura 3-19. Fluxograma de cálculo da temperatura da matriz.

Como primeira aproximação foi utilizado como critério de convergência uma amplitude de 10K, com 121786 elementos de malha, uma vez que se procura obter uma aproximação inicial da temperatura da matriz.

Para analisar os dados obtidos da simulação, será usado o Excel, para estimar a linha de tendência do fenômeno e o coeficiente de correlação entre os resultados.

A curva preliminar da temperatura da matriz no ciclo de oxidação é apresentada na Figura 3-20, onde é possível observar a variação da temperatura da matriz com a potência solar incidente. Se obteve um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9994, garantindo uma boa correlação entre as variáveis analisadas. Sendo encontrado o mesmo comportamento na Figura 3-22 para o ciclo de redução.

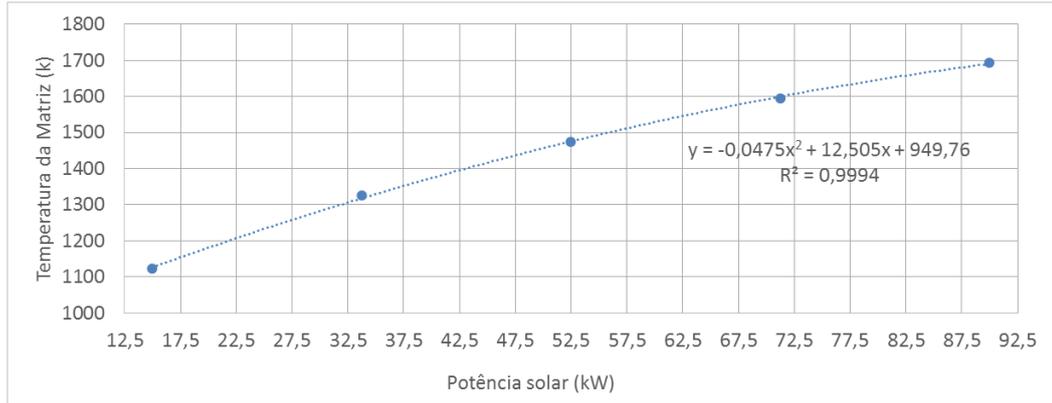


Figura 3-20. Curva preliminar de potência solar e temperatura da matriz para a oxidação.

Para obter os resultados apresentados na Figura 3-20 foi tomada como temperatura inicial 800 °C para geração de hidrogênio, sendo dados preliminares, pelo fato da dependência da produção de hidrogênio com a temperatura da matriz. A elevadas temperaturas obtém-se uma maior produção de hidrogênio, como consequência disto se apresenta na Figura 3-21 a curva de temperatura obtida para a etapa de oxidação, considerando o acréscimo na taxa de geração de hidrogênio.

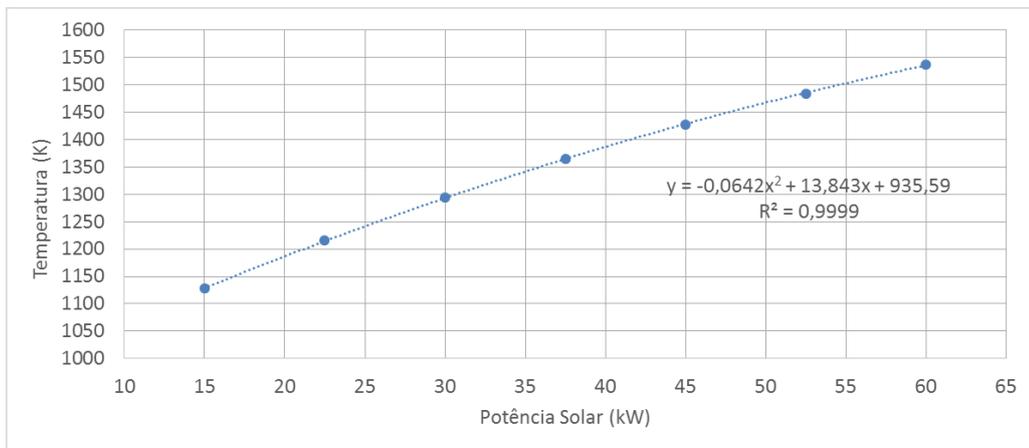


Figura 3-21. Curva definitiva de temperatura da matriz para o ciclo de oxidação.

A curva de temperatura no reator na etapa de oxidação é mostrada na Figura 3-22, apresentando as maiores potências necessárias para obter temperaturas maiores.

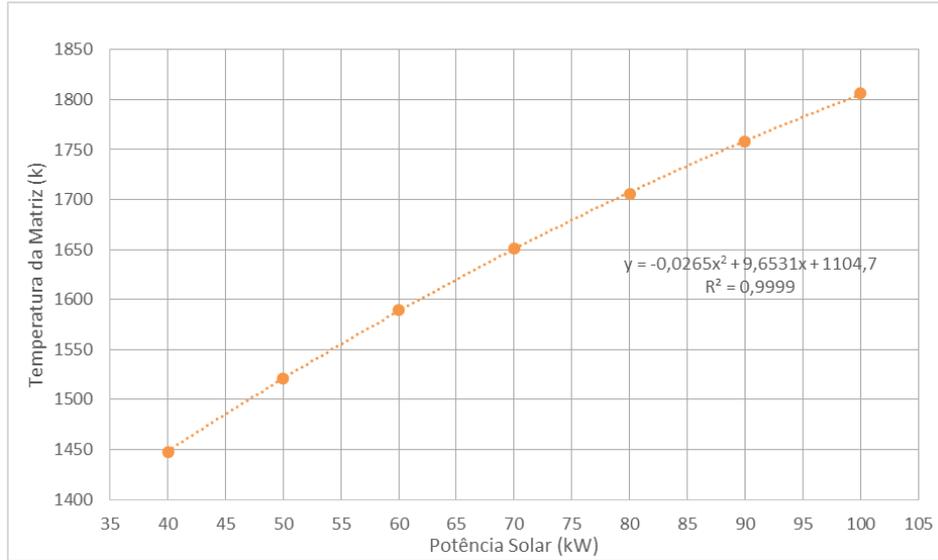


Figura 3-22 Curva definitiva de temperatura da matriz para o ciclo de redução.

Na Figura 3-23 é apresentado o comportamento térmico do reator, e as temperaturas na entrada, na matriz e na saída, que evidenciam que a uma potência de 20 kW é possível aquecer e compensar as perdas de calor do reator, conseguindo-se chegar à temperatura mínima recomendada para produção de hidrogênio. Na Figura 3-24 apresenta a distribuição de temperaturas no reator para a etapa de oxidação.

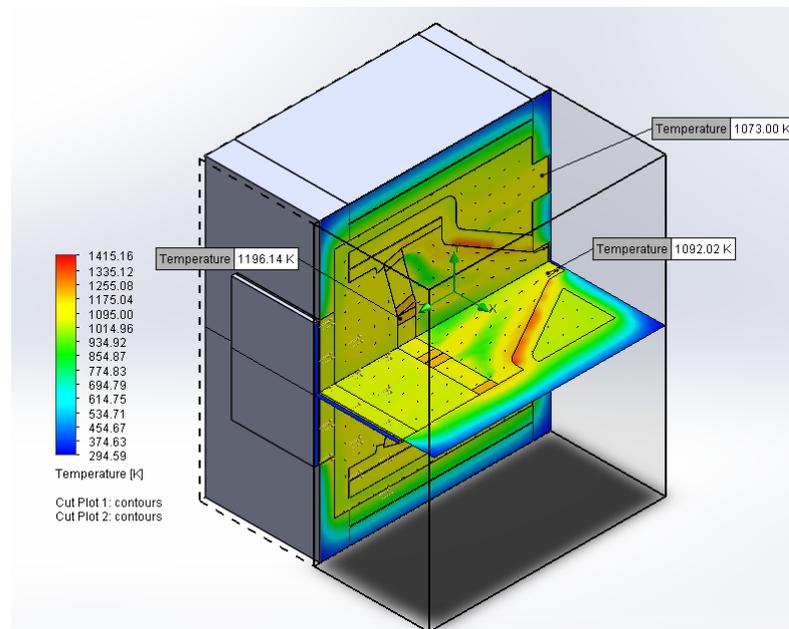


Figura 3-23. Comportamento térmico do reator a 20 KW em etapa de oxidação.

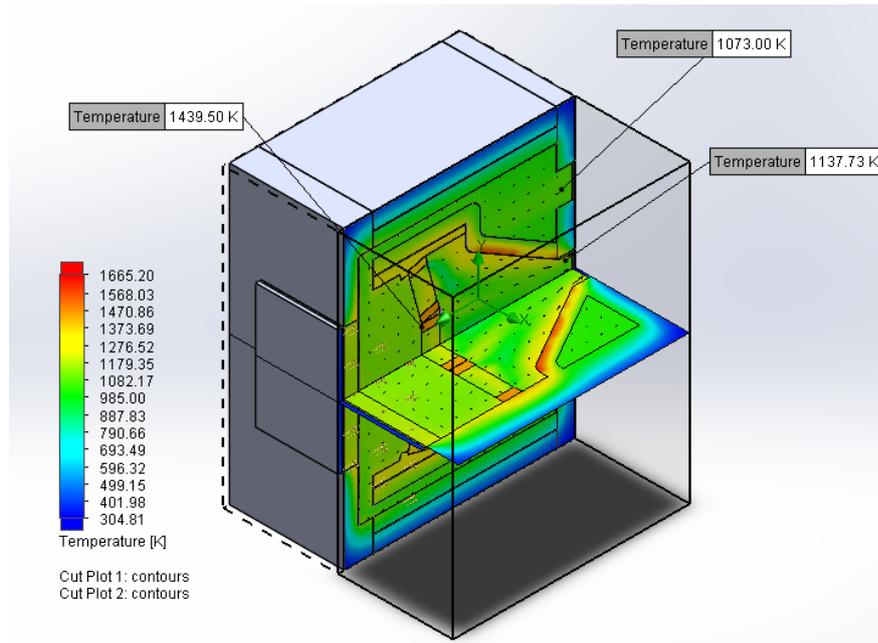


Figura 3-24. Comportamento térmico do reator a 48 kW em etapa de oxidação.

Após modelar o comportamento em regime estacionário do reator, se analisa o reator em regime transitório, com a finalidade de encontrar a variação da temperatura do reator na etapa de aquecimento para várias potências de energia solar. Na simulação foi selecionado um incremento de tempo de 1s, para obter estabilidade numérica na simulação. Os resultados da temperatura atingida no processo de aquecimento são expostos na Figura 3-25.

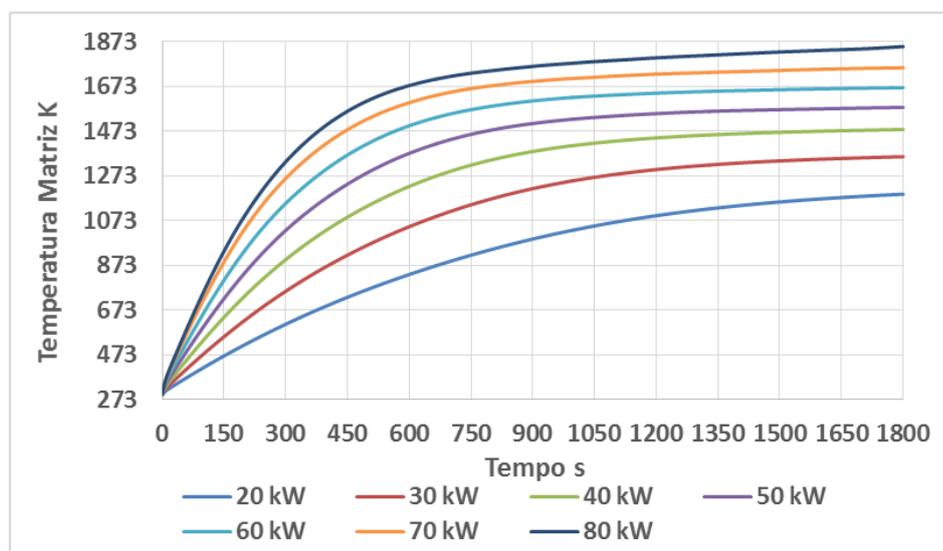


Figura 3-25. Aquecimento do reator em régimen transitório pra diferentes potências.

Os resultados anteriores são importantes para estabelecer o tempo de aquecimento do reator, sendo 900s (15 minutos) o tempo necessário para que o reator consiga atingir a temperatura necessária para a etapa de redução. Além de conhecer o processo de aquecimento

foi analisada a curva de resfriamento do reator, necessária para resfriar o reator entre a etapa de redução e a etapa de oxidação (passar a temperatura do reator de 1400°C a 1100°C). Esta curva de resfriamento é apresentada na Figura 3-26, obtendo-se um tempo de esfriamento de 240s (4 minutos).

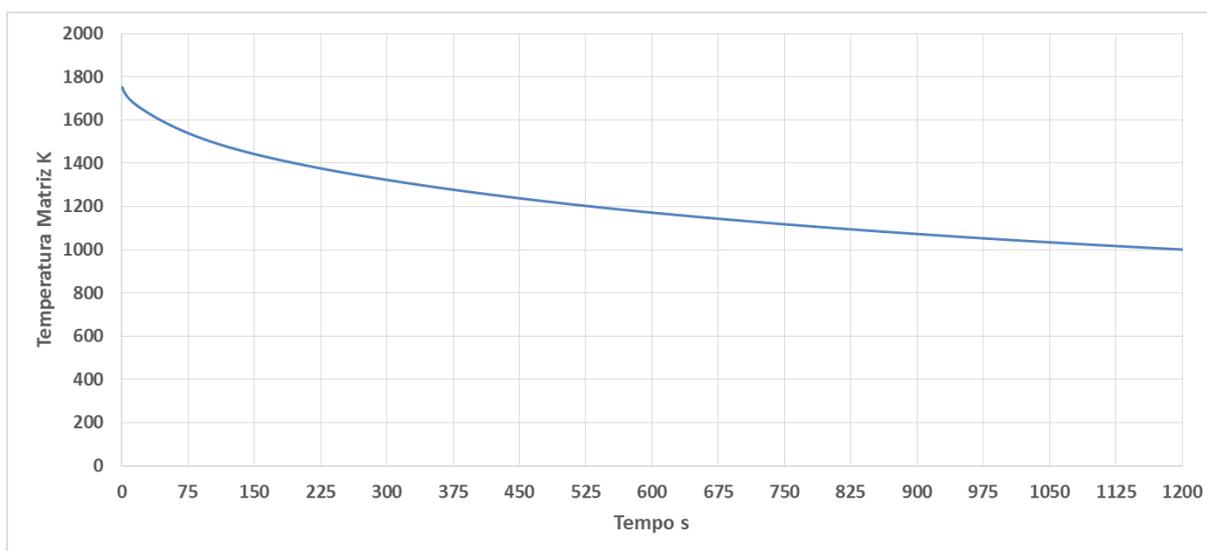


Figura 3-26. Curva de esfriamento do reator.

Após obter os dados de geração é calculada a eficiência do reator solar, como é indicado na equação (3.11),

$$\eta_{Reator} = \frac{m_{H_2} PCI_{H_2}}{\dot{Q}_{oxidação} t_{etapa} + \dot{Q}_{redução} t_{etapa}}, \quad (3.11)$$

Onde,

$m_{H_2}$  = massa de hidrogênio produzida na etapa de oxidação, kg;

$PCI_{H_2}$  = poder calorífico inferior do hidrogênio, kJ/kg;

$\dot{Q}_{oxidação}$  = potência térmica fornecida pelo campo solar na etapa de oxidação, kW;

$\dot{Q}_{redução}$  = potência térmica fornecida pelo campo solar na etapa de redução, kW;

$t_{etapa}$  = tempo de duração da etapa, segundos.

A equação (3.11) indica a eficiência do processo de conversão de energia térmica em energia química armazenada na forma de hidrogênio gerado, e isto é apresentado na Figura 3-27. A eficiência foi calculada com base no poder calorífico inferior.

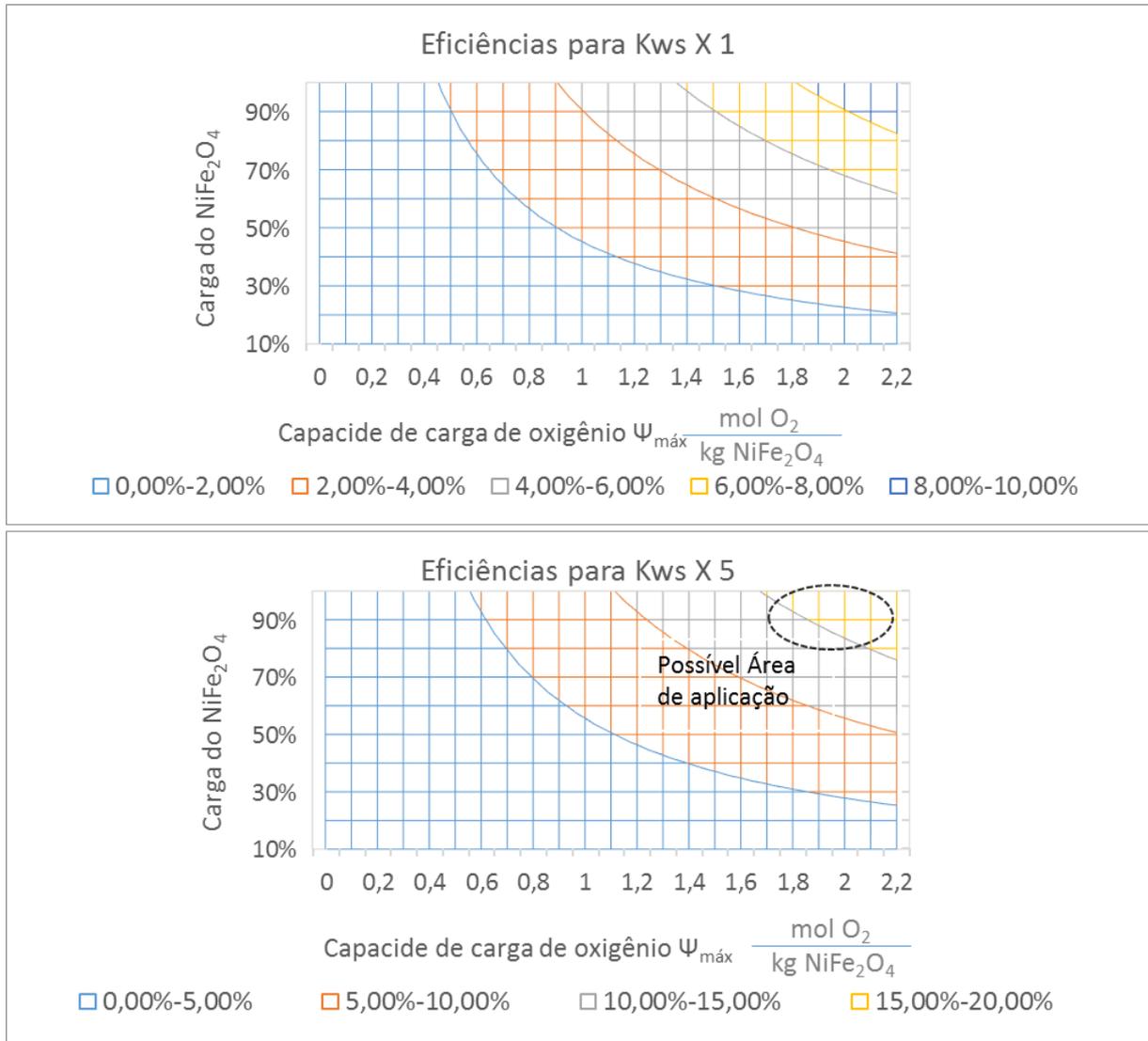


Figura 3-27. Eficiência do reator solar.

É possível obter a expressão geral de eficiência da conversão de energia solar em hidrogênio gerado, considerando as perdas do campo solar. Isto é apresentado na equação (3.12),

$$\eta_{\text{Solar H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2} PCI_{\text{H}_2}}{\dot{Q}_{\text{oxidação}} t_{\text{etapa}} + \dot{Q}_{\text{redução}} t_{\text{etapa}}} \eta_{\text{campo}}, \quad (3.12)$$

Onde,

$\eta_{\text{campo}}$  = eficiência típica de um campo solar com helióstatos, considerando os valores da Tabela 3-3.

#### 3.2.2.3.4 Validação

Para validação da simulação, foi tomada como referência a experiência obtida no projeto Hydrosol e seus resultados de potência solar consumida e temperatura obtida na

matriz do reator, como apresentado na Figura 3-28, para a etapa de oxidação (ponto 1), e para etapa de redução (ponto 2).

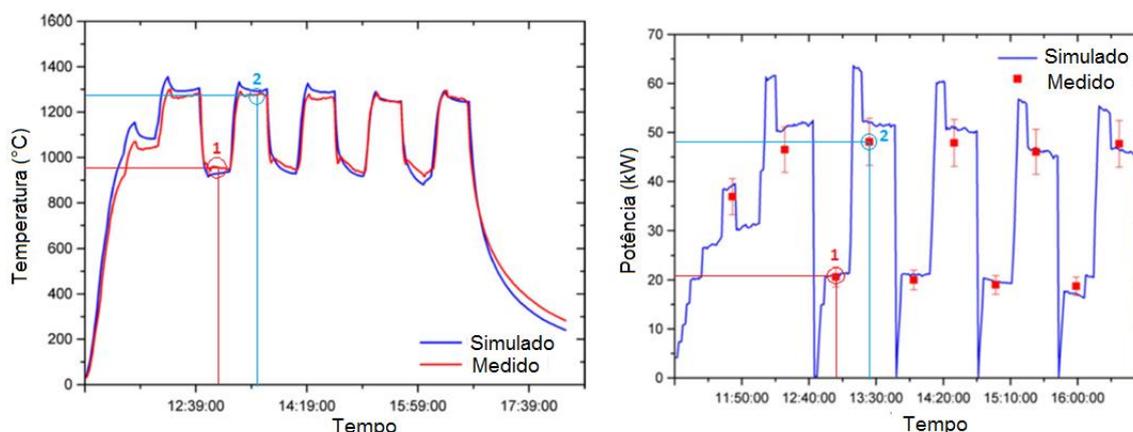


Figura 3-28. Temperaturas obtidas nos módulos para diferentes potências solares no projeto Hydrosol, adaptada de [128].

Na Tabela 3-13 são comparadas as temperaturas obtidas pela simulação feita em CFD com as temperaturas apresentadas na Figura 3-28, onde é possível observar uma variação de 0,4 % para a etapa de oxidação e 3,4% para a etapa de redução, comparados com os dados reais de operação da planta piloto.

Tabela 3-13. Validação resultados comparado com o projeto Hydrosol.

Validação resultados						
	<i>Oxidação</i>			<i>Redução</i>		<i>Desvio</i>
	<i>Potência kW</i>	<i>Temperatura K</i>	<i>Desvio</i>	<i>Potência kW</i>	<i>Temperatura K</i>	
Hydrosol	21	1223,2	1,3%	48	1563,1	3,7%
Dissertação	21	1239,5		48	1506,9	

### 3.2.3 Modelagem Reator Sabatier.

No reator Sabatier, o hidrogênio produzido pelo ciclo termoquímico é convertido em metano sintético, o qual será o principal combustível do ciclo combinado. Utiliza-se um arranjo de reatores em série, o que permite obter altas eficiências de conversão de dióxido de carbono. Os reatores foram analisados em equilíbrio químico, devido a que permitem descrever com precisão as taxas de produção de metano sintético, sendo isso avaliado nos trabalhos experimentais de Schaaf [132] e Junaedi [133], permitindo conhecer a composição do gás na saída do reator.

### 3.2.3.1 Cálculo da constante de equilíbrio.

Uma das propriedades mais importantes relacionada à composição do gás em equilíbrio químico é a constante de equilíbrio, que é calculada a partir da equação (3.13). Para este cálculo também é necessário conhecer a variação de energia de Gibbs, que é calculada a partir da equação (3.14).

$$K_e = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (3.13)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S \quad (3.14)$$

Por sua vez, para o cálculo da variação de energia de Gibbs tem que se conhecer a variação de entalpia e de entropia, calculadas a partir das equações (3.15) e (3.16), respectivamente.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (n_{H_2O}\bar{C}_{PH_2O} + n_{CH_4}\bar{C}_{PCH_4} - n_{H_2}\bar{C}_{PH_2} - n_{CO_2}\bar{C}_{PCO_2}) dT \quad (3.15)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(n_{H_2O}\bar{C}_{PH_2O} + n_{CH_4}\bar{C}_{PCH_4} - n_{H_2}\bar{C}_{PH_2} - n_{CO_2}\bar{C}_{PCO_2})}{T} dT \quad (3.16)$$

Para calcular o  $C_p$  molar de cada substância foi utilizada a equação (3.18), com os coeficientes estabelecidos na Tabela 3-14.

$$\bar{C}_p = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (3.17)$$

Tabela 3-14. Coeficientes do polinômio para calcular o calor específico molar, adaptada de [134].

Substância	Coeficientes			
	a	b	c	d
Nitrogênio	28,9	$-1,571 \times 10^{-3}$	$8,08 \times 10^{-6}$	$-2,87 \times 10^{-9}$
Oxigênio	25,48	$1,50 \times 10^{-2}$	$-7,16 \times 10^{-6}$	$1,31 \times 10^{-9}$
Dióxido de carbono	22,26	$5,98 \times 10^{-2}$	$-3,50 \times 10^{-5}$	$7,47 \times 10^{-9}$
Vapor	32,24	$1,92 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-5}$	$-3,60 \times 10^{-9}$

Após a realização desses cálculos para cada temperatura de interesse, pode-se obter a curva da variação logarítmica da constante de equilíbrio em função da temperatura, a qual é apresentada na Figura 3-29. É interessante observar o alto valor da constante de equilíbrio para baixas temperaturas indicando uma boa geração de metano sintético e vapor de água nessa região até atingir a temperatura de 900 K (626,85 °C). Para temperaturas superiores, a formação de dióxido de carbono é favorecida.

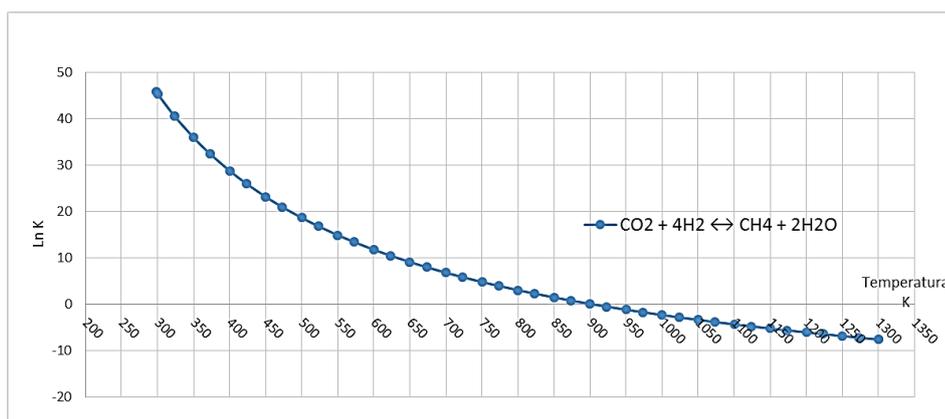


Figura 3-29. Variação da constante de equilíbrio da reação de metanação com a temperatura.

### 3.2.3.2 Reações simultâneas.

Em um reator onde ocorre a reação Sabatier pode acontecer também a reação de deslocamento (*shift*) de vapor de água, conforme equação (3.18), a qual favorece a geração de monóxido de carbono afetando a eficiência de geração do metano sintético.



Na Figura 3-30, são apresentadas as constantes de equilíbrio para a reação Sabatier. Até 850 K – 900K a reação Sabatier tem a constante de equilíbrio predominante, após os 900 K a reação de deslocamento (*shift*) de vapor de água começa a ganhar importância, favorecendo a geração de dióxido de carbono e vapor de água.

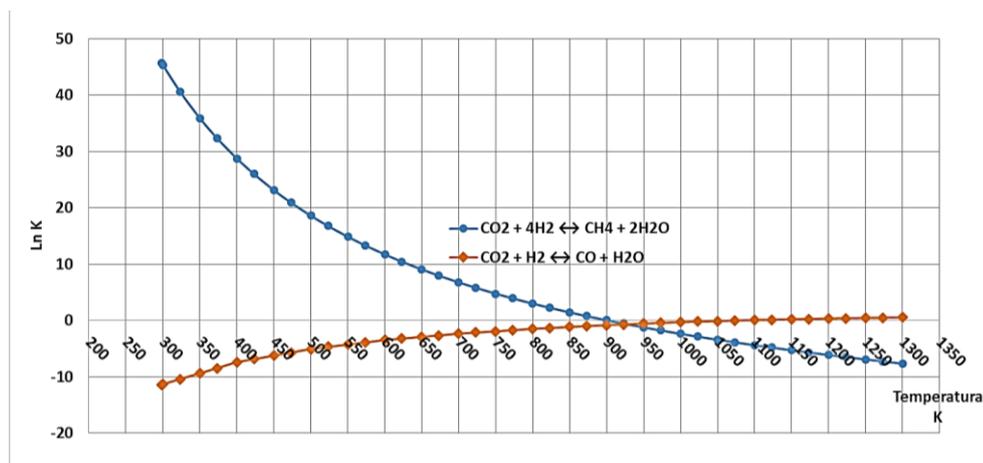
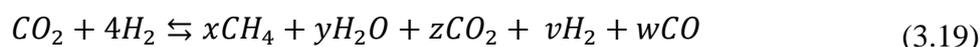


Figura 3-30. Logaritmo natural das constantes de equilíbrio para a reação Sabatier e a reação de mudança de vapor de água.

