

AVALIAÇÃO DE ROTA DE PRODUÇÃO DE ELETROCOMBUSTÍVEIS PARA
AVIAÇÃO UTILIZANDO ELETRICIDADE SOLAR FOTOVOLTAICA E
CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO DIRETAMENTE DO AR

Clarissa Bergman Fonte

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Planejamento Energético.

Orientadores: Alexandre Salem Szklo
Pedro Rua Rodriguez Rochedo

Rio de Janeiro

Março de 2021

AVALIAÇÃO DE ROTA DE PRODUÇÃO DE ELETROCOMBUSTÍVEIS PARA
AVIAÇÃO UTILIZANDO ELETRICIDADE SOLAR FOTOVOLTAICA E
CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO DIRETAMENTE DO AR

Clarissa Bergman Fonte

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM PLANEJAMENTO ENERGÉTICO.

Orientadores: Alexandre Salem Szklo

Pedro Rua Rodriguez Rochedo

Aprovada por: Prof. Alexandre Salem Szklo

Prof. Pedro Rua Rodriguez Rochedo

Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda

Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2021

Fonte, Clarissa Bergman

Avaliação de rota de produção de eletrocombustíveis para aviação utilizando eletricidade solar fotovoltaica e captura de dióxido de carbono diretamente do ar/ Clarissa Bergman Fonte. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2021.

XVII, 192 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Alexandre Salem Szklo

Pedro Rua Rodriguez Rochedo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético, 2021.

Referências Bibliográficas: p. 171-188.

1. Eletrocombustíveis. 2. Aviação. 3. Hidrogênio. 4. Captura direta do ar. I. Szklo, Alexandre Salem *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Planejamento Energético. III. Título.

Aos meus avós Francisca Sales (*in memoriam*) e Luís Bergman Z”L

Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores, Alexandre Szklo e Pedro Rochedo, por terem compartilhado comigo suas ideias e me guiado ao longo do desenvolvimento desta dissertação.

Aos professores Paulo Emílio Valadão de Miranda e Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, por terem aceitado o convite e disponibilizado seu tempo para participação na banca de avaliação deste trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro para desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, na figura dos meus pais, Antonio e Rachel, do meu irmão Pedro e do meu marido Thiago, pelo apoio incondicional. Aos meus amigos da Escola Parque, da Escola de Química e da ESSS, por terem me apoiado, em 2018, quando decidi mudar de carreira após quase 10 anos. Em especial à minha mãe e à Gabriella Cruz, por terem me mostrado que é possível recomeçar na carreira acadêmica.

Aos meus colegas da turma de 2019 do PPE, em especial à Gabriela Benedet, à Karys e à Nathália, por terem caminhado comigo ao longo destes dois anos. Aos colegas do Cenergia, em especial àqueles que contribuíram para que eu resolvesse os desafios deste trabalho: Alberto, Eduardo, Francielle, Gabriela Silva, Isabela, Marianne, Pedro Maia e Tainan.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DE ROTA DE PRODUÇÃO DE ELETROCOMBUSTÍVEIS PARA
AVIAÇÃO UTILIZANDO ELETRICIDADE SOLAR FOTOVOLTAICA E
CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO DIRETAMENTE DO AR

Clarissa Bergman Fonte

Março/2021

Orientadores: Alexandre Salem Szklo

Pedro Rua Rodriguez Rochedo

Programa: Planejamento Energético

Este trabalho avaliou uma rota para produção de eletrocombustíveis, que armazenam eletricidade renovável e potencialmente neutra em carbono em sua estrutura química. A rota estudada utiliza geração solar fotovoltaica para fornecer eletricidade à eletrólise, formando o gás hidrogênio. A tecnologia de captura direta do dióxido de carbono do ar (DAC) via absorção foi proposta para fornecer este outro gás. O hidrogênio e o dióxido de carbono participam, então, de uma etapa de síntese, em que a unidade principal é a síntese de Fischer-Tropsch. Como produto final, focou-se no querosene de aviação. Entre os motivos que levaram à escolha por esta rota é importante destacar o interesse recente no uso de tecnologias fotovoltaica e de DAC na produção de combustíveis. Os resultados principais mostraram um potencial de produção limitado e custos altos se comparados ao combustível convencional, o que pode levar à necessidade de políticas de incentivo. Assim, conclui-se que a rota estudada é uma oportunidade de nicho para a produção de eletrocombustíveis. Desta forma, faz-se um contraponto a expectativas otimistas encontradas na literatura acadêmica e por parte de empresas em relação a este tipo de rota para produção de eletrocombustíveis.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF A PRODUCTION ROUTE FOR AVIATION ELECTROFUELS
USING SOLAR PHOTOVOLTAIC ELECTRICITY AND CARBON DIOXIDE
DIRECT AIR CAPTURE

Clarissa Bergman Fonte

March/2021

Advisors: Alexandre Salem Szklo

Pedro Rua Rodriguez Rochedo

Department: Energy Planning

This work evaluated a production route for electrofuels, which store renewable and potentially carbon neutral electricity in their chemical structure. The evaluated route produces hydrogen by providing solar photovoltaic electricity to the electrolysis process. Direct air capture (DAC) technology relying on absorption provides carbon dioxide. Both gases take part in a synthesis process, in which the main unit is the Fischer-Tropsch synthesis. Aviation kerosene was chosen as the final product to be obtained. Among the reasons that led to the choice of studying this route, it is important to highlight the recent interest in the use of photovoltaic and DAC technologies for fuel production. The main results showed a limited production potential as well as high costs if compared to conventional aviation fuel, which might lead to the need of incentive policies. As a conclusion, it can be stated that the studied route is a niche opportunity to produce electrofuels. Thus, this work contrasts with current optimistic expectations for this type of electrofuels production route by academic literature and companies.

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1.	Eletocombustíveis: o hidrogênio no setor de transportes.....	2
1.2.	Escolha da rota a ser estudada.....	6
1.3.	O setor de aviação.....	11
1.4.	Objetivos e organização do trabalho.....	13
2.	A rota FV+DAC para produção de e-QAv.....	15
2.1.	Geração solar fotovoltaica.....	16
2.2.	Eletrólise da água.....	18
2.2.1.	Eletrólise Alcalina (AEC).....	20
2.2.2.	Eletrólise a membrana polimérica (PEMEC).....	21
2.2.3.	Eletrólise a óxido sólido (SOEC).....	23
2.2.4.	Escolha de tecnologia para este estudo.....	24
2.2.5.	Tecnologias para o tratamento de água.....	28
2.3.	Armazenamento do hidrogênio.....	30
2.4.	Captura direta do ar (DAC).....	32
2.4.1.	DAC via adsorventes sólidos.....	33
2.4.2.	DAC via absorção com soluções aquosas de bases fortes.....	33
2.4.3.	Escolha de tecnologia para este estudo.....	35
2.4.4.	A indústria de soda-cloro.....	36
2.5.	Etapa de síntese.....	39
2.5.1.	<i>Reverse Water-Gas Shift</i> (RWGS).....	41
2.5.2.	Remoção de dióxido de carbono via processo Selexol.....	43
2.5.3.	Remoção de hidrogênio via <i>Pressure Swing Adsorption</i> (PSA).....	44
2.5.4.	Síntese de Fischer-Tropsch (FT).....	45
2.5.1.	<i>Upgrading</i> de produtos.....	53
3.	Metodologia.....	59
3.1.	Cálculo dos rendimentos e demandas da etapa de síntese.....	59
3.1.1.	Reação de <i>Reverse Water-Gas Shift</i> (RWGS) e etapas de separação subsequentes.....	60
3.1.2.	Síntese de Fischer-Tropsch (FT) e etapas de separação subsequentes.....	68
3.1.3.	<i>Upgrading</i> dos produtos.....	74

3.1.4.	Demanda por energia	78
3.1.5.	Avaliação das propriedades do querosene obtido	83
3.2.	Avaliação da rota FV+DAC para produção de e-QAv	85
3.2.1.	Determinação do componente limitante da rota	85
3.2.2.	Determinação de <i>hotspots</i> para instalação da rota no Brasil.....	89
3.2.3.	Cálculo dos rendimentos e demandas da rota	92
3.3.	Avaliação de ciclo de vida (ACV)	104
3.3.1.	<i>Well-to-pump</i> (WTP).....	107
3.3.2.	<i>Pump-to-wake</i> (PTW)	109
3.4.	Avaliação econômica	109
3.4.1.	Custo nivelado do combustível (LCOF)	109
3.4.2.	Custo de abatimento (CA).....	120
4.	Resultados.....	122
4.1.	Cálculo dos rendimentos e demandas da etapa de síntese	122
4.1.1.	Reação de <i>Reverse Water-Gas Shift</i> (RWGS) e etapas de separação subsequentes	122
4.1.2.	Síntese de Fischer-Tropsch (FT) e etapas de separação subsequentes 126	
4.1.3.	<i>Upgrading</i> dos produtos.....	130
4.1.4.	Demanda por energia	133
4.1.5.	Avaliação das propriedades do querosene obtido	135
4.1.6.	Resumo.....	137
4.2.	Avaliação da rota FV+DAC para produção de e-QAv	137
4.2.1.	Potencial de produção de querosene e dimensionamento dos processos.....	137
4.2.2.	Produção de coprodutos	141
4.2.3.	Demanda por insumos.....	146
4.2.4.	Ajuste do fator limitante	153
4.3.	Avaliação de ciclo de vida (ACV)	154
4.4.	Avaliação econômica	158
5.	Conclusão	165
6.	Referências bibliográficas	171
Anexo.....		189

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema simplificado das rotas de produção de eletrocombustíveis. Fonte: Elaboração própria.....	4
Figura 2: Detalhamento da rota FV+DAC para formação de e-QAv. Fonte: Elaboração própria.....	15
Figura 3: Desenho esquemático da eletrólise AEC. Fonte: Elaboração própria.	20
Figura 4: Desenho esquemático da eletrólise PEMEC. Fonte: Elaboração própria.	22
Figura 5: Desenho esquemático da eletrólise SOEC. Fonte: Elaboração própria.	23
Figura 6: Funcionamento do processo de DAC via absorção por solução aquosa de hidróxido forte. Fonte: Elaboração própria.....	34
Figura 7: Detalhamento da etapa de síntese. Fonte: Elaboração própria.....	41
Figura 8: Esquema simplificado do processo Selexol para captura de dióxido de carbono. Fonte: Adaptado de BERKENPAS, FRY, <i>et al.</i> (2018).	44
Figura 9: Esquema simplificado do processo de PSA com quatro unidades para remoção do hidrogênio. Fonte: Adaptado de ALLEVI e COLLODI (2017).	45
Figura 10: Distribuição de produtos com base no fator α . Fonte: Adaptado de SHAFER, GNANAMANI, <i>et al.</i> (2019).	48
Figura 11: Logaritmo natural da fração molar como função do número de carbonos do produto. Fonte: Adaptado de SHAFER, GNANAMANI, <i>et al.</i> (2019).	49
Figura 12: Tipos de reatores comercialmente utilizados para Fischer-Tropsch. Fonte: Adaptado de AIL, DASAPPA (2016).	51
Figura 13: Detalhamento da etapa de <i>upgrading</i> . Fonte: Elaboração própria. ...	54
Figura 14: Exemplificação das principais reações envolvidas no hidrotratamento. Fonte: Adaptado de PARKASH (2003).	55
Figura 15: Exemplificação de cada tipo de reação envolvida na reforma catalítica. Fonte: Adaptado de PARKASH (2003).	57

Figura 16: Detalhamento da etapa de síntese com condições de pressão e temperatura. Fonte: Elaboração própria.....	82
Figura 17: Mapa de potencial de geração solar fotovoltaica. Fonte: PEREIRA, MARTINS, <i>et al.</i> (2017).....	87
Figura 18: Mapa mostrando a média anual do total diário da irradiação global horizontal no Brasil e as localizações dos possíveis <i>hotspots</i> . Fonte: Dados próprios, ABICLOR (2019) e LABREN - INPE (2017).	91
Figura 19: Passo-a-passo de cálculo para a determinação dos rendimentos e demandas da rota. Fonte: Elaboração própria.....	93
Figura 20: Passo-a-passo de cálculo para avaliação da parte intermitente da rota. Fonte: Elaboração própria.....	101
Figura 21: Redução de custos para geração solar fotovoltaica, eletrólise PEMEC e DAC via absorção. Fonte: FASIHI, EFIMOVA, <i>et al.</i> (2019), IRENA, (2019a), TICHLER, SCHIRRMEISTER, <i>et al.</i> , (2019).	118
Figura 22: Redução de custos para a etapa de síntese. Fonte: Elaboração própria	120
Figura 23: Produção de querosene nos <i>hotspots</i> propostos e nas refinarias brasileiras. Fonte: Dados próprios e ANP (2020a).....	138
Figura 24: Operação dos processos da parte intermitente da rota para o <i>hotspot</i> de São Paulo. Fonte: Elaboração própria.	141
Figura 25: Produção de cloro em conjunto com a soda-cáustica. Fonte: Dados próprios e ABICLOR (2019).....	145
Figura 26: Consumo de calor da rota. Fonte: Elaboração própria.	146
Figura 27: Consumo de eletricidade da rota. Fonte: Elaboração própria.	148
Figura 28: Demanda por eletricidade de cada processo da rota. Fonte: Elaboração própria.....	148
Figura 29: Consumo de água da rota. Fonte: Elaboração própria.	151

Figura 30: Emissões de GEEs ao longo do ciclo de vida do e-QAv para o modo de operação 2. Fonte: Elaboração própria.	155
Figura 31: Emissões WTW em comparação com outros trabalhos da literatura. Fonte: Dados próprios, LIU, C., SANDHU, <i>et al.</i> (2020) e VAN DER GIESEN, KLEIJN, <i>et al.</i> , (2014).	157
Figura 32: Emissões WTW em comparação com outros combustíveis de aviação. Fonte: Dados próprios e CARVALHO (2017).	158
Figura 33: Custos nivelados e dados da literatura. Fonte: Dados próprios e BRYNOLF, TALJEGARD, <i>et al.</i> (2018).	159
Figura 34: Preços e custos nivelados de outros combustíveis para comparação. Fonte: ANP (2020b), CARVALHO (2017) e FRED (2020).	161
Figura 35: Custos nivelados em 2050 e dados da literatura. Fonte: Dados próprios e BRYNOLF, TALJEGARD, <i>et al.</i> (2018).	162
Figura 36: Custos de abatimento. Fonte: Elaboração própria.	163
Figura 37: Custos de abatimento em 2050. Fonte: Elaboração própria.	163
Figura 38: Detalhamento da etapa de síntese com indicação das vazões mássicas. Fonte: Elaboração própria.	190
Figura 39: Algoritmo para cálculo das vazões de entrada e saída do reator de RWGS. Fonte: Elaboração própria.	191
Figura 40: Algoritmo para cálculo da vazão de hidrogênio necessária da eletrólise (de forma direta ou via armazenamento). Fonte: Elaboração própria.	192

Lista de Tabelas

Tabela 1: Comparação geral entre eletrólise AEC e PEMEC.	25
Tabela 2: Comparação entre eletrólise AEC e PEMEC no quesito flexibilidade de operação.	27
Tabela 3: Setor de cloro no Brasil: empresas, localização e capacidade instalada em 2019.	38
Tabela 4: Dados relativos à reação de RWGS.	60
Tabela 5: Dados relativos às unidades de Selexol, PSA e Fischer-Tropsch.	61
Tabela 6: Vazões mássicas de entrada e saída da síntese de Fischer-Tropsch e proporção de alcanos e alcenos nos produtos formados.	69
Tabela 7: Taxas de conversão e formação da síntese de Fischer-Tropsch.	71
Tabela 8: Faixas de hidrocarbonetos para cada produto.	76
Tabela 9: Dados relativos aos rendimentos da reforma catalítica via processo de regeneração contínua do catalisador.	77
Tabela 10: Dados para cálculo do consumo de energia de cada unidade.	79
Tabela 11: Condições de temperatura e pressão de operação de cada unidade. .	81
Tabela 12: Especificações fornecidas pela ANP para o QAv-1/QAv-C e SPK-FT.	84
Tabela 13: Insumos e produtos da rota FV+DAC para formação de e-QAv.	86
Tabela 14: Dados relativos ao setor de soda-cloro.	94
Tabela 15: Dados relativos à unidade de DAC.	96
Tabela 16: Dados relativos à etapa de síntese.	97
Tabela 17: Dados para cálculo das demandas de energia, água e área de cada processo.	103
Tabela 18: Custos totais de equipamentos adquiridos para as unidades de processo da rota estudada.	111

Tabela 19: Custos de O&M fixos para as unidades de processo da rota estudada.	114
Tabela 20: Preços de utilidades e matérias-primas necessárias na rota.	115
Tabela 21: Preços dos coprodutos gerados na rota.	116
Tabela 22: Vazões de entrada e saída relativas ao reator de RWGS.	123
Tabela 23: Vazões de entrada e saída das correntes nas etapas após o reator de RWGS e antes da síntese de FT.	125
Tabela 24: Vazões de entrada no reator de Fischer-Tropsch.	126
Tabela 25: Vazões de saída do reator de Fischer-Tropsch.	127
Tabela 26: Vazões de saída do reator de Fischer-Tropsch.	127
Tabela 27: Vazões de entrada e saída da etapa de separação após Fischer-Tropsch.	128
Tabela 28: Vazões mássicas dos gases recirculados após a síntese de Fischer-Tropsch.	129
Tabela 29: Vazões mássicas obtidas após a destilação.	130
Tabela 30: Composição mássica de hidrocarbonetos em cada produto no modo de operação 1. Apenas os sete hidrocarbonetos majoritários são exibidos.	131
Tabela 31: Composição mássica de hidrocarbonetos em cada produto no modo de operação 2. Apenas os sete hidrocarbonetos majoritários são exibidos.	131
Tabela 32: Faixas de hidrocarbonetos para cada produto.	133
Tabela 33: Detalhamento da demanda por calor da etapa de síntese.	133
Tabela 34: Detalhamento da demanda por eletricidade da etapa de síntese.	135
Tabela 35: Propriedades dos querosenes obtidos e especificações fornecidas pela ANP para o QAv-1/QAv-C e SPK-FT.	136
Tabela 36: Entradas e saídas da etapa de síntese.	137
Tabela 37: Capacidade necessária para os processos da rota.	139

Tabela 38: Coprodutos obtidos nos <i>hotspots</i> (vazões mássicas).	141
Tabela 39: Densidades dos coprodutos.....	142
Tabela 40: Coprodutos obtidos nos <i>hotspots</i> e nas refinarias brasileiras (vazões volumétricas).	143
Tabela 41: Balanço de oxigênio na rota estudada.	143
Tabela 42: Calor liberado após a combustão do gasóleo e calor necessário. ...	147
Tabela 43: Poder calorífico inferior dos produtos de Fischer-Tropsch.	150
Tabela 44: Eficiência energética da rota FV+DAC para produção de e-QAv.	150
Tabela 45: Resultados para a limitação da área a 10 km ²	153
Tabela 46: Emissões de GEEs resultantes do ciclo de vida dos produtos formados para o inventário do processo de DAC.	156

Abreviações e Siglas

- ACV – Avaliação de Ciclo de Vida
- AEC – Eletrólise Alcalina (*Alkaline Electrolysis Cell*)
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASF – modelo de Anderson-Schulz-Flory
- CEPCI – *Chemical Engineering Plant Cost Index*
- DAC – Captura Direta do Ar (*Direct Air Capture*)
- EletroQAv ou e-QAv – Querosene de Aviação Eletrocombustível
- FCI – Investimento em Capital Fixo (*Fixed Capital Investment*)
- FT – Fischer-Tropsch
- FV – Eletricidade de origem solar fotovoltaica
- GEEs- Gases de Efeito Estufa
- GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
- GWP – *Global Warming Potential*
- HDT – Hidrotratamento
- HIDW - Hidroisodesparafinação
- IATA – Associação Internacional de Transportes Aéreos (*International Air Transport Association*)
- ICAO – Organização da Internacional da Aviação Civil (*International Civil Aviation Organization*)
- ICMS – Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços
- IPCC – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change*)
- LCOF – Custo Nivelado do Combustível (*Levelized Cost of Fuel*)
- PCI – Poder Calorífico Inferior
- PEMEC – Eletrólise a Membrana Polimérica (*Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell*)
- PSA – *Pressure Swing Adsorption*
- PTW – *Pump-to-wake*
- QAv-1 – Querosene de aviação usual
- QAv-C – Querosene de aviação C

RC – Reforma Catalítica

RWGS – reação de *Reverse Water-Gas Shift*

SOEC – Eletrólise a Óxido Sólido (*Solid Oxide Electrolysis Cell*)

SPK-FT – Querosene parafínico sintetizado por Fischer-Tropsch

TCI – Investimento em Capital Total (*Total Capital Investment*)

TIC – Custos Totais Instalados (*Total Installed Costs*)

TPEC – Custos Totais de Equipamentos Adquiridos (*Total Purchased Equipment Costs*)

WTP – *Well-to-Pump*

WTW – *Well-to-Wake*

1. Introdução

O Acordo de Paris (2015), estabeleceu o objetivo de limitar o aumento na temperatura média global para menos de 2°C, com esforços para se atingir a limitação em 1,5°C, em comparação com os níveis da era pré-industrial. Os 195 estados signatários concordaram em aumentar seus esforços para reduzir emissões de gases de efeito estufa (GEEs) visando emissões líquidas nulas (EUROPEAN COMMISSION, 2020, IEA, 2019).

Neste contexto de mitigação de emissões de gases de efeito estufa, insere-se o hidrogênio de origem renovável e neutro em carbono. Usualmente produzido a partir de fontes fósseis – cerca de 96% do hidrogênio atual provém de gás natural, óleo ou carvão (IRENA, 2018) –, este gás pode também ser formado a partir da biomassa, através de processos como a gaseificação (NI, LEUNG, *et al.*, 2006), e de tecnologias de decomposição da água, como a termólise, a fotólise e a eletrólise (BAYKARA, 2004, FUJISHIMA, ZHANG, *et al.*, 2007). No primeiro caso, é feita a decomposição térmica de forma direta a altas temperaturas, que podem ser obtidas, por exemplo, de tecnologias de concentração solar. A fotólise, por sua vez, resulta da interação entre as moléculas de água e os fótons presentes na irradiação solar. Por fim, a eletrólise consiste na passagem de uma corrente elétrica pela água, e pode utilizar-se de fontes de eletricidade como a eólica ou a solar. Este último processo, de acordo com IRENA (2018), pode ter um papel primordial no contexto da transição energética, sendo o foco deste estudo.

De maneira geral, o hidrogênio eletrolítico pode contribuir para a redução de emissões de gases de efeito estufa de duas formas. Primeiramente, pode substituir o hidrogênio de fontes fósseis já utilizado em aplicações existentes, como é o caso no setor industrial, por exemplo, na formação de amônia. Além disso, o hidrogênio pode ser usado em novas aplicações, entre as quais: no setor de transportes, trazendo alternativas para os combustíveis fósseis, ou no próprio setor de energia, como forma de armazenamento em

situações em que fontes renováveis variáveis levem a desbalanceamento entre oferta e demanda¹ (IEA, 2019).

Nesta dissertação, foi feita a opção pelo estudo de uma aplicação do hidrogênio no setor de transportes, conforme descrito nas próximas seções.

1.1. Eletrocombustíveis: o hidrogênio no setor de transportes

Eletrocombustíveis, com base na definição proposta por GOLDMANN, SAUTER, *et al.* (2018), são uma classe de combustíveis obtidos a partir do armazenamento de eletricidade renovável e potencialmente neutra em carbono na estrutura química de líquidos ou gases. A expressão “potencialmente” é usada para ressaltar que no ciclo de vida do processo pode haver emissões de carbono. Entretanto, estas emissões não são comparáveis às que ocorrem quando se utilizam fontes fósseis.

A eletrólise da água, em que a passagem de uma corrente elétrica pela água leva à formação dos gases hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2), é o processo mais comum para a produção de eletrocombustíveis. O hidrogênio assim formado, pela definição apresentada, já é um combustível deste tipo, mas também pode reagir em sínteses químicas para formar outros eletrocombustíveis, sejam gasosos ou líquidos. As opções de síntese química utilizam, além do hidrogênio, os gases nitrogênio (N_2), formando a amônia (NH_3), ou dióxido de carbono (CO_2), que pode resultar na formação de dimetil éter (DME), metanol (CH_3OH), metano (CH_4) ou hidrocarbonetos de cadeias mais longas (GOLDMANN, SAUTER, *et al.*, 2018, SUN, YANG, *et al.*, 2014).

¹ Por utilizarem recursos intermitentes e estocásticos, as formas de geração de eletricidade solar fotovoltaica e eólica são conhecidas como renováveis variáveis. Na prática, isto faz com que haja momentos em que a oferta de eletricidade seja maior do que a demanda, e vice-versa. Assim, o hidrogênio gerado via eletrólise pode atuar como forma de armazenamento, ajudando na integração destas formas de geração nos sistemas de eletricidade (IEA, 2019).

A Figura 1 ilustra, de forma simplificada, rotas para a obtenção de eletrocombustíveis:

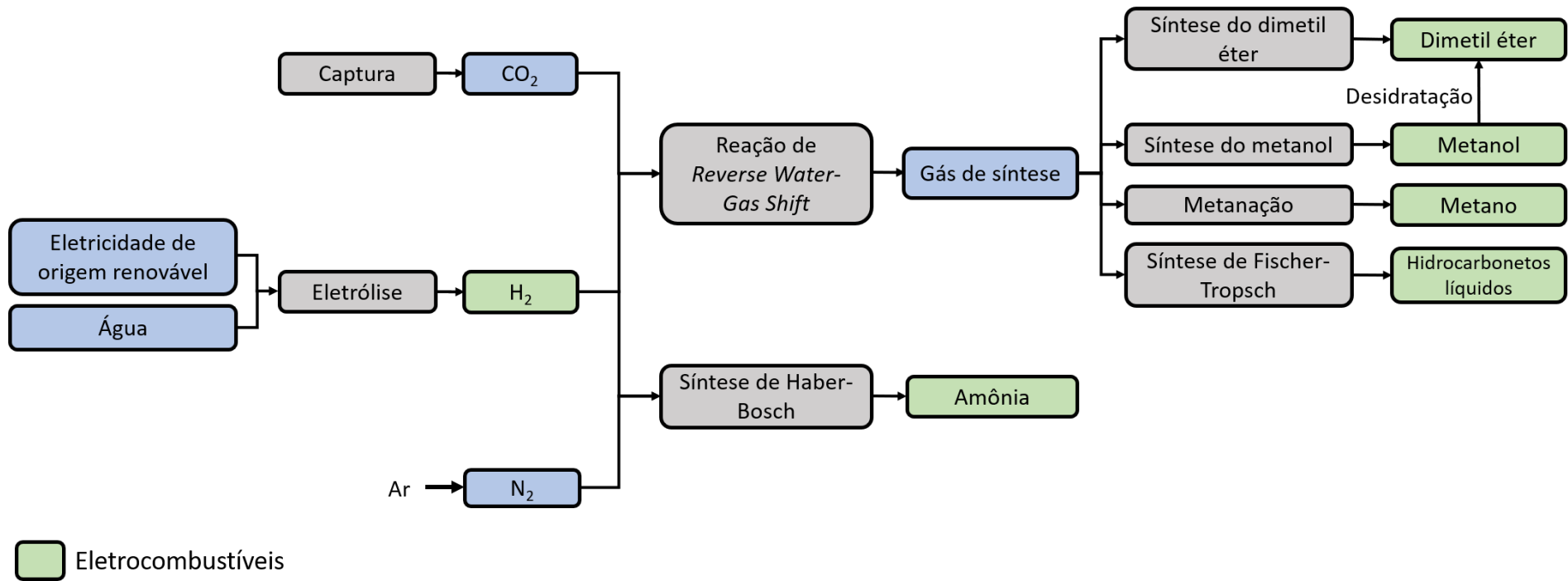


Figura 1: Esquema simplificado das rotas de produção de eletrocombustíveis. Fonte: Elaboração própria.

É importante ressaltar que a utilização de eletricidade renovável e potencialmente neutra em carbono é essencial para que os eletrocombustíveis, por sua vez, tenham estas características. Além disso, nos casos em que ocorre uma síntese envolvendo dióxido de carbono, este deve ser resultante de algum processo de captura, e para isto há diferentes opções. Entre elas, uma alternativa é fazer a captura nas proximidades da fonte de emissão, havendo três tipos de tecnologias possíveis: pré-combustão, pós-combustão e oxi-combustão. Uma discussão detalhada a respeito deste assunto pode ser encontrada em ROCHEDO (2011). Entretanto, além de fontes de emissão pontuais, o dióxido de carbono também é lançado ao ar de forma distribuída, por exemplo, por meios de transporte. Assim, outra alternativa é capturá-lo da atmosfera, possivelmente muito após o momento da emissão (BACIOCCHI, STORTI, *et al.*, 2006).

O interesse pelos eletrocombustíveis é relativamente recente: o número anual de artigos sobre este tópico começou a crescer em 2010 e, especialmente, a partir de 2014 (BRYNOLF, TALJEGARD, *et al.*, 2018). Este crescimento mais recente pode ser relacionado com o estabelecimento do Acordo de Paris (2015) e de seus objetivos, conforme descrito no início da seção 1. Nesta literatura, tem sido comum o uso dos termos “*Power-to-Gas*” e “*Power-to-Liquids*” para descrever os processos da Figura 1 (BRYNOLF, TALJEGARD, *et al.*, 2018, GOLDMANN, SAUTER, *et al.*, 2018). Outras expressões comumente encontradas em alusão aos eletrocombustíveis são “combustíveis sintéticos”, a palavra “verde” e o prefixo “eletro”, por exemplo, em “hidrogênio verde” e “eletrodiesel” (ASH, SCARBROUGH, 2019, GRAHN, BRYNOLF, *et al.*, 2017, VAN WIJK, 2017). Entretanto, estas nomenclaturas são apenas uma referência à rota de produção: os produtos propriamente ditos são quimicamente semelhantes aos seus correspondentes formados a partir de fontes fósseis.

Na prática, o hidrogênio já encontra uso no setor de transportes através de pilhas a combustível. Em linhas gerais, se pode definir esta tecnologia como o inverso da eletrólise: nela, o hidrogênio reage com o oxigênio do ar, gerando água e eletricidade. Um bom detalhamento acerca deste assunto pode ser encontrado em no *website* do Departamento de Energia dos Estados Unidos (USDOE, 2020a). De acordo com as informações mais recentes da Agência Internacional de Energia (IEA, 2020a), em 2019

existiam cerca de 23.000 carros a pilha a combustível em uso, com liderança de países como os Estados Unidos, China, Japão e Coréia do Sul. Ainda que este valor seja reduzido em comparação com a frota global de veículos, estes países, bem como alguns países europeus, apresentam uma crescente tendência de desenvolvimento desta tecnologia. Outras aplicações das pilhas a combustível de hidrogênio, como ônibus, caminhões e trens também já podem ser encontradas nestes locais (IEA, 2019).

A expansão desta solução, entretanto, ainda enfrenta desafios. Entre eles, pode-se citar o desenvolvimento de infra-estrutura, incluindo estações para abastecimento de hidrogênio (IEA, 2019). Além disso, a durabilidade e a confiabilidade das células ainda precisam ser aprimoradas: de acordo com NREL (2019), a degradação permanece uma questão importante. Custos de investimento, que ainda são mais altos que os de motores a combustão interna, bem como custos com manutenção devido à baixa confiabilidade, também são tidos como barreiras atuais (WANG, WANG, *et al.*, 2018). Por fim, uma importante questão está em garantir que o hidrogênio utilizado de fato venha de fontes de eletricidade renováveis e neutras em carbono.

Em relação a outros eletrocombustíveis, não há, até o presente momento, aplicação relevante (IEA, 2019). Assim, neste trabalho, buscou-se avaliar uma rota de produção destes eletrocombustíveis detalhadamente, de maneira a entender suas características e seu real potencial de aplicação.

1.2. Escolha da rota a ser estudada

Entre as rotas exibidas na Figura 1, a síntese de hidrocarbonetos líquidos – também conhecidos como líquidos de Fischer-Tropsch (FT) em alusão ao seu processo de produção – possui a vantagem de permitir a formação de produtos quimicamente semelhantes aos combustíveis fósseis amplamente utilizados, como gasolina, diesel e querosene de aviação. Isto significa que estes combustíveis sintéticos possuem a característica denominada de *drop-in*, ou seja: podem ser usados em motores e infra-estrutura já existentes, eventualmente requerendo poucas adaptações no caso de haver propriedades ligeiramente diferentes às dos combustíveis usuais (GOLDMANN, SAUTER, *et al.*, 2018, IEA, 2019). Em razão desta vantagem, escolheu-se essa rota para análise.

Uma vez feita esta escolha, foram necessárias, ainda, as seguintes decisões para delimitar o escopo do estudo: a seleção da fonte de eletricidade renovável e neutra em carbono para abastecer o processo de eletrólise; a escolha da forma de captura do dióxido de carbono que participa da síntese química; e, por fim, a decisão a respeito do combustível final a ser formado.

Em relação às duas primeiras questões, selecionou-se o par geração solar fotovoltaica (FV) e a tecnologia conhecida por captura do dióxido de carbono diretamente do ar (*Direct Air Capture*, DAC) (FASIHI, EFIMOVA, *et al.*, 2019, REALMONTE, DROUET, *et al.*, 2019). Esta escolha se deu em razão da observação de um interesse, tanto por parte da literatura acadêmica, como também por parte de empresas, nas possibilidades apresentadas por estas tecnologias para a produção de líquidos de Fischer-Tropsch. Por isso, doravante a rota estudada será chamada de rota FV+DAC.

O processo de DAC é uma opção² tecnológica para a remoção do dióxido de carbono da atmosfera que pode usar adsorventes sólidos ou realizar a absorção via soluções aquosas de hidróxidos fortes. A seção 2.4 faz um aprofundamento a seu respeito. Nesta seção, procura-se apenas exemplificar o interesse existente no par de tecnologias FV+DAC.

