

# Termoquímica da co-combustão do hidrogénio com gás natural

P. M. F. Martins<sup>1</sup>, A. B. Dias<sup>2</sup>, A. I. Rondão<sup>2</sup>, A. Serrano<sup>2</sup>, J. B. Ribeiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Coimbra, ADAI-LAETA, Departamento de Engenharia Mecânica, Rua Luís Reis Santos, Pólo II, 3030-788 Coimbra, Portugal;

<sup>2</sup> Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, iParque - Lote 7 3040-540 Antanhol, Portugal

## Hidrogénio verde como veículo para a descarbonização

A combustão em processos industriais é responsável por cerca de 11 % das emissões de gases com efeito de estufa (GEE) a nível nacional [1], tendo um impacto ambiental significativo e crescentes custos económicos associados. Tal facto tem preocupado as empresas e feito com que estas tentem requalificar os processos nos quais usam combustíveis fósseis para passar a usar fontes de energia renováveis.

O hidrogénio verde tem sido apontado como uma das soluções para ultrapassar o dilema energético com que nos deparamos. Um dos problemas que se coloca na vulgarização do uso do hidrogénio (H<sub>2</sub>) como fonte de energia é a sua escassez na forma livre, diretamente utilizável.

A produção e a utilização de H<sub>2</sub> na indústria não é novidade, e tem crescido a uma enorme velocidade, ainda que na maioria dos casos isso seja feito com custos elevados e com impactos ambientais não desprezáveis. Normalmente, esse tipo de H<sub>2</sub> é proveniente do “cracking” do metano sendo denominado como hidrogénio cinzento. Mais de 90% do H<sub>2</sub> usado no mundo é produzido a partir de hidrocarbonetos de origem fóssil [2]. O custo do H<sub>2</sub> produzido a partir do metano é de aproximadamente 1,95 €/kg, incluindo os encargos associados às emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). O custo do hidrogénio verde, depende substancialmente da dimensão do sistema de eletrolisação, podendo variar entre os 1,14 e os 4,20 €/kg [3, 4].

Na indústria transformadora os processos que exigem altas temperaturas são inúmeros sendo os mais comuns: a cozedura de materiais cerâmicos, os associados à produção de vidro e os de tratamento térmico de metais. Neste tipo de processos é, com a tecnologia atual, difícil e/ou dispendioso substituir os combustíveis fósseis por eletricidade. A utilização do hidrogénio verde como fonte de energia, em substituição parcial, ou total dos combustíveis fósseis, configura-se como uma possibilidade de as indústrias poderem obter altas temperaturas com alterações mínimas nos fornos alimentados

por combustíveis fósseis, mas sem emissão direta de gases poluentes que resultam da utilização daqueles. Esta substituição do vetor energético envolve uma avaliação detalhada dos impactos que daí resultam e depende da materialização tecnológica dos avanços na investigação referente à produção, armazenamento e transporte do H<sub>2</sub>. Devido aos referidos constrangimentos técnico-económicos, a descarbonização do sector industrial da cerâmica e do vidro, que presentemente recorre, de uma forma transversal, à utilização do gás natural (GN) como vetor energético, terá de ser feita de forma gradual e a introdução do hidrogénio verde terá de ser faseada.

O trabalho apresentado neste artigo pretende contribuir para essa transição ao reportar as consequências físico-químicas da substituição parcial do GN pelo H<sub>2</sub> no processo de combustão. Serão apresentadas as consequências sobre a razão ar-combustível, a composição química dos produtos de combustão, o poder calorífico, a temperatura adiabática de chama, o índice de Wobbe e a emissividade dos produtos da combustão.