Para conhecer a composição de equilíbrio na saída do reator Sabatier é necessário formular um sistema de equações envolvendo a reação Sabatier e a reação de deslocamento de vapor de água. A equação (3.19) é o balanço molar geral do reator, a equação (3.20) o balanço molar de carbono, equação (3.21) o balanço molar de oxigênio, a equação (3.22) o balanço molar de hidrogênio, e as equações (3.23) e (3.24) são as equações de equilíbrio químico para a reação Sabatier e reação de deslocamento de vapor de água, respectivamente.



$$x + z + w - 1 = 0 \quad (3.20)$$

$$y + 2z + w - 2 = 0 \quad (3.21)$$

$$4x + 2y + 2v - 8 = 0 \quad (3.22)$$

$$k_1 = \frac{xy^2}{zv^4} \left( \frac{P}{x + y + z + v + w} \right)^{-2} \quad (3.23)$$

$$k_2 = \frac{wy}{zv} \quad (3.24)$$

O sistema de equações não lineares foi solucionado no Excel<sup>®</sup> com o auxílio do complemento SOLVER, o qual permitiu encontrar a composição na saída do reator para várias temperaturas e pressões, conforme apresentadas na Figura 3-31 e a Figura 3-34.

Na Figura 3-31 apresenta-se a composição do gás em fração molar na saída do reator a uma pressão de 1 bar. É interessante observar que a medida que se incrementa a temperatura, a fração de metano gerado começa a diminuir, influenciado pelo aumento na fração molar do dióxido de carbono na mistura e pela redução da constante de equilíbrio. Também é possível observar que a melhor faixa de temperatura para a operação do reator é até 700 K por causa de que a partir desse ponto a fração de metano cai rapidamente, sendo isso comprovado por médio do cálculo da variação do declive da curva para esse ponto sendo a maior de cada segmento analisado, correspondendo assim com a temperatura máxima de operação encontrada para os catalizadores listados na Tabela 2-13.

Além das observações já feitas, é importante destacar o efeito da pressão nas frações molares dos compostos. Devido ao princípio de Châtelier, o qual estabelece que “se for imposta uma alteração, de concentrações ou de temperatura, a um sistema químico em equilíbrio, a composição do sistema deslocar-se-á no sentido de contrariar a alteração a que foi sujeita”, ao incrementar a pressão tenta se conservar as condições de equilíbrio iniciais, deslocando assim para maiores temperaturas a formação de monóxido de carbono e permitindo aumentar a faixa de operação do reator, podendo-se observar isto ao comparar a Figura 3-32, Figura 3-33 e Figura 3-34. A mudança das frações molares para elevadas temperaturas. Em processos que necessitam trabalhar submetidos a maiores temperaturas conservando uma boa geração de metano sintético, é conveniente operar a pressões elevadas, também tem a vantagem de que não é necessário comprimir o metano na saída do reator.

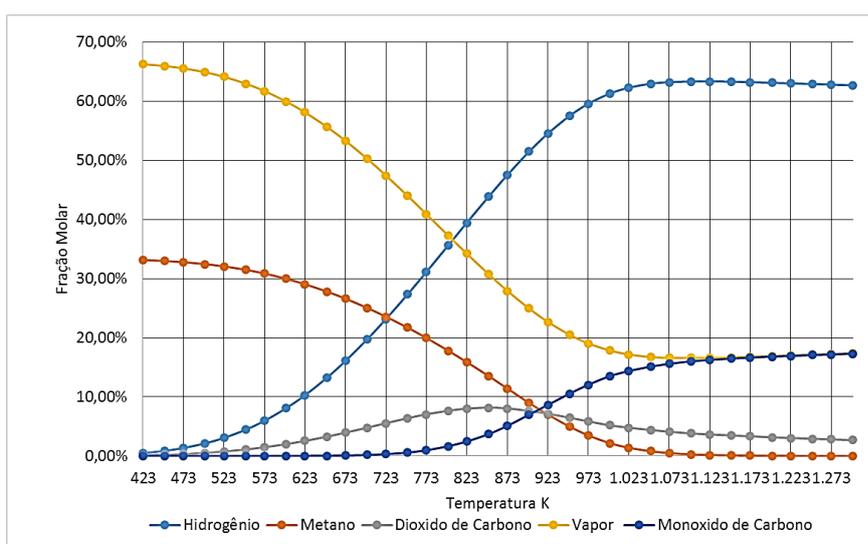


Figura 3-31. Composição molar do gás na saída do reator para uma pressão de 1 bar.

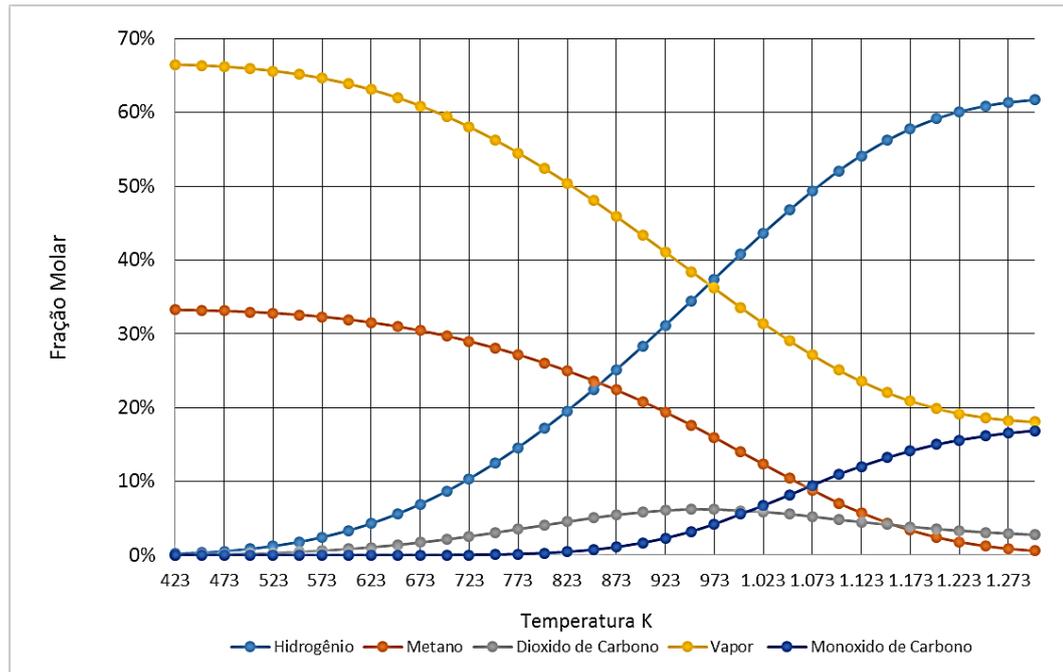


Figura 3-32. Composição molar do gás na saída do reator para uma pressão de 10 bar.

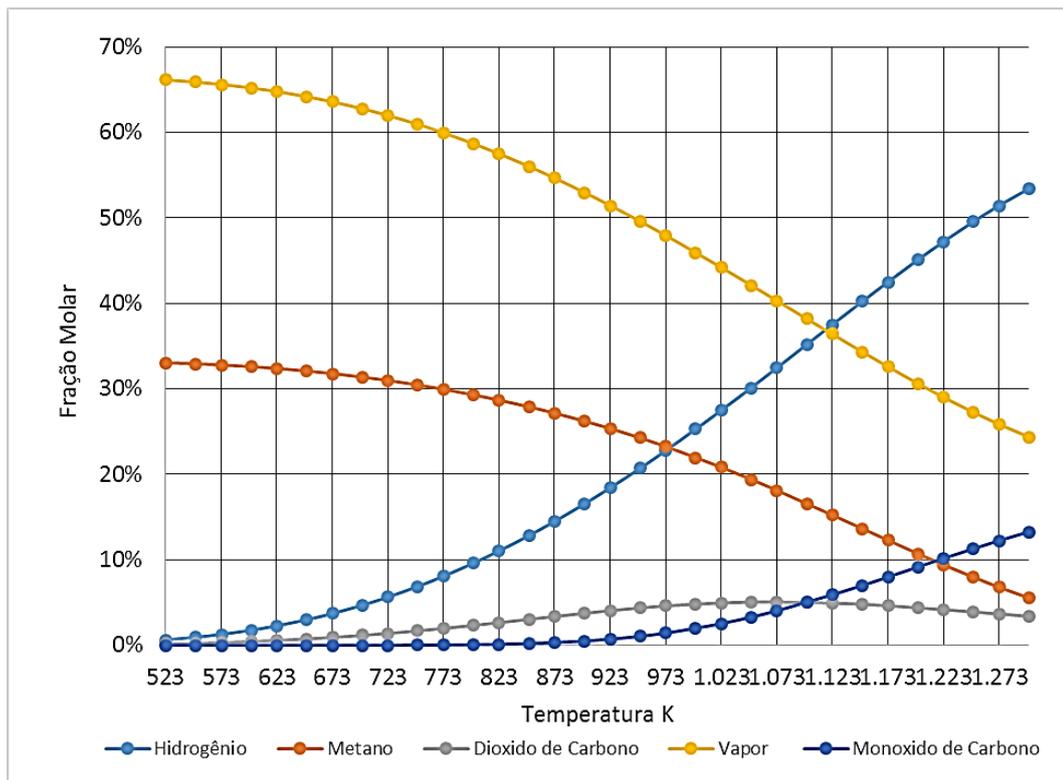


Figura 3-33. Composição molar do gás na saída do reator para uma pressão de 50 bar.

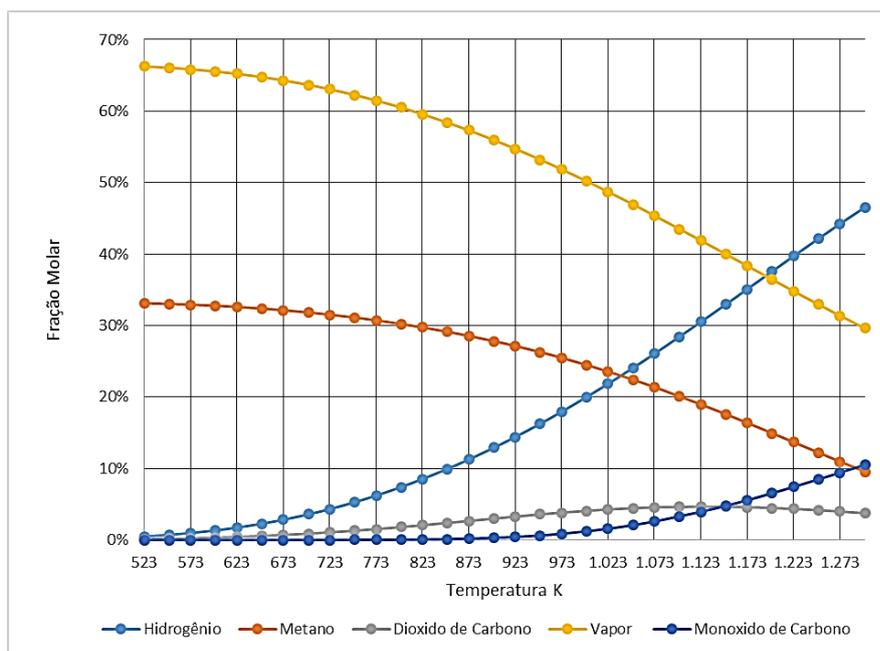


Figura 3-34. Composição molar do gás na saída do reator para uma pressão de 100 bar.

O critério mais importante para avaliar a efetividade da reação Sabatier é a eficiência da conversão de dióxido de carbono, expressada pela equação (3.25), onde basicamente se apresenta o aproveitamento do dióxido de carbono e sua conversão em metano.

$$\eta_{CO_2} = \frac{\text{moles } CO_2 \text{ entram} - \text{moles } CO_2 \text{ saem}}{\text{moles } CO_2 \text{ entram}}. \quad (3.25)$$

Portanto, como pode se observar na Figura 3-35, ao incrementar a pressão a eficiência de conversão de dióxido de carbono aumenta, permitindo operar com maiores faixas de temperatura mantendo boas eficiências de conversão. Também é possível observar, ao comparar a Figura 3-31 com a Figura 3-35, como a eficiência de conversão cai ao começar a produzir-se o monóxido de carbono.

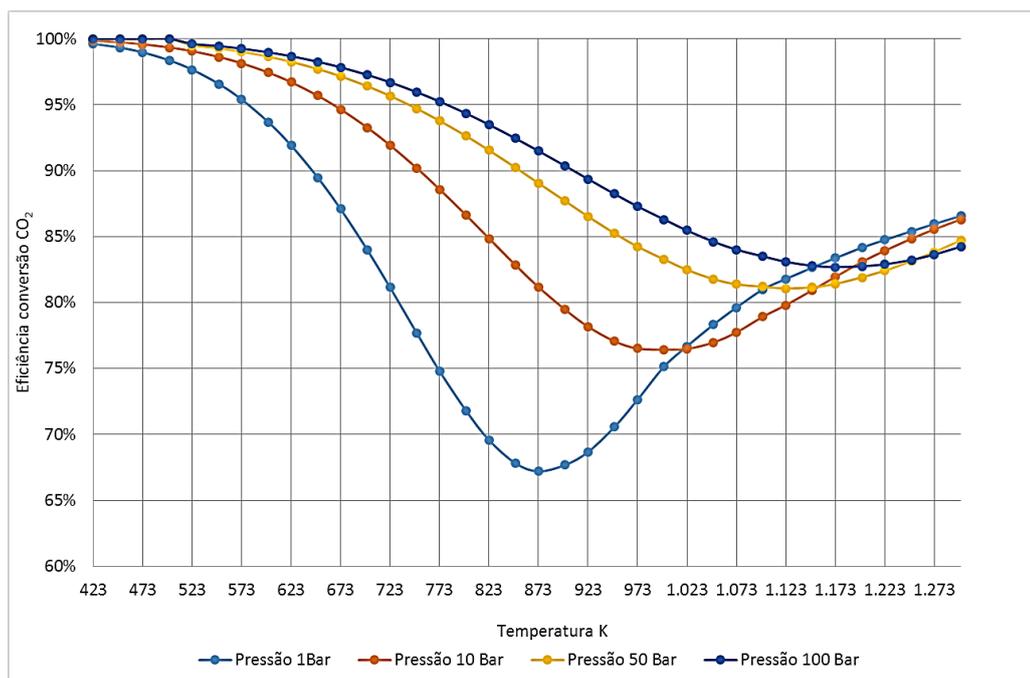


Figura 3-35. Conversão de CO<sub>2</sub> para diferentes temperaturas e pressões.

### 3.2.3.3 Arranjo dos reatores.

Como não é possível converter o dióxido de carbono em metano sintético por meio de um único reator, é necessário usar reatores em série para atingir maiores eficiências de conversão. Para o desenvolvimento deste trabalho serão usados reatores com resfriamento, permitindo uma diferença de temperatura entre a saída e a entrada do reator de 50 °C, uma vez que o líquido de resfriamento não consegue manter a temperatura constante no reator, conforme indicado por Kopyscinski [74].

Uma das principais razões de se optar por um reator com resfriamento é a possibilidade da integração energética, que pode ser obtida a partir da recuperação do calor residual, liberado pela reação de Sabatier, em um ciclo ORC. Outra razão é a diminuição de custos dos equipamentos em relação aos reatores com recirculação, já que geralmente estes últimos são maiores e, portanto, mais caros, além de necessitarem de sopradores e equipamentos auxiliares.

O reator irá operar a pressão atmosférica, para evitar o alto consumo de energia para a compressão do hidrogênio e por se optar por trabalhar com uma baixa temperatura de reação no processo de metanação. A temperatura de reação de 300 °C foi escolhida para permitir a utilização dos catalisadores indicados na Tabela 2-13, além disso ao operar com temperaturas baixas é possível obter uma maior taxa de liberação de calor na reação, por ser essa uma reação altamente exotérmica, como pode-se observar na Figura 3-36. O calor liberado e

calculado mediante o balanço de energia para sistemas reativos, conforme apresentado na equação (3.26).

$$\frac{\dot{Q}}{mol_{comb}} - \frac{\dot{W}}{mol_{comb}} = \sum \dot{v}_p (\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o) - \sum \dot{v}_r (\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o). \quad (3.26)$$

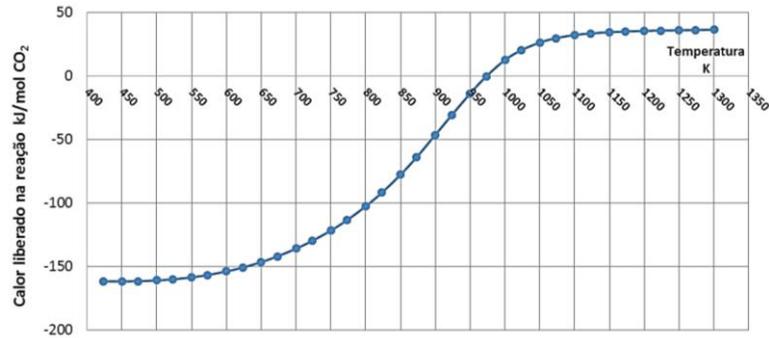


Figura 3-36. Calor liberado no reator em função da temperatura.

Na Figura 3-37 é apresentado o arranjo proposto para a produção de metano sintético. Os condensadores retiram o vapor de água gerado no processo, diminuindo assim a temperatura. Em cada reator a composição da mistura gasosa corresponde ao equilíbrio químico para uma dada temperatura, pressão e quantidade de espécies presentes. Assim, no terceiro reator o calor gerado na reação é bem menor em comparação ao calor liberado no primeiro reator, como consequência da pequena fração de hidrogênio e dióxido de carbono presentes na mistura, como pode ser observado na Tabela 3-15.

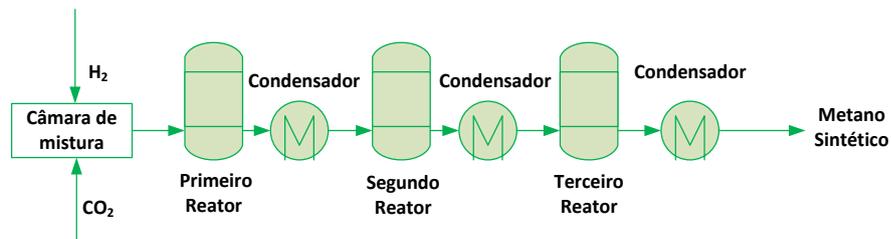


Figura 3-37. Arranjo de reatores Sabatier proposto.

Tabela 3-15. Composição e calor gerado em cada reator para 300 °C e 1 Bar.

Elemento	Primeiro Reator	Segundo Reator	Terceiro Reator	Eficiência Conversão CO <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub>	79,88%	97,89%	98,93%	99,90%
H <sub>2</sub> O	0,84%	0,99%	0,99%	
CO <sub>2</sub>	3,85%	0,22%	0,01%	
H <sub>2</sub>	1,54%	0,89%	0,07%	
CO	0,01%	0,01%	0,00%	
Calor reator kJ/mol CO <sub>2</sub>	156,6	0,333	0,017	

Na Figura 3-38 é possível observar o incremento da conversão de dióxido de carbono através dos reatores presentes no sistema, justificando assim o uso de vários reatores em série.

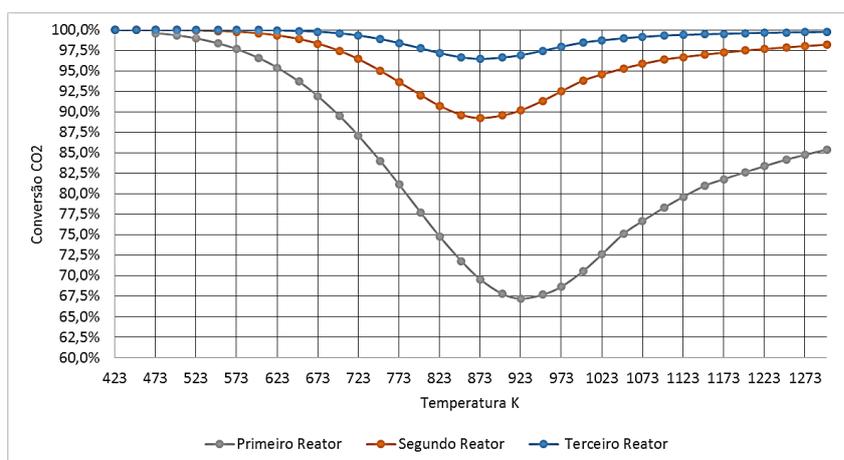


Figura 3-38. Variação da eficiência de conversão de CO<sub>2</sub> por cada reator.

Para calcular a eficiência global dos reatores vai se utilizar a equação (3.27), onde considera-se a energia que entra no sistema como o produto do poder calorífico inferior do hidrogênio pelo fluxo mássico do hidrogênio:

$$\eta_{reatores} = \frac{\dot{m}_{CH_4} PCI_{CH_4}}{\dot{m}_{H_2} PCI_{H_2}} \quad (3.27)$$

Onde:

$\dot{m}_{CH_4}$ : fluxo mássico de metano na saída do reator (kg/s)

$\dot{m}_{H_2}$ : fluxo mássico de hidrogênio na saída do reator (kg/s)

$PCI_{CH_4}$ : poder calorífico inferior do metano (kJ/kg)

$PCI_{H_2}$ : poder calorífico inferior do hidrogênio (kJ/kg)

Portanto, na Figura 3-39, apresenta-se a eficiência do arranjo de reatores para diferentes temperaturas de operação, onde a principal causa da queda de eficiência é a diminuição da produção de metano, também tem-se que considerar como perdas menores do sistema o calor rejeitado pelos trocadores e reator.

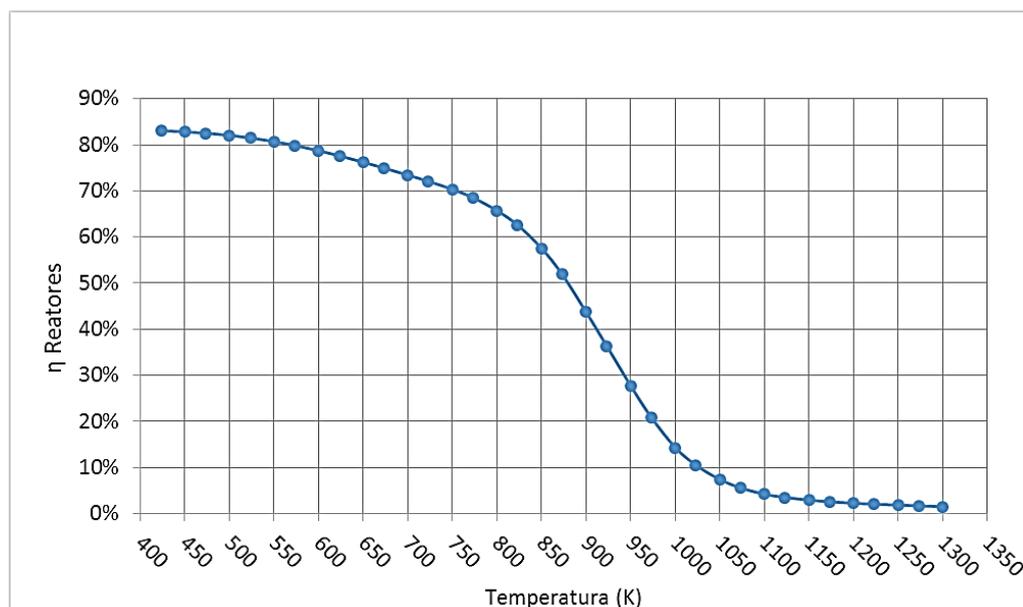


Figura 3-39. Eficiências do sistema de reatores para diferentes temperaturas de operação.

### 3.2.4 Modelagem da turbina a gás

Para a modelagem da turbina a gás foram utilizados dados de turbinas existentes na indústria na faixa de potência de 3MW. As turbinas selecionadas são apresentadas na Tabela 3-16, e foram utilizadas como o ciclo superior no ciclo combinado, queimando uma mistura de hidrogênio e nitrogênio. Os principais critérios de avaliação são a eficiência e a energia presente nos gases de exaustão da turbina.

Tabela 3-16. Turbinas selecionadas e suas condições de funcionamento, adaptada de [135].

Marca	Modelo	Potência kW	Eficiência	Razão de pressão	Vazão mássica kg/seg	T <sub>exaustão</sub> °C	Potencial de recuperação de calor kW
<i>Pratt &amp; Whitney</i>	ST18A	1961	30,40%	14	8	532,2	6468,6
<i>OPRA Turbine</i>	OP16-3A	1910	26,90%	6,7	8,7	555,6	7239,0
<i>Zorya-Mashproekt</i>	UGT 2500	2670	26,70%	12	16,5	460	12145,4
<i>Mitsui Engineering</i>	SB15	2720	25,60%	10	14,5	491,1	11126,0

Devido a sua eficiência e potencial de recuperação de energia térmica, serão considerados os dados da turbina Pratt and Whitney como turbina de referência. Por tanto será encontrada a vazão mássica de hidrogênio e metano que serão queimados na câmara de combustão, utilizando a equação (3.28).

$$\dot{m}_{comb} = \frac{\dot{Q}_{ciclo}}{\eta_{CC}(x_{H_2}PCI_{H_2} + x_{CH_4}PCI_{CH_4})} \quad (3.28)$$

onde,

$\dot{m}_{comb}$  = vazão mássica total dos combustíveis utilizados, kg/s.

$\dot{Q}_{ciclo}$  = Potencia térmica requerida pela turbina, kW.

$x_{H_2}$  = fração em massa do hidrogênio.

$x_{CH_4}$  = fração em massa do metano.

$\eta_{cc}$  = Eficiência da câmara de combustão 99 %.

Na Tabela 3-17 são apresentadas as frações utilizadas e os correspondentes vazões mássicas, considerando que a composição máxima admissível de hidrogênio é de 15%, base volumétrica para turbinas comerciais de [78].

Tabela 3-17. Frações volumétricas dos combustíveis utilizados e vazões de massa correspondentes.

Fração volumétrica Hidrogênio	Fração volumétrica Metano	Vazão mássica de Metano (kg/s)	Vazão mássica de Hidrogênio (kg/s)
0%	100%	0,1303	0
5%	95%	0,1291	0,0008
10%	90%	0,1278	0,0017
15%	85%	0,1265	0,0027

Com as informações descritas na Tabela 3-17 vai se simular-se o comportamento da turbina utilizando o software Gatecycle™.

### 3.2.4.1 Gatecycle™

O GateCycle é um software comercial utilizado para avaliação de ciclos térmicos de potência, operando em regime permanente. O GateCycle consegue simular a planta térmica tanto no ponto de projeto, como para os pontos fora do projeto (Off-Design), principal razão pela qual será usado neste trabalho.

De acordo com Orozco [136], o GateCycle também possibilita:

- Análise termodinâmica de sistemas de potência, com a obtenção de informações sobre a eficiência do ciclo e a potência gerada.
- Verificação de informações sobre o desempenho de centrais elétricas em conjunto ou um equipamento individual.
- Simulação do funcionamento dos sistemas em operação fora do ponto de projeto.
- Previsão do efeito das mudanças propostas ou melhorias de instalações existentes.
- Análise de projetos avançados de turbinas a gás, incluindo a integração com ciclo combinado.

Outra vantagem de utilizar GateCyle, são as informações disponíveis na sua biblioteca de componentes, tendo entre eles os dados técnicos da turbina Pratt and Whitney ST18, sendo apresentadas as eficiências dos componentes principais na Tabela 3-18

Tabela 3-18. Eficiências dos componentes principais da turbina a gás.

Eficiências isentrópicas		Eficiência Câmara de combustão
Turbina	Compressor	
88,10%	89,00%	99,90%

O método de simulação usado para a turbina a gás é o “*Firing Method Desired Fuel Flow*”, onde é inserido no GateCycle os diferentes fluxos mássicos de combustíveis a utilizar, de acordo com o estabelecido na Tabela 3-17, sendo o ponto de projeto estabelecido para a queima de gás natural na turbina a gás. A turbina a gás analisada corresponde ao diagrama apresentado na Figura 3-40.

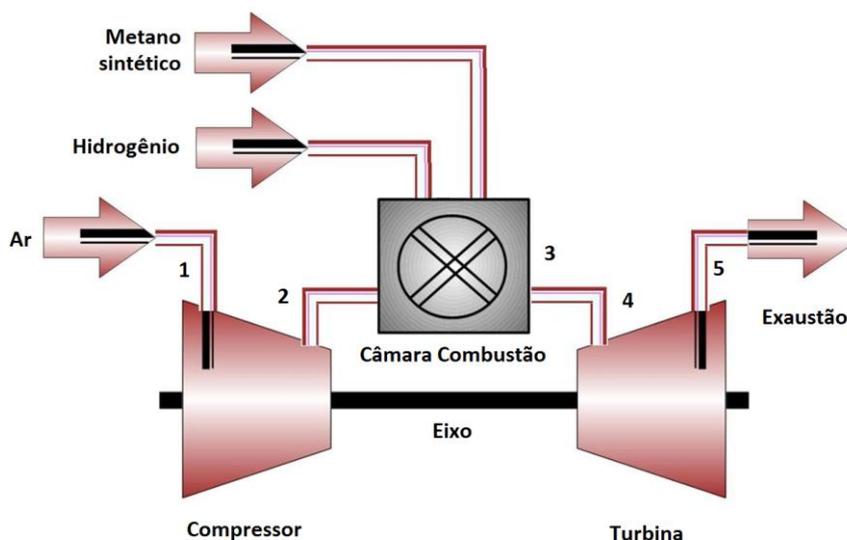


Figura 3-40. Diagrama da turbina a gás avaliada no GateCycle.

Após estabelecer as informações básicas ao GateCycle, foi simulada a turbina a gás para determinar sua potência líquida, temperatura e composição química na exaustão, dados necessários para a recuperação de calor nos processos subsequentes, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3-19.

Tabela 3-19. Resultados GateCycle queima de hidrogênio na turbina ST18A.