VAN DER GIESEN, KLEIJN, *et al.* (2014) destacam, em seu estudo, o interesse crescente na utilização do dióxido de carbono para a produção de combustíveis líquidos de hidrocarbonetos. Os autores avaliam o ciclo de vida destes combustíveis variando as fontes de dióxido de carbono e de eletricidade para a eletrólise, em um total de cinco casos. No primeiro, considera-se a captura do dióxido de carbono a partir da combustão do gás natural, que também fornece parte da eletricidade necessária. A eletricidade adicional é fornecida de maneira semelhante, porém sem captura. No segundo caso, a mesma estratégia é aplicada, porém utilizando-se biomassa em vez de gás natural. O terceiro e o quarto casos são semelhantes aos dois primeiros, mas a eletricidade adicional

² Existem outras opções, como por exemplo o uso de bioenergia com captura e armazenamento de carbono (*Bioenergy with Carbon Capture and Storage*, BECCS).

é fornecida por painéis fotovoltaicos. Por fim, o último caso é exatamente a rota FV+DAC estudada nesta dissertação. Como conclusão, o trabalho aponta que apenas este último caso mostra uma melhoria nas emissões de dióxido de carbono de ciclo de vida. De toda forma, o artigo ressalta que o combustível formado não é neutro em carbono devido a emissões relacionadas a demandas por fontes fósseis em processos secundários.

FASIHI, BOGDANOV, *et al.* (2016) fazem uma análise técnica e econômica considerando uma planta híbrida solar fotovoltaica e eólica para fornecer eletricidade para eletrólise, além do processo de DAC para prover dióxido de carbono para a síntese. O trabalho tem como foco a produção de diesel como produto principal, e os resultados levam a preços mais altos do que os praticados para o combustível convencional. O estudo aponta, então, um conjunto de fatores que podem trazer competitividade ao eletrocombustível, entre eles: as questões ambientais, que podem levar a custos adicionais para o combustível convencional; a criação de uma cadeia de valor para os coprodutos da rota como o oxigênio; e a grande demanda por tecnologias como solar fotovoltaica, eletrólise e DAC, criando um mercado de consideráveis proporções e reduzindo seus custos.

WENZEL, RIIKO-STRUCKMANN, *et al.*, (2016) investigam a produção do gás de síntese pela reação de *Reverse Water-Gas Shift* (RWGS) a partir do dióxido de carbono e do hidrogênio proveniente de eletricidade solar. O gás de síntese é uma mistura que contém principalmente hidrogênio e monóxido de carbono (CO), além de dióxido de carbono, e é o insumo necessário na síntese de Fischer-Tropsch para a obtenção de hidrocarbonetos. Portanto, sua formação deve ocorrer previamente a esta síntese na rota estudada. Tipicamente obtido a partir de fontes fósseis, este gás também pode ser gerado pela reação de RWGS. O artigo investiga possibilidades para esta reação, incluindo os processos de separação dos gases formados, e faz uma análise termodinâmica e de otimização para maximizar a eficiência do processo desde o recurso solar até o gás de síntese. Entre os resultados, os autores destacam que a integração energética leva à redução significativa na demanda por calor externo do processo.

LIU, SANDHU, *et al.* (2020) destacam que o uso de dióxido de carbono obtido via DAC e de hidrogênio eletrolítico obtido de eletricidade renovável na síntese de

hidrocarbonetos líquidos é uma oportunidade adicional para aproveitar este tipo de eletricidade no setor de transportes, para além da utilização de veículos elétricos e a pilha a combustível. O estudo faz uma análise de ciclo de vida das emissões de gases de efeito estufa de um sistema utilizando DAC para produção de diesel via síntese de Fischer-Tropsch. Como resultado, os autores calculam o fator de emissão máximo de gases de efeito estufa pela geração de eletricidade que permite que a rota traga benefícios em comparação com o diesel convencional, e concluem que a rota deve estar relacionada a redes de eletricidade com baixos fatores de emissão ou, preferencialmente, a plantas de eletricidade renovável dedicadas, por exemplo, plantas solares fotovoltaicas.

As tecnologias de DAC ainda estão em fase de desenvolvimento, com algumas empresas dando os primeiros passos rumo à comercialização (FASIHI, EFIMOVA, *et al.*, 2019). A canadense *Carbon Engineering*, em 2017, incorporou à sua planta piloto de DAC a opção de produzir combustíveis sintéticos, com capacidade de formação de cerca de 1 barril/dia. A empresa denominou a tecnologia como *Air to Fuels*, e em seu *website* descreve o funcionamento em três passos: a captura do dióxido de carbono do ar; o uso de eletricidade renovável, como a solar fotovoltaica, na eletrólise da água para formar hidrogênio; e a reação entre estes gases, que formam o gás de síntese que, então, é usado para produzir hidrocarbonetos. A empresa afirma que os combustíveis sintéticos produzidos já são economicamente viáveis devido à tecnologia de DAC desenvolvida, a incentivos regulatórios e a reduções nos custos da eletrólise e da eletricidade renovável (CARBON ENGINEERING, 2021).

A suíça *Climeworks*, em 2015, começou a operar sua tecnologia de DAC para a produção de combustíveis sintéticos em uma planta piloto na cidade alemã de Dresden. A iniciativa, uma parceria com as empresas *Sunfire* – responsável pela eletrólise a partir de eletricidade renovável – e *Audi*, focou na produção de diesel. Uma unidade de biogás também foi utilizada para prover dióxido de carbono, além da captura direta do ar (AUDI, 2015). Em 2019, a *Climeworks* anunciou sua participação em um estudo com o aeroporto holandês de Rotterdam para a produção de querosene de aviação. Entre as empresas envolvidas estavam, novamente, a *Sunfire*, responsável pela tecnologia de eletrólise, além da *Interatec*, com a tecnologia de Fischer-Tropsch e da *EDL Anlagenbau*, responsável por levar os hidrocarbonetos formados ao produto final, pelo processo de forma geral e

pela integração da planta. A ideia era fornecer eletricidade ao processo a partir de painéis solares localizados no aeroporto. Esta primeira iniciativa de estudo teve sucesso e, assim, o consórcio anunciou, no início de 2021, a continuidade do projeto, denominado de *Zenid* (ZENID, 2021). Por fim, outra iniciativa em que a empresa está envolvida é o consórcio norueguês *Norsk e-Fuel*, que, novamente, envolve a *Sunfire* e planeja começar, em 2023, a operação de uma planta industrial de combustíveis sintéticos utilizando somente eletricidade de origem renovável (NORSK E-FUEL, 2020).

Em relação ao combustível final a ser formado, optou-se, neste trabalho, pelo querosene de aviação, doravante denominado eletroQAv ou e-QAv. O transporte aéreo, assim como o marítimo, é um segmento em que a mitigação de emissões impõe maiores desafios, e a expressão *hard-to-abate* é comumente usada para descrever estes setores. De acordo com SHARMINA, EDELENBOSCH, et al. (2020), as dificuldades devem-se, basicamente, à expectativa de crescimento substancial da demanda e à falta de tecnologias comercialmente disponíveis para descarbonização, bem como de práticas operacionais de baixo carbono. Especificamente para o setor aéreo, soluções disponíveis para outros meios de transporte, como a eletrificação e os biocombustíveis, são desafiadoras. No primeiro caso, uma dificuldade central é a capacidade limitada para armazenamento a bordo na forma de baterias (GOLDMANN, SAUTER, et al., 2018). Já no caso dos biocombustíveis, a expansão de seu uso muitas vezes enfrenta resistência devido aos impactos relacionados ao uso do solo e, conseqüentemente, à dificuldade de se comprovar sua sustentabilidade (JESWANI, CHILVERS, et al., 2020, TAHERIPOUR, TYNER, 2020).

Além das dificuldades encontradas no setor aéreo para a mitigação de emissões, outro motivo que levou à escolha do e-QAv como foco do estudo foi a análise dos custos envolvidos em sua produção. Ao contrário das expectativas da empresa *Carbon Engineering* descritas acima, a viabilidade econômica dos eletrocombustíveis de Fischer-Tropsch pode ser um desafio. Revisão bibliográfica realizada por BRYNOLF, TALJEGARD, et al. (2018) aponta para valores de custo nivelado que vão desde 15 até 1.155 USD₂₀₁₉/GJ. Este fator os torna pouco atrativos para setores em que já há alternativas de combustível estabelecidas ou em que o combustível apresenta baixo valor agregado. Desta forma, o cenário do transporte aéreo, que trabalha com um combustível

de maior valor agregado e para o qual não há alternativas consolidadas, torna-se atrativo para o e-QAv.

Tendo em vista a escolha do combustível de aviação como foco de estudo nesta dissertação, a próxima seção faz um detalhamento do setor aéreo no contexto de mudanças climáticas globais.

1.3. O setor de aviação

O setor de transportes, como um todo, contribui de forma relevante para a problemática das mudanças climáticas. Em 2016, foram emitidos pelo setor 7,9 Gt de dióxido de carbono. Em 2018, o número já chegava a 8,2 Gt liberados para a atmosfera. Em ambos os casos, os valores correspondem a cerca de 22% das emissões totais deste gás e 17% considerando-se todos os gases de efeito estufa. (CLIMATE WATCH, 2020, IEA, 2021). A questão da mitigação das emissões relativas ao transporte é tida como desafiadora uma vez que o crescimento na atividade de passageiros e carga pode superar o potencial de medidas de mitigação (SIMS, SCHAEFFER, *et al.*, 2014). Inovações tecnológicas, melhorias nas operações e na infra-estrutura do setor e a adoção de políticas públicas por diversos países, de fato, ainda não foram suficientes para levar a uma tendência de redução.

A indústria de aviação, especificamente, produziu 0,9 Gt de dióxido de carbono em 2018, correspondendo a cerca de 2% das emissões globais deste gás e 11% das emissões relacionadas a transportes (ATAG, 2020, IEA, 2021). Estas emissões devem-se tanto à grande dependência do setor por combustíveis fósseis – mais de 99,5% da aviação utiliza-se do querosene (IEA, 2020b) – quanto ao crescimento na demanda.

A aviação comercial de passageiros, segmento que usa 85% do querosene de aviação, registrou aumento de 5% ao ano em sua atividade entre 2000 e 2019. As emissões do setor, por sua vez, cresceram a uma taxa de 2% ao ano no mesmo período – valor maior do que o registrado para o segmento de transportes como um todo. A diferença entre o crescimento da atividade e das emissões se deve, em grande parte, a ganhos de eficiência de ordem técnica e operacional (IEA, 2020b). Entretanto, as expectativas do setor são de que o crescimento da demanda continue a superar os ganhos de eficiência (SHARMINA, EDELENBOSCH, *et al.*, 2020).

Tendo em vista estes desafios, a Associação Internacional de Transportes Aéreos (*International Air Transport Association*, IATA) definiu, em 2009, três metas visando à mitigação de emissões. São elas: a melhoria na eficiência dos combustíveis, em média, de 1,5% ao ano até 2020; o crescimento neutro em carbono a partir de 2020; e a redução de 50% nas emissões de dióxido de carbono em 2050 em comparação aos níveis de 2005 (IATA, 2020b).

Para alcançar estes objetivos, a IATA estabeleceu uma estratégia de quatro pilares para guiar as ações nesta indústria: melhorias tecnológicas, incluindo o desenvolvimento de combustíveis sustentáveis; operações mais eficientes das aeronaves; melhorias de infra-estrutura, incluindo sistemas mais modernos para gerenciamento do tráfego aéreo; e medidas globais baseadas no mercado³ (IATA, 2020b).

O e-QAv, portanto, apresenta-se como uma opção para compor um conjunto de soluções para mitigação de emissões de gases de efeito estufa no setor aéreo.

Por fim, é necessário apontar que a pandemia da COVID-19, ao impactar as atividades humanas de forma geral, trouxe reduções nas emissões de gases de efeito estufa pelo setor de transportes aéreos e desafios para a avaliação das metas da IATA. Estimativas mostram que o segmento de aviação, um dos mais afetados pela pandemia, registrou 43,9% de diminuição das emissões nos sete primeiros meses de 2020 (LIU, Zhu, CIAIS, *et al.*, 2020). Entretanto, existe a expectativa de que a demanda retorne para níveis anteriores aos da pandemia nos próximos anos. No setor aéreo, estima-se que essa retomada ocorra dentro de dois ou três anos (SHARMINA, EDELENBOSCH, *et al.*, 2020). Além disso, a pandemia também trouxe desafios para países e companhias aéreas

³ Em 2016, a Organização da Internacional da Aviação Civil (*International Civil Aviation Organization*, ICAO) estabeleceu um mecanismo global de compensação para auxiliar na meta de crescimento neutro em carbono. Este mecanismo ocorre quando uma parte financia reduções de emissões em outro lugar para compensar por suas próprias emissões. A partir de 2021, vôos internacionais passam a estar sujeitos à obrigação de compensação (IATA, 2020a).

no que tange à capacidade de cumprir com pontos específicos das metas estabelecidas pela IATA, tornando difícil a sua análise no ano de 2020 (ICAO, 2020).

1.4. Objetivos e organização do trabalho

O objetivo geral desta dissertação foi testar a hipótese de que pode existir viabilidade técnico-econômica para produzir e-QAv via rota FV+DAC em escala em diferentes localidades no Brasil. A avaliação desta hipótese foi feita através das análises descritas a seguir.

A análise técnica envolveu, inicialmente, a determinação dos melhores locais para a instalação de plantas da rota estudada em território nacional. Em seguida, foram feitos o dimensionamento dos processos que compõem a rota e o cálculo das demandas por insumos, dos rendimentos em coprodutos e do potencial para síntese do combustível final. Estes resultados foram comparados, respectivamente, com as escalas típicas das unidades de processo em questão, com a disponibilidade dos recursos e com a capacidade do mercado em absorver os coprodutos e produto formados. Isto permitiu uma análise crítica da viabilidade técnica de implementação da rota. Ainda na etapa de avaliação técnica, fez-se uma análise de ciclo de vida (ACV), de maneira a determinar as emissões de gases de efeito estufa envolvidas desde a extração dos insumos até o uso final do e-QAv.

A avaliação econômica, por sua vez, permitiu o cálculo do custo nivelado do combustível (*Levelized Cost of Fuel*, LCOF) e de seu custo de abatimento, valores que foram comparados com a literatura para combustíveis convencionais e para outras opções alternativas. Desta forma, foi possível uma avaliação crítica da viabilidade econômica da rota.

Além dos objetivos gerais, o trabalho teve como objetivo específico a modelagem da etapa que leva o hidrogênio e o dióxido de carbono ao e-QAv. Esta etapa, cuja unidade principal é a de síntese de Fischer-Tropsch, inclui também outros processos reacionais e de separação de gases e líquidos. Convencionou-se chamar este conjunto de unidades de “etapa de síntese”, e a modelagem foi feita para descrever os processos envolvidos, de maneira a se concluir a respeito dos recursos necessários e dos rendimentos em produtos e coprodutos desta etapa.

O trabalho foi organizado, neste texto, em seis capítulos, incluindo o presente capítulo introdutório. O segundo capítulo faz um detalhamento de todas as tecnologias envolvidas na rota FV+DAC para formação de e-QAv. O terceiro capítulo descreve a metodologia utilizada, e é dividido em quatro partes: a avaliação da etapa de síntese, a análise global da rota estudada, a avaliação de ciclo de vida e a análise econômica. O quarto capítulo descreve os resultados obtidos, e divide-se nas mesmas quatro seções que o capítulo três. O capítulo cinco faz a discussão final e o capítulo seis lista as referências bibliográficas.

2. A rota FV+DAC para produção de e-QAv

Em linhas gerais, na rota FV+DAC, o e-QAv é formado a partir de uma síntese química entre os gases hidrogênio e dióxido de carbono. A Figura 2 faz um detalhamento dos processos em questão, mostrando os fluxos de insumos materiais e energéticos, bem como dos produtos e coprodutos obtidos. É importante destacar que esta rota contém uma parte intermitente, ressaltada em verde, e outra contínua, que aparece em azul.

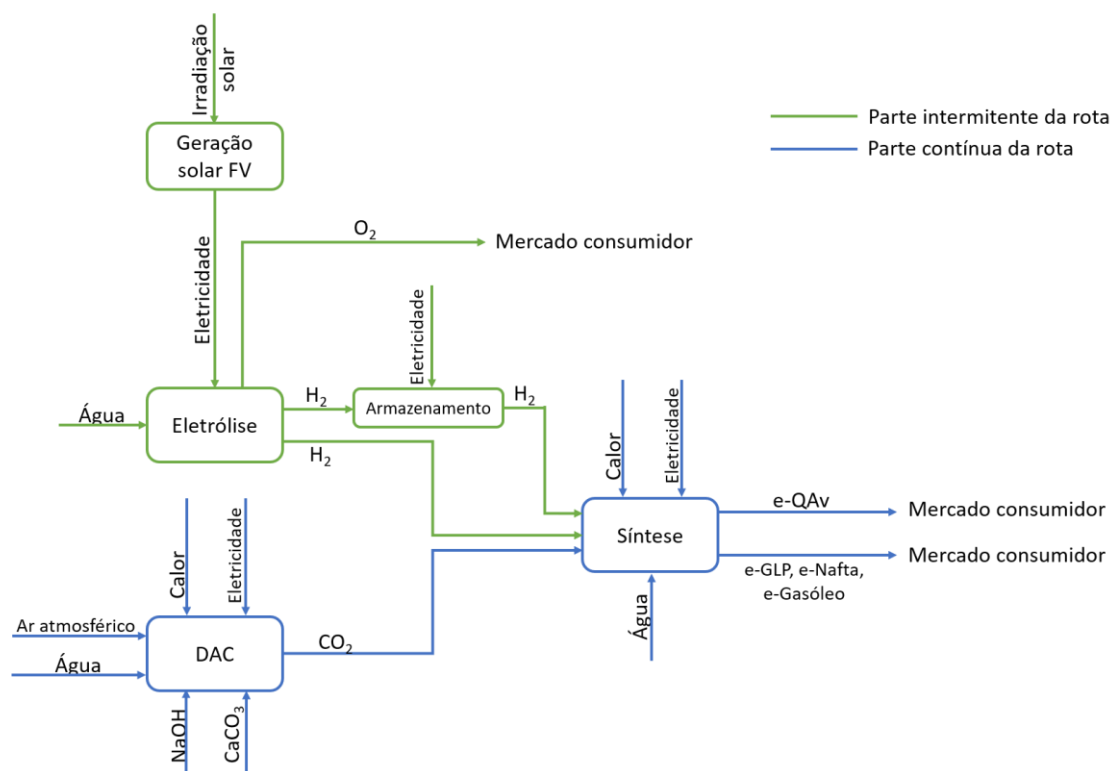


Figura 2: Detalhamento da rota FV+DAC para formação de e-QAv. Fonte: Elaboração própria.

A parte intermitente contém os processos que levam ao fornecimento do hidrogênio à etapa de síntese. A intermitência resulta da utilização do recurso solar, através de tecnologia fotovoltaica, para a geração da eletricidade demandada pela eletrólise da água. Este processo, então, gera o hidrogênio necessário nas reações químicas. Entretanto, uma vez que esta etapa reacional não deve operar de maneira intermitente, é necessário que haja um armazenamento deste gás após a geração pela eletrólise, de maneira a garantir seu fornecimento mesmo nos momentos de ausência de recurso solar.

A parte contínua é composta pelo processo de DAC e pela etapa de síntese. Ambas as etapas contêm uma série de reações químicas, conforme descrito nas seções 2.4 e 2.5, e precisam operar de forma estacionária, apresentando baixa tolerância a variações no fornecimento de seus insumos.

As seções a seguir descrevem cada um dos processos que formam a rota estudada.

2.1. Geração solar fotovoltaica

Este tipo de geração solar se dá através do efeito fotovoltaico, isto é, da conversão de fótons – partículas eletromagnéticas que formam a componente luminosa da energia solar – em corrente elétrica. Visto que os fótons são altamente energéticos, as reações fotoelétricas ocorrem em semicondutores, materiais sólidos cuja condutividade elétrica apresenta valores intermediários entre os de materiais isolantes (que não conduzem eletricidade) e de materiais condutores (que apresentam alta condutividade). Uma explicação detalhada do funcionamento desta tecnologia pode ser encontrada em SIMIONI (2017).

A eficiência dos módulos fotovoltaicos⁴ é determinada pela razão entre a eletricidade produzida e a irradiação incidente, ambas medidas em potência por unidade de área. Entre os fatores que influenciam este parâmetro estão os materiais constituintes dos módulos e as condições de operação (SIMIONI, 2017) .

Existem diferentes tecnologias fotovoltaicas de acordo com o tipo de material semicondutor constituinte. Entre as tecnologias comerciais, estão o silício cristalino, que correspondeu a 95% da produção anual de módulos em 2019, e os filmes finos, responsáveis pelos 5% restantes (FRAUNHOFER ISE, 2020).

⁴ Nesta dissertação, por simplicidade, usam-se as expressões módulos ou painéis fotovoltaicos. Entretanto, o componente básico é a célula fotovoltaica, que produz tensão e corrente reduzidas. Para elevar estes valores, é feita a conexão de células, resultando em módulos (ou painéis) fotovoltaicos. Por fim, os módulos podem ser arranjados em série ou em paralelo, gerando instalações fotovoltaicas.

Há dois tipos de módulos de silício cristalino: os de silício monocristalino (mono-Si), constituídos por um único cristal, e os de silício policristalino (poli-Si), feitos de cristais multifacetados. Nesta tecnologia, lâminas do material semiconductor são acopladas entre placas de vidro. Já os módulos de filmes finos são fabricados a partir da deposição de camadas finas dos materiais, pulverizadas sobre lâminas de vidro, aço ou outros substratos. Os materiais utilizados neste caso podem ser o próprio silício (amorfo ou microcristalino, a-Si ou mc-Si), o disseleneto de cobre índio (CIS), o disseleneto de cobre índio combinado gálio (CIGS), o telureto de cádmio (CdTe), o telureto e sulfeto de cádmio combinados (CdTe/CdS), e o arsenieto de gálio (GaAs).

A comparação destas tecnologias mostra que os módulos mono-Si podem atingir eficiências de até 24%, enquanto a opção poli-Si chega a um máximo de 20%, ambas em condições padrão de operação. Já as tecnologias de filme fino atingem valores, em condições nominais, de 19% para módulos de CIGS e CdTe (FRAUNHOFER ISE, 2020). Em geral, os módulos de filme fino requerem menos material para sua produção, o que, por um lado, reduz custos e impactos ambientais; por outro, leva a eficiências menores. Esta questão da eficiência, entretanto, pode ser contornada pela possibilidade de combinação de diferentes materiais em filmes finos. Além disso, a diminuição da eficiência em condições diferentes das nominais é menos pronunciada do que no caso das tecnologias de silício cristalino.

Outras opções estão ainda em fase de desenvolvimento, não sendo produzidas em escala. São elas as células orgânicas e as de multijunção, entre outras novas tecnologias (SIMIONI, 2017).

2.2. Eletrólise da água

A eletrólise da água é uma reação eletroquímica de oxirredução⁵ em que a água, submetida à aplicação de uma corrente elétrica, é convertida nos gases hidrogênio e oxigênio. A Equação 1 mostra a reação global que ocorre no processo:



Um eletrolisador é composto por três elementos principais: os eletrodos, o eletrólito e um dispositivo de separação. Pelos eletrodos flui a corrente elétrica, sendo o anodo o eletrodo no qual ocorre a semi-reação de oxidação, com a formação do oxigênio, e o catodo o eletrodo no qual ocorre a semi-reação de redução, com a formação do hidrogênio. Entre as características desejadas para estes componentes estão uma boa condutividade elétrica, boas propriedades catalíticas, resistência à corrosão e integridade estrutural adequada (URSÚA, GANDÍA, *et al.*, 2012).

O eletrólito conduz os íons formados em um eletrodo para o outro eletrodo. Nele, o catodo e o anodo encontram-se imersos. É importante que o eletrólito seja tal que não reaja com os eletrodos (URSÚA, GANDÍA, *et al.*, 2012). Por fim, o dispositivo de separação evita a recombinação dos gases formados nos eletrodos. Este dispositivo deve ter boa condutividade iônica, além de estabilidade química e física (URSÚA, GANDÍA, *et al.*, 2012).

A eletrólise da água converte energia elétrica e térmica em energia química, contida no hidrogênio. A pressão e temperatura constantes, esta energia necessária para a reação é dada pela variação de entalpia, H, do processo. Parte dela precisa vir da eletricidade, correspondendo à variação da energia livre de Gibbs, G. O restante pode ser fornecido na forma de calor, Q. No caso dos eletrolisadores comerciais, em geral, a parte térmica é fornecida por meio de eletricidade (URSÚA, GANDÍA, *et al.*, 2012). A

⁵ Reação química em que ocorre a oxidação (perda de elétrons) e a redução (ganho de elétrons) de espécies químicas. Ou seja, elétrons se transferem da parte oxidada para a reduzida.

Equação 2 mostra a relação entre essas grandezas. A eletrólise é um processo endotérmico ($\Delta H > 0$) e não espontâneo ($\Delta G > 0$):

$$\Delta H = \Delta G + Q \quad \text{Equação 2}$$

É importante salientar que a eletrólise requer água em grandes quantidades: a proporção aproximada é de 9 kg para cada 1 kg de hidrogênio gerado, segundo a Equação 1. Esta água deve ser fornecida em alto grau de pureza, o que requer uma etapa prévia de tratamento (SILVA, 2017).

Atualmente, menos de 0,1% da produção dedicada de hidrogênio global é proveniente da eletrólise da água (IEA, 2019)⁶. Entretanto, a possibilidade de alimentar este processo com eletricidade renovável e utilizar o hidrogênio assim formado nos setores industrial, de edificações, energético e de transportes é de grande relevância para a transição energética (IRENA, 2018). Assim, o interesse na eletrólise tem sido crescente nos últimos anos.

O uso da eletrólise com eletricidade proveniente de fontes de energia renovável cujo recurso é variável, porém, apresenta desafios. Tecnologias como a solar fotovoltaica e a eólica apresentam intermitência, inclusive em base sub-horária (FERTIG, 2019, LEW, BRINKMAN, *et al.*, 2012), e fazem com que a operação da própria eletrólise seja flutuante caso não haja a utilização de baterias para regularizar o fornecimento de eletricidade.

As próximas seções descrevem e comparam as tecnologias existentes de eletrolisadores, inclusive no que tange à flexibilidade de operação, isto é, à capacidade de operar de forma intermitente.

⁶ Considerando-se também o hidrogênio formado por outros processos eletrolíticos, em especial a eletrólise da salmoura, o número chega a 4% da produção global deste gás (IRENA, 2018).

2.2.1. Eletrólise Alcalina (AEC)

A eletrólise alcalina (*Alkaline Electrolysis Cell*, AEC) é a mais madura das tecnologias, sendo usada na escala dos megawatts desde o início do século XX para aplicações industriais (SCHMIDT, GAMBHIR, *et al.*, 2017).

Os eletrodos são imersos em um eletrólito líquido, usualmente uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) com concentrações variando de 25 a 30%, separados por um diafragma. As reações parciais são as que se seguem:



A Figura 3 ilustra a eletrólise do tipo AEC:

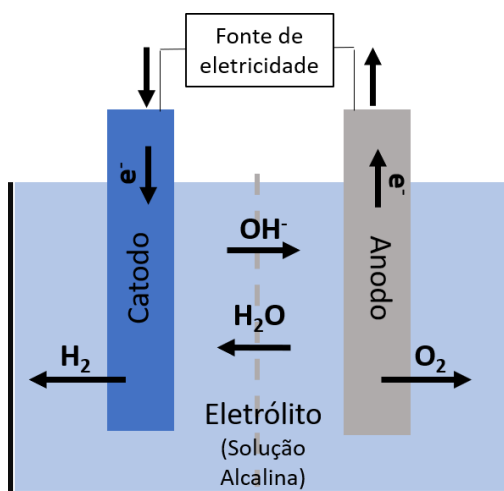


Figura 3: Desenho esquemático da eletrólise AEC. Fonte: Elaboração própria.

Como vantagens, aponta-se que a eletrólise do tipo AEC, em geral, possui maior durabilidade, maiores eficiências e os menores custos de investimento, devido a não utilizar metais nobres nos eletrodos e a seu nível de maturidade (BUTTLER, SPLIETHOFF, 2018, SCHMIDT, GAMBHIR, *et al.*, 2017).

Como desvantagens, destaca-se que a AEC trabalha com baixas densidades de corrente, limitadas pela presença do diafragma, e baixas pressões de operação, o que

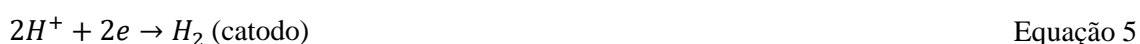
impacta negativamente no tamanho das células. Além disso, conforme será destacado na seção 2.2.4, a AEC não é adequada para trabalhar de forma intermitente.

A separação dos gases formados é também um desafio. O hidrogênio e o oxigênio, quando formados, permanecem na solução alcalina e são separados em unidades a jusante. Após a separação dos gases, as correntes de eletrólito são misturadas para entrar no eletrolisador novamente, de forma a evitar sua diluição ou concentração. Entretanto, como os separadores removem somente bolhas de gás, mas não o gás dissolvido, esta mistura pode resultar em contaminação. Ou seja, os gases produzidos podem permear através do eletrólito, fenômeno conhecido como *crossover* de gases. Isto afeta o grau de pureza e traz potenciais problemas de segurança em condições de baixa carga, conforme explicado na seção 2.2.4 (BUTTLER, SPLIETHOFF, 2018, PINHO, 2017).

2.2.2. Eletrólise a membrana polimérica (PEMEC)

A eletrólise a membrana polimérica (*Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell*, PEMEC) foi introduzida nos anos 1960. É, portanto, uma tecnologia menos madura que a AEC, e ainda usada em escalas menores (SCHMIDT, GAMBHIR, et al., 2017).

Uma membrana polimérica condutora de prótons é usada como eletrólito e divide as duas partes da célula, agindo também como separador dos gases formados. As reações parciais são as seguintes:



A Figura 4 ilustra a eletrólise do tipo PEMEC:

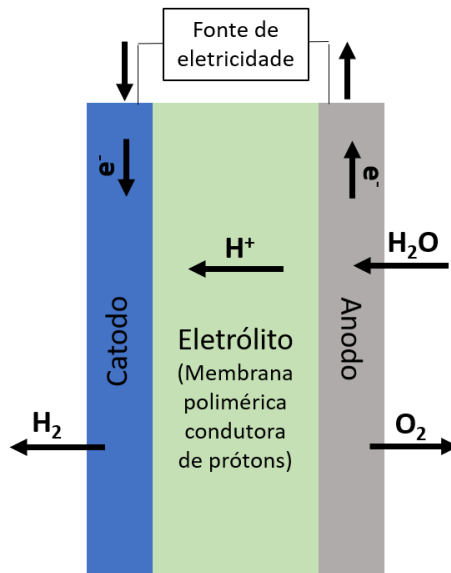


Figura 4: Desenho esquemático da eletrólise PEMEC. Fonte: Elaboração própria.

Como vantagens, apontam-se os módulos mais compactos, devido a o eletrólito ser sólido, e a operação feita com densidades de corrente mais altas do que na AEC, levando também a pressões de operação mais altas. A eletrólise PEMEC possui também maior flexibilidade de operação, podendo trabalhar de forma intermitente, conforme será discutido na seção 2.2.4. Ainda, o eletrólito sob a forma de membrana polimérica faz com que haja pouca contaminação, de forma que o hidrogênio é obtido em maiores graus de pureza (BUTTNER, SPLIETHOFF, 2018, SCHMIDT, GAMBHIR, *et al.*, 2017).

Outro ponto relevante é a possibilidade de operação do eletrolisador PEMEC em modo reverso, como uma pilha a combustível. Desta forma, a tecnologia gera hidrogênio a partir da eletricidade, mas também pode ser usada para gerar eletricidade a partir do hidrogênio. Assim, pode desempenhar um papel importante no armazenamento de energia quando se utilizam fontes renováveis variáveis, conforme explicado na nota de rodapé 1.

Uma importante desvantagem é o custo de investimento: como a membrana gera um meio corrosivo, os eletrodos necessitam ser compostos por metais nobres. Isto, bem como o material das membranas poliméricas, encarece este tipo de célula. Por fim, o tempo de vida útil de um eletrolisador PEMEC é, usualmente, mais baixo do que de uma célula AEC (BUTTNER, SPLIETHOFF, 2018, SCHMIDT, GAMBHIR, *et al.*, 2017).

2.2.3. Eletrólise a óxido sólido (SOEC)

A eletrólise a óxido sólido (*Solid Oxide Electrolysis Cell*, SOEC) começou a ser desenvolvida nos anos 1970, mas ainda encontra-se em escala de laboratório. É, portanto, a tecnologia menos madura (BUTTLER, SPLIETHOFF, 2018, SCHMIDT, GAMBHIR, *et al.*, 2017).

O eletrólito, neste caso, é usualmente um material cerâmico sólido condutor de íons. As reações parciais são as seguintes:



A Figura 5 ilustra a eletrólise do tipo SOEC:

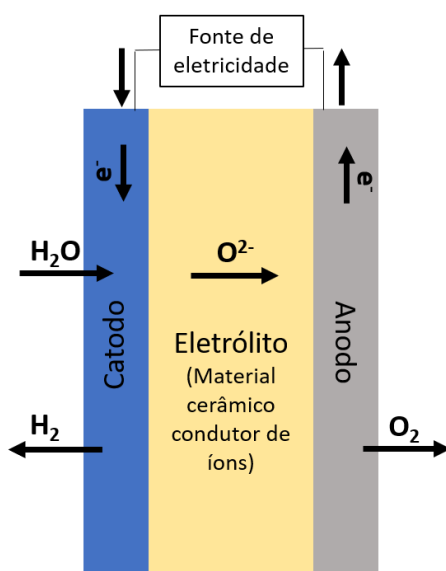


Figura 5: Desenho esquemático da eletrólise SOEC. Fonte: Elaboração própria.

O material cerâmico permite temperaturas de operação maiores, entre 700°C e 900°C, o que resulta em maiores eficiências em comparação com as outras tecnologias de eletrolisadores, isto é: uma mesma quantidade de hidrogênio pode ser gerada a partir de menor quantidade de eletricidade. Outros pontos interessantes são os baixos custos dos materiais e as opções de operar em modo reverso – assim como ocorre com a eletrólise PEMEC e descrito na seção 2.2.2 – ou no modo de coeletrólise – em que a água e o

dióxido de carbono são eletrolisados ao mesmo tempo, produzindo gás de síntese (BUTTLER, SPLIETHOFF, 2018, SCHMIDT, GAMBHIR, *et al.*, 2017).

