



## **PROJETO DE GRADUAÇÃO**

# **SISTEMAS TECNOLÓGICOS POWER-TO-GAS: CONVERSÃO DE ELETRICIDADE EM HIDROGÊNIO E METANO**

Por,  
**Lucas dos Santos Sanches**

**Brasília, 18 de Novembro de 2018**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
Faculdade de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO

**SISTEMAS TECNOLÓGICOS POWER-TO-GAS:  
CONVERSÃO DE ELETRICIDADE EM  
HIDROGÊNIO E METANO**

POR,

**Lucas dos Santos Sanches**

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção  
do grau de Engenheiro Mecânico.

Banca Examinadora

Prof. Armando de Azevedo Caldeira Pires, UnB/  
ENM (Orientador)

---

Prof. Alysson Martins Almeida Silva, UnB/ ENM

---

Prof. Mário Olavo Magno de Carvalho, UnB/ ENM

---

---

## RESUMO

Tendo em vista a necessidade do uso de fontes de energia alternativa, o presente trabalho tem como objetivo realizar uma revisão sistemática do conhecimento científico relacionado ao uso do hidrogênio e do metano como forma de armazenamento de energia, por meio da pesquisa de artigos em bancos de dados; uma revisão teórica das tecnologias envolvidas num sistema Power-to-Gas (passando pela eletrólise da água, armazenamento de hidrogênio, captura de CO<sub>2</sub> e metanação), assim como de uma metodologia para cálculo de suas eficiências; e uma análise termodinâmica de um sistema Power-to-Gas, incluindo os diversos processos que o estruturam, e almejando uma possível inserção de tal no mercado. Os resultados obtidos incluem eficiências parciais e totais do sistema, uma discussão sobre os valores encontrados, assim como indicam aspectos passíveis de melhoria na instalação como um todo. A partir dos resultados, pode-se observar que uma possível solução para tornar as instalações P2G economicamente viáveis é o aproveitamento da energia térmica gerada pelos processos.

---

## ABSTRACT

Understanding the necessity of the use of alternative energy sources, the present project aims to produce a systematic review of the available scientific knowledge related to the use of hydrogen and methane as a way of energy storage, through research of articles in databases; a theoretical review of the technologies involved in a Power-to-Gas system (including water electrolysis, hydrogen storage, CO<sub>2</sub> capture and methanation), as well as of a methodology for calculating its efficiency; and a thermodynamic analysis of a Power-to-Gas system, including all the diverse processes that structure it, and allowing a possible insertion in the market. The results obtained include partial and total efficiencies of the system, a discussion about the acquired values, as well as indicate aspects where improvements are possible in the plant as whole. From the results, a possible solution to make P2G plants economically attractive stands out: using the surplus thermic energy provided as a product of the system's processes.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>v</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. O Tema em Estudo e Sua Relevância .....	1
1.2. Objetivos .....	3
1.3. Contexto Energético .....	5
1.4. Organização .....	3
<b>2. REVISÃO SISTEMÁTICA .....</b>	<b>6</b>
2.1. Análise Quantitativa .....	6
2.2. Análise Qualitativa .....	10
<b>3. METODOLOGIA DE ANÁLISE .....</b>	<b>13</b>
3.1. Sistemas Tecnológicos P2G e P2P .....	13
3.1.1. Eletrólise da Água .....	14
3.1.2. Armazenamento de Hidrogênio .....	18
3.1.3. Captura de CO <sub>2</sub> .....	20
3.1.4. Metanação .....	22
3.2. Procedimento de Balanço de Energia .....	25
3.3. Identificação dos Processos .....	27
3.3.1. Subsistema Eletrólise .....	28
3.3.2. Subsistema Metanação .....	30
3.3.3. Outras Considerações .....	33
<b>4. RESULTADOS .....</b>	<b>35</b>
4.1. Cenário 1 .....	36
4.2. Cenário 2 .....	37
4.3. Análise dos Resultados .....	38
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>41</b>
5.1. Proposta para Futuros Trabalhos .....	42
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>43</b>
<b>7. ANEXO .....</b>	<b>45</b>
7.1. Rotina para Elaboração dos Cálculos .....	45

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Planta comercial ETOGAS – Audi E-gas.....	2
Figura 2. Interface do Mendeley. ....	6
Figura 3. Exemplo de mapa gerado pelo VOSViewer. ....	7
Figura 4. Interface do SciMat.....	8
Figura 5. Evolução do número de artigos relacionados ao tema.....	9
Figura 6. Evolução das palavras-chave relacionadas ao tema ao longo do tempo.....	10
Figura 7. Cluster da palavra METHANATION e suas ligações. ....	11
Figura 8. Fluxograma de Processos.....	34
Figura 9. Resultados do Subsistema Eletrólise. ....	38
Figura 10. Resultados do Subsistema Metanação. ....	39
Figura 11. Resultados do Sistema P2G. ....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Artigos de maior relevância para o trabalho.....	11
Tabela 2. Comparação entre os métodos de eletrólise.....	17
Tabela 3. Propriedades termodinâmicas utilizadas.....	26
Tabela 4. Identificação de processos.....	27
Tabela 5. Eficiências parciais obtidas no Cenário 1.....	36
Tabela 6. Eficiências parciais obtidas no Cenário 2.....	37

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. O Tema em Estudo e Sua Relevância

O desenvolvimento de tecnologias que auxiliem na utilização de fontes de energia renovável, tais quais as energias eólica ou solar visa minimizar o impacto da intermitência na geração de tais energias. Isto é, não é possível garantir a uniformidade e continuidade dos ventos em determinado lugar, assim como a incidência solar em determinados períodos do ano. Visto que a sociedade atual necessita vitalmente do fornecimento de energia em larga escala, ficar à mercê de condições climáticas não é uma possibilidade. Uma solução estudada para contornar esse problema é o armazenamento de energia, garantindo um estoque para os momentos de instabilidade na geração. Algumas das alternativas de desenvolvimento dessas tecnologias consistem em reduzir os custos totais de geração e transmissão, eliminar barreiras de mercado existentes, principalmente no âmbito internacional, e elevar a confiança de investidores em todo esse progresso tecnológico. (World Energy Council, 2016; Koysoumpa, Bergins and Kakaras, 2018)

Atualmente, existem diversos estudos acerca do armazenamento de energia, sendo os mais relevantes sobre hidrelétricas reversíveis, ar comprimido, ar líquido, baterias, supercapacitores, supercondução magnética, gás natural sintético (GNS), energia térmica e hidrogênio. Todas essas técnicas de armazenamento de energia possuem fatores favoráveis e contrários à sua utilização. Dentre esses fatores, vale ressaltar a atual predominância das hidrelétricas reversíveis, o alto investimento corrente nos últimos anos no desenvolvimento de baterias e a utilização da energia térmica como forma de armazenar energia em uma forma alternativa a eletricidade, permitindo uma utilização mais específica. No caso da utilização do hidrogênio e do GNS, uma vantagem considerável seria a possibilidade de usar a infraestrutura já existente para o transporte de gases, facilitando a distribuição, ou permitindo a aplicação direta em processos industriais. (Lazkano, Nøstbakken and Pelli, 2017)

A utilização da energia gerada por fontes de energia renovável para formar moléculas de hidrogênio a partir da água é uma alternativa para estocar energia quimicamente, podendo tal energia ser utilizada posteriormente por meio de um processo químico em células de carga para gerar eletricidade ou por meio da metanação para produzir metano. A reação da eletrólise para formação de hidrogênio a partir da água pode ser descrita pela Eq. 1 (Ghaib and Ben-Fares, 2018):



Com o intuito de estudar, desenvolver e avaliar a viabilidade desta tecnologia, este projeto se propõe a analisar a utilização de energia para a formação de hidrogênio a ser armazenado e

posteriormente utilizado ou transformado em metano por meio de outro processo químico para inserção deste no mercado de combustíveis. A conversão de eletricidade em hidrogênio e GNS é conhecida como tecnologia Power-to-Gas (P2G).

A metanação consiste num processo onde o hidrogênio seria utilizado junto ao gás carbônico capturado para a formação do metano e de água, pela reação descrita na Eq. 2:



O desenvolvimento de tecnologias à base de hidrogênio vem ganhando evidência nos últimos tempos devido a toda a expectativa depositada na sua utilização. Recentemente ocorreu o lançamento de um grupo industrial chamado *New Hydrogen Council*, que consiste em CEOs de 13 grandes empresas com interesses comerciais na utilização de hidrogênio. Dentre as empresas destacam-se a BMW Group, a Honda, a Hyundai Motors, a Kawasaki, a Royal Dutch Shell e a Toyota, que juntas, planejam investir 10 bilhões de euros nos próximos 5 anos em tecnologias relacionadas ao hidrogênio. O interesse dessas empresas mostra a importância que as tecnologias P2G podem vir a ter em um futuro próximo.



*Figura 1. Planta comercial ETOGAS – Audi E-gas.*

Atualmente a Alemanha é o país de maior destaque nas tecnologias P2G, seguida por outros países europeus (Na figura 1 podemos observar a planta ETOGAS – Audi e-gas, uma das maiores instalações P2G atualmente). Alguns países asiáticos como a China e o Japão também têm investido em pesquisas na área. (Hydrogen Council, 2018; Koytsoumpa, Bergins and Kakaras, 2018)

## 1.2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência energética de um sistema P2G (Power-to-Gas). Esse sistema compreenderá dois subsistemas principais: a produção de hidrogênio pela eletrólise da água e a produção de metano a partir desse hidrogênio.

Como objetivos específicos, destacam-se:

- 1 – A caracterização do conhecimento científico existente, através de uma análise sistemática;
- 2 – A identificação e descrição do estado-da-arte das tecnologias envolvidas num sistema P2G; e
- 3 – O cálculo das eficiências parciais de cada processo envolvido nos subsistemas analisados.

Para a execução deste objetivo, será realizada uma revisão sistemática da literatura científica por meio de artigos para se obter um domínio de todo o conteúdo e possibilitar uma caracterização realista das tecnologias disponíveis. O intuito dessa pesquisa é avaliar a possibilidade da produção de metano a partir do hidrogênio para a inserção desse na cadeia industrial, o que impactaria de maneira positiva nos incentivos à utilização desta tecnologia. O metano possui, assim como o hidrogênio, grande potencial energético e já é utilizado como fonte de energia atualmente, o que facilitaria seu aproveitamento.

Para quantificar essa análise será feito um estudo termodinâmico dos sistemas descritos neste projeto. Tal análise será realizada efetuando-se balanços energéticos de cada processo, com base nos valores de entrada e saída de energia em cada situação. Obtidas as eficiências parciais e totais do sistema, poderão ser feitas conclusões a respeito da viabilidade do sistema, assim como sugestões para o desenvolvimento dessa tecnologia.

## 1.3. Contexto Energético

O desenvolvimento da humanidade sempre foi dependente da disponibilidade e da eficiência na utilização dos recursos energéticos disponíveis, primeiro o fogo e a geração de energia em pequena escala como em moinhos, e assim por diante. Com o passar do tempo a humanidade passou a depender do trabalho físico para se desenvolver, visto que não haviam fontes de geração de energia em larga escala. Isso mudou na Revolução Industrial do século XVIII, iniciada na Inglaterra, onde as máquinas começaram a assumir o papel da produção em larga escala e do transporte. A utilização da queima de combustíveis passou a exercer um papel de suma importância na sociedade da época por permitir um desenvolvimento econômico e social vertiginoso em um ponto da história que marcou o início de uma nova era. (Fouquet, 2016; Gismondi, 2018)

A primeira Revolução Industrial serviu como marco para uma crescente economia global sustentada pela dependência dos combustíveis fósseis e sua consequente combustão para a geração de

energia. Tais combustíveis estão entre os bens naturais mais importantes da economia atual, devido à dependência de toda a sociedade em consumir energia. Atualmente cerca de 80% (World Energy Council, 2016) da matriz energética global é composta por combustíveis fósseis, cerca de um terço só por derivados do petróleo, e o resto basicamente por gás natural e carvão mineral. (Abas, Kalair and Khan, 2015)

Recentemente, os problemas decorrentes da utilização extensiva dos combustíveis fósseis vêm emergindo e mostrando sua gravidade. No século XX algumas crises econômicas globais decorreram da dependência de diversos países na importação de petróleo (controlado em grande parte por alguns poucos países produtores), tais crises são quase que inevitáveis devido ao fato de que basicamente toda a base industrial e urbana dos países depende dos combustíveis fósseis para operar (Lenferna, 2018). Além disso, cada vez mais se evidenciam os problemas ambientais decorrentes do uso extensivo de combustíveis fósseis, além dos resíduos físicos gerados pela sociedade de consumo atual e todas as consequências negativas provenientes de tais danos ecológicos. (Gismondi, 2018)

Em resposta ao crescimento dos problemas relacionados ao uso de combustíveis fósseis, as fontes de energia limpas e renováveis têm conquistado espaço aos poucos nas diversas matrizes energéticas ao redor do planeta. Além de reduzir os danos ambientais a um patamar mínimo quando comparados aos danos atuais, o investimento nesse tipo de energia pode garantir a segurança energética de estados e nações que atualmente dependem de importações; esse é caso de grandes economias como, por exemplo, a do Japão. Alguns países como a China têm investido fortemente em energias renováveis, principalmente a eólica e a solar, que são as fontes em maior destaque atualmente. (Fouquet, 2016)

A percepção de que está havendo uma gradual transição da matriz energética global, mesmo que em seus primeiros passos, tem estimulado o desenvolvimento de diversas tecnologias relacionadas. Existe, porém, uma condição primordial para que esta transição estabeleça raízes confiáveis e possa se desenvolver num ritmo adequado para evitar impactos ambientais globais que gerem danos irreversíveis (Lenferna, 2018). Essa condição é que a geração de energias renováveis seja economicamente mais rentável do que a utilização de combustíveis fósseis. Essa é uma gigantesca barreira que precisa ser superada e pode ser considerada como um dos desafios a serem batidos pelo ser humano no século XXI (Abas, Kalair and Khan, 2015). Além de ter que garantir taxas competitivas, as energias renováveis se encontram em desvantagem em mais um aspecto quando comparadas aos combustíveis fósseis: toda a nossa sociedade está moldada com base na matriz energética atual. Meios de transporte, grandes indústrias, centros comerciais, cidades, portos, e até mesmo o campo possuem máquinas, meios de distribuição, e diversas outras tecnologias adaptadas, e isso só mostra como esta transição é um processo longo, complexo e que precisa ser tratado com urgência. (Abas, Kalair and Khan, 2015)

Visando atender a essa condição primordial da transição energética, algumas medidas vêm sendo tomadas em diversos setores de geração, distribuição e consumo de energia. A flexibilidade na

geração é uma dessas medidas, assim com o controle da demanda, a maior interconexão entre os operadores e o armazenamento de energia. Todos esses setores possuem muito espaço para aprimoramentos e, sem dúvida, o caminho para o progresso inclui o desenvolvimento de todas essas áreas, mas, tecnologicamente, o armazenamento de energia é o setor que tem o maior potencial, principalmente por possibilitar um desenvolvimento associado de energias renováveis. (Dunn, 2002)

No limite dessa linha de raciocínio, a viabilidade econômica de uma possível nova matriz energética global depende do desenvolvimento de novas tecnologias e do desenvolvimento de tecnologias já existentes. Conforme tais tecnologias se provem viáveis, sua produção tenderá a ocorrer em larga escala e isso consequentemente elevará a rentabilidade e velocidade de toda essa transição. (Dunn, 2002)

#### **1.4. Organização**

Este trabalho será organizado de forma a permitir que qualquer leitor interessado na área de armazenamento de energia possa entender o passo-a-passo das tecnologias P2G e, com o embasamento teórico adequado, possa analisar os resultados aqui obtidos, permitindo a utilização destes para uma pesquisa futura ou para aplicação em uma instalação real.

Em um primeiro momento, será feita uma revisão do conhecimento científico envolvido na elaboração deste trabalho, considerando todas as tecnologias necessárias para uma instalação P2G e seu atual estado de desenvolvimento. Feito isso, tais tecnologias serão descritas detalhadamente para que seja possível a concepção de variados sistemas, que poderão ser analisados com a metodologia de cálculo apresentada.

Por fim, após a concepção de um sistema e dois cenários para análise, os resultados de uma simulação termodinâmica serão apresentados e discutidos, visando observar a viabilidade da aplicação do sistema analisado, assim como aspectos passíveis de melhoria nos processos.

## 2. REVISÃO SISTEMÁTICA

### 2.1. Análise Quantitativa

O uso de artigos científicos de diversas revistas serviu como base para a elaboração deste trabalho. Os temas estudados abrangem diversas áreas da ciência, principalmente a área de energia e a área química. Além de artigos, alguns livros, projetos acadêmicos e dados governamentais também foram utilizados.

Dentre as revistas mais acessadas vale destacar a International Journal of Hydrogen Energy, a Applied Energy e a Renewable and Sustainable Energy Reviews. Para facilitar e otimizar a pesquisa e análise de artigos científicos alguns *softwares*(Mendeley, VOSViewer, Scimat) foram utilizados.