Componente	Parâmetro	Teor Hidrogênio			
		0% H <sub>2</sub>	5% H <sub>2</sub>	10% H <sub>2</sub>	15% H <sub>2</sub>
Compressor	T <sub>1</sub> (K)	288,0	288,0	288,0	288,0
	P <sub>1</sub> (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3
	T <sub>2</sub> (K)	646,6	647,0	647,1	647,8
	P <sub>2</sub> (kPa)	1324,0	1327,0	1327,0	1332,1
Câmara de combustão	T <sub>3</sub> (K)	1444,2	1449,7	1450,5	1458,4
	P <sub>3</sub> (kPa)	1284,3	1287,2	1287,2	1292,1
Turbina	T <sub>4</sub> (K)	1374,3	1379,4	1380,2	1387,5
	P <sub>4</sub> (kPa)	1276,0	1279,0	1280,0	1284,1
	T <sub>5</sub> (K)	813,2	816,0	816,3	820,4
	P <sub>5</sub> (kPa)	103,8	103,8	103,8	103,8
Potência líquida	(kWe)	1,919	1,940	1,945	1,975
Eficiência	(%)	29,50	29,60	29,63	29,77
Fluxo mássico	(kg/s)	7,9762	7,9760	7,9749	7,9746
Composição Exaustão (% V)	N <sub>2</sub>	75,06%	75,02%	74,99%	74,94%
	O <sub>2</sub>	14,35%	14,31%	14,32%	14,26%
	H <sub>2</sub> O	6,77%	6,87%	6,94%	7,07%
	CO <sub>2</sub>	2,94%	2,90%	2,85%	2,83%
	Ar	0,90%	0,90%	0,90%	0,90%

Pode-se observar na Tabela 3-19 o aumento das temperaturas na saída da câmara de combustão e na exaustão da turbina, com o incremento do teor de hidrogênio no combustível, o acréscimo na temperatura está relacionado com a maior temperatura adiabática de chama do hidrogênio que ainda em pequenos teores consegue aumentar a temperatura dos gases na câmara de combustão. O acréscimo da temperatura permite uma maior queda de entalpia na turbina, aumentando assim a potência gerada e, portanto, a eficiência da turbina a gás.

Outra característica importante encontrada ao aumentar o teor de hidrogênio é a diminuição da composição na exaustão de dióxido de carbono, resultado esperado pela redução na vazão mássica de metano, levando a uma menor emissão de gases de efeito estufa. Também devido à queima de hidrogênio é encontrado um maior teor de vapor de água na exaustão, que tem que ser considerado na caldeira de recuperação de calor, para evitar condensação do vapor de água e os subsequentes problemas de corrosão.

### 3.2.5 Modelagem Ciclo ORC

Após apresentar as principais características do ciclo ORC na secção 2.8, foi modelado o ciclo ORC, escolhendo três fluidos orgânicos, sendo eles; Tolueno, Ciclopentano e Decano, devido à sua boa eficiência em sistemas de recuperação de calor [137,138]. Na Tabela 3-20 são consideradas as eficiências características para os equipamentos principais como a turbina e a bomba.

Tabela 3-20. Valores de referência para ciclos Rankine orgânicos, adaptada de [90,137,139,140]

$\eta_s$ Turbina	$\eta_{mec}$ Turbina	$\eta$ Bomba	Pinch Regenerador
0,85	0,98	0,75	20 °C

Considerando os valores estabelecidos na Tabela 3-20 e o diagrama apresentado na serão apresentadas as diferentes equações que permitem fazer a modelagem do ciclo ORC, analisando o sistema em regime permanente e sem quedas de pressão nas tubulações.

#### 3.2.5.1 Análise do evaporador (processo 6-1)

Por meio da análise do trocador de calor será encontrado o fluxo de massa do sistema, como é apresentado na equação (3.29), segundo o volume de controle apresentado na Figura 3-41.

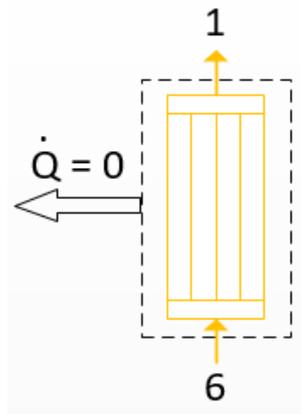


Figura 3-41. Volume de controle evaporador ORC.

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}_r}{(h_1 - h_6)} \quad (3.29)$$

Onde,

$\dot{Q}_r$  = Potência térmica aproveitada no trocador de calor, kW;

$\dot{m}$  = fluxo de massa do fluido orgânico, kg/s;

### 3.2.5.2 Análise da turbina (processo 1-2)

Obtendo o fluxo de massa é possível determinar a potência entregue pela turbina a partir da equação (3.30), formulada para o volume de controle apresentado na Figura 3-42.

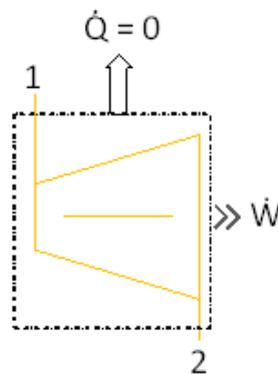


Figura 3-42. Volume de controle da Turbina ORC.

$$\dot{W}_s = \dot{m}(h_1 - h_{2s})\eta_t \quad (3.30)$$

Onde,

$h_{2s}$  = entalpia isentrópica na saída da turbina, kJ/kg;

$\eta_t$  = eficiência isentrópica da turbina.

Para conhecer a entalpia real na saída da turbina e, portanto, a temperatura real na saída, é utilizada a equação (3.31):

$$h_2 = \frac{(\dot{m}h_1 - \dot{W}_t)}{\dot{m}} \quad (3.31)$$

### 3.2.5.3 Análise do regenerador (processo 2-3)

Conforme mencionado, para uma maior eficiência no ciclo ORC é utilizado um regenerador, que permite utilizar a energia presente na saída da turbina para pré-aquecer o fluido de trabalho antes da sua entrada no evaporador, sendo principalmente utilizado para fluidos de trabalho secos, diminuindo assim a energia térmica necessária no evaporador. O volume de controle do regenerador, na parte quente, se apresenta na Figura 3-43 e a equação que descreve o processo é a (3.32):

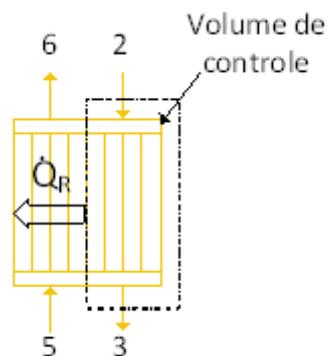


Figura 3-43. Volume de controle do regenerador na parte quente.

$$\dot{Q}_r = \dot{m}(h_3 - h_2). \quad (3.32)$$

### 3.2.5.4 Análise do condensador (processo 3-4)

No condensador o fluido do trabalho é completamente condensado, chegando a um estado líquido saturado na sua saída, usando para isto água como líquido refrigerante. O volume de controle do sistema se apresenta na Figura 3-44, sendo a troca de calor para o fluido de trabalho definida pela equação (3.33), e para a água definida pela equação (3.34).

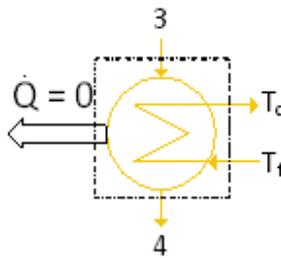


Figura 3-44. Volume de controle para o condensador.

$$\dot{Q}_{cond} = \dot{m}(h_4 - h_3) \quad (3.33)$$

$$\dot{Q}_{cond} = \dot{m}_{agua} C_p (T_c - T_f) \quad (3.34)$$

### 3.2.5.5 Análise da bomba (processo 4-5)

Primeiramente, é necessário conhecer a potência consumida pela bomba usando a equação (3.35) para o volume de controle apresentado na Figura 3-45:

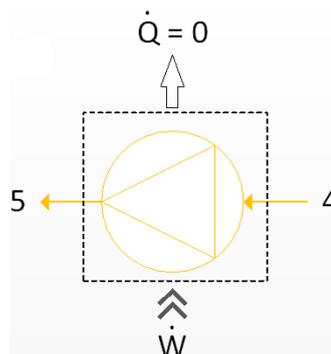


Figura 3-45. Volume de controle da bomba.

$$\dot{W}_b = \frac{\dot{m}(h_{5s} - h_4)}{\eta_b} \quad (3.35)$$

Para calcular a entalpia na saída da bomba é utilizada a equação (3.36):

$$h_5 = \frac{(\dot{m}h_4 - \dot{W}_b)}{\dot{m}} \quad (3.36)$$

### 3.2.5.6 Análise do regenerador (processo 5-6)

Neste processo o fluido do trabalho é aquecido antes de entrar no evaporador, utilizando para isto a energia termica retirado no processo (3-2). É possível determinar a entalpia da saída do regenerador com a equação (3.37), para o volume de controle apresentado na Figura 3-46.

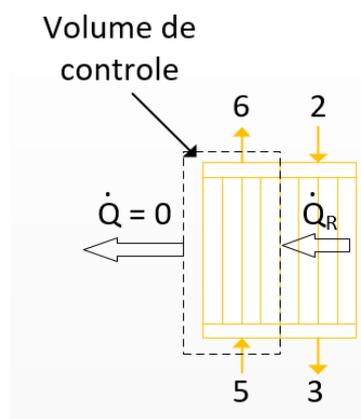


Figura 3-46. Volume de controle do regenerador na parte fria.

$$h_6 = \frac{(\dot{m}h_5 + \dot{Q}_{reg})}{\dot{m}} \quad (3.37)$$

Com a equação (3.38) é obtida a potência líquida do ciclo, e com a equação (3.39) a eficiência do mesmo.

$$\dot{W}_l = (\dot{W}_t - \dot{W}_B)\eta_{ele}, \quad (3.38)$$

$$\eta_{ciclo} = \frac{\dot{W}_l}{\dot{Q}} \quad (3.39)$$

### 3.3 Integração do sistema

Após modelar cada um dos processos envolvidos na produção de hidrogênio e geração de energia elétrica, estes processos serão integrados e analisados em conjunto, para assim observar o comportamento geral da planta e seu desempenho. Para dimensionar os componentes, será considerado o combustível necessário pela turbina a gás como a principal restrição do projeto, e em função disso serão projetados os sistemas de produção de metano sintético e hidrogênio. Na Tabela 3-21 se apresentam as vazões molares e mássicas que conseguem cumprir com as restrições estabelecidas do fornecimento do metano sintético para a turbina a gás e sua operação por 8 horas ao dia, permitindo fornecer energia no horário de maior demanda de energia [141], baseado nessas informações serão projetados os sistemas e equipamentos que compõem a planta. Na Figura 3-47 se apresenta o balanço de massa e de energia da planta proposta e na Figura 3-48 se apresenta o diagrama Sankey para os processos envolvidos na geração de energia elétrica.

Tabela 3-21. Vazões molares e mássicas da planta proposta.

	Nitrogênio <sup>1</sup>	Água <sup>1</sup>	Hidrogênio	Oxigênio	Dióxido de carbono <sup>2</sup>	Metano
Vazão mássica kg/s	2,43	2,19	0,0723	0,5265	0,3619	0,1303
Vazão molar mol/s	86,9	110,6	36,15	16,5	8,2	8,1
Toneladas ano	255568	22969,4	760,1	5534,2	3804,8	1369,7
1	Para uma concentração molar de 0,56 na entrada do reator [124], e uma concentração máxima do hidrogênio na saída do reator de 0,20 [61].					
2	Para uma eficiência de conversão de dióxido de carbono do 99% nos reatores Sabatier.					

É possível observar na Figura 3-47 os diferentes processos envolvidos na planta proposta, além disso na Figura 3-48 se apresenta o diagrama de Sankey da planta, indicando as grandes perdas que tem o sistema principalmente localizadas no reator solar, por causa da baixa eficiência do reator.

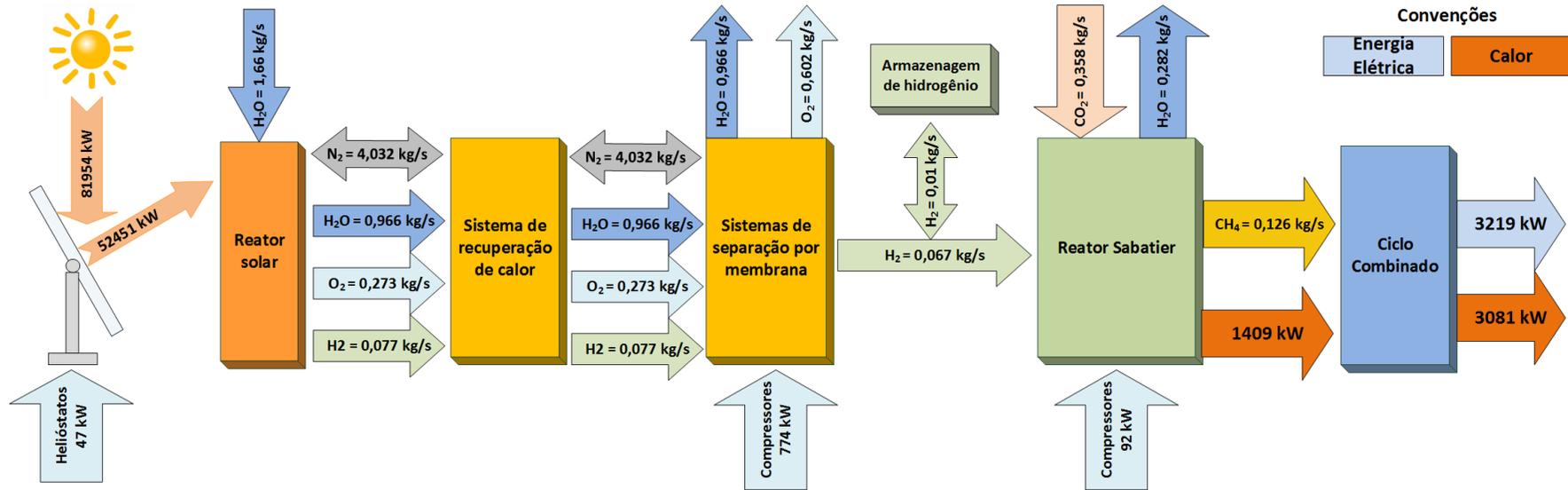


Figura 3-47. Balaço de massa e energia geral da planta.

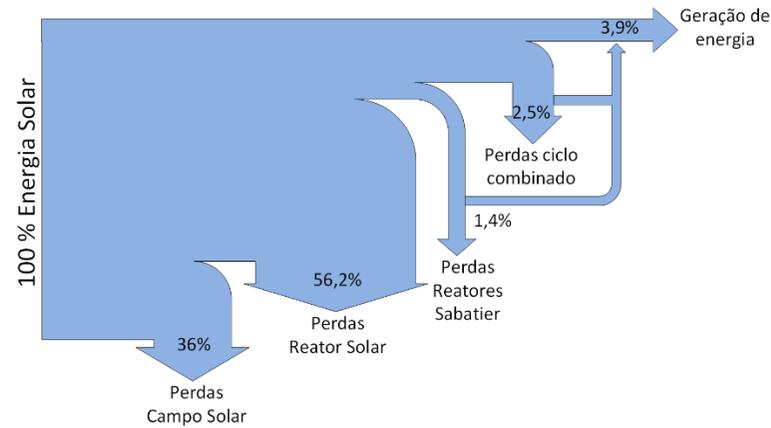


Figura 3-48. Diagrama Sankey da planta proposta para produção de energia elétrica.

### 3.3.1 Integração Reator Solar e Campo Solar.

Após modelar a produção de hidrogênio e o comportamento térmico do reator na secção 3.2.2, será analisada o processo de produção de hidrogênio por meio dos reatores solares, para a radiação solar existente em Guimarães. Os reatores são organizados por arranjos, como se mostra na Figura 3-49, estes são separados em dois grupos, sendo o primeiro denominado “*Master*” e o segundo “*Slave*”. Onde a diferença entre eles está em que o “*Master*” tem prioridade no fornecimento da radiação solar em comparação com o “*Slave*”. Portanto, quando a radiação solar no campo seja baixa e não permita a operação dos dois grupos, os helióstatos correspondentes ao grupo “*Slave*” serão focados no grupo “*Master*”, até que a radiação permita a operação normal dos reatores. Isto é feito para aproveitar de forma mais eficiente a radiação solar e garantir a produção de hidrogênio ao longo do dia.

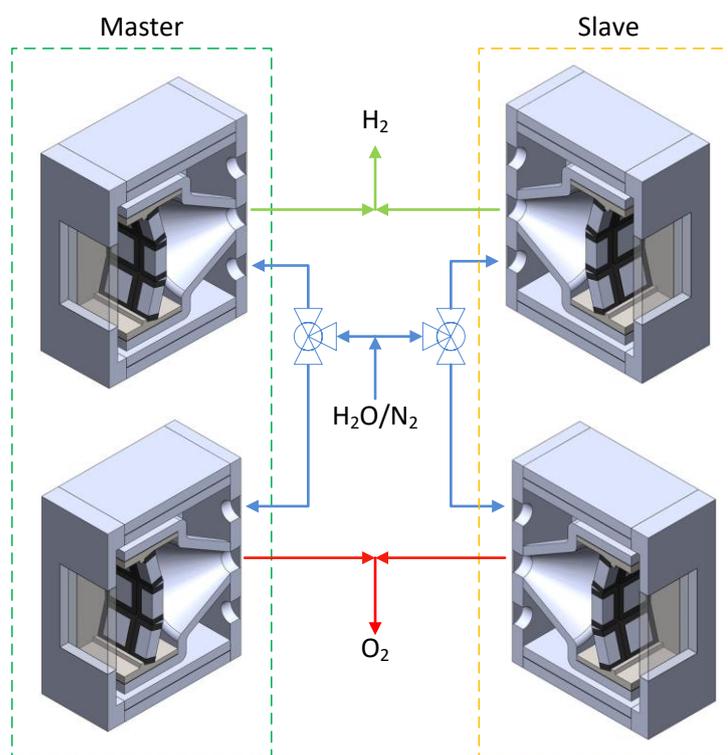


Figura 3-49. Arranjo dos reatores para a produção hidrogênio e oxigênio.

Cada grupo de “*Masters*” e “*Slaves*” está composto por dois reatores, sendo a produção de oxigênio e hidrogênio alternada entre eles, permitindo uma geração quase contínua. Na Figura 3-50 se apresenta a estratégia de operação para os helióstatos, indicando a radiação mínima de operação do campo e a radiação na qual é ativada o grupo “*Slave*”, essa estratégia foi estabelecida em Excel<sup>®</sup> e permitiu estabelecer a quantidade de helióstatos concentrados no reator em função da radiação solar e a etapa do ciclo.

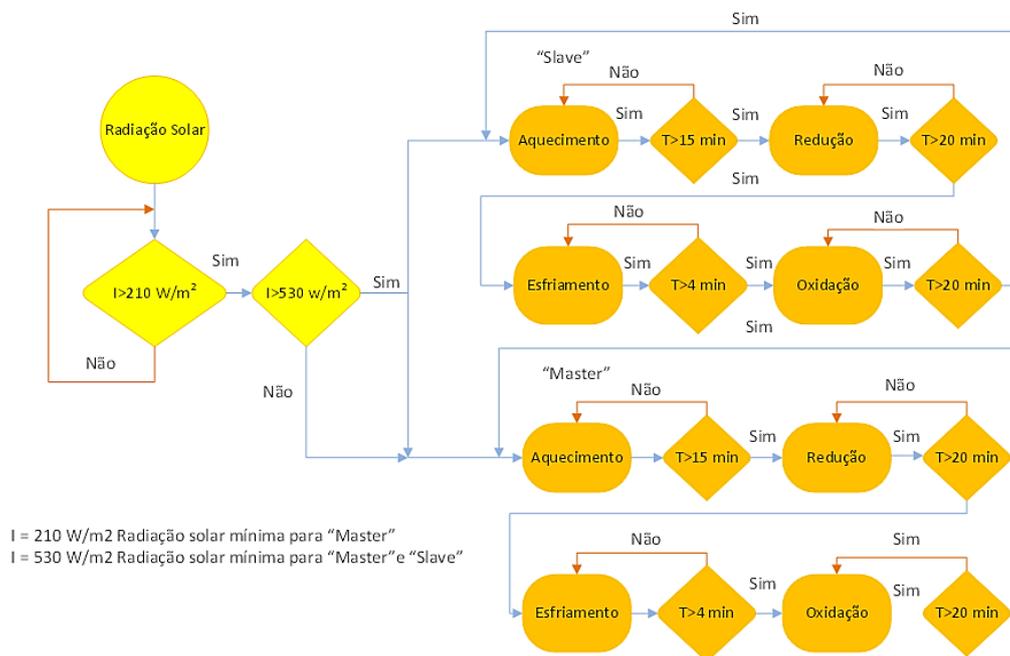


Figura 3-50. Estratégia de operação dos helióstatos.

Sendo o campo solar o fornecedor de energia para os reatores, será definido o número de helióstatos necessários para cada etapa do ciclo usando equação (3.2), considerado a irradiação solar de projeto para Guimarães, definida na secção 3.2.1.2 de  $842,6 \text{ W/m}^2$ , junto a irradiação solar é preciso conhecer a eficiência do campo solar, no entanto, como este dado depende do tamanho do campo e neste estágio, ele ainda não foi projetado, será usado um valor de 61% tomado da (vide Tabela 3-3), sendo um valor típico para plantas heliótermicas de grande porte [11]. Na Tabela 3-22 é apresentado o número de helióstatos necessários para cada etapa do reator, conseguindo atingir a potência solar necessária para a etapa de redução e oxidação, potência que foi calculada na secção 3.2.2.3.3.

Tabela 3-22. Número de helióstatos por reator para diferentes etapas.

	Oxidação	Redução
Temperatura K	1373	1673
Potência kW	37,7	73,6
Helióstatos por reator	5	10

Após estabelecer a estratégia de operação dos helióstatos e o número de helióstatos necessários para cada etapa do ciclo, será calculada a eficiência média anual de geração de hidrogênio, estimada com base no perfil de radiação solar média anual, apresentado na Figura 3-51, para o qual foi calculada a energia total entregue no campo, utilizando a integração numérica pela regra do trapézio, na equação (3.40).

$$E_{solar} \approx \sum_{n=1}^n \left( t_n - t_{n-1} \frac{(I_n + I_{n-1})}{2} \right) \quad (3.40)$$

Logo serão estabelecidos o número de helióstatos que serão concentrados em cada grupo de reatores através do dia utilizando a equação (3.2) e a estratégia descrita na Figura 3-50, considerando que não se pode ultrapassar o número máximos de helióstatos disponíveis na Tabela 3-22. Os helióstatos concentrados são apresentados na Figura 3-52.

Depois de calcular o número de helióstatos, é avaliada a potência solar efetiva no reator, calculando-se com a equação (3.41), sendo essa uma equação derivada da equação (3.2). A potência solar de cada grupo de reatores é apresentada na Figura 3-53.

$$\dot{P}_{solar} = \eta_{CI} N A I_I \quad (3.41)$$

Onde:

$\eta_{CI}$  = Eficiência instantânea do campo solar

$I_I$  = Irradiação solar instantânea.

O próximo passo é calcular a temperatura nos módulos do reator, temperatura que é obtida mediante a simulação do reator em regime transiente no Flowsimulation, conforme nas seções 3.2.2.3.1 e 3.2.2.3.3. As temperaturas dos módulos para cada grupo de reatores são apresentadas na Figura 3-54. Após calcular as temperaturas do módulo da matriz foi estimada a vazão molar de hidrogênio, utilizando a equação (3.5), considerando as informações estabelecidas na Tabela 3-6 e os valores de capacidade de carga de oxigênio e

porcentagem de óxido na matriz que foram estabelecidos na Figura 3-13. A vazão molar de hidrogênio produzido para cada grupo de reatores é apresentada na Figura 3-55, onde serão calculada a massa produzida por cada ciclo, por meio da área abaixo da curva de vazão molar, utilizando a integração numérica pela regra do trapézio, apresentada na equação (3.42), para um intervalo de tempo de 60 segundos, sendo  $n$  o número de trapézios a calcular para abarcar todos os ciclos.

$$m_{ciclo} \approx \sum_{n=1}^n \left( x_n - x_{n-1} \frac{(y_n + y_{n-1})}{2} \right) M_{H_2} \quad (3.42)$$

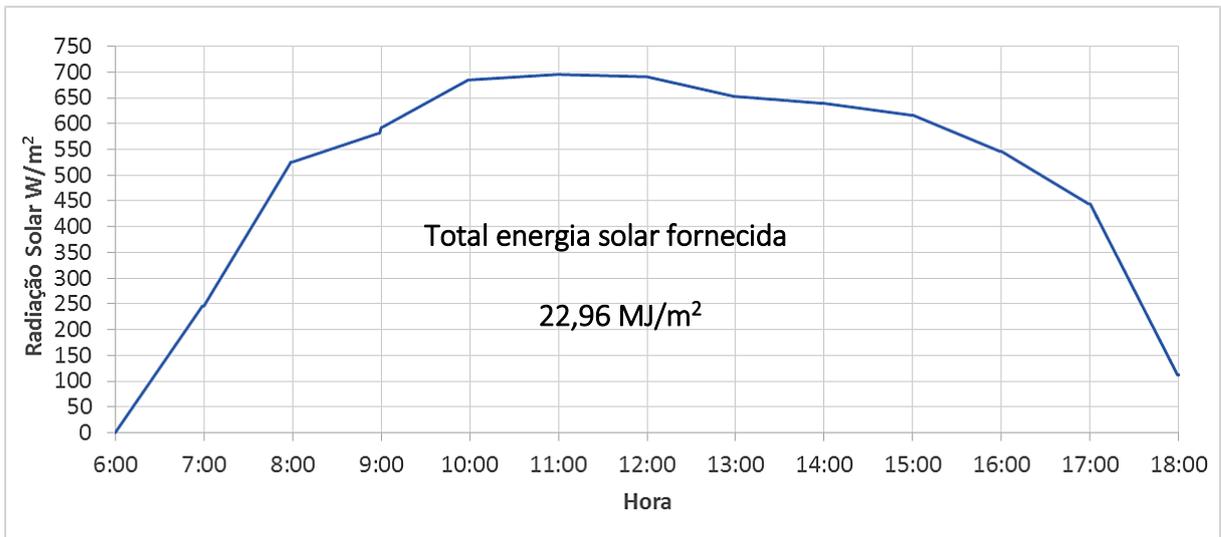


Figura 3-51. Radiação solar média em Guararé-RN.

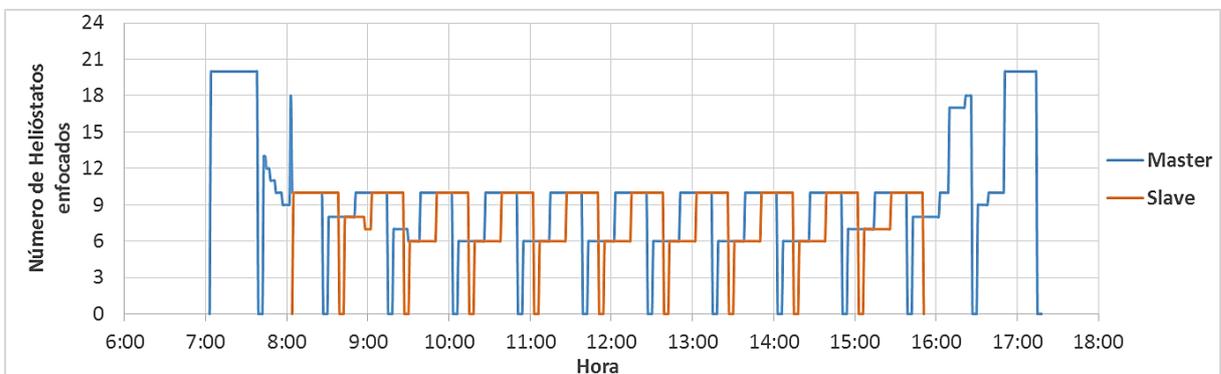


Figura 3-52. Heliostatos concentrados em cada grupo de reatores.

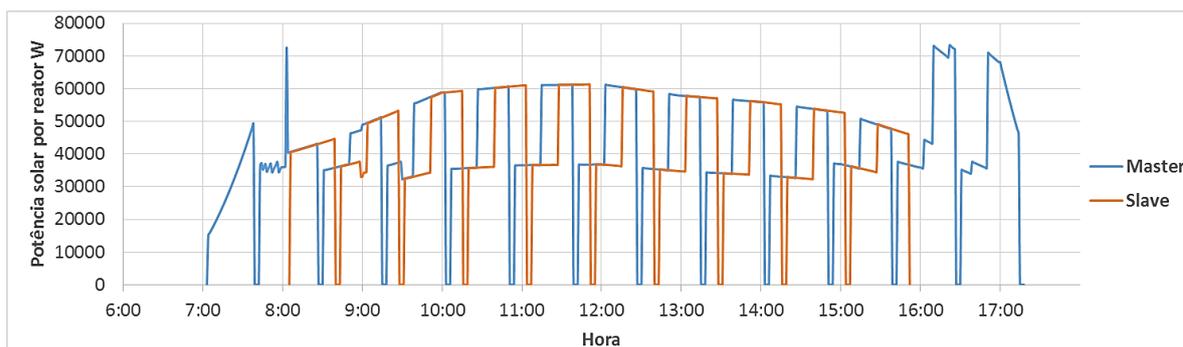


Figura 3-53. Potencia solar concentrada em cada grupo de reatores.

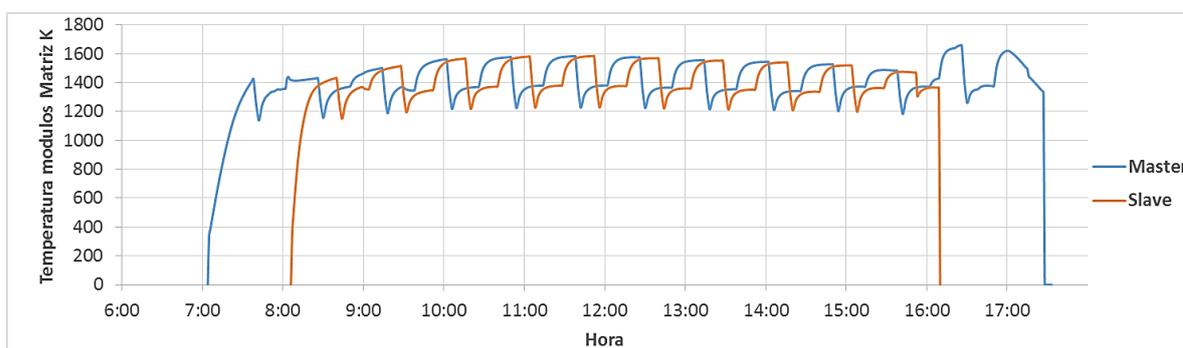


Figura 3-54. Temperatura nos módulos de cada grupo de reatores.