O grande desafio está na necessidade de materiais resistentes à degradação devido às altas temperaturas. A comercialização da tecnologia depende exatamente de materiais mais estáveis e/ou da diminuição destas temperaturas. Além disso, como a eletrólise SOEC ainda não se encontra em escala comercial, as estimativas de custos são as mais altas (BUTTLER, SPLIETHOFF, 2018, SCHMIDT, GAMBHIR, *et al.*, 2017).

2.2.4. Escolha de tecnologia para este estudo

A Tabela 1 faz um resumo das características das eletrólises AEC e PEMEC a partir das diversas fontes bibliográficas avaliadas neste trabalho. A tecnologia SOEC não foi incluída nesta análise por ainda não se encontrar a nível comercial.

Tabela 1: Comparação geral entre eletrólise AEC e PEMEC.

Características	AEC	PEMEC	Referência
Eficiência do sistema (PCI ¹) (%)	63 – 71	60 – 68	BUTTLER e SPLIETHOFF (2018)
Vida útil (horas de operação)	60.000 – 90.000	30.000 – 90.000	IEA (2019)
Área ocupada pela planta (m ² /kW _e ²)	0,095	0,048	IEA (2019)
Escala dos sistemas (MW _e)	< 6	< 2	BUTTLER e SPLIETHOFF (2018)
Densidades de corrente (A/cm ²)	0,2 – 0,4	0,6 – 2	SCHMIDT, GAMBHIR, <i>et al.</i> (2017)
Temperaturas de operação (°C)	60 – 80	50 – 80	SCHMIDT, GAMBHIR, <i>et al.</i> (2017)
Pressões de operação (bar)	< 30	< 200	SCHMIDT, GAMBHIR, <i>et al.</i> (2017)
Pureza do gás (%)	99,5	99,99	SCHMIDT, GAMBHIR, <i>et al.</i> (2017)
Custos (USD/kW _e)	500 – 1.400	1.100 – 1.800	IEA (2019)

¹ Eficiência calculada com base no Poder Calorífico Inferior (PCI) do hidrogênio.

² As grandezas relacionadas à eletrólise geralmente são medidas em kW elétrico, isto é, com base na potência recebida.

Fonte: Referências citadas na tabela.

Além das características já analisadas, investigou-se a flexibilidade de operação da eletrólise, isto é, sua capacidade para funcionar da forma intermitente à qual estaria submetida se acoplada a fontes renováveis variáveis. O estudo mais detalhado entre os consultados nesta avaliação (EICHMAN, HARRISON, *et al.*, 2014) relata experimentos que foram conduzidos em eletrolisadores de pequeno porte (40 kW) dos tipos AEC e PEMEC. Apesar de estes testes terem sido conduzidos para sistemas pequenos, considera-se que os resultados são válidos para sistemas maiores, visto que os eletrolisadores são sistemas modulares. Foram avaliados os fatores listados a seguir:

- Tempo inicial de resposta: tempo necessário para o eletrolisador começar a mudar sua carga após uma diminuição (*ramp-down*) ou aumento (*ramp-up*) na corrente elétrica;
- Tempo total de resposta: tempo necessário para que se atinja a nova carga;
- Taxas de *ramp-up* e *ramp-down*: velocidade à qual o consumo de eletricidade varia, medido em porcentagem da corrente por unidade de tempo;
- Tempo de partida: tempo necessário para o eletrolisador ligar. O tempo para partida “a frio” refere-se ao tempo necessário caso a unidade se encontre desligada por um período suficiente para que não seja possível aproveitar a energia que estava armazenada nela. O tempo para partida “a quente” é o tempo necessário caso a unidade se encontre desligada por um período curto ou em modo de *stand-by*;
- Tempo de desligamento: tempo necessário para o eletrolisador desligar;
- Potência mínima de operação: fração mínima da potência nominal sob a qual o eletrolisador pode operar.

A tabela a seguir resume os resultados encontrados para as células do tipo AEC e PEMEC nas diversas referências analisadas:

Tabela 2: Comparação entre eletrólise AEC e PEMEC no quesito flexibilidade de operação.

Características	AEC	PEMEC	Referência
Tempo inicial de resposta (<i>ramp-up</i> e <i>ramp-down</i>) (s)	< 0,025	< 0,015	EICHMAN, HARRISON, <i>et al.</i> (2014)
Tempo total de resposta (s)	< 1	<< 1	EICHMAN, HARRISON, <i>et al.</i> (2014)
Taxa de <i>ramp-up</i> e <i>ramp-down</i> (% da corrente/s)	6,7	40	ANDIKA, NANDIYANTO, <i>et al.</i> (2018) BERTUCCIOLI, CHAN, <i>et al.</i> (2014)
Tempo de partida a frio até a potência total (s)	1200 – horas	300 – 900	BERTUCCIOLI, CHAN, <i>et al.</i> (2014) EICHMAN, HARRISON, <i>et al.</i> (2014)
Tempo de partida a quente até a potência total (s)	< 300	< 10	BUTTLER e SPLIETHOFF (2018)
Tempo de desligamento desde a potência total (s)	< 600	< 60	ANDIKA, NANDIYANTO, <i>et al.</i> (2018) EICHMAN, HARRISON, <i>et al.</i> (2014)
Potência mínima (% da potência nominal)	< 40	< 10	BERTUCCIOLI, CHAN, <i>et al.</i> (2014) EICHMAN, HARRISON, <i>et al.</i> (2014)

Fonte: Referências citadas na tabela.

A eletrólise do tipo PEMEC possui menores tempos de resposta, maiores taxas de *ramp-up* e *ramp-down*, menores tempos para partida e desligamento e consegue operar em menores faixas da potência nominal. Além dos parâmetros analisados, destaca-se ainda que a AEC é mais suscetível ao problema de *crossover* de gases, conforme explicado na seção 2.2.1. Esse fenômeno é particularmente grave em condições de baixa carga, visto que a taxa de produção de oxigênio diminui, o que pode levar à ocorrência de concentrações perigosas de hidrogênio (PINHO, 2017), ameaçando a segurança operacional. Isto é um importante limitante para o uso da AEC a baixas frações de sua potência nominal, prejudicando seu uso junto a fontes de eletricidade renovável variável.

Em relação à tecnologia SOEC, destaca-se que seu desempenho ainda precisaria ser melhorado para operar de forma flexível. A tecnologia possui as menores taxas de *ramp-up* e *ramp-down* e maiores tempos de partida, o que se deve às altas temperaturas de operação e à necessidade de aquecimento desde a temperatura ambiente até a de trabalho (ANDIKA, NANDIYANTO, *et al.*, 2018).

Concluiu-se, portanto, que a eletrólise do tipo PEMEC apresenta maior flexibilidade de operação e é atualmente mais adequada para acoplamento a fontes intermitentes de eletricidade. Por isto, foi feita a escolha desta tecnologia para este estudo. Outras vantagens incluem a tecnologia ser mais compacta, suportar maiores densidades de corrente, operar a maiores pressões e produzir hidrogênio em maiores níveis de pureza. As desvantagens estão nas menores eficiências alcançadas, menor vida útil, em sua disponibilidade em menores escalas e nos maiores custos. Em geral, é uma tecnologia de maior complexidade e menos aplicada do que a AEC.

É importante salientar, por fim, que a descrição e a comparação das tecnologias nesta dissertação foi feita a partir de uma pesquisa bibliográfica e reflete o estado da arte nos anos recentes. O crescente interesse no tema, entretanto, faz com que haja importantes desenvolvimentos em curso atualmente tanto para eletrolisadores AEC e PEMEC quanto para a tecnologia SOEC, o que poderá levar a melhorias nas características analisadas em breve (IRENA, 2018, 2019b).

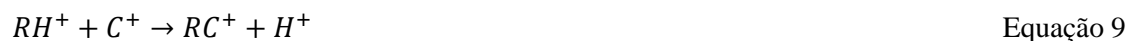
2.2.5. Tecnologias para o tratamento de água

Conforme salientado anteriormente, uma etapa de tratamento da água é necessária previamente à eletrólise, visto que este insumo deve ser fornecido em alto grau de pureza (SILVA, 2017).

O termo desmineralização designa qualquer processo de tratamento que faça a remoção de minerais, ou sais inorgânicos, da água. Entretanto, é comumente utilizado para designar especificamente a tecnologia de troca iônica, que, em aplicações industriais, é o processo mais utilizado para este fim (SAMCO, 2018a, b).

Este tipo de desmineralização consiste na troca de íons entre uma resina sólida e um líquido. Primeiramente, a água passa através de uma coluna contendo íons H^+ e,

assim, os cátions em solução são trocados por estes íons. Em seguida, o efluente passa por uma coluna contendo íons OH^- que, então, substituem os ânions em solução (DUPONT, 2019):



Nestas equações, R representa a resina, C^+ corresponde a cátions como Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Na^+ , enquanto A^- representa ânions como Cl^- , SO_4^{2-} ou NO_3^- . Os íons H^+ e OH^- liberados das resinas neutralizam-se, e o efeito global do processo é a remoção de eletrólitos e um rendimento de água purificada. O processo também pode ocorrer em um leito misto de resinas catiônicas e aniônicas, com as reações representadas pelas Equações 9 e 10 ocorrendo simultaneamente (DUPONT, 2019).

Ao longo da vida útil da planta, acontece a depleção das resinas, que ficam carregadas com os cátions e ânions retirados da água. Assim, é feito um processo de regeneração para que se possa utilizá-las em um novo ciclo de operação (DUPONT, 2019).

Nesta dissertação, de acordo com o que será descrito na seção 3.2.2, assumiu-se a instalação de plantas da rota avaliada em localidades que, usualmente, já possuem acesso à água desmineralizada. Ou seja, considerou-se que há oferta de água resultante de um processo de tratamento conforme o descrito acima.

Outra possibilidade seria o uso de água do mar, a qual necessitaria passar por um processo de dessalinização. De acordo com CALDERA e BREYER (2017), a osmose reversa é o principal processo utilizado para este fim, respondendo por cerca de 66% da capacidade em operação para dessalinização. Esta tecnologia utiliza membranas capazes de permitir a passagem da água e impedir a de solutos como sais. A aplicação de pressão na solução salina é necessária para superar o fenômeno de osmose, em que a água flui do lado mais diluído para o concentrado (DEMEUSE, 2009). Nesta dissertação, entretanto, este processo não foi considerado.

2.3. Armazenamento do hidrogênio

O hidrogênio possui bons valores de poder calorífico. A 25°C e 1 atm, o poder calorífico inferior (PCI), por exemplo, é de 120 MJ/kg, mais do que o dobro dos valores para combustíveis como gasolina e diesel. Sua densidade, porém, é baixa: cerca de 0,084 kg/m³ a 20°C e 1 atm, enquanto gasolina e diesel apresentam valores da ordem de 700 a 800 kg/m³ (EERE, 2001).

Assim, o armazenamento do hidrogênio encontra seu principal desafio na sua baixa densidade, que faz com que a densidade energética também seja reduzida, apesar dos altos valores de poder calorífico. Ou seja: em condições ambientes, pouca energia é armazenada por volume. A solução é o aumento da densidade deste gás através de alterações nas suas condições de temperatura e pressão.

Há duas formas principais de aumentar a densidade do hidrogênio: como um gás a alta pressão ou diminuindo a sua temperatura para a obtenção do hidrogênio líquido (AIR LIQUIDE, 2020). Assim, de acordo com SILVA (2017), as abordagens usuais para o armazenamento do hidrogênio em tanques são quatro, envolvendo compressão ou liquefação:

- Hidrogênio comprimido a altas pressões – até 700 bar – e temperaturas próximas à ambiente;
- Hidrogênio comprimido a altas pressões – até 500 bar – e temperaturas mais baixas – desde -120°C até 0°C;
- Hidrogênio comprimido a pressões típicas de 350 bar e temperaturas inferiores a -120°C;
- Hidrogênio líquido a baixas temperaturas – nas proximidades do seu ponto de ebulição em condições atmosféricas, -253°C – e pressões menores do que 6 bar.

Com o aumento da pressurização, ocorre a melhoria da densidade, mas também crescem a necessidade por tanques mais resistentes, além dos custos e da penalidade energética relacionados à compressão. A liquefação, por sua vez, garante melhor densidade energética, mas requer um sistema com isolamento térmico devido às baixas temperaturas e também possui custos e penalidade energética relevantes (AMIRANTE, CASSONE, *et al.*, 2017, NGUYEN, ABDIN, *et al.*, 2019).

Para o armazenamento de hidrogênio em grande escala, existem outras opções tecnológicas, todas considerando o gás comprimido. Estas opções podem vir a ter importante papel no futuro, dada a relevância do hidrogênio para a transição energética (BÜNGER, MICHALSKI, *et al.*, 2015). São elas:

- O armazenamento subterrâneo, que depende da existência de condições geológicas adequadas. Esta proposta se baseia na experiência adquirida a partir da operação com outros gases, já existindo exemplos de sua aplicação na Europa e Estados Unidos, principalmente (BÜNGER, MICHALSKI, *et al.*, 2015, NGUYEN, ABDIN, *et al.*, 2019, PANFILOV, 2016);
- O armazenamento em tubos de aço enterrados, também baseado na experiência adquirida com outros gases (BÜNGER, MICHALSKI, *et al.*, 2015);
- O uso de tanques de aço esféricos ou cilíndricos de grande porte, tecnologia já encontrada atualmente (BÜNGER, MICHALSKI, *et al.*, 2015).

Por fim, o hidrogênio também pode ser armazenado na forma de um sólido, o que se dá via mecanismos de adsorção ou absorção. No primeiro caso, ocorre uma associação do hidrogênio, seja na forma de moléculas ou átomos, à superfície do material. No segundo caso, o hidrogênio dissocia-se em seus átomos, que são incorporados ao material sólido. A adsorção se utiliza de materiais baseados em carbono como carvão ativado ou grafite, enquanto a absorção pode ser feita através de hidretos metálicos ou hidretos mais complexos (MOHAN, SHARMA, *et al.*, 2019, USDOE, 2020b). A opção de armazenamento em sólidos é atrativa por permitir maiores quantidades do gás em menores volumes, em condições de baixa pressão e temperaturas próximas à ambiente. Ainda, é possível atingir densidades maiores do que às do hidrogênio líquido. Entretanto, por enquanto, apenas pequenas quantidades mássicas podem ser armazenadas desta forma, o que é a maior desvantagem atual deste tipo de tecnologia (AIR LIQUIDE, 2020, USDOE, 2020b).

Nesta dissertação, foi feita a escolha pelo uso de armazenamento em tanques usuais devido à maior maturidade tecnológica desta opção e facilidade de implementação em comparação com as outras alternativas. A opção por armazenamento subterrâneo, por exemplo, condicionaria a rota a localidades geologicamente adequadas, e este tipo de

análise encontra-se fora do escopo deste trabalho. Entre as opções possíveis para tanques, escolheu-se o armazenamento a 700 bar e 15°C, visto que altas pressões levam a melhores densidades e, além disso, pela disponibilidade de dados encontrados para análise (HUA, AHLUWALIA, *et al.*, 2010).

2.4. Captura direta do ar (DAC)

Conforme descrito na seção 1, o Acordo de Paris (2015), estabeleceu o objetivo de limitar o aquecimento global a menos de 2°C, com esforços para se atingir a limitação em 1,5°C, em comparação com os níveis da era pré-industrial. De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC), cenários que limitem o aquecimento global a 1,5°C precisam usar formas de remoção do dióxido de carbono da atmosfera (EUROPEAN COMMISSION, 2019, 2020). Assim, há um interesse crescente neste assunto.

Uma opção tecnológica para a remoção do dióxido de carbono da atmosfera, conforme descrito na seção 1.2, é a captura direta do ar (DAC). Dois tipos de tecnologias de DAC são tidas como mais promissoras: o uso de adsorventes sólidos e a absorção via soluções aquosas de hidróxidos fortes (REALMONTE, DROUET, *et al.*, 2019). No primeiro caso, as moléculas de dióxido de carbono aderem à superfície do material adsorvente. No segundo caso, o gás dissolve no material absorvente.

O cenário atual da tecnologia de DAC consiste em sete empresas em estágio de desenvolvimento/demonstração ou dando os primeiros passos rumo a comercialização, muitas vezes visando mercados de nicho (FASIHI, EFIMOVA, *et al.*, 2019). Destaque pode ser dado à canadense *Carbon Engineering* e à suíça *Climeworks*. A primeira opera, desde 2015, uma planta de demonstração de absorção que captura 1 tCO₂/dia. Em 2017, conforme descrito na seção 1.2, a empresa incorporou a opção de produção de combustíveis sintéticos a esta planta (CARBON ENGINEERING, 2020). A *Climeworks* trabalha com adsorventes sólidos e possui uma planta piloto que provê dióxido de carbono para uma estufa e outra que fixa permanentemente o gás capturado através do processo de mineralização, além de ter participações em diversas iniciativas para produção de eletrocombustíveis, conforme detalhado na seção 1.2 (AUDI, 2015, NORSK E-FUEL, 2020, ZENID, 2021).

2.4.1. DAC via adsorventes sólidos

De maneira geral, as tecnologias deste grupo consistem em uma única unidade em que a adsorção do dióxido de carbono atmosférico em um material sólido e sua dessorção ocorrem em sequência.

Em uma primeira etapa, o ar é admitido no sistema de forma natural ou com o uso de ventilação. À temperatura ambiente, o dióxido de carbono se liga ao adsorvente e o ar deixa a unidade. Em um segundo estágio, a entrada do sistema é fechada e o ar remanescente em seu interior é retirado. A liberação do dióxido de carbono, com a regeneração do adsorvente ocorrem, então, pelo aquecimento da unidade, por mudanças de pressão ou de umidade ou por uma combinação destes fatores. Para que se inicie um novo ciclo, o sistema precisa ser resfriado até a temperatura ambiente. Este tipo de processo possui requerimentos de eletricidade, normalmente relacionados ao uso de ventilação, e de calor para a etapa de regeneração (FASIHI, EFIMOVA, *et al.*, 2019, GAMBHIR, TAVONI, 2019).

As condições específicas de operação dependem do adsorvente utilizado. Entre os propostos pela literatura, estão as aminas, além de outros materiais ainda em fase de pesquisa como zeólitas, óxidos sólidos, membranas iônicas e sílica (FASIHI; EFIMOVA; BREYER, 2019; REALMONTE *et al.*, 2019).

2.4.2. DAC via absorção com soluções aquosas de bases fortes

A opção tecnológica de absorção se dá pelo contato do ar atmosférico com uma solução aquosa contendo hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio, também conhecido como soda cáustica (NaOH). Ainda que o hidróxido de potássio proporcione taxas de transferência de massa três vezes maiores (KEITH, HOLMES, *et al.*, 2018), a sua escala de produção é muito menor, com um mercado global de 0,8 Mt/ano perante a 80 Mt/ano para o hidróxido de sódio (REALMONTE, DROUET, *et al.*, 2019). Assim, considera-se a segunda opção mais adequada. O processo se dá em quatro etapas (BACIOCCHI, STORTI, *et al.*, 2006, SOCOLOW, DESMOND, *et al.*, 2011), conforme ilustrado na Figura 6:

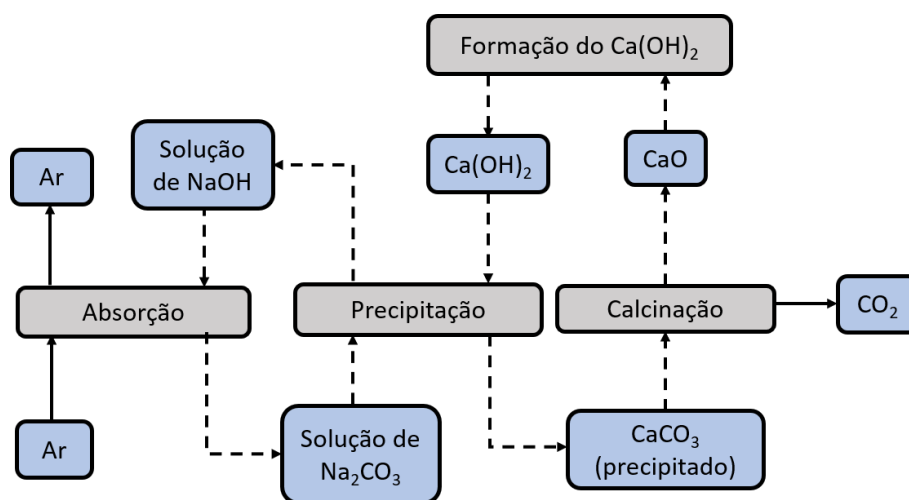
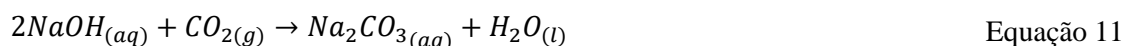
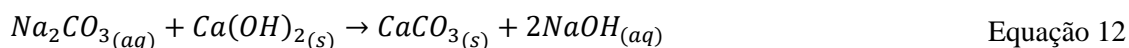


Figura 6: Funcionamento do processo de DAC via absorção por solução aquosa de hidróxido forte. Fonte: Elaboração própria.

Em linhas gerais, a primeira etapa é a absorção química em si. O ar é ventilado para o sistema e o dióxido de carbono entra em contato com a solução aquosa, é dissolvido e reage com o hidróxido de sódio, formando o carbonato de sódio (Na_2CO_3):



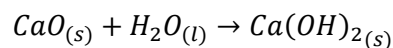
O carbonato de sódio, então, é levado a uma reação de precipitação com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Esta reação regenera a solução aquosa de hidróxido de sódio, que retorna à etapa de absorção, e forma um precipitado de carbonato de cálcio:



Na terceira etapa, o precipitado é aquecido em uma reação de calcinação e decomposto em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono:



Por fim, o óxido de cálcio reage com água, que pode vir de uma pequena fração da solução aquosa que deixa a etapa de absorção, e regenera o hidróxido de cálcio, que retorna à etapa de precipitação:



Equação 14

Os insumos para este processo são, além do ar, a solução aquosa de hidróxido de sódio e o carbonato de cálcio. O processo se dá em dois ciclos, indicados pelas setas tracejadas da Figura 6, sendo que o primeiro regenera a solução de hidróxido de sódio e o segundo ciclo regenera o hidróxido de cálcio. Em uma situação ideal, os insumos químicos poderiam, portanto, ser fornecidos ao processo apenas uma vez e regenerados quantas vezes necessário. Entretanto, é sabido que ocorrem perdas ao longo de cada ciclo (BACIOCCHI; STORTI; MAZZOTTI, 2006; SOCOLOW *et al.*, 2011). Assim, é necessária uma constante reposição de ambos os insumos. Doravante, a quantidade inicial destes recursos fornecida ao sistema será denominada inventário dos produtos, enquanto a reposição será chamada de corrente de *make-up*.

O processo possui, ainda, importante demanda por eletricidade e calor. A eletricidade é requerida principalmente por operações auxiliares como a ventilação do ar ao absorvedor e a compressão do dióxido de carbono obtido ao final do processo. Já o calor é majoritariamente requerido na calcinação, única etapa endotérmica do processo (BACIOCCHI, STORTI, *et al.*, 2006).

2.4.3. Escolha de tecnologia para este estudo

A tecnologia de adsorção possui a vantagem de requerer menos energia em sua etapa de regeneração, necessitando de temperaturas entre 85 e 120°C. Isto ocorre porque o dióxido de carbono se liga de forma mais fraca ao adsorvente do que no caso da absorção por bases fortes, que requer temperaturas maiores que 800°C para liberação do gás. Outra potencial vantagem da adsorção está no fato de a tecnologia ser modular – em contraste com a absorção, que envolve plantas de grandes escalas –, o que pode levar ao escalonamento e à redução de custos do processo mais rapidamente. O grande ponto positivo da absorção, atualmente, encontra-se no fato de que ela emprega equipamentos já desenvolvidos e utilizados em outros setores, isto é, é uma tecnologia mais madura (GAMBHIR, TAVONI, 2019, REALMONTE, DROUET, *et al.*, 2019).

Assim, tendo em vista esta maior maturidade da tecnologia de absorção, neste estudo foi feita a opção pela sua utilização. Também foi feita a escolha pelo hidróxido de

sódio como base forte a ser usada visto que sua escala de produção é maior do que a do hidróxido de potássio.

2.4.4. A indústria de soda-cloro

A opção por DAC através de tecnologia de absorção utilizando solução aquosa de hidróxido de sódio cria uma dependência da rota estudada com a cadeia de fornecimento desta base, que é majoritariamente produzida no setor de soda-cloro (BRINKMANN, GINER SANTONJA, *et al.*, 2014).

Neste setor, produz-se o hidróxido de sódio como coproduto do cloro (Cl₂) através de um processo eletrolítico. A salmoura⁷ é submetida à ação de uma corrente elétrica, resultando nos dois produtos citados e, ainda, em hidrogênio, segundo a seguinte reação global:



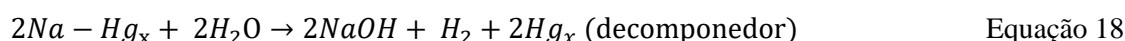
Três tecnologias de cubas eletrolíticas são utilizadas: as células a mercúrio, a diafragma e a membrana (BRINKMANN, GINER SANTONJA, *et al.*, 2014). Em todas elas, no anodo, os íons cloreto (Cl⁻) são oxidados a cloro:



A diferença entre as cubas está, principalmente, nas reações que ocorrem no catodo e na forma segundo a qual o cloro é mantido separado dos outros produtos (BRINKMANN, GINER SANTONJA, *et al.*, 2014). Há, ainda, outras diferenças que não serão descritas nesta seção, como o consumo de eletricidade e a pureza e concentração da soda obtida. Um maior detalhamento pode ser encontrado em BASTOS (2011).

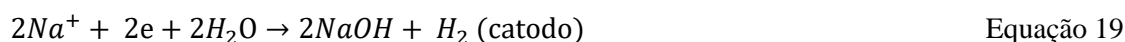
⁷ Solução concentrada de cloreto de sódio (NaCl) em água.

Nas células a mercúrio, forma-se um amálgama⁸ de sódio no catodo (Na-Hg_x). Este amálgama flui para outro compartimento, denominado decomponedor, em que o sódio reage com a água, resultando em hidróxido de sódio, hidrogênio e mercúrio. As duas reações aparecem a seguir:



É importante salientar que esta opção tecnológica leva a pequenas perdas de mercúrio, incorrendo em danos ambientais. Por isto, este processo vem sendo substituído ao longo dos anos mundialmente (BASTOS, 2011).

Nas células a diafragma e membrana, a diferença principal está no método utilizado para separar as duas partes da cuba: respectivamente, um diafragma poroso e uma membrana de troca iônica. No catodo ocorre a mesma reação: o íon de sódio reage com a água, que se decompõe levando à formação de hidróxido de sódio e hidrogênio:



Os produtos da eletrólise da salmoura – cloro, hidróxido de sódio e hidrogênio – podem ser direcionados ao mercado consumidor ou utilizados na própria indústria para a formação de outros compostos que também fazem parte do setor de soda-cloro: dicloroetano (DCE), ácido clorídrico (HCl) e hipoclorito de sódio (NaClO). Além disso, podem ser levados a outros usos internos. Por exemplo, o hidrogênio é por vezes encaminhado para atender a demanda térmica da planta (ABICLOR, 2019, BASTOS, 2011, BRINKMANN, GINER SANTONJA, *et al.*, 2014).

No Brasil, segundo relatório da ABICLOR (2019), a produção de cloro ocorre em nove plantas em sete estados, listadas na Tabela 3:

⁸ Liga de mercúrio com outro metal.

Tabela 3: Setor de cloro no Brasil: empresas, localização e capacidade instalada em 2019.

Empresa	Localização	Capacidade instalada para Cl₂ (kt/ano)
Braskem	Maceió/AL	409,4
Braskem	Camaçari/BA	70,3
Chemtrade	Aracruz/ES	47,7
CMPC Celulose Riograndense	Guaíba/RS	31,5
Dow Brasil	Candeias/BA	415
Katrium	Rio de Janeiro/RJ	40
Compass Minerals	Igarassu/PE	46,1
Unipar Indupa	Santo André/SP	160,2
Unipar Carbocloro	Cubatão/SP	355

Fonte: ABICLOR (2019).

É importante destacar que a ABICLOR reporta a capacidade instalada em termos da produção de cloro, e não de soda cáustica. Como o cloro também pode ser produzido em conjunto com o hidróxido de potássio, não se pode fazer, a princípio, uma relação direta entre os números da Tabela 3 e a capacidade instalada de soda cáustica. Já os dados de quantidade produzida são disponibilizados para o cloro e para a soda sendo, no ano de 2019, de 857 e 929 kt, respectivamente (ABICLOR, 2019), números que representam somente um pequeno desbalanceamento em relação à proporção conhecida, de 1 unidade mássica de cloro para 1,12 unidades de soda (FERNANDES, GLÓRIA, *et al.*, 2009). Assim, assume-se que toda a capacidade instalada de cloro está relacionada à coprodução de hidróxido de sódio.

Além disso, ainda em relação à Tabela 3, é importante ressaltar que, ao longo dos anos de 2019 e 2020, as duas unidades da Braskem tiveram sua produção paralisada. Em Maceió, a extração de sal-gema levou a tremores de terra e rachaduras em edificações, resultando no interrompimento desta atividade e da fabricação de soda-cloro (BRASKEM, 2020). Em Camaçari, o encerramento das atividades se deu por causa do final da vida útil da unidade (RYNGELBLUM, 2020).

Assim, com a hipótese de que toda a capacidade instalada reportada corresponde à coprodução de hidróxido de sódio e desconsiderando-se as fábricas da Braskem, o Brasil apresenta sete plantas que produzem soda cáustica em seis localizações específicas. A Dow, na Bahia, e as fábricas da Unipar, em São Paulo, em conjunto, respondem por cerca de 85% desta capacidade. A primeira se utiliza da tecnologia de diafragma somente. Em São Paulo, encontram-se os três tipos de cubas (ABICLOR, 2012).

Ainda, segundo dados do setor, nos anos de 2015 a 2019, houve um fator de utilização médio de 72,8% na indústria (ABICLOR, 2019), significando uma disponibilidade de produção de 27,2% da capacidade instalada.

Esta capacidade disponível, poderia, portanto, ser direcionada para o fornecimento de hidróxido de sódio para plantas de DAC. É importante ressaltar, porém, que isto aumentaria também a produção de cloro. Atualmente, a soda é um coproduto do cloro, mas o uso de DAC em grandes escalas possui potencial para reverter estes papéis, tornando o hidróxido o produto de maior valor e invertendo a lógica do mercado (REALMONTE, DROUET, *et al.*, 2019).

2.5. Etapa de síntese

Nesta etapa, o hidrogênio formado na eletrólise e o dióxido de carbono capturado do ar devem reagir para produzir o combustível sintético. Entretanto, visto que o dióxido de carbono é uma molécula termodinamicamente estável e quimicamente inerte, a formação de produtos de valor agregado partindo diretamente deste gás ainda representa grande desafio (GAO, LI, *et al.*, 2017, HE, CUI, *et al.*, 2019).

Ainda que progressos importantes venham sendo alcançados nesta área (GAO, LI, *et al.*, 2017, HE, CUI, *et al.*, 2019, PETTINAU, MUREDDU, *et al.*, 2017, WU, JIANG,

et al., 2019), o gás de síntese – mistura que contem principalmente hidrogênio e monóxido de carbono, além de dióxido de carbono – permanece sendo um precursor central para a obtenção de vários produtos, incluindo hidrocarbonetos de cadeia longa (WENZEL, RIIKO-STRUCKMANN, *et al.*, 2016). O uso de dióxido de carbono e hidrogênio através da reação de *Reverse Water-Gas Shift* (RWGS) para formar este gás é uma alternativa à sua obtenção a partir de fontes fósseis.

Assim, nesta dissertação, optou-se pela utilização da reação de RWGS para obtenção de gás de síntese. Posteriormente, é possível a realização da síntese de Fischer-Tropsch (FT), em que este gás é convertido em cadeias de hidrocarbonetos variados. Entre estas duas etapas reacionais, a separação de água, de dióxido de carbono (via processo Selexol) e de hidrogênio (via processo *Pressure Swing Adsorption*, PSA) são etapas necessárias para ajustar a composição de entrada da síntese de Fischer-Tropsch e permitir o reciclo de gases não convertidos. Após esta síntese, mais etapas de separação são necessárias, de maneira a permitir o reciclo de gases e obter os produtos líquidos. Estes, por fim, podem ser submetidos a unidades comuns no refino de petróleo, como o hidrotratamento (HDT) e a reforma catalítica (RC), com o objetivo de enriquecer as correntes de produtos finais e/ou adequar suas propriedades a requisitos e normas.