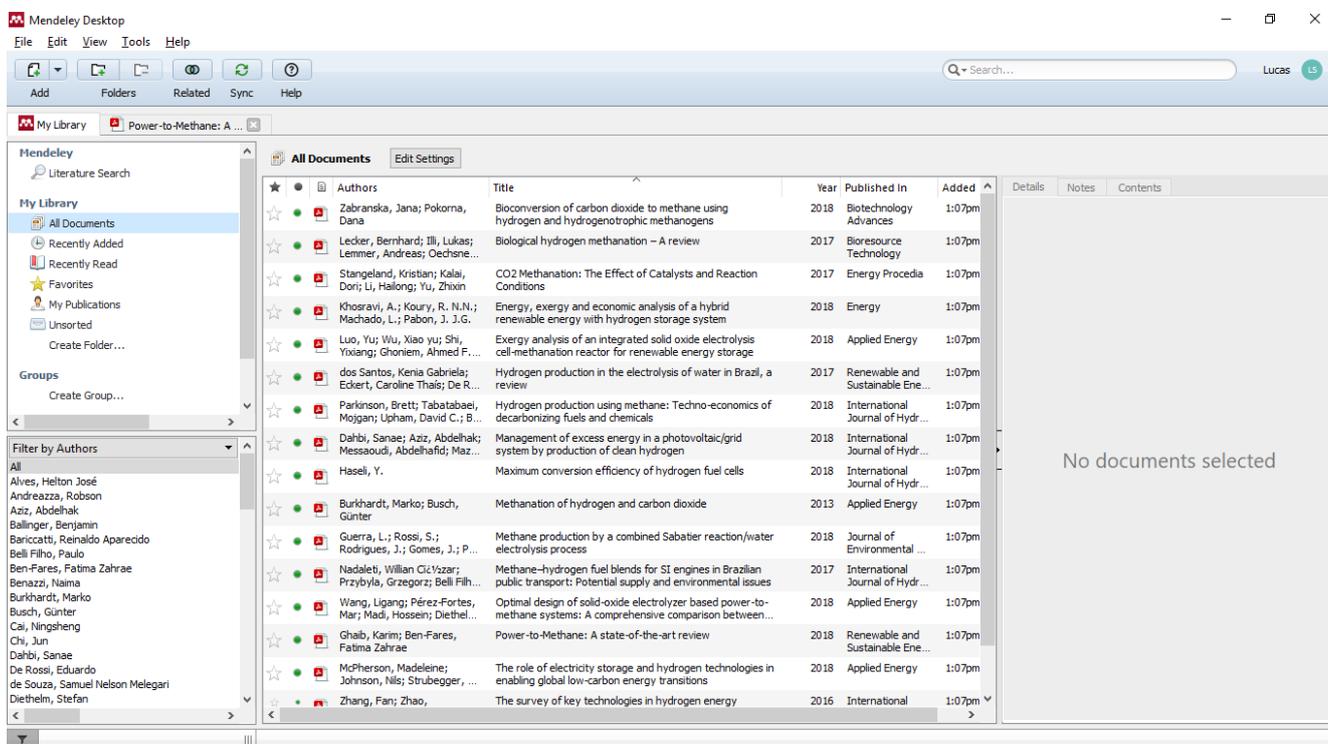


Figura 2. Interface do Mendeley.

Para uma melhor organização dos artigos estudados e uma análise mais eficiente destes, o *software* Mendeley foi utilizado. A interface do programa pode ser visualizada na Fig 2. acima.

Com o auxílio do programa, é possível a elaboração de um catálogo com todos os artigos estudados de uma maneira extremamente eficiente, com a separação por ano de publicação, nome do autor, título, revista, entre outros. Tal organização é de primordial importância para uma correta fundamentação dos dados e sua consequente referência, que também é muito facilitada pelo programa. Além disso, o *software* é integrado à internet e associa o usuário a uma conta na plataforma.

A sua simples utilização acarreta num perfil traçado que gera sugestões de artigos para leitura, baseadas nos artigos utilizados dentro do programa, o que facilita muito a pesquisa de artigos relevantes ao trabalho. Outra vantagem de sua utilização é a possibilidade de executar o acesso remoto aos dados utilizados, havendo uma nuvem que armazena os artigos online e permite a sua utilização em vários computadores.

O uso das diversas bases de dados disponíveis para pesquisa possibilitou o acesso ao conhecimento necessário para a elaboração deste trabalho, mas para refinar e aprimorar essa pesquisa, outros *softwares* foram utilizados. O VOSViewer é um *software* desenvolvido na Universidade de Leiden, na Alemanha, que permite a inserção de resultados obtidos numa pesquisa feita em algum banco de dados científico e uma discriminação desses dados formando uma espécie de mapa. Tal mapa associa os diversos artigos e resultados da pesquisa de acordo com sua relevância e associação.

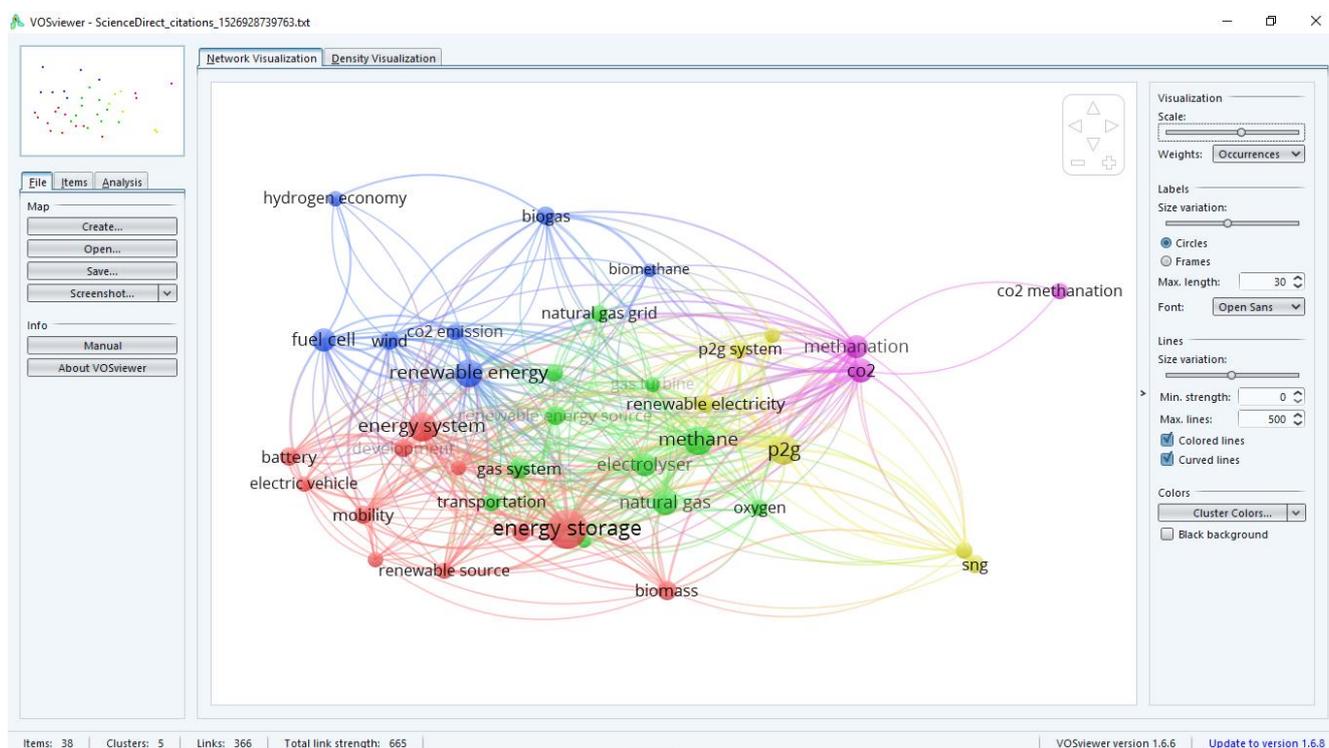


Figura 3. Exemplo de mapa gerado pelo VOSViewer.

Um mapa gerado pelo VOSViewer (Fig. 3.) pode ser de extrema utilidade para estabelecer conexões entre temas ou palavras-chaves, além de evidenciar quais as revistas com maior destaque em determinadas áreas de pesquisa. Essas informações permitem um refinamento das buscas realizadas para os artigos de maior interesse para o trabalho.

Um mapa gerado pelo VOSViewer organiza a linha de pesquisa através de *clusters*, ligando os itens do mapa de acordo com a ocorrência de palavras-chave, autores, revistas ou outros fatores de forma

semelhante. A intensidade da ligação entre as palavras-chave vai definir a sua importância na linha de pesquisa como um todo, indicando quais os temas mais relevantes para o estudo.

Um outro *software* utilizado com o intuito de refinar as pesquisas foi o SciMat. O SciMat funciona de maneira semelhante ao VOSViewer, trabalhando com arquivos fornecidos por bases de dados e possibilitando a análise desses arquivos, filtrando palavras-chave ou autores, associando palavras equivalentes e definindo períodos para observação. Como resultados o SciMat fornece alguns dados distintos do VOSViewer, com destaque para a relevância das palavras-chave ao longo do tempo, fornecendo informações sobre progresso e desenvolvimentos das pesquisas, e para a associação entre palavras-chave entre si, podendo haver um detalhamento dos *clusters* que ligam tais palavras.

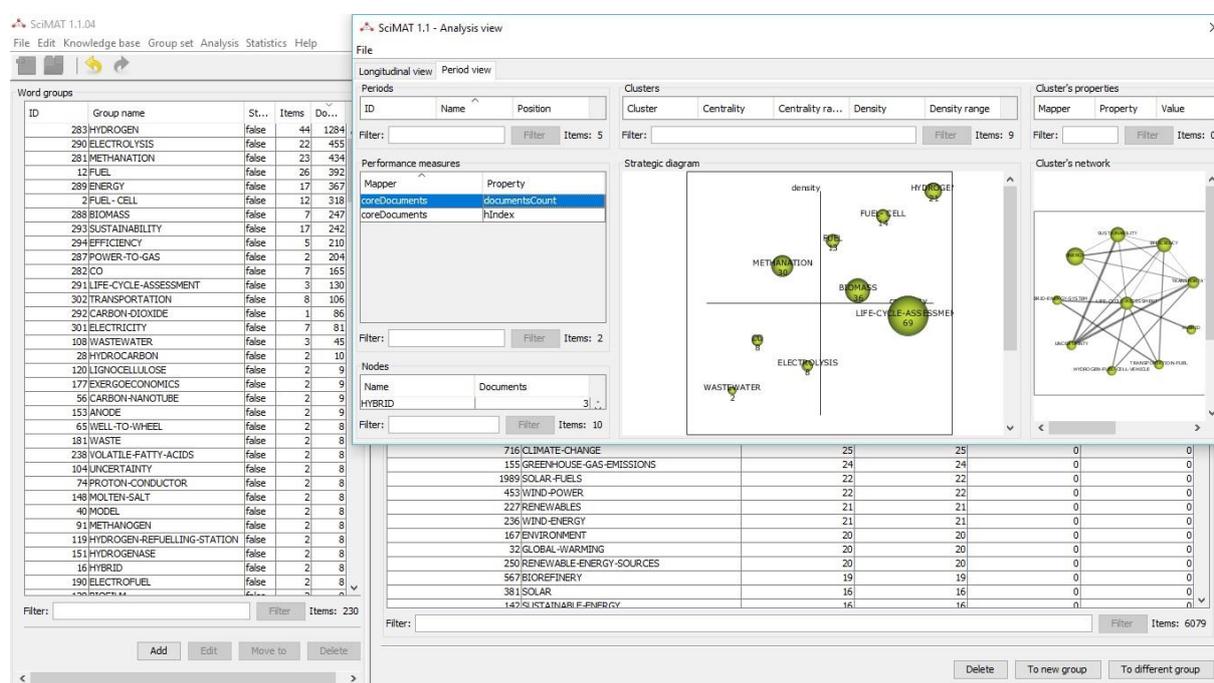


Figura 4. Interface do SciMat.

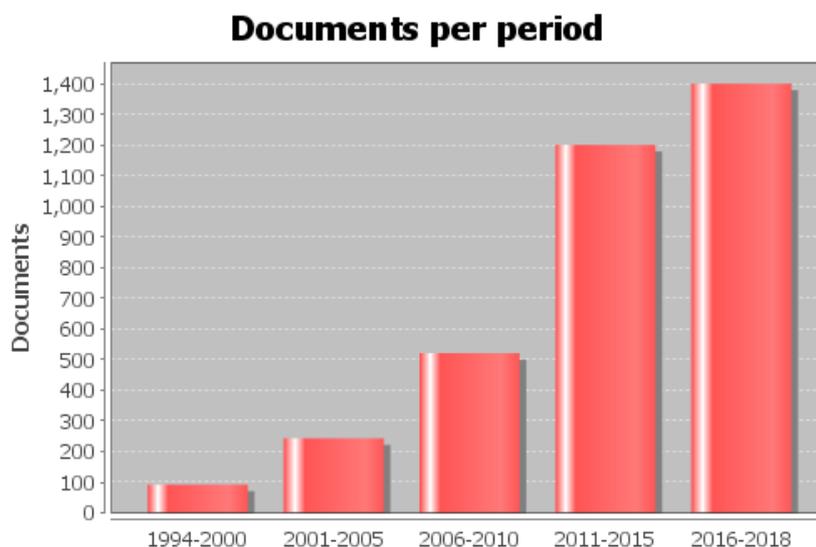
Na figura 4 pode-se observar a interface do programa SciMat, com algumas de suas funções como seleção de palavras-chave e análise de *clusters* de acordo com a relevância de cada palavra-chave para o tema.

Embora dois programas de análise bibliométrica tenham sido apresentados anteriormente, somente o SciMat foi utilizado para a análise de dados e obtenção de resultados concretos. A escolha por esse *software* se deve à facilidade na filtragem das palavras que devem ser analisadas e à qualidade do resultado final, que fornece informações mais relevantes para o estudo.

A base de dados utilizada para essa revisão foi o ScienceDirect, e a busca por palavras-chave incluíram muitos dos termos relacionados ao tema deste trabalho, incluindo eletrólise, metanação, energia renovável, hidrogênio, armazenamento de energia, captura de CO<sub>2</sub>, etc.

Essa revisão engloba 3458 artigos produzidos desde o ano de 1994 até o ano de 2018, e que foram escritos por um total de 9135 autores. As palavras com maior ocorrência nesses documentos são: HYDROGEN, HYDROGEN-PRODUCTION, RENEWABLE ENERGY, POWER-TO-GAS e BIOMASS, nessa ordem.

O primeiro parâmetro importante a ser adotado nesta revisão foi a divisão dos períodos de análise em anos de publicação. Os períodos selecionados foram: 1994-2000(92 artigos), 2001-2005(243 artigos), 2006-2010(521 artigos), 2011-2015(1201 artigos) e 2016-2018(1401 artigos). Essa simples divisão permite observar o crescimento exponencial das pesquisas relacionadas ao tema, evoluindo muito principalmente nos últimos 8 anos (Fig 5.).



*Figura 5. Evolução do número de artigos relacionados ao tema.*

Após a divisão das publicações por período, foi feita uma filtragem das palavras-chave para evitar redundância ou incoerência nos resultados. Essa filtragem é feita de maneira a unir em um único grupo palavras que venham a ter o mesmo significado ou que englobem o mesmo tema, como por exemplo: HYDROGEN PRODUCTION e HYDROGEN GENERATION, ou ELECTROLYSIS e ELECTROLYZER. O procedimento de filtragem não vai ser elaborado aqui devido à complexidade e extensão dessa etapa, esse procedimento também acaba sendo utilizado para reunir em único grupo palavras que venham a variar em número, ou devido a alguma alteração na sua escrita.

## 2.2. Análise Qualitativa

Os primeiros resultados a serem discutidos aqui serão os resultados obtidos na análise bibliométrica do tema, feita com auxílio do SciMat. Essa análise foi feita buscando obter a evolução e a relevância das principais palavras-chave relacionadas com o tema ao longo do tempo, e podemos observar essa progressão na Fig. 6:

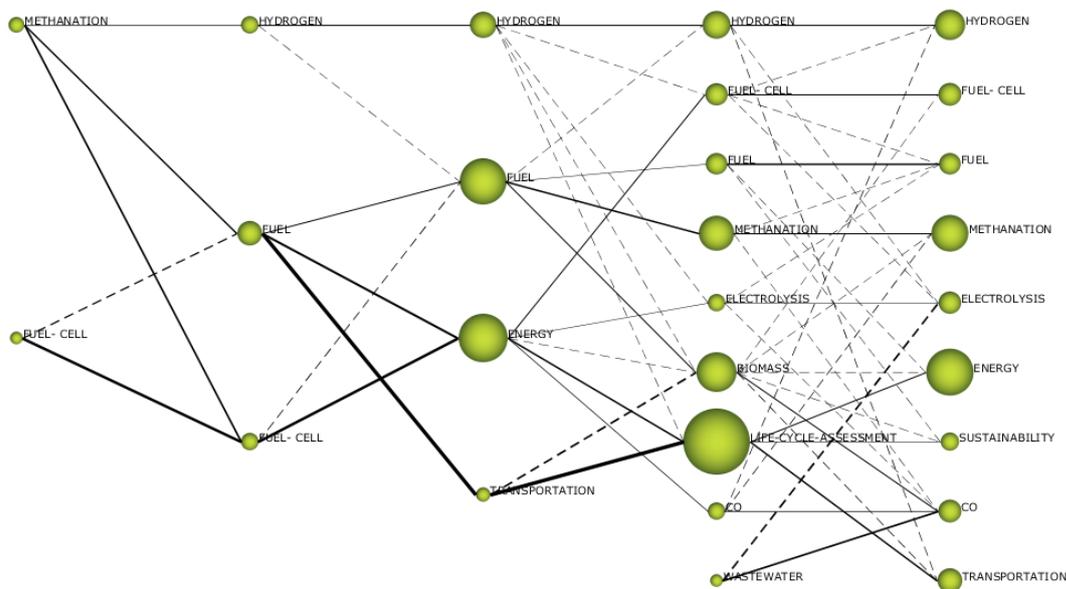


Figura 6. Evolução das palavras-chave relacionadas ao tema ao longo do tempo.