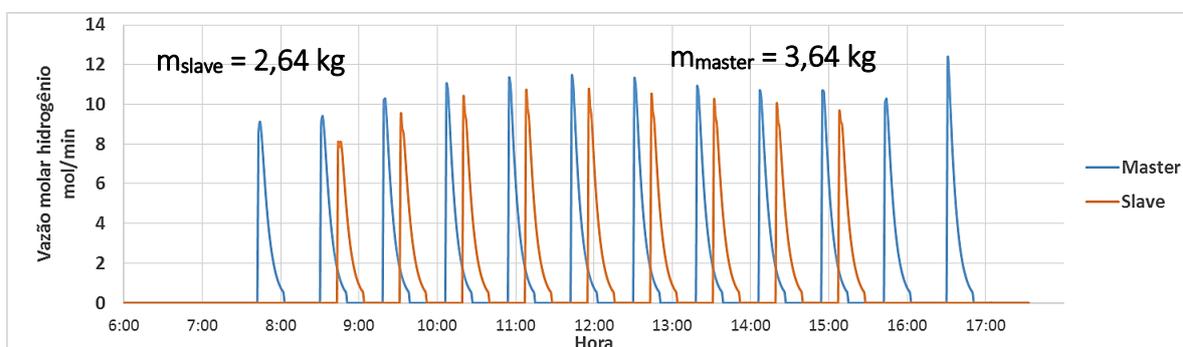


Figura 3-55. Vazão molar de hidrogênio para cada grupo de reatores.

Já tendo calculada a energia solar e a massa de hidrogênio produzida por dia, para cada reator, foi calculada a eficiência média anual de produção de hidrogênio, com a equação (3.43)(3.50).

$$\eta_{solar-H_2} = \frac{(m_{Master} + m_{slave})PCI_{H_2}}{E_{solar}(N_R + N_O)2A} \quad (3.43)$$

Onde:

$m_{master}$  = Massa produzida pelos reatores “máster”.

$m_{\text{slave}}$  = Massa produzida pelos reatores “slave”.

$N_R$  = Número de helióstatos na etapa de redução.

$N_O$  = Número de helióstatos na etapa de oxidação.

A eficiência média anual de produção de hidrogênio obtida foi de 7,76%, nessa eficiência já estão incluídas as perdas do campo solar e as perdas do reator, representando a eficiência de conversão de energia solar em energia química no combustível.

É de elevada importância calcular a eficiência de produção de hidrogênio para assim conseguir calcular, de forma fiável, a produção de hidrogênio para cada dia do ano, de acordo com a equação (3.44).

$$m_{H_2} = 2AE_{\text{solar}}(N_R + N_O)\eta_{\text{solar-H}_2} PCI_{H_2} \quad (3.44)$$

Após calcular com a equação (3.44), a massa de hidrogênio produzida para todos os dias do ano, apresenta-se na Figura 3-56 a quantidade de hidrogênio produzido por mês para um grupo de reatores “slave” e “master”.

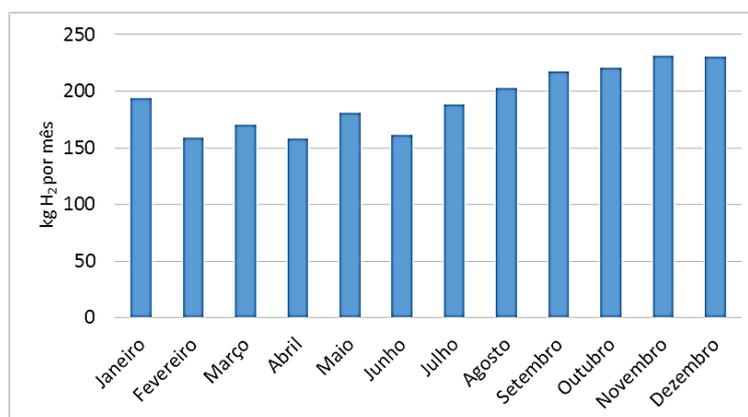


Figura 3-56. Produção mensal de hidrogênio para um grupo de reatores “slave” e “master”

Considerando a Tabela 3-21, é necessário obter ao ano 760,1 toneladas de hidrogênio, portanto, baseado nessa informação, foi calculado o número de reatores necessários para conseguir produzir o hidrogênio necessário. Deste modo foram calculados o número de reatores para satisfazer o hidrogênio, utilizando as informações do mês do dezembro, sendo o mês com maior produção de hidrogênio precisado e, portanto, necessitara menos reatores para

conseguir produzir o hidrogênio requerido, considerando isso também será calculado o fator de capacidade da planta., considerando que os outros meses tem uma produção de hidrogênio menor As informações do hidrogênio produzido e o número de reatores necessários são apresentadas na Tabela 3-23.

Tabela 3-23. Reatores necessários para a produção de hidrogênio.

Número de arranjos	Número de reatores	Tonelada H <sub>2</sub> por ano	Tonelada H <sub>2</sub> projetada	Fator de capacidade
276	1104	638,29	760,1	83,97%

Após conhecer o número de reatores necessários, foi calculado o número de helióstatos e projetado o campo solar com sua eficiência ótica anual como é apresentado na Figura 3-57. Na Tabela 3-26 se apresenta os helióstatos necessários para cada etapa do ciclo. Foi utilizado o software SAM para projetar o campo solar e estimar a eficiência ótica do campo solar no ano.

Tabela 3-24. Número de helióstatos por reator para diferentes etapas.

	Oxidação	Redução
Número de reatores	552	552
Helióstatos por reator	5	10
Helióstatos do campo	2760	5520

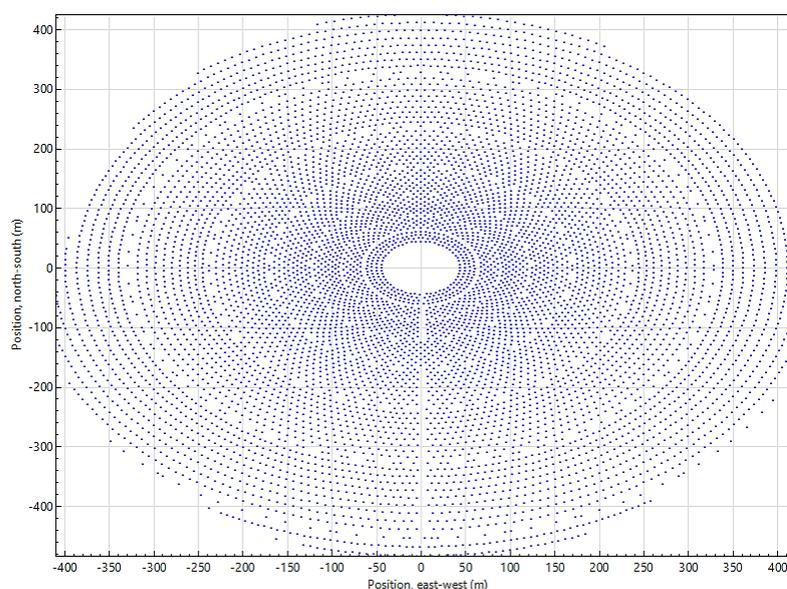


Figura 3-57. Layout do campo solar.

Tabela 3-25. Eficiência média do campo solar no ano.

	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maior	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
6:00	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
7:00	15%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	44%	52%	52%	52%
8:00	55%	55%	55%	55%	54%	54%	53%	54%	56%	57%	57%	56%
9:00	59%	59%	59%	59%	58%	57%	57%	58%	59%	60%	60%	59%
10:00	61%	61%	61%	61%	61%	60%	60%	61%	61%	62%	62%	61%
11:00	62%	62%	63%	62%	62%	62%	62%	62%	63%	63%	63%	62%
12:00	63%	63%	64%	63%	63%	62%	62%	63%	64%	64%	63%	63%
13:00	63%	64%	64%	63%	62%	62%	62%	63%	63%	63%	63%	63%
14:00	62%	63%	63%	62%	62%	61%	62%	62%	62%	62%	62%	62%
15:00	61%	62%	61%	61%	60%	60%	60%	61%	61%	61%	61%	61%
16:00	59%	60%	59%	58%	57%	57%	58%	58%	59%	58%	58%	58%
17:00	56%	56%	55%	54%	53%	53%	54%	54%	54%	54%	54%	55%
18:00	52%	52%	40%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	13%

### 3.3.2 Sistema de recuperação de calor.

Neste sistema é removido a energia térmica dos fluxos que saem do reator, diminuindo assim sua temperatura antes de entrar no sistema de separação. A energia térmica removida é utilizada para aquecer os fluxos que entram nos reatores solares diminuindo, assim, a necessidade de um consumo adicional de energia.

Para projetar a rede adequada de trocadores de calor foi utilizada a análise *pinch*, a qual é uma ferramenta utilizada para a síntese de redes de trocadores de calor, usada principalmente na engenharia química, já que permite uma avaliação dos fluxos na planta e seu requerimento energético, visando minimizar a necessidade de energia, mediante a troca de calor entre os fluxos quentes e frios da mesma.

A essência do método consiste na identificação do ponto de estrangulamento da rede de trocadores de calor ou ponto *pinch*. Ponto no qual existe a menor diferença de temperaturas entre os trocadores a analisar. Para identificar o ponto *pinch* é necessário descrever o processo num plano utilizando como eixos coordenados a temperatura e a entalpia, tal como se apresenta na Figura 3-58, podendo-se observar as diferentes correntes do processo, sendo distinguida a corrente “fria” e a corrente “quente”, sendo as correntes a esquentar e esfriar respectivamente.

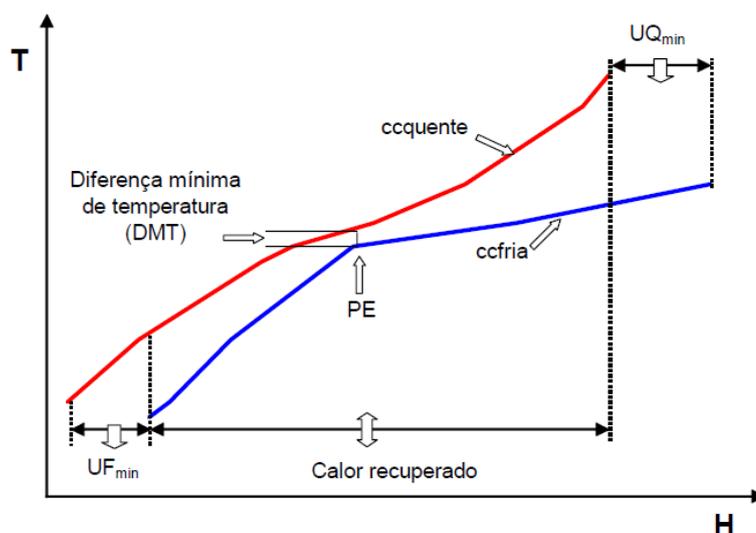


Figura 3-58. Diagrama análise pinch, adaptado de [142].

Na primeira parte se avalia a energia disponível nos fluxos mediante a Primeira lei da termodinâmica, visando encontrar a diferença mínima de temperaturas entre os fluxos quentes e frios, o que permite a maior troca de calor entre os mesmos. O anterior pode se observar na Figura 3-58, dado que ao diminuir a diferença mínima de temperatura, a curva fria é forçada a se deslocar para a esquerda do gráfico, já que tem que manter as mesmas temperaturas. Portanto, ao se deslocar a curva fria, diminui a energia necessária para aquecer a mesma e a energia a retirar da curva quente, representado com  $UQ_{min}$  e  $UF_{min}$  respectivamente. No entanto, tem que se considerar, que ao diminuir a diferença de temperatura, terá que aumentar-se as áreas dos trocadores de calor envolvidos, aumentando assim o custo da instalação e a perda de carga.

A avaliação da segunda lei da termodinâmica é efetuada mediante a revisão do cruzamento das correntes no diagrama de temperatura entalpia, já que um cruzamento entre as correntes significa uma violação clara da segunda lei fazendo que o processo seja impossível.

O primeiro passo da metodologia *pinch* é a revisão do estado inicial do processo, onde se considera os fluxos de calor necessários e a temperaturas a atingir no processo. Na Tabela 3-26 são apresentadas as condições necessárias nos fluxos de entrada e saída do reator, para garantir a correta operação do reator. O objetivo da análise *pinch* é diminuir a energia necessária no processo. No estado inicial sem a análise *pinch* é necessário o fornecimento de 13149,6 kW de energia térmica para atingir a temperatura necessária na entrada do reator solar.

Tabela 3-26. Temperaturas e fluxos de calor necessários no processo de recuperação de calor.

	T1 °C	T2 °C	Substância	Calor kW
Fluxo 1-2	30	1073	Nitrogênio	1429,1
Fluxo 3-4	30	1073	Água e Nitrogênio	11720,5
Fluxo 5-6	1135,5	30	Nitrogênio/Oxigênio	-2132,8
Fluxo 7-8	1084,4	30	Hidrogênio/ Nitrogênio/ Vapor	-9816,1

Após definir na Tabela 3-26 os fluxos a analisar, foi estabelecido a diferença mínima de temperatura do processo, para o qual, segundo Neto [142], é recomendado o valor de 10 °C para processos na indústria química, conseguindo uma boa relação entre o custo de operação e os custos fixos. Logo serão feitas as curvas compostas de calor, o qual representa o fluxo de calor para as correntes envolvidas no processo, como se apresenta na Figura 3-59.

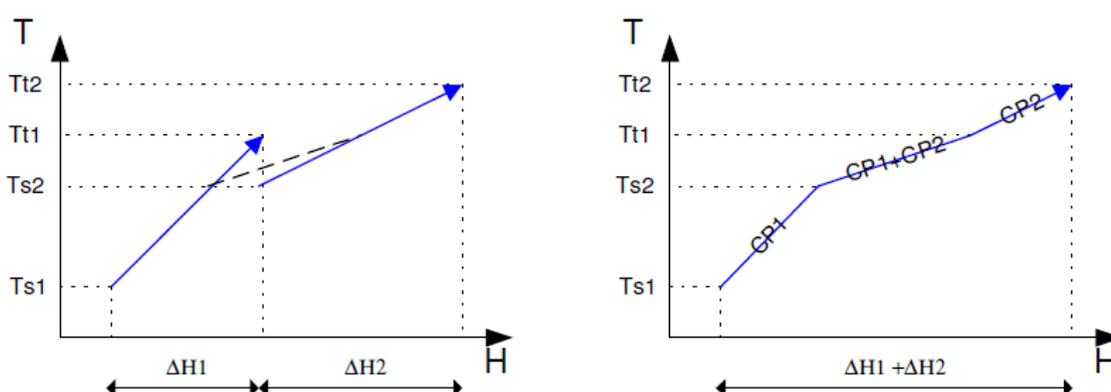


Figura 3-59. Construção da curva composta de calor, adaptada de [143]

As curvas compostas de calor são feitas para observar o comportamento geral de todos os fluxos envolvidos no processo. Na sua construção são consideradas os calores específicos de cada substância como a pendente da reta, no caso de que duas ou mais fluxos se sobrepor, será realizada uma nova reta considerando a somatória dos calores específicos das substâncias envolvidas.

Portanto como primeira medida é apresentada na Figura 3-60, a curva composta de calor do sistema proposto, onde o ponto *pinch* se encontra ao início da curva fria, sendo o ponto mais próximo entre as duas curvas.

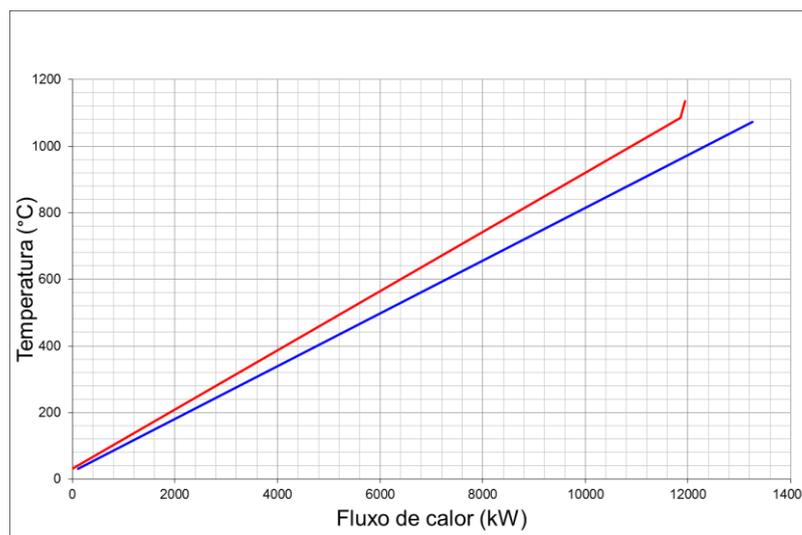


Figura 3-60. Curva composta de calor inicial.

Assim foi projetada a nova rede de trocadores de calor, visando a diminuição do consumo de energia para o aquecimento das correntes. A nova rede de calor é apresentada Figura 3-61, conseguindo atingir a temperatura de entrada do reator (1073 K) por meio de receptores volumétricos solares, que conseguem atingir as temperaturas necessárias com uma eficiência térmica de 75% a 1073 K [144], os quais consomem 1305 kW. Isso representa uma redução considerável de energia frente aos 13149 kW requeridos inicialmente. Uma vantagem do sistema proposto é permitir a condensação do vapor de água presente na saída do reator, e reduzindo a temperatura até o 40 °C, como se apresenta na Tabela 3-27.

Tabela 3-27. Temperaturas e fluxos de calor do sistema proposto

	T1 °C	T2 °C	Substância	Calor kW
Fluxo 1-2	30	969,9	Água	9816,1
Fluxo 3-4	30	819,7	Nitrogênio	2132,8
Fluxo 6-7	937,9	1073	Vapor/Nitrogênio	933,8
Fluxo 5-8	819,7	1073	Nitrogênio	371,3
Fluxo 9-11	1084,8	40	Hidrogênio/ Nitrogênio/ Vapor	-9729,1
Fluxo 10-12	1135,5	40	Nitrogênio/Oxigênio	-2115,3

A simulação dos trocadores de calor foi feita em Excel<sup>®</sup>, usando em conjunto CoolProp [145] para o cálculo das propriedades termodinâmicas dos fluxos envolvidos, onde não serão consideradas as perdas de calor e as quedas de pressão nas tubulações e nos trocadores de calor, os balanços de massa e energia se apresentam no apêndice 2 deste trabalho.

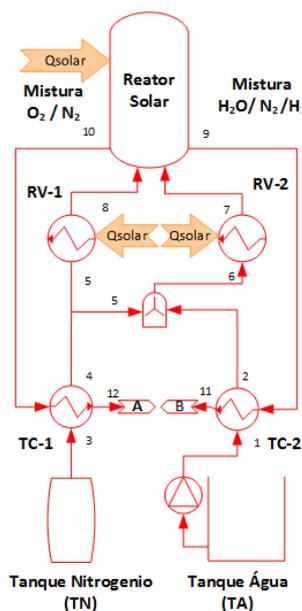


Figura 3-61. Sistema de recuperação proposto.

Após dimensionar a rede de trocadores de calor, é preciso calcular a área necessária para o trocador de calor e o tipo de trocador apropriado para a aplicação. Para calcular a área do trocador de calor foi usada a metodologia da temperatura média logarítmica, utilizando a equação (3.45).

$$A_{Troca} = \frac{\dot{Q}}{\Delta T_{ml} U} \quad (3.45)$$

Onde:

$A_{Troca}$ : área de transferência de calor do trocador de calor ( $m^2$ )

$\dot{Q}$ : potência térmica transferida pelo trocador, (W).

$\Delta T_{ml}$ : diferença de temperatura média logarítmica.

$U$ : coeficiente global de transferência de calor ( $W/m^2 \text{ } ^\circ C$ )

Na equação (3.46) calcula-se a diferença de temperatura média logarítmica, baseado na diferença das temperaturas entre as correntes frias e quentes na saída do trocador (3.47) e na diferença das temperaturas entre as correntes frias e quentes na entrada do trocador (3.48).

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad (3.46)$$

$$\Delta T_1 = T_{Qmax} - T_{fmax} \quad (3.47)$$

$$\Delta T_2 = T_{Qmin} - T_{fmin} \quad (3.48)$$

Os dados dos coeficientes de transferência de calor foram tomados de Sinnot [146], sendo os utilizados neste trabalho resumidos na Tabela 3-28.

Tabela 3-28. Coeficiente de transferência de calor U (W/m<sup>2</sup> °C) para diferentes fluidos, adaptado de [146,147].

	Gás	Vapor de água	Óleo térmico	Água 25°C	Condensação Vapores orgânicos
Gás	50	250	100	50	-
Condensação de Vapores Orgânicos	-	-	-	900	-
Evaporação Orgânicos	-	-	625	-	-
Pré-aquecimento Orgânicos	-	-	500	-	40
Óleo térmico	-	-	625	-	-

Ao se usar as equações anteriores e os coeficientes de transferência de calor é possível encontrar a área dos trocadores de calor, sendo estes resultados resumidos na Tabela 3-29, considerando que os trocadores são do tipo casco e tubo, por causa da elevada área de troca de calor necessária e das elevadas temperaturas dos fluxos.

Tabela 3-29. Características dos trocadores de calor utilizados na recuperação de calor.

Trocador	U (W/ m <sup>2</sup> °C)	ΔT <sub>ml</sub> (°C)	Q (kW)	A (m <sup>2</sup> )	Tipo
TC-1	50	88,8	2115,3	477,7	Casco e tubo
TC-2	250	43,0	9729,1	905,9	Casco e tubo

Para os cálculos dos receptores volumétricos solares foi calculada a área de recepção na qual foi concentrada a radiação solar, calculada para um valor de Irradiação solar concentrada de 400 kW/m<sup>2</sup> na entrada do receptor [144], sendo as comuns neste tipo de receptores , usando a equação (3.45).

$$A_r = \frac{\dot{Q}}{I_C \eta_R} \quad (3.49)$$

Onde;

$A_R$  = área de concentração no receptor ( $m^2$ ).

$I_C$  = Irradiação solar concentrada ( $kW/m^2$ ).

$\eta_R$  = Eficiência receptor.

Considerando as informações estabelecidas na Tabela 3-27 e a equação (3.45), foi calculada a área de radiação do receptor, e com a equação (3.2) foram estimados o número de helióstatos a fornecer a energia necessária, sendo resumidos na Tabela 3-30.

Tabela 3-30. Características dos receptores volumétricos abertos.

	Q (kW)	A ( $m^2$ )	Número Helióstatos
RV-1	933,8	3,11	121
RV-2	371,3	1,24	48
			169

A água e o nitrogênio serão armazenados para garantir o funcionamento adequado sistema. As capacidades dos tanques são apresentadas na Tabela 3-31.

Tabela 3-31. Capacidade do tanque para armazenar nitrogênio e água.

Substancia	Pressão kPa	Massa kg	Volume $m^3$
Nitrogênio	226	5818	2228
Água	101,3	47808	48

### 3.3.3 Sistema de separação por membrana.

Após a mistura de gases sair do sistema de recuperação de calor, o hidrogênio e o oxigênio devem ser separados do nitrogênio, pois o nitrogênio foi usado no reator para controlar a reação e diminuir a inflamabilidade da mistura. O método proposto é a separação por membranas poliméricas, devido ao baixo consumo de energia, as mesmas já são usadas em processos industriais de recuperação de hidrogênio e oxigênio [148].

O layout dos sistemas de separação por membranas é mostrado na Figura 3-62, exibindo as diferentes membranas envolvidas, as áreas dos trocadores de calor e a potência dos sistemas de compressão são apresentados na Tabela 3-33 e na Tabela 3-34 respectivamente.

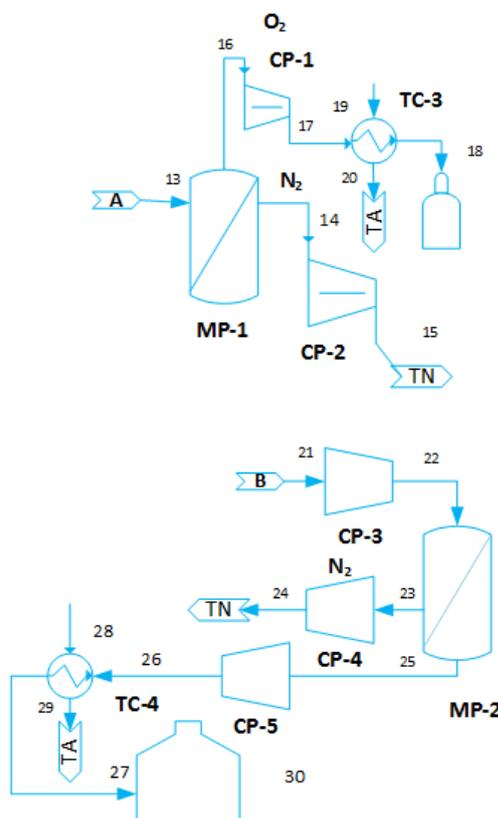


Figura 3-62. Layout sistema de separação por membranas, sendo TC - trocadores de calor, CP-compressores, MP – Membrana polimérica.

Pela dificuldade encontrada na modelagem dos processos de transferência de massa envolvidos no processo de separação por membrana, e pelo fato que a modelagem de um sistema de separação de membranas se encontra fora do escopo do presente trabalho, foi solicitado um orçamento para a companhia Flowserve SIHI. Empresa com elevada experiência no manuseio de fluidos e em processos de separação por membrana, O projeto fornecido pela Flowserve é apresentado na Figura 3-63.

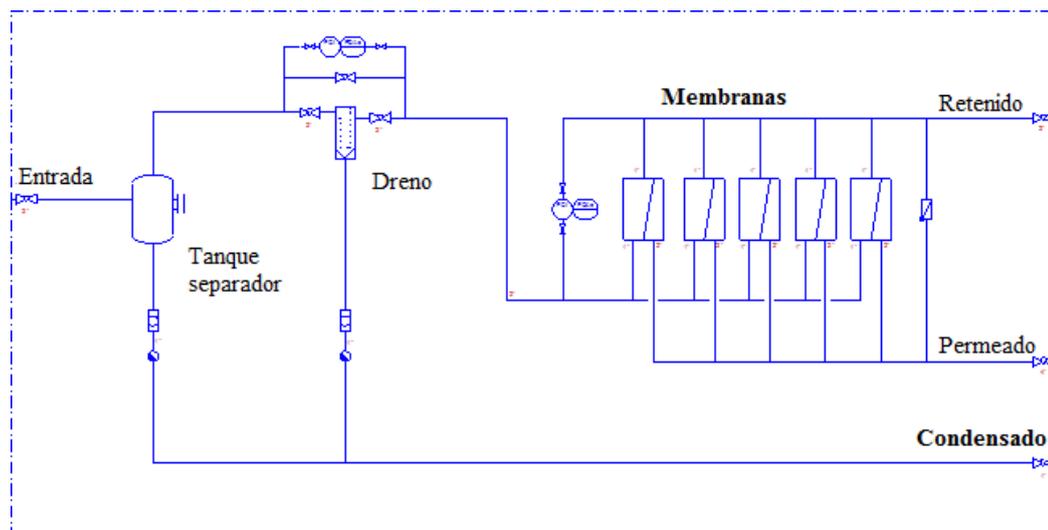


Figura 3-63. Sistemas de membranas proposto por Flowserve SIHI.

Na Figura 3-63 se apresenta os componentes do sistema, os quais são: arranjo de membranas em série, tanque separador de condensado e dreno. Este sistema é projetado para uma condição de separação de 94% para o hidrogênio e 92% para o oxigênio. Na Tabela 3-32 apresentam-se os diferentes fluxos envolvidos.

Tabela 3-32. Condições na entrada da membrana com a taxa de recuperação.

Recuperação	Fluxo mássico entrada kg/s	Fração Mássica H <sub>2</sub>	Fração Mássica O <sub>2</sub>	Fração Mássica N <sub>2</sub>	Taxa Recuperação
Hidrogênio	2.12	4,89 %	-	95,11%	94%
Oxigênio	2.29	-	12%	88%	92%

As características técnicas dos trocadores de calor necessários para o processo são apresentadas na Tabela 3-33.

Tabela 3-33 Características dos trocadores de calor utilizados no processo de separação.

Trocador	U (W/ m <sup>2</sup> °C)	$\Delta T_{ml}$ (°C)	Q (kW)	A (m <sup>2</sup> )	Tipo
TC-3	50	60,2	89,9	29,9	De casco e tubo.
TC-4	50	64,8	199,2	61,5	De casco e tubo.

Na Tabela 3-34 são apresentadas as razões de pressões e potências dos compressores a serem utilizados no sistema de separação, calculadas segundo os fluxos envolvidos, como se apresenta no Apêndice 2.

Tabela 3-34. Características dos compressores rotativos utilizados para a separação de nitrogênio.

Compressor	Relação de pressões	Eficiência isentrópica	Potência (kW)
CP-1	5	69%	131,6
CP-2	2,5	69%	171,9
CP-3	1,15	69%	29,4
CP-4	3	69%	152,3
CP-5	5	69%	288,7
Consumo total da planta			773,9

A seleção dos compressores é crítica para a operação da planta, devido ao seu elevado consumo energético, que diminui a potência útil da mesma. Na Tabela 3-35 são apresentadas as especificações dos tanques necessários para armazenar o hidrogênio e o oxigênio durante 8 horas.

Tabela 3-35. Características de armazenamento para o hidrogênio e oxigênio produzido a planta para 8 horas.