Desta maneira, conforme destacado na seção 1.4, o que convencionou-se chamar de “etapa de síntese” nesta dissertação é, na realidade, um conjunto de operações reacionais e de separação de gases e líquidos. A Figura 7 mostra o fluxograma de processos proposto por essa dissertação e, nas seções a seguir, os blocos desta figura são discutidos:

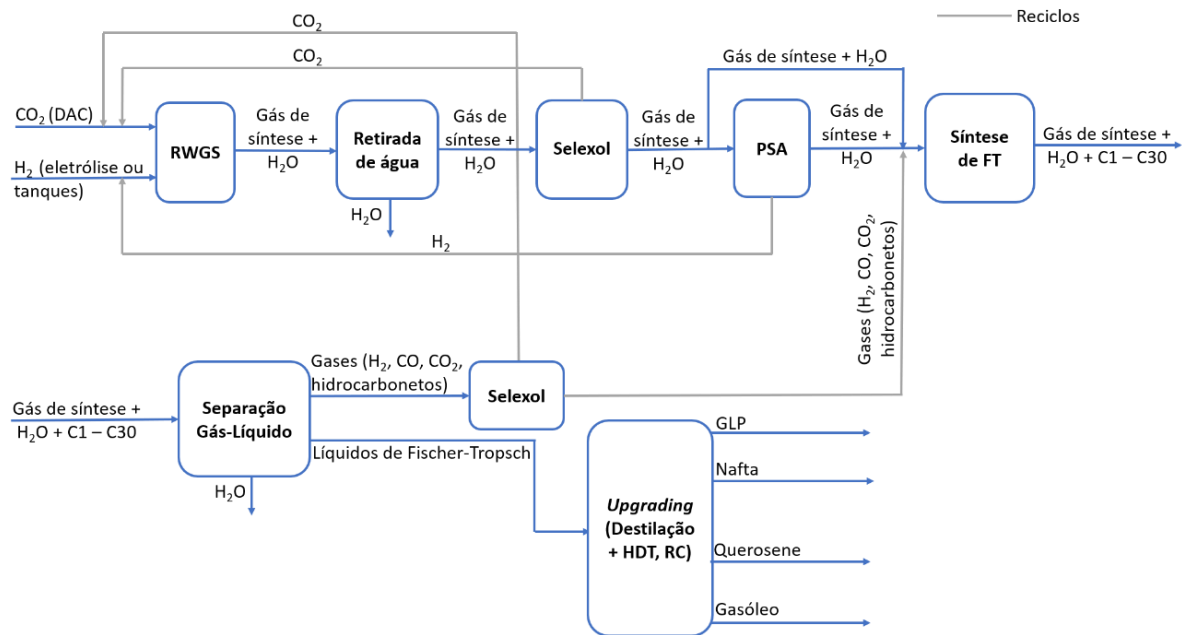


Figura 7: Detalhamento da etapa de síntese. Fonte: Elaboração própria.

2.5.1. Reverse Water-Gas Shift (RWGS)

A reação de RWGS é um processo endotérmico em que o dióxido de carbono e o hidrogênio geram monóxido de carbono e água:



As reações de metanação (Equação 21) e de Sabatier (Equação 22), ambas exotérmicas, podem ocorrer paralelamente:



O processo de RWGS é uma reação de equilíbrio. Devido à estabilidade do dióxido de carbono, sua conversão a monóxido de carbono, mais reativo, é um processo intensivo em energia, isto é, endotérmico. Desta maneira, esta reação é favorecida a altas temperaturas – ao contrário do que ocorre com as reações paralelas, favorecidas a temperaturas mais baixas. A conversão de RWGS é também aprimorada na presença de

excesso de hidrogênio. Já variações de pressão não possuem efeito significativo (DAZA, KUHN, 2016, PASTOR-PÉREZ, BAIBARS, *et al.*, 2017).

Os catalisadores utilizados consistem primordialmente em ferro (Fe), cobre (Cu), platina (Pt) e ródio (Rh) imobilizados em diversos tipos de suporte. Entretanto, uma variedade de metais é também discutida na literatura (DAZA, KUHN, 2016, PASTOR-PÉREZ, BAIBARS, *et al.*, 2017). Reatores de leito fixo⁹ podem ser usados (GHODOOSI, KHOSRAVI-NIKOU, *et al.*, 2017, LU, KAWAMOTO, 2014, PASTOR-PÉREZ, BAIBARS, *et al.*, 2017).

Assim, a combinação de diversos parâmetros para temperatura, razão de entrada H₂/CO₂, pressão e catalisadores vem sendo proposta com o objetivo de se atingir alta seletividade para o monóxido de carbono e alta conversão. Levantamento bibliográfico apresentado por DAZA e KUHN (2016) mostra cerca de setenta propostas de combinações destes parâmetros para a reação de RWGS, que vem ganhando destaque devido ao seu potencial para uso na síntese de combustíveis.

Nesta dissertação, optou-se por utilizar a proposta de PASTOR-PÉREZ, BAIBARS, *et al.* (2017) visto que, entre as referências analisadas, esta fornece informações consolidadas para todos os parâmetros necessários. Conforme será detalhado na seção 3.1.1.1, a reação se dá a 400 °C, com razão molar de entrada H₂/CO₂ de 4/1 e catalisador de ferro (Fe), cobre (Cu) e cério (Ce) em suporte de alumina (Al₂O₃), entre outros parâmetros.

Visto que a reação de RWGS ocorre com excesso de hidrogênio e apresenta conversão limitada, na corrente de saída, além dos produtos formados, encontra-se

⁹ Leitos fixos são usados industrialmente em reatores catalíticos e em estruturas de adsorção, entre outras unidades. Em todos os casos, ocorre a transferência de massa e/ou energia entre um fluido e um sólido, neste caso os gases que participam da reação e o catalisador, respectivamente. A fase sólida preenche uma estrutura, normalmente cilíndrica, e não apresenta movimentação significativa. Já o fluido escoar pelo cilindro, de forma paralela ao seu eixo. Este tipo de reator será abordado na seção 2.5.4.4.

também uma quantidade dos reagentes. Assim, para reaproveitar estes componentes, bem como para ajustar a composição da corrente final aos requisitos da síntese de Fischer-Tropsch, seguem-se etapas de separação da água, do dióxido de carbono e do hidrogênio. Estes dois últimos gases são, então, recirculados para a entrada do processo de RWGS.

2.5.2. Remoção de dióxido de carbono via processo Selexol

O Selexol é um solvente físico líquido que foi desenvolvido nos anos 1950 pela *Allied-Signal* (posteriormente *Honeywell*), sendo aplicado comercialmente desde o início dos anos 1970 (RACKLEY, 2010). Atualmente, é licenciado por diversas empresas, como por exemplo a UOP (ROCHEDO, 2011). O Selexol consiste em uma mistura de vários dimetil éteres de polietileno glicol. Entretanto, informações detalhadas sobre a composição deste solvente não se encontram disponibilizadas na literatura aberta (KAPETAKI, BRANDANI, *et al.*, 2015).

O Selexol é usado para remover gases ácidos de uma corrente gasosa, por exemplo do gás de síntese, apresentando excelente solubilidade para ácido sulfídrico (H_2S), dióxido de carbono e sulfeto de carbonila (COS). A solubilidade para a água é também alta, e por isso a pressão parcial do vapor d'água na corrente que chega à unidade deve ser baixa, de forma a não prejudicar a capacidade do solvente de lidar com outros gases. Além disso, as solubilidades para o propano (C_3H_8) e hidrocarbonetos mais pesados também são altas. Entretanto, a remoção destes componentes depende de outros parâmetros como a pressão parcial e a temperatura de operação (RACKLEY, 2010). Outras características importantes deste solvente são a estabilidade termoquímica e a baixa pressão de vapor, evitando perdas indesejáveis durante o processo (ROCHEDO, 2011).

O *software Integrated Environmental Control Model* (IECM) faz, em sua documentação, uma descrição do processo Selexol (BERKENPAS, FRY, *et al.*, 2018). O seguinte diagrama simplificado é proposto para ilustrar a remoção do dióxido de carbono:

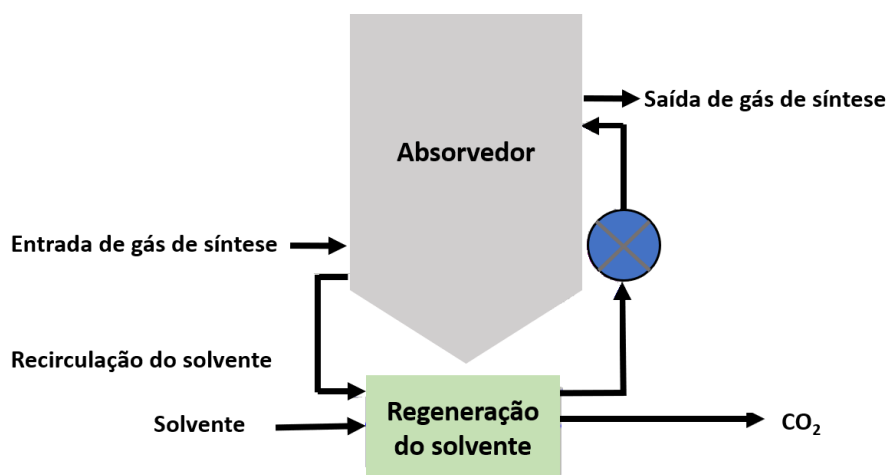


Figura 8: Esquema simplificado do processo Selexol para captura de dióxido de carbono. Fonte: Adaptado de BERKENPAS, FRY, *et al.* (2018).

Em uma torre de absorção, o gás de síntese entra em contato com o solvente Selexol. Após este processo, o gás, que teve o dióxido de carbono removido, deixa a unidade. O solvente, por sua vez, é regenerado ao passar por dois ou mais estágios em que ocorre sucessiva despressurização.

Eficiências de remoção do dióxido de carbono da ordem de 95% são reportadas. A temperatura e a pressão de operação do processo são estabelecidas em cerca de 35°C e 35 atm (BERKENPAS, FRY, *et al.*, 2018, KAPETAKI, BRANDANI, *et al.*, 2015).

2.5.3. Remoção de hidrogênio via *Pressure Swing Adsorption* (PSA)

Os sistemas de adsorção por modulação de pressão (*pressure swing adsorption*) são usados para purificação de diversos tipos de gases, sendo fornecidos por empresas como UOP, Linde, Air Liquide e Xebec (ALLEVI, COLLODI, 2017).

O processo de PSA opera pela remoção de gases como monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano em um leito fixo de adsorventes à pressão de entrada da corrente de gás. O hidrogênio, por sua vez, é adsorvido apenas em pequenas quantidades, ou seja, passa pelo leito, praticamente puro, sofrendo uma perda de carga mínima. Os gases adsorvidos são, então, dessorvidos pela redução da pressão (ALLEVI, COLLODI, 2017, XEBEC ADSORPTION INC, 2019).

O processo opera de forma cíclica, com unidades individuais variando entre as etapas de adsorção e dessorção. Múltiplas unidades são usadas para prover um fluxo contínuo: a depender da capacidade, podem se aplicar desde quatro até dezesseis vasos. A escolha do adsorvente depende do tipo de gás presente na corrente de entrada. Por exemplo, para dióxido de carbono pode-se usar carvão ativado e para monóxido de carbono, utilizam-se zeólitas (ALLEVI, COLLODI, 2017, XEBEC ADSORPTION INC, 2019). A Figura 9 mostra um sistema típico com quatro unidades:

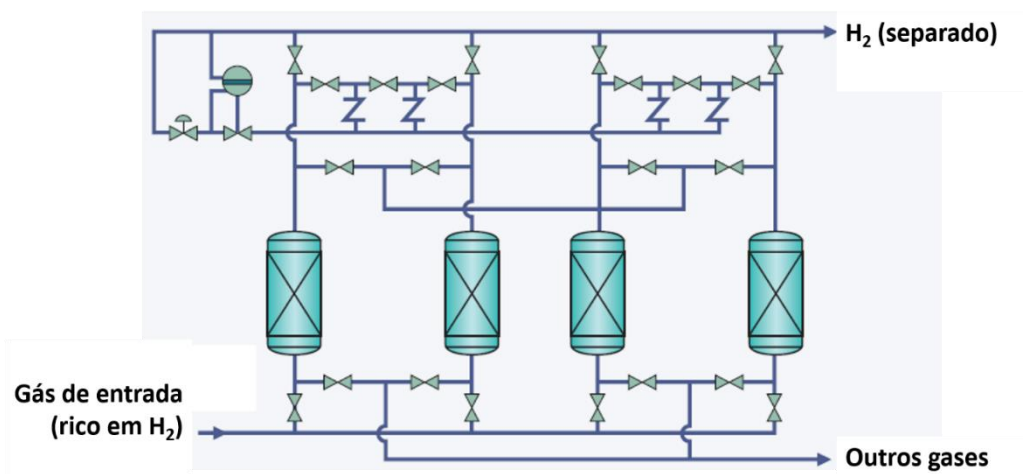


Figura 9: Esquema simplificado do processo de PSA com quatro unidades para remoção do hidrogênio. Fonte: Adaptado de ALLEVI e COLLODI (2017).

A eficiência de remoção do hidrogênio fica na faixa de 80 a 90%. A adsorção ocorre geralmente a temperaturas de, no máximo, 50 a 60°C e pressões entre 20 e 50 atm (ALLEVI, COLLODI, 2017).

2.5.4. Síntese de Fischer-Tropsch (FT)

A síntese de Fischer-Tropsch é um processo catalítico que converte o gás de síntese a uma mistura de hidrocarbonetos. A reação foi descoberta em 1923 e a técnica é bem estabelecida e dominada. O primeiro reator industrial foi operado pela empresa alemã *Ruhrchemie* em 1935, utilizando gás de síntese produzido a partir do carvão e com foco na produção de gasolina (AIL, DASAPPA, 2016).

Desde então, algumas plantas comerciais foram estabelecidas. Existem, atualmente, oito que estão ativas, sendo a maioria na África do Sul. A tecnologia também

se encontra na Malásia, no Qatar e na Nigéria. A empresa sul-africana *Sasol* lidera em número de plantas, com destaque também para a *Shell*. Em todos os casos, o gás de síntese é formado a partir do carvão ou do metano (AIL, DASAPPA, 2016). O uso do dióxido de carbono proveniente de captura e hidrogênio de origem renovável para geração do gás de síntese, portanto, é uma opção para lidar com problemas ambientais atrelados ao carvão e ao metano. Outra alternativa, que não é o foco desta dissertação, é gerar o gás de síntese a partir de biomassa.

2.5.4.1. A química da síntese de Fischer-Tropsch (FT)

O processo de Fischer-Tropsch é um conjunto de reações superficiais de polimerização, conforme detalhado por AIL e DASAPPA (2016) e SHAFER, GNANAMANI, *et al.* (2019).

Primeiramente, o monóxido de carbono e o hidrogênio são adsorvidos e se dissociam na superfície do catalisador. Em seguida, inicia-se o crescimento da cadeia, seguido de sua propagação e terminação¹⁰, com a dessorção do produto da superfície do catalisador. A síntese completa, em sua forma mais simples, pode ser descrita pelas equações a seguir, respectivamente, para a formação de alcanos e alcenos. O processo é exotérmico.



Além destes processos, a reação de *Water-Gas-Shift* (WGS), que é o inverso da representada na Equação 20, também pode ocorrer, formando dióxido de carbono. Catalisadores a base de ferro podem favorecer a ocorrência dessa reação.

¹⁰ A iniciação é a geração do monômero que começa a cadeia a partir dos reagentes adsorvidos. A propagação é a adição de unidades deste monômero, com o crescimento da cadeia. A terminação se refere à dessorção destas cadeias da superfície do catalisador.

Os produtos formados são uma ampla faixa de hidrocarbonetos, desde C₁ chegando até C₇₀ ou mais. Primordialmente, trata-se de parafinas lineares, mas também é possível encontrar em proporções consideráveis olefinas lineares (especificamente 1-olefinas, trans-2-olefinas e cis-2-olefinas). Produtos minoritários podem incluir hidrocarbonetos isomerizados, cíclicos e olefinas com a ligação dupla em posição mais interna. A formação de espécies oxigenadas, como aldeídos, cetonas, ácidos e álcoois também ocorre. A composição específica depende do tipo de reator e do catalisador utilizados, além das condições da reação, isto é: temperatura, pressão, razão de entrada H₂/CO e velocidade espacial (SHAFER, GNANAMANI, *et al.*, 2019).

2.5.4.2. Mecanismo das reações de Fischer-Tropsch (FT)

As reações exibidas na seção anterior são uma simplificação da síntese de Fischer-Tropsch. Na realidade, este processo envolve muitas reações, e os produtos formados dependem de fatores cinéticos e mecanísticos, levando a uma faixa de produtos diferente do que se espera a partir de considerações puramente termodinâmicas (AIL, DASAPPA, 2016).

A cinética de Fischer-Tropsch é objeto de muitos estudos que buscam entender os mecanismos das reações que ocorrem. O processo pode ser explicado como a formação de moléculas de hidrocarbonetos através de múltiplos passos reacionais. Estes passos envolvem a adição de hidrogênio, transformando a ligação carbono-oxigênio do monóxido de carbono em ligações carbono-carbono dos hidrocarbonetos. Vários mecanismos para explicar este processo já foram propostos, identificando passos reacionais distintos. Um detalhamento destes mecanismos pode ser encontrado em AIL e DASAPPA (2016) e SHAFER, GNANAMANI, *et al.* (2019).

A formação de produtos, por sua vez, pode ser descrita pelo modelo de Anderson-Schulz-Flory (ASF). Este modelo dá a faixa de hidrocarbonetos obtidos pela síntese e é o mais utilizado atualmente. A distribuição é expressa na equação a seguir (LI, YUAN, *et al.*, 2016):

$$w_n = n \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad \text{Equação 25}$$

Nesta equação, w_n é a fração mássica do hidrocarboneto com n carbonos e α é o fator de probabilidade de crescimento da cadeia. Este parâmetro é função do catalisador, da temperatura, da pressão, da razão de entrada H_2/CO , além de outros fatores (LI, YUAN, *et al.*, 2016, TAGOMORI, 2017).

A Figura 10 mostra a distribuição esperada para diferentes valores de α . Ou seja, para favorecer a produção de determinada faixa de hidrocarbonetos, deve-se buscar o fator de probabilidade adequado.

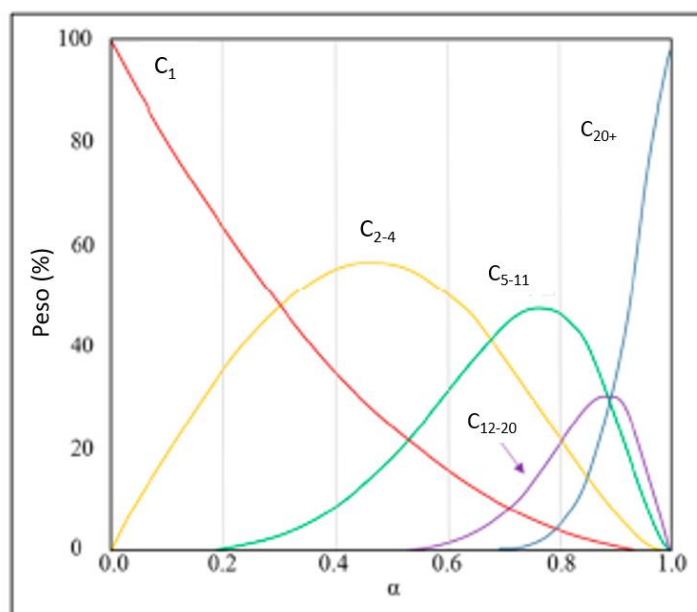


Figura 10: Distribuição de produtos com base no fator α . Fonte: Adaptado de SHAFER, GNANAMANI, *et al.* (2019).

A distribuição de produtos pode ser apresentada também a partir do logaritmo natural da fração molar como função do número de carbonos, em gráfico conhecido por

diagrama *quasi*-ASF¹¹. A Figura 11 exemplifica para três catalisadores em condições específicas de temperatura, pressão, razão H₂/CO e velocidade espacial:

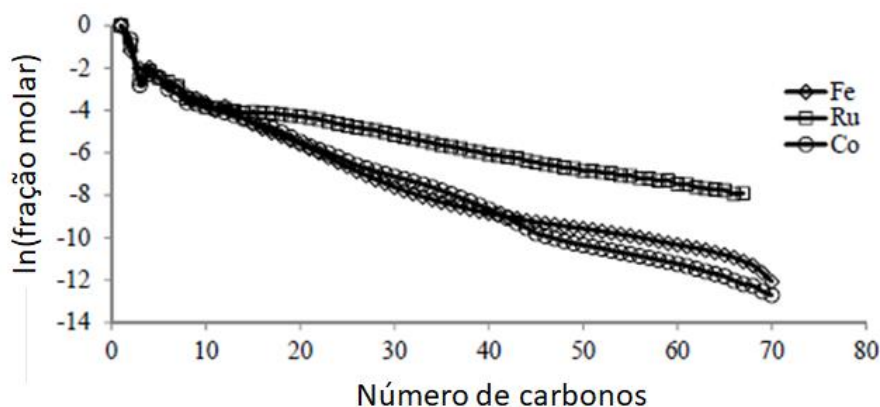


Figura 11: Logaritmo natural da fração molar como função do número de carbonos do produto. Fonte: Adaptado de SHAFER, GNANAMANI, *et al.* (2019).

2.5.4.3. Catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch (FT)

Idealmente, os catalisadores devem apresentar alta atividade de hidrogenação, visto ser necessária a hidrogenação do monóxido de carbono a hidrocarbonetos. Nesse sentido, quatro metais de transição apresentam potencial para atender a síntese: ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e rutênio (Ru) (AIL, DASAPPA, 2016).

O rutênio apresenta as maiores atividades, entretanto é um catalisador caro. O níquel, por sua vez, também possui alta atividade. Entretanto, apresenta alta produção de metano, além de formar carbonilas voláteis que levam a perdas contínuas do metal nas condições de operação de Fischer-Tropsch. Assim, na prática, utilizam-se apenas catalisadores de ferro ou cobalto, que são comparados nos parágrafos a seguir (AIL, DASAPPA, 2016).

¹¹ O diagrama *quasi*-ASF usa o logaritmo natural da fração molar em vez da fração mássica e é aplicado principalmente para trazer uma melhor representação no caso do uso de nanocatalisadores (TAVAKOLI, SOHRABI, *et al.*, 2008).

Os catalisadores de ferro são os mais comuns, tanto devido à sua disponibilidade quanto aos menores custos. Estes catalisadores operam a maiores temperaturas (entre 200 e 350°C) e com uma razão H₂/CO na entrada entre 0,5 e 2,5. Levam à formação de olefinas de baixo peso molecular, com uma distribuição de produtos na faixa da gasolina, quando são utilizadas temperaturas mais altas (em torno de 340°C). A temperaturas mais baixas (cerca de 230°C), formam-se parafinas de mais alto peso molecular, com uma distribuição de produtos na faixa do diesel (TAGOMORI, 2017).

Catalisadores de cobalto apresentam maior atividade, alta seletividade para síntese de hidrocarbonetos lineares, alta estabilidade e maior vida útil. Operam a menores temperaturas (entre 190 e 240°C) e com uma razão H₂/CO na entrada entre 2,0 e 2,3. São estes os catalisadores recomendados para a formação de hidrocarbonetos de maior peso molecular, a temperaturas na faixa de 240°C. Temperaturas mais elevadas podem favorecer a formação do metano (TAGOMORI, 2017).

Tanto no caso do uso de cobalto quanto de ferro, as pressões de operação ficam na faixa de 10 a 60 atm (AIL, DASAPPA, 2016).

2.5.4.4. Reatores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch (FT)

Os reatores em uso comercial na síntese de Fischer-Tropsch são de quatro tipos: os multi-tubulares de leito fixo, os do tipo *slurry*, os de leito fluidizado fixo e os de leito fluidizado circulante (AIL, DASAPPA, 2016). A Figura 12 ilustra estas tecnologias:

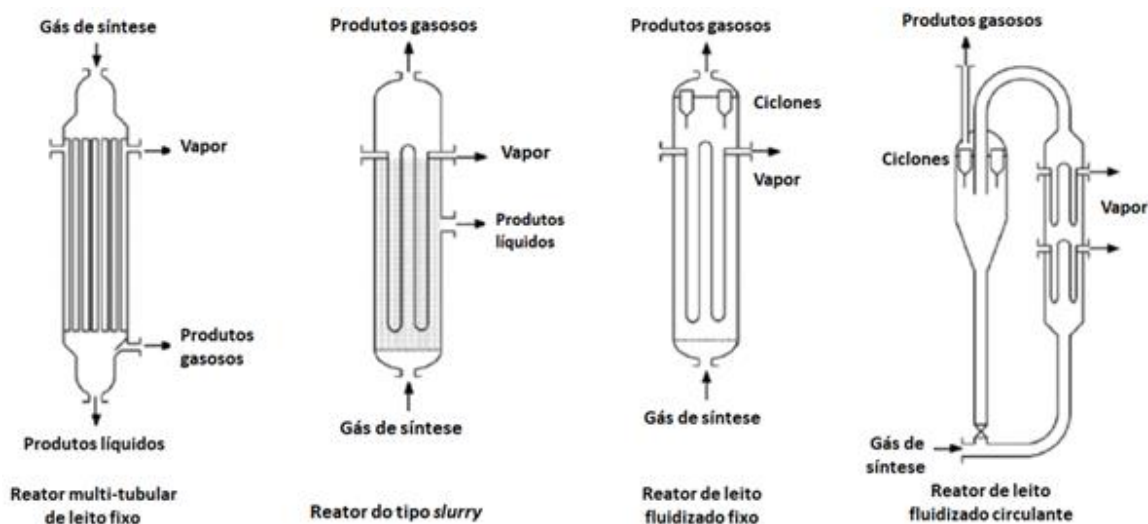


Figura 12: Tipos de reatores comercialmente utilizados para Fischer-Tropsch. Fonte: Adaptado de AIL, DASAPPA (2016).

Em linhas gerais, há dois modos de operação para a síntese de Fischer-Tropsch: a baixas e a altas temperaturas. Reatores tubulares de leito fixo e do tipo *slurry* operam a baixas temperaturas (200 a 240°C). Neles, o gás de síntese, os produtos líquidos e os catalisadores sólidos coexistem. Catalisadores de ferro ou de cobalto são utilizados para formação de parafinas de mais alta massa molecular. Já os reatores de leito fluidizado operam a altas temperaturas (300 a 350°C). Devido à vaporização, neste caso, coexistem duas fases, sólida (devido ao catalisador) e gasosa. Catalisadores de ferro são utilizados neste modo de altas temperaturas para síntese de gasolina e de olefinas de baixo peso molecular.

A seguir, é feita uma breve descrição de cada tipo de reator, de acordo com informações presentes em AIL e DASAPPA (2016) e TAGOMORI (2017).

Em reatores de leito fixo, o catalisador preenche uma estrutura e não se movimenta de forma significativa. No caso específico de reatores multi-tubulares, as partículas do catalisador encontram-se empacotadas em tubos. Estes, por sua vez, encontram-se imersos em água, que absorve o calor da reação exotérmica, resultando em vapor de alta pressão. O gás de síntese escoam em alta velocidade. A transferência de calor é rápida tanto devido ao uso de recipientes tubulares quanto a esta alta velocidade do gás, o que minimiza o aumento de temperatura.

De maneira geral, reatores de leito fixo são fáceis de operar, sendo que a separação entre os líquidos formados e o catalisador pode ser executada de forma simples e a baixos custos. Além disso, adequam-se a uma ampla faixa de temperaturas. Como desvantagens, apontam-se os altos custos de construção e de operação e manutenção, estes devido à necessidade de procedimentos periódicos para a reposição do catalisador.

Reatores do tipo *slurry* utilizam um sistema em três fases. O catalisador encontra-se suspenso em meio líquido através do qual o gás de síntese é borbulhado. Os hidrocarbonetos produzidos são de alto peso molecular e servem para compor este meio líquido. Vantagens incluem a alta eficiência de troca de calor, o que facilita o controle da temperatura de operação, e menores custos de construção e de operação e manutenção. A reposição do catalisador pode ser feita com simplicidade. A principal dificuldade está na remoção dos produtos líquidos sem que parte do catalisador seja levado em conjunto.

Em relação a reatores de leito fluidizado, destacam-se duas tecnologias: o leito fluidizado fixo e o leito fluidizado circulante. Os reatores de leito fluidizado fixo operam em regime de leito borbulhante. Tubos de resfriamento circulando água, que se converte em vapor, são responsáveis pelo controle de temperatura. Separadores ciclônicos são utilizados para reter o catalisador no reator. No caso dos reatores de leito fluidizado circulante, ocorre o arraste de finas partículas do catalisador a altas velocidades dos gases de entrada. Ciclones são usados para separá-las do meio fluido, possibilitando o retorno ao início do processo. Torres de absorção podem ser necessárias após os ciclones para remover traços do catalisador.

As vantagens dos reatores de leito fluidizado estão na eficiência de troca de calor, normalmente superior à de reatores de leito fixo, e no maior controle da temperatura de operação, em função do fluxo turbulento e da rápida circulação dos gases. Além disso, os custos de construção são menores. A manutenção do catalisador pode ser feita sem que sejam necessárias paradas na operação, e assim os custos de operação e manutenção também são mais baixos. Entretanto, a operação é de alta complexidade, incluindo os desafios para a separação das finas partículas de catalisador e problemas de erosão em função das altas velocidades.

2.5.4.5. Escolha de tecnologia para este estudo

Nesta dissertação foi feita a escolha por reatores que operam a baixas temperaturas, visto que a operação em altas temperaturas exige a utilização de catalisadores de ferro e impossibilita a produção com foco em hidrocarbonetos acima da faixa da nafta. Especificamente, os dados utilizados, conforme detalhado na seção 3.1.2.1, referem-se a reatores de leito fixo e catalisadores de cobalto.

2.5.1. *Upgrading* de produtos

A síntese de Fischer-Tropsch tem como resultado uma mistura de hidrocarbonetos, conforme destacado na seção 2.5.4.1. Além destes compostos, na saída desta etapa reacional, é possível encontrar também gás de síntese e vapor d'água. Assim, etapas de separação dos gases são necessárias, de maneira a permitir o reciclo do dióxido de carbono removido para a reação de RWGS e dos gases restantes, incluindo hidrocarbonetos mais leves, para o processo de Fischer-Tropsch.

A fase líquida formada é, então, encaminhada à etapa de *upgrading*, que começa com a destilação desta corrente. Por simplicidade, atribuem-se os produtos obtidos a quatro faixas: GLP (C1 – C4), nafta (C4 – C12), querosene (C8 – C16) e gasóleo (C16 – C30). Entre parênteses, encontram-se indicados os hidrocarbonetos que compõem, em geral, cada um destes produtos (CARVALHO, 2017, TAGOMORI, 2017).

Em seguida, para enriquecer a corrente do produto principal – no caso, o querosene – e adequar suas propriedades a requisitos e normas, podem ser utilizadas unidades semelhantes às atualmente encontradas no refino de petróleo. No escopo específico desta dissertação, foram propostas unidades de hidrotratamento (HDT) e de reforma catalítica (RC). A primeira tem o objetivo de promover a saturação das olefinas da corrente de querosene. Já a segunda é utilizada para produzir aromáticos a partir da nafta que, então, são misturados ao querosene, auxiliando na adequação de propriedades como a densidade. A Figura 13 mostra um detalhamento desta etapa:

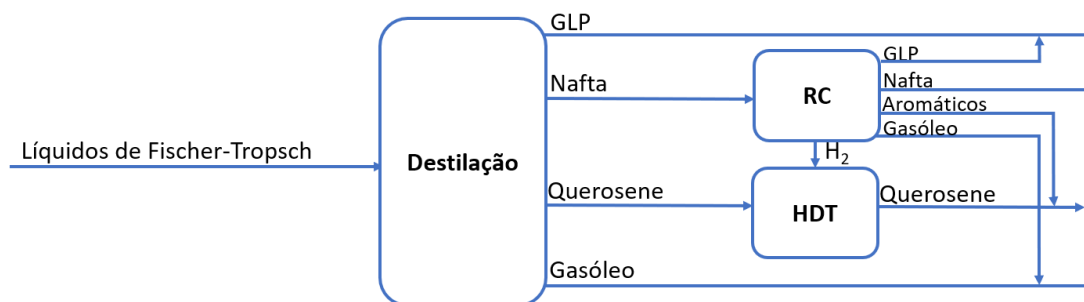


Figura 13: Detalhamento da etapa de *upgrading*. Fonte: Elaboração própria.

Uma possibilidade não explorada neste trabalho é o tratamento das frações pesadas através do uso de uma unidade de hidroisodesparafinação (*hydroisodewaxing*, HIDW). Neste tipo de unidade, estas frações passam por processos que favorecem a produção de lubrificantes (CGEE, 2010). De acordo com SOUSA-AGUIAR (2021), estudos apontam que a formação de lubrificantes via hidroisodesparafinação é a melhor maneira de remunerar os altos investimentos em unidades de Fischer-Tropsch. Entretanto, o uso desta unidade fica como sugestão para estudos futuros, uma vez que, nesta dissertação, optou-se pela utilização das frações pesadas para geração de calor para o processo, conforme justificado no item 4.2.3.1.

2.5.1.1. Hidrotratamento (HDT)

O hidrotratamento promove a estabilização catalítica de determinada corrente através da conversão de hidrocarbonetos insaturados, como olefinas, a parafinas. Pode ocorrer também a conversão de aromáticos a parafinas. Além disso, esta unidade tem a função de remover elementos indesejáveis como enxofre, nitrogênio, oxigênio, haletos ou até metais, a depender da carga (GARY, HANDWERK, 2001).

Todos estes resultados são alcançados pela reação da carga em questão com hidrogênio, em reações de saturação de hidrocarbonetos, dessulfurização, denitrificação, deoxidação e dehalogenação. As reações que ocorrem na prática dependem das características da carga. Alguns exemplos encontram-se na Figura 14. Todas elas são exotérmicas (GARY, HANDWERK, 2001):

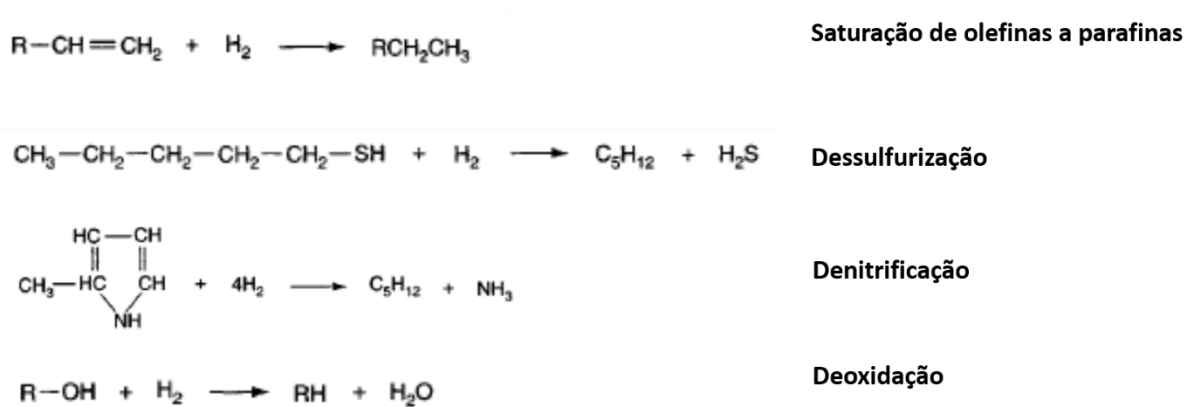


Figura 14: Exemplificação das principais reações envolvidas no hidrotratamento. Fonte: Adaptado de PARKASH (2003).