## Razão ar-combustível e composição química dos produtos da combustão

O GN usado como combustível nos processos industriais é essencialmente, uma mistura de hidrocarbonetos de baixo peso molecular que normalmente se encontram no estado gasoso. Sendo um produto natural, mesmo que antes de ser colocado à disposição do consumidor possa ter sido alvo de processos de purificação, a sua composição química pode variar com a origem e com o tempo. Apesar de a quase totalidade do GN consumido em Portugal provir da Nigéria e/ou do Magrebe, e embora a composição química do gás proveniente de cada uma destas fontes apresentar diferenças não desprezáveis, neste trabalho o GN foi considerado como tendo uma composição química padrão simplificada: 89% metano; 9% etano e 2% propano.

Os valores da massa molar e do volume específico das misturas de GN + H<sub>2</sub> são apresentados, em função da percentagem de substitui-

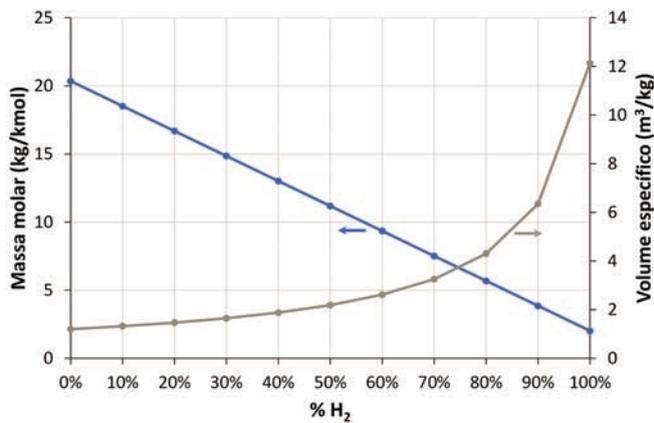
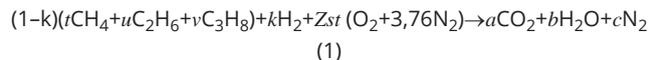


Figura 1 - Representação gráfica da variação da massa molar (kg/kmol) e do volume específico (m<sup>3</sup>/kg) de diferentes misturas GN+H<sub>2</sub>.

ção do GN (por H<sub>2</sub>), na Figura 1. Verifica-se, como seria de esperar, que a massa molar varia linearmente com a percentagem de substituição do GN. O volume específico, pelo contrário, apresenta uma variação hiperbólica com a percentagem de substituição. O facto de, para percentagens elevadas de substituição do GN, o volume específico da mistura aumentar, implica que nesses casos irão ser necessários muito maiores volumes para se fornecer uma mesma quantidade de massa de gás.

A equação química (1) traduz a reação de combustão teórica de uma mistura genérica de GN com H<sub>2</sub>. Nessa equação *t*, *u* e *v* representam as frações molares dos diferentes gases que constituem o GN, *k* é a fração molar de GN substituído por H<sub>2</sub> e *a*, *b* e *c* são os coeficientes estequiométricos dos produtos da combustão [4].



A equação química (1), especificada para a composição padrão do GN, foi usada para calcular a razão mássica ar-combustível teórica e a composição química (ou a fração molar) dos produtos da combustão teórica, completa e sem excesso de ar, para diferentes misturas de GN com H<sub>2</sub>. As variações desses valores com a percentagem de substituição do GN podem ser observadas no gráfico da Figura 2, onde é também apresentada a variação da razão molar ar-combustível.

Tendo em conta que a substituição do GN pelo H<sub>2</sub> vai reduzir o número médio de átomos de carbono por mole de mistura combustível, e tendo em conta que a oxidação completa do carbono exige dois átomos de oxigénio, enquanto que a oxidação do H<sub>2</sub> exige apenas um átomo, não é de estranhar que a razão molar ar-combustível se reduza com o aumento do teor de H<sub>2</sub>, como está bem patente na Figura 2. A acompanhar o aumento da substituição do GN pelo H<sub>2</sub>, está