Substância	Pressão (kPa)	Massa (kg)	Volume (m <sup>3</sup> )
Hidrogênio	285,2	2217	9421
Oxigênio	520,7	17338	2532

### 3.3.4 Reatores Sabatier.

Como foi explicado na Seção 3.2.3, foi utilizado um arranjo de três reatores em série para gerar o metano requerido pelo ciclo combinado. Na Tabela 3-36 pode-se observar a composição de saída de cada reator, as vazões mássicas de entrada e saída dos reatores, e o calor retirado em cada reator e no condensador operando o reator a uma pressão de 1 bar.

A Tabela 3-37 apresenta diferentes trocadores de calor e seus dados técnicos, sendo utilizados condensadores de superfície na saída dos reatores, para diminuir o teor de vapor de água na mistura, para os trocadores de calor na saída dos compressores foram utilizados trocadores de placas.

Na Figura 3-64 são apresentados os diferentes trocadores de calor envolvidos no processo, reatores e equipamentos auxiliares.

O circuito de óleo térmico é sinalizado com a linha amarela, que foi responsável por levar a energia (calor) rejeitado no processo para o ciclo ORC, sendo isto realizado pelo

tocador (TC-13) e o fluido térmico usado é o DOWTHERM Q, pelas suas boas propriedades termodinâmicas e pelo fato de conseguir trabalhar com temperaturas de até 330 °C. As suas propriedades termodinâmicas para o balanço de energia foram obtidas utilizando o software CoolProp [145].

Tabela 3-36. Composição, fluxos mássicos e calores retirados nos reatores

Fluxo mássico kg/s				Eficiência Conversão CO <sub>2</sub>	Composição			
Entrada		Saída			Elemento	Primeiro Reator	Segundo Reator	Terceiro Reator
H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	CH <sub>4</sub>					
0,065	0,358	0,282	0,130	99,90%	CH <sub>4</sub>	79,88%	97,89%	98,93%
					H <sub>2</sub> O	0,84%	0,99%	0,99%
					CO <sub>2</sub>	3,85%	0,22%	0,01%
					H <sub>2</sub>	15,42%	0,89%	0,07%
					CO	0,01%	0,01%	0,00%
					Calor reator kW	1331,5	2,83	0,149
					Calor condensador kW	40,84	37,16	115,7

Tabela 3-37. Especificações dos trocadores de calor utilizados no reator Sabatier.

Trocador	U (W/ m <sup>2</sup> °C)	ΔT <sub>ml</sub> (°C)	Q (kW)	A (m <sup>2</sup> )	Tipo
TC-5	40	91	40,84	11,12	Condensador de superfície.
TC-6	40	91	37,16	10,19	Condensador de superfície.
TC-7	40	72,8	115,67	39,74	Condensador de superfície.
TC-8	40	37,2	35,6	23,91	Duplo Tubo
TC-9	40	37,2	32,6	21,91	Duplo Tubo

Além dos trocadores de calor, é necessário uma câmara de mistura para o hidrogênio e o dióxido de carbono, logo, o fluxo misturado foi aquecido com o calor liberado pelo trocador de Calor (TC-7), para ir à caldeira onde serão atingidos os 300 °C necessários para a reação de metanação, considerando-se para a caldeira uma eficiência de 95% [149].

O fluxo de massa de hidrogênio demandado pela caldeira pode ser determinado pela equação (3.50), requerendo 2,16 g/s de combustível.

$$\dot{m}_{comb} = \frac{\dot{Q}_{caldeira}}{\eta_{caldeira} PCI_{H_2}} \quad (3.50)$$

<sup>1</sup> Saída nos condensadores

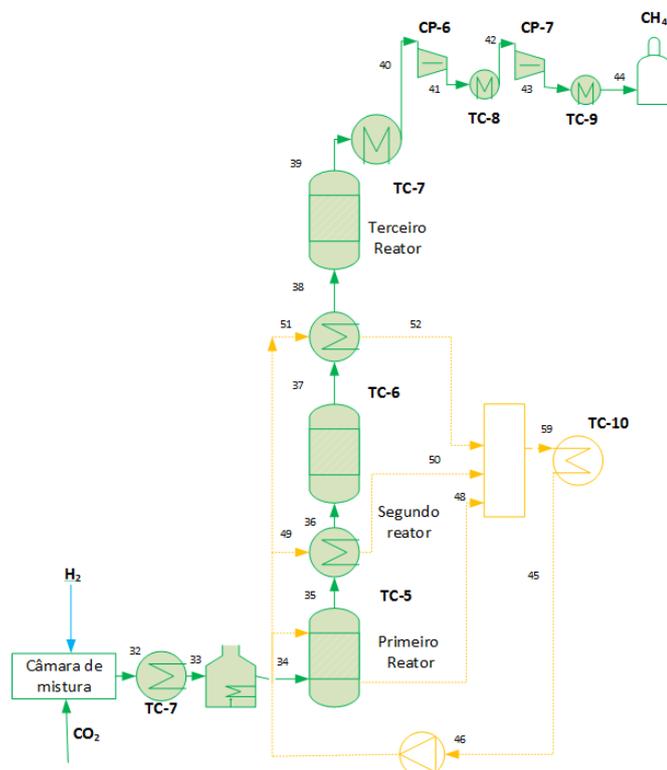


Figura 3-64. Layout reatores Sabatier e os trocadores de calor envolvidos no processo.

Na Tabela 3-38 apresentam-se as potências necessárias pelos compressores usados para armazenar o metano, chegando a uma pressão de até 16 bar, sendo esta a pressão requerida para entrar na câmara de combustão da turbina a gás, a potência dos compressores e o volume dos tanques de armazenagem foram estabelecidos de acordo com o fluxo especificado no apêndice 2.

Tabela 3-38. Especificação dos compressores utilizados para armazenagem de metano.

Compressor	Relação de pressões	Eficiência isentrópica	Potência kW
CP-6	4	75 %	46,2
CP-7	4	75 %	45,7

O volume do tanque de armazenagem do metano antes de sua entrada na turbina é mostrado na Tabela 3-39.

Tabela 3-39. Características de armazenamento para o metano.

Substancia	Pressão kPa	Massa kg	Volume m <sup>3</sup>
Metano	1620	3629	339

### 3.3.5 Geração de energia elétrica

Nesta parte foi avaliada a geração de energia elétrica mediante a integração da turbina a gás com o ciclo ORC, que aproveita o calor residual na exaustão da turbina a gás e o calor rejeitado nos reatores Sabatier. Como combustível na turbina a gás foi utilizado uma mistura de metano sintético com hidrogênio, com um teor máximo de 15% em volume. O esquema geral do sistema proposto é apresentado na Figura 3-65. As condições de exaustão na turbina a gás são apresentadas na Tabela 3-40, considerando a modelagem apresentada na Seção 3.2.4, para diferentes frações de queima conjunta de hidrogênio e metano, variando desde 0% até 15% de hidrogênio em base volumétrica, em correspondência com o esperado para turbinas convencionais. Foi estabelecida uma temperatura de saída da caldeira de recuperação de 90°C, para evitar condensação e corrosão no interior da caldeira. Não foi considerada a formação de óxidos de enxofre por causa de que a turbina queimara exclusivamente hidrogênio e metano sintético.

Tabela 3-40. Condições na saída da Turbina a gás.

Fração H <sub>2</sub>	Emissões					T <sub>exaustão GT</sub>	T <sub>saída</sub>	Q <sub>turbina</sub>	P <sub>turbina</sub>
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Ar	K	K	MW	MW
0% H <sub>2</sub>	75,06%	14,35%	6,77%	2,94%	0,88%	813,2	363	3,936	1,919
5% H <sub>2</sub>	75,02%	14,31%	6,87%	2,90%	0,90%	816	363	3,961	1,94
10% H <sub>2</sub>	74,99%	14,32%	6,94%	2,85%	0,90%	816,3	363	3,964	1,945
15% H <sub>2</sub>	74,94%	14,26%	7,07%	2,83%	0,90%	820,4	363	4,001	1,975

O calor é cedido para o ciclo ORC nos trocadores de calor TC-10 e TC-11, sendo o calor rejeitado pelo trocador TC-10 proveniente dos reatores Sabatier, e o calor rejeitado por TC-11 proveniente dos gases de exaustão da turbina. O arranjo dos trocadores é em paralelo para facilitar o controle da temperatura e permitir operar o ciclo ORC em cargas parciais, quando não se tenha disponibilidade do calor proveniente da reação Sabatier. Na Tabela 3-41 são apresentados os fluxos de calor fornecidos ao ciclo ORC em função da fração de hidrogênio no combustível.

O fornecimento de calor ao evaporador do fluido de trabalho do ORC foi dividido em três partes, sendo elas: economizador, evaporador e superaquecedor, correspondendo aos trocadores TC-14, TC-13 e TC-12, respectivamente, como se apresenta na Figura 3-65. A modelagem do ciclo combinado foi feita no Excel®, utilizando o software CoolProp [150], para o cálculo das propriedades termodinâmicas do fluido de trabalho.

Tabela 3-41. Energia recuperada para diferentes frações de hidrogênio.

Fração H <sub>2</sub>	Q <sub>turbina</sub> kW	Q <sub>sabatier</sub> kW	Q <sub>Total</sub> kW
0% H <sub>2</sub>	3935,7	1409,1	5344,8
5% H <sub>2</sub>	3961,4	1387,2	5348,6
10% H <sub>2</sub>	3963,6	1363,7	5327,3
15% H <sub>2</sub>	4001,2	1338,4	5339,6

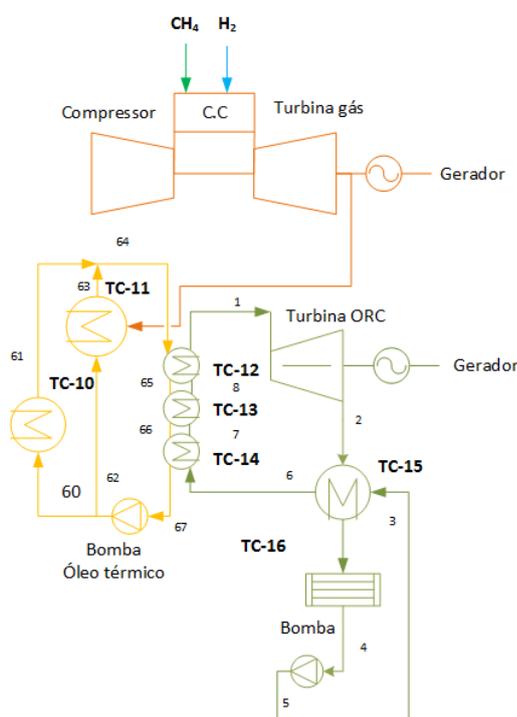


Figura 3-65. Esquema geral do sistema de geração de energia.

Foram analisados três fluidos de trabalho para o sistema ORC: Ciclopentano, tolueno e decano, de acordo com as eficiências encontradas em sistemas onde foram usadas como fluido de trabalho, além de seu uso em fontes alternativas de energia tais como a solar e biomassa [137]. Foi modelado o Ciclo ORC para cada fluido de trabalho de acordo com o apresentado na Secção 3.2.5. Os seguintes critérios de seleção foram utilizados para encontrar os melhores pontos de operação do ciclo.

- Temperatura máxima do ciclo 300 °C, restringido pela temperatura máxima do óleo térmico (330 °C).
- Temperatura mínima de saturação de 42 °C, permitindo usar correntes de resfriamento de 32 °C.

- Pinch entre o óleo térmico e o fluido de trabalho de 10 °C.

Na Figura 3-66 é apresentado o perfil de temperaturas no evaporador para o Ciclopentano, apresentado o pinch de 10°C no início do processo do aquecimento. É possível observar no diagrama temperatura x entropia do Ciclopentano Figura 3-67, que a pressão de evaporação é próxima a do ponto crítico, permitindo assim obter uma boa eficiência, devido ao menor calor necessário para o processo de evaporação e também devido ao elevado salto de entalpia na turbina.

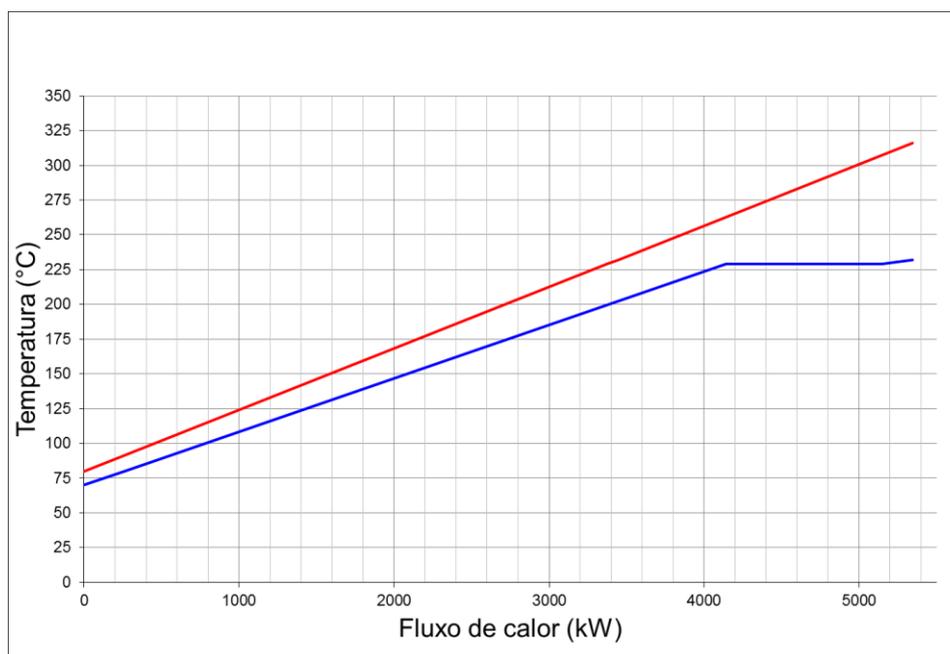


Figura 3-66. Perfil de temperaturas no evaporador do Ciclopentano.

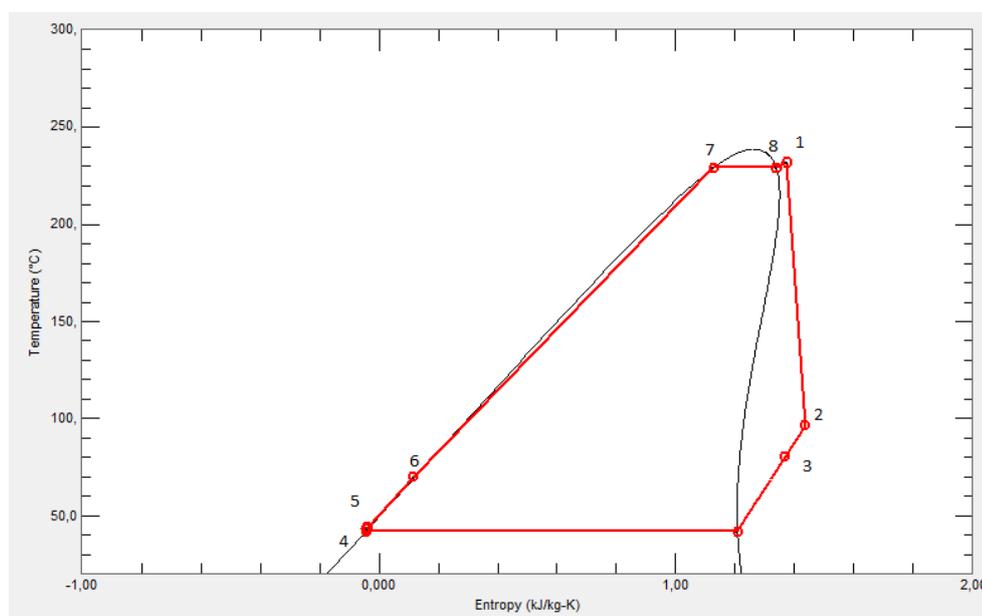


Figura 3-67, Diagrama temperatura entropia para o Ciclopentano.

Na Figura 3-68 e Figura 3-70 é apresentado o perfil de temperaturas no evaporador do tolueno e decano, respetivamente sendo evidente para os dois casos, que o processo que mais fluxo de calor necessita é o processo de evaporação, devido à baixa pressão de evaporação.

Na Figura 3-69 e Figura 3-71 se apresenta o diagrama temperatura x entropia para o tolueno e decano, mostrando os processos envolvidos no ciclo termodinâmico, sendo evidente a baixa pressão de evaporação, comparada com a pressão crítica, devido a que temperatura na entrada ao economizador (ponto 6), é restringida pelo perfil de temperatura do óleo térmico, por causa disso tiveram que ser usadas temperaturas baixas de evaporação que diminuem a pressão de evaporação e portanto, a eficiência do ciclo.

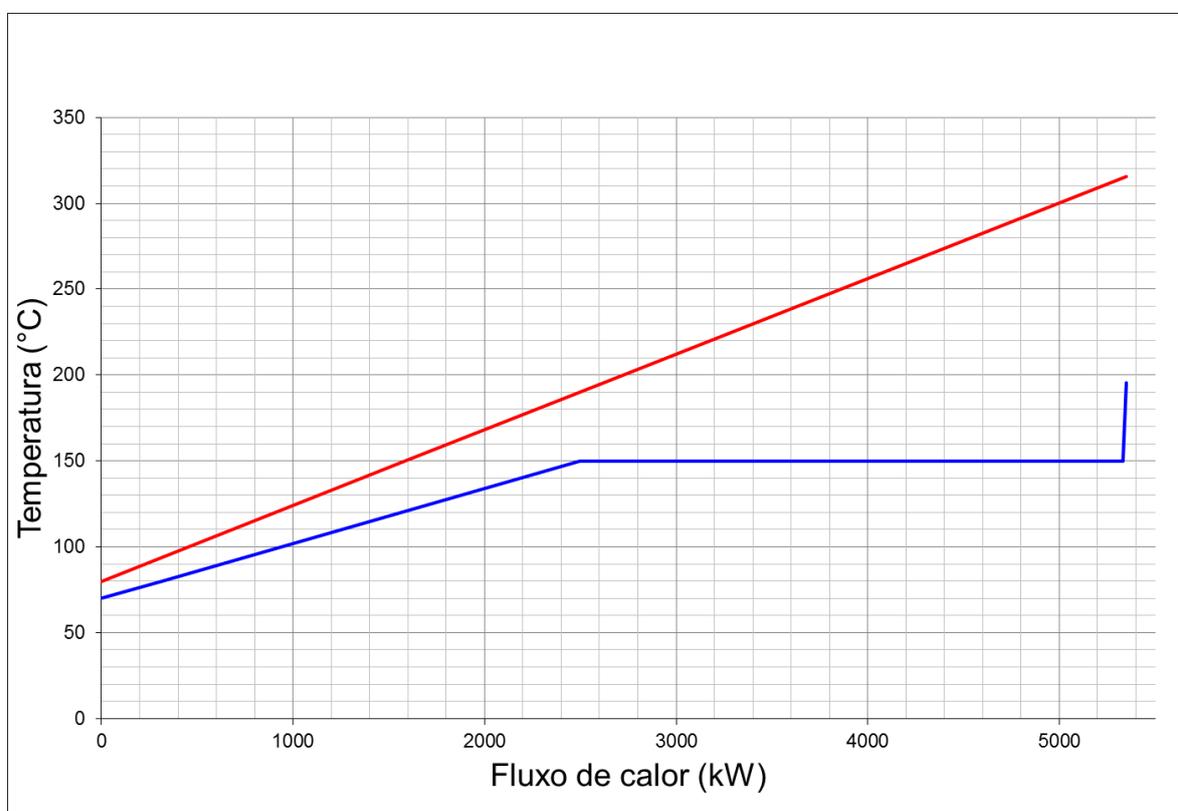


Figura 3-68. Perfil de temperaturas no evaporador do Tolueno.

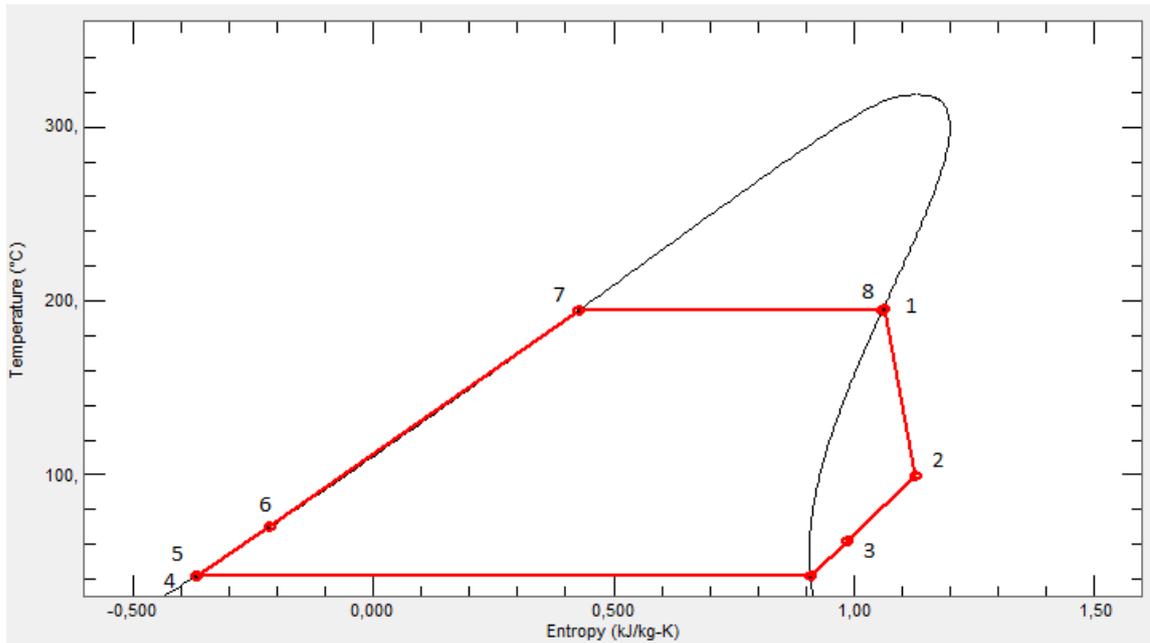


Figura 3-69. Diagrama temperatura entropia para o Tolueno.

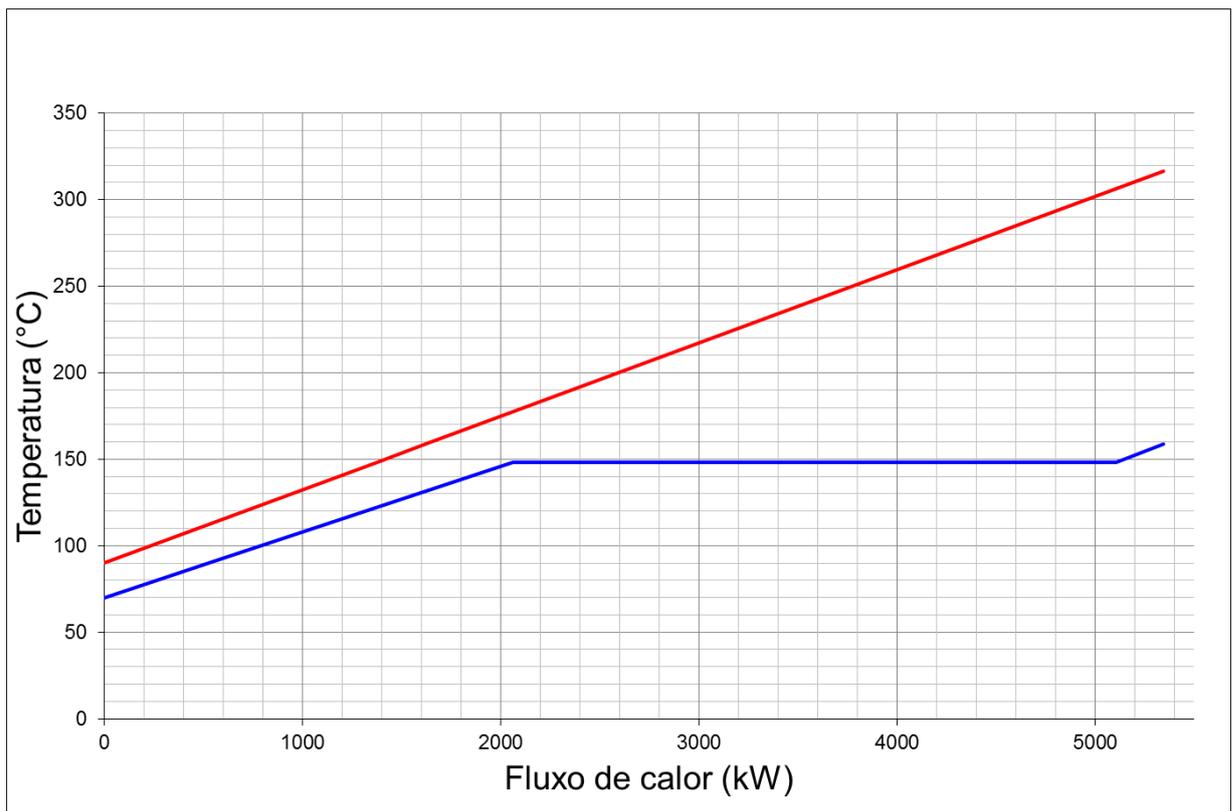


Figura 3-70 Perfil de temperaturas no evaporador para o aquecimento do decano.

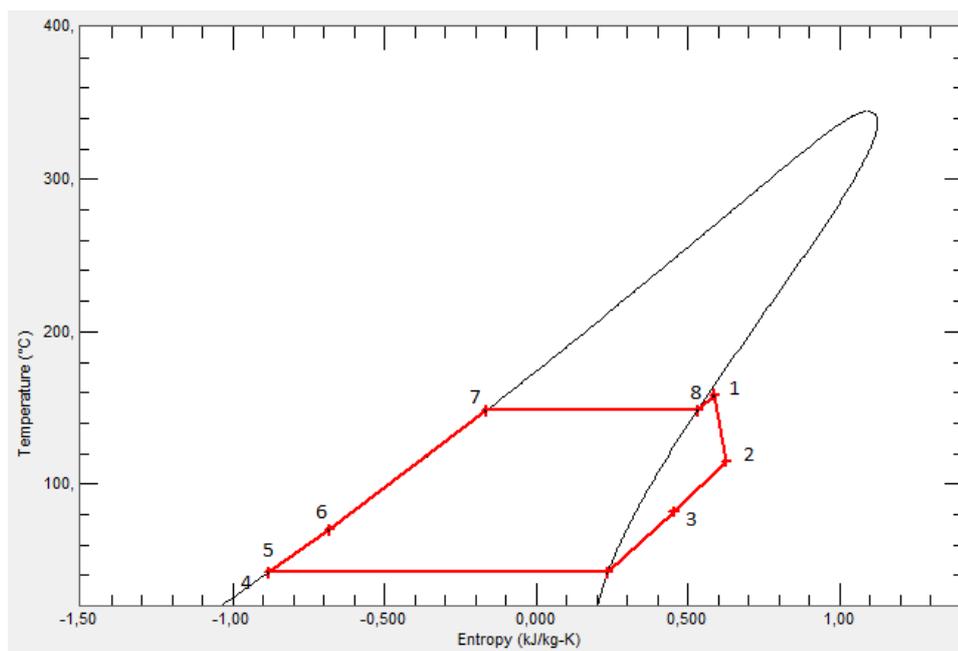


Figura 3-71. Diagrama temperatura entropia para o Decano.

Na Tabela 3-42 são apresentados os resultados obtidos para cada um dos fluidos de trabalho, os quais satisfazem as condições estabelecidas anteriormente.

Tabela 3-42. Propriedades para os fluidos de trabalho de ORC.

	Ciclopentano	Tolueno	Decano	
Pmax, kPa	4000	680	50	
Tmax, °C	232,1	195,5	158,7	
P Saturação condensador, kPa	78,91	8,58	0,54	
T Saturação Condensador, °C	42	42	42	
Fluxos de calor kW	Economizador	4145,5	2494,8	2063,8
	Evaporador	1002,7	2832,9	3039,1
	Superaquecedor	196,6	17,1	241,9
	Regenerador	489,8	478,16	672,2
Fluxo Mássico, kg/s	9,65	9,57	10,39	
Potencia Turbina, kW	1313,7	1233,8	919,1	
Potencia Bomba, kW	69,6	10,1	0,9	
Potencia liquida, kW <sub>e</sub>	1244,1	1223,7	918,2	
Eficiência, %	23,28%	22,89%	17,18%	

Com base dos dados da Tabela 3-42, foi escolhido o Ciclopentano como fluido de trabalho para o ciclo ORC, devido a sua boa eficiência em comparação aos outros fluidos de trabalho. Logo foi estimada a eficiência do ciclo combinado para o Ciclopentano, utilizando-se a equação (3.51).

$$\eta_{CC} = \frac{\dot{W}_{liquida}}{\dot{Q}_{Comb} + \dot{Q}_{sabatier}} \quad (3.51)$$

Na Tabela 3-43 são apresentadas as eficiências obtidas para o ciclo combinado, considerando o calor aproveitado dos reatores Sabatier e sua variação em função da fração de hidrogênio na mistura. Além do anterior, a Tabela 3-44 apresenta o consumo de potência elétrica no interior da planta e a potência elétrica líquida na saída da planta. Na Tabela 3-45 encontra-se as características dos trocadores de calor utilizados no ciclo combinado, sendo o maior deles o trocador de calor de recuperação de calor dos gases de exaustão da turbina, calculados para a queima de metano sintético e utilizando Ciclopentano como fluido de trabalho

Tabela 3-43. Variação da potência da saída do ciclo combinado e eficiências em função da fração volumétrica de hidrogênio.

Fração H <sub>2</sub>	P <sub>turbina</sub>	Q <sub>comb</sub>	Q <sub>sabatier</sub>	P <sub>ORC</sub>	P <sub>Liq</sub>	Eficiência ciclo
0%	1919	6450,6	1409,1	1244,3	3163,3	40,25%
5%	1940	6450,6	1387,2	1245,1	3185,1	40,64%
10%	1945	6450,6	1363,7	1240,2	3185,2	40,76%
15%	1975	6450,6	1338,4	1243,1	3218,1	41,32%

Tabela 3-44. Potencia líquida da planta.