O hidrotratamento pode ser aplicado a diversos tipos de cargas, como às faixas da nafta, do diesel, do querosene ou a gasóleos. Apesar de existirem diversos processos disponíveis para esta tecnologia, a maioria segue o mesmo fluxograma geral. O óleo em questão é misturado com gás rico em hidrogênio antes ou depois de seu preaquecimento até a temperatura de entrada. Na presença de um catalisador, a reação entre hidrogênio e o óleo acontece, podendo produzir, além do produto saturado, ácido sulfídrico, amônia, metais, entre outros, no caso da presença dos respectivos contaminantes. Os metais permanecem na superfície do catalisador, enquanto os outros produtos deixam o reator. Este efluente é, então, resfriado. É feita a separação do óleo e do gás, e ambas as correntes podem ainda ser tratadas para remoção de compostos indesejáveis remanescentes (GARY, HANDWERK, 2001, JECHURA, 2014).

Entre os catalisadores mais utilizados estão os sulfetos de cobalto e molibdênio, obtidos a partir de óxidos destes materiais. Sua utilização se dá por apresentarem boa seletividade, além de serem de fácil regeneração e resistentes à contaminação. A depender dos requisitos apresentados pela carga, entretanto, outros tipos de catalisadores podem ser empregados. Em relação ao tipo de reator, normalmente a reação se dá em leito fixo (GARY, HANDWERK, 2001).

Em geral, as reações de hidrotratamento ocorrem a temperaturas menores do que 427°C, de maneira a minimizar reações de craqueamento¹². As pressões vão desde 8 até 205 atm. O aumento destas variáveis faz crescer a remoção de enxofre e nitrogênio, bem como o consumo de hidrogênio. O aumento da pressão faz com que ocorram mais saturações e reduz a formação de coque.

A mistura de hidrocarbonetos estudada nesta dissertação é produzida através da síntese de Fischer-Tropsch que, por sua vez, utiliza gás de síntese obtido a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. Assim, esta mistura não contém aromáticos, enxofre, nitrogênio ou outros contaminantes. Portanto, a unidade de hidrotratamento objetiva apenas a saturação das olefinas produzidas. Assim, podem ser considerados esquemas de hidrotratamento brando, com catalisadores de cobalto e molibdênio, temperaturas em torno de 300 a 390°C e pressões de 27 a 40 atm (TAGOMORI, 2017).

2.5.1.2. Reforma catalítica (RC)

A reforma catalítica é um processo consolidado e muito utilizado atualmente nos setores de petróleo e petroquímico. O processo da empresa UOP, por exemplo, começou a ser aplicado em 1949 (MEYERS, 2004). A reforma utiliza a nafta como carga e consiste em quatro reações principais descritas abaixo e exemplificadas na Figura 15. As três primeiras reações são endotérmicas. Apenas a última é exotérmica e libera grande quantidade de calor por produto obtido (SZKLO, ULLER, *et al.*, 2012):

- Desidrociclicização de parafinas a naftênicos: reação mais intrincada, consiste no rearranjo molecular de parafinas em naftênicos. Forma hidrogênio;
- Isomerização de parafinas lineares a isoparafinas: reação que deve ocorrer antes da desidrogenação, de forma a favorecer a formação de aromáticos. Esta reação é rápida;

¹² Reação na qual compostos parafínicos são quebrados em compostos menores, conforme será abordado na seção 2.5.1.2.

- Desidrogenação de naftênicos a aromáticos: principal reação da unidade, produz compostos aromáticos e hidrogênio. Ocorre rapidamente;
- Hidrocraqueamento: reação na qual compostos parafínicos são quebrados em compostos menores.

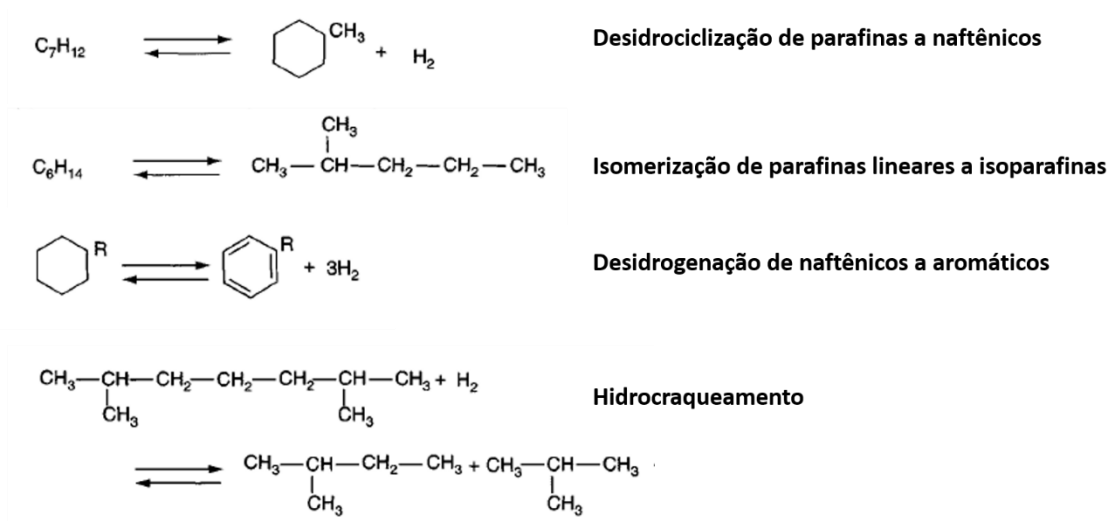


Figura 15: Exemplificação de cada tipo de reação envolvida na reforma catalítica.

Fonte: Adaptado de PARKASH (2003).

Os produtos obtidos consistem em compostos aromáticos, gás de refinaria, hidrocarbonetos na faixa do GLP, da própria nafta e mais pesados, além do hidrogênio. Apesar de ter sido originalmente desenvolvido para aprimorar nafta de baixa octanagem, o processo é aplicado para outros fins como, por exemplo, a produção de aromáticos de alta pureza (MEYERS, 2004). Nesta dissertação, a reforma catalítica foi usada com este fim, uma vez que os aromáticos podem ser misturados ao querosene, ajudando a garantir a adequação de propriedades como a densidade.

Os catalisadores utilizados têm como suporte, usualmente, a alumina (Al_2O_3), e sobre ela, metais ativos são aplicados. Inicialmente, a platina (Pt) era usada como único metal, mas a necessidade de maior atividade e estabilidade levou à introdução de um segundo metal em conjunto, normalmente o rênio (Re) (MEYERS, 2004).

Reatores de leito fixo ou móveis são empregados em uma série de três a seis unidades. Três tipos de processo são possíveis, sendo definidos principalmente pela forma de regeneração dos catalisadores. No semi-regenerativo, reatores de leito fixo são utilizados e as unidades são periodicamente desligadas para regenerar o catalisador. No

modo de atuação cíclico também se utilizam leitos fixos, mas há tambores em paralelo. Desta maneira, enquanto um opera, o outro pode ser retirado de operação individualmente para a regeneração do catalisador e, em seguida, ligado novamente. Assim, não é necessário desligar a unidade como um todo. Por fim, no processo contínuo, utilizam-se reatores de leito móvel. Neles, o catalisador é adicionado no primeiro reator e flui por gravidade através dos outros reatores, sendo removido no último. Assim, é levado para regeneração em ambiente controlado e, então, devolvido ao primeiro reator. Isto é feito ao longo da operação (MEYERS, 2004, PARKASH, 2003).

As condições de temperatura e pressão são elevadas, podendo variar, normalmente, entre 470 e 540°C e 10 e 40 atm. Tais condições dependem do tipo de processo empregado. Por exemplo, a operação contínua ocorre a maiores temperaturas e permite menores pressões (MEYERS, 2004, SZKLO, ULLER, *et al.*, 2012).

Nesta dissertação, considera-se a utilização do processo contínuo, com dados disponíveis em MEYERS (2004) e PARKASH (2003), conforme descrito na seção 3.1.3.3.

Com a descrição do processo de reforma catalítica, encerra-se o detalhamento, feito neste capítulo 2, das tecnologias envolvidas na rota FV+DAC para formação do e-QAv. O próximo capítulo descreve os passos metodológicos utilizados neste trabalho.

3. Metodologia

A descrição metodológica desta dissertação divide-se em quatro partes, a saber: cálculo dos rendimentos e demandas da etapa de síntese, abordado na seção 3.1; avaliação global da rota FV+DAC para produção de e-QAv, descrita na seção 3.2; avaliação de ciclo de vida, abordada na seção 3.3; e análise econômica, que consta da seção 3.4.

3.1. Cálculo dos rendimentos e demandas da etapa de síntese

Conforme descrito na seção 1.4, nesta dissertação, convencionou-se chamar de “etapa de síntese” o conjunto de reações químicas e de operações de separação de gases e líquidos que leva à formação do combustível sintético a partir do dióxido de carbono e do hidrogênio. A Figura 7 e a Figura 13 detalham os processos envolvidos.

Para os outros processos que compõem a rota estudada – geração solar fotovoltaica, eletrólise da água, armazenamento de hidrogênio e DAC – foi possível encontrar na literatura dados que permitiram o cálculo de seus respectivos rendimentos em produtos e demandas por insumos. Para a etapa de síntese, porém, tais informações não foram encontradas na literatura consultada.

Três principais motivos são apontados para a dificuldade de se encontrarem estes dados. Primeiramente, grande parte das rotas de formação de combustível a partir de Fischer-Tropsch historicamente estudadas considera a obtenção do gás de síntese a partir do carvão, do metano ou, nos anos mais recentes, da biomassa (AIL, DASAPPA, 2016). Desta maneira, o uso do dióxido de carbono e hidrogênio para este fim encontra-se menos documentado. Além disso, os trabalhos que consideram o uso destes gases para esta aplicação (FASIHI, BOGDANOV, *et al.*, 2016, LIU, SANDHU, *et al.*, 2020, VAN DER GIESEN, KLEIJN, *et al.*, 2014) não fornecem um detalhamento da etapa de síntese no nível desejado nesta dissertação. Por fim, em geral, estes mesmo trabalhos focam na produção do diesel, enquanto nesta dissertação avaliou-se a formação do querosene de aviação.

Assim, nesta dissertação foi desenvolvida uma modelagem desta etapa de síntese. Tal modelagem utilizou-se de dados da literatura abordados no editor de planilhas

Microsoft Excel 365 e do simulador de processos químicos *DWSim* versão 6.2, que é um *software* de código aberto.

Nas seções 3.1.1 a 3.1.3, descreve-se, para cada processo da Figura 7 e da Figura 13, a abordagem utilizada para calcular os rendimentos e consumos de materiais. A Figura 38, no anexo desta dissertação, mostra um detalhamento da etapa de síntese indicando as vazões de entrada e saída de cada unidade, de maneira a facilitar o entendimento desta metodologia.

Na seção 3.1.4 detalha-se a metodologia aplicada para estimar a demanda por energia referente a etapa de síntese. Por fim, na seção 3.1.5 descrevem-se as características do querosene avaliadas no *DWSim* para se confirmar a especificação do produto final obtido.

3.1.1. Reação de *Reverse Water-Gas Shift* (RWGS) e etapas de separação subsequentes

3.1.1.1. Dados

O reator de RWGS foi abordado utilizando-se de dados da literatura obtidos de PASTOR-PÉREZ, BAIBARS, *et al.* (2017). Estes autores propõem o uso de catalisadores de ferro (Fe), cobre (Cu) e cério (Cs) em suporte de alumina (Al_2O_3) em reator de leito fixo. Para temperatura de 400 °C, pressão de 1 atm e razão molar de entrada H_2/CO_2 de 4/1, os seguintes valores são apresentados:

Tabela 4: Dados relativos à reação de RWGS.

Parâmetro	Valor
Taxa de conversão do CO_2 (%)	42
Seletividade para CO (%)	100

Fonte: PASTOR-PÉREZ, BAIBARS, *et al.*

(2017).

Visto que boa parte dos outros processos envolvidos na etapa de síntese opera a pressões de 35 atm, investigou-se se a alteração da pressão para este nível teria impacto na conversão da reação. A investigação foi feita com o uso do *DWSim*, utilizando-se o

pacote termodinâmico Peng-Robinson e simulando-se um reator de Gibbs. Tal reator foi configurado com as condições de temperatura e a razão molar H_2/CO_2 fornecidas por PASTOR-PÉREZ, BAIBARS, *et al.* (2017). A pressão de operação foi testada nos valores de 1 e 35 atm. No primeiro caso, a conversão obtida foi de 41,52% e, no segundo caso, de 41,75%. Assim, confirmou-se o valor de 42% fornecido pelo artigo, bem como a hipótese de que, dada a estequiometria da reação, variações de pressão não possuem efeito significativo. Esta simulação permitiu, ainda, o cálculo da entalpia da reação nas condições de 400°C e 35 atm, valor que consta na Tabela 10, e a confirmação de que a reação ocorre a pressão e temperatura constantes, hipótese usada na seção 3.1.4.2.

Esta etapa de cálculo utilizou-se, também, de dados da literatura para descrever: a remoção de dióxido de carbono via processo Selexol, considerando a operação a 35°C e 35 atm; a separação do hidrogênio via *Pressure Swing Adsorption* (PSA), considerando a operação a 55°C e 35 atm; e a síntese de Fischer-Tropsch, cujos dados encontram-se descritos em maiores detalhes na seção 3.1.2. A Tabela 5 elenca as informações:

Tabela 5: Dados relativos às unidades de Selexol, PSA e Fischer-Tropsch.

Parâmetro	Valor	Referência
Eficiência de remoção do CO_2 via Selexol (%)	95	BERKENPAS, FRY, <i>et al.</i> (2018) e KAPETAKI, BRANDANI, <i>et al.</i> (2015)
Eficiência de remoção do H_2 via PSA (%)	85	ALLEVI e COLLODI (2017)
Razão molar H_2/CO na entrada de FT	2,2	TAGOMORI (2017)
Taxa de conversão do CO em FT (%)	40	TAGOMORI (2017)
Taxa de conversão do H_2 em FT (%)	38,35	TAGOMORI (2017)
Taxa de conversão do CO_2 em FT (%)	0,03	TAGOMORI (2017)

Fonte: Referências citadas na tabela.

3.1.1.2. Equações principais

Nas equações a seguir e no restante desta dissertação, \dot{m} indica vazão mássica e os três subscritos indicam, pela ordem: o composto em questão; entrada, saída ou reciclo (e, s, r); e o processo em questão. No caso de haver reciclo, trata-se de um composto que não foi convertido em determinado processo reacional e que é enviado novamente à entrada de um processo para atuar como reagente. Assim, indica-se o processo de origem e o de destino no subscrito.

As Equações 26 e 27 mostram as origens do dióxido de carbono e do hidrogênio que chegam à reação de RWGS:

$$\dot{m}_{CO_2,e,RWGS} = \dot{m}_{CO_2,s,DAC} + \dot{m}_{CO_2,r,RWGS \rightarrow RWGS} + \dot{m}_{CO_2,r,FT \rightarrow RWGS} \quad \text{Equação 26}$$

$$\dot{m}_{H_2,e,RWGS} = \dot{m}_{H_2,s,eletrólise/armazenamento} + \dot{m}_{H_2,r,RWGS \rightarrow RWGS} \quad \text{Equação 27}$$

A Equação 26 mostra que o dióxido de carbono que entra na reação de RWGS provem do processo de DAC e de reciclos feitos depois dos processos de RWGS e Fischer-Tropsch. Após estes reatores, o gás passa por unidades de remoção via Selexol e, assim, parte do dióxido de carbono destas correntes é separado e recirculado. A Equação 27 mostra que o hidrogênio que entra no reator de RWGS vem da eletrólise da água (seja de forma direta ou via armazenamento, conforme será visto na seção 3.2.3.4) ou de reciclo após a própria reação de RWGS. Sua remoção da corrente que deixa este processo se dá via PSA, possibilitando que parte deste hidrogênio seja, então, recirculado. É importante apontar que os processos Selexol e PSA não possuem eficiência de 100%. Ou seja, uma parte destes gases, mesmo após passar pelas unidades de separação, não é removida.

As Equações 28, 29 e 30, por sua vez, mostram as origens do dióxido de carbono, do monóxido de carbono e do hidrogênio que chegam à síntese de Fischer-Tropsch:

$$\dot{m}_{CO_2,e,FT} = (\dot{m}_{CO_2,s,RWGS} - \dot{m}_{CO_2,r,RWGS \rightarrow RWGS}) + \dot{m}_{CO_2,r,FT \rightarrow FT} \quad \text{Equação 28}$$

$$\dot{m}_{CO,e,FT} = \dot{m}_{CO,s,RWGS} + \dot{m}_{CO,r,FT \rightarrow FT} \quad \text{Equação 29}$$

$$\dot{m}_{H_2,e,FT} = (\dot{m}_{H_2,s,RWGS} - \dot{m}_{H_2,r,RWGS \rightarrow RWGS}) + \dot{m}_{H_2,r,FT \rightarrow FT} \quad \text{Equação 30}$$

Após a síntese de Fischer-Tropsch, a corrente de gases passa por uma unidade de Selexol com objetivo de remover dióxido de carbono e recirculá-lo ao reator de RWGS. Os gases restantes após esta etapa – incluindo o dióxido de carbono não removido – são recirculados para a entrada do reator de Fischer-Tropsch. Assim, todas as três equações acima – Equações 28 a 30 – contam com uma parcela correspondente a este reciclo. Além destas parcelas, chegam também ao reator: dióxido de carbono que não é convertido no processo de RWGS, mas também não é removido mesmo após passar pela unidade de separação via Selexol, segundo a Equação 28; monóxido de carbono formado na reação de RWGS, segundo a Equação 29; e hidrogênio que não é convertido no reator de RWGS, não tendo sido separado pelo processo de PSA, segundo a Equação 30.

Os dados da seção anterior e as equações desta seção foram usados como base para, a partir de uma dada quantidade de dióxido de carbono proveniente do processo de DAC, determinar a quantidade de hidrogênio necessária da eletrólise e os rendimentos ao final de cada processo.

3.1.1.3. Reação de RWGS: vazões mássicas de entrada e saída

O cálculo das vazões mássicas na saída do reator de RWGS – sejam produtos ou reagentes não convertidos – foi realizado no *Microsoft Excel* e depende do conhecimento das vazões totais de entrada do dióxido de carbono e do hidrogênio neste reator. No anexo desta dissertação, a Figura 39 ilustra o algoritmo de cálculo descrito a seguir.

Para determinar a primeira destas duas incógnitas, foram usadas as Equações 26 e 28, referentes ao dióxido de carbono. Na Equação 26, a vazão mássica proveniente do DAC foi arbitrada, enquanto para o cálculo das vazões recirculadas após RWGS e Fischer-Tropsch foram usadas as seguintes equações:

$$\dot{m}_{CO_2,r,RWGS \rightarrow RWGS} = \dot{m}_{CO_2,e,RWGS} \cdot (1 - \alpha) \cdot \mu \quad \text{Equação 31}$$

$$\dot{m}_{CO_2,r,FT \rightarrow RWGS} = \dot{m}_{CO_2,e,FT} \cdot (1 - \beta) \cdot \mu \quad \text{Equação 32}$$

Nelas, α , β e μ representam, respectivamente, a taxa de conversão do dióxido de carbono na reação de RWGS, a taxa de conversão deste gás em Fischer-Tropsch, e a eficiência de sua remoção no processo Selexol, já definidas em 42%, 0,03% e 95%.

Também foi possível expressar as duas parcelas da Equação 28 de forma semelhante ao que foi feito para a Equação 26:

$$\begin{aligned} (\dot{m}_{CO_2,s,RWGS} - \dot{m}_{CO_2,r,RWGS \rightarrow RWGS}) \\ = \dot{m}_{CO_2,e,RWGS} \cdot (1 - \alpha) \cdot (1 - \mu) \end{aligned} \quad \text{Equação 33}$$

$$\dot{m}_{CO_2,r,FT \rightarrow FT} = \dot{m}_{CO_2,e,FT} \cdot (1 - \beta) \cdot (1 - \mu) \quad \text{Equação 34}$$

Substituindo-se estas expressões nas Equações 26 e 28, obtiveram-se duas equações e duas incógnitas: as vazões mássicas de entrada do dióxido de carbono na reação de RWGS e de Fischer-Tropsch. Assim, elas foram determinadas.

A partir da quantidade de dióxido de carbono que chega ao reator de RWGS, foi possível calcular a quantidade de hidrogênio necessária neste mesmo reator:

$$\dot{m}_{H_2,e,RWGS} = \frac{\dot{m}_{CO_2,e,RWGS}}{MM_{CO_2}} \cdot R_{H_2/CO_2} \cdot MM_{H_2} \quad \text{Equação 35}$$

Nesta expressão, MM se refere à massa molar dos gases, definida nos valores de 44 g/gmol, e 2 g/gmol respectivamente para dióxido de carbono e hidrogênio, e R_{H_2/CO_2} é a razão molar H_2/CO_2 na entrada do processo de RWGS, já definida como 4/1. Assim, foi determinada a vazão mássica de entrada do hidrogênio na reação de RWGS.

Por fim, então, determinaram-se as vazões de todos os gases na saída:

$$\dot{m}_{CO,s,RWGS} = \dot{m}_{CO_2,e,RWGS} \cdot \alpha \cdot \frac{n_{CO} \cdot MM_{CO}}{n_{CO_2} \cdot MM_{CO_2}} \quad \text{Equação 36}$$

$$\dot{m}_{H_2O,s,RWGS} = \dot{m}_{CO_2,e,RWGS} \cdot \alpha \cdot \frac{n_{H_2O} \cdot MM_{H_2O}}{n_{CO_2} \cdot MM_{CO_2}} \quad \text{Equação 37}$$

$$\dot{m}_{CO_2,s,RWGS} = \dot{m}_{CO_2,e,RWGS} \cdot (1 - \alpha) \quad \text{Equação 38}$$

$$\dot{m}_{H_2,s,RWGS} = \dot{m}_{H_2,e,RWGS} - \dot{m}_{CO_2,e,RWGS} \cdot \alpha \cdot \frac{n_{H_2} \cdot MM_{H_2}}{n_{CO_2} \cdot MM_{CO_2}} \quad \text{Equação 39}$$

Nestas equações, MM se refere à massa molar dos gases. Além dos valores já definidos, têm-se os valores de 28 g/gmol e 18 g/gmol respectivamente para monóxido de carbono e água. Já n refere-se ao coeficiente estequiométrico de cada componente na reação, que, em todos os casos, corresponde a 1.

3.1.1.4. Reação de RWGS: vazão mássica de hidrogênio necessária da eletrólise

O cálculo da vazão mássica de hidrogênio necessária da eletrólise (seja de forma direta ou via armazenamento) foi feito no *Microsoft Excel* a partir da Equação 27 e de acordo com o algoritmo ilustrado na Figura 40 no anexo desta dissertação.

Uma vez que já se determinou a quantidade de hidrogênio que chega ao reator de RWGS, foi feito, então, o cálculo da incógnita restante nesta equação, a vazão recirculada após o processo de RWGS.

Esta vazão depende da quantidade deste gás que deve seguir para a síntese de Fischer-Tropsch. Por sua vez, este valor é uma função do monóxido de carbono disponível para essa reação. Assim, iniciou-se esta análise pela Equação 29, para o monóxido de carbono. Nesta expressão, a vazão de monóxido de carbono que sai do reator de RWGS já foi determinada pela Equação 36. A quantidade recirculada após a síntese de Fischer-Tropsch foi descrita da seguinte maneira:

$$\dot{m}_{CO,r,FT \rightarrow FT} = \dot{m}_{CO,e,FT} \cdot (1 - \gamma) \quad \text{Equação 40}$$

Nesta equação, γ é a conversão do monóxido de carbono na síntese de Fischer-Tropsch, definida em 40%. Assim, substituindo-se as Equações 36 e 40 na Equação 29, obteve-se a quantidade de monóxido de carbono na entrada de Fischer-Tropsch. Este valor, então, foi relacionado com a quantidade de hidrogênio necessária neste reator

através da seguinte equação, em que a razão molar de entrada H₂/CO na síntese de Fischer-Tropsch, R_{H₂/CO}, é de 2,2:

$$\dot{m}_{H_2,e,FT} = \frac{\dot{m}_{CO,e,FT}}{MM_{CO}} \cdot R_{H_2/CO} \cdot MM_{H_2} \quad \text{Equação 41}$$

Com estas informações, avaliou-se a Equação 30 para determinar a quantidade de hidrogênio recirculada após o processo de RWGS. Nesta expressão, já foram determinadas as vazões do hidrogênio que entra no reator de Fischer-Tropsch e que sai do reator de RWGS. A vazão recirculada após Fischer-Tropsch foi descrita da seguinte maneira:

$$\dot{m}_{H_2,r,FT \rightarrow FT} = \dot{m}_{H_2,e,FT} \cdot (1 - \varepsilon) \quad \text{Equação 42}$$

Nesta equação, ε é a conversão do hidrogênio em Fischer-Tropsch, definida em 38,35%. Assim, a única incógnita na Equação 30, a vazão recirculada após RWGS, foi determinada.

Finalmente, retornou-se à Equação 27 para se determinar a única incógnita restante, a quantidade de hidrogênio que deve ser gerada via eletrólise e encaminhada à síntese de Fischer-Tropsch, seja diretamente ou via armazenamento.

3.1.1.5. Remoção de água

Após a reação de RWGS, o passo seguinte consistiu na análise da remoção da água formada, de maneira a fornecer uma corrente de entrada à síntese de Fischer-Tropsch sem grandes quantidades deste componente. Além disso, conforme destacado na seção 2.5.2, o solvente Selexol, usado para remoção do dióxido de carbono, apresenta alta solubilidade para a água. Assim, torna-se importante retirá-la antes da etapa de separação deste gás.

A retirada de água foi abordada no *DWSim*, utilizando-se o pacote termodinâmico Peng-Robinson e simulando-se um separador líquido-gás. As vazões mássicas de entrada de monóxido de carbono, água, dióxido de carbono e hidrogênio são as determinadas pelas Equações 36 a 39.

Promoveu-se, então, uma redução de temperatura, a pressão constante, até 25°C. Como resultado, obtiveram-se duas correntes de saída, uma gasosa, ainda com um resquício de água, e outra líquida, composta pela água separada. No *software*, foi possível obter as vazões e composições das duas correntes. Na corrente de água, foram identificadas pequenas quantidades dos outros componentes, mas estas foram consideradas desprezíveis. Ou seja, considerou-se que água pura é separada, e que a outra corrente contém a totalidade dos gases monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio que entram no separador.

3.1.1.6. Remoção de dióxido de carbono via processo Selexol

A corrente de gás obtida após a retirada da água no *DWSim* foi, então, encaminhada ao processo Selexol para remoção do dióxido de carbono. Estes cálculos foram feitos no *Microsoft Excel*, com a consideração de que a corrente separada possui somente este gás.

A vazão mássica de dióxido de carbono removido e recirculado ao RWGS foi calculada nas seções anteriores e possui o valor estimado pela Equação 31.

As vazões dos gases que deixam a unidade de Selexol e seguem para o restante da rota foram consideradas equivalentes às que entram na unidade. A exceção é o dióxido de carbono, para o qual foi necessário subtrair do valor de entrada o valor removido. Esta corrente de gás, portanto, deixa esta unidade com quantidades reduzidas de dióxido de carbono e água, sendo mais concentrada em monóxido de carbono e hidrogênio.

3.1.1.7. Remoção de hidrogênio via *Pressure Swing Adsorption* (PSA)

A corrente de gás obtida na unidade de Selexol após a remoção do dióxido de carbono foi encaminhada apenas em parte à unidade de PSA para remoção do hidrogênio. Estes cálculos foram feitos no *Microsoft Excel*, com a consideração de que a corrente separada possui somente este gás.

A vazão mássica de hidrogênio removido e recirculado ao RWGS foi calculada nas seções anteriores e possui o valor estimado através da Equação 27. Conforme ressaltado na seção 3.1.1.4, esta vazão removida depende da quantidade deste gás que deve seguir para a síntese de Fischer-Tropsch, uma vez que o objetivo é o atingimento da

razão molar H₂/CO requerida na entrada deste reator. Por isso, apenas uma fração da corrente que sai da etapa de Selexol foi submetida à remoção de hidrogênio: o encaminhamento da corrente total não resultaria na razão H₂/CO desejada. Esta fração foi calculada da seguinte maneira:

$$\theta = \frac{\dot{m}_{H_2,r,RWGS \rightarrow RWGS} / \nu}{\dot{m}_{H_2,s,Selexol}} \quad \text{Equação 43}$$

Nesta equação, ν é a eficiência de remoção do hidrogênio, com valor de 85%, e o denominador é a vazão de hidrogênio proveniente da etapa anterior.

As vazões mássicas dos gases que saem da unidade de PSA e seguem para o restante da rota foram consideradas equivalentes às que entram na unidade. A exceção é o hidrogênio, para o qual foi necessário subtrair do valor de entrada o valor removido.

Esta corrente de gás sai desta unidade com quantidades reduzidas de hidrogênio, dióxido de carbono e água, sendo mais concentrada em monóxido de carbono. Tal corrente foi, então, misturada à fração que não foi encaminhada ao PSA, $(1 - \theta)$. Esta mistura, em conjunto com as correntes de reciclo que chegam à reação de Fischer-Tropsch, leva à razão molar H₂/CO adequada para esta síntese.

3.1.2. Síntese de Fischer-Tropsch (FT) e etapas de separação subsequentes

3.1.2.1. Síntese de Fischer-Tropsch (FT)

A síntese de Fischer-Tropsch foi abordada a partir de dados da literatura utilizando-se o *Microsoft Excel*, através da metodologia proposta por TAGOMORI (2017).

As vazões totais de entrada, incluindo tanto a corrente que vem das unidades anteriores quanto o reciclo dos gases não convertidos após a síntese de Fischer-Tropsch, foram calculadas a partir das Equações 28 e 34 para o dióxido de carbono; 29 e 40 para o monóxido de carbono; e 30 e 42 para o hidrogênio. A água foi dada somente pela corrente que vem das unidades anteriores – tendo a vazão remanescente após a unidade de remoção de água – pois não se considera seu reciclo após Fischer-Tropsch.

Foi considerado o uso de reatores de leito fixo com catalisador de cobalto (Co) operando a temperaturas de 200°C e pressões de 25 atm, além de razão molar de entrada H₂/CO de 2,2. Esta escolha de parâmetros é coerente com a produção de compostos na faixa desejada: conforme visto nas seções 2.5.4.3 e 2.5.4.4, reatores de leito fixo operam a baixas temperaturas (200 a 240°C), podendo usar catalisadores de ferro ou cobalto para a formação hidrocarbonetos de massa molecular maior do que a faixa da nafta. Catalisadores de cobalto, que operam com uma razão H₂/CO na entrada entre 2,0 e 2,3, foram escolhidos.

A partir de dados de SWANSON, PLATON, *et al.* (2010) e MOEN (2014), TAGOMORI (2017) elaborou a seguinte tabela:

Tabela 6: Vazões mássicas de entrada e saída da síntese de Fischer-Tropsch e proporção de alcanos e alcenos nos produtos formados.

Componente	Entrada (t/h)	Saída (t/h)	Fração mássica de alcanos nos produtos	Fração mássica de alcenos nos produtos
CO	2318,87	1391,32	-	-
H ₂	365,52	225,34	-	-
CO ₂	296,98	296,89	-	-
H ₂ O	45,53	642,07	-	-
C1	102,01	107,33	1,0	-
C2	171,98	180,95	0,90	0,10
C3	227,55	239,37	0,42	0,58
C4	269,28	283,31	0,49	0,51
C5	3,68	19,36	0,56	0,44
C6	3,96	20,81	0,62	0,38
C7	1,85	19,49	0,68	0,32
C8	1,9	19,99	0,74	0,26
C9	1,83	20,11	0,79	0,21

C10	1,88	20,13	0,83	0,17
C11	1,54	19,58	0,86	0,14
C12	0,46	18,16	0,90	0,10
C13	0,34	17,58	0,92	0,08
C14	0,31	17,01	0,94	0,06
C15	0,29	16,39	0,95	0,05
C16	0,28	15,72	0,95	0,05
C17	0	14,75	0,95	0,05
C18	0	14,05	0,95	0,05
C19	0	13,35	0,95	0,05
C20	0	12,64	0,95	0,05
C30	0	170,34	0,95	0,05

Fonte: TAGOMORI (2017).

Com estas informações, primeiramente, foi possível o cálculo da razão molar H₂/CO desejada na entrada da unidade de Fischer-Tropsch, de onde vem o valor de 2,2:

$$R_{H_2/CO} = \frac{\dot{m}_{H_2,e,FT}/MM_{H_2}}{\dot{m}_{CO,e,FT}/MM_{CO}} \quad \text{Equação 44}$$

As taxas de conversão de monóxido de carbono, hidrogênio e dióxido de carbono foram calculadas a partir destes dados segundo a seguinte equação:

$$\text{Taxa de conversão}_{CO;H_2;CO_2} = \frac{\dot{m}_{CO;H_2;CO_2,e,FT} - \dot{m}_{CO;H_2;CO_2,s,FT}}{\dot{m}_{CO;H_2;CO_2,e,FT}} \quad \text{Equação 45}$$

Já as taxas de formação de água e dos hidrocarbonetos foram determinadas em função do monóxido de carbono convertido:

$$\text{Taxa de formação}_{H_2O} = \frac{\dot{m}_{H_2O,s,FT} - \dot{m}_{H_2O,e,FT}}{\dot{m}_{CO,e,FT} - \dot{m}_{CO,s,FT}} \quad \text{Equação 46}$$

$$\text{Taxa de formação}_{\text{Alcanos}(Cn)} = w_{\text{Alcanos}(Cn)} \cdot \frac{\dot{m}_{Cn,S,FT}}{\dot{m}_{CO,e,FT} - \dot{m}_{CO,S,FT}} \quad \text{Equação 47}$$

$$\text{Taxa de formação}_{\text{Alcenos}(Cn)} = w_{\text{Alcenos}(Cn)} \cdot \frac{\dot{m}_{Cn,S,FT}}{\dot{m}_{CO,e,FT} - \dot{m}_{CO,S,FT}} \quad \text{Equação 48}$$

Nas Equações 47 e 48, w corresponde às frações mássicas de alcanos e alcenos nos produtos, elencadas na Tabela 6. A Tabela 7 resume as taxas de conversão e formação utilizadas:

Tabela 7: Taxas de conversão e formação da síntese de Fischer-Tropsch.