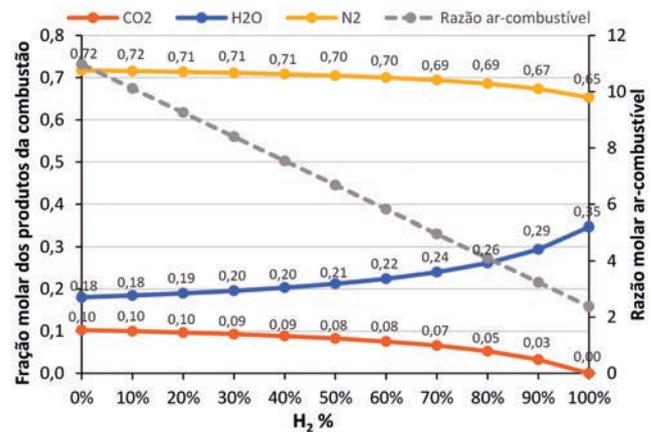


Figura 2 - Fração molar dos produtos da combustão (CO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O; N<sub>2</sub>) e razão molar ar-combustível, para uma combustão estequiométrica de diferentes misturas de gás GN+H<sub>2</sub>.

ainda a redução das quantidades de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Como não poderia deixar de ser, a redução da quantidade de CO<sub>2</sub> é total. A fração molar de H<sub>2</sub>O é a única que aumenta com a percentagem de substituição do GN. Uma das consequências do aumento da fração molar de H<sub>2</sub>O, nos produtos de combustão, é o aumento da sua pressão parcial, de onde resulta, como se pode ver mais à frente na Figura 5, um aumento da temperatura de início da condensação da água.

Comparativamente com a razão molar, a razão ar-combustível mássica tem um comportamento contrário o que se justifica pelo facto de a razão entre a massa de oxidante (O<sub>2</sub>) e a massa de combustível (C ou H<sub>2</sub>) ser muito maior no caso da oxidação do H<sub>2</sub> do que no caso da oxidação do carbono (ao contrário com o que se passa com as razões molares).

### Poder calorífico

A energia libertada na combustão é maior quando se tem água no estado líquido nos produtos da combustão (poder calorífico superior, PCS) em oposição à situação em que a água se encontra no estado gasoso (poder calorífico inferior, PCI). No caso da combustão em fornos a gás e na medida em que nesses casos, normalmente, a água presente nos produtos de combustão se encontra no estado gasoso, importa essencialmente o valor do PCI.

Na Figura 3 é possível observar o modo como a percentagem de H<sub>2</sub> presente na mistura, influencia o seu PCI. Os comportamentos são opostos consoante estejamos a considerar o PCI expresso numa base volúmica (ou molar) ou numa base mássica. Enquanto que no primeiro caso o PC diminui, linearmente, com o aumento da percentagem de substituição do GN, no segundo caso, o PC aumenta, não linearmente, com a percentagem de substituição.

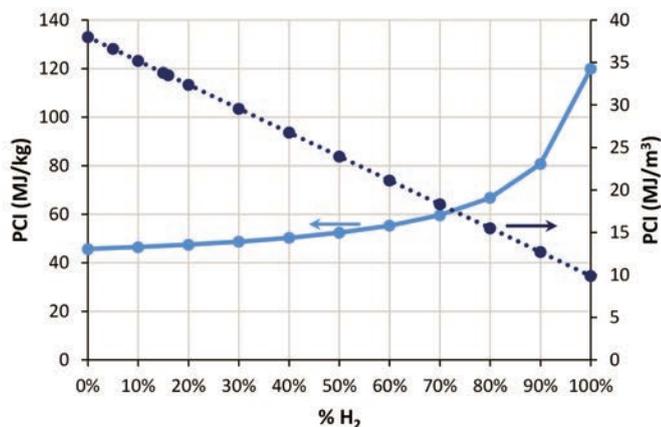


Figura 3 - PCI (MJ/kg e MJ/m<sup>3</sup>) da mistura GN+H<sub>2</sub> usando diferentes percentagens de H<sub>2</sub>.