Nota-se o aumento do número de palavras-chave relevantes ao tema, e também o aumento da relação entre tais palavras-chave. Como resultado da análise, temos que nos últimos anos as palavras mais estudadas são: ENERGY, METHANATION, HYDROGEN, FUEL-CELL, TRANSPORTATION, FUEL, ELECTROLYSIS, SUSTAINABILITY E CO (Monóxido de carbono).

Cada uma dessas palavras-chave gera um *cluster* associado a ela com todas as suas ligações a outras palavras-chave. Podemos observar na Fig. 7 o *cluster* da palavra-chave METHANATION no período de 2016-2018:

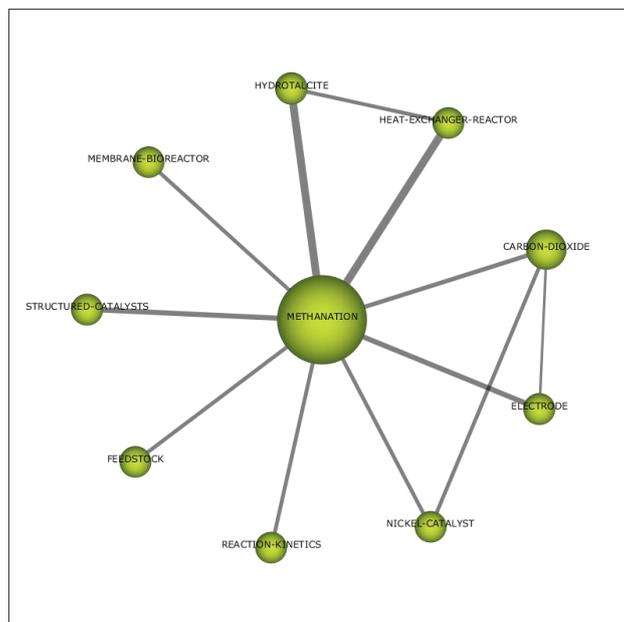


Figura 7. Cluster da palavra METHANATION e suas ligações.

Com esse *cluster* pode-se notar, por exemplo, a importância dos reatores e catalisadores para a metanação, e conseqüentemente sua pesquisa e análise. Os *clusters* não serão individualmente analisados aqui por serem muitos e por sua individualidade não ser tão relevante. Juntamente aos *clusters*, o SciMat fornece também os documentos mais relevantes para cada uma das palavras-chave analisadas, indicando por onde deve ser feita a revisão sistemática.

A tabela 1 a seguir lista os artigos mais relevantes para este projeto:

Tabela 1. Artigos de maior relevância para o trabalho.

Título	Ano	Observação	Referência
An integrated techno-economic and life cycle environmental assessment of power-to-gas systems	2017	Análise ambiental e econômica de alguns sistemas P2G	Kotowicz, Janusz Węcel, Daniel Jurczyk, Michał
Calculation and analysis of efficiencies and annual performances of Power-to-Gas systems	2018	Metodologia de cálculo de eficiência	Frank, Elimar Gorre, Jachin Ruoss, Fabian Friedl, Markus J.
Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-	2018	Revisão dos conceitos de eletrólise	Buttler, Alexander Spliethoff, Hartmut

to-gas and power-to-liquids: A review			
CO <sub>2</sub> Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions	2017	Análise dos catalisadores usados na metanação	Stangeland, Kristian Kalai, Dori Li, Hailong Yu, Zhixin
Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review	2016	Métodos de armazenamento de energia	Aneke, Mathew Wang, Meihong
Methanation of hydrogen and carbon dioxide	2013	Técnica de metanação	Burkhardt, Marko Busch, Günter
Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO <sub>2</sub>	2017	Revisão de projetos P2G	Bailera, Manuel Lisbona, Pilar Romeo, Luis M. Espatolero, Sergio
Power-to-gas systems for absorbing excess solar power in electricity distribution networks	2016	Mapeamento de sistemas P2G desde a geração PV até a distribuição	Estermann, T. Newborough, M. Sternner, M.
Power-to-Methane: A state-of-the-art review	2018	Revisão de conceitos fundamentais para o processo P2G	Ghaib, Karim Ben-Fares, Fatima Zahrae
Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review	2016	Análise extensiva de tecnologias P2G	Götz, Manuel Lefebvre, Jonathan Mörs, Friedemann McDaniel Koch, Amy Graf, Frank Bajohr, Siegfried Reimert, Rainer Kolb, Thomas
The survey of key technologies in hydrogen energy storage	2016	Tecnologias de produção, armazenamento e utilização de hidrogênio	Zhang, Fan Zhao, Pengcheng Niu, Meng Maddy, Jon
Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production	2018	Tecnologias de eletrólise para produção de hidrogênio	Chi, Jun Yu, Hongmei

## 3. METODOLOGIA DE ANÁLISE

### 3.1. Sistemas Tecnológicos P2G

A operação de uma rede elétrica, seja ela em pequena ou larga escala, requer uma estabilidade na transmissão, de modo que a oferta e a demanda de energia sejam mantidas em equilíbrio por meio da regulação de voltagem e frequência de toda a rede. No Brasil, essa regulação é feita pelo ONS (Operador Nacional do Sistema Elétrico) e a maior parte do país está integrada em uma única rede, com poucas exceções. A inserção das energias renováveis intermitentes (solar e eólica, por exemplo) em uma rede acarreta no aumento da dificuldade em regular o sistema, havendo momentos onde a demanda não exige um grande potencial de geração, forçando a interrupção do fornecimento de energia para o sistema. Armazenar e utilizar essa energia excedente que de outra maneira seria desperdiçada é o foco das tecnologias Power-to-Gas (P2G). (Bailera *et al.*, 2017)

As tecnologias P2G exploram a inserção da energia elétrica armazenada em algum momento diretamente em uma rede de gasodutos ou a utilização dos gases de alguma forma alternativa. Assim como há restrições para a inserção de energia na rede elétrica, também há restrições para a inserção de gases na rede de gasodutos, e tais restrições variam para cada país. No caso do hidrogênio, há alguns critérios de segurança relacionados à distribuição do gás, ao seu armazenamento e à sua combustão. Já no caso do gás natural sintético (GNS) a rede limita somente a taxa de demanda e a pressão do sistema.

Outro aspecto importante que deve ser considerado quando é feita a comparação entre tecnologias P2G de hidrogênio e de metano é a instalação da planta do sistema. Havendo a necessidade da metanação, existe uma perda adicional de energia e o processo passa a depender de fatores como a captura de CO<sub>2</sub>.

Com relação à aplicação real do P2G, há alguns países que já possuem esse tipo de tecnologia, dependendo somente de regulações políticas e financeiras que incentivem a utilização do GNS e a captura de energia solar excedente, como a aplicação de tarifas diferentes para energias com essa procedência. Idealmente, uma planta projetada para absorver 100% do potencial energético excedente seria economicamente inviável, visto que sua operação em máxima capacidade ocorreria em uma pequena parcela do ano, enquanto o investimento em sua operação seria altíssimo devido ao eletrólito necessário para tal. Estudos indicam que limitar a absorção máxima do sistema P2G poderia reduzir drasticamente o potencial necessário para sua operação, sem que haja muitas perdas no total de energia capturado. (Estermann, Newborough and Sterner, 2016)

Uma usina P2G não pode se basear somente na sua própria aplicação, visto que ela depende de alguns aspectos externos para otimizar seu funcionamento. Entre os fatores a se considerar estão o design

da rede de distribuição elétrica da região, fontes que possam fornecer CO<sub>2</sub> para a metanação como indústrias, e o sistema de distribuição de gases regional. O projeto e o dimensionamento da capacidade e da operação de uma planta P2G dependerão diretamente desses fatores. Vale ressaltar que mesmo em sistemas projetados para a inserção direta dos gases na rede de gasodutos, existe a necessidade de armazenamento desses gases para momentos onde não haja demanda.

O metano é um vetor energético de importância significativa em diversos setores econômicos de vários países. Atualmente, a maior parte do metano utilizado é proveniente do uso de gás natural como combustível fóssil, mas estudos têm sido realizados para aprimorar os processos de metanação catalítica e biológica para adaptar essa necessidade aos avanços das formas de energia renovável. O progresso recente nas pesquisas tem se dado principalmente na análise de catalisadores e reatores., além de fontes de obtenção de CO<sub>2</sub>. (Rönsch *et al.*, 2016)

Na maioria dos processos P2G, o hidrogênio a ser utilizado para armazenar energia é obtido a partir da eletrólise da água, no entanto existem outras maneiras de se obter hidrogênio, sendo 95% do hidrogênio produzido atualmente produto da queima de combustíveis fósseis (Zhang *et al.*, 2016). A maior parte do hidrogênio consumido mundialmente se deve a processos industriais como refino de metal, produção de químicos, etc. Dentre as formas de se obter o hidrogênio destacam-se a gaseificação, a oxidação parcial, a quebra termo-catalítica, algumas técnicas de fotólise da água e alguns processos biológicos. Essas formas alternativas de obtenção de hidrogênio não interessam nesse estudo, mas nada impede que hidrogênio obtido através delas seja adicionado ao sistema para armazenamento e posterior conversão em metano.

### **3.1.1. Eletrólise da Água**

A eletrólise da água é a primeira etapa da transformação de energia em energia química na forma de hidrogênio, que posteriormente será convertido em metano. Um sistema consiste basicamente de uma pilha de células conectadas em série, e cada célula, por sua vez, consiste em um cátodo, um ânodo e um eletrólito entre eles. Há três tecnologias relevantes quando se trata da eletrólise da água, e tais tecnologias recebem nomes associados a seus eletrólitos. Tais tecnologias são: alcalina (AEL), membrana polimérica (PEMEL) e óxido sólido (SOEL). As duas primeiras são classificadas como eletrólise de baixa temperatura, por operarem abaixo de 100 °C, e a terceira é classificada como eletrólise de alta temperatura por operar em temperaturas de até 1000 °C.

Diversos aspectos técnicos e econômicos devem ser levados em consideração para a seleção da eletrólise ideal em um determinado sistema. O fator mais evidente é o potencial total de geração do eletrólito, assim como o valor associado ao seu investimento. Além desses, outros fatores muito

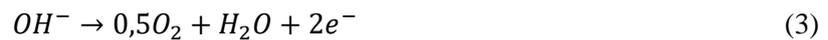
importantes são a eficiência, a flexibilidade de operação, a performance em cargas parciais e a vida útil do sistema.

A reação fundamental da eletrólise da água é representada pela Eq. 1 (repetida aqui). Pode-se notar que a produção volumétrica de oxigênio corresponde à metade da produção de hidrogênio.



### 3.1.1.1. Eletrólise Alcalina (AEL)

Este é o processo de eletrólise mais consolidado atualmente, aplicado em escala de MW desde o século XX. Neste processo, dois eletrodos são imersos em uma solução alcalina e separados por uma membrana. Soluções aquosas de hidróxido de sódio ou potássio são normalmente utilizadas, cada uma com suas devidas vantagens e desvantagens. Durante o processo, íons da solução sofrem oxidação no ânodo para formar oxigênio e água, conforme a Eq. 3 (repetida aqui):



Os elétrons resultantes desse processo passam então por um circuito externo em direção ao cátodo, onde eles reagem com água para gerar hidrogênio e íons de hidróxido como se segue na Eq. 4:



Os íons então atravessam a membrana em direção ao ânodo.

### 3.1.1.2. Eletrólise por Membrana Polimérica (PEMEL)

Esse é um processo de eletrólise que permite a geração de hidrogênio diretamente a partir da água, sem a necessidade de uma solução aquosa. Neste processo, a água se divide em oxigênio e cátions de hidrogênio no ânodo do sistema pela Eq. 5:



Os íons  $H^+$  então atravessam a membrana em direção ao cátodo para formar hidrogênio a partir da reação a seguir, enquanto o oxigênio permanece com a água no ânodo, conforme a Eq. 6:



O processo ocorre com os eletrodos sendo pressionados contra a membrana caracterizada pela sua condutividade iônica e isolamento eletrônico. Essas propriedades permitem uma curta distância entre os eletrodos e a ausência de bolhas de gás nas interfaces entre os eletrodos e a membrana, minimizando

as perdas de tensão. Alguns metais como a platina e o irídio são utilizados como catalisadores para atingir uma alta produtividade específica. Esse tipo de eletrólise produz hidrogênio com uma pureza de até 99,99%, além de ser um processo compacto e que pode ser realizado sob grandes pressões.

### 3.1.1.3. Eletrólise por Óxido Sólido

Esse processo busca utilizar as vantagens inerentes à eletrólise em alta temperatura como um diferencial a seu favor. A tensão necessária para a eletrólise da água por meio deste processo é consideravelmente mais baixa do que para os outros dois, implicando numa maior eficiência e, além disso, os riscos de sobretensão e perda de voltagem são reduzidos. A desvantagem recai sobre a necessidade de utilizar materiais resistentes e com boa durabilidade e à energia necessária para manter a temperatura da reação elevada.

O princípio de funcionamento deste processo consiste na separação do hidrogênio no cátodo e do oxigênio no ânodo do sistema, separados pelo eletrólito. A água é decomposta em hidrogênio e ânions de oxigênio no eletrólito pela equação a seguir:



Os ânions de oxigênio são então transportados pelo eletrólito até o ânodo onde tais ânions são oxidados:



O óxido sólido normalmente utilizado como eletrólito é o  $ZrO_2$  pela sua excelente condutividade e estabilidade, enquanto o catalisador do cátodo é níquel e o do ânodo é o LSM (Lanthanum strontium manganite).

Nesse processo, há a circulação de vapor d'água misturado ao hidrogênio até que ocorra a condensação do vapor e a consequente separação da mistura. A água deve ser então aquecida por meio de um trocador de calor para voltar a atuar no sistema.

Uma vantagem interessante desse sistema é a sua reversibilidade, podendo atuar como célula a combustível. Ele normalmente é operado em voltagens inferiores à termoneutra para evitar o desgaste excessivo decorrente de elevadas densidades.

### 3.1.1.4. Comparação entre os métodos

Atualmente, o AEL é o processo de eletrólise mais consolidado, enquanto o PEMEL está em fase inicial de comercialização e o SOEL está ainda em fase de desenvolvimento. Os custos e a

durabilidade de cada processo acompanham o seu estado atual de maturidade tecnológica, sendo o AEL o processo mais barato e confiável. O PEMEL é visto com grande potencial para aplicação na formação de hidrogênio a partir de fontes de energia intermitente. As desvantagens associadas ao AEL são a corrosão e suas faixas limitadas de operação de pressão e carga. Dentre as vantagens do PEMEL, ressaltam-se a flexibilidade de operação e a possibilidade de operar em altas pressões, mas o seu uso eficiente requer a utilização de materiais de alto custo e baixa durabilidade. A SOEL é vista como uma tecnologia promissora devido a sua aplicação em altas temperaturas, acelerando os processos.

A partir de um estudo feito englobando grande parte das empresas fabricantes de eletrólitos no mercado atual, foi possível se obter uma margem considerável para as eficiências de cada um dos processos, além de alguns outros dados exibidos na Tab 2. (dos Santos *et al.*, 2017; Buttler and Spliethoff, 2018; Ghaib and Ben-Fares, 2018)

Tabela 2. Comparação entre os métodos de eletrólise.

	Potencial Nominal Máxima (MW)	Taxa de produção de H <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	Pressão máxima de operação (bar)	Eficiência elétrica(%)	Flexibilidade de Carga (%)
AEL	6	<1400	30	62-82	20 to 100
PEMEL	2	<400	70	67-82	1 to 100
SOEL	2,2 kW	<1	10	96	-100 to 100

Ao considerar a pressão de operação dos sistemas, é interessante comentar que elevadas pressões têm um pequeno impacto na eficiência dos eletrólitos e causam um leve aumento da voltagem mínima de operação, mas reduzem a ineficiência gerada por perdas nas reações, o que é uma vantagem considerável. Para a maioria das aplicações, e em todos os processos, baixas pressões são utilizadas, havendo algumas exceções devido ao fato de que o hidrogênio precisa estar pressurizado para sua utilização em gasodutos ou em veículos. Devido à mistura dos gases durante as reações, o PEMEL é o processo que melhor se adapta a aplicações em alta pressão. Poucos estudos foram feitos sobre a utilização do SOEL nessas condições.(Ghaib and Ben-Fares, 2018)

Quanto à capacidade total de operação dos sistemas, o processo AEL é o mais desenvolvido, principalmente por ser utilizado em larga escala há muitos anos, podendo atingir uma potência comercial

de até 6MW. O PEMEL, porém, surge como uma alternativa considerável, atingindo 2MW enquanto a tecnologia SOEL tem uma grande desvantagem, atingindo somente valores na escala de kW.

Um fator crucial na comparação entre as tecnologias é a faixa de operação em carga parcial dos sistemas, visto que um dos objetivos das tecnologias P2G é operar com a intermitência da geração de energias renováveis. No caso do AEL o limite mínimo de operação é 20-25% da capacidade máxima e a operação em condições inferiores a esta podem resultar em concentrações inflamáveis de hidrogênio, além de tal mistura não poder ser inserida nas redes de gases. No processo PEMEL praticamente não existem restrições de operação de carga parcial, podendo até atingir situações de sobrecarga. A tecnologia SOEL possui uma vantagem característica que é a possibilidade de operação reversa, variando sua carga entre -100% e 100% (operando como célula de carga).

Quando testados em sistemas de operação transiente, tanto o AEL como o PEMEL demonstraram ser sistemas com uma resposta rápida de adaptação, sendo vantajosa sua utilização na rede elétrica para operar de acordo com as flutuações de frequência que ocorrem. Em ambos os casos, a resposta medida foi na escala de 1 segundo.