Componente	Taxa de conversão (%)	Taxa de formação (%)	Taxa de formação - alcanos (%)	Taxa de formação - alcenos (%)
CO	40	-	-	-
H ₂	38,35	-	-	-
CO ₂	0,03	-	-	-
H ₂ O	-	64,31	-	-
C1	-	-	11,57	-
C2	-	-	17,65	1,86
C3	-	-	10,77	15,03
C4	-	-	14,94	15,60
C5	-	-	1,16	0,92
C6	-	-	1,40	0,84
C7	-	-	1,43	0,67
C8	-	-	1,59	0,57
C9	-	-	1,70	0,46
C10	-	-	1,79	0,38
C11	-	-	1,83	0,29
C12	-	-	1,76	0,20

C13	-	-	1,74	0,16
C14	-	-	1,72	0,12
C15	-	-	1,67	0,10
C16	-	-	1,60	0,09
C17	-	-	1,50	0,09
C18	-	-	1,43	0,08
C19	-	-	1,36	0,08
C20	-	-	1,29	0,07
C30	-	-	17,37	0,99

Fonte: TAGOMORI (2017).

Assim, a partir das vazões mássicas dos gases na entrada da unidade de Fischer-Tropsch, as taxas de conversão e de formação foram utilizadas para determinar as quantidades de saída de cada componente:

$$\dot{m}_{CO;H2;CO2,s,FT} = (1 - Taxa\ de\ convers\tilde{a}o_{CO;H2;CO2}) \cdot \dot{m}_{CO;H2;CO2,e,FT} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o\ 49}$$

$$\dot{m}_{H2O,s,FT} = \dot{m}_{H2O,e,FT} + Taxa\ de\ forma\c{c}\~{a}o_{H2O} \cdot (\dot{m}_{CO,e,FT} - \dot{m}_{CO,s,FT}) \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o\ 50}$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{Alcanos(Cn),s,FT} \\ = Taxa\ de\ forma\c{c}\~{a}o_{Alcanos(Cn)} \cdot (\dot{m}_{CO,e,FT} - \dot{m}_{CO,s,FT}) \end{aligned} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o\ 51}$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{Alcenos(Cn),s,FT} \\ = Taxa\ de\ forma\c{c}\~{a}o_{Alcenos(Cn)} \cdot (\dot{m}_{CO,e,FT} - \dot{m}_{CO,s,FT}) \end{aligned} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o\ 52}$$

Os dados elencados por TAGOMORI (2017), mostrados na Tabela 6, possuem, na corrente de entrada, reciclo da corrente de saída de Fischer-Tropsch. Isto é percebido

dada a presença de hidrocarbonetos já na entrada. Assim, após a determinação de todas as vazões de saída de Fischer-Tropsch nesta dissertação, calculou-se a diferença entre esta vazão mássica total de saída e a vazão mássica de entrada de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e água na unidade. Esta conta levou à quantidade de hidrocarbonetos recirculada:

$$\dot{m}_{hidrocarbonetos,r,FT \rightarrow FT} = \dot{m}_{s,FT} - \dot{m}_{e,FT} \quad \text{Equação 53}$$

É importante ressaltar que esta quantidade não inclui os reciclos de dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrogênio, uma vez que eles já foram considerados nos cálculos pelas Equações 34, 40 e 42.

3.1.2.2. Separação Gás-Líquido

A corrente de saída da síntese de Fischer-Tropsch foi encaminhada a uma etapa de separação, de maneira a eliminar a água presente, encaminhar os líquidos restantes a uma unidade de destilação e recircular os gases às etapas reacionais.

Esta etapa foi abordada no *DWSim*, e a corrente de entrada foi configurada considerando-se as vazões mássicas determinadas nas Equações 49 a 52. Para fazer esta configuração, considerou-se que os alcanos correspondem a parafinas lineares, enquanto os alcenos correspondem a olefinas com a ligação dupla na primeira posição, com base na descrição de produtos da síntese de Fischer-Tropsch fornecida por SHAFER, GNANAMANI, *et al.*, (2019).

A simulação de um separador trifásico foi feita utilizando-se o pacote termodinâmico Peng-Robinson. Através da redução de temperatura até 25°C, foi possível a obtenção de três correntes: a fração de água, que foi removida; a fração de líquidos, encaminhada à destilação; e a corrente gasosa, encaminhada à unidade de Selexol.

No *software*, foi possível obter as vazões e composições das três correntes. Na corrente de água, foram identificadas pequenas quantidades de outros componentes, mas estas foram consideradas desprezíveis. Ou seja, considerou-se que água pura é separada, e que as outras correntes contêm a totalidade dos outros componentes. Similarmente, quantidades de água presentes na corrente gasosa foram desconsideradas, bem como

quantidades de água, hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono na corrente líquida.

3.1.2.3. Remoção de dióxido de carbono via processo Selexol

A corrente de gás obtida após a separação gás-líquido foi levada ao processo Selexol para separar o dióxido de carbono não convertido em Fischer-Tropsch e encaminhá-lo novamente à reação de RWGS. Estes cálculos foram feitos no *Microsoft Excel*, com a consideração de que a corrente separada possui somente este gás.

A vazão mássica de dióxido de carbono removido e recirculado ao RWGS foi estimada nas seções anteriores pela Equação 32.

A corrente de gás que sai da unidade de Selexol após a remoção do dióxido de carbono foi encaminhada novamente ao reator de Fischer-Tropsch, e contém resquícios de dióxido de carbono não separado, monóxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos. Estas vazões foram estimadas nas seções anteriores através das Equações 34, 40, 42 e 53.

3.1.3. Upgrading dos produtos

A corrente de líquidos de Fischer-Tropsch obtida após a separação gás-líquido foi encaminhada para um estágio de destilação, com o intuito de ser separada em frações correspondentes a produtos de interesse. A partir daí, dois casos foram abordados: o primeiro, denominado de modo de operação 1, que considerou apenas as correntes de produtos *straight-run*¹³, isto é, obtidas após a destilação; e o segundo, ou modo de operação 2, em que unidades de hidrotratamento e de reforma catalítica foram usadas com o objetivo de enriquecer a corrente de querosene e/ou adequar suas propriedades a requisitos e normas.

¹³ Esta expressão refere-se ao produto obtido diretamente da coluna de destilação, sem qualquer processamento posterior.

3.1.3.1. Destilação

A destilação foi simulada no *DWSim*, utilizando-se o pacote termodinâmico Peng-Robinson. A vazão e a composição da corrente de entrada são as mesmas obtidas após a etapa de separação gás-líquido para a corrente de líquidos.

Considerou-se a seção de destilação composta por três colunas, objetivando-se a obtenção dos seguintes produtos: GLP (C1 – C4), nafta (C4 – C12), querosene (C8 – C16) e gasóleo (C16 – C30) (CARVALHO, 2017, TAGOMORI, 2017). Por simplicidade, consideraram-se apenas estes quatro produtos. A faixa do diesel (C8 – C18), por exemplo, foi distribuída entre os produtos considerados.

Utilizou-se o método *Short-Cut*. De acordo com MOUSSA (2001), este tipo de método para otimização de colunas é muito aplicado para a destilação multicomponente e provê uma estimativa do número de estágios, da razão de refluxo e da proporção dos componentes nas correntes de saída da coluna a partir da determinação dos componentes chave-leve e chave-pesado¹⁴ do sistema.

Assim, foi possível propor os dois tipos de operação para a seção de destilação: no modo de operação 1, favoreceu-se a faixa do querosene em detrimento da nafta, e propôs-se o uso direto deste querosene *straight-run*; no modo de operação 2, a faixa de hidrocarbonetos que compõem a nafta foi ampliada, e este produto foi encaminhado a uma unidade de reforma catalítica, gerando componentes aromáticos que, misturados ao querosene, contribuem para adequar sua densidade e aumentam o seu valor agregado. Além disso, no modo de operação 2, o querosene obtido na coluna de destilação foi também encaminhado a uma unidade de hidrotreatamento.

A Tabela 8 mostra as faixas que se objetivou obter em cada caso:

¹⁴ O componente chave-leve é recuperado principalmente no destilado, enquanto o chave-pesado sai essencialmente no fundo da coluna.

Tabela 8: Faixas de hidrocarbonetos para cada produto.

Produto	Faixa	
	Modo de operação 1	Modo de operação 2
GLP	C1 – C4	C1 – C4
Nafta	C5 – C7	C5 – C9
Querosene	C8 – C16	C10 – C16
Gasóleo	C17 – C30	C17 – C30

Fonte: Elaboração própria.

3.1.3.2. Hidrotratamento (HDT)

A unidade de hidrotratamento foi simulada no *Microsoft Excel* e aplicada somente à corrente de querosene obtida através do modo de operação 2.

Considerou-se a reação em leito fixo, com uso de catalisadores de cobalto (Co) e molibdênio (Mo) e em condições de operação de 345°C e 35 atm. Conforme destacado na seção 2.5.1.1, estas condições adequam-se a esquemas de hidrotratamento brando, que é o necessário neste estudo visto que o objetivo é somente a saturação de olefinas. A mistura de hidrocarbonetos em questão não contém aromáticos, enxofre, nitrogênio ou contaminantes em geral (TAGOMORI, 2017).

A demanda por hidrogênio foi calculada de forma estequiométrica, isto é, considerando-se que a vazão molar necessária deste gás é equivalente à vazão molar de alcenos na corrente de querosene, informação obtida no *DWSim* após a etapa de destilação. Entretanto, optou-se por alocar o hidrogênio em excesso de 100%, seguindo a mesma estratégia de TAGOMORI (2017). Com isto, buscou-se lidar com uma possível subestimativa da demanda por este gás, que pode vir a ocorrer em razão da formação de compostos mais complexos não previstos por este estudo. Assim, a Equação 54 mostra o cálculo da vazão mássica de hidrogênio necessária:

$$\dot{m}_{H_2,e,HDT} = 2 \cdot \dot{n}_{alcenos-querosene,s,destilação} \cdot MM_{H_2} \quad \text{Equação 54}$$

Nesta equação, $\dot{n}_{\text{alcenos-querosene,s,destilação}}$ representa a vazão molar de alcenos na corrente de querosene que deixa a destilação. A Equação 55 mostra a estimativa da vazão mássica de querosene que deixa a unidade:

$$\dot{m}_{\text{querosene,s,HDT}} = \dot{m}_{\text{querosene,e,HDT}} + \frac{\dot{m}_{\text{H}_2,\text{e,HDT}}}{2} \quad \text{Equação 55}$$

3.1.3.3. Reforma Catalítica (RC)

A unidade de reforma catalítica foi simulada no *Microsoft Excel* e aplicada somente à corrente de nafta obtida através do modo de operação 2.

Considerou-se o uso de reator de leito móvel, com catalisador de platina (Pt) e rênio (Re), temperatura de operação de 532°C e pressão de 25 atm. Estas condições correspondem à utilização do processo que faz a regeneração dos catalisadores de forma contínua (MEYERS, 2004). Os dados utilizados para cálculo dos rendimentos encontram-se na Tabela 9:

Tabela 9: Dados relativos aos rendimentos da reforma catalítica via processo de regeneração contínua do catalisador.

Parâmetro	Valor
Rendimento de H ₂ (% mássica)	2,91
Rendimento de gases de refinaria (% mássica)	12,23
Rendimento de GLP (% mássica)	8,68
Rendimento de nafta (% mássica)	15,24
Rendimento de benzeno (% mássica)	15,93
Rendimento de p-xileno (% mássica)	38,82
Rendimento de frações pesadas (% mássica)	6,07

Fonte: MEYERS (2004).

As vazões mássicas de saída de hidrogênio, gases de refinaria, GLP, nafta, benzeno, p-xileno e óleos pesados são calculadas da forma indicada na Equação 56:

$$\dot{m}_{\text{composto},s,RC} = \dot{m}_{\text{nafta},e,RC}$$

Equação 56

· *Rendimento em base mássica*_{composto}

O hidrogênio formado foi utilizado para atender a demanda da unidade de hidrotratamento. O GLP foi incorporado à corrente deste produto formada após a destilação. Os compostos aromáticos (benzeno e p-xileno) foram adicionados à corrente de querosene que sai do hidrotratamento, de maneira a melhorar a densidade deste produto. Por fim, a fração de pesados foi misturada ao gasóleo formado na destilação.

3.1.4. Demanda por energia

Nesta dissertação, procurou-se estimar as demandas por calor e eletricidade da etapa de síntese como um todo. Esta estimativa foi feita tanto a partir dos consumos energéticos diretos das unidades que compõem a etapa, como também dos consumos decorrentes de transformações de temperatura e pressão entre os processos. Tais transformações são necessárias visto que cada processo opera sob diferentes condições.

É importante ressaltar que a abordagem proposta considerou somente as demandas, desconsiderando estágios em que ocorresse geração de calor ou eletricidade. Isto é, não se propôs, a princípio, qualquer estratégia de integração energética, de forma que as estimativas obtidas são valores que, na realidade, podem vir a ser reduzidos.

Assim, para avaliar os números encontrados, foram utilizados dados da literatura que informam a economia que se pode atingir aplicando-se uma análise de *pinch*¹⁵: em setores industriais como refino de petróleo e petroquímica, entre 10 e 35% do consumo total de energia pode vir a ser reduzido por este tipo de análise (CANMETENERGY, 2003).

Objetivou-se, com a metodologia aqui proposta, a obtenção apenas de uma estimativa do consumo energético da etapa de síntese. Uma abordagem mais

¹⁵ A análise de *pinch* é uma ferramenta utilizada no campo de integração de processos e tem o objetivo de promover o uso eficiente de energia, hidrogênio e água na indústria.

aprofundada, considerando, por exemplo, dados mais exatos ou técnicas de integração de processos, não faz parte do escopo dessa dissertação e fica como sugestão para trabalhos futuros.

3.1.4.1. Demanda por energia de cada unidade

A partir de dados da literatura, utilizou-se o *Microsoft Excel* para contabilizar os consumos de calor e eletricidade das unidades da etapa de síntese. A Tabela 10 resume os dados utilizados:

Tabela 10: Dados para cálculo do consumo de energia de cada unidade.

Unidade de processo	Demanda por calor	Demanda por vapor	Demanda por eletricidade	Referência
Reação de RWGS ¹	37,9 kJ/mol	-	-	Resultado desta dissertação
Separação do CO ₂ (Selexol)	2,2·10 ⁵ kJ/t _{CO2}	-	108 kWh/t _{CO2}	MOHAMMED, SAMAH, <i>et al.</i> (2014)
Separação do H ₂ (PSA)	-	-	837 kWh/t _{H2}	TAGOMORI (2017)
Síntese de FT	-	-	93 kWh/t	TAGOMORI (2017)
HDT	1,8·10 ⁶ kJ/t _{carga}	3,2·10 ⁴ kJ/t _{carga}	15 kWh/t _{carga}	PARKASH (2003)
RC	2,5·10 ⁶ kJ/t _{carga}	5·10 ⁵ kJ/t _{carga}	17 kWh/t _{carga}	PARKASH (2003)

¹ As demandas por calor e vapor foram aproximadas pela entalpia da reação, que é endotérmica. O valor de 37,9 kJ/mol foi obtido no *DWSim* para temperatura de 400°C pressão de 35 atm. Este parâmetro varia pouco com tais condições (PASTOR-PÉREZ, BAIBARS, *et al.*, 2017, WENZEL, RIHKO-STRUCKMANN, *et al.*, 2016), e o valor encontrado é coerente com valores da literatura de 41 kJ/mol para 25°C (PASTOR-PÉREZ, BAIBARS, *et al.*, 2017) e 36,84 kJ/mol para 800°C (WENZEL, RIHKO-STRUCKMANN, *et al.*, 2016).

Fonte: Referências citadas na tabela.

É importante ressaltar que a síntese de Fischer-Tropsch é altamente exotérmica, sendo que a energia gerada nesta etapa pode ser aproveitada não somente sob a forma de

calor, mas também para produzir eletricidade. De acordo com LIU, LARSON, *et al.* (2011) a produção de combustíveis por Fischer-Tropsch pode inclusive se tornar menos custosa caso eletricidade seja gerada como um coproduto. Nesta dissertação, seguindo-se a estratégia de não considerar opções de integração energética, conforme explicado na seção 3.1.4, esta possibilidade de geração de eletricidade não foi avaliada. Portanto, tal análise fica como sugestão para estudos futuros.

Para o cálculo dos consumos de energia por unidade de tempo, os dados da Tabela 10 foram multiplicados pelas vazões mássicas (ou molares, no caso do RWGS¹⁶) correspondentes, todas obtidas através dos cálculos apresentados nas seções anteriores.

Além dos cálculos feitos a partir dos dados da Tabela 10, as unidades de processo que foram simuladas no *DWSim* tiveram seus consumos energéticos obtidos diretamente neste simulador.

3.1.4.2. Demanda por energia decorrente de transformações entre processos

A estimativa da demanda por energia decorrente de transformações de pressão e temperatura entre processos – necessárias devido às diferentes condições de operação de cada unidade – foi feita utilizando-se o *DWSim*. Neste *software*, simularam-se processos de expansão/compressão e resfriamento/aquecimento entre cada par de unidades, e consideraram-se somente os resultados correspondentes a consumo (e não a produção) de calor e eletricidade. Assim, não foram levadas em consideração possíveis trocas de energia entre os diferentes processos, conforme já destacado anteriormente.

¹⁶ A entalpia da reação de RWGS deve ser multiplicada pelo avanço da reação, ξ . Este parâmetro é definido como a razão, para um componente qualquer, entre a variação no número de mols ao longo da reação e o coeficiente estequiométrico. Para todos os componentes de um processo reativo, o valor do avanço é o mesmo, podendo, portanto, ser calculado a partir de qualquer um deles: $\xi = \frac{\dot{m}_{CO_2,e,RWGS} \cdot \alpha / MM_{CO_2}}{n_{CO_2}}$

As condições de temperatura e pressão consideradas foram estimadas a partir da literatura. É importante ressaltar que se tratam de dados aproximados e que, na prática, condições diferentes podem vir a ser utilizadas. Um resumo dos dados aplicados encontra-se na Tabela 11:

Tabela 11: Condições de temperatura e pressão de operação de cada unidade.

Unidade de processo	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Referência
Dióxido de carbono proveniente do DAC	20	57	BACIOCCHI, STORTI, <i>et al.</i> , (2006)
Hidrogênio proveniente da eletrólise	65	35	BUTTLER e SPLIETHOFF (2018)
Hidrogênio proveniente do armazenamento	15	690	SILVA (2017)
Reação de RWGS	400	35	PASTOR-PÉREZ, BAIBARS, <i>et al.</i> (2017) e <i>DWSim</i>
Separação do CO ₂ (Selexol)	35	35	KAPETAKI, BRANDANI, <i>et al.</i> (2015)
Separação do H ₂ (PSA)	55	35	ALLEVI e COLLODI (2017)
Síntese de FT	200	25	TAGOMORI (2017)
HDT	345	35	TAGOMORI (2017)
RC	532	25	MEYERS (2004)

Fonte: Referências citadas na tabela.

Para facilitar o entendimento, na Figura 16, estas condições aparecem integradas no fluxograma da etapa de síntese:

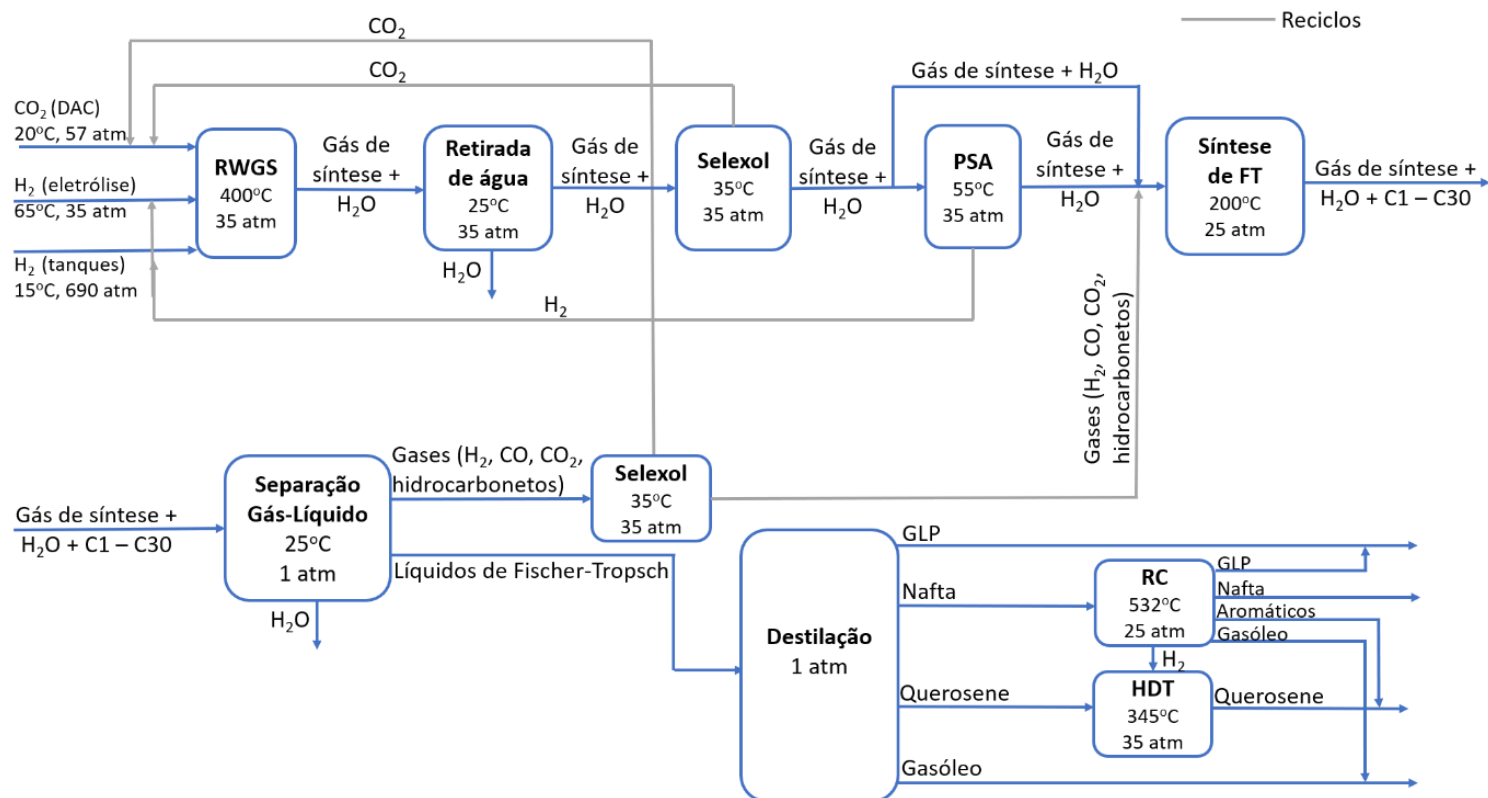


Figura 16: Detalhamento da etapa de síntese com condições de pressão e temperatura. Fonte: Elaboração própria.

As seguintes considerações foram feitas:

- A reação de RWGS ocorre a pressão e temperatura constantes, de forma que os gases na saída do reator encontram-se a 400°C e 35 atm. Esta hipótese foi testada e confirmada na simulação realizada no *DWSim* e descrita na seção 3.1.1.1;
- No processo Selexol, a corrente de gás de síntese não sofre mudanças significativas de pressão e temperatura. Já o dióxido de carbono removido é recuperado através de etapas de despressurização. Entretanto, a demanda de eletricidade da própria unidade considera a re-pressurização desta corrente. Assim, ambas as correntes saem da unidade nas condições de entrada;
- De forma semelhante, na remoção de hidrogênio via PSA, este gás passa pelo leito de adsorventes sem sofrer alterações significativas de pressão e temperatura. Já os gases adsorvidos são recuperados pela redução de pressão. Entretanto, a demanda de eletricidade da própria unidade considera a re-pressurização desta corrente, e ambas as correntes deixam o processo nas condições de entrada;
- Assumiu-se que a síntese de Fischer-Tropsch ocorre a pressão e temperatura constantes, e os produtos na saída do reator encontram-se a 200°C e 25 atm. Ainda que a reação seja altamente exotérmica, em reatores multi-tubulares de leito fixo o aumento de temperatura é minimizado, conforme explicado na seção 2.5.4.4. Assim, optou-se por desconsiderá-lo;
- Após a destilação, as correntes de GLP, nafta, querosene e gasóleo encontram-se a 1 atm. Suas temperaturas foram coletadas no *DWSim*;
- Não foram consideradas transformações de pressão e temperatura para armazenamento ou destinação dos produtos finais.

3.1.5. Avaliação das propriedades do querosene obtido

O último estágio de avaliação no que diz respeito à etapa de síntese consistiu em uma análise das propriedades dos querosenes obtidos através dos modos de operação 1 e 2.

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), define-se o querosene de aviação C (QAV-C) como aquele obtido pela adição de

querosene de aviação alternativo ao querosene de aviação usual (QAv-1) em proporções determinadas. No caso do querosene parafínico sintetizado por Fischer-Tropsch (SPK-FT), o limite máximo para sua adição é de 50% em volume (ANP, 2019). A ANP, então, fornece especificações para propriedades tanto do QAv-1 e QAv-C como do próprio SPK-FT. A Tabela 12 resume as principais especificações:

Tabela 12: Especificações fornecidas pela ANP para o QAv-1/QAv-C e SPK-FT.

Propriedades	QAv-1 e QAv-C	SPK-FT
Densidade a 20°C (kg/m ³)	771,3 - 836,6	725,9 - 766,2
Viscosidade a -20°C (mm ² /s)	máximo de 8,0	-
Ponto final de ebulição (°C)	máximo de 300	máximo de 300
Ponto de congelamento (°C)	máximo de -47	máximo de -40
Ponto de fulgor (°C)	mínimo de 38	mínimo de 38
Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)	mínimo de 42,8	-
Fração de aromáticos (% volumétrica para QAv-1 e QAv-C) (% mássica para SPK-FT)	máximo de 25	máximo de 0,5

Fonte: ANP (2019).

O procedimento de cálculo proposto nas seções anteriores levou à obtenção de duas correntes de querosene: no modo de operação 1, foi obtido um querosene *straight-run*, diretamente da coluna de destilação. Já no modo de operação 2, unidades de hidrotratamento e reforma catalítica foram utilizadas para melhorar a qualidade do querosene final. Em ambos os casos, as propriedades do querosene foram comparadas com as especificações fornecidas pela ANP e presentes na Tabela 12.

Para avaliar as propriedades dos querosenes obtidos, utilizou-se a ferramenta *DWSim*. Para o modo de operação 1, foi feita a avaliação das propriedades diretamente no produto obtido após a destilação. Já no caso do modo de operação 2, após a destilação, etapas de hidrotratamento e reforma catalítica ainda foram consideradas, porém fora do

DWSim, apenas com cálculos no *Microsoft Excel*. Assim, o querosene *straight-run* obtido no *DWSim* foi editado para permitir a avaliação de suas propriedades:

- Todas as olefinas foram transformadas nas respectivas parafinas, de maneira a simular o resultado da unidade de hidrotratamento;
- As quantidades de benzeno e p-xileno calculadas através da metodologia apresentada em 3.1.3.3 para a reforma catalítica foram adicionadas à corrente.

Apenas após estas edições, foi possível avaliar as propriedades do querosene do modo de operação 2.

3.2. Avaliação da rota FV+DAC para produção de e-QAv

De posse dos dados para a etapa de síntese, estimados a partir da metodologia da seção 3.1, e de informações obtidas na literatura para os outros processos que compõem a rota estudada, foi possível avaliar de forma global a rota FV+DAC para a produção de e-QAv. Nesta seção, é feito o detalhamento da metodologia utilizada, que resulta no cálculo dos rendimentos e demandas de toda a rota.

3.2.1. Determinação do componente limitante da rota

O conceito de componente limitante é comum na descrição de reações químicas e se refere ao reagente cujo consumo por completo ocorre primeiro. Isto é, mesmo que ainda haja disponibilidade de outros insumos – chamados de reagentes em excesso –, o processo termina uma vez que o primeiro recurso se esgota. Assim, o rendimento em produtos é uma função da quantidade disponível do limitante, e não dos outros componentes.

Em uma rota produtiva, pode-se dizer que o componente limitante é aquele cuja capacidade se esgota primeiramente, podendo ser tanto um insumo quanto o mercado consumidor para um produto ou coproduto. Isto é, a rota só pode funcionar se houver disponibilidade do insumo limitante ou, ser for o caso, se o mercado do consumidor do produto ou coproduto limitante for capaz de absorvê-lo. Portanto, os rendimentos da rota são determinados a partir da disponibilidade deste insumo ou mercado consumidor que a restringe.

A determinação de qual componente é o limitante depende não só das capacidades disponíveis dos recursos, mas também das proporções relativas segundo as quais eles são requisitados.

A rota estudada nesta dissertação é inovadora. Assim, antes de uma avaliação minuciosa se desconhecem características específicas como tais proporções relativas que são necessárias para determinar o componente limitante. Paradoxalmente, porém, conhecer qual é este componente facilita a realização desta avaliação detalhada, uma vez que dele dependem os rendimentos da rota.

Assim, foi feita uma hipótese sobre qual é o componente limitante, com base em uma análise da existência dos insumos e mercados consumidores no contexto brasileiro. A Tabela 13, elaborada com base na Figura 2 e na descrição de cada processo feita na seção 2, elenca os insumos, produtos e coprodutos da rota:

Tabela 13: Insumos e produtos da rota FV+DAC para formação de e-QAv.

Insumos	Coprodutos	Produtos
Irradiação solar	Oxigênio	Querosene
Área	GLP, nafta, gasóleo, etc.	-
Água	Cloro	-
NaOH	-	-
CaCO ₃	-	-
Calor	-	-
Eletricidade	-	-

Fonte: Elaboração própria.

A irradiação solar é necessária para que seja feita a geração de eletricidade através de painéis fotovoltaicos, tecnologia selecionada para atender a demanda da eletrólise. Os mapas solares brasileiros indicam boa disponibilidade do recurso solar no território nacional. Isto se traduz, por exemplo, no mapa de potencial de geração solar fotovoltaica da Figura 17, que consta no Atlas Brasileiro de Energia Solar (PEREIRA, MARTINS, *et al.*, 2017):

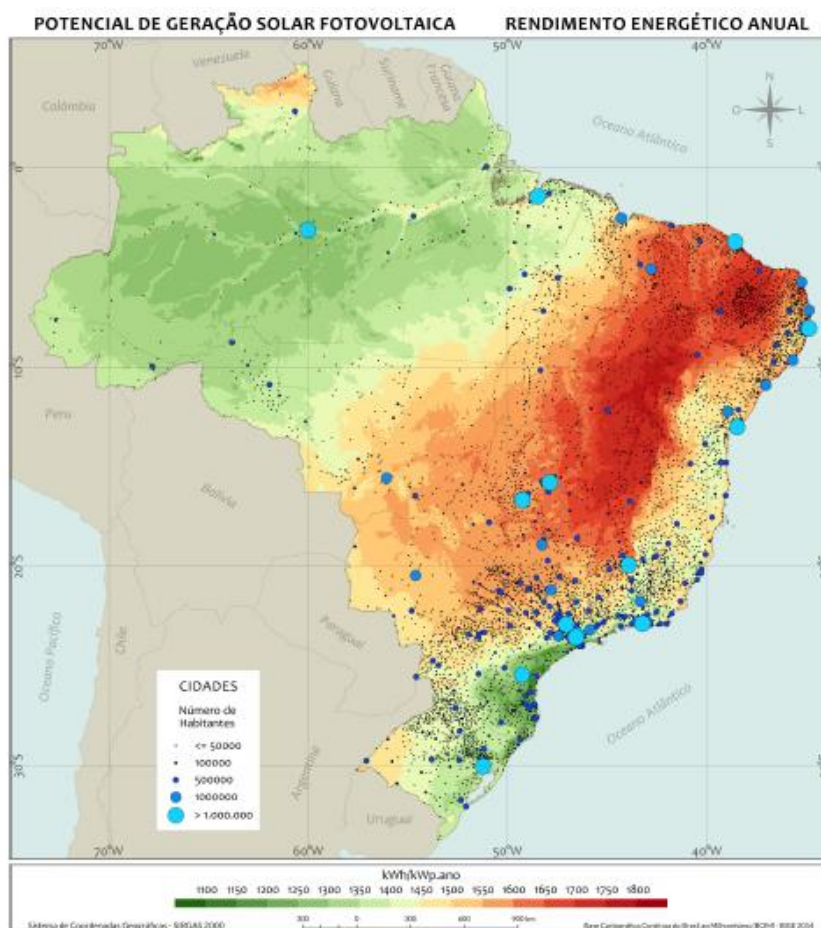


Figura 17: Mapa de potencial de geração solar fotovoltaica. Fonte: PEREIRA, MARTINS, *et al.* (2017).

A disponibilidade de área é, certamente, um requisito de todos os processos envolvidos na rota estudada. Entretanto, a tecnologia solar fotovoltaica usualmente se destaca como grande demandante de espaço. De acordo com ONG, CAMPBELL, *et al.* (2013) uma importante preocupação em relação à utilização de energia solar em grandes escalas é exatamente o uso de terra potencialmente alto. O Brasil é um país vasto e considerou-se que existe área passível de ser utilizada em seus diferentes estados. Uma análise mais aprofundada para que se conheça quais localidades de fato podem receber uma planta industrial, porém, não faz parte do escopo deste estudo.