Potência helióstatos kW	P compressores separação kW	P <sub>liq</sub> Ciclo kW	P <sub>liq</sub> planta kW
47	866	3219	2306

A planta proposta permite a geração de energia elétrica em qualquer momento do dia, pois há armazenagem do hidrogênio produzido, e a posterior geração de metano sintético e energia elétrica no ciclo combinado.

Tabela 3-45. Características dos trocadores de calor utilizados no ciclo combinado.

Trocador	U (W/ m <sup>2</sup> °C)	ΔT <sub>ml</sub> (°C)	Q (kW)	A (m <sup>2</sup> )	Tipo
TC-10	625	30,8	1409,1	73,12	De casco e tubo
TC-11	100	64,9	3935,7	606,6	De casco e tubo
TC-12	40	81,2	196,6	60,5	Superaquecedor
TC-13	625	57,1	1002,7	28,1	Evaporador
TC-14	500	21,5	4145,5	385	Preaquecedor
TC-15	40	21,9	489,8	560,4	De casco e tubo
TC-16	900	12,4	4074	364,3	De casco e tubo

A água utilizada para o resfriamento dos condensadores e trocadores de calor segue para uma torre de resfriamento, permitindo assim um menor consumo de água. Todos os fluxos utilizados neste trabalho são descritos no apêndice 2.

A planta proposta permite a geração de vários portadores de energia (hidrogênio, metano sintético, energia elétrica), respondendo assim aos diferentes requerimentos de energia pelo mercado, porém, o principal objetivo dessa planta é fornecer energia elétrica no horário de maior demanda e assim ajudar a diminuir a dependência das usinas termelétricas convencionais.

## CAPITULO 4.

### AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO SISTEMA.

Após a modelagem dos diferentes componentes da planta proposta inicia-se a estimativa dos custos de investimento nas tecnologias selecionadas, utilizando equações empíricas que fornecem um custo preliminar do sistema. Assim, é possível estimar os custos de produção de hidrogênio, metano sintético e energia elétrica, partindo dos cenários estabelecidos para a produção do hidrogênio. Os cálculos serão feitos em dólares para comparar os valores obtidos com a literatura.

#### 4.1 Estimativa dos custos dos equipamentos.

Nesta seção serão calculados os custos dos diferentes equipamentos. Basicamente, os cálculos serão baseados na metodologia proposta por Turton [151], ajustada por Izidoro [92], aos maiores custos de importação existentes no Brasil, por médio das equações (4.1) e (4.2).

$$\log_{10}C_p^0 = K1 + K2\log_{10}(X) + K3[\log_{10}(X)]^2, \quad (4.1)$$

$$Custo_{global} = F_{BM}C_p^0 + C_p^0F_{IMP} \quad (4.2)$$

$C_p$  = Custo base de aquisição

$K1, K2, K3$  = Constantes de ajuste para cada equipamento.

$F_{BM}$ =Fator do Custo do modulo.

$F_{IMP}$  = Fator de importação.

$X$ = Capacidade do equipamento.

Onde o fator do custo do modulo ( $F_{BM}$ ) é o fator que considera os custos necessários para o funcionamento do equipamento, tais como custos de instalação, equipamentos auxiliares, custos de engenharia. Também tem que ser considerados os custos de importação, sendo isso efetuado através da variável  $F_{IMP}$ , tomando um valor de 0,87, segundo Izidoro [92]. Além do anterior o custo dos equipamentos tem que ser ajustado pela inflação, utilizando para isto o índice de Marshall&Swift, o qual considera a evolução do preço dos equipamentos no

tempo. O ajuste da inflação é realizado mediante a equação (4.3). Sendo o valor para do índice Marshall and Swift 2015 (M&S) igual a 1672 [152].

$$Custo_{global\ ajustado} = \left( \frac{M\&S_{2015}}{M\&S_a} \right) Custo_{global} \quad (4.3)$$

Para equipamentos cujos custos não podem ser calculados com as equações propostas por Turton, foi usada uma relação de capacidade para a característica mais importante do equipamento utilizando a equação (4.3) e (4.4) .

$$C_p^0 = C_{p\ ref}^0 \left( \frac{X}{X_{REF}} \right)^n \quad (4.4)$$

Onde

$C_{pref}$ = Custo do equipamento usado como referência

$X_{ref}$ = Característica do equipamento usado como referência.

$n$  = Exponente de custo.

#### 4.1.1 Custos do sistema de energia heliotérmica.

Para encontrar estes valores serão utilizados, dados de Augsburg [153], devido à sua abrangência em relação dos principais custos do sistema.

##### 4.1.1.1 Custos da torre central.

Os custos da torre central podem ser calculados utilizando as equações (4.3) e (4.4), considerando as informações estabelecidas na Tabela 4-1, com um índice Marshall and Swift para o 2011 de 1490 [151] data na qual foi feita a análise de Augsburg [153], obtendo um custo de US\$ 4.511.000.

Tabela 4-1. Constantes do custo para a torre central.

$C_0 \times 10^6$ USD \$	Altura <sub>ref</sub> (m)	Altura (m)	n	F <sub>bm</sub>	F <sub>imp</sub>
1,6 [153]	75 [153]	125	1,797[153]	-	-

#### 4.1.1.2 Custos dos helióstatos.

Foi tomado um valor por helióstato de 100 US\$/m<sup>2</sup> [154], considerando os custos indiretos para o valor final do equipamento. Portanto com a equação (4.5), pode obter-se o valor final do equipamento.

$$C_{\text{helióstatos}} = I_{CU} N_H A \quad (4.5)$$

Onde,

$I_{cu}$  = custo por cada m<sup>2</sup> de helióstato;

$N_H$  = número de helióstatos;

$A$  = Área helióstatos m<sup>2</sup>.

#### 4.1.1.3 Custos do campo

Os custos do campo podem-se dividir em dois, de acordo com Augsburg [153]. O primeiro corresponde ao custo do terreno e o segundo ao custo das adequações que devem ser feitas no terreno.

$$I_{\text{terreno}} = c_{\text{terreno}} A_{\text{terreno}}, \quad (4.6)$$

Onde,

$A_{\text{terreno}}$  = área de terreno necessária para campo solar, km<sup>2</sup>;

$C_{\text{terreno}}$  = custo por km<sup>2</sup> de terreno solar, US\$ 500.000 por km<sup>2</sup>, [153].

Com os dados estabelecidos na Tabela 4-2 e a equação (4.4), foi calculado o custo das adequações.

Tabela 4-2. Constantes do custo para as adequações do terreno.

$C_0 \times 10^6$ USD \$	Área <sub>ref</sub> (km <sup>2</sup> )	Area (km <sup>2</sup> )	n	Fbm	Fimp
1,6 [153]	2,8 [153]	0,64	1,797[153]	-	-

### 4.1.2 Custos dos reatores solares

O cálculo dos custos dos reatores solares está baseado no trabalho de Graf [155]. As informações foram resumidas na Tabela 4-3, onde a estimativa do custo do reator foi feita utilizando as equações (4.2), (4.3) e (4.4), considerando um índice Marshall and Swift para o 2008 de 1449 [132], data na qual foi feita a análise econômica, sendo esse o ano base da análise.

Tabela 4-3. Constantes do custo para os reatores solares.

$C_0 \times 10^6$ USD \$	Area <sub>ref</sub> (m <sup>2</sup> )	Area (m <sup>2</sup> )	n	F <sub>BM</sub>	F <sub>imp</sub>
4,941 [155]	384 [155]	226,5	0,53 [151]	4 [151]	0,87

## 4.2 Calculo do custo dos equipamentos auxiliares.

### 4.2.1 Calculo de custo dos trocadores de calor.

O preço dos trocadores de calor foi definido em função das suas áreas de transferência de calor. Para calcular o custo dos equipamentos foi utilizada a equação (4.1), e para o custo global a equação (4.2), tendo que considerar a inflação, pois os custos são obtidos para o ano do 2011 correspondendo um Marshall and Swift de 1490 [151], utilizando a equação (4.3).

Onde as constantes K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> e K<sub>3</sub> para cada trocador encontram-se na Tabela 4-4:

Tabela 4-4. Valores para o cálculo do custo dos trocadores de calor, adaptada de [151].

Trocador de calor	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	F <sub>BM</sub>
Passo duplo	3,3444	0,2745	-0,0472	3,29
Casco e tubo	4,8306	-0,8509	0,3187	3,29

Na Tabela 4-5 são apresentados os trocadores de calor utilizados na planta, com seus respectivos custos calculados com a equação (4.1) e (4.2).

Tabela 4-5. Custos dos trocadores de calor em USD.

Trocador	Q (kW)	A (m <sup>2</sup> )	Tipo	Custo equipamento (US\$)	Custo Global (US\$)
TC-1	2115,3	477,7	Casco e tubo	\$ 77.365	\$ 320.291
TC-2	9729,1	905,9	Casco e tubo	\$ 141.673	\$ 586.525
TC-3	89,9	29,9	De casco e tubo.	\$ 20.845	\$ 86.299
TC-4	199,2	61,5	De casco e tubo.	\$ 23.898	\$ 98.937
TC-5	40,84	11,12	Condensador.	\$ 21.842	\$ 90.424
TC-6	37,16	10,19	Condensador.	\$ 22.219	\$ 91.987
TC-7	115,67	39,74	Condensador.	\$ 21.625	\$ 89.527
TC-8	35,6	23,91	Placas	\$ 4.821	\$ 19.960
TC-9	32,6	21,91	Placas	\$ 4.760	\$ 19.707
TC-10	1409,1	73,12	De casco e tubo	\$ 25.229	\$ 104.450
TC-11	3935,7	606,6	De casco e tubo	\$ 95.690	\$ 396.155
TC-12	196,6	60,5	Superaquecedor	\$ 23.786	\$ 98.473
TC-13	1002,7	28,1	Evaporador	\$ 20.740	\$ 85.865
TC-14	4145,5	385	Economizador	\$ 64.724	\$ 267.958
TC-15	489,8	560,4	De casco e tubo	\$ 89.020	\$ 368.545
TC-16	4074	364,3	De casco e tubo	\$ 61.961	\$ 256.519
Total				\$ 720.198	\$ 2.981.622

#### 4.2.2 Calculo do custo dos receptores volumétricos abertos.

De forma análoga como o que foi feito para os reatores solares, foram calculados os custos dos receptores volumétricos, já que o princípio de funcionamento é similar. A diferença se encontra em que a matriz se encarrega de aquecer o fluido, mas não reage com os compostos que entram nela. As informações utilizadas para encontrar o custo se apresentam na Tabela 4-6.

Tabela 4-6. Constantes do custo para os receptores volumétricas abertos.

$C_0 \times 10^6$ USD \$	Areá <sub>ref</sub> (m <sup>2</sup> )	Area (m <sup>2</sup> )	n	F <sub>bm</sub>	F <sub>imp</sub>
4,941 [155]	384 [155]	4,35	0,53 [151]	3,29 [151]	0,87

Foi obtido um custo de US\$ 2.216.125 para os dois receptores.

### 4.2.3 Cálculo do custo dos compressores.

Foi calculado o custo dos compressores usando as equações (4.1) e (4.2) com os valores estabelecidos na Tabela 4-7. Tendo que considerar a inflação, pois os custos são obtidos para o ano do 2011 correspondendo um Marshall and Swift de 1490 [151], utilizando a equação (4.3).

Tabela 4-7. Valores para o cálculo do custo dos compressores, adaptado de Turton [151].

Compressor	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	F <sub>bm</sub>
Rotativo	5,0355	-1,8002	0,8253	2,5

Na Tabela 4-8 são apresentados os custos dos compressores utilizados na planta.

Tabela 4-8. Custos dos compressores em US\$.

Compressor	Potência (kW)	Custo equipamento (US\$)	Custo Global (US\$)
CP-1	131,6	\$237.154	\$317.786
CP-2	171,9	\$382.934	\$513.131
CP-3	29,4	\$41.644	\$55.803
CP-4	152,3	\$306.246	\$410.370
CP-5	288,7	\$1.123.036	\$1.504.868
CP-6	46,2	\$59.393	\$79.587
CP-7	45,7	\$58.786	\$78.774
Total		\$2.209.193	\$2.960.318

### 4.2.4 Calculo do custo das turbinas.

#### 4.2.4.1 Custo da turbina a gás.

Para calcular o custo da turbina a gás, foi usado como referência o preço de lista da revista Gas Turbine World 2010 [135]., onde a turbina tem um preço de \$ USD 1.318.000 para o ano 2010. Considerando um índice de Marshal and Swift de 1457 [151], o custo da turbina pode ser calculado usando a equação (4.3). Após calcular o preço atualizado da turbina, tem que se calcular o preço global do equipamento, de acordo com equação (4.2), usando um F<sub>bm</sub> de 3,5 [151]. Assim o custo global da turbina a gás é de US \$ 5.293.720.

#### 4.2.4.2 Custo da turbina ORC.

Foi calculado o custo da turbina do ciclo ORC usando as equações (4.1) e (4.2) com os valores estabelecidos na Tabela 4-9.

Tabela 4-9. Valores para o cálculo do custo da turbina de ORC, adaptado de Turton [151].

Turbina	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	F <sub>bm</sub>
Axial	2,7051	1,4389	-0,1776	3,5

Obtendo-se um valor de \$ USD 1.398,794.

#### 4.2.5 Calculo custo dos tanques de armazenagem.

Foi calculado o custo dos tanques de armazenagem, usando as equações (4.1) e (4.2) com os valores estabelecidos na Tabela 4-10.

Tabela 4-10. Valores para o cálculo dos tanques de armazenagem, adaptado de Turton [151]

Tanque	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
	4,8509	-0,3973	0,1445

Na Tabela 4-11, são apresentados os diferentes custos para cada um dos tanques utilizados no sistema.

Tabela 4-11. Custos tanques do sistema

Substancia	Volume (m <sup>3</sup> )	Custo equipamento	Custo global
Nitrogênio	2228	\$155.045	\$170.550
Água	48	\$43.796	\$48.175
Hidrogênio	9421	\$401.970	\$442.168
Oxigênio	2532	\$166.948	\$183.642
Metano	339	\$66.188	\$72.806
Total			\$917.340

#### 4.2.6 Custo do sistema de membranas.

Como foi explicado anteriormente, devido à dificuldade de projetar um sistema de membranas, foi solicitado um orçamento para a companhia Flowserve SIHI, cuja especificação é apresentada na Tabela 4-12.

Tabela 4-12. Especificação do sistema de membranas de separação do hidrogênio.

Dimensões	(L x A x C)	2,3 x 2 x 2,5
Peso	Toneladas	aprox. 0,8
Materiais	Fluxo mássico	1520 kg/h
	Composição base massa	
	Água	-
	CO	-
	Nitrogênio	95,11%
	O <sub>2</sub>	-
	Hidrogênio	4,89%
	Recuperação do Hidrogênio	94%
	Modulo de membrana	Aço inoxidável
	Recipientes a pressão	Aço inoxidável
	Tubulação	Aço inoxidável
Pressão de projeto	5 bares / ~ 75 psig	
Temperatura de projeto	50°C / 212°F	
Norma técnica	ASME	
Proteção Ex	Ex ia	

O custo das membranas de separação de hidrogênio é US\$ 1.101.500. Na Tabela 4-13 apresenta-se a oferta para a separação de oxigênio, sendo seu valor de US\$1.425.000.

Tabela 4-13. Especificação do sistema de membranas de separação do oxigênio.

Dimensões	(L x A x C)	3,7 x 2 x 2,5
Peso	Toneladas	aprox. 1,1
Materiais	Fluxo mássico	1520 kg/h
	Composição base massa	
	Água	-
	CO	-
	Nitrogênio	88%
	O <sub>2</sub>	12%
	Hidrogênio	-
	Recuperação do Oxigênio	92%
	Modulo de membrana	Aço inoxidável
	Recipientes a pressão	Aço inoxidável
	Tubulação	Aço inoxidável
Pressão de projeto	5 bares / ~ 75 psig	
Temperatura de Projeto	50°C / 212°F	
Norma técnica	ASME	
Proteção Ex	Ex ia	

#### 4.2.7 Custo dos reatores Sabatier.

O custo do reator Sabatier foi calculado baseado no trabalho de Agerborg [75], onde este foi integrado com a geração de biogás para assim aprimorar a produção de metano. O custo de um arranjo de reatores para uma capacidade de 235 Nm<sup>3</sup>/h de metano foi de US\$ 154133 [75]. Portanto de acordo as informações presentes na Tabela 4-14, foi calculado o custo do arranjo de reatores, utilizando as equações (4.2), (4.3) e (4.4).

Tabela 4-14. Constantes do custo para os reatores Sabatier.

$C_0 \times 10^6$ USD \$	Vazão Ref Nm <sup>3</sup> /h	Vazão Nm <sup>3</sup> /h	n	F <sub>bm</sub>	F <sub>imp</sub>
0,151	235 [155]	636	0,53 [151]	4 [151]	0,87

Tomando como valor de  $F_{bm}$  igual a 4,0 baseado em [151], e encontrando assim o valor do arranjo de reatores sendo este de USD \$ 1.419.605

#### 4.2.8 Custo da torre de resfriamento

Para o cálculo do custo da torre de resfriamento foi tomada a equação desenvolvida por Perry [156], para um índice Marshall e Swift de 1000.

$$C_{TR} = 100q^{0,87}M\&S_{2015}(1 + F_{IMP}) \quad (4.7)$$

$C_{TR}$  = Custo global da torre de resfriamento

q = Vazão em US gal/min.

Obtendo um custo de US\$ 414.883.

Na Tabela 4-15 são resumidos os diferentes custos dos equipamentos selecionados, para diferentes capacidades de carga de oxigênio. As principais mudanças dos custos se apresentam para os componentes relacionados com o reator, pois a variação das propriedades do material da matriz influencia no seu rendimento e, portanto, no número de reatores necessários para obter a mesma quantidade de hidrogênio, e ao mudar o número de reatores altera-se o número de helióstatos e o tamanho do campo.

Tabela 4-15. Custos dos equipamentos da planta em US\$.

Capacidade de carga de oxigênio $\psi_{\text{máx}}$		1,7	1,9	2,1
Solar	Custo Campo	\$1.170.875	\$1.095.262	\$1.031.312
	Custo Helióstatos	\$8.962.542	\$8.026.416	\$7.254.979
	Custo Reator solar	\$3.680.400	\$3.471.386	\$3.290.361
	Custo torre		\$4.514.884	
Processamento	Custo Trocadores de calor		\$2.981.622	
	Receptores Volumétricos		\$2.216.215	
	Compressores		\$2.960.318	
	Membranas: Oxigênio		\$1.425.000	
Ciclo de Potência	Membranas: Hidrogênio		\$1.101.500	
	Custo Reator Sabatier		\$1.419.605	
	Turbinas		\$6.692.495	
	Torre resfriamento		\$414.883	
	Tanques		\$817.487	
	Custo equipamentos	\$38.357.826	\$37.137.073	\$36.120.660

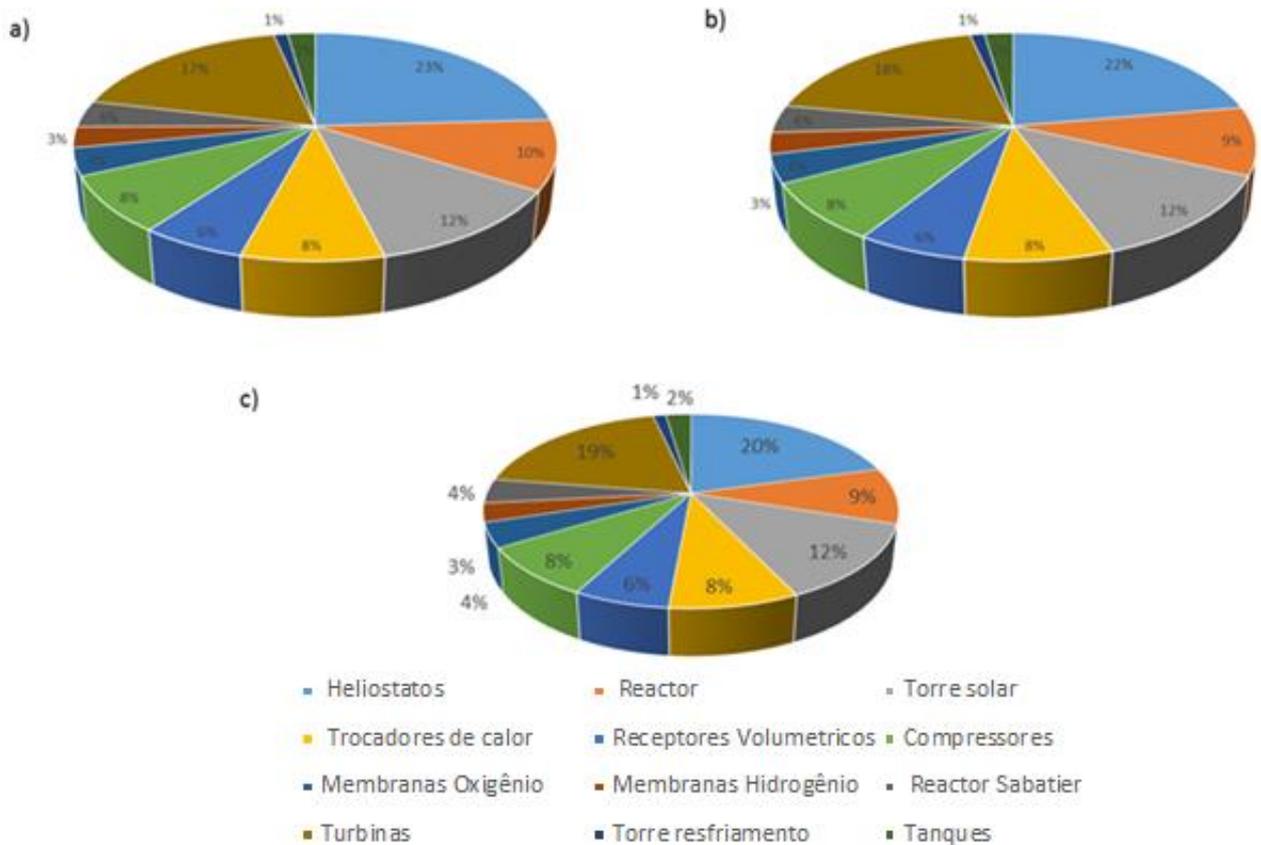


Figura 4-1. Distribuição dos custos dos equipamentos a) Para um  $\psi_{\text{máx}}$  1,7, b) Para um  $\psi_{\text{máx}}$  1,9, c) Para um  $\psi_{\text{máx}}$  2,1.

Após determinar os custos dos diferentes equipamentos que compõem o sistema foram calculados os custos de geração de energia elétrica e os custos de produção de hidrogênio e metano sintético.

### 4.3 Cálculo dos custos de geração de energia elétrica e de fabricação de hidrogênio.

Turton [151] estabelece uma metodologia para estimar os custos aproximados de uma planta química. Sendo que esta metodologia foi utilizada nesta dissertação para estimar os custos de geração de energia elétrica, e os custos de fabricação de hidrogênio e metano sintético, o qual foi o combustível principal do ciclo combinado. Para o cálculo do custo é necessário conhecer os seguintes custos:

- Custo dos equipamentos  $C_{eq}$ .
- Custos dos funcionários,  $C_{fn}$ .
- Custos dos Insumos,  $C_{in}$ .
- Custo da matéria-prima,  $C_{mp}$ .

Para assim encontrar os custos diretos de fabricação ( $C_{DF}$ ), custos fixos de fabricação ( $C_{FF}$ ) e custo de produção ( $C_{PR}$ ), calculadas com as equações (4.8), (4.9) e (4.10), utilizando os coeficientes descritos na Tabela 4-16.

$$C_{DF} = 0,039 C_{eq} + 1,18C_{fn} + C_{in} + C_{mp} \quad (4.8)$$

$$C_{FF} = 0,129 C_{eq} + 1,888C_{fn} \quad (4.9)$$

$$C_{PR} = \frac{0,168 C_{eq} + 1,888C_{fn} + C_{in} + C_{mp}}{Produção} \quad (4.10)$$

Logo serão calculados os custos associados à matéria prima e os insumos para a geração de energia elétrica e produção de hidrogênio e metano sintético.

Tabela 4-16. Coeficientes custos de fabricação, segundo Turton [151].

Custos diretos de fabricação	Matéria Prima	$C_{mp}$
	Insumos	
Funcionários		$C_{fn}$
Supervisão		$0,18C_{fn}$
Mantimento		$0,03C_{Eq}$
Insumos Operativos		$0,009C_{Eq}$
Custos fixos de fabricação	Depreciação	$0,1C_{Eq}$
	Impostos e seguros	$0,014C_{Eq}$

### 4.3.1 Custos dos funcionários.

Para os cálculos dos funcionários necessários por turno foi utilizada a equação (4.11), estabelecida por Turton [151].

$$N_{FT} = (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N)^{0,5} \quad (4.11)$$

Onde:

P = Número de processos com manuseio de sólidos.

N= Número de processos sem manuseio de sólidos.

Neste trabalho serão utilizados dois turnos, pois a planta no máximo operará 16 horas , portanto, o número de operários será o dobro dos estabelecidos na equação (4.11), o valor do salário anual de US\$ 52732 [157] por funcionário, formado em engenharia, considerando o custo das obrigações sociais [158]. Os valores dos funcionários necessários e o valor anual de seu salário são apresentados na Tabela 4-17.

Tabela 4-17. Funcionários e seus salários.

	Produção Hidrogênio	Produção Metano	Geração de energia.
Processos	12	17	23
Funcionários	6	7	7
Valor Anual	\$ 316.397	\$ 369.130	\$ 369.130

### 4.3.2 Custos dos Insumos.

Os custos dos insumos utilizados na planta são estabelecidos na Tabela 4-18, onde os valores negativos representam as receitas que serão recebidas ao vender o oxigênio produzido e ao reciclar o dióxido de carbono proveniente da refinaria próxima.

Tabela 4-18. Custos unitários em USD dos insumos da planta, tomado de [108,146,151]

Água de processo Tonelada	\$ 1
Nitrogênio Nm <sup>3</sup>	\$ 0,08
Eletricidade kWh	\$ 0,06
Oxigênio Nm <sup>3</sup>	\$ 0,18
Dióxido de Carbono kg	\$ 0,1

Os custos dos insumos para cada área são apresentados na Tabela 4-19, sendo considerado o custo de cada insumo para os diferentes produtos da planta. Onde além dos insumos utilizados também se apresentam as receitas obtidas pela venda de oxigênio e a utilização de dióxido de carbono, como foi apresentado na seção 2.9.3. Após serem somadas foi encontrado que as receitas superam as despesas, portanto serão tomadas como um valor negativo que permita diminuir os custos de produção na planta, na equação **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Tabela 4-19. Custos dos insumos para cada processo de produção em US\$.

	Produção Hidrogênio	Produção Metano	Geração de energia.
Água de processo	\$ 173.973	\$ 173.973	\$ 345.823
Nitrogênio	\$ 135.899	\$ 135.899	\$ 135.899
Eletricidade	\$ 143.839	\$ 159.957	\$ 159.957
Oxigênio	-\$ 638.349	-\$ 638.349	-\$ 638.349
Dióxido de Carbono		-\$ 319.880	-\$ 319.880
Total Insumos	-\$ 309.975	-\$ 613.736	-\$ 613.736

### 4.3.3 Custos da Matéria-prima.

A principal matéria-prima do ciclo são os óxidos metálicos, os quais permitem a ocorrência da reação. Contudo devido a degradação que ocorre na matriz, os óxidos tem de ser trocados após vários ciclos para garantir uma produção contínua de hidrogênio, estes sendo 500 ciclos o máximo valor obtido experimentalmente [159]. Portanto, considerando 8 ciclos por dia e um custo do óxido de 18 \$US/kg [155], foram estimados os custos da matéria-

prima para várias capacidades de carga de oxigênio por ano, como se apresenta na Tabela 4-20.

Tabela 4-20. Custos matéria prima.

Capacidade de carga de oxigênio $\psi_{\text{máx}}$	1,7	1,9	2,1
Oxido por ano kg	137197	122867	111058
Custo Matéria Prima USD	\$2.469.554	\$2.211.606	\$1.999.044

Após conhecer os custos envolvidos no processo, calcula-se os custos de produção de acordo com a equação (4.10).

#### 4.3.4 Custos de geração de energia elétrica e produção de hidrogênio.

Após a determinação dos diferentes custos envolvidos no processo, e com a equação (4.10), serão estimados os custos de geração de energia elétrica e os custos de produção de hidrogênio e metano sintético, como se apresenta na Tabela 4-21.

Tabela 4-21. Custos de produção.

	Produção Hidrogênio kg	Produção Metano kg	Geração de energia kWh
$C_{\text{eq}}$	\$26.103.242	\$28.412.064	\$37.137.073
$C_{\text{fm}}$	\$316.397	\$369.130	\$369.130
$C_{\text{in}}$	-\$184.638	-\$424.424	-\$252.574
$C_{\text{mp}}$	\$2.211.612	\$2.211.612	\$2.211.612
Custo total	\$7.009.677	\$7.257.333	\$8.894.984
Produção por ano	638290	1099345	7801568
Custo US	\$10,98	\$6,60	\$1,14

Na Figura 4-2 se apresentam os diferentes custos de produção de hidrogênio em função das propriedades da matriz, sendo evidente que ao aumentar a capacidade de carga do oxigênio e a carga do oxido na matriz se reduzem os custos, devido principalmente ao aumento da eficiência do reator com o aumento destes parâmetros ( vide Figura 3-27). E, portanto, assim diminuía-se o número de reatores e os helióstatos, sendo esses os principais componentes da planta.