Outro fator crucial na comparação entre os métodos de eletrólise é o tempo de vida útil dos sistemas., incluindo a redução na eficiência dos processos ao longo do tempo. A vida útil das plantas PEMEL e SOEL é em torno de 20 anos, enquanto a das plantas AEL é de 30 a 50 anos. Estudos indicam a taxa de redução da eficiência do AEL entre 0,25-1,5% ao ano, enquanto para o PEMEL esse valor está entre 0,5-2,5% ao ano. Para o SOEL, os estudos feitos levam em consideração uma vida útil muito curta em relação aos outros sistemas, impossibilitando uma comparação relevante. A operação transiente afeta a degradação dos sistemas, mas nesse quesito a tecnologia PEMEL possui uma grande vantagem, em alguns casos ganhando até uma sobrevida devido a esse fator.

### **3.1.2. Armazenamento de Hidrogênio**

Após os processos de eletrólise, existe a necessidade do armazenamento da totalidade ou de uma parcela do hidrogênio para regulação e controle das redes de distribuição do gás. Essa é uma parte vital das tecnologias P2P e P2G e que ainda requer avanços para garantir aplicações confiáveis, eficientes e seguras. Nesta etapa do sistema, existe a possibilidade de H<sub>2</sub> proveniente de outras fontes ser incorporado ao H<sub>2</sub> gerado por eletrólise para uma posterior conversão em energia ou utilização como gás.

O hidrogênio em sua forma natural possui uma alta energia específica por unidade de massa e uma baixa densidade de energia (por volume). Como resultado disso, o armazenamento de H<sub>2</sub> precisa ser avaliado com relação a sua aplicação. Por exemplo, em aplicações automotivas é necessária uma

quantidade razoável de  $H_2$  que deve ocupar um pequeno volume, enquanto num armazenamento em larga escala a massa não tem grande importância, sendo a densidade volumétrica mais importante. (Zhang *et al.*, 2016)

Existem diversas maneiras de se armazenar hidrogênio, sendo as mais estudadas o gás hidrogênio pressurizado, o hidrogênio liquefeito e o armazenamento em base material. Os dois primeiros métodos são os mais consolidados e utilizados atualmente, enquanto o terceiro ainda está em fase de pesquisa, dependendo do desenvolvimento de materiais sofisticados.

### **3.1.2.1. Gás Hidrogênio Pressurizado**

O gás  $H_2$  pode ser armazenado em cilindros, contêineres ou em cavernas subterrâneas, com pressões de até 700 bar e essa era a técnica utilizada por cerca de 80% das estações abastecimento de hidrogênio ao redor do mundo em 2010. Dentro dessa categoria, existem três tipos de aplicações de armazenamento: estacionária, veicular e transporte em massa. (Zheng *et al.*, 2012)

Como o próprio nome indica, as aplicações estacionárias consistem basicamente de estações de abastecimento de grande escala e baixo custo. As aplicações veiculares possuem características distintas por serem uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis na mobilidade, necessitando utilizar o hidrogênio com uma alta densidade, pouca massa e baixo custo. As aplicações de transporte visam a distribuição do  $H_2$  quando essa não for realizada por meio de uma rede de distribuição de gases. (Zhang *et al.*, 2016)

Por ser uma tecnologia consolidada, o  $H_2$  pressurizado tem como vantagem a simplicidade de sua aplicação e o baixo custo, além da facilidade de controle do estoque com rápido enchimento e esvaziamento dos tanques. A maior desvantagem desse sistema é a desproporcionalidade entre a densidade volumétrica do gás e a pressão de operação devido ao comportamento do  $H_2$  como gás real. A aplicação veicular também mostra uma grande desvantagem devido à necessidade de materiais extremamente resistentes para suportar as pressões exigidas, embora pesquisas venham sendo realizadas na área. (Satyapal *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2016)

Ao utilizar esta técnica é importante levar em consideração a eventual ineficiência energética associada ao processo de compressão que venha a ser adotado para adequar o hidrogênio às suas condições de armazenamento. Tal ineficiência pode depender de vários fatores como temperatura de operação e pressão final desejada.

### **3.1.2.2. Hidrogênio Liquefeito**

Essa é uma técnica que possui algumas vantagens devido a maior densidade do  $H_2$  líquido em relação ao gás, significando uma maior quantidade de energia armazenada por unidade de volume. A

grande desvantagem desta técnica está no custo e consumo de energia necessários para a liquefação do gás (o  $H_2$  precisa ser resfriado a 21K para ser liquefeito). Estudos indicam que a energia necessária para comprimir o  $H_2$  é cerca de metade da energia necessária para condensá-lo, além de haver perdas relacionadas a evaporação do líquido. (Ahluwalia *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2016)

Essas perdas são particularmente importantes nas aplicações veiculares devido a importância de uma boa eficiência para garantir a utilidade do veículo, baixos custos de operação, menor frequência de abastecimento e alguns parâmetros de segurança, principalmente quando há vazamento de  $H_2$ . Nesse caso, compartimentos com vedação podem aumentar o custo e o peso do sistema e, por isso, pesquisas têm sido desenvolvidas para obter materiais que supram essas necessidades. Até o momento o material mais promissor é a fibra de carbono. (Satyapal *et al.*, 2007; Ahluwalia *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2016)

### **3.1.2.3. Base Material**

Esse método consiste em ligar átomos e moléculas de  $H_2$  com outros materiais e é considerado o método mais promissor devido à possibilidade de se armazenar grandes quantidades de hidrogênio em volumes relativamente pequenos. Existem basicamente duas técnicas de execução: absorção e adsorção. (Ball and Wietschel, 2009)

As características do material a ser associado ao  $H_2$  devem buscar uma alta densidade volumétrica e gravimétrica, reversibilidade na hidrogenação, características favoráveis de temperatura e pressão no equilíbrio, estabilidade química da mistura e baixa sensibilidade às impurezas. Diversos materiais podem ser utilizados para essa aplicação, como Li, Na, Mg ou Ti. (Bhattacharyya and Mohan, 2015; Zhang *et al.*, 2016)

### **3.1.3. Captura de $CO_2$**

Para a produção de metano a partir do hidrogênio armazenado, é necessária a reação química deste com gás carbônico, que normalmente não é encontrado em sua forma pura ou adequada para tal processo. A utilização de gás carbônico é interessante pois este é utilizado como material da reação, e não produto dela, contribuindo para a redução das emissões de gases poluentes. O gás carbônico pode ser proveniente de diversas fontes, dentre as quais usinas de energia, processos industriais ou do próprio ar ambiente. A utilização de  $CO_2$  proveniente de fontes industriais é vantajosa pois o gás é encontrado em pressões parciais elevadas nesses casos, caso contrário ao  $CO_2$  encontrado no ar ambiente. Uma fonte alternativa de  $CO_2$  é o biogás, que normalmente possui entre 25% e 50% de  $CO_2$  em sua composição. Devido ao fato de que esse gás seria de outra forma despejado no meio ambiente, esse processo tem um potencial vantajoso do ponto de vista ambiental.

Diversos processos de separação do CO<sub>2</sub> são estudados atualmente, sendo os mais importantes absorção, adsorção, membrana e destilação criogênica. O processo de absorção consiste em utilizar um líquido que absorve o CO<sub>2</sub> de uma mistura e posteriormente o libera em uma câmara separada. A adsorção consiste num processo semelhante, porém o CO<sub>2</sub> simplesmente adere a uma superfície com propriedades adequadas e é posteriormente liberado em uma câmara separada por despressurização, o que caracteriza o processo como descontínuo. A membrana consiste literalmente em uma membrana responsável por separar o CO<sub>2</sub> da mistura gasosa e a destilação criogênica consiste em separar o CO<sub>2</sub> através da condensação deste.

A disponibilidade de CO<sub>2</sub> para a metanação é um fator direto na determinação do potencial da usina, enquanto que sua correta alocação pode permitir uma inserção direta do GNS em uma rede de gasodutos. Uma planta desse tipo seria de grande interesse para uma aplicação P2G pois sua geração total de CO<sub>2</sub> indicaria a quantidade de hidrogênio a ser produzida para que houvesse um máximo aproveitamento na metanação.

### **3.1.3.1. Setor Térmico**

Em desenvolvimento desde o século XX, a queima de combustíveis fósseis em usinas termelétricas é a maior fonte de obtenção de CO<sub>2</sub> atualmente. (Koytsoumpa, Bergins and Kakaras, 2018). Esse processo consiste na utilização de elementos químicos junto ao CO<sub>2</sub>, encontrado em baixas pressões parciais após a combustão, para sua separação. Diversas empresas possuem seus próprios métodos de aplicação dessa tecnologia e estima-se que alguns desses métodos tenham um consumo de energia de 2,5MJ/kgCO<sub>2</sub>.(Koytsoumpa, Bergins and Kakaras, 2018)

### **3.1.3.2. Setor Industrial**

Possuindo um consumo de energia de cerca de 35% do total do planeta, o setor industrial é um responsável direto por emissões de CO<sub>2</sub>. As indústrias química, de cimento, aço e metal, alumínio e papel contribuem com 68% das emissões de todo o setor, permitindo a captura de CO<sub>2</sub> com concentrações de até 30 vol%, dependendo da aplicação. Em algumas aplicações como a fermentação de biogás, a concentração do CO<sub>2</sub> capturado pode atingir até 100 vol%. Alguns estudos indicam que o consumo de energia em algumas aplicações se aproxima de 0,3MJ/kgCO<sub>2</sub>. (Koytsoumpa, Bergins and Kakaras, 2018)

### **3.1.3.3. Ar Ambiente**

Existe a possibilidade de se capturar CO<sub>2</sub> diretamente do ar ambiente, mas esse processo requer o tratamento de um grande volume de ar devido à baixíssima concentração do gás. Essa tecnologia vem sendo estudada há quase meio século e possui aplicações em plantas de separação de oxigênio, espaçonaves e submarinos. Existem três técnicas mais conhecidas: captura orgânica, produção de

carbonatos alcalinos e uso de sorventes. Essas técnicas não serão abordadas devido à sua incompatibilidade com a aplicação em plantas P2G. (Koytsoumpa, Bergins and Kakaras, 2018)

### 3.1.4. Metanação

A metanação é o processo pelo qual hidrogênio e gás carbônico se fundem para formar metano e água. A equação básica da metanação (Equação 2., repetida aqui) é conhecida como equação de Sabatier. Essa é uma reação exotérmica que libera 164kJ de energia por mol, o que significa que a cada m<sup>3</sup> de metano produzido por hora, será gerado também 1,8kW de calor. Além disso, há uma redução de 40% no volume total dos gases da reação. (Rönsch *et al.*, 2016) Essa reação representa a transformação de um elemento energético químico de baixa densidade (H<sub>2</sub>) em um elemento energético químico de densidade superior (CH<sub>4</sub>) por meio da síntese dos reagentes. Existem duas vias para realizar a metanação: uma biológica baseada no processo metanogênico, muito utilizada na produção de biogás e com algumas propriedades interessantes, e uma química, que é a mais estudada e a que será analisada neste trabalho.



O processo biológico se baseia em alguns organismos conhecidos como Arquéias (semelhantes a bactérias) e possui algumas vantagens em relação ao processo químico como resposta rápida de operação, aplicação em baixa temperatura e pressão e irrelevância da pureza dos gases de entrada.

O processo químico consiste numa reação que permite a formação de subprodutos como o CO (monóxido de carbono), o próprio CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos, todos normalmente em pequenas quantidades. Essa formação de subprodutos depende diretamente da temperatura, da pressão e da composição molar da reação. Para reduzir a produção de CO, são favoráveis uma menor temperatura e uma maior pressão, enquanto para reduzir a produção de hidrocarbonetos é favorável ter uma baixa temperatura e uma baixa pressão. Ao levar essas observações em consideração, conclui-se que o ideal para favorecer a reação é buscar uma baixa temperatura e uma alta pressão, porém tais propriedades podem ser difíceis de se atingir quando feita uma análise do ponto de vista econômico. Altas pressões são naturalmente difíceis de se obter, e realizar a reação a baixas temperaturas requer a utilização de catalisadores.

#### 3.1.4.1. Catalisadores

A necessidade da utilização de catalisadores se dá devido ao fato da redução de CO<sub>2</sub> para CH<sub>4</sub> ser uma reação química de oito elétrons, criando uma barreira energética difícil de ser quebrada. Outras propriedades decorrentes dos catalisadores que são interessantes são a estabilidade termodinâmica e a resistência à formação de depósitos de carbono.

O sistema de catalisação mais utilizado na metanação é o Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devido ao alto grau de reatividade e de seletividade de CH<sub>4</sub> do Ni e à facilidade do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de dispersar metais, e pelo baixo

custo de ambos os materiais. A grande desvantagem da utilização do níquel é seu alto grau de oxidação, além da toxicidade de um possível produto. O ferro também é utilizado por ser barato, mas possui uma baixa seletividade de  $\text{CH}_4$ . Outros metais como rutênio e ródio também possuem propriedades muito boas, porém seu elevado preço é desfavorável a sua utilização.

Como materiais de suporte, o cério e o zircônio também são utilizados devido às suas propriedades de redução, estabilidade termodinâmica e resistência à sinterização. Para melhorar ainda mais a performance dos catalisadores, promotores são utilizados para alterar a basicidade das superfícies e a interface com metais. Um bom exemplo é a aplicação de  $\text{CeO}_2$ , que melhora a reatividade e a seletividade dos sistemas.

### 3.1.4.2. Reatores

A metanação é um processo exotérmico com elevado fluxo de calor, dependente da atividade do catalisador e que exige um consequente bom dimensionamento do seu reator. Para tal, é necessário analisar a dissipação de energia e a temperatura da reação; esses são os critérios mais importantes no dimensionamento de um reator. Há diversos tipos de reator, sendo os mais estudados: *fixed-bed*, *fluidized-bed*, monolítico, microcanal, membrana e sorção-aprimorada. (Ghaib and Ben-Fares, 2018)

Há três configurações termodinâmicas pelas quais pode-se caracterizar os reatores da metanação: reatores adiabáticos, isotérmicos e politrópicos. Os reatores adiabáticos são aqueles que não possuem nenhum tipo de resfriamento externo ou integrado ao sistema. Essa configuração acarreta em uma alta temperatura na base e na saída do reator e, devido ao fato de os catalisadores da metanação não suportarem temperaturas muito elevadas, algum sistema de recirculação precisa ser utilizado. Todavia, as altas temperaturas de operação contribuem para uma maior taxa de reação e consequentemente para uma maior taxa de produção de metano. Além disso, é possível utilizar o vapor em alta temperatura gerado nesse processo. Reatores isotérmicos normalmente são aqueles que utilizam fluidos na sua operação e trabalham com as trocas de calor latente derivadas dos processos de mudança de fase. Como desvantagem tem-se o menor desgaste do sistema, principalmente do catalisador, e uma reduzida taxa de produção de metano, devido à baixa cinética da reação. Os reatores politrópicos buscam reduzir as desvantagens do processo adiabático sem perder a eficiência da reação. As temperaturas moderadas de operação favorecem a reação química, enquanto que as temperaturas reduzidas na saída favorecem a taxa de conversão do processo. Os reatores politrópicos costumam ser os mais caros devido à sua complexidade, seguidos pelos reatores adiabáticos. Os reatores isotérmicos são os mais simples e baratos, mas possuem uma menor taxa de produção de metano. (Rönsch *et al.*, 2016)

- *Reatores Fixed-bed*

Os reatores *fixed-bed* são os mais utilizados para metanação. São caracterizados pela eficiência no contato entre o catalisador e o gás, além de possibilitar a geração de vapor a altas temperaturas. Existem dois tipos de reator *fixed-bed*, o adiabático e o politrópico: a versão adiabática permite a disposição de diversos reatores em série, onde trocadores de calor entre os reatores vão permitir uma definição das temperaturas de entrada e uma alta conversão do CO<sub>2</sub>. O dispositivo nada mais é do que uma placa fixa onde o gás entrará em contato com o catalisador e promoverá a reação. É um processo simples que tem como desvantagens o aquecimento do sistema e a baixa flexibilidade de carga. A versão politrópica deste processo utiliza tubos de diâmetro reduzido dispostos em paralelo para transportar o gás, isso permite um menor gradiente de temperatura do sistema e uma certa flexibilidade na sua aplicação. Em contrapartida são sistemas caros e demasiadamente complexos. Alguns critérios não listados aqui são sugeridos ao projetar um reator deste tipo para obter as melhores propriedades.

O ponto mais relevante da utilização desse tipo de reator é o controle de temperatura da aplicação. É necessário que o GNS esteja de acordo com as especificações para sua inserção na rede de gases, além de que o controle de temperatura contribui para um sistema mais viável economicamente, podendo até aumentar sua eficiência utilizando-se o calor gerado. (Rönsch *et al.*, 2016; Ghaib and Ben-Fares, 2018)

- *Reatores Fluidized-bed*

Os reatores *fluidized-bed* são uma alternativa aos *fixed-bed* com o diferencial de usar as propriedades dos fluidos para favorecer a dissipação de calor, além da utilização de um único reator em vez de uma cascata de reatores. Dentre as desvantagens dessa tecnologia estão o desgaste do catalisador e das paredes do reator devido ao movimento do fluido e a necessidade de um maior investimento na pesquisa de catalisadores. (Rönsch *et al.*, 2016)

Existem algumas pesquisas que analisam reatores trifásicos, mas essas pesquisas estão em estado inicial de desenvolvimento. O seu intuito é usar as propriedades físicas dos líquidos e gases para favorecer a reação de metanação.

- *Reator Monolítico*

O reator monolítico opera semelhantemente ao *fixed-bed* porém com um trocador de calor em seu sistema. Possui vantagens como grande superfície específica de catalisador, baixa queda de pressão e curto tempo de resposta. Entre as desvantagens cabe ressaltar a distribuição não-uniforme do gás e a dificuldade de instalação em nível industrial. Geralmente são feitos de cerâmica ou metal.