A explicação para este comportamento é simples. Quando na composição inicial do GN, substituímos uma mole de moléculas de metano (CH<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) ou propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), por uma de H<sub>2</sub>, o número de moléculas mantém-se o mesmo, mas o número de moles de átomos que pode ser oxidado não. Note-se que, por exemplo, a oxidação do metano envolve a oxidação de um átomo de carbono e quatro de H, para formar uma molécula de CO<sub>2</sub> e duas de H<sub>2</sub>O, libertando 877,1 kJ/mol<sub>de</sub>\_CH<sub>4</sub> (393,5 kJ/mol de CO<sub>2</sub> + 2x241,8 kJ/mol de H<sub>2</sub>O), enquanto que a oxidação do H<sub>2</sub>, que leva à formação de uma molécula de H<sub>2</sub>O, liberta apenas 241,8 kJ/mol<sub>de</sub>\_H<sub>2</sub>. Se dividirmos estes valores, expressos em kJ por mole, pela massa molar de cada molécula (kg/mol) obtemos a energia libertada por unidade de massa oxidada. Para o caso do metano esse valor é de 54,82 kJ/kg<sub>de</sub>\_CH<sub>4</sub> (note-se que para os outros componentes do GN – etano e propano – estes valores ainda são mais baixos) e para o do H<sub>2</sub> o valor é de 120,9 kJ/kg<sub>de</sub>\_H<sub>2</sub>. Este facto justifica o aumento do poder calorífico, expresso numa base mássica, das misturas de GN com H<sub>2</sub>, para percentagens crescentes deste último.

O poder calorífico do GN ronda os 40 MJ/m<sup>3</sup>, enquanto que o do H<sub>2</sub> é apenas de 12 MJ/m<sup>3</sup>, ou seja, uma redução de aproximadamente 75%. Através da análise dos resultados obtidos, é possível concluir que é necessário aumentar o caudal volúmico de combustível (GN+H<sub>2</sub>), à medida que a percentagem de H<sub>2</sub> aumenta, de modo a garantir que a potência libertada no processo de combustão se mantém. Para garantir a mesma potência é necessário garantir um débito volúmico de H<sub>2</sub> 3,6 vezes superior ao de GN.

## Índice de Wobbe

O índice de Wobbe (IW) é usado para avaliar a equivalência energética entre diferentes combustíveis gasosos. O IW, expresso em kJ/

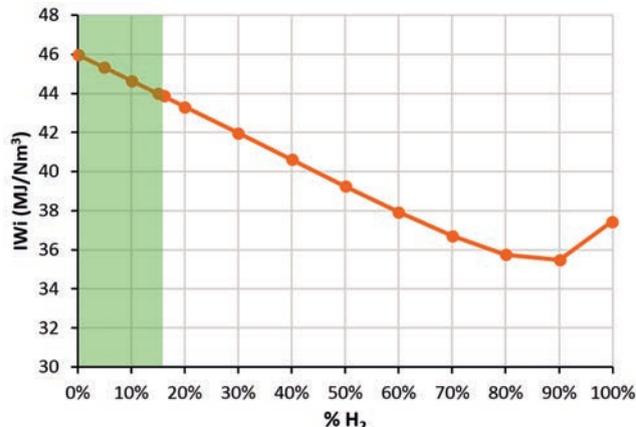


Figura 4 - Índice de Wobbe inferior (IW<sub>i</sub>) de misturas com diferentes percentagens de H<sub>2</sub>. Assinalado, a verde, está a faixa de intercambiabilidade possível com os queimadores atualmente existentes.

Nm<sup>3</sup>, é calculado dividindo o PC do combustível em causa, pela raiz quadrada da razão entre a massa volúmica do combustível e a massa volúmica do ar. São considerados equivalentes energeticamente misturas que apresentem diferenças de IW inferiores a 5%, e dentro desta gama de variação é possível usar os mesmos queimadores [5]. No gráfico da Figura 4 é apresentado o valor deste índice para diferentes valores da percentagem de substituição do GN.