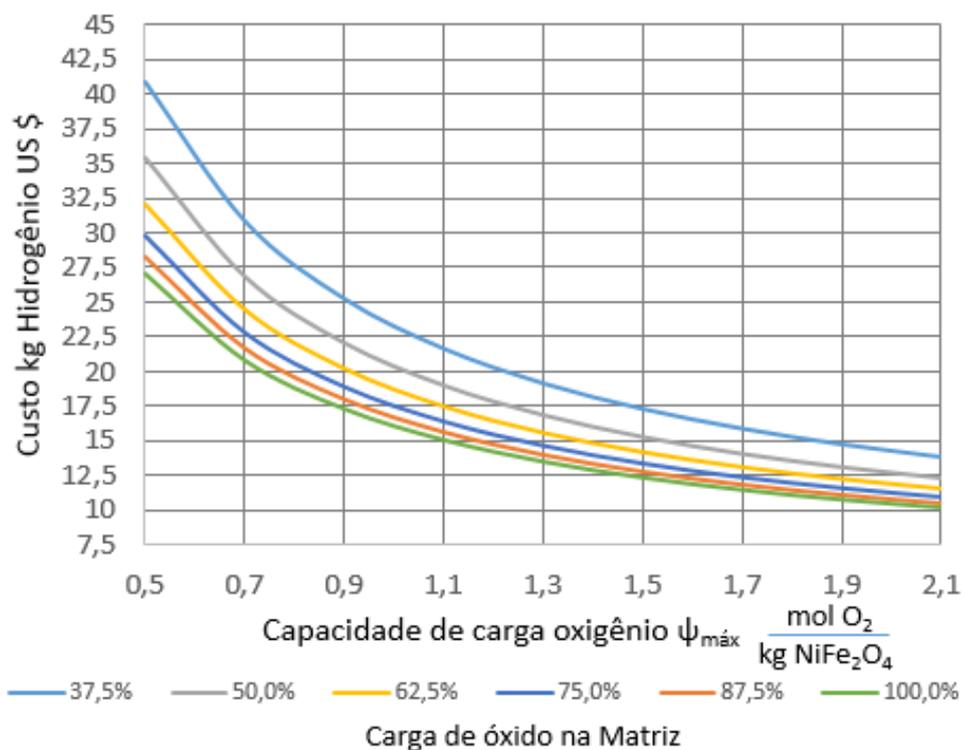


Figura 4-2. Variação dos custos do hidrogênio em função das propriedades da matriz.

Os custos de produção de hidrogênio são superiores aos custos típicos para o hidrogênio produzido por energias renováveis, ver Tabela 4-22, o que encarece a produção de metano sintético e, por conseguinte a geração de energia elétrica. Portanto foi feito uma análise de sensibilidade para o hidrogênio, metano sintético e energia elétrica, procurando encontrar as variáveis que permitam obter um menor custo de produção, considerando as variáveis que serão consideradas na análise de sensibilidade com seus valores extremos e médios apresentados na Tabela 4-23.

Tabela 4-22. Custos produção hidrogênio a partir de fontes renováveis, adaptado de [160].

	Custo US\$
Reforma de gás natural e CCS	2,3-2,9
Reforma de carvão e CCS	2,5-2,9
Gasificação Biomassa	2,7-4,8
Energia eólica onshore	4,2-5,7
Energia eólica offshore	5,1-7,1
Solar FV	9,9-15,6
Nuclear	3,8-5,13

Tabela 4-23. Parâmetros considerados na análise de sensibilidade.

	Mínimo	Medio	Máximo
$\eta$ Térmica Reator [161]	57%	70%	84%
Custo Helióstatos [154]	80	100	120
$\psi$ Matriz [125]	1,7	1,9	2,1
% De carga Matriz [125]	80%	90%	100%
Ciclos de Óxido [159]	500	750	1000
Captura de Carbono USD/Ton [108]	0	80	120

Para realizar a análise de sensibilidade foi utilizado o complemento do Excel Crystal Ball ®, o qual permitiu avaliar a custo de produção do hidrogênio com a mudança das variáveis da Tabela 4-23. Na Figura 4-3 é apresentada a análise de sensibilidade para a produção de hidrogênio, sendo a variável mais importante a considerar o número de ciclos possíveis para o material da matriz, por causa do alto custo do material e pela grande quantidade de óxido necessária para a decomposição da água, sendo 24,7 toneladas de óxido. A segunda variável é a capacidade de carga de oxigênio na matriz ( $\psi$ ), a qual aumenta a eficiência do reator e, portanto, diminui o número de reatores necessários. A terceira variável é a eficiência térmica do reator, principalmente relacionada com as perdas de calor, sendo a perda por radiação a mais importante. É possível concluir que as principais oportunidades de melhora do custo de produção de hidrogênio estão relacionadas com o projeto do reator e o comportamento do óxido selecionado, porém ainda se tem que pesquisar melhores materiais que permitam operar uma maior quantidade de ciclos sem se degradar, e que permitam absorver mais oxigênio por quilograma de óxido.

Na Figura 4-4 é apresentado os resultados da análise de sensibilidade para o custo de produção de metano sintético e a geração de energia elétrica, onde são observadas as mesmas variáveis analisadas para a produção de hidrogênio com adição da receita obtida pela utilização do dióxido de carbono proveniente da refinaria, coincidindo com a análise feita para a produção de hidrogênio, sendo as seguintes as variáveis mais importantes, os ciclos de duração do óxido na matriz e a capacidade de carga de oxigênio na matriz.

Para conseguir comparar o custo de geração de energia elétrica obtida neste trabalho com os custos de geração de energia com outras fontes de energia renováveis, foi utilizado o custo nivelado de energia ou LCOE, por suas siglas em inglês. Este parâmetro considera os custos

de investimento, operação e manutenção ao longo da vida útil da planta, sendo definidas pelas equações (4.12), (4.13) e (4.14).

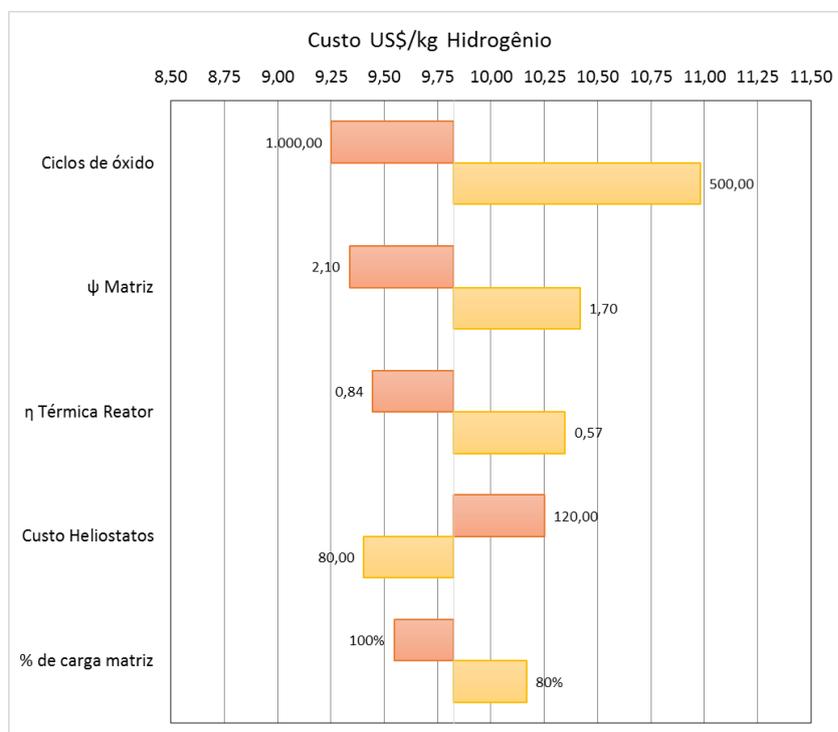


Figura 4-3. Análise de sensibilidade para a produção de hidrogênio.

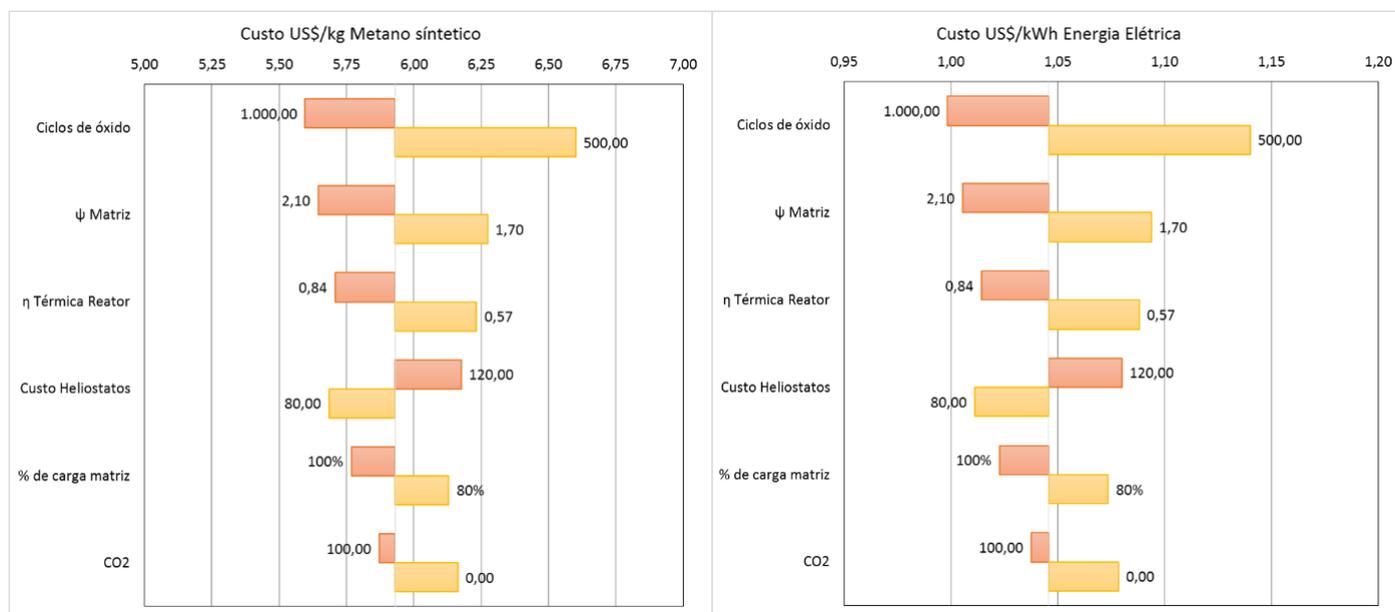


Figura 4-4. Análise de sensibilidade da produção de metano sintético e da geração de energia elétrica.

$$C_{TP} = C_{Eq} + \frac{(O\&M)_a}{(1+i)^t} \quad (4.12)$$

$$FA = (1+i)^t \frac{i}{(1+i)^t - 1} \quad (4.13)$$

$$LCOE = \frac{VP * FA}{E_A} \quad (4.14)$$

Onde:

$C_{TP}$ : Custo total da planta

O&M: Custos de operação e manutenção.

FA: Fator de Anuidade.

$E_A$ : Energia Elétrica gerada no ano.

$i$ : Taxa de Juros.

$t$ : Vida útil da planta, 30 anos.

Na Figura 4-5 são apresentados o LCOE para vários cenários de geração de energia elétrica, baseados nos cenários estabelecidos na Tabela 4-23, onde é possível observar a elevada redução de custo entre o cenário mínimo e máximo estabelecido na Tabela 4-23, chegando até valores de 80%, sendo o cenário máximo o mais exigente para a pesquisa de novos materiais.

Ao comparar o LCOE obtido com as tecnologias solar térmica de torre solar e cilindro parabólico cujos valores de LCOE são 0,23 USD/kWh [162] e 0,31 USD/kWh [162], respectivamente para uma taxa de juros de 10% anual, é evidente a grande diferença de custos entre as tecnologias atuais e a nova proposta dessa dissertação, sendo o reator solar a principal fonte do acréscimo dos custos, devido as baixas eficiências em comparação com o seu limite teórico.

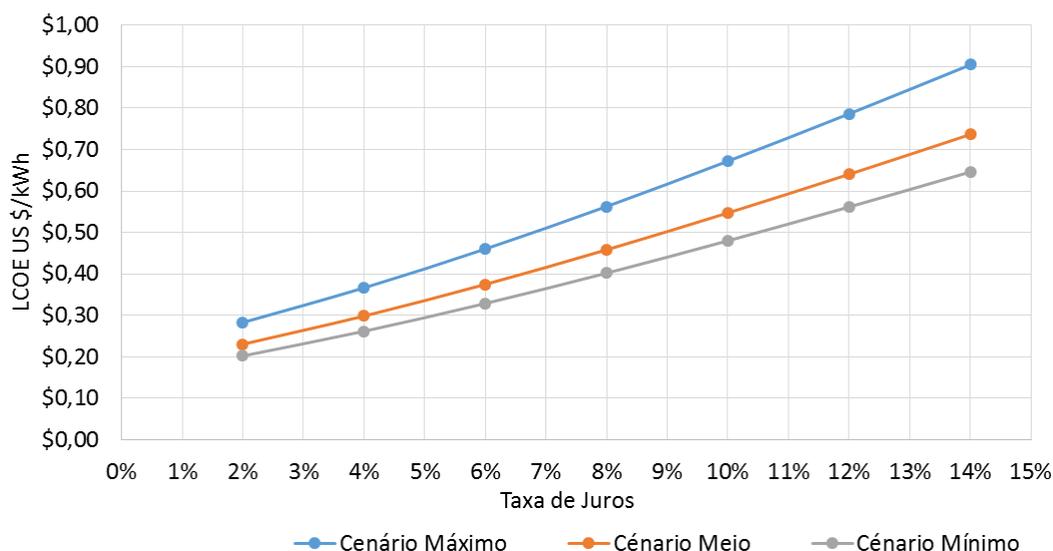


Figura 4-5. LCOE para vários cenários de geração de energia elétrica.

Para avaliar se a planta proposta tem potencial de aperfeiçoamento, se calculou o LCOE para valores de capacidade de carga de oxigênio ( $\psi$ ), entre 2,5 e 5,0, valores maiores que a capacidade estequiométrica do  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , os quais podem ser atingidos por novos materiais, sendo as Perovskitas as mais promissórias. Estas em condições de laboratório estão atingindo taxas de produção de hidrogênio melhores que as obtidas com as ferritas [65]. Na Figura 4-6 se apresenta a variação do custo de produção de hidrogênio e a eficiência do reator ao mudar a capacidade de carga de oxigênio e seu correspondente LCOE, conseguindo valores mais parecidos com os obtidos por plantas héliotérmicas convencionais.

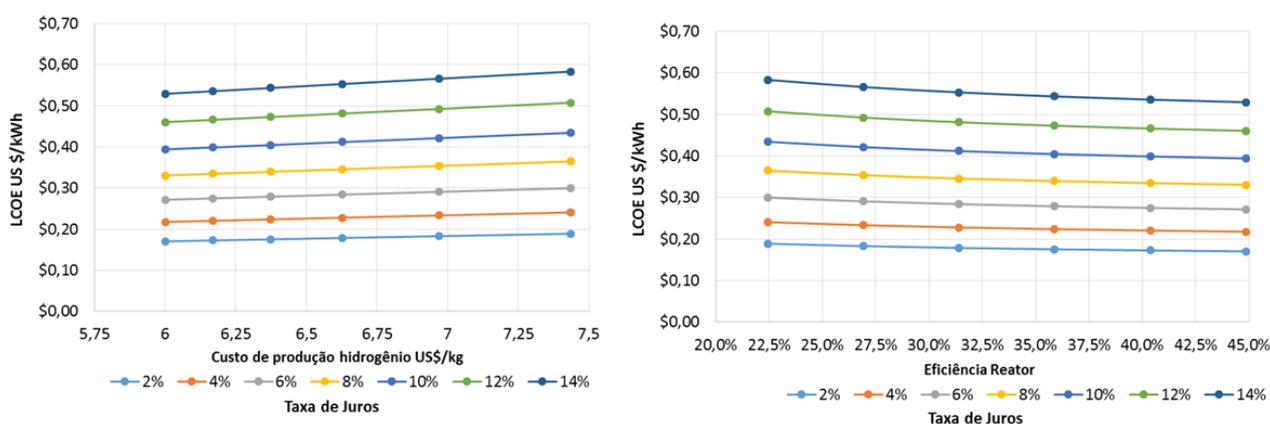


Figura 4-6. Variação do LCOE para melhores eficiências no reator solar.

## **CAPITULO 5.**

### **CONCLUSÕES E SUGESTÕES.**

#### **5.1 Conclusões.**

O ciclo de óxido de ferrite, ainda precisa de maior pesquisa e desenvolvimento para atingir valores de produção de energia elétrica competitivos no mercado, sendo a principal a restrição a capacidade de carga de oxigênio na matriz, considerado um componente chave no processo de oxidação e geração de hidrogênio.

É viável a utilização de queima conjunta para teores de 15% de hidrogênio, pois melhora o desempenho da turbina e, portanto, da produção de energia elétrica.

Os reatores Sabatier permitem flexibilizar a operação de usinas termelétricas, ao permitir queimar o hidrogênio em plantas convencionais, sendo um processo eficiente e simples, além de que permite a geração de energia por meio da recuperação do calor por um ciclo ORC.

A melhor faixa de temperatura de operação do reator Sabatier se encontra desde os 300°C até 425 °C. Se foram necessárias maiores temperaturas de operação, o reator terá que operar a maiores pressões para ainda atingir boas eficiências de conversão de dióxido de carbono, incrementando assim dramaticamente o consumo de energia elétrica.

A metodologia proposta de arranjos dos reatores permite um melhor aproveitamento do recurso solar, pois consegue a geração quase contínua de hidrogênio durante o dia.

Guamaré é uma localização apropriada para a instalação usinas heliótermicas pelo bom fator de capacidade obtido (83%) e tem uma localização estratégica perto da refinaria Potiguar Clara Camarão, que além de capturar e separar o dióxido de carbono permite ter a disposição serviços industriais para a instalação e operação da planta.

Existe uma forte relação entre as propriedades da matriz do reator e o custo de produção de hidrogênio, mas à medida que à capacidade de carga de oxigênio se aproxima do limite estequiométrico menor é a diferença do custo de produção de hidrogênio para diferentes valores de carga de óxido na matriz, mostrando que o custo de produção se encontra estreitamente relacionado com a capacidade de carga de oxigênio.

Na análise de sensibilidade é possível concluir que as variáveis de maior impacto nos custos de produção de hidrogênio são as relacionadas com o projeto do reator e o desempenho

dos óxidos usados no ciclo termoquímico, sendo a variável mais importante o número de ciclos possíveis para o material da matriz, devido ao alto custo do material e pela grande quantidade de óxido necessária para a decomposição da água. O LCOE obtido para a planta proposta não consegue competir com outras tecnologias de usinas heliotérmicas como a torre solar e coletores cilindro parabólicos. Para atingir custos competitivos é necessário ampliar a pesquisa para encontrar novos materiais que permitam um melhor rendimento.

## 5.2 Sugestões.

Projetar reatores que limitem o uso de nitrogênio, devido ao seu alto preço e complexidade, já que são necessários equipamentos adicionais para separar o oxigênio e o hidrogênio do nitrogênio. A principal possibilidade de melhora é utilizar o vácuo para remover o oxigênio da matriz. Além disso, avaliar a possibilidade de um reator no qual a geração de oxigênio e hidrogênio sejam em duas partes diferentes, permitindo isolar a etapa de oxidação devido ao comportamento exotérmico da reação não precisar de radiação solar, aumentando a eficiência do ciclo.

Na busca de melhores óxidos metálicos para a produção de hidrogênio é necessário procurar o uso de materiais que não necessitem de material de suporte, já que limita a quantidade de óxido metálico no reator. Portanto, deve-se pesquisar materiais com estabilidade estrutural adequada a elevadas temperaturas, a fim de suportar as condições no interior do reator.

O comportamento térmico do reator solar não é completamente satisfatório devido as perdas por radiação, sendo este o principal responsável por sua ineficiência. Portanto, é necessário encontrar outras configurações internas que limitem a re-radiação para as vizinhanças, sendo a primeira alternativa o uso de coletores secundários na entrada do reator e diminuir assim a área exposta à re-radiação.

Avaliar a possibilidade de geração de energia elétrica com motores de combustão interna em ciclo combinado com ORC, já que no motor de combustão interna é mais fácil queimar hidrogênio em comparação com as turbinas a gás. E analisar a possibilidade de geração de hidrogênio em zonas off-grid e usar motores de combustão interna para a geração de energia elétrica.

Desenvolver um melhor modelo para o processo de geração de hidrogênio e oxigênio, que estude em profundidade a transferência de calor e de massa no interior de reator para

estabelecer melhores materiais na matriz que permitam uma maior eficiência e durabilidade.

Avaliar a injeção do oxigênio gerado no ciclo termoquímico na câmara de combustão da turbina a gás para obter menores emissões de óxidos de nitrogênio e maiores temperaturas de chama.

## Referencias

- [1] Directorate-general for research sustainable energy systems, Introducing Hydrogen as an energy carrier; Brussels: European comission. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/research/energy/>>.
- [2] IEA. Technology Roadmap: Hydrogen and Fuel Cells; Paris p. 81, 2015.
- [3] The freedom car and fuel partnership. Hydrogen Production Overview of technology options; New York p. 20, 2009.
- [4] UNEP. The Hydrogen Economy: A non-technical review; New York, p. 44, 2006..
- [5] IEA. Technology Roadmap CSP;. Paris p. 52, 2013.
- [6] Mallapragada, D. S.; Agrawal, R. "Limiting and achievable efficiencies for solar thermal hydrogen production". International Journal of Hydrogen Energy, p. 62–75, Jan. 2014. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319913025871>>. Acesso em: 24 mar. 2014.
- [7] Kalogirou, S. A. "Solar thermal collectors and applications". Progress in Energy and Combustion Science. p. 231-295, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128504000103>>. Acesso em: 19 mar. 2014.
- [8] Caballero, G. E. C. Estudo e modelagem dos componentes de um sistema dish stirling visando à otimização da potência e a eficiência do sistema, Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2014.
- [9] Enteria, N.; Akbarzadeh, A. Solar Energy Sciences and Engineering Applications. CRC Press, 2014. .
- [10] Stoffel, T. et al. Concentrating Solar Power: Best Practices Handbook for the Collection and Use of Solar Resource Data. p. 146. September, 2010. . Disponível em: <[http://www.osti.gov/greenenergy/rddetail?osti\\_id=989017](http://www.osti.gov/greenenergy/rddetail?osti_id=989017)>.
- [11] Stine, W. B.; Harrigan, R. Solar energy fundamentals and design. Willey Press, 1985.
- [12] Ragheb, M. Solar Thermal Power and Energy Storage. p. 52, 2014. . Disponível em: <[http://www.solarthermalworld.org/sites/gstec/files/story/2015-04-18/solar\\_thermal\\_power\\_and\\_energy\\_storage\\_historical\\_perspective.pdf](http://www.solarthermalworld.org/sites/gstec/files/story/2015-04-18/solar_thermal_power_and_energy_storage_historical_perspective.pdf)>.

- [13] Zobia, A. F. Handbook of renewable energy. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2011
- [14] Ullal, H. S. Polycrystalline Thin-Film Solar Cell Technologies, Lakewood. NREL .. December 2008
- [15] U.S. DOE. Photovoltaics: Technologies, Cost, and Performance. U.S. Department of Energy SunShot Vision Study, n. February, p. 68–96, 2012.
- [16] IEA. Technology Roadmap PV. 2013. .
- [17] Stoppato, A. "Life cycle assessment of photovoltaic electricity generation". 19th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems ECOS 2006, v. 33, n. 2, p. 224–32, 2008. . Disponível <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544207002137>>.
- [18] Solarpower Europe. Global Market Outlook for Solar Power 2015-2019. p. 32, 2014.
- [19] IEA. Technology Roadmap CSP;. Paris p. 52, 2013.
- [20] Malagueta, D. et al. "Potential and impacts of Concentrated Solar Power (CSP) integration in the Brazilian electric power system". Renewable Energy, v. 68, p. 223–35, Aug. 2014. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148114000809>>. Acesso em: 4 nov. 2014.
- [21] Bianchini, H. M. "Avaliação Comparativa De Sistemas De Energia Solar Térmica" Rio de Janeiro: Universidade Federal de rio de Janeiro, 2013.
- [22] Solar Power Survey of Thermal Storage for Parabolic Trough Power Plants Period of Performance p 61, Disponível em: <<http://www.nrel.gov/csp/troughnet/pdfs/27925.pdf>>.
- [23] Cárdenas, B.; León, N. "High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques". Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 27, p. 724–37, Nov. 2013. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032113004735>>. Acesso em: 24 mar. 2014.
- [24] Tian, Y.; Zhao, C. Y. "A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications". Applied Energy, v. 104, p. 538–53, Apr. 2013. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261912008549>>. Acesso em: 24 mar. 2014.
- [25] Sharaf, O. Z.; Orhan, M. F. "Concentrated photovoltaic thermal (CPVT) solar

collector systems: Part I – Fundamentals, design considerations and current technologies" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 1500–65, 2015. . Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115004955>>.

[26] Köberle, A. C.; Gernaat, D. E. H. J.; Van Vuuren, D. P. "Assessing current and future techno-economic potential of concentrated solar power and photovoltaic electricity generation". *Energy*, v. 89, p. 739–56, 2015. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544215007690>>.

[27] IHS. Top Solar Power Industry Trends for 2015. p. 21, 2015. . Disponível em: <[https://www.ihs.com/pdf/Top-Solar-Power-Industry-Trends-for-2015\\_213963110915583632.pdf](https://www.ihs.com/pdf/Top-Solar-Power-Industry-Trends-for-2015_213963110915583632.pdf)>.

[28] Pregger, T. et al. "Prospects of solar thermal hydrogen production processes" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 10, p. 4256–67, May 2009. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319909004352>>. Acesso em: 24 mar. 2014.

[29] Wang, M. et al. "The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 29, p. 573–88, Jan. 2014. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032113006308>>. Acesso em: 23 mar. 2014.

[30] Koumi Ngoh, S.; Njomo, D. "An overview of hydrogen gas production from solar energy" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 9, p. 6782–92, Dec. 2012. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032112004698>>. Acesso em: 21 mar. 2014.

[31] Onda, K. et al. "Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis" *Journal of Power Sources*, v. 132, n. 1-2, p. 64–70, May 2004. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775304001648>>. Acesso em: 17 oct. 2014.

[32] Kelly, N.; Gibson, T.; Ouwerkerk, D. "A solar-powered, high-efficiency hydrogen fueling system using high-pressure electrolysis of water: Design and initial results" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 11, p. 2747–64, Jun. 2008. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319908003248>>. Acesso em: 17 oct. 2014.

- [33] Hino, R. et al. "R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam. Nuclear Engineering and Design, v. 233, n. 1-3, p. 363–75, Oct. 2004. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0029549304002651>>. Acesso em: 10 oct. 2014.
- [34] Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W. "Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review" Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 128, p. 85–101, 2014. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.04.037>>.
- [35] Perret, R. Solar Thermochemical Hydrogen Production Research ( STCH ) Thermochemical Cycle Selection and Investment Priority. Sandia Report, n. May, p. 1–117, 2011. .
- [36] Karagiannakis, G. et al. "Hydrogen production via sulfur-based thermochemical cycles: Part 1: Synthesis and evaluation of metal oxide-based candidate catalyst powders for the sulfuric acid decomposition step" International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 4, p. 2831–44, 2011. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.083>>.
- [37] Kodama, T.; Gokon, N. "Thermochemical cycles for high-temperature solar hydrogen production" Chemical Reviews, v. 107, n. 10, p. 4048–77, 2007.
- [38] Summers, W. A.; Buckner, M. R. IV . G . Hybrid Sulfur Thermochemical Process Development Objectives for FY 2005. p. 323–8, 2008.
- [39] Guerra N. A. et al. "Process modelling and heat management of the solar hybrid sulfur cycle" International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, n. 13, p. 4461–73, 2015. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915002608>>.
- [40] General Atomics, High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power final technical report for the period. December, 2003.
- [41] Duigou, A. L. E. et al. Hythec : a search for a long term massive hydrogen production route. July, p. 13–5, 2005..
- [42] Yamawaki, M. et al. "Application of nuclear energy for environmentally friendly hydrogen generation" International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, n. 14, p. 2719–25, 2007.
- [43] Miller, J. E. et al. "Advancing Oxide Materials for Thermochemical Production of Solar Fuels" Energy Procedia, v. 49, p. 2019–26, 2014. . Disponível em:

- <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610214006687>>. Acesso em: 17 oct. 2014.
- [44] Nakamura, T. "Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures" *Solar Energy*, v. 19, n. 5, p. 467–75, 1977. .
- [45] Charvin, P. et al. "Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production" *Energy*, v. 32, n. 7, p. 1124–33, 2007. .
- [46] Diver, R. B. et al. "Solar Thermochemical Water-Splitting Ferrite-Cycle Heat Engines" *Journal of Solar Energy Engineering*, v. 130, n. 4, p. 041001, 2008. .
- [47] Roeb, M. et al. "Operational strategy of a two-step thermochemical process for solar hydrogen production" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 10, p. 4537–45, May 2009. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319908010355>>. Acesso em: 26 oct. 2014.
- [48] Martín, E. T. Estudio de alternativas para la producción de hidrógeno con ciclos termoquímicos y energía solar térmica de alta temperatura . Sevilla: Universidad de Sevilla, 2012.
- [49] Charvin, P. et al. "Analysis of solar chemical processes for hydrogen production from water splitting thermochemical cycles" *Energy Conversion and Management*, v. 49, n. 6, p. 1547–56, 2008. .
- [50] Weimer, A. et al. "Development of a Solar-thermal ZnO/Zn Water-splitting Thermochemical Cycle" University of Colorado. Final Report, 2009. . Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Development+of+a+Solar-thermal+ZnO/+Zn+Water-splitting+Thermochemical+Cycle#2>><http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Development+of+a+Solar-thermal+ZnO/Zn+Water-splitti>>.
- [51] Steinfeld, A. "Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, n. 6, p. 611–9, 2002. .
- [52] Rennels, R. Solar thermochemical hydrogen production project – progress toward industrial scale water splitting Solar Thermochemical Hydrogen Production Project, Las Vegas: Nevada University. . Disponível em: <<http://digitalscholarship.unlv.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1019&context=res>>. Acesso

em: 15 may. 2015.