A água é também um insumo requerido por todos os processos da rota FV+DAC. Destaca-se seu uso na eletrólise, em que é um reagente requerido em alto grau de pureza (SILVA, 2017), e no processo de DAC via absorção, em que funciona como solvente para

a base forte utilizada. Conforme descrito na seção 2.2.5, entre as opções para obtenção de água tratada estão a desmineralização e a dessalinização, esta última no caso de uso da água do mar. Nesse sentido, o Brasil se beneficia tanto por possuir importantes polos industriais, que são localidades em que, usualmente, já há água desmineralizada, como também pelo acesso ao mar.

A soda cáustica é necessária no processo de DAC via absorção e é produzida, no Brasil, em sete plantas em seis estados, conforme descrito na seção 2.4.4. Além disso, segundo dados do setor, o fator de utilização médio nos anos de 2015 a 2019 foi de 72,8% (ABICLOR, 2019), levando a uma disponibilidade de 27,2% da capacidade instalada. Ou seja, o setor está presente no Brasil, mas é geograficamente limitado e, além disso, parte importante de sua capacidade já se encontra comprometida.

O carbonato de cálcio é também consumido no processo de DAC via absorção. As minas de calcário – rocha sedimentar composta principalmente de carbonato de cálcio – existentes no Brasil são abundantes e suficientes para atender a demanda da indústria por muitos anos (J. MENDO CONSULTORIA, 2009).

O calor é um recurso demandado principalmente nas etapas de DAC e de síntese. As opções para o seu fornecimento, no Brasil, são variadas. Neste estudo específico, considerou-se, para o processo de DAC, a oxi-combustão¹⁷ do gás natural, solução proposta por alguns trabalhos neste tema (BACIOCCHI, STORTI, *et al.*, 2006, KEITH, HOLMES, *et al.*, 2018). Neste caso, o dióxido de carbono formado na combustão pode ser facilmente capturado e fornecido junto à corrente deste gás que é removida do ar. Para a etapa de síntese, a opção escolhida para fornecer calor foi a combustão de coprodutos formados na própria etapa. Estas escolhas serão justificadas na seção 4.2.3.1.

¹⁷ A oxi-combustão se baseia na queima do combustível com oxigênio como agente oxidante, em vez do uso do ar. Uma vantagem desta tecnologia é que o exausto formado é rico em dióxido de carbono, e o resto de sua composição consiste majoritariamente em água. Assim, a separação do dióxido de carbono é simplificada.

A eletricidade, por sua vez, é requerida pela eletrólise, pela etapa de armazenamento, pelo processo de DAC e pela síntese. Novamente, as opções para seu fornecimento no Brasil são diversas. Para a eletrólise, já foi feita a definição do uso de painéis fotovoltaicos. Para o restante da demanda da rota, optou-se pelo uso da rede de eletricidade, alternativa também justificada na seção 4.2.3.1.

Os coprodutos gerados são: o oxigênio, resultante da eletrólise da água; o GLP, a nafta e o gásóleo, gerados na etapa de síntese; e o cloro, que ainda que não seja produzido diretamente na rota FV+DAC, resulta da produção da soda cáustica, um importante insumo da rota e, portanto, não pode ser negligenciado. Em todos os casos, o Brasil já possui um mercado consumidor para estes materiais e torna-se necessário avaliar se as novas quantidades geradas são compatíveis com tais mercados ou mesmo com estratégias de exportação. Isso vale também para o produto final, o querosene de aviação.

Com base nas descrições acima, foi feita a suposição de que irradiação solar, área, água, carbonato de cálcio e fontes de calor e eletricidade são recursos plenamente disponíveis no Brasil, de maneira que não limitam o processo independente das quantidades relativas requeridas pela rota. Consideração similar foi feita em relação aos mercados consumidores do querosene e dos coprodutos. Assim, considerou-se que o limitante da rota é a soda cáustica, recurso que não só está restrito geograficamente como também tem boa parte de sua produção destinada ao mercado, conforme descrito acima.

É importante destacar que estas são hipóteses. Uma vez obtidos os resultados, avaliaram-se os outros recursos e coprodutos, além do produto final, para definir se, na realidade, algum deles limitaria a rota.

3.2.2. Determinação de *hotspots* para instalação da rota no Brasil

A escolha dos melhores locais para a instalação de plantas de produção para esta rota, ou *hotspots*, pautou-se na facilidade de acesso aos insumos e aos mercados consumidores dos produtos e coprodutos descritos na Tabela 13. São onze os itens listados nesta tabela, e a seção anterior comentou brevemente acerca da existência destes recursos e mercados no Brasil. A partir disto, delimitaram-se regiões em que haja disponibilidade de todos ou, pelo menos, da maior quantidade possível deles.

Dada a limitação geográfica da produção de soda-cloro – que não só se encontra em seis localidades específicas, mas, além disso, tem sua capacidade concentrada em apenas dois destes locais –, a presença deste setor foi selecionada para guiar a escolha dos *hotspots*.

Segundo informações da seção 2.4.4, são as localidades de Candeias, na Bahia, com a fábrica da Dow Brasil, e as cidades próximas de Santo André e Cubatão, em São Paulo, com as fábricas da Unipar, que concentram 85% da capacidade de produção deste insumo. Assim, estas localizações foram escolhidas como possíveis *hotspots*, sendo as duas cidades de São Paulo tratadas em conjunto em razão da proximidade entre elas. Em seguida, fez-se uma análise da presença dos outros itens da Tabela 13 nestas duas localidades.

A Figura 18 mapeia a média anual do total diário da irradiação global horizontal¹⁸ em território brasileiro e as localizações dos possíveis *hotspots*. Os dados de irradiação solar foram obtidos da base de dados do Atlas Brasileiro de Energia Solar (LABREN - INPE, 2017) e o mapa foi elaborado no *QGIS*, *software* de código aberto para visualização, edição e análise de dados georreferenciados:

¹⁸ Taxa de energia total por unidade de área incidente em uma superfície horizontal, dada pela soma da componente difusa horizontal (decorrente do espalhamento do feixe solar direto por constituintes atmosféricos) com a componente direta horizontal (correspondente ao feixe solar direto). É o parâmetro adequado para avaliação de painéis fotovoltaicos, já que esta tecnologia aproveita tanto a irradiação solar difusa quanto a direta.

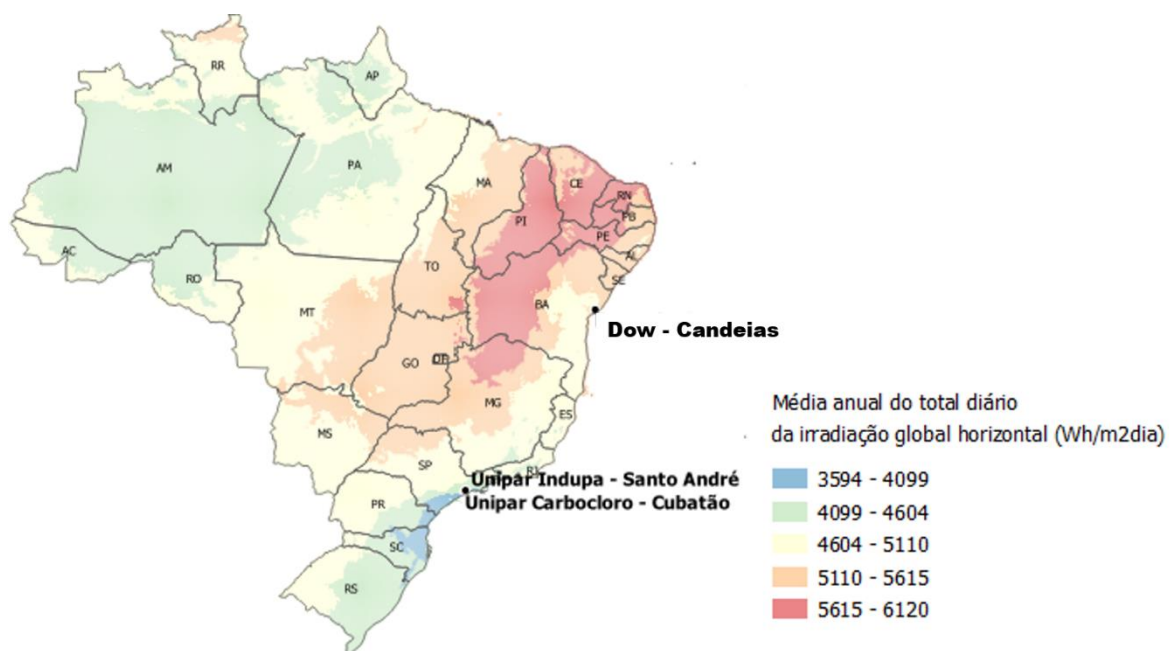


Figura 18: Mapa mostrando a média anual do total diário da irradiação global horizontal no Brasil e as localizações dos possíveis *hotspots*. Fonte: Dados próprios, ABICLOR (2019) e LABREN - INPE (2017).

Observa-se que a localidade de Candeias possui boas condições de irradiação. Por outro lado, as localidades em São Paulo estão próximas às regiões que possuem os mais baixos valores deste parâmetro no Brasil. Entretanto, mesmo estes valores baixos são satisfatórios. Conforme exemplificam PEREIRA, MARTINS, *et al.*, (2017), no local menos ensolarado do Brasil ainda é possível gerar mais eletricidade solar do que no local mais ensolarado da Alemanha. Assim, a irradiação nas regiões escolhidas foi considerada satisfatória.

A inspeção visual das regiões através de imagens de satélite (GOOGLE LLC, 2020) mostrou a existência de espaço disponível em ambos os casos. Conforme já comentado, uma análise mais profunda para avaliar se tais áreas são passíveis de receber uma planta industrial é necessária, mas não faz parte do escopo deste estudo.

Em relação à água, assumiu-se a disponibilidade do insumo em sua forma desmineralizada. Esta consideração foi feita uma vez que ambas as localidades já possuem plantas industriais que, usualmente, possuem acesso a este recurso.

O carbonato de cálcio é um recurso bem distribuído pelo Brasil. De acordo com J. MENDO CONSULTORIA (2009), existe uma descentralização do setor, que encontra-se presente em quase todo o território nacional. Com base nesta informação, considerou-se que as duas regiões selecionadas não possuem dificuldades no acesso a este insumo.

O fornecimento de calor para a etapa de síntese envolve o uso de coprodutos gerados na própria rota. Para o processo de DAC, é necessário o acesso a gás natural e a oxigênio. De acordo com dados da Empresa de Pesquisa Energética, em ambas as regiões escolhidas chegam gasodutos de distribuição (EPE, 2016b). O oxigênio pode ser obtido na própria rota, visto que é coproduto da eletrólise da água. Para o fornecimento de eletricidade através da rede, linhas de transmissão também estão presentes em ambas as localidades (ONS, 2020).

O produto final, querosene destinado à aviação, encontra mercado consumidor nas duas regiões, uma vez que em ambas existem importantes aeroportos. São Paulo possui o Aeroporto Internacional de Guarulhos, o Aeroporto de Congonhas e o Aeroporto Internacional de Viracopos, respectivamente o primeiro, o segundo e o sexto em movimentação de passageiros pagos no ano de 2019. Na Bahia, há o Aeroporto Internacional de Salvador, o décimo neste critério (AGÊNCIA NACIONAL DE AVIAÇÃO CIVIL - ANAC, 2020).

Em relação aos coprodutos, não foram encontrados dados a respeito de seus mercados por região do país. Entretanto, apesar da falta destes dados, e considerando-se que as regiões em questão possuem disponibilidade de todos os outros itens, prosseguiu-se com a escolha das proximidades de Santo André-Cubatão/SP e Candeias/BA como *hotspots* para instalação de plantas da rota FV+DAC para produção de e-QAv.

3.2.3. Cálculo dos rendimentos e demandas da rota

A partir da definição de que a soda cáustica é o componente limitante da rota estudada, o passo-a-passo de cálculo exposto na Figura 19 foi proposto:

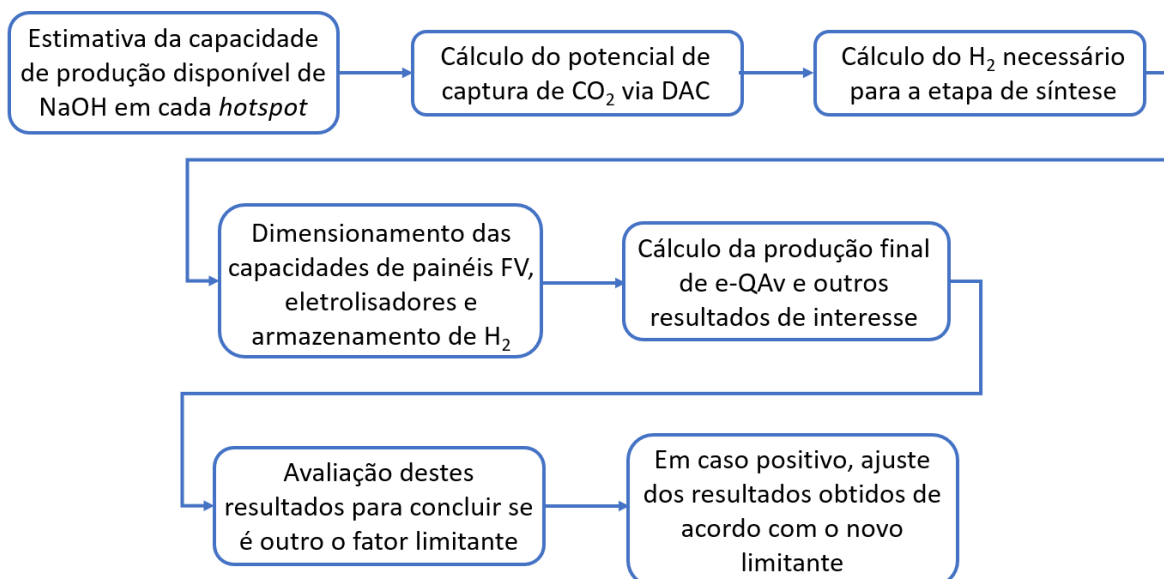


Figura 19: Passo-a-passo de cálculo para a determinação dos rendimentos e demandas da rota. Fonte: Elaboração própria.

Esta metodologia foi aplicada para ambos os *hotspots*: Santo André-Cubatão/SP e Candeias/BA. Toda a abordagem foi feita no *Microsoft Excel*. Nas seções 3.2.3.1 a 3.2.3.4, encontra-se o detalhamento dos quatro primeiros blocos da Figura 19, que permitiram gerar os resultados de interesse, avaliá-los e revisar o fator limitante caso necessário. Na seção 3.2.3.5, abordam-se as demandas por energia, água e área da rota.

3.2.3.1. Estimativa da capacidade de produção disponível de soda cáustica

A unidade de produção de soda-cloro não faz parte diretamente da rota estudada, uma vez que se obtém a soda cáustica de plantas já existentes. Conforme descrito na seção 2.4.4, o processo se baseia na eletrólise da salmoura, resultando também em cloro e hidrogênio, além da soda cáustica.

As fábricas nos *hotspots* sugeridos utilizam diferentes tecnologias, segundo dados do setor para o ano de 2012 (ABICLOR, 2012). Como não houve atualização destas informações após este ano, considerou-se que os dados continuam válidos. Nas plantas da Unipar em São Paulo, cerca de 29% da capacidade instalada se utiliza do processo via diafragma; 50% usa células a membrana; e 21% corresponde à tecnologia de mercúrio. Na fábrica da Dow na Bahia, apenas células a diafragma são empregadas.

A Tabela 14 elenca os dados usados na análise:

Tabela 14: Dados relativos ao setor de soda-cloro.

Parâmetro	Valor	Referência
Capacidade instalada – São Paulo – Unipar Indupa e Carbocloro (kt_{Cl_2}/ano)	515,2	ABICLOR (2019)
Capacidade instalada – Bahia – Dow Brasil (kt_{Cl_2}/ano)	415	ABICLOR (2019)
Fator de utilização médio do setor – 2015 a 2019 (%)	72,8	ABICLOR (2019)
Rendimento de soda cáustica (t_{NaOH}/t_{Cl_2})	1,12	BASTOS (2011)
Rendimento de hidrogênio (t_{H_2}/t_{Cl_2})	0,03	BASTOS (2011)

Fonte: Referências citadas na tabela.

Com base nos dados de capacidade instalada e de fator de utilização médio, foi possível calcular a capacidade disponível de produção de cloro anualmente. A partir disto e utilizando-se as proporções mássicas entre os produtos formados, a capacidade de soda cáustica anual que pode ser fornecida para a rota FV+DAC foi calculada.

É importante ressaltar que o uso desta capacidade disponível significa aumento não só na produção da soda cáustica, mas, também, na formação dos coprodutos. Assim, as informações da Tabela 14 também foram usadas para calcular as quantidades de cloro e hidrogênio coproduzidas. O hidrogênio, porém, normalmente encontra uso na própria planta de soda-cloro – por exemplo, para atender sua demanda térmica (BASTOS, 2011, UNIPAR, 2020). Assim, não se considerou este coproduto como disponível para uso na rota FV+DAC ou para o mercado.

3.2.3.2. Cálculo do potencial de captura de dióxido de carbono via DAC

A tecnologia de DAC selecionada para estudo foi a absorção utilizando solução aquosa de bases fortes. Esta escolha foi feita devido à maior maturidade tecnológica deste tipo de processo. Escolheu-se o hidróxido de sódio como base forte já que ele se encontra mais disponível do que o hidróxido de potássio.

Além da soda cáustica proveniente das plantas analisadas na seção anterior, a unidade de DAC requer, como insumos, ar atmosférico, água, carbonato de cálcio, eletricidade, gás natural e oxigênio, estes dois para geração de calor. Como resultado, captura-se o dióxido de carbono do ar e também o que é produzido na oxi-combustão do gás natural.

Os cálculos foram feitos com base em dados de insumos e produtos provenientes do *design* proposto por BACIOCCHI, STORTI, *et al.* (2006). Para a soda cáustica, esta referência permitiu concluir que o inventário, fornecido inicialmente ao sistema, é de 105,18 t. Já o *make-up*, que consiste na reposição dos insumos ao longo da operação, é de 0,06 t/h. Ou seja, a quantidade de *make-up* consumida ao longo de um ano é cerca de 5 vezes maior do que a quantidade deste material que se deve prover no começo da operação.

Portanto, a capacidade disponível anualmente do hidróxido de sódio, calculada na seção anterior, foi fornecida como *make-up* e, assim, o inventário requerido pôde ser atendido em menos de um ano. Caso fosse feita a escolha contrária, de provê-la como inventário, a quantidade necessária de *make-up* anualmente seria maior do que aquela que a planta de soda-cloro consegue fornecer.

A Tabela 15 elenca os dados de insumos e produtos provenientes do *design* proposto por BACIOCCHI, STORTI, *et al.* (2006), normalizados pela vazão de soda cáustica necessária como *make-up*:

Tabela 15: Dados relativos à unidade de DAC.

Parâmetro	Valor
Ar ambiente ($\text{Mm}^3/\text{t}_{\text{NaOH}}$)	13,42
NaOH (inventário) ($\text{t}/\text{t}_{\text{NaOH}}/\text{h}$)	1728
CaCO_3 (inventário) ($\text{t}/\text{t}_{\text{NaOH}}/\text{h}$)	13,69
CaCO_3 (<i>make-up</i>) ($\text{t}/\text{t}_{\text{NaOH}}$)	1,38
O_2 ($\text{t}/\text{t}_{\text{NaOH}}$)	4,01
Gás natural ($\text{t}/\text{t}_{\text{NaOH}}$)	0,91
CO_2 total capturado ($\text{t}/\text{t}_{\text{NaOH}}$)	8,53
CO_2 capturado do ar ($\text{t}/\text{t}_{\text{NaOH}}$)	6,03
CO_2 capturado na oxi-combustão ($\text{t}/\text{t}_{\text{NaOH}}$)	2,50

Fonte: BACIOCCHI, STORTI, *et al.* (2006).

Com base no *design* proposto na Tabela 15 e na capacidade disponível de soda cáustica anualmente para o *make-up* da rota estudada, foi possível obter a vazão de dióxido de carbono capturada por ano para uso pela próxima etapa. Além disso, foi possível calcular as quantidades dos recursos da rota.

3.2.3.3. Cálculo do hidrogênio necessário para a etapa de síntese

A etapa de síntese recebe o dióxido de carbono proveniente do DAC e o hidrogênio advindo da eletrólise diretamente ou via armazenamento, além de eletricidade e calor, e engloba todos os processos até a obtenção do e-QAv e seus coprodutos. Esta etapa foi descrita a fundo na seção 3.1, que detalhou a metodologia para a obtenção das suas demandas por insumos e rendimentos em produtos.

A Tabela 16 elenca os dados gerais de entradas e saídas desta etapa, tanto para o modo de operação 1 quanto para o 2. Esta tabela é um resultado desta dissertação, e o detalhamento destes números encontra-se na seção 4.1.

Tabela 16: Dados relativos à etapa de síntese.

Parâmetro	Modo de operação 1	Modo de operação 2
H ₂ proveniente da eletrólise (diretamente ou via armazenamento) (t/t _{CO2})	0,14	0,14
GLP (t/t _{CO2})	0,0124	0,0162
Nafta (t/t _{CO2})	0,0175	0,0066
Querosene (t/t _{CO2})	0,1126	0,1099
Gasóleo (t/t _{CO2})	0,1535	0,1568

Fonte: Elaboração própria.

Com base nos dados desta tabela e na vazão de dióxido de carbono capturado por ano na etapa de DAC, foi possível estimar o requerimento anual de hidrogênio da rota. Além disso, também se estimaram as quantidades de querosene e coprodutos formados.

3.2.3.4. Dimensionamento das capacidades de painéis FV, eletrolisadores e armazenamento de hidrogênio

Esta etapa de cálculo envolve os processos da parte intermitente da rota: a geração solar fotovoltaica, em que a irradiação solar é transformada em eletricidade; a eletrólise, em que água e eletricidade levam à formação de hidrogênio e oxigênio; e o armazenamento deste hidrogênio. No caso da eletrólise, foi feita a opção pela tecnologia PEMEC, por ser esta adequada a trabalhar na intermitência. Para o armazenamento, optou-se pelo uso de tanques usuais, tecnologia mais madura e de maior facilidade de implementação.

Por ser intermitente, esta parte da rota foi tratada em base horária. Entretanto, nos passos anteriores (seções 3.2.3.1 a 3.2.3.3) os dados foram tratados em base anual. Assim, para dar início a este dimensionamento, o requerimento anual de hidrogênio calculado foi levado ao nível horário.

É importante destacar que cada um dos processos envolvidos na rota estudada possui um valor característico de horas de operação por ano, o que leva em conta paradas

para manutenção, entre outros fatores. Como esta rota envolve a integração destes diferentes processos, seu funcionamento provavelmente será regido por aquele que opera por menos tempo anualmente. Entretanto, nesta dissertação, para simplificar a metodologia, optou-se por considerar a operação ao longo de todas as 8760 horas anuais. Assim, calculou-se o requerimento horário de hidrogênio dividindo-se o valor anual por 8760, e o resultado foi utilizado na metodologia a seguir para dimensionamento dos painéis fotovoltaicos, da eletrólise e do armazenamento de hidrogênio.

Esta metodologia se baseia na utilizada pelo *software Homer Pro*, que faz a otimização do *design* de *microgrids*¹⁹, e encontra-se descrita em seu manual *online* (HOMER ENERGY LLC, 2019). Optou-se por reproduzi-la no *Microsoft Excel* uma vez que isto permitiu adaptá-la ao caso estudado. Os cálculos descritos foram realizados para todas as horas do ano.

Inicialmente, o dado de irradiação global horizontal a nível horário em cada uma das regiões foi obtido de bases disponíveis na internet. Para a localidade da Bahia, a informação foi obtida de uma ferramenta do Laboratório Nacional de Energias Renováveis dos EUA (NREL), utilizando-se as coordenadas geográficas da região estudada (NREL, 2020). Como esta ferramenta não engloba a região de São Paulo, neste caso, utilizou-se a base de dados *Climate.OneBuilding* (CLIMATE.ONEBUILDING, 2020), que possui informações para a cidade de Santos/SP, o que foi considerado satisfatório visto ser esta cidade próxima à região estudada.

Para cada hora do ano, a irradiação global horizontal foi convertida na geração de eletricidade fotovoltaica a partir do equacionamento a seguir:

¹⁹ Sistema de energia auto-suficiente que serve uma localização geográfica como uma vila, uma ilha ou mesmo localizações maiores.

$$P_{FV} = Cap_{FV} \cdot f_{FV} \frac{Rad_{FV}}{Rad_{FV,Condições\ Padrão}} \quad \text{Equação 57}$$

Nesta equação, P_{FV} é a potência gerada pelos painéis e Cap_{FV} é a capacidade nominal dos painéis – isto é, a potência gerada sob condições de teste padrão. f_{FV} é um fator que leva em consideração que, na realidade, a geração de eletricidade pelos painéis é reduzida em relação às condições de teste (devido a perdas em geral). A este fator foi aplicado o valor de 0,8, conforme recomendado pelo *Homer Pro*. Rad_{FV} é a radiação solar incidente nos painéis e $Rad_{FV,Condições\ Padrão}$ é a radiação incidente nas condições de teste – cujo valor usual é de 1 kW/m².

A potência fornecida aos eletrolisadores, P_E , foi definida de acordo com sua capacidade nominal, Cap_E : nos casos em que a saída dos painéis, P_{FV} , foi menor ou igual a Cap_E , P_E foi definida como igual a P_{FV} . Caso contrário, considerou-se que a eletrólise receberia somente valor igual à sua capacidade, sendo P_E igual a Cap_E . O excesso de eletricidade foi definido pela diferença entre o que foi gerado pelos painéis e o recebido pela eletrólise.

A geração de hidrogênio pela eletrólise foi definida pela equação a seguir:

$$m_{H_2,s,eletrólise} = \frac{P_E \cdot \eta}{PCI_{H_2}} \quad \text{Equação 58}$$

Nesta equação, η é a eficiência baseada no poder calorífico inferior, PCI_{H_2} , para a eletrólise PEMEC. A eficiência teve seu valor definido como 60% (IEA, 2019), e o poder calorífico inferior utilizado foi de 33,27 kWh/kg (BUTTLER, SPLIETHOFF, 2018). A partir do valor de hidrogênio gerado na eletrólise, também foram feitos os cálculos da água requerida e do oxigênio coproduzido, respeitando-se a estequiometria da reação: para cada tonelada de hidrogênio, demandam-se nove de água e formam-se oito de oxigênio.

Definiu-se entrada de hidrogênio nos tanques quando a geração deste gás excedeu sua demanda horária e havia espaço disponível para armazenamento. O espaço disponível, por sua vez, foi definido pela capacidade nominal dos tanques, Cap_T , subtraída

o volume já ocupado. Desta forma, armazenou-se o excedente de hidrogênio por completo havendo volume para tal, e parte deste excedente quando o volume remanescente nos tanques não permitiu o armazenamento total. Já o uso do hidrogênio dos tanques foi considerado quando a geração horária foi insuficiente para suprir a demanda pelo gás e havia conteúdo armazenado para ajudar a suprir este déficit. Forneceu-se a quantidade total necessária para arcar com o déficit havendo conteúdo nos tanques suficiente para tal, e uma parte desta quantidade no caso de conteúdo insuficiente. O hidrogênio armazenado foi definido pelo balanço de massa, ou seja, entrada subtraída da saída do gás, somadas à quantidade já existente nos tanques.

Por fim, a carga de hidrogênio atendida foi calculada pelo que foi gerado na eletrólise subtraído do que entra no tanque e somado à saída do tanque, sendo este valor limitado à demanda horária. Assim, sendo esta quantidade maior que a demanda horária, a diferença foi considerada um excedente de hidrogênio. Por outro lado, sendo a demanda horária maior que esta quantidade, a diferença foi definida como a carga horária não atendida.

A Figura 20 esquematiza a metodologia descrita:

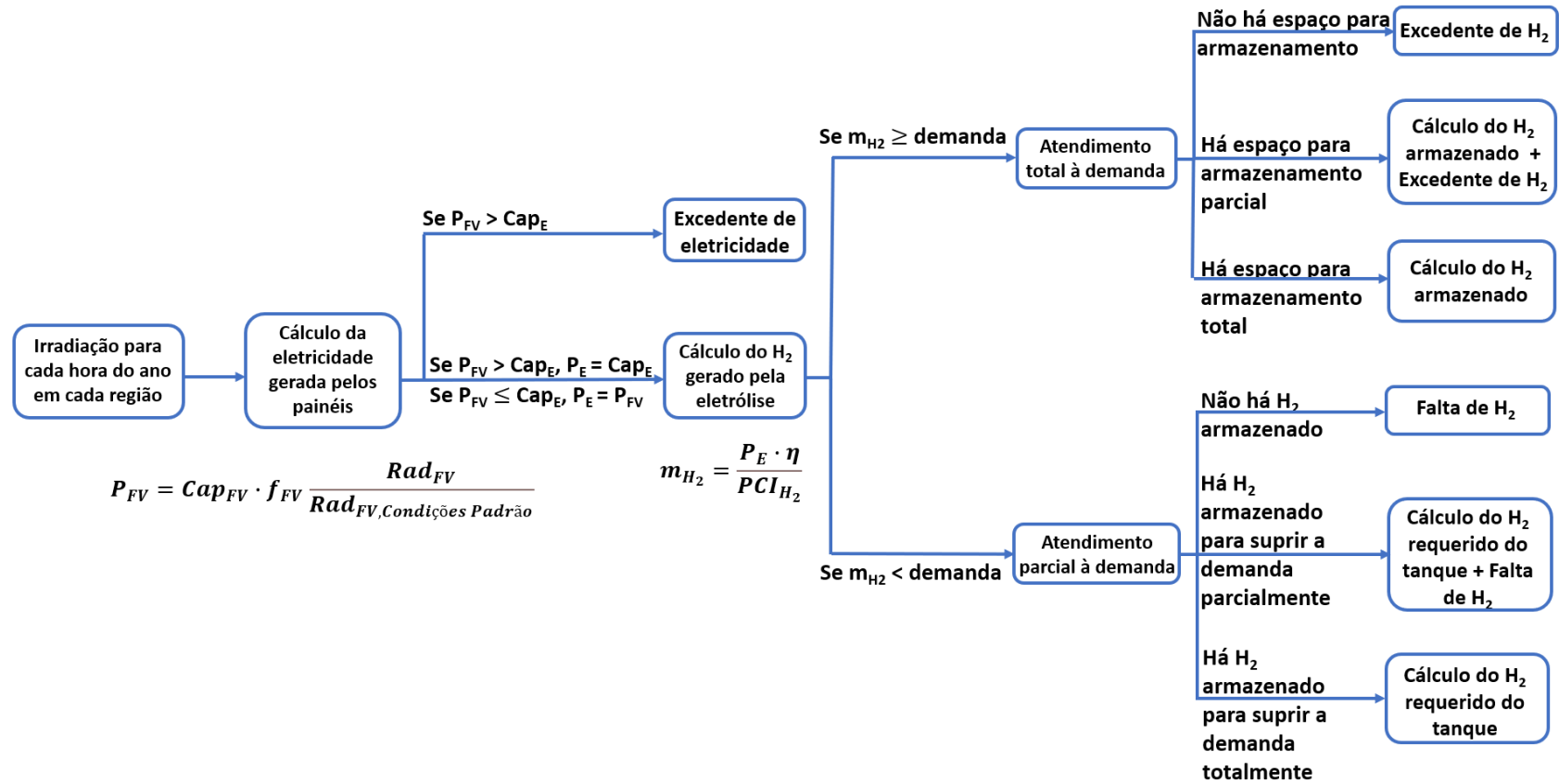


Figura 20: Passo-a-passo de cálculo para avaliação da parte intermitente da rota. Fonte: Elaboração própria.

A otimização do problema foi feita utilizando-se a ferramenta *Solver* do *Microsoft Excel* para minimizar as capacidades dos equipamentos envolvidos: Cap_{FV} , Cap_E e Cap_T . Três restrições foram impostas ao procedimento, sendo elas: a limitação dos excessos de eletricidade e hidrogênio, ao longo do ano, em menos de 1% de suas quantidades geradas no processo; e a limitação da falta de hidrogênio, ao longo do ano, em menos de 0,1% da quantidade demandada.

Alguma falta de hidrogênio é inerente a esta metodologia já que, nas primeiras horas do ano, não há recurso solar suficiente para gerar o gás necessário para o atendimento direto da síntese ou para o armazenamento. A limitação deste parâmetro, mais restrita do que a que foi imposta aos outros, se deu exatamente para evitar um desvio significativo entre o hidrogênio contabilizado nesta metodologia e a carga que se desejava obter de acordo com o calculado na seção 3.2.3.3.

Com esta metodologia, portanto, foi possível dimensionar as capacidades dos processos envolvidos na parte intermitente da rota. Além disso, foi possível calcular os requerimentos de insumos e as quantidades de coprodutos formados.

3.2.3.5. Demanda por energia, água e área

A metodologia descrita nas seções anteriores permitiu o cálculo das demandas por insumos e dos rendimentos de coprodutos e produtos de todos os processos envolvidos na rota FV+DAC de produção do e-QAv. Entre os recursos, quatro são comuns a praticamente todos os processos: calor, eletricidade, água e área. Entretanto, por simplicidade, cada um foi avaliado apenas para alguns processos mais relevantes, segundo os dados Tabela 17:

Tabela 17: Dados para cálculo das demandas de energia, água e área de cada processo.

Unidade de processo	Demanda por calor	Demanda por eletricidade	Demanda por água	Demanda por área	Referência
Geração solar FV ¹	-	-	-	0,0286 km ² /MW	ONG, CAMPBELL, <i>et al.</i> (2013)
Eletrólise PEMEC ²	-	55450 kWh/t _{H2}	9 t/t _{H2}	-	SILVA (2017)
Tanques de armazenamento de H ₂ ³	-	2622 kWh/t _{H2}	-	-	Resultado desta dissertação
DAC	6,04 · 10 ⁶ kJ/t _{CO2}	323,6 kWh/t _{CO2}	Make-up: 4,7 t/t _{CO2} Inventário: 2067,6 t/t _{CO2} /h	1,5 m ² /t _{CO2} /ano	BACIOCCHI, STORTI, <i>et al.</i> , (2006), KEITH, HOLMES, <i>et al.</i> (2018) REALMONTE, DROUET, <i>et al.</i> (2019)
Síntese – Modo de operação 1	59,3 GJ/t _{querosene}	41,0 GJ/t _{querosene}	-	-	Resultado desta dissertação
Síntese – Modo de operação 2	64,2 GJ/t _{querosene}	42,1 GJ/t _{querosene}	-	-	Resultado desta dissertação

¹ Parâmetro de área para projetos de grande porte (> 20 MW) e sistema de eixo único.