A zona assinalada a verde no gráfico da Figura 4 indica as misturas GN+H<sub>2</sub> para as quais é possível utilizar os queimadores atuais sem ter problemas de operação. Estas misturas apresentam diferenças no valor do IW, face ao valor do IW para o GN, inferiores a 5%. Note-se que, o valor do IW para o GN (aproximadamente 46 MJ/Nm<sup>3</sup>) é significativamente superior ao do H<sub>2</sub>, que apresenta um valor inferior (38 MJ/Nm<sup>3</sup>). A inversão da dependência entre o IW e a fração de GN substituído na mistura, que se observa entre os 70 e os 80 % de substituição do GN por H<sub>2</sub>, com a dependência hiperbólica entre o inverso da raiz quadrada da razão das massa volúmicas da mistura-combustível e do ar com essa mesma variável.

## Temperatura adiabática de chama

Um dos parâmetros importantes na intercambiabilidade de gases combustíveis é a temperatura adiabática de chama (TAC), ou seja, a temperatura que os gases de combustão atingem, assumindo que toda a energia libertada no processo de transformação dos reagentes em produtos da reação é usada no aumento da temperatura destes últimos. Quando a combustão é completa e ocorre sem excesso de ar, situação designada por combustão teórica, a temperatura adiabática de chama atinge o seu valor máximo. Note-se que a

temperatura dos produtos da combustão é sempre inferior à temperatura adiabática de chama, uma vez que ocorrem perdas de calor, sobretudo por radiação, dos produtos da reação para a envolvente do sistema reativo. Na Figura 4, são apresentados os valores da temperatura adiabática de chama máxima para diferentes valores da percentagem molar de substituição do GN por  $H_2$ . Nela são também apresentados os valores da temperatura adiabática de chama para combustões completas da mistura  $GN+H_2$  com diferentes valores de excesso de ar.

Para além da esperada diminuição da temperatura adiabática de chama com o aumento do excesso de ar, observa-se neste gráfico um muito menos óbvio aumento da temperatura de chama com a percentagem molar de substituição do GN por  $H_2$ . De facto, o decréscimo da temperatura adiabática de chama com o excesso de ar é facilmente explicável pelo aumento da quantidade (massa) de produtos que acompanha o aumento do excesso de ar. Desse modo a energia libertada no processo de transformação reagentes-produtos é dividida por uma maior quantidade destes últimos, e isso tem como consequência uma menor temperatura final de chama.

O aumento da temperatura de chama com o aumento da substituição do GN por  $H_2$ , ainda que menos óbvio, é explicado de um modo semelhante, pois apesar de o aumento da percentagem de  $H_2$  presente na mistura implicar uma redução do poder calorífico volúmico (ou molar), e logo uma menor libertação de energia na combustão de uma kmole de mistura, como a substituição do GN por  $H_2$  é acompanhada por uma diminuição da massa dos produtos de combustão, a anteriormente referida redução da quantidade de energia libertada no processo de combustão é compensada por uma redução ainda mais significativa da massa dos produtos. Sendo em menor massa, ainda que a energia libertada tenha diminuído, a temperatura final (de chama) dos produtos de combustão aumenta.

## Temperatura de condensação dos produtos da combustão

A temperatura de exaustão dos gases de combustão, na indústria da cerâmica e do vidro, deve estar acima da temperatura de início do processo de condensação do vapor de água. Este requisito deve-se ao facto de o vapor de água condensado poder provocar danos nas peças durante o processo de cozedura. Na Figura 5 pode ver-se a variação da temperatura de condensação da água nos produtos de combustão, para diferentes mistura  $GN+H_2$ , utilizando a mesma base de cálculo da Figura 2.