[53] Francis, T. M.; Perkins, C.; Weimer, A. W. "Manganese oxide dissociation kinetics for the Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermochemical water-splitting cycle. Part 2: CFD model" *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 15, p. 4397–410, 2010. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2010.03.002>>.

[54] Onstotr, E. I.; Bruin, D. D. E. Thermochemical hydrogen production with the sulfur dioxide-iodine cycle by utilization of diprasedymium dioxymonosulfate as a recycle reagent. *International Journal of hydrogen energy*, v. 13, n. I, 1987. .

[55] Naterer, G. et al. "Recent Canadian advances in nuclear-based hydrogen production and the thermochemical Cu-Cl cycle" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 7, p. 2901–17, 2009. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.090>>.

[56] Wang, Z. et al. "Thermal design of a solar hydrogen plant with a copper–chlorine cycle and molten salt energy storage" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 17, p. 11258–72, Aug. 2011. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319910023451>>. Acesso em: 24 mar. 2014.

[57] Leybros, J. et al. "Plant sizing and evaluation of hydrogen production costs from advanced processes coupled to a nuclear heat source. Part I: Sulphur-iodine cycle" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 3, p. 1008–18, 2010. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.054>>.

[58] Liberatore, R. et al. "Energy and economic assessment of an industrial plant for the hydrogen production by water-splitting through the sulfur-iodine thermochemical cycle powered by concentrated solar energy" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 12, p. 9550–65, 2012. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.088>>.

[59] | Roeb, M.; Sattler, C." A review on solar thermal syngas production via redox pair-based water / carbon dioxide splitting thermochemical cycles." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 254–85, 2015. .

[60] Puttkamer, M. N. VON et al. "Material analysis of coated siliconized silicon carbide (SiSiC) honeycomb structures for thermochemical hydrogen production" *Materials*, v. 6, p. 421–36, 2013. .

[61] Roeb, M. et al. "Test operation of a 100kW pilot plant for solar hydrogen production

from water on a solar tower" *Solar Energy*, v. 85, n. 4, p. 634–44, Apr. 2011. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X10001623>>. Acesso em: 24 mar. 2014.

[62] Mcdaniel, A.; Ermanoski, I. *Solar Hydrogen Production with a Metal Oxide Based Thermochemical Cycle*. Albuquerque: 2014.

[63] De la calle, A. et al. "Modeling of a two-step solar hydrogen production plant" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 14, p. 10549–56, Jul. 2012. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036031991200910X>>. Acesso em: 29 sep. 2014.

[64] Gokon, N. et al. "Ferrite/zirconia-coated foam device prepared by spin coating for solar demonstration of thermochemical water-splitting" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 3, p. 2014–28, 2011. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.034>>.

[65] Mcdaniel, A. H. et al. "Nonstoichiometric perovskite oxides for solar thermochemical H<sub>2</sub> and CO production" *Energy Procedia*, v. 49, p. 2009–18, 2013. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.213>>.

[66] Hoekman, S. K. et al. "CO<sub>2</sub> recycling by reaction with renewably-generated hydrogen" *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 4, n. 1, p. 44–50, Jan. 2010. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583609001005>>. Acesso em: 24 mar. 2014.

[67] Yaccato, K. et al. "Competitive CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported noble metal catalysts in high throughput scanning mass spectrometer" *Applied Catalysis A: General*, v. 296, n. 1, p. 30–48, Nov. 2005. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X05005570>>. Acesso em: 19 apr. 2014.

[68] Takenaka, S. "Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, n. 10, p. 1065–73, Aug. 2004. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319903003070>>. Acesso em: 19 mar. 2014.

[69] Du, G. et al. "Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction" *Journal of Catalysis*, v. 249, n. 2, p. 370–9, 25 Jul. 2007. . Disponível em:

- <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951707001388>>. Acesso em: 20 mar. 2014.
- [70] HU, J. et al. "Catalyst development for microchannel reactors for martian in situ propellant production" *Catalysis Today*, v. 125, n. 1-2, p. 103–10, Jul. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586107000934>>. Acesso em: 27 apr. 2014.
- [71] Hashimoto, K. et al. "Advanced materials for global carbon dioxide recycling. *Materials Science and Engineering*" A, v. 304-306, p. 88–96, May 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092150930001457X>>.
- [72] Jacob, D. *Methanation of Carbon Dioxide*. Los Angeles; University of California, 2013.
- [73] Schlereth, D. *Kinetic and Reactor Modeling for the Methanation of Carbon Dioxide*. Munique: Technischen Universität München, 2015.
- [74] Kopyscinski, J.; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M. A. "Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009" *Fuel*, v. 89, n. 8, p. 1763–83, 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236110000359>>.
- [75] Agerborg, J.; Lingehed, E. *Integration of Power-to-Gas in Gasendal and GoBiGas*. Gotenburgo:Chalmers University, 2013. Disponível em: <<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/182610/182610.pdf>>.
- [76] Saravanamuttoo, H. I. H.; Rogers, G. F. C.; Cohen, H. *Gas Turbine Theory*. Fourth Edi ed. Cornwall: T. J. Press, 1996. .
- [77] Boyce, M. P. *GasTurbine Engineering Handbook*. Second ed. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2002. .
- [78] Wind, T.; Güthe, F.; Syed, K. "Co-firing of hydrogen and natural gases in lean premixed conventional and reheat burners (Alstom GT26)". *ASME Turbo Expo 2014*, p. 1–9, 2014. .
- [79] Ilbas, M. et al. "Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane-air mixtures: An experimental study" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, n. 12, p. 1768–79, 2006. .
- [80] Andersson, M.; Larfeldt, J.; Larsson, A. "Co-firing with hydrogen in industrial gas

turbines" SKC 2013. .

[81] Schonewald, R. "DOE Advanced IGCC/Hydrogen Gas Turbine Program at General Electric. 2012 " University Turbine Systems Research Workshop, October, 2012. .

[82] Bradley, T.; Marra, J. "Advanced hydrogen turbine development update" Proceedings of ASME Turbo Expo 2012, p. 1–9, 2012. .

[83] Santos, A. P. et al. "Analysis of Gas Turbine Performance with Inlet Air Cooling Techniques Applied to Brazilian Sites International Organization for Standardization". Journal of Aerospace Technology and Management, v. 4, n. 3, p. 341–53, 2012. .

[84] Chiesa, P.; Lozza, G.; Mazzocchi, L. "Using Hydrogen as Gas Turbine Fuel" Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, v. 127, n. 1, p. 73, 2005. . Disponível em: <<http://gasturbinespower.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=1422375>>. Acesso em: 28 oct. 2014.

[85] Taamallah, S. et al. Fuel flexibility, stability and emissions in premixed hydrogen-rich gas turbine combustion: Technology, fundamentals, and numerical simulations. Applied Energy, v. 154, p. 1020–47, 2015. . Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261915004997>>.

[86] Dennis, R. A.; Ames, R. Recovery Act : Advanced Hydrogen Turbine Development — General Electric. National Energy Technology Laboratory, p. 1–2, 2014.

[87] Bao, J.; Zhao, L. "A review of working fluid and expander selections for organic Rankine cycle" Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 24, p. 325–42, Aug. 2013. .

[88] Quoilin, S. et al. "Techno-economic survey of Organic Rankine Cycle (ORC) systems". Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 22, p. 168–86, Jun. 2013. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032113000592>>. Acesso em: 21 mar. 2014.

[89] Sandeep G. Oliver H. Market potential study for organic rankine cycle technology in india. Industrial Energy Efficiency. p. 68 New Delhi..

[90] Hattiangadi, A. Working Fluid Design for Organic Rankine Cycle (ORC) Systems. Delft: Delft University, 2013

[91] Rettig, A et al. "Application of Organic Rankine Cycles ( ORC )" World Engineer's

Convention, Sept 4-9, 2011, Geneva, Switzerland, p. 1–10, 2011.

[92] Izidoro, D. L. Recuperação de calor residual de baixa qualidade em usinas termelétricas de ciclo combinado Itajubá:Universidade Federal De Itajubá, 2016

[93] Wang, J. Global Warming's Increasingly Visible Impacts Environmental defense, 2005.

[94] UNFCCC. The Kyoto Protocol: Mechanisms International Emissions Trading Clean Development Mechanism Joint Implementation. New York: 2010 .

[95] Bancalari, E.; Chan, P.; Diakunchak, I. S. Advanced hydrogen turbine development. p. 1–16, 2000. .

[96] Iijima, M. et al. MHI 's Energy Efficient Flue Gas CO<sub>2</sub> Capture Technology and Large Scale CCS Demonstration Test at Coal-fired Power Plants in USA. Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, v. 48, n. 1, p. 26–32, 2011. .

[97] Vanek F, A. L. Energy systems engineering—evaluation and implimentation. Mc Graw-Hill New York: 2008.

[98] Stewart, C.; Hessami, M.-A. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration—the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. Energy Conversion and Management, v. 46, n. 3, p. 403–20, Feb. 2005. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890404000883>>. Acesso em: 31 may. 2014.

[99] Herzog H. What future for carbon capture and sequestration? Environmental Science & Technology v 35: p 148–53, [2001].

[100] Emerging Energy Technologies in Ireland, Sustainable Energy Ireland. p. 99, 2005..

[101] Scholes R, Monteiro P, Sabine CL, Systematic long-term Evolution, observations of the global carbon cycle. Trends in Ecology & 2009, v 24, p 30. 2009

[102] Energy, genomics:GTL Roadmap, U.S Department of energy. 2005

[103] IGBP, The terrestrial carbon cycle: implications for the kyoto protocol. Science v 280: p. 1393–4., 1998.

[104] Lehmann, J.; Gaunt, J.; Rondon, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - A review. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, v. 11, n. 2, p. 403–27, 2006. .

- [105] Raven J. Oceanic sinks for atmospheric CO<sub>2</sub>. *Plant, Cell & Environment*, v 22, p. 741–55., 1999 .
- [106] Shoji k, J. I. The costing of carbon credits from ocean nourishment plants. *Science of the Total Environment*, v 277, p. 27–31, [2001].
- [107] M Olaizola, T Bridges, S Flores, L Griswold, J Morency, Microalgal removal of CO<sub>2</sub> from flue gases: CO<sub>2</sub> capture from a coal combustor,. third annual conference on Carbon Capture and Sequestration. Alexandria, (2004)
- [108] LAUDE, A. et al. CO<sub>2</sub> capture and storage from a bioethanol plant: Carbon and energy footprint and economic assessment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 5, n. 5, p. 1220–31, Sep. 2011. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583611001046>>. Acesso em: 7 jun. 2014.
- [109] TIBA, C. Atlas Solarimétrico do Brasil: Banco de Dados Terrestres. Recife 2000. Disponível em: <<http://www.cresesb.cepel.br/publicacoes>>.
- [110] NREL. NRSDB Viewer. Disponível em: <<https://nsrdb.nrel.gov/nsrdb-viewer>>. Acesso em: 19 sep. 2016.
- [111] SENGUPTA, M. et al. Validation of the National Solar Radiation Database ( NSRDB ). European PV Solar Energy Conference and Exhibition, n. September, 2012. . Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy15osti/64981.pdf>>.
- [112] Araujo, A. S. Plano Estrategico de Desenvolvimeinto Econômico do Rio Grande Do Norte. Natal:
- [113] Thirumalai N C. Global Review of Solar Tower Technology. Karnataka p. 43. 2015
- [114] Energy brightsource. Palen Project facts. p. 1–2, 2015.
- [115] DOE. Solar Two. Washington D.C: p. 2 2008. . Disponível em: <<http://www.eren.doe.gov/sunlab>>.
- [116] Roeb, M. et al. "Sulphur based thermochemical cycles: Development and assessment of key components of the process" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 14, p. 6197–204, 2013. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.068>>.
- [117] Björkman, N. Heliostat Design. Estocolmo: KTH University, 2014.

- [118] Wagner, M. J. Simulation and Predictive Performance Modeling of Utility-Scale Central Receiver System Power Plants. Madison: University of Wisconsin, 2008. Disponível em: <<http://sel.me.wisc.edu/publications/theses/wagner08.zip>>.
- [119] Eustáquio, J. Simulação e análise do comportamento do campo de heliostatos de uma central de concentração solar termoelétrica de receptor central. Porto:Universidade do porto, 2011.
- [120] Joga, H.; Acosta, A. "Diseño de una planta termosolar de receptor central con sales fundidas como fluido de trabajo y sistema de almacenamiento"Madrid:Universidad Carlos III de Madrid, 2012.
- [121] Abuín, E. A. C. Diseño y análisis técnico- económico de una central solar termoelétrica con almacenamiento térmico en el norte de Chile. Santiago de Chile:Universidad de Chile, 2012.
- [122] Malagueta, D. C. Avaliação de alternativas para introdução da geração elétrica termosolar na matriz energética brasileira. Rio de Janeiro:Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2013.
- [123] Agrafioti, C. et al. "Hydrogen Production via Solar-Aided Water Splitting Thermochemical Cycles with Nickel Ferrite: Experiments and Modeling" IFAC Proceedings Volumes (IFAC-PapersOnline), v. 7, n. PART 1, p. 405–10, 2009.
- [124] Neises, M.; Roeb, M. "Kinetic investigations of the hydrogen production step of a thermochemical cycle using mixed iron oxides coated on ceramic substrates" International journal of energy research, v. 31, n. August 2007, p. 135–47, 2007..
- [125] Lange, M. Efficiency Analysis of Solar-Driven Two-Step Thermochemical Water-Splitting Processes Based on Metal Oxide Redox Pairs Aachen: RWTH Aachen 2014.
- [126] Kostoglou, M.; Lorentzou, S.; Konstandopoulos, A. G. "Improved kinetic model for water splitting thermochemical cycles using Nickel Ferrite" International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, n. 12, p. 6317–27, 2014. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.121>>.
- [127] Agrafiotis, C. C. et al. "Hydrogen production in solar reactors" Catalysis Today, v. 127, n. 1-4, p. 265–77, 2007.

- [128] Säck, J. P. et al. "Development of a system model for a hydrogen production process on a solar tower" *Solar Energy*, v. 86, n. 1, p. 99–111, Jan. 2012. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X11003367>>. Acesso em: 24 mar. 2014.
- [129] Solidworks. *Technical Reference - Solidworks Flow Simulation* DASSAULT SYSTEMS, 2014. .
- [130] Cerablanket thermal Isolation for high temperature. . Disponível em: <<http://www.morganthermalceramics.com/sites/default/files/datasheets/cerablanketcerachemcerachromeblanketenglish.pdf>>.
- [131] Sobachkin, A.; G. Dumnov. *Numerical Basis of CAD-Embedded CFD*. p. 20 USA.. .
- [132] Schaaf, T. et al. Methanation of CO<sub>2</sub> - storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energy, Sustainability and Society*, v. 4, n. 1, p. 1–14, 2014. . Disponível em: <<http://www.energysustainsoc.com/content/4/1/2>>.
- [133] Junaedi, C. et al. Compact and Lightweight Sabatier Reactor for Carbon Dioxide Reduction. 41st International Conference on Environmental Systems, p. 1–10, 2011. . Disponível em: <<http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20120016419&hterms=sabatier+reactor&q=N=0&Ntk=All&Ntt=sabatier+reactor&Ntx=mode+matchallpartial&Nm=123|Collection|NASA STI|17|Collection|NACA>>.
- [134] YUNUS A. ÇENGEL; BOLES, M. A. *Termodinámica*. Sexta Edic ed. Mexico D.F: Mc Graw Hill, 2009. .
- [135] Farmer, R. *Gas turbine World 2010 GTW Handbook*. Southport: Pequot, 2010..
- [136] Rua O, D. J. *Desenvolvimento de um Modelo Computacional para Monitoração e Diagnóstico de Centrais Termelétricas de Ciclo Combinado Utilizando o Método Termoeconômico*. Itajubá:Universidade Federal De Itajubá, 2013. Disponível em: <<http://saturno.unifei.edu.br/bim/0041971.pdf>>.
- [137] Algieri, A.; Morrone, P. "Energetic analysis of biomass-fired ORC systems for micro-scale combined heat and power (CHP) generation. A possible application to the Italian residential sector" *Applied Thermal Engineering*, Nov. 2013. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431113008132>>. Acesso em: 18 sep. 2014.

- [138] Drescher, U.; Brüggemann, D. "Fluid selection for the Organic Rankine Cycle (ORC) in biomass power and heat plants" *Applied Thermal Engineering*, v. 27, n. 1, p. 223–8, Jan. 2007. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431106001475>>. Acesso em: 21 mar. 2014.
- [139] Lai, N. A.; Wendland, M.; Fischer, J. "Working fluids for high-temperature organic Rankine cycles" *Energy*, v. 36, n. 1, p. 199–211, 2011. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.10.051>>.
- [140] Chacartegui, R. et al. "Alternative ORC bottoming cycles FOR combined cycle power plants" *Applied Energy*, v. 86, n. 10, p. 2162–70, Oct. 2009. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261909000737>>. Acesso em: 1 nov. 2014.
- [141] Martins, F.; Abreu, S. L.; Pereira, E. B. *Scenarios for solar thermal energy applications in Brazil*. **Energy Policy**, v. 48, p. 640–9, Sep. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301421512005113>>. Acesso em: 3 apr. 2014.
- [142] Neto, J. N. DE S. "Metodologia Para Aplicação De Integração Energética Numa Planta Industrial" Bahia: Universidade Federal de Bahia, 2005.
- [143] Oliveira, A. B. DE. "Avaliação da Eficiência Energética em um Sítio Industrial Utilizando Análise Pinch com Heurísticas e Técnicas de Projeto" Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do sul, 2005.
- [144] Hoffschmidt, B. "Development of ceramic volumetric receiver technology" *Mitteilung - Deutsche Forschungsanstalt fuer Luft- und Raumfahrt*, n. 10, p. 51–61, 2001.
- [145] Bell, I. H. et al. "Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 6, p. 2498–508, 2014. . Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie4033999>>.
- [146] SINNOT, R. K. *Chemical Engineering*. Fourth Edi ed. Oxford: ELSEVIER, 2005. v. 6.
- [147] Uusitalo, A. et al. "A thermodynamic analysis of waste heat recovery from reciprocating engine power plants by means of Organic Rankine Cycles" *Applied Thermal Engineering*, v. 70, n. 1, p. 33–41, 2014. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.04.073>>.

- [148] Nunes, S.; Peinemann, K. "Membrane technology: in the chemical industry" Second ed. Willey.
- [149] Hoelzner, K.; Szyszka, A. "Operation of 20 kWth gas-fired heating boilers with hydrogen, natural gas and hydrogen/natural gas mixtures. First test results from phase 1 (March 1993) of the Neunburg vorm Wald solar hydrogen project" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 19, n. 10, p. 843–51, Oct. 1994. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0360319994902003>>.
- [150] Bell, I. H. et al. "Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 6, p. 2498–508, 2014. . Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie4033999>>.
- [151] Baile, R. T. R. C. Analysis, synthesis and design of chemical processes. Fourth ed. Prentice Hall, 2012..
- [152] Aurangzeb, M.; Jana, A. K."Dividing wall column: Improving thermal efficiency, energy savings and economic performance" *Applied Thermal Engineering*, v. 106, p. 1033–41, 2016. . Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.06.079>>.
- [153] Augsburger, G. Thermo-economic optimisation of large solar tower power plants PAR. Lausanne:École Polytechnique Fédérale De Lausanne 2013..
- [154] Sargent, L. Assessment of Parabolic Trough and Power Tower Solar Technology Cost and Performance Forecasts Assessment of Parabolic Trough and Power Tower Solar Technology Cost and Performance Forecast NREL Chicago p. 344 2003.
- [155] Graf, D. et al. "Economic comparison of solar hydrogen generation by means of thermochemical cycles and electrolysis" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 17, p. 4511–9, Sep. 2008. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319908006587>>. Acesso em: 10 oct. 2014.
- [156] Perry, R. Perry ' s Chemical Engineers ' Handbook. Seventh Ed New York: Mc Graw Hill, 1999.
- [157] ESPM. Guia Salarial HAYS 2016. São Paulo: 2016.
- [158] Ponczek, V. P. Custo do Trabalho no Brasil Proposta de uma nova metodologia de mensuração. São Paulo: 2014.

- [159] Chueh, W. C. et al. "High-flux Solar-driven Thermochemical Dissociation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Using Nonstoichiometric Ceria" *Science* (New York, N.Y.), v. 330, n. 6012, p. 1797–801, 2010.
- [160] Balat, H.; Kirtay, E. "Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 14, p. 7416–26, Jul. 2010.
- [161] Houaijia, A. et al. Analysis and improvement of a high-efficiency solar cavity reactor design for a two-step thermochemical cycle for solar hydrogen production from water. *Solar Energy*, v. 97, p. 26–38, Nov. 2013. . Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X13003071>>. Acesso em: 17 oct. 2014.
- [162] IRENA. "Renewable Energy Technologies Cost Analysis Series: Concentrating Solar Power" *Comprehensive Renewable Energy*, v. 3, n. 2, p. 595–636, 2012
- [163] Nelson, A. T. et al. Thermal Expansion, Heat Capacity, and Thermal Conductivity of Nickel Ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 5, p. 1559–65, 2014. . Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12901>>.



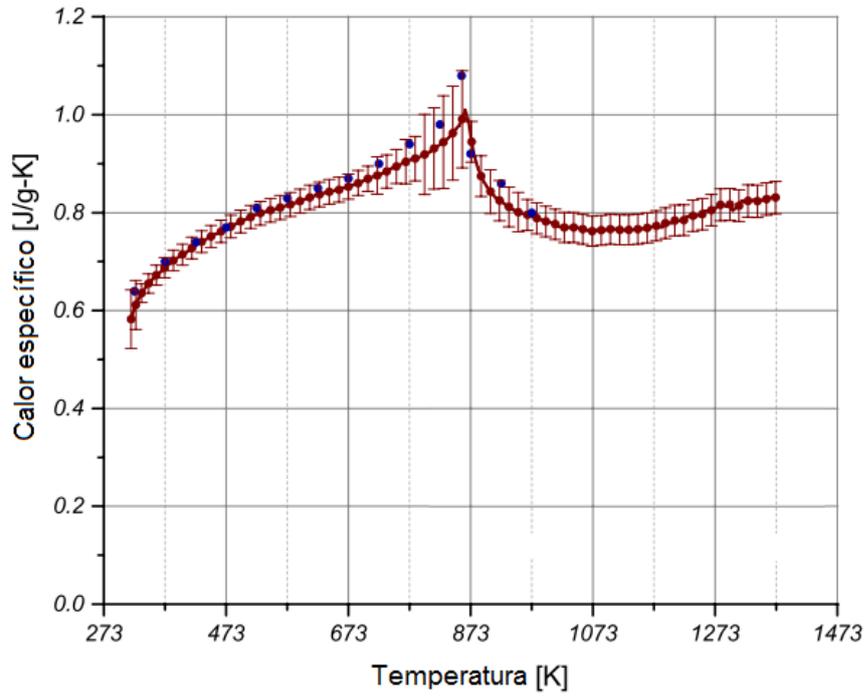


Figura A-1- 2. Calor específico do NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

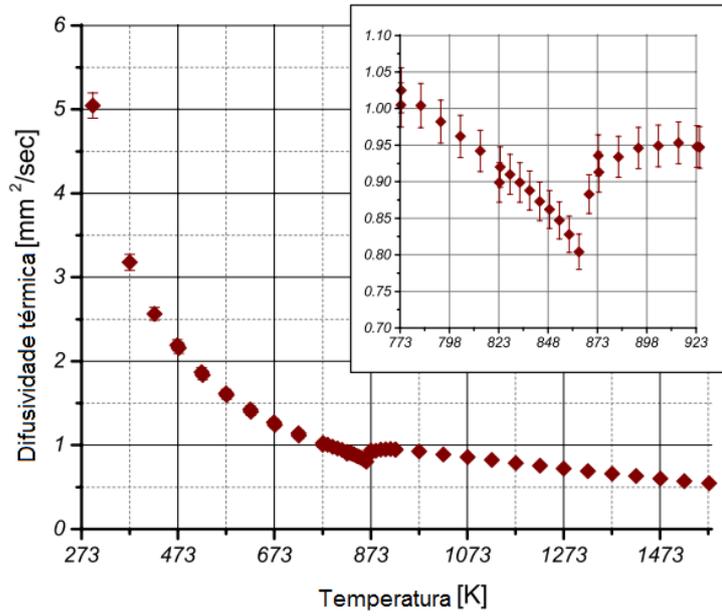


Figura A-1- 3. Difusividade térmica do NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## Apêndice 2. Propriedades termodinâmicas dos fluxos.

Tabela A-2- 1. Propriedades termodinâmicas dos fluxos no sistema de recuperação de calor e separação.

Ponto	P (kpa)	T (°C)	Vazão mássica kg/s				Energia fluxo	Fluxo de calor	Potência	Etiqueta
			H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	KW	kW	kWe	
1	101,3	30,0				2,19	275,6	9729,1		TC-1
2	101,3	969,9				2,19	10004,7			
3	101,3	30,0			2,430		764,2	2115,3		TC-2
4	101,3	819,7			2,430		2879,5			
5	101,3	819,7			1,215		1439,8			
6	101,3	937,9			1,215	2,19	11444,4	933,8		RV-1
7	101,3	1073,0			1,215	2,19	12378,2			
8	101,3	1073,0			1,215		1811,1	371,3		RV-2
9	101,3	1084,8	0,072		1,215	1,53	10680,1			
10	101,3	1135,5		0,53	1,215		4156,3			
11	101,3	40,0	0,072		1,215	1,53	951,0	-9729,1		TC-1
12	101,3	40,0		0,53	1,215		2040,9	-2115,3		TC-2
13	101,3	40,0		0,53	1,215		2040,9			
14	73,5	40,0			1,215		394,8		-171,8	CP-2
15	183,6	133,7			1,215		513,4			
16	27,8	40,0		0,53			1646,3		-131,5	CP-1
17	139,2	222,8		0,53			1737,1			
18	101,3	42,0		0,53			1647,2	-89,9		
19	101,3	32,0				4,30	577,2	89,9		TC-3
20	101,3	37,0				4,30	667,1			
21	101,3	40,0	0,072		1,215		694,6		-29,3	
22	116,5	52,8	0,072		1,215		724,0			CP-3
23	110,7	52,8			1,215		410,9		-152,3	
24	332,2	172,9			1,215		563,2			
25	22,8	52,8	0,072				313,1		-288,7	CP-5
26	113,8	243,0	0,072				512,3			
27	101,3	42,0	0,072				301,9	-210,4		TC-4
28	101,3	32,0				10,07	1350,9	210,4		
29	101,3	37,0				10,07	1561,3			

Tabela A-2- 2. Propriedades termodinâmicas dos fluxos no reator Sabatier e ciclo combinado.

Ponto	P (kpa)	T (°C)	Vazão mássica kg/s							Energia fluxo	Fluxo de calor	Potência	Etiqueta
			H <sub>2</sub>	Exaustao TG	Ciclopentano	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	DownQ	KW	kW	kWe	
33	101,3	30	0,068			0,374	0,000	0,000		463,08			
34	101,3	300	0,068			0,374	0,000	0,000		826,62	-363,5		
35	101,3	350	0,145			0,017	0,130	0,268		2229,41	-40,4		TC-5
36	101,3	300	0,145			0,017	0,130	0,000		1252,26			
37	101,3	350				0,001	0,130	0,001		120,81	-37,1		TC-6
38	101,3	300				0,001	0,130			97,28			
39	101,3	350					0,130			117,02	-115,6		TC-7
40	101,3	30					0,130			1,35			
41	405,2	143,1					0,130			36,57	-35,6	-46,9	CP-6
42	405,2	30					0,130			0,95			TC-8
43	1620,8	143,1					0,130			35,74		-46,3	CP-7
44	1620,8	42					0,130			3,10	-32,6		TC-9
45	101,3	150							4,117	960,05			
47	101,3	150							3,890	907,17	1331,5		Reator Sabatier 1
48	101,3	300							3,890	2238,69			
49	101,3	150							0,118	27,58	40,4		TC-5
50	101,3	300							0,118	68,07			
51	101,3	150							0,108	25,30	37,1		TC-6
52	101,3	300							0,108	62,43			
53	101,3	20	0,068			0,374	0,000	0,000		450,170	115,6		TC-7
54	101,3	108,2	0,068			0,374	0,000	0,000		565,841			
55	101,3	32						0,473		63,491	35,6		TC-8
56	101,3	50						0,473		99,091			
57	101,3	32						0,433		58,141	32,6		TC-9

58	101,3	50					0,433		90,741			
59	101,3	300						4,117	2369,189			
60	101,3	80						3,104	300,112	-1409,1		TC-10
61	101,3	290						3,104	1709,247			
62	101,3	80						7,213	697,254	3935,6		TC-11
63	101,3	326,3						7,213	4632,951			
64	101	315,5						10,317	6342,198	-196,6		TC-12
65	101,3	308,0						10,317	6145,586			
66	101,3	268,6						10,317	5142,892	-1002,6		TC-13
67	101,3	80						10,317	997,365	-4145,5		TC-14
TG1	101,3	533		7,976					7699,549			
TG2	101,3	90		7,976					3771,846	-3935,6		TC-11
ORC1	4000	232,1			9,660				5766,945	196,2		TC-12
ORC2	78,9	96,4			9,660				4426,427			
ORC3	78,9	61,9			9,660				3936,602	-489,8		TC-15
ORC3	78,9	41,9			9,660				3936,602			
ORC4	78,9	41,9			9,660				-137,374	4073,9		TC-16
ORC5	4000	44,2			9,660				-67,707	489,8		
ORC6	4000	70			9,660				422,118			
ORC7	4000	228,9			9,660				4567,639	4145,5		TC-14
ORC7	4000	228,9			9,660				5570,332			
ORC8	4000	228,9			9,660				5570,332	1002,6		TC-13
Cond1	101,3	28					243,668		28621,821			
Cond2	101,3	32					243,668		32695,798	4073,9		TC-16