² Demanda por eletricidade calculada a partir dos valores de eficiência e do PCI do hidrogênio.

³ Eletricidade necessária na compressão do hidrogênio que entra nos tanques.

Fonte: Referências citadas na tabela.

Calculou-se a demanda por calor apenas das unidades de DAC e da etapa de síntese. Para as outras unidades, fez-se a hipótese de que esta demanda, se existente, pode ser desconsiderada perante as duas etapas em questão.

Já a eletricidade foi levada em consideração para todas as etapas exceto a geração fotovoltaica, isto é, um possível consumo deste recurso pela unidade que o gera foi desprezado.

O requerimento por água foi calculado para as etapas de eletrólise e DAC, assumindo-se que possíveis demandas das etapas de geração solar fotovoltaica e armazenamento podem ser desconsideradas. Para a etapa de síntese, o balanço de água envolvendo todas as unidades que a compõem está além do escopo deste trabalho, e fica como sugestão para estudos futuros.

No que diz respeito à área, considerou-se que a demanda dos módulos fotovoltaicos é significativamente maior do que a dos outros processos. De toda forma, também foi feito o cálculo para a etapa de DAC.

Os processos de produção de soda-cloro e de desmineralização da água via troca iônica também demandam os recursos avaliados nesta seção, especialmente a eletricidade. Entretanto, estas unidades não fazem parte da rota FV+DAC propriamente dita, configurando-se apenas como fornecedoras de insumos à rota. Por isso, optou-se por não avaliar suas demandas por energia, água e área. A análise do impacto da rota estudada sobre a demanda por recursos da cadeia produtiva anterior a ela fica como sugestão para trabalhos futuros.

3.3. Avaliação de ciclo de vida (ACV)

A avaliação de ciclo de vida é um procedimento que analisa todas as etapas ao longo da vida de um produto, desde a extração dos materiais, incluindo etapas de processamento, fabricação, distribuição, armazenamento, uso, descarte e reciclagem (CARVALHO, 2017). Quando a avaliação é feita para combustíveis, a literatura usa a expressão *well-to-wake* (WTW) para descrever este tipo de estudo (KOLOSZ, LUO, *et al.*, 2020), representando a combinação de dois estágios: o *well-to-pump* (WTP), que compreende as atividades desde a extração das matérias-primas até o local de uso; e o

pump-to-wake (PTW), que inclui o uso do combustível, isto é, sua combustão durante a operação das aeronaves, no caso deste estudo.

A avaliação de ciclo de vida completa – WTW – foi realizada neste trabalho apenas para o combustível obtido a partir do modo de operação 2. Conforme será mostrado na seção 4.1.5, este querosene possui propriedades equivalentes ao QAv-1 e, portanto, é um produto final. Assim, para realizar sua análise de ciclo de vida, bastou avaliar a fase WTP correspondente à rota FV+DAC e, em seguida, a fase PTW deste combustível.

Já o querosene resultante do modo de operação 1 é um produto inacabado, que precisa ser misturado ao querosene usual em até 50% em volume para ser utilizado. Assim, uma avaliação de ciclo de vida completa para este caso deve considerar: a fase WTP deste combustível alternativo, isto é, correspondente à rota FV+DAC; a fase WTP do combustível fóssil, o que envolve simular a refinaria, considerando mudanças em sua operação para favorecer a produção de um querosene adequado à mistura com o produto alternativo inacabado; a mistura de ambos em proporções determinadas, que podem variar desde que respeitem o percentual máximo acima descrito; e, finalmente, a fase PTW deste combustível final. Esta análise fica como sugestão para estudos futuros e, neste trabalho, optou-se por enfatizar a avaliação do produto acabado resultante do modo de operação 2.

Estudos de ciclo de vida podem ser usados para avaliar diferentes aspectos ambientais associados a um produto. Nesta dissertação, optou-se pela análise somente das emissões de gases de efeito estufa, incluindo o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e o óxido nitroso (N₂O). A avaliação de outros fatores – por exemplo, da qualidade local do ar – foi considerada fora do escopo deste trabalho e é uma sugestão para análises futuras.

A métrica GWP (*Global Warming Potential*)²⁰ foi utilizada por permitir a comparação dos impactos, em termos de aquecimento global, dos diferentes gases avaliados. De forma geral, o GWP mede a quantidade de energia absorvida, ao longo de dado período de tempo, por uma tonelada de determinado gás lançado à atmosfera, em comparação com uma tonelada de dióxido de carbono. Assim, quanto maior o GWP, mais o gás contribui para o aquecimento global relativamente ao dióxido de carbono. O uso desta métrica leva a uma unidade de medida comum – o CO₂ equivalente ou CO_{2eq} –, o que permite a soma das emissões de diferentes gases. O período de tempo normalmente utilizado é o de 100 anos, gerando a métrica GWP₁₀₀ (EPA, 2020). Os valores usados nesta dissertação foram de 28, para o metano, e 265, para o óxido nitroso, de acordo com o AR5 do IPCC²¹ (IPCC, 2014).

A unidade funcional escolhida foi o megajoule (MJ) de querosene. Isto significa que todos os resultados obtidos foram normalizados para representar a quantidade de gases de efeito estufa emitida para cada MJ de combustível produzido ou utilizado.

Existem duas abordagens para a realização de uma avaliação de ciclo de vida: a atribucional e a consequential. A abordagem atribucional foca em uma rota específica. Os impactos causados pelos processos individuais são somados, mas impactos indiretos não são simulados. A fronteira do sistema, neste caso, considera somente a cadeia de suprimento e o uso do produto. Já a abordagem consequential inclui efeitos diretos e indiretos da produção e do uso do produto em questão, considerando que sua cadeia faz parte de um sistema maior que também pode ser afetado (KOLOSZ, LUO, *et al.*, 2020). Neste trabalho, apenas a avaliação atribucional foi realizada.

²⁰ De acordo com CARVALHO (2017), a utilização do GWP como métrica é amplamente debatida na literatura. A discussão a respeito das fragilidades e vantagens desta métrica foge ao escopo deste trabalho, e pode ser encontrada em MOURA (2013).

²¹ Quinto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC *Fifth Assessment Report*, AR5).

3.3.1. *Well-to-pump* (WTP)

Para avaliar a etapa WTP, utilizou-se o modelo *Greenhouse gases, Regulated Emissions, and Energy use in Technologies (GREET)*, software de acesso livre desenvolvido pelo *Argonne National Laboratory* do Departamento de Energia dos Estados Unidos. Esta ferramenta é apropriada para realizar avaliações de ciclo de vida tanto para combustíveis quanto para veículos e está disponível em duas plataformas: o *GREET.Net*, que possui uma interface gráfica, e o *GREET Excel*, disponível na forma de uma planilha. Neste trabalho, a ferramenta *GREET.Net* em sua versão 2020 foi usada para análise de combustíveis.

De maneira geral, o funcionamento do *GREET* se dá a partir dos seguintes elementos principais: rotas, processos e recursos. As rotas consistem no caminho completo que leva desde as matérias-primas até o produto final, e são compostas por unidades de processo. Estes processos, por sua vez, são definidos por recursos (insumos e produtos) nas proporções em que eles são consumidos ou se formam. As emissões estão atreladas aos processos, nível no qual se dá a maior parte dos cálculos (ANL, 2014). Ao definir um insumo em um processo, o usuário deve escolher se este é um recurso primário, um recurso proveniente de outra unidade de processo na mesma rota ou se provém de outra rota. Assim, a rota analisada pode se conectar a outras, e emissões a montante dela também são consideradas.

O *GREET* já possui em sua biblioteca uma extensa base de dados com recursos, processos e rotas definidas para a produção de diversos combustíveis. Entretanto, rotas de formação de eletrocombustíveis ainda não se encontravam disponíveis no software até o momento deste estudo. Mesmo assim, foi possível realizar a análise desejada nesta dissertação, uma vez que a interface gráfica da ferramenta permite, com facilidade, que processos de uma rota pré-existente sejam usados para compor uma nova rota. Além disso, as proporções entre insumos e produtos de um processo podem ser editadas, bem como a origem dos insumos, e isto foi feito para garantir que o *GREET* considerasse as mesmas informações levantadas nas seções 3.1 e 3.2 desta dissertação. Assim, construiu-se no *GREET* a rota FV+DAC estudada nessa dissertação.

Para contabilizar as emissões referentes à formação de insumos para o inventário do processo de DAC, rotas de produção de hidróxido de sódio, carbonato de cálcio e água desmineralizada foram simuladas de maneira independente.

Além da construção da rota e dos processos para formação de inventário, alguns outros aspectos foram ajustados no *REET* para tornar as rodadas mais coerentes com o caso estudado. São eles: os valores de densidade e poder calorífico inferior dos produtos de Fischer-Tropsch (GLP, nafta, querosene e gásóleo), que foram modificados inserindo-se os valores obtidos nesta dissertação e que constam na Tabela 35, na Tabela 39 e na Tabela 43; e a composição da matriz de eletricidade brasileira, inserida de acordo com informações da Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2020a).

Por fim, foi feita a escolha do método de alocação a ser utilizado, de maneira a determinar como são distribuídas as emissões entre os produtos das unidades de processo que resultam em múltiplos produtos. São elas: a eletrólise, a etapa de síntese e a formação de soda-cloro. A alocação energética faz essa repartição com base no conteúdo energético dos compostos formados, calculado a partir do poder calorífico inferior²² de cada um. Uma vez que todos os produtos da etapa de síntese podem ser usados como fontes de energia, escolheu-se, neste caso, esta abordagem. A alocação mássica, por sua vez, faz a distribuição dos impactos proporcionalmente à massa dos produtos. Esta técnica foi selecionada para a eletrólise e para a formação de soda-cloro visto que, nestes casos, nem todos os compostos resultantes possuem conteúdo energético. É importante apontar que existem outras formas de alocação além destas duas, e uma descrição detalhada deste assunto pode ser encontrada em KOLOSZ, LUO, *et al.* (2020). Os autores afirmam, também, que a escolha deste método pode influenciar os resultados finais da análise e, portanto, uma sugestão para trabalhos futuros é o aprofundamento das opções de alocação para rotas de eletrocombustíveis.

²² A literatura europeia costuma usar o poder calorífico inferior, enquanto a literatura norte-americana usa o poder calorífico superior (KOLOSZ, LUO, *et al.*, 2020).

3.3.2. *Pump-to-wake* (PTW)

O cálculo das emissões referentes à combustão durante a operação das aeronaves foi feito a partir de dados da literatura. Uma vez que o querosene formado é quimicamente semelhante ao querosene fóssil, optou-se pelo uso do fator de emissão deste combustível convencional. O valor utilizado foi de 73,18 gCO_{2eq}/MJ emitidos durante a combustão (CARVALHO, 2017, KOLOSZ, LUO, *et al.*, 2020).

3.4. Avaliação econômica

Na etapa de análise econômica foi feito o cálculo do custo nivelado do combustível (*Levelized Cost of Fuel*, LCOF) e do custo de abatimento do combustível. As seções a seguir descrevem a metodologia usada em cada caso.

3.4.1. Custo nivelado do combustível (LCOF)

O custo nivelado é o custo por unidade de energia, medido a partir dos custos em valor presente de um projeto ao longo de sua vida útil. É um indicativo do preço de *break-even*, isto é, do preço mínimo que permitiria recuperar os custos relativos à planta. Além disso, é também um parâmetro útil para comparação de tecnologias com características diferentes em termos de vida útil, capacidades, custos de investimento e operação, entre outros.

A seguinte expressão foi utilizada para o cálculo do custo nivelado:

$$LCOF = \frac{\sum_{i=0}^n \frac{(TCI_i + O\&M_i + SUB_i - COP_i)}{(1+r)^i}}{\sum_{i=1}^n \frac{E_i}{(1+r)^i}} \quad \text{Equação 59}$$

Nesta expressão, TCI é o investimento em capital total (*Total Capital Investment*), O&M refere-se aos custos com operação e manutenção, SUB representa os custos com a substituição de equipamentos quando sua vida útil se encerra e COP é a receita obtida com a venda de coprodutos, parâmetros que serão abordados nas seções a seguir. E representa o querosene produzido, o que é um resultado obtido a partir da metodologia descrita no item 3.2.

O parâmetro r representa a taxa de desconto, adotada como 8% ao ano de acordo com ROCHEDO *et al.* (2016), que afirma que esta é uma boa aproximação para atividades de refino no Brasil. Já o parâmetro n representa o horizonte de análise do projeto, definido nesta dissertação como 20 anos. A expressão $(1 + r)^i$, no numerador, traz os números para valor presente²³, isto é, retrata o valor atual de um fluxo de caixa que ocorre no ano i .

3.4.1.1. Investimento em capital total

Para o cálculo do investimento em capital total, inicialmente foram levantados, na literatura, dados para os custos totais de equipamentos adquiridos (*Total Purchased Equipment Costs*, TPEC) referentes às unidades que compõem a rota estudada. Estes custos aparecem na Tabela 18, junto com outras informações utilizadas nos cálculos:

²³ Já no denominador da Equação 59, não é correta a interpretação de que $(1 + r)^i$ traz a energia a valor presente. Uma discussão mais detalhada da expressão de cálculo do LCOF não é objetivo dessa dissertação, e informações mais aprofundadas podem ser encontradas em GUIMARÃES (2019).

Tabela 18: Custos totais de equipamentos adquiridos para as unidades de processo da rota estudada.

Unidade	TPEC	Escala de referência	Ano de referência	Referência
Geração solar FV	757,38 USD/kW	25 MW	2018	EPE (2018), IRENA (2019a)
Eletrólise PEMEC	1.096,81 USD/kW _e	5 MW _e	2017	TICHLER, SCHIRRMEISTER, <i>et al.</i> (2019)
Armazenamento em tanques a 700 bar	710 USD/kg _{H2}	5,6 kg _{H2}	2005	HUA, AHLUWALIA, <i>et al.</i> (2010)
DAC via absorção	466 USD/(tCO ₂ /ano)	1 MtCO ₂ /ano	2011	SOCOLOW, DESMOND, <i>et al.</i> , (2011)
Unidade de RWGS	0,58 USD/(kmol _{gás de síntese} /ano)	1,97·10 ⁸ kmol _{gás de síntese} /ano	2018	REZAEI e DZURYK (2019)
Separação do CO ₂ via Selexol	15,35 USD/(tCO ₂ /ano)	4,85·10 ⁶ tCO ₂ /ano	2015	TAGOMORI (2017)
Separação do H ₂ via PSA	43,88 USD/(tH ₂ /ano)	2,91·10 ⁵ tH ₂ /ano	2015	TAGOMORI (2017)
Síntese de FT	8,23 USD/(MWh/ano)	2,72·10 ⁶ MWh/ano	2015	TAGOMORI (2017)
Destilação	10,34 USD/(m ³ _{carga} /ano)	6,96·10 ⁶ m ³ _{carga} /ano	2015	TAGOMORI (2017)
HDT	224 USD/(m ³ _{carga} /ano)	1,74·10 ⁶ m ³ _{carga} /ano	2015	TAGOMORI (2017)
RC	601,64 USD/(m ³ _{carga} /ano)	5,48·10 ⁵ m ³ _{carga} /ano	2015	BARROS (2014)

Fonte: Referências citadas na tabela.

Uma vez que as referências da literatura fornecem estes custos dos equipamentos para escalas diferentes das trabalhadas nesta dissertação, foi necessário um ajuste neste sentido. Assim, para cada unidade em questão, foi utilizada a seguinte expressão:

$$TPEC_U = TPEC_R \cdot \left(\frac{Capacidade_U}{Capacidade_R} \right)^{FE} \quad \text{Equação 60}$$

Nesta equação, $TPEC_R$ e $Capacidade_R$ representam os custos e a escala dos equipamentos conforme obtidos na literatura. $Capacidade_U$ representa a escala de cada unidade de processo obtida neste trabalho a partir da metodologia descrita nos itens 3.1 e 3.2. FE é o fator de escala, parâmetro arbitrado, de forma geral, em 0,7, conforme indicado por SILVA (2017) para equipamentos de Engenharia Química. As exceções foram os processos para os quais números específicos foram encontrados na literatura: a eletrólise, com o valor de 0,85 (HOCEVAR, SUMMERS, 2008), e as unidades de hidrotreatamento e reforma catalítica, para as quais utilizou-se o valor de 0,67 (BARROS, 2014, TAGOMORI, 2017). Assim, foi possível calcular $TPEC_U$, que representa os custos totais de equipamentos adquiridos na escala de interesse.

Em seguida, tendo em vista que os custos de equipamentos foram obtidos na literatura com base em diferentes anos, a informação foi equalizada para dólares de 2019. Isso foi feito com o uso do índice de custos de plantas de engenharia química (*Chemical Engineering Plant Cost Index*, CEPCI). Publicado desde 1963, o CEPCI é um parâmetro utilizado pela indústria de processos para ajustar custos de um período para outro. Os valores foram obtidos em CHEMICAL ENGINEERING ONLINE (2019). A expressão a seguir foi utilizada para cada unidade de processo:

$$TPEC_{U,2019} = TPEC_{U,N} \cdot \left(\frac{CEPCI_{2019}}{CEPCI_N} \right) \quad \text{Equação 61}$$

Nesta equação, $TPEC_{U,N}$ representa os custos de equipamentos da unidade de processo já na escala de interesse, mas em relação ao ano de referência N. $CEPCI_{2019}$ e $CEPCI_N$ são os índices para os anos de 2019 e de referência e, desta maneira, foi possível calcular $TPEC_{U,2019}$, representando os custos totais de equipamentos adquiridos na escala e no ano de interesse.

A partir disto, foi feito o cálculo dos custos totais instalados (*Total Installed Costs*, TIC). Estes custos compreendem os custos de equipamentos acrescidos dos custos relativos a infraestrutura, materiais, engenharia, entre outros. A equação a seguir foi utilizada para cada unidade de processo:

$$TIC = FI \cdot TPEC \quad \text{Equação 62}$$

Nesta expressão, FI representa o fator de instalação. Este fator foi estabelecido em 1,5, de maneira geral, conforme valor utilizado por TAGOMORI (2017). As exceções foram as unidades para as quais valores específicos foram estimados a partir de dados da literatura: 1,4 para a geração solar fotovoltaica (EPE, 2020b); 1,2 para a eletrólise (FELGENHAUER, HAMACHER, 2015); e 4,5 para o processo de DAC via absorção (SOCOLOW, DESMOND, *et al.*, 2011). Este último número é consideravelmente mais alto do que os outros fatores. Entretanto, ressalta-se que, de acordo com a referência consultada, o valor já inclui os custos de contingenciamento, além de despesas com a partida da planta, o que inclui os inventários de produtos químicos necessários.

Em seguida, foi feito o cálculo do investimento em capital fixo (*Fixed Capital Investment*, FCI), que considera também os custos de contingência. Este termo indica os custos necessários para cobrir possíveis despesas não previstas. Para cada unidade de processo²⁴, foi aplicada a seguinte equação:

$$FCI = FC \cdot TIC \quad \text{Equação 63}$$

Nesta expressão, FC representa um fator para inclusão dos custos de contingência. O valor usado foi de 1,2, conforme sugerido por TAGOMORI (2017).

Finalmente, o investimento em capital total foi determinado, contabilizando também o capital de giro. A seguinte equação foi aplicada a cada unidade de processo:

²⁴ Exceção feita ao processo de DAC, uma vez que o fator de instalação encontrado na literatura já inclui custos de contingência.

$$TCI = FG \cdot FCI$$

Equação 64

Nesta expressão, FG leva à inclusão do capital de giro. O valor usado foi de 1,1, também conforme sugerido por TAGOMORI (2017).

3.4.1.2. Custos com operação e manutenção, com substituição de equipamentos e receitas com venda de coprodutos

Os custos de operação e manutenção podem ser divididos em custos fixos e variáveis. Os custos fixos independem do nível de produção da planta, e incluem manutenção, aluguel, salários, entre outros. Estes custos foram expressos como uma porcentagem do investimento em capital total, e os valores adotados aparecem na Tabela 19:

Tabela 19: Custos de O&M fixos para as unidades de processo da rota estudada.

Unidade	Custos de O&M fixos (% do TCI)	Referência
Geração solar FV	1	EPE (2016a)
Eletrólise PEMEC	1,5	BERTUCCIOLI, CHAN, <i>et al.</i> (2014)
Armazenamento em tanques a 700 bar	1	NGUYEN, ABDIN, <i>et al.</i> (2019)
DAC via absorção	4	SOCOLOW, DESMOND, <i>et al.</i> , (2011)
Unidade de RWGS	4	REZAEI e DZURYK (2019)
Separação do CO ₂ via Selexol	4	TAGOMORI (2017)
Separação do H ₂ via PSA	4	TAGOMORI (2017)
Síntese de FT	4	TAGOMORI (2017)
Destilação	4	TAGOMORI (2017)
HDT	4	TAGOMORI (2017)
RC	4	BARROS (2014)

Fonte: Referências citadas na tabela.

Os custos variáveis dependem do nível de produção da planta, e incluem despesas com água, eletricidade, combustíveis e insumos em geral, entre outros. Assim, foram considerados os preços da água desmineralizada, utilizada pelos processos de eletrólise e DAC; de aquisição de eletricidade da rede, utilizada nas etapas de armazenamento de hidrogênio, de DAC e de síntese; do gás natural, utilizado para gerar calor no processo de DAC; e dos produtos químicos utilizados no *make-up* do processo de DAC. Estes valores aparecem na Tabela 20 em dólares de 2019:

Tabela 20: Preços de utilidades e matérias-primas necessárias na rota.

Utilidade/Matéria-prima	Preço para o consumidor industrial	Referência
Água desmineralizada (USD ₂₀₁₉ /t)	1,24	INTRATEC SOLUTIONS (2020)
Eletricidade da rede – SP (USD ₂₀₁₉ /MWh)	124,69	ANEEL (2020)
Eletricidade da rede – BA (USD ₂₀₁₉ /MWh)	111,90	ANEEL (2020)
Gás natural (USD ₂₀₁₉ /MMBtu)	15,35	MME (2020)
Produtos químicos para DAC (USD ₂₀₁₉ /tCO ₂)	1,05	SOCLOW, DESMOND, <i>et al.</i> , (2011)

Fonte: Referências citadas na tabela.

Os custos variáveis foram, então, calculados com base nas informações da Tabela 20 e nos resultados obtidos a partir da metodologia descrita na seção 3.2, que levam ao conhecimento das demandas por água, eletricidade, gás natural e produtos químicos.

Os custos de substituição consistem em investimentos em novos equipamentos uma vez que a vida útil de uma unidade se encerra. Como o horizonte de tempo escolhido para a análise do projeto foi de 20 anos, foram realizadas substituições apenas nos casos em que a vida útil é menor que isto. É o caso da eletrólise PEMEC e dos tanques de armazenamento, para os quais considerou-se um tempo de vida de 10 anos (CARMO, FRITZ, *et al.*, 2013, MAHYTEC, 2016). No caso da eletrólise PEMEC, especificamente, a faixa informada pela literatura varia entre 10 e 20 anos, e optou-se pelo valor inferior

assumindo-se que a operação na intermitência deve levar a uma redução na duração das unidades. Para os outros processos da rota, assumiu-se vida útil de 20 anos e não se considerou substituição (EPE, 2018, SOCOLOW, DESMOND, *et al.*, 2011, TAGOMORI, 2017).

O cálculo das receitas do projeto foi feito considerando-se a venda dos coprodutos: o oxigênio gerado na eletrólise e restante após seu consumo pela oxi-combustão do gás natural, além do GLP e da nafta gerados na etapa de síntese. O gasóleo formado nesta etapa não foi contabilizado visto que se considerou seu uso na própria rota para geração de calor. A Tabela 21 mostra os preços considerados em dólares de 2019:

Tabela 21: Preços dos coprodutos gerados na rota.

Coproducto	Preço	Referência
Oxigênio (USD ₂₀₁₉ /t)	24	FASIHI, BOGDANOV, <i>et al.</i> (2016)
GLP (USD ₂₀₁₉ /t)	561,49	ANP (2020b)
Nafta (USD ₂₀₁₉ /t)	551,74	ANP (2020b)

Fonte: Referências citadas na tabela.

As receitas foram, então, calculadas a partir das informações da Tabela 21 e dos resultados obtidos a partir da metodologia descrita na seção 3.2, que levam ao conhecimento dos rendimentos de oxigênio (e das quantidades restantes após o consumo na oxi-combustão do gás natural), GLP e nafta.

3.4.1.3. Curvas de aprendizagem

A rota FV+DAC para produção de e-QAv é composta por algumas tecnologias inovadoras, e é de se esperar que os custos associados a estes processos diminuam ao longo do tempo como decorrência de um efeito de aprendizagem. Este conceito pode ser definido como a redução dos custos unitários à medida que mais unidades de determinado processo são construídas, o que pode decorrer de melhorias de eficiência na mão-de-obra utilizada, no uso de maquinário, da redução no desperdício de materiais, entre outros fatores. Isto é, a redução de custos se dá em razão da experiência acumulada (CALDERA, BREYER, 2017). Desta maneira, além do LCOF calculado com os dados da literatura

referentes a estimativas de custos atuais, procurou-se estimar este parâmetro em 2050, resultante de custos reduzidos.

Para os processos de geração solar fotovoltaica, de eletrólise PEMEC e de DAC via absorção, estimativas de redução de custos foram encontradas na literatura e aparecem nos gráficos a seguir:

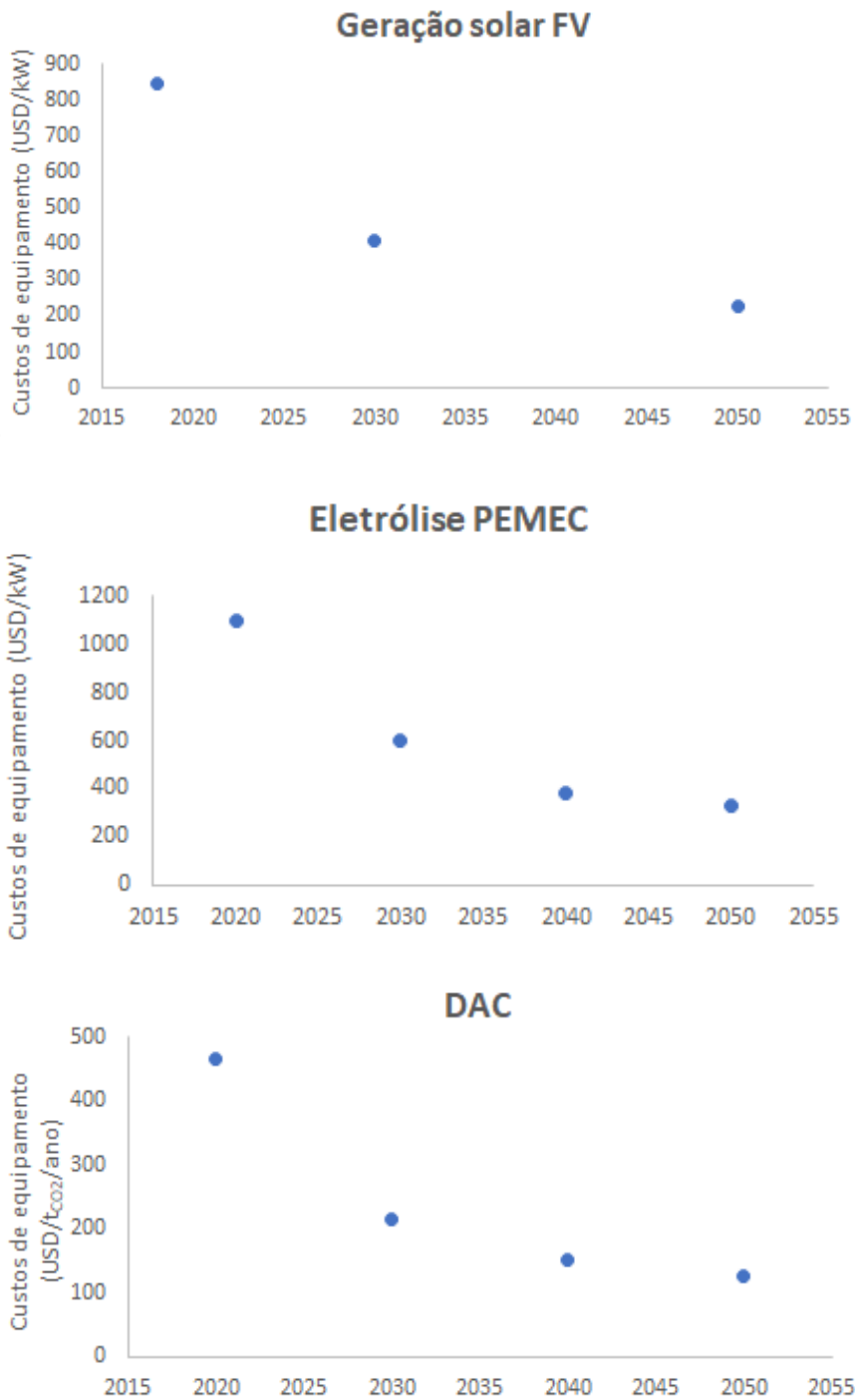


Figura 21: Redução de custos para geração solar fotovoltaica, eletrólise PEMEC e DAC via absorção. Fonte: FASIHI, EFIMOVA, *et al.* (2019), IRENA, (2019a), TICHLER, SCHIRMEISTER, *et al.*, (2019).

No caso dos tanques de armazenamento de hidrogênio, foi feita a consideração de que não ocorre mais mudança relevante nos custos ao longo do tempo, uma vez que se trata de uma tecnologia consolidada.

A análise das unidades que compõem a etapa de síntese apresentou mais desafios, uma vez que não foram encontrados na literatura dados de custos ao longo do tempo representativos deste conjunto de processos. Assim, foi desenvolvida uma curva de aprendizagem a partir do seguinte equacionamento (NETL, 2013):

$$Y = A \cdot N^{-b} \quad \text{Equação 65}$$

$$b = \frac{-\log(1-R)}{\log 2} \quad \text{Equação 66}$$

Nestas expressões, Y é o custo para a produção da N-ésima unidade, A é o custo para produzir a primeira unidade, N é o número cumulativo de unidades, b é o expoente da taxa de aprendizagem e R é a própria taxa de aprendizagem. O parâmetro A foi estimado como sendo o investimento em capital total contabilizado para a etapa de síntese através da metodologia da seção 3.4.1.1. Isto é, fez-se a soma deste investimento para todas as unidades que compõem a etapa de síntese, considerando-se os custos levantados na literatura.

O parâmetro b, por sua vez, foi calculado considerando-se R como 0,06. De acordo com NETL (2013), este é um valor típico para plantas pioneiras. Ainda que a etapa de síntese contenha processos maduros tecnologicamente, como é o caso, por exemplo, da destilação ou das unidades de hidrotratamento e reforma catalítica, a transformação principal se dá através da síntese de Fischer-Tropsch, que é apontada por NETL (2013) como um processo com nível de maturidade baixo em termos de curva de aprendizagem. Por isso, considerou-se que a integração de todos os processos em questão apresenta uma taxa de aprendizagem típica de plantas pioneiras.

A Equação 65 relaciona custos com o número de unidades produzidas. Para colocar os custos em função do tempo e, assim, estimar o valor em 2050, fez-se a consideração de construção de uma planta do tipo a cada ano. A Figura 22 mostra a curva

obtida, exemplificada para o *hotspot* de São Paulo e considerando-se o modo de operação 1 para obtenção do produto²⁵:

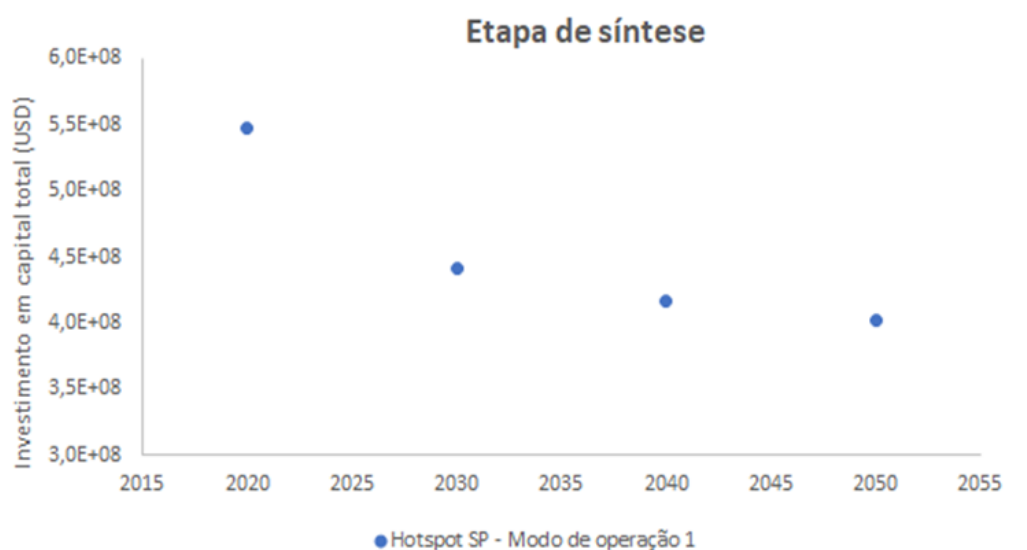


Figura 22: Redução de custos para a etapa de síntese. Fonte: Elaboração própria

3.4.2. Custo de abatimento (CA)

O custo de abatimento (CA) pode ser definido como o custo incorrido para que seja abatida uma unidade de poluição. No caso de gases de efeito estufa, utiliza-se, comumente, uma unidade mássica em CO₂ equivalente. Neste trabalho, o cálculo deste custo foi feito da seguinte forma:

$$CA = \frac{LCOF^{Mitig} - LCOF^{Ref}}{Emissões^{Ref} - Emissões^{Mitig}} \quad \text{Equação 67}$$

Nesta expressão, LCOF^{Mitig} e Emissões^{Mitig} referem-se, respectivamente, ao custo nivelado e às emissões de ciclo