- *Reator Microcanal*

Os reatores de microcanal são reatores compactos que permitem uma boa hidrodinâmica do gás que inibe a formação de zonas de calor e a inutilização do catalisador. Esse tipo de reator permite que o catalisador seja utilizado somente uma vez, devendo este ser substituído uma vez que o sistema seja desativado devido à perda das suas propriedades. Esses reatores são caracterizados por uma elevada proporção de superfície por volume, porém são reatores em estado de desenvolvimento e que possuem alto custo.

- *Reator de Membrana*

Os reatores de membrana têm como grande vantagem a possibilidade de aumentar a conversão de CO<sub>2</sub> e o controle de temperatura. O controle dos reagentes da equação permite otimizar a produção de metano e taxa da reação, além disso a membrana permite uma distribuição uniforme do calor ao longo do reator. A maior desvantagem desse reator é o elevado custo da membrana e a necessidade de substituí-la regularmente.

- *Reator de Sorção-Aprimorada*

Os reatores de sorção-aprimorada são uma tecnologia aplicada em outros processos como em recuperação de vapor e troca gás-vapor. O conceito por trás desse reator reside na utilização de catalisadores em parceria com a adsorção dos reagentes para uma conversão eficiente de CO<sub>2</sub>, podendo alcançar até 100% de conversão. Este é um processo com grande eficiência e que não requer condensação da água, porém o processo em si é extremamente complexo e pode resultar em curtos ciclos de vida do sistema.

## **3.2. Procedimento de Balanço de Energia**

A metodologia adotada para a obtenção dos resultados deste trabalho segue os princípios da metodologia sugerida em um artigo base (Frank *et al.*, 2018), onde são feitos balanços de energia e massa para calcular as eficiências associadas a cada processo termodinâmico envolvido no sistema. Essa análise consiste na configuração das quantidades de energia na saída e na entrada de cada etapa, e na razão entre esses valores.

Os cálculos a serem realizados incluem o balanço de três tipos de energia: energia química, energia térmica e energia elétrica. A energia química consiste basicamente no potencial energético dos produtos das reações de eletrólise e metanação. A energia térmica inclui toda a energia acumulada em reagentes e produtos que se encontrem em temperatura elevada em algum estágio dos processos, ou em energia liberada como resultado de alguma reação exotérmica. A energia elétrica, que em alguns

momentos poderá ser substituída por energia térmica excedente, é a energia utilizada para realizar vários dos processos necessários ao sistema, como operação de bombas e trocadores de calor.

A potência associada à energia química será definida como o produto do fluxo de massa da substância analisada em determinado processo pelo poder calorífico de tal substância, como pode ser visto na Eq. 9:

$$Ech_{x,y} = \dot{M}_{x,y} * H_h \quad (9)$$

Onde  $Ech_{x,y}$  representa a energia química associada,  $\dot{M}_{x,y}$  representa o fluxo de massa envolvido, e  $H_h$ , o poder calorífico da substância.

A energia térmica será calculada de maneira semelhante, mas considerando-se o calor específico da substância e a diferença entre a sua temperatura e a temperatura associada à sua utilização. Esta temperatura é a temperatura de referência quando considerada na entrada no subsistema, ou a temperatura de utilização quando considerada na saída. Tais valores podem ser expressos pelas Eqs. 10 e 11:

$$Eth_{x,y.in} = \dot{M}_{x,y} * C_p * (T - T_{ref}) \quad (10)$$

$$Eth_{x,y.out} = \dot{M}_{x,y} * C_p * (T - T_{use}) \quad (11)$$

Onde  $Eth_{x,y}$  representa a energia térmica equivalente à troca de calor sensível do processo,  $\dot{M}_{x,y}$  representa o fluxo de massa envolvido,  $C_p$  representa o calor específico da substância envolvida,  $T$  a temperatura do processo,  $T_{ref}$  a temperatura de referência e  $T_{use}$  a temperatura designada para a utilização da energia térmica excedente.

A energia elétrica a ser utilizada em algumas situações não será calculada e sim fornecida como dado de entrada.

É interessante destacar que algumas propriedades termodinâmicas foram estabelecidas para os cálculos em que se fazem necessárias. Tais propriedades podem ser visualizadas na Tab. 3.

Tabela 3. Propriedades termodinâmicas utilizadas.

Calor Específico O <sub>2</sub>	885,4 + 0,071*(T-273,15) [J/(kg*K)]
Calor Específico H <sub>2</sub>	13973,4 + 1,256*(T-273,15) [J/(kg*K)]

Calor Específico CO <sub>2</sub>	$617,3 + 0,95*(T-273,15)$ [J/(kg*K)]
Calor Específico CH <sub>4</sub>	$1282,4 + 2,828*(T-273,15)$ [J/(kg*K)]
Calor Específico KOH	757 [J/(kg*K)]
Calor Específico H <sub>2</sub> O <sub>líquido</sub>	$4075 + 0,806*(T-273,15)$ [J/(kg*K)]
Calor Específico H <sub>2</sub> O <sub>vapor</sub>	$1864 + 0,295*(T-273,15)$ [J/(kg*K)]
Calor Latente de Evaporação H <sub>2</sub> O	$2,26*10^6$ [J/kg]
Poder Calorífico H <sub>2</sub>	$141,88*10^6$ [J/kg]
Poder Calorífico CH <sub>4</sub>	$55,4*10^6$ [J/kg]

### 3.3. Identificação dos Processos

Aqui será feita uma divisão dos dois subsistemas principais da instalação (eletrólise e metanação) em processos que os caracterizam, e cada um desses processos será analisado individualmente para identificar os parâmetros energéticos associados a cada um. O subsistema da eletrólise (caracterizado pelo número 1) será dividido em 6 processos, enquanto o da metanação(caracterizado pelo número 2) será dividido em 8 processos, conforme a Tab. 4:

Tabela 4.1. e 4.2. Identificação de processos.

<b><u>1. Eletrólise</u></b>
1.6 – Eletrolisador
1.5 – Circuito do Eletrólito
1.4 – Abastecimento de Água
1.3 – Retificador AC/DC
1.2 – Gerenciamento de Calor
1.1 – Fornecimento de Energia
1.0 – Uso de calor externo
-
-

<b><u>2. Metanação</u></b>
2.8 – Reator de Metanação
2.7 – Ajuste de Temperatura do Reator
2.6 – Tratamento do gás
2.5 – Gerenciamento do Calor
2.4 – Secagem do Gás
2.3 – Purificação e Injeção
2.2 – Preparação do gás
2.1 – Fornecimento de Energia
2.0 – Uso de calor externo

Os processos ocorrem de maneira subsequente e, portanto, há uma gradual queda na eficiência calculada. Isso se deve ao fato de que, conforme novas etapas são analisadas, há necessidade de mais inputs de energia, assim como queda nos outputs.

### 3.3.1. Subsistema Eletrólise

#### 1.6 – Eletrolisador:

O eletrolisador é o elemento principal do processo de eletrólise, sendo responsável pela reação em si. Seu balanço energético pode ser dado por:

$$\eta_{1.6} = \frac{(Ech_{1.6out} + Eth_{1.6out})}{P_{1.6} + Eth_{1.6in}} \quad (12)$$

Onde  $Ech_{1.6out}$  representa a energia química do hidrogênio resultante do processo;  $Eth_{1.6out}$  representa a eventual energia térmica acumulada por esse hidrogênio, pelo oxigênio também resultante do processo ou pelo composto do eletrólito, na forma de calor sensível;  $P_{1.6}$  representa a energia elétrica responsável por realizar o processo da eletrólise; e  $Eth_{1.6in}$  representa a eventual energia térmica acumulada pelo eletrólito na entrada do processo.

#### 1.5 – Circuito do Eletrólito:

O eletrólito responsável pela reação, nesse caso o hidróxido de potássio (KOH), precisa circular de maneira controlada pelo eletrolisador, sendo necessária uma bomba para tal. Além disso, pode ser necessária energia térmica para adequar o eletrólito à temperatura de operação. A eficiência desse processo é dada por:

$$\eta_{1.5} = \frac{(Ech_{1.6out} + Eth_{1.5out})}{P_{1.5} + Eth_{1.6in}} \quad (13)$$

Nesse caso, a energia química de saída se mantém a mesma da etapa anterior (e assim permanecerá em todo o subsistema), a energia térmica de saída  $Eth_{1.5out}$  é reduzida devido a perdas durante o resfriamento parcial dos gases, a energia elétrica  $P_{1.5}$  aumenta devido à bomba de eletrólito e a energia térmica  $Eth_{1.5in}$  de entrada permanece a mesma, aquela necessária para elevar o eletrólito à temperatura adequada da reação.

#### 1.4 – Abastecimento de Água:

Nesta etapa, os coeficientes de saída permanecem os mesmo da etapa 1.5, porém são necessários alguns incrementos energéticos na entrada. A água é ingrediente fundamental da eletrólise, assim como a eletricidade, e precisa ser bombeada, além de ter sua temperatura adequada às condições de operação do sistema. A eficiência do processo é descrita por:

$$\eta_{1.4} = \frac{(Ech_{1.6out} + Eth_{1.5out})}{P_{1.4} + Eth_{1.4in}} \quad (14)$$

Onde a energia elétrica  $P_{1.4}$  é a energia elétrica da etapa 1.5 somada à potência da bomba de água e a energia térmica  $Eth_{1.4in}$  inclui a energia necessária para adequar a água ao processo.

### 1.3 – Conversor AC/DC:

Para a execução da eletrólise, é necessária uma corrente direta, que é obtida a partir da conversão da corrente alternada proveniente do transformador, considerando-se as perdas associadas. Parte dessas perdas podem vir a ser utilizadas posteriormente na forma de energia térmica. A eficiência desta etapa pode ser calculada por:

$$\eta_{1.3} = \frac{(Ech_{1.6out} + Eth_{1.5out} + \dot{Q}_{AC/DC})}{P_{1.3} + Eth_{1.4in}} \quad (15)$$

Onde  $\dot{Q}_{AC/DC}$  é a energia térmica associada às perdas do conversor que será aproveitada no sistema e  $P_{1.3}$  é a energia elétrica fornecida corrigida pela eficiência do conversor.

### 1.2 – Gerenciamento de Calor:

Para que seja possível o aproveitamento do calor descartado em certas etapas para aumentar a eficiência do sistema, é necessária a operação de um trocador de calor. Isso possibilitará a inclusão de uma parcela maior de energia útil na saída dos processos, assim como a redução da energia de entrada. A eficiência pode ser descrita por:

$$\eta_{1.2} = \frac{(Ech_{1.6out} + Eth_{1.5out} + \dot{Q}_{1.2out})}{P_{1.2} + Eth_{1.2in}} \quad (16)$$

Onde  $\dot{Q}_{1.2out}$  é a energia térmica a ser reaproveitada no sistema,  $P_{1.2}$  é a energia elétrica da etapa 1.3 somada à energia necessária para a operação do trocador de calor, e  $Eth_{1.2in}$  é a energia térmica utilizada pelo trocador, corrigida pela sua eficiência.

### 1.1 – Fornecimento de Energia:

Para a operação do sistema, é necessária uma transformação de tensão entre a tensão fornecida pela rede elétrica e a tensão utilizada nos processos anteriores. A eficiência desta etapa é dada por:

$$\eta_{1.1} = \frac{(Ech_{1.6out} + Eth_{1.5out} + \dot{Q}_{1.2out})}{P_{1.1} + Eth_{1.2in}} \quad (17)$$

Onde  $P_{1.1}$  é a energia elétrica da etapa 1.2 corrigida pela eficiência do transformador de tensão, nesse caso dada por  $\eta_{transf} = 0,95$ .

### 1.0 – Fornecimento de Energia:

Essa etapa compreende o subsistema da eletrólise como um todo, e engloba a eventual utilização de calor excedente em processos externos ao sistema. Sua eficiência pode ser dada por:

$$\eta_{1.0} = \frac{(Ech_{1.6_{out}} + Eth_{1.5_{out}} + \dot{Q}_{1.0_{out}})}{P_{1.1} + Eth_{1.2_{in}}} \quad (18)$$

Onde  $\dot{Q}_{1.0_{out}}$  representa o eventual calor excedente corrigido pela eficiência do trocador de calor.

### 3.3.2. Subsistema Metanação

#### 2.8 – Reator de Metanação:

O reator de metanação e seu ajuste de temperatura formam o núcleo do subsistema. Como entrada, temos a energia química associada ao fim do processo de eletrólise, defasada das perdas relacionadas ao seu armazenamento (abordado na seção 3.3.3.). Na verdade, nessa etapa se soma também a parcela de hidrogênio remanejada do processo 2.3. devido à purificação do gás a ser injetado na rede de gasodutos, ou na aplicação desejada. Devido às condições ideais de operação do reator, e para proteger o catalisador de degradação, o gás deve também acumular energia térmica em forma de calor sensível.

Como coeficientes de saída do processo tem-se a energia química associada ao metano, a energia térmica acumulada por esse, e a energia liberada em virtude da reação exotérmica. A eficiência do processo pode ser calculada por:

$$\eta_{2.8} = \frac{(Ech_{2.8_{out}} + Eth_{2.8_{out}} + \dot{Q}_{2.8_{out}})}{Ech_{2.8_{in}} + Eth_{2.8_{in}}} \quad (19)$$

Na equação acima tem-se que  $Ech_{2.8_{out}}$  representa a energia química do metano,  $Eth_{2.8_{out}}$  sua energia térmica,  $\dot{Q}_{2.8_{out}}$  é a energia liberada pela reação e  $Ech_{2.8_{in}}$  e  $Eth_{2.8_{in}}$  as energias química e térmica associadas ao hidrogênio na entrada.

#### 2.7 – Ajuste de Temperatura do Reator:

Esta etapa consiste em regular a temperatura de entrada dos reagentes no reator, além do aproveitamento do excesso de energia térmica nos produtos. Para essa operação é necessário o fornecimento de energia elétrica. Eventualmente será importante considerar a dissipação de calor dos produtos. A eficiência desta etapa é calculada por:

$$\eta_{2.7} = \frac{(Ech_{2.8_{out}} + Eth_{2.7_{out}} + \dot{Q}_{2.7_{out}})}{Ech_{2.8_{in}} + Eth_{2.7_{in}} + P_{2.7}} \quad (20)$$

Onde  $Eth_{2.7_{out}}$  representa toda a energia térmica acumulada na forma de calor sensível pelos produtos da reação,  $\dot{Q}_{2.7_{out}}$  toda energia térmica rejeitada,  $Eth_{2.7_{in}}$  a energia térmica de entrada e  $P_{2.7}$  a energia elétrica associada ao funcionamento do sistema.

#### 2.6 – Tratamento do Gás:

Esta etapa inclui o resfriamento do metano obtido, e a utilização da energia liberada por tal processo. Sua eficiência é dada por:

$$\eta_{2.6} = \frac{(Ech_{2.8_{out}} + Eth_{2.6_{out}} + \dot{Q}_{2.6_{out}})}{Ech_{2.8_{in}} + Eth_{2.7_{in}} + P_{2.7}} \quad (21)$$

Onde  $Eth_{2.6_{out}}$  representa a energia em forma de calor sensível acumulada pelo gás e  $\dot{Q}_{2.6_{out}}$  a energia liberada para o sistema.

#### 2.5 – Gerenciamento do Calor:

À exemplo da mesma no primeiro subsistema, este processo representa a operação de um trocador de calor cujo objetivo é reutilizar parte da energia térmica liberada em outros processos, aumentando a eficiência do conjunto. A parcela de energia utilizável depende da eficiência do trocador de calor, e a eficiência do processo é dada por:

$$\eta_{2.5} = \frac{(Ech_{2.8_{out}} + Eth_{2.6_{out}} + \dot{Q}_{2.5_{out}})}{Ech_{2.8_{in}} + Eth_{2.7_{in}} + P_{2.5}} \quad (22)$$

Onde  $\dot{Q}_{2.5_{out}}$  representa justamente a parcela de energia que vai ser reaproveitada, e  $P_{2.5}$  representa a energia elétrica associada à operação do trocador de calor.

#### 2.4 – Secagem do Gás:

Existe a possibilidade de que uma etapa adicional de secagem do metano seja necessária para atingir as condições necessárias para sua aplicação, e há uma energia elétrica associada a esta operação, assim como a possível perda de energia térmica do produto. A eficiência do processo é dada por:

$$\eta_{2.4} = \frac{(Ech_{2.8_{out}} + Eth_{2.4_{out}} + \dot{Q}_{2.5_{out}})}{Ech_{2.8_{in}} + Eth_{2.7_{in}} + P_{2.4}} \quad (23)$$

Onde  $Eth_{2.4_{out}}$  é a energia térmica remanescente do produto, e  $P_{2.4}$  a energia elétrica necessária para a execução do processo.

#### 2.3 – Purificação e Injeção:

Esta etapa consiste na purificação do metano produzido para sua consequente utilização. Eventualmente será necessária uma compressão para adequar o gás às condições ideais, e há uma separação entre o gás em condições de ser utilizado e o gás que vai retornar ao início do processo para reaproveitamento. Sua eficiência é dada por:

$$\eta_{2.3} = \frac{(Ech_{2.3out} + Eth_{2.4out} + \dot{Q}_{2.5out})}{Ech_{2.8in} + Eth_{2.7in} + P_{2.3}} \quad (24)$$

Onde  $Ech_{2.3out}$  representa a energia química relacionada tanto ao metano em condições ideais, quanto à parcela que vai retornar ao *feed* de entrada do processo.  $P_{2.3}$  representa a energia elétrica necessária para operar as etapas anteriores, assim como para a eventual compressão do metano.