Os resultados destes cálculos permitem antever um aumento de vapor de água no forno, mais acentuado para misturas com elevados teores de  $H_2$  (>70% de  $H_2$ ). Como consequência, verifica-se um au-

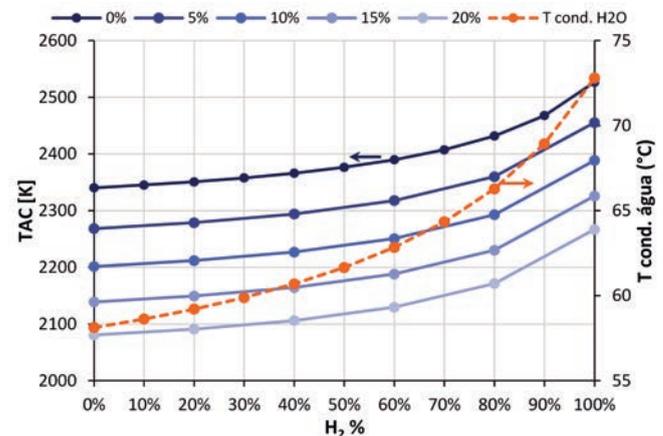


Figura 5 - Temperatura adiabática de chama (K) para diferentes misturas de  $GN+H_2$ , para a condição de combustão completa e com diferentes valores de excesso de ar. No eixo secundário pode ler-se a temperatura de início do processo de condensação da água (°C).

mento da temperatura de condensação do vapor de água, pelo que é necessário aferir o efeito de outros fatores, como a quantidade de excesso de ar ou razão ar-combustível, para avaliar o real efeito deste aumento simultâneo. Com o aumento da percentagem de excesso de ar na combustão, a temperatura de condensação diminui. Isto deve-se ao facto da fração molar de  $H_2O$  nos produtos da combustão diminuir, fazendo com que a pressão parcial baixe.

O excesso de ar é um fator importante na combustão, devendo ser ajustado de forma a obter os requisitos necessários para, por exemplo no caso da indústria cerâmica, proceder à cozedura das peças.

## Emissividade da chama

A transferência de calor em câmaras de combustão envolve um conjunto complexo de fenómenos que incluem trocas por radiação, convecção e condução, sendo a primeira a forma predominante. Na indústria de cerâmica um dos fatores chave para a cozedura das peças é a radiação emitida pela chama [6]. A troca de calor por radiação é um efeito combinado que envolve a radiação proveniente de partículas (sólidas) de carbono incandescente (no caso do GN a quantidade destas partículas presentes nos gases de combustão é quase nula) e a radiação proveniente de alguns dos produtos da combustão:  $CO_2$  e  $H_2O$ . A emissividade destes últimos, por sua vez, varia com a temperatura, a pressão parcial de cada um deles e a dimensão da câmara de combustão.

Na Figura 6 são apresentados os valores da emissividade conjugada, corrigido o efeito da atenuação mútua, ( $\epsilon_g = \epsilon_{CO_2} + \epsilon_{H_2O} - \Delta\epsilon$ ) dos gases da combustão completa de misturas  $GN + H_2$  com diferentes percentagens molares deste último, e três valores de excesso de ar.

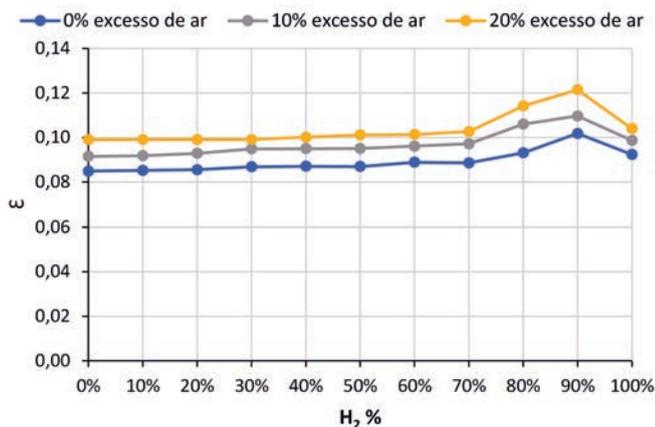


Figura 6 - Emissividade total dos gases de combustão contidos num volume hemisférico de 1 m de raio à temperatura adiabática de chama para diferentes valores percentuais de substituição do GN e três valores percentuais de excesso de ar no processo de combustão.