## 2.2 – Preparação do Gás:

Este é o processo final antes da inserção do metano na rede, ou da sua aplicação desejada. Inclui uma eventual compressão feita por energia elétrica, a energia associada ao CH<sub>4</sub> na saída, e a redução da energia química de entrada, excluindo-se a parcela rejeitada na purificação. A eficiência é dada por:

$$\eta_{2.2} = \frac{(Ech_{2.2out} + Eth_{2.2out} + \dot{Q}_{2.5out})}{Ech_{2.2in} + Eth_{2.2in} + P_{2.2}} \quad (25)$$

Onde  $Ech_{2.2out}$  é a energia química associada ao metano na saída, assim como  $Eth_{2.2out}$  representa sua energia térmica.  $Ech_{2.2in}$  representa a energia proveniente do armazenamento de H<sub>2</sub>, e  $Eth_{2.2in}$  sua energia térmica.  $P_{2.2}$  representa a energia elétrica associada à operação do sistema.

## 2.1 – Fornecimento de Energia:

Assim como na etapa 1.1., é necessária uma transformação de tensão entre a tensão fornecida pela rede elétrica e a tensão utilizada nos processos anteriores. A eficiência desta etapa é dada por:

$$\eta_{2.1} = \frac{(Ech_{2.2out} + Eth_{2.2out} + \dot{Q}_{2.5out})}{Ech_{2.2in} + Eth_{2.2in} + P_{2.1}} \quad (26)$$

Onde  $P_{2.1}$  é a energia elétrica da etapa 2.2 corrigida pela eficiência do transformador de tensão, nesse caso dada por  $\eta_{transf} = 0,95$ .

## 2.0 – Uso de Calor Externo:

Por fim, compreendendo o subsistema da metanação como um todo, considera-se a eventual utilização de calor excedente em processos externos ao sistema. Sua eficiência pode ser dada por:

$$\eta_{2.0} = \frac{(Ech_{2.2out} + Eth_{2.2out} + \dot{Q}_{2.0out})}{Ech_{2.2in} + Eth_{2.2in} + P_{2.1}} \quad (27)$$

Onde  $\dot{Q}_{2.0_{out}}$  representa o eventual calor excedente corrigido pela eficiência do trocador de calor.

### 3.3.3. Outras Considerações

Há algumas outras considerações importantes a serem feitas sobre a metodologia de análise da instalação P2G. A primeira e a segunda fazem jus aos processos de armazenamento de H<sub>2</sub> e captura de CO<sub>2</sub>, ambos intermediários entre os dois subsistemas analisados anteriormente. As outras considerações estão relacionadas à operação e seleção de parâmetros da eletrólise e da metanação.

Com relação ao armazenamento, a literatura (Aneke and Wang, 2016) indica que há uma ineficiência associada ao processo, e tal ineficiência pode chegar a 10% da energia total armazenada. Para fins deste estudo, portanto, será considerada uma eficiência de 90% no processo de armazenamento do hidrogênio entre a eletrólise e a metanação.

Para a captura do CO<sub>2</sub>, há a necessidade do desprendimento de uma dada quantidade de energia. Definido que o CO<sub>2</sub> utilizado será proveniente do setor industrial, vimos na seção 3.1.3.2. que estudos indicam uma taxa de 0,3MJ/kgCO<sub>2</sub> para sua obtenção, e tal será o valor considerado na análise do sistema.

Por fim, ao estabelecer os parâmetros de operação de ambos os subsistemas analisados, considera-se a operação em regime permanente, sendo necessárias diversas observações caso o sistema venha a ser analisado para o regime transiente. Os valores de temperatura escolhidos, assim como as estimativas para ganhos e gastos energéticos foram conservadores, visando aproximar os resultados finais à uma perspectiva realista. Ganhos energéticos poderiam ser obtidos principalmente utilizando energia térmica proveniente dos produtos das reações, porém a incerteza quanto à viabilidade econômica de uma operação ótima influenciou na decisão sobre os parâmetros adotados.

Feitas essas considerações, podemos definir a eficiência da instalação P2G como um todo, dada pela equação:

$$\eta_{0.0} = \frac{(Ech_{2.2_{out}} + Eth_{2.2_{out}} + \dot{Q}_{1.0_{out}} + \dot{Q}_{2.0_{out}})}{P_{1.1} + P_{2.1} + Eth_{1.2_{in}} + Eth_{2.2_{in}} + Cap_{CO_2}} \quad (28)$$

Onde o único novo fator é  $Cap_{CO_2}$ , que representa a energia consumida para a captura do CO<sub>2</sub> necessário para a operação do sistema. A eficiência do armazenamento intermediário do hidrogênio está sendo considerada implicitamente nessa equação.

O fluxograma dos processos pode ser analisado na Fig. 8, na página a seguir.

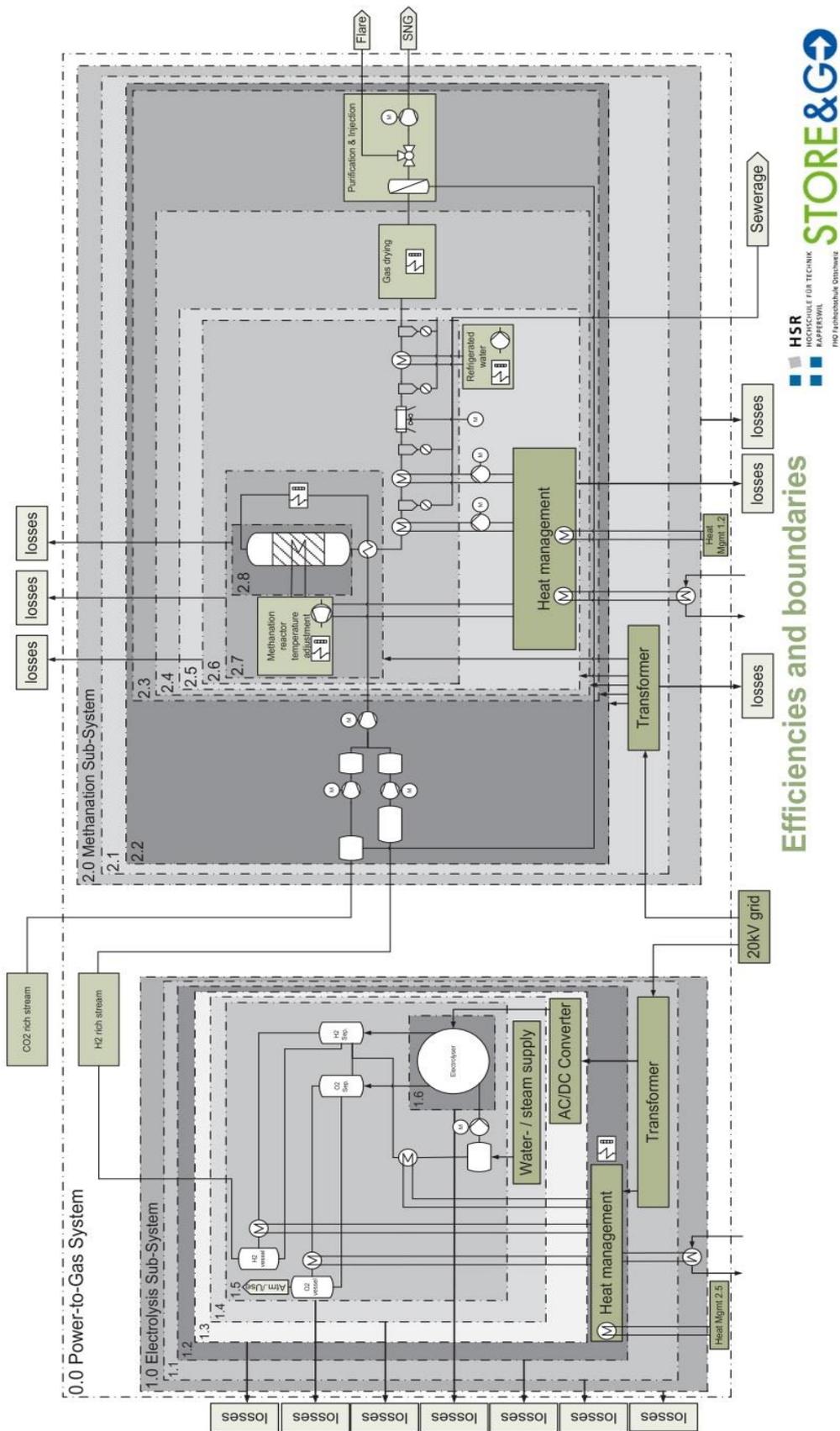


Figura 8. Fluxograma de Processos.

## 4. RESULTADOS

Inicialmente, eram considerados cenários que incluíam a eletrólise e a metanação separadamente para análise da eficiência do sistema completo, mas como a eficiência dos dois subsistemas será calculada, uma simples combinação dos resultados irá resultar no valor de eficiência total da instalação. Feita essa consideração, serão analisadas duas situações: uma sem o aproveitamento de energia térmica excedente nos subsistemas, e outra considerando que uma parte dessa energia será aproveitada de alguma forma, aumentando a eficiência do sistema como um todo. Com relação aos aspectos técnicos da energia de saída dos sistemas, é importante ressaltar que, para fins matemáticos, diferentes tipos de energia são considerados da mesma forma. Porém, na prática, energia elétrica e energia térmica possuem aplicações distintas e a eventual eficiência do sistema não representa liberdade na utilização de todo o potencial indicado, devido à diferença na qualidade das energias levadas em consideração.

Os resultados aqui apresentados fornecem a eficiência parcial de cada um dos processos envolvidos nos subsistemas da eletrólise e da metanação, assim como dos dois subsistemas em si e, posteriormente, do sistema como um todo. O primeiro cenário avaliado considera uma situação onde toda a energia térmica excedente dos processos é descartada, resultando em uma espécie de eficiência “bruta” do sistema. O segundo cenário considera que essa energia térmica excedente possa vir a ser utilizada como entrada em algum processo posterior. Isso não só eleva a eficiência dos processos como, em alguns casos, reduz a demanda por energia elétrica para a operação do sistema.

Há duas observações importantes a serem feitas com relação aos resultados: 1 – existe um decaimento das eficiências com a progressão dos processos, e isso representa o aumento da energia necessária para a operação do sistema, dado que a energia gerada pelo sistema é constante. Quando não há variação na eficiência entre processos, tal se deve a uma etapa possivelmente irrelevante naquela análise. 2 – As eficiências dos dois subsistemas são analisadas individualmente em um primeiro momento, e somente no resultado final elas são avaliadas em conjunto. Isso se deve ao fato de que os dois sistemas têm valores de entrada e saída distintos e que, no segundo cenário, alguns dos balanços se entrelaçam, devido à utilização da energia térmica.

## 4.1. Cenário 1

Como definido, este cenário representa a situação em que toda a energia térmica resultante dos processos da instalação P2G não será aproveitada e, utilizando a metodologia exposta anteriormente para a obtenção das eficiências do sistema, temos como resultados, em cada processo, os valores fornecidos na Tab. 5 (os valores podem ser analisados graficamente na seção de análise dos resultados):

Tabelas 5.1. e 5.2. Eficiências parciais obtidas no Cenário 1.

<b>Etapa - Eletrólise</b>	<b>Eficiência Energética(%)</b>
1.6.	76,27
1.5.	76,20
1.4.	76,07
1.3.	68,52
1.2.	68,45
1.1.	65,05
1.0.	65,05
1.0.*	58,54
-	-

<b>Etapa - Metanação</b>	<b>Eficiência Energética(%)</b>
2.8.	71,61
2.7.	71,51
2.6.	71,51
2.5.	71,34
2.4.	71,24
2.3.	71,15
2.2.	68,84
2.1.	68,82
2.0.	68,82

É importante observar que a eficiência após o armazenamento do hidrogênio entre os dois subsistemas é analisada como uma etapa do sistema da eletrólise representada por 1.0.\*, sendo calculada como o produto entre a eficiência 1.0. pela eficiência do armazenamento(90%).

## 4.2. Cenário 2

Neste cenário, como estabelecido, haverá o aproveitamento de parte da energia térmica excedente em alguns dos processos para aumentar a eficiência do sistema como um todo. Os resultados obtidos estão listados na Tab. 6 (e graficamente na seção de análise de resultados):

Tabelas 6.1. e 6.2. Eficiências parciais obtidas no Cenário 2.

<b>Etapa - Eletrólise</b>	<b>Eficiência Energética(%)</b>
1.6.	80,53
1.5.	77,24
1.4.	77,11
1.3.	71,45
1.2.	71,01
1.1.	67,48
1.0.	67,38
1.0.*	60,64
-	-

<b>Etapa - Metanação</b>	<b>Eficiência Energética(%)</b>
2.8.	86,62
2.7.	85,21
2.6.	84,79
2.5.	81,88
2.4.	81,77
2.3.	81,66
2.2.	80,21
2.1.	80,19
2.0.	79,62

Observa-se novamente que a eficiência após o armazenamento do hidrogênio entre os dois subsistemas é analisada como uma etapa do sistema da eletrólise representada por 1.0.\*, sendo calculada como o produto entre a eficiência 1.0. pela eficiência do armazenamento(90%).

### 4.3. Análise dos Resultados

Levando-se em consideração os sistemas tecnológicos aplicados neste estudo, assim como a metodologia escolhida para a obtenção das eficiências energéticas (como visto na seção 3.2.), pode ser feita uma análise geral dos resultados obtidos, comparando-os com os resultados indicados pela literatura. Para facilitar a comparação entre os cenários idealizados, as figuras 9 e 10 indicam graficamente os valores de eficiência obtidos em cada um dos subsistemas:

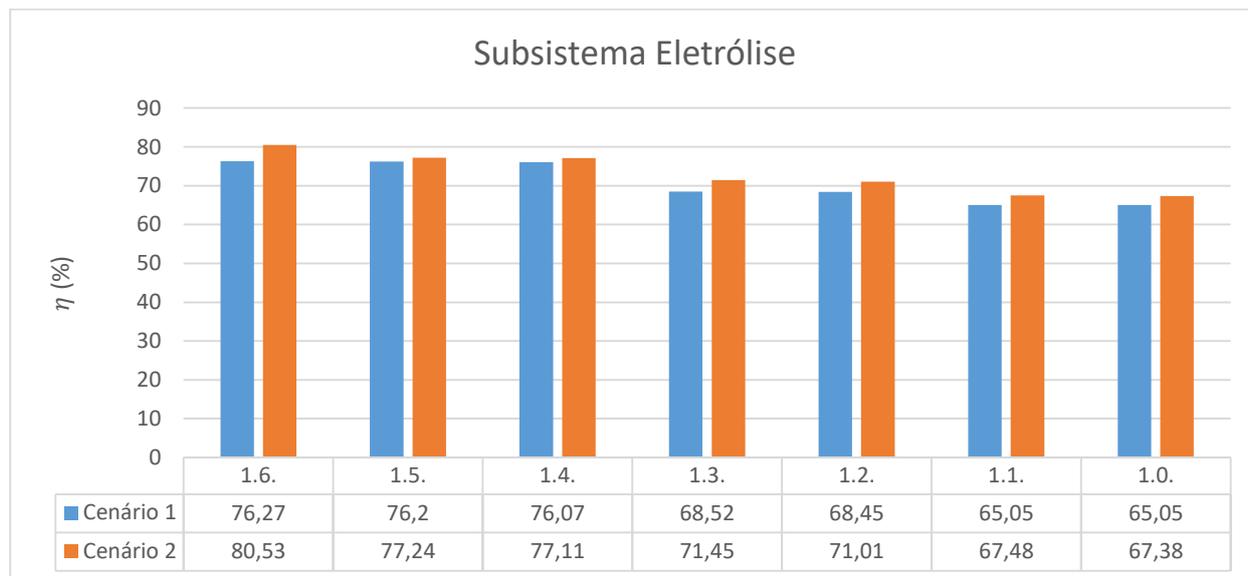
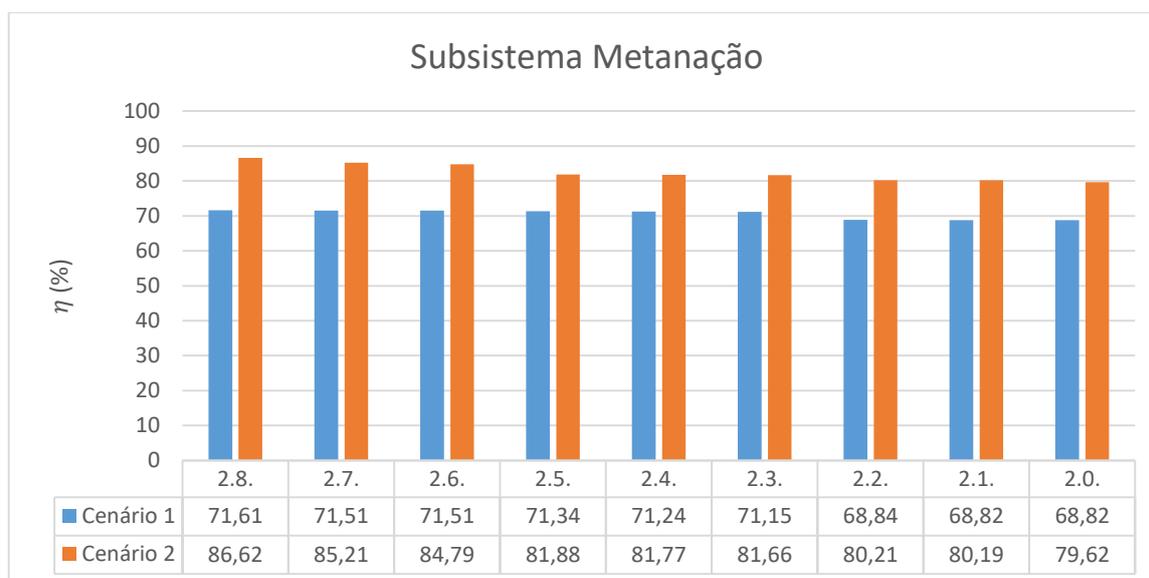


Figura 9. Resultados do Subsistema Eletrólise.

Como pode ser observado, há um leve aumento na eficiência do subsistema da eletrólise quando a energia térmica excedente é utilizada. Esse aumento vigora ao redor de 2% (valor absoluto) em todos os processos. Os valores obtidos para os subsistemas nos cenários 1 e 2, respectivamente, são 65,05% e 67,38%; para tais cenários, a literatura indica a possibilidade da obtenção de valores em torno de 72% e 90%. A diferença entre os valores para o primeiro caso é de apenas 7%, o que coloca o resultado obtido na margem de erro devido à parâmetros distintos adotados. Porém, existe uma enorme discrepância entre os valores obtidos no segundo caso. A explicação para essa diferença está, provavelmente, nas considerações conservadoras tomadas neste trabalho para efetuar os cálculos. Uma aplicação ótima de processos de aproveitamento de energia térmica iria requerer todo um maquinário e sistema de operação adequados, e que incluíam o investimento econômico associado. A viabilidade econômica do sistema não é o escopo deste projeto, portanto as considerações foram tomadas visualizando uma situação realista, ao contrário da literatura que, provavelmente, opta por idealizar o sistema mais eficiente.

Eventualmente, alterando as condições de operação do sistema, maiores eficiências podem ser obtidas para cada um dos processos. Vale ressaltar ainda que, embora o ganho relativo de eficiência seja

consideravelmente pequeno, o ganho energético absoluto pode ser considerável, dada a magnitude da instalação, e o aproveitamento de energia térmica excedente deve ser almejado.



*Figura 10. Resultados do Subsistema Metanação.*

Basicamente as mesmas considerações feitas anteriormente valem também para o subsistema da metanação. Há um aumento razoável na eficiência dos processos neste caso, variando entre 11-15%, a depender do processo. Tal variação já é mais significativa do que na eletrólise e, portanto, indica ganhos ainda maiores em termos absolutos de energia. As eficiências finais obtidas em cada cenário são em torno de 69% e 80%, respectivamente. Enquanto isso, a literatura indica valores aproximados de 72% e 95%. Novamente podemos observar que no primeiro cenário há um erro aceitável devido à escolha dos parâmetros utilizados para os cálculos, mas no segundo cenário ainda há uma grande diferença que pode ser justificada pelas considerações conservadoras tomadas ao longo deste trabalho.

Mesmo que os ganhos em eficiência do cenário 2 não se aproximem daqueles idealizados pela literatura, quando feita a análise de toda a instalação como um todo, é possível notar um ganho considerável na eficiência total do sistema. Tais eficiências podem ser visualizadas na Fig. 11:

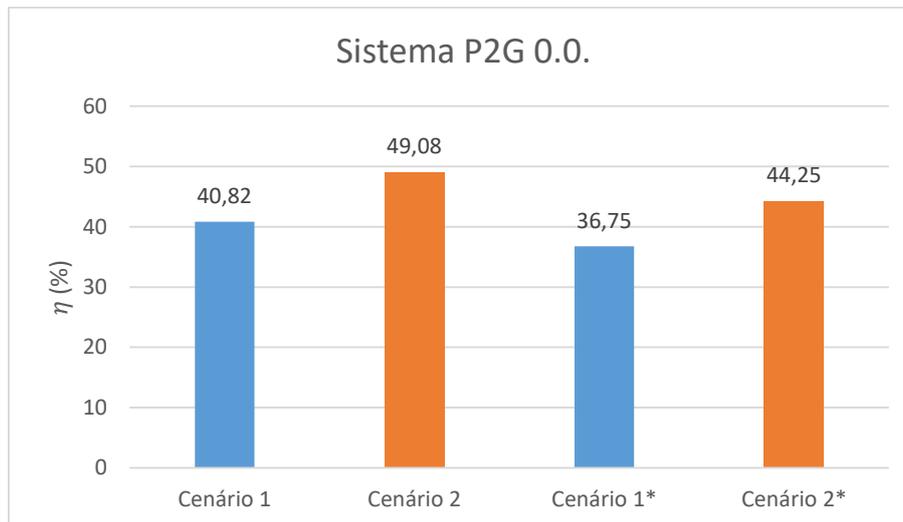


Figura 11. Resultados do Sistema P2G. \* indica os resultados quando a ineficiência associada ao armazenamento é considerada.

Os valores exatos obtidos para a eficiência total do sistema nos cenários 1 e 2 são 40,82% e 49,08% (sem considerarmos o armazenamento intermediário do hidrogênio). A literatura indica resultados em torno de 54% e 82%, respectivamente. Ao analisar a instalação como um todo, podemos notar que as pequenas variações de eficiência calculadas acabam tendo um impacto muito maior na eficiência total, e isso indica a importância de uma análise minuciosa dos detalhes envolvidos, que podem vir a impactar drasticamente a eficiência do sistema. A diferença encontrada entre os valores obtidos aqui e pela literatura pode ser justificada de maneira semelhante aos subsistemas isolados: há uma diferença razoável no primeiro caso devido aos parâmetros adotados, e uma diferença muito maior no segundo (agora chegando ao dobro do valor obtido) devido às considerações conservadoras visando uma aplicação realista.

Devido ao fato do armazenamento do hidrogênio ser um processo intermediário entre os dois subsistemas, sua eficiência não entra diretamente em seus cálculos, mas é importante quando consideramos a instalação como um todo. O artigo consultado não considera as perdas relativas ao armazenamento do hidrogênio, nem à obtenção do CO<sub>2</sub> utilizado, e, portanto, teria uma eficiência menor à apresentada, com valores aproximados de 48% e 74%, para cada cenário respectivamente. Levando-se em consideração o armazenamento, as eficiências do sistema obtidas aqui estão representadas pelo asterisco no gráfico, e valem 36,75% e 44,25%, para cada cenário.

Feita a análise dos resultados, deve-se ter em mente a complexidade de uma instalação desse calibre, assim como a importância dos resultados obtidos para um bom desempenho do sistema. Para otimizar tais resultados seria necessária uma maior compreensão da aplicação desejada, assim como as condições para tal. Nesse caso, considerações mais otimistas poderiam ser feitas para melhor aproveitar a energia térmica proveniente dos processos, assim como parâmetros de operação mais adequados poderiam ser considerados.

## 5. CONCLUSÃO

A análise dos resultados obtidos nas simulações termodinâmicas efetuadas neste trabalho permite que sejam feitas algumas observações sobre o desenvolvimento e a operação de uma instalação P2G. A complexidade é apenas o primeiro aspecto a se considerar, pois são inúmeros os processos envolvidos na instalação como um todo, e os mínimos detalhes são importantes para uma simulação bem efetuada. Diversas tecnologias são estudadas e aplicadas às instalações P2G, buscando sempre tornar o armazenamento de energia, ou sua conversão, em alternativa eficiente do ponto de vista termodinâmico. Tais tecnologias vêm evoluindo recentemente, motivadas pelos estímulos à utilização de energia renovável, e estudos como este tem o objetivo de indicar aspectos passíveis de melhoria.

Após uma pesquisa acerca dos estudos que vêm sendo realizados com temas relacionados ao uso de hidrogênio como vetor energético, foram selecionados alguns artigos que serviram como base para a concepção de uma instalação Power-to-Gas, envolvendo desde a utilização da energia elétrica para realização da eletrólise até o fornecimento de metano a uma aplicação adequada. As tecnologias mais importantes no cenário atual foram analisadas, para que pudesse ser concebido o sistema mais adequado possível, dadas as condições e circunstâncias do contexto econômico nacional. O setor tem muito a se desenvolver, e o investimento crescente tem contribuído muito nesse aspecto. Pode-se imaginar que num futuro próximo haverão diversas aplicações que envolvem conceitos de uma instalação P2G, visando a utilização mais eficiente de energia, assim como a utilização de um maior potencial das fontes de energia renovável.

Os resultados obtidos aqui indicam que ainda há uma ineficiência considerável na aplicação de uma instalação P2G. Os rendimentos obtidos variam entre 35% e 50% para toda a instalação, valores demasiadamente baixos, mas consideráveis quando se tem em mente que a energia proveniente para a operação do sistema é a energia excedente de fontes de energia renovável e que, em outros casos, tal energia poderia vir a ser completamente desperdiçada.

O artigo(Frank *et al.*, 2018) utilizado para comparação de resultados indica a possibilidade de rendimentos de até 80% para toda a instalação, e o motivo para tal discrepância se resume principalmente ao aproveitamento da energia térmica excedente no sistema. Nesta análise é possível notar a importância desse critério; quando os resultados do cenário 1 e 2 são colocados frente a frente, percebe-se uma diferença de quase 10% na eficiência total do sistema, valor que já pode ser considerado relevante, visto que a simulação feita aqui foi conservadora quanto à utilização de processos física e quimicamente exigentes. Essa inclusive pode ser a chave da questão sobre a utilização de tecnologias P2G, pois aumentar a eficiência do sistema é um dos caminhos para torná-lo economicamente viável e, conseqüentemente, amplamente utilizado.

Para fins acadêmicos, é importante que seja feito um balanço sobre a utilização de tecnologias P2G frente a outras tecnologias de armazenamento de energia. A literatura (Aneke and Wang, 2016) nos fornece valores obtidos em estudos realizados previamente, e que servem como estimativa para comparação de dados. A maioria das outras formas de armazenamento de energia - hidrelétricas reversíveis (65-87%), ar comprimido (50-89%), ar líquido (50-70%), baterias (70-90%), supercapacitores (90-95%), supercondução magnética (95-98%) – possibilitam rendimentos bem maiores do que os obtidos aqui, e maiores até do que o idealizado em outros estudos, mas isso não significa que sejam automaticamente sistemas mais viáveis, pois somente uma análise econômica adequada permitiria tal avaliação. O investimento necessário para a aplicação dessas tecnologias pode ser muito elevado, sendo este, inclusive, justamente o motivo pelo qual há tanta pesquisa e desenvolvimento de tecnologias no setor, para buscar uma maior rentabilidade.

Vale lembrar que, apesar dos baixos índices de eficiência, há outras vantagens na utilização de tecnologias P2G, e o vetor energético em si é um deles. Tanto o hidrogênio quanto o metano possuem aplicações específicas, e sua obtenção diretamente da energia elétrica pode ser útil, dependendo dos objetivos da instalação. Outra vantagem pouco abordada neste trabalho é o fato dos sistemas desse tipo serem vetores de energia limpa, pois não há emissão de poluentes e, muito pelo contrário, há a utilização de gás carbônico como reagente para a produção do metano. Por fim, deve-se ter em mente que a viabilidade de uma instalação P2G só pode ser completamente considerada quando feita uma análise econômica do projeto, e tal análise comparada diretamente a estudos de rentabilidade tanto relacionados ao tema, quanto à outras formas de armazenamento de energia.

## **5.1. Proposta para Futuros Trabalhos**

A proposição a ser feita é, naturalmente, a etapa seguinte à elaboração deste trabalho, uma análise econômica de uma instalação como a abordada. Tal análise precisa utilizar os conceitos fundamentados aqui para conceber a rentabilidade do sistema, e suas características do ponto de vista financeiro, levando em consideração custos de geração e operação, assim como o valor associado aos produtos obtidos.

Tal avaliação permite que seja feita, em paralelo, uma otimização do sistema, utilizando novos parâmetros de operação, buscando aumentar o rendimento dos processos. Como observado, a utilização da energia térmica excedente pode ser a chave para uma instalação rentável, e um domínio das circunstâncias econômicas associadas pode levar a um sistema completo e com grande desempenho.

Outros estudos podem ser feitos com o intuito de comparar instalações P2G, mudando processos fundamentais como a eletrólise e a metanação. Como visto, existem diversas tecnologias em desenvolvimento, e qualquer uma delas pode vir a se tornar um expoente no setor de armazenamento de energia.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abas, N., Kalair, A. and Khan, N. (2015) 'Review of fossil fuels and future energy technologies', *Futures*. Elsevier Ltd, 69, pp. 31–49. doi: 10.1016/j.futures.2015.03.003.
- Ahluwalia, R. K. *et al.* (2010) 'Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 35(9), pp. 4171–4184. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.02.074.
- Aneke, M. and Wang, M. (2016) 'Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review', *Applied Energy*. Elsevier Ltd, 179, pp. 350–377. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.06.097.
- Bailera, M. *et al.* (2017) 'Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO<sub>2</sub>', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 69(October 2016), pp. 292–312. doi: 10.1016/j.rser.2016.11.130.
- Ball, M. and Wietschel, M. (2009) 'The future of hydrogen—opportunities and challenges', *International Journal of Hydrogen Energy*. International Association for Hydrogen Energy, 34(2), pp. 615–627. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.014.
- Bhattacharyya, R. and Mohan, S. (2015) 'Solid state storage of hydrogen and its isotopes: An engineering overview', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 41, pp. 872–883. doi: 10.1016/j.rser.2014.09.004.
- Buttler, A. and Spliethoff, H. (2018) 'Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(February), pp. 2440–2454. doi: 10.1016/j.rser.2017.09.003.
- Dunn, S. (2002) 'Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system', *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(3), pp. 235–264. doi: 10.1016/S0360-3199(01)00131-8.
- Estermann, T., Newborough, M. and Sterner, M. (2016) 'Power-to-gas systems for absorbing excess solar power in electricity distribution networks', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 41(32), pp. 13950–13959. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.278.
- Fouquet, R. (2016) 'Lessons from energy history for climate policy: Technological change, demand and economic development', *Energy Research and Social Science*. Elsevier Ltd, 22, pp. 79–93. doi: 10.1016/j.erss.2016.09.001.
- Frank, E. *et al.* (2018) 'Calculation and analysis of efficiencies and annual performances of Power-to-Gas systems', *Applied Energy*. Elsevier, 218(October 2017), pp. 217–231. doi: 10.1016/j.apenergy.2018.02.105.
- Ghaib, K. and Ben-Fares, F. Z. (2018) 'Power-to-Methane: A state-of-the-art review', *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews*, 81(August 2017), pp. 433–446. doi: 10.1016/j.rser.2017.08.004.
- Gismondi, M. (2018) ‘Historicizing transitions: The value of historical theory to energy transition research’, *Energy Research and Social Science*. Elsevier, 38(February), pp. 193–198. doi: 10.1016/j.erss.2018.02.008.
- Koytsoumpa, E. I., Bergins, C. and Kakaras, E. (2018) ‘The CO<sub>2</sub>economy: Review of CO<sub>2</sub>capture and reuse technologies’, *Journal of Supercritical Fluids*. Elsevier B.V., 132, pp. 3–16. doi: 10.1016/j.supflu.2017.07.029.
- Lazkano, I., Nøstbakken, L. and Pelli, M. (2017) ‘From fossil fuels to renewables: The role of electricity storage’, *European Economic Review*. Elsevier B.V., 99, pp. 113–129. doi: 10.1016/j.euroecorev.2017.03.013.
- Lenferna, G. A. (2018) ‘Can we equitably manage the end of the fossil fuel era?’, *Energy Research and Social Science*. Elsevier, 35(March 2017), pp. 217–223. doi: 10.1016/j.erss.2017.11.007.
- Rönsch, S. *et al.* (2016) ‘Review on methanation - From fundamentals to current projects’, *Fuel*. Elsevier Ltd, 166, pp. 276–296. doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- dos Santos, K. G. *et al.* (2017) ‘Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 68(May 2015), pp. 563–571. doi: 10.1016/j.rser.2016.09.128.
- Satyapal, S. *et al.* (2007) ‘The U.S. Department of Energy’s National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements’, *Catalysis Today*, 120(3–4 SPEC. ISS.), pp. 246–256. doi: 10.1016/j.cattod.2006.09.022.
- Zhang, F. *et al.* (2016) ‘The survey of key technologies in hydrogen energy storage’, *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 41(33), pp. 14535–14552. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.293.
- Zheng, J. *et al.* (2012) ‘Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies’, *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 37(1), pp. 1048–1057. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.125.