Os valores apresentados, referem-se à emissividade dos gases contidos num volume hemisférico com a dimensão radial de um metro, à pressão total de 1 atm e à temperatura adiabática de chama. Para qualquer que seja o excesso de ar, e até 70% da percentagem de substituição do GN por H<sub>2</sub>, verifica-se que os valores da emissividade da mistura não são afetados pela percentagem de substituição. Este comportamento deve-se ao facto de o aumento da emissividade, que resulta do incremento da pressão parcial da água nos produtos da combustão, associado ao aumento da percentagem de substituição do GN, ser compensado pela diminuição da emissividade que resulta do incremento da temperatura dos gases de combustão, também associado ao aumento da percentagem de substituição do GN. O observado aumento da emissividade com o excesso de ar justifica-se pela redução da temperatura adiabática de chama, ainda que a redução da pressão parcial do CO<sub>2</sub> e da H<sub>2</sub>O, associada ao aumento do excesso de ar, tenda a contrariar esse aumento.

## Emissões

O fator de emissão (FE) do GN, definido como a quantidade mássica de CO<sub>2</sub> emitida num processo de combustão por GJ de energia libertada, é fixado pelo Despacho n.º 17313/2008 em 64,1 kgCO<sub>2</sub>/GJ, tendo em conta a composição típica do GN usado em Portugal à data da sua publicação. No caso particular da combustão teórica (ou seja, completa) do GN padrão definido neste trabalho esse valor é de 58,7 kgCO<sub>2</sub>/GJ. A substituição do GN por H<sub>2</sub>, vai diminuir o fator de emissão associado à combustão da mistura, sendo que o valor que ele toma apresentado na Figura 7 em função da percentagem de substituição do GN.

Se considerarmos uma percentagem de substituição de 16%, valor

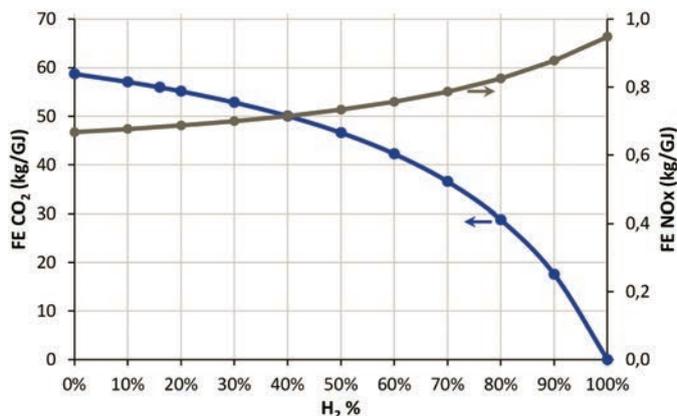


Figura 7 - Fator de emissão de CO<sub>2</sub> (kgCO<sub>2</sub>/GJ<sub>fuel</sub>) e de NO<sub>x</sub> (kgNO<sub>x</sub>/GJ<sub>fuel</sub>) nos produtos da combustão de misturas de GN+H<sub>2</sub>.

para o qual o IW atinge o limite de variação que não obriga a alterações do queimador, a redução do FE de CO<sub>2</sub> é de apenas 4,7%.

Este valor fica muito aquém das metas definidas para a descarbonização da indústria, pelo que, se as empresas quiserem usar a substituição do GN por H<sub>2</sub> como via para alcançar tal meta, terão de fazer as alterações necessárias nos queimadores de forma a poderem utilizar maiores percentagens de hidrogénio verde.

Ao processo de combustão estão também associadas outras emissões, como as de óxidos de azoto (NO e NO<sub>2</sub>) que se designam genericamente por NO<sub>x</sub>. A formação destes compostos está associada a mecanismos térmicos a altas temperaturas (superiores a 1800 K), à reação do azoto atmosférico com radicais do hidrocarboneto e à oxidação dos compostos de azoto presentes no combustível, entre outros [4].

O FE do NO<sub>x</sub>, definido de maneira idêntica ao FE para o CO<sub>2</sub>, é apresentado na Figura 7 para diferentes percentagens de substituição do GN. Como consequência do aumento de temperatura adiabática de chama, que fomenta a formação de NO<sub>x</sub> por via do mecanismo térmico, observa-se um acentuado aumento deste FE com o aumento da percentagem de H<sub>2</sub> presente na mistura.

Para combater este aumento de emissões existem diversas soluções, como por exemplo: a operação de equipamentos de combustão com baixos níveis de excesso de ar, que limita a quantidade de O<sub>2</sub> disponível na zona de reação, permitindo a redução da formação destes compostos; o tratamento/recirculação dos gases de combustão e a injeção de água líquida ou vapor na câmara de combustão de modo a baixar a temperatura de combustão diminuindo assim, a formação de NO<sub>x</sub> via mecanismo térmico [4].

## Conclusão

A introdução do H<sub>2</sub> no sistema de distribuição de GN vai refletir-se no processo de combustão e implica alterações na quantidade volúmica de combustível, na composição dos gases de combustão, na temperatura de chama e na temperatura de início de condensação da água, apesar de não ter grandes consequências ao nível da emissividade dos gases.

O H<sub>2</sub> apresenta, em comparação com o GN, uma baixa densidade, um poder calorífico, em termos volúmicos e molares muito inferior, mas, no entanto, em termos mássicos, bastante superior. Desta forma para garantir que a potência libertada no processo de combustão se mantém, qualquer que seja a percentagem de H<sub>2</sub> na mistura, é necessário aumentar o caudal volúmico da mistura combustível. Esse aumento, contudo, não implica que a quantidade volúmica de ar sofra uma variação idêntica uma vez que a razão molar ar-combustível diminui com a introdução do H<sub>2</sub>.

Através dos cálculos efetuados conclui-se que, para um queimador não sofrer qualquer alteração nas suas características, a máxima percentagem de H<sub>2</sub> que se pode introduzir na mistura é de 16%.

A combustão do H<sub>2</sub> não produz CO<sub>2</sub>, o que influencia diretamente a redução das emissões das misturas com GN. A emissão de NO<sub>x</sub> aumenta significativamente, cerca de 35%, quando comparamos uma

mistura composta somente por metano. Neste aspeto é necessário encontrar soluções de modo a mitigar este aumento.

## Referências

- [1] DGEG, APA, ADENE e LNEG, "Plano nacional energia e clima 2021-2030 (PNEC 2030)", dez. 2019.
- [2] B. Silva, "Do cinzento ao verde, passando pelo azul. Porque tem o hidrogénio tantas cores?", Capital Verde, 30 jul. 2020.
- [3] B. Pivovar, N. Rustagi e S. Satyapal, "Hydrogen at Scale (H2@Scale) key to a clean, economic, and sustainable energy system," Electrochemical Society Interface, vol. 27, mar. 2018.
- [4] A. Ursúa, L. M. Gandía e P. Sanchis, "Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends," Proceedings of the IEEE, vol. 100, 2012.
- [4] P. Coelho e M. Costa, "Combustão", Edições Orion, 2012.
- [5] C. E. Baukal Jr., "Industrial combustion testing", CRC Press, 2011.
- [6] A. T. Fonseca, Tecnologia do Processamento Cerâmico, Universidade Aberta, 2000. □

**CTCV**

O Parceiro Tecnológico de Confiança das empresas do Setor Cerâmico

Inovação • Investigação e Desenvolvimento Tecnológico • Consultoria Especializada  
• Conformidade Legal • Engenharia • Medição e Ensaio • Formação Profissional