# 7. ANEXO

## 7.1. Rotina para Elaboração dos Cálculos

```
%Projeto de Graduação 2
%Aluno: Lucas dos Santos Sanches
%Matrícula: 12/0126303

%Cálculo de Eficiências

%Propriedades

T = 298.15;

cp_O2 = 885.4 + 0.071*(T-273.15);           % em J/(kg*K)
cp_H2 = 13973.4 + 1.256*(T-273.15);        % em J/(kg*K)
cp_CO2 = 617.3 + 0.95*(T-273.15);         % em J/(kg*K)
cp_CH4 = 1282.4 + 2.828*(T-273.15);       % em J/(kg*K)
cp_KOH = 757;                               % em J/(kg*K)
cp_H2O_liq = 4075 + 0.806*(T-273.15);     % em J/(kg*K)
cp_H2O_steam = 1864 + 0.295*(T-273.15);   % em J/(kg*K)
clat_H2O = 2.26*10^6;                       % em J/kg
Hh_H2 = 141.88*10^6;                        % em J/kg
Hh_CH4 = 55.4*10^6;                         % em J/kg
Tref = 25;                                  % em graus C
Tuse = 60;                                  % em graus C
Delta_H_CH4 = 165000;                       % J/mol
Mol_CH4 = 0.0160425;                       % kg/mol

% SUB-SISTEMA ELETRÓLISE

T_elec = 55;                                % em C(Graus)
P_elec = 100000;                            % em Pa

%1.6 Electrolysis Stack

Mdot_1_6_H2 = 433*0.0899/3600;              % fluxo de massa de H2-produto,
em kg/s;
Mdot_1_6_O2 = 250*1.33/3600;               % fluxo de massa de O2-produto, em
kg/s;
Mdot_1_6_ely_in = 0.5;                     % fluxo de massa de eletrólito-reagente,
em kg/s;
Mdot_1_6_ely_out = Mdot_1_6_ely_in;        % fluxo de massa de
eletrólito-produto, em kg/s;
T_ely_in = T_elec;                         % temperatura de entrada do
eletrólito, em graus C;
T_ely_out = 200;                           % temperatura de saída do eletrólito,
em graus C;
T_1_6_H2_out = 200;                        % temperatura de saída do eletrólito,
em graus C;
T_1_6_O2_out = 200;
V = 2;
i = 10^6;
```

```

Eth_1_6_ely_in = Mdot_1_6_ely_in*cp_KOH*(T_ely_in - Tref);
Eth_1_6_ely_out = Mdot_1_6_ely_out*cp_KOH*(T_ely_out - Tuse);
Pstack_DC = V*i;
Eth_1_6_H2_out = Mdot_1_6_H2*cp_H2*(T_1_6_H2_out - Tuse);
Eth_1_6_O2_out = Mdot_1_6_O2*cp_O2*(T_1_6_O2_out - Tuse);

Eth_1_6_in = Eth_1_6_ely_in;           %%
P_1_6 = Pstack_DC;                   %%
Ech_1_6_out = Mdot_1_6_H2*Hh_H2;     %%
Eth_1_6_out = Eth_1_6_H2_out + Eth_1_6_O2_out + Eth_1_6_ely_out; %%

ef_ast_1_6_a = (Ech_1_6_out + Eth_1_6_out)/(P_1_6 + Eth_1_6_in);
ef_1_6_a = (Ech_1_6_out)/(P_1_6 + Eth_1_6_in);

%1.5 Electrolyte or water circuit

Mdot_1_5_KOH_in = Mdot_1_6_ely_in;    % fluxo de massa de H2O-
reagente, em kg;
Mdot_1_5_H2_out = Mdot_1_6_H2;
Mdot_1_5_O2_out = Mdot_1_6_O2;
T_KOH_in = 30;                       % temperatura de entrada da água, em
graus C;
T_H2_out = 150;
T_O2_out = 150;
Qdot_1_5_ely_in = Eth_1_6_ely_in;     %
P_cir = 2000;                         % potência da bomba de circulação de
eletrólito;
P_HS = 0;                             % energia proveniente de excesso de
calor;

Eth_1_5_KOH_in = Mdot_1_5_KOH_in*cp_KOH*(T_elec - Tref);
Eth_1_5_H2_out = 0.5*Mdot_1_5_H2_out*cp_H2*(T_H2_out - Tuse);
Eth_1_5_O2_out = 0.5*Mdot_1_5_O2_out*cp_O2*(T_O2_out - Tuse);
Qdot_1_5_H2_out = 0.5*Mdot_1_5_H2_out*cp_H2*(T_H2_out - Tuse);
Qdot_1_5_O2_out = 0.5*Mdot_1_5_O2_out*cp_O2*(T_O2_out - Tuse);
Qdot_1_5_ely_out = 0;

Eth_1_5_in = 0.5*Eth_1_5_KOH_in;      %%
Qdot_1_5_in = 0.5*Qdot_1_5_ely_in;   %%
P_1_5 = P_1_6 + P_cir + P_HS;        %%
Eth_1_5_out = Eth_1_5_H2_out + Eth_1_5_O2_out; %%
Qdot_1_5_out = Qdot_1_5_H2_out + Qdot_1_5_O2_out + Qdot_1_5_ely_out; %%

ef_ast_1_5_a = (Ech_1_6_out + Eth_1_5_out + Qdot_1_5_out)/(P_1_5 +
Eth_1_5_in + Qdot_1_5_in);
ef_1_5_a = (Ech_1_6_out)/(P_1_5 + Eth_1_5_in + Qdot_1_5_in);

%1.4 Water/Steam Supply

Mdot_1_4_H2O_in = Mdot_1_6_H2 + 0.5*Mdot_1_6_O2;
T_H2O_in = 80;
cp_H2O = cp_H2O_liq;
Qdot_1_4_TS_in = 0;
Eth_1_4_H2O_in = Mdot_1_4_H2O_in*cp_H2O*(T_elec - Tref);
P_TS = 0;
P_H2O = 2000;

Eth_1_4_in = Eth_1_4_H2O_in;         %%
Qdot_1_4_in = Qdot_1_4_TS_in + Qdot_1_5_in; %%
P_1_4 = P_1_5 + P_TS + P_H2O;       %%

```

```

ef_ast_1_4_a = (Ech_1_6_out + Eth_1_5_out + Qdot_1_5_out)/(P_1_4 +
Eth_1_4_in + Qdot_1_4_in);
ef_1_4_a = (Ech_1_6_out)/(P_1_4 + Eth_1_4_in + Qdot_1_4_in);

```

### %1.3 AC/DC Rectifier

```
ef_ACDC = 0.9;
```

```

Pstack_AC = Pstack_DC/ef_ACDC; %%
P_1_3 = Pstack_AC + P_cir + P_TS + P_H2O + P_HS; %%
Q_1_3_ACDC_out = 0.02*Pstack_AC;
Qdot_1_3_out = Qdot_1_5_out + Q_1_3_ACDC_out; %%

```

```

ef_ast_1_3_a = (Ech_1_6_out + Eth_1_5_out + Qdot_1_3_out)/(P_1_3 +
Eth_1_4_in + Qdot_1_4_in);
ef_1_3_a = (Ech_1_6_out)/(P_1_3 + Eth_1_4_in + Qdot_1_4_in);

```

### %1.2 Heat Management

```

ef_HX = 0.95;
P_CM = 2000;
ef_EHX = 0.95;

```

```
Qdot_1_2_in_a = Qdot_1_4_in/ef_HX;
```

```

Qdot_1_2_out = (Qdot_1_3_out - Qdot_1_4_in)*ef_HX; %%
P_HM_a = P_CM; %%
P_HM_b = Qdot_1_4_in/ef_EHX; %%
P_1_2_a = P_1_3 + P_HM_a; %%
P_1_2_b = P_1_3 + P_HM_a + P_HM_b; %%
Qdot_1_2_in_b = Qdot_1_4_in/ef_HX; %%

```

```

ef_ast_1_2_a = (Ech_1_6_out + Eth_1_5_out + Qdot_1_2_out)/(P_1_2_a +
Eth_1_4_in + Qdot_1_2_in_a);
ef_1_2_a = (Ech_1_6_out)/(P_1_2_a + Eth_1_4_in + Qdot_1_2_in_a);

```

### %1.1 Power Supply

```
ef_transf = 0.95;
```

```

P_1_1_a = (Pstack_AC + P_cir + P_TS + P_H2O + P_HM_a)/ef_transf; %%
P_1_1_b = (Pstack_AC + P_cir + P_TS + P_H2O + P_HM_a +
P_HM_b)/ef_transf; %%

```

```

ef_ast_1_1_a = (Ech_1_6_out + Eth_1_5_out + Qdot_1_2_out)/(P_1_1_a +
Eth_1_4_in + Qdot_1_2_in_a);
ef_1_1_a = (Ech_1_6_out)/(P_1_1_a + Eth_1_4_in + Qdot_1_2_in_a);

```

### %1.0 External Heat Usage

```
Qdot_1_0_out = Qdot_1_2_out*ef_HX; %%
```

```

ef_ast_1_0_a = (Ech_1_6_out + Eth_1_5_out + Qdot_1_0_out)/(P_1_1_a +
Eth_1_4_in + Qdot_1_2_in_a);
ef_1_0_a = (Ech_1_6_out)/(P_1_1_a + Eth_1_4_in + Qdot_1_2_in_a);
ef_1_0_b = Ech_1_6_out/(Eth_1_4_in + Qdot_1_2_in_b + P_1_1_b);

```

```

% Armazenamento do Hidrogênio

P_sto = 100000;      % em Pa
T_sto = 25;         % em C(graus)

ef_storage = 0.9;
ef_ast_1_0_as = ef_ast_1_0_a*ef_storage;
ef_1_0_as = ef_1_0_a*ef_storage;

% Captura de CO2

cap_CO2 = 0.3; %% em MJ/kg_CO2
T_CO2 = 25;
P_CO2 = 100000;

%2.8 Methanation Reactor --- 4H_2 + CO_2 = CH_4 + 2H_2_O

T_meth = 280; % em C(graus)

Mdot_2_8_CH4 = 108*0.656/3600;          % fluxo de massa de CH4-produto,
em kg;
Mdot_2_8_H2O = 0.0442;                 % Calculo estequiométrico
Mdot_CO2 = Mdot_2_8_CH4 - Mdot_1_6_H2 - Mdot_2_8_H2O; %% em kg/s
T_2_8_CH4_out = 300;
T_2_8_H2O_out = 300;

Eth_2_8_CH4_out = Mdot_2_8_CH4*cp_CH4*(T_2_8_CH4_out - Tuse);
cp_H2O = cp_H2O_steam;
Eth_2_8_H2O_out = Mdot_2_8_H2O*cp_H2O*(T_2_8_H2O_out - Tuse);

Ech_feed_in = Ech_1_6_out*ef_storage;

Ech_2_2_in = Ech_feed_in;
Eth_2_8_feed_in = Mdot_1_6_H2*cp_H2*(T_meth - T_sto)+
Mdot_CO2*cp_CO2*(T_meth - T_sto); %%\
Qdot_2_8_MR_in = 0; %% Situação transiente - ligar o sistema
Ech_2_8_pr_out = Mdot_2_8_CH4*Hh_CH4;
Eth_2_8_pr_out = Eth_2_8_CH4_out + Eth_2_8_H2O_out;
Qdot_2_8_MR_out = (Delta_H_CH4*Mdot_2_8_CH4)/Mol_CH4; %% Energia exotérmica
da metanação
Ech_permeate = Ech_2_8_pr_out*0.1;

Ech_2_8_in = Ech_2_2_in + Ech_permeate;      %%%
Eth_2_8_in = Eth_2_8_feed_in;               %%%
Qdot_2_8_in = Qdot_2_8_MR_in;              %%%
Ech_2_8_out = Ech_2_8_pr_out;              %%%
Eth_2_8_out = Eth_2_8_pr_out;              %%%
Qdot_2_8_out = Qdot_2_8_MR_out;            %%% Heat of reaction of
Methane

ef_ast_2_8_a = (Ech_2_8_out + Eth_2_8_out + Qdot_2_8_out)/(Ech_2_8_in +
Eth_2_8_in + Qdot_2_8_in);
ef_2_8_a = (Ech_2_8_out)/(Ech_2_8_in + Eth_2_8_in + Qdot_2_8_in);

%2.7 Temperature Adjustment

T_2_7_CH4_out = 300;

```

```

Eth_2_7_feed_in = 0;
Qdot_2_7_TA_in = Eth_2_8_feed_in;
P_TA = 2000;
P_feed = 0;
Eth_2_7_PR_out = Mdot_2_8_CH4*cp_CH4*(T_2_7_CH4_out - Tuse);
Qdot_2_7_TA_out = Qdot_2_8_out;

Eth_2_7_in = Eth_2_7_feed_in;           %%
Qdot_2_7_in = Qdot_2_7_TA_in;          %%
P_2_7 = P_TA + P_feed;                 %%
Eth_2_7_out = Eth_2_7_PR_out;          %%
Qdot_2_7_out = Qdot_2_7_TA_out;        %%

ef_ast_2_7_a = (Ech_2_8_out + Eth_2_7_out + Qdot_2_7_out)/(Ech_2_8_in +
Eth_2_7_in + Qdot_2_7_in + P_2_7);
ef_2_7_a = (Ech_2_8_out)/(Ech_2_8_in + Eth_2_7_in + Qdot_2_7_in + P_2_7);

%2.6 Product Gas Treatment

T_2_6_CH4_out = 60; % temperatura de utilização

Eth_2_6_PR_out = Mdot_2_8_CH4*cp_CH4*(T_2_6_CH4_out - Tuse);
Qdot_CM_out = 0;

Eth_2_6_out = Eth_2_6_PR_out;           %%
Qdot_2_6_out = Qdot_CM_out + Qdot_2_7_TA_out;   %%

ef_ast_2_6_a = (Ech_2_8_out + Eth_2_6_out + Qdot_2_6_out)/(Ech_2_8_in +
Eth_2_7_in + Qdot_2_7_in + P_2_7);
ef_2_6_a = (Ech_2_8_out)/(Ech_2_8_in + Eth_2_7_in + Qdot_2_7_in + P_2_7);

%2.5 Heat Management

P_CM_2_5 = 2000;

Qdot_2_5_in = Qdot_2_7_in/ef_HX;        %%
P_HM_a = P_CM_2_5;                      %%
P_2_5_a = P_2_7 + P_HM_a;              %%
Qdot_2_5_out = (Qdot_2_6_out - Qdot_2_7_in)*ef_HX;   %%

ef_ast_2_5_a = (Ech_2_8_out + Eth_2_6_out + Qdot_2_5_out)/(Ech_2_8_in +
Eth_2_7_in + Qdot_2_5_in + P_2_5_a);
ef_2_5_a = (Ech_2_8_out)/(Ech_2_8_in + Eth_2_7_in + Qdot_2_5_in + P_2_5_a);

%2.4 Product Gas Drying

P_GD = 2000;
Eth_2_4_PR_out = 0;

P_2_4_a = P_2_5_a + P_GD;              %%
%P_2_4_b = P_2_5_b + P_GD;            %%
Eth_2_4_out = Eth_2_4_PR_out;          %%

```

```

ef_ast_2_4_a = (Ech_2_8_out + Eth_2_4_out + Qdot_2_5_out)/(Ech_2_8_in +
Eth_2_7_in + Qdot_2_5_in + P_2_4_a);
ef_2_4_a = (Ech_2_8_out)/(Ech_2_8_in + Eth_2_7_in + Qdot_2_5_in + P_2_4_a);

```

### %2.3 Purification and Injection

```

P_PC = 2000;
Ech_SNG = Ech_2_8_pr_out*0.9;

P_2_3_a = P_2_4_a + P_PC;           %%
%P_2_3_b = P_2_4_b + P_PC;         %%
Ech_2_3_out = Ech_SNG +
Ech_permeate;  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

ef_ast_2_3_a = (Ech_2_3_out + Eth_2_4_out + Qdot_2_5_out)/(Ech_2_8_in +
Eth_2_7_in + Qdot_2_5_in + P_2_3_a);
ef_2_3_a = (Ech_2_3_out)/(Ech_2_8_in + Eth_2_7_in + Qdot_2_5_in + P_2_3_a);

```

### %2.2 Feed Gas Preparation

```

Mdot_2_2_CH4 = Mdot_2_8_CH4*0.9;
T_2_2_CH4_out = 100;

Ech_feed_in = Ech_1_6_out*ef_storage;
Eth_feed_in = 0;
P_FC_a = 2000;
P_FC_b = 2000;
Ech_SNG_out= Mdot_2_2_CH4*Hh_CH4;
Eth_SNG_out = Mdot_2_2_CH4*cp_CH4*(T_2_2_CH4_out - Tuse);

```

```

Ech_2_2_in = Ech_feed_in;           %%
Eth_2_2_in = Eth_feed_in;           %%
P_2_2_a = P_2_3_a + P_FC_a;         %%
%P_2_2_b = P_2_3_b + P_FC_b;       %%
Ech_2_2_out = Ech_SNG_out;          %%
Eth_2_2_out = Eth_SNG_out;          %%

```

```

ef_ast_2_2_a = (Ech_2_2_out + Eth_2_2_out + Qdot_2_5_out)/(Ech_2_2_in +
Eth_2_2_in + Qdot_2_5_in + P_2_2_a);
ef_2_2_a = (Ech_2_2_out)/(Ech_2_2_in + Eth_2_2_in + Qdot_2_5_in + P_2_2_a);

```

### %2.1 Energy Supply From Grid

```

P_2_1_a = (P_TA + P_feed + P_HM_a + P_GD + P_PC +
P_FC_a)/ef_transf;  %%
P_2_1_b = (P_TA + P_feed + P_HM_a + P_HM_b + P_GD + P_PC +
P_FC_b)/ef_transf;  %%

```

```

ef_ast_2_1_a = (Ech_2_2_out + Eth_2_2_out + Qdot_2_5_out)/(Ech_2_2_in +
Eth_2_2_in + Qdot_2_5_in + P_2_1_a);
ef_2_1_a = (Ech_2_2_out)/(Ech_2_2_in + Eth_2_2_in + Qdot_2_5_in + P_2_1_a);

```

### %2.0 Heat Usage

```

Qdot_2_0_out = Qdot_2_5_out*ef_HX;  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Qdot_2_0_in_a = Qdot_2_5_in;

```

```

ef_ast_2_0_a = (Ech_2_2_out + Eth_2_2_out + Qdot_2_0_out)/(Ech_2_2_in +
Eth_2_2_in + Qdot_2_0_in_a + P_2_1_a);
ef_2_0_a = (Ech_2_2_out)/(Ech_2_2_in + Eth_2_2_in + Qdot_2_0_in_a +
P_2_1_a);

```

```

%0.0 PtG System

```

```

E_CO2=Mdot_CO2*cap_CO2;

```

```

ef_ast_0_0_a = (Ech_2_2_out + Eth_2_2_out + Qdot_1_0_out +
Qdot_2_0_out)/(Eth_1_4_in + Qdot_1_2_in_a + Qdot_2_0_in_a + P_1_1_a
+P_2_1_a+E_CO2);
ef_0_0_a = (Ech_2_2_out)/(Eth_1_4_in + Qdot_1_2_in_a + Qdot_2_0_in_a +
P_1_1_a + P_2_1_a+E_CO2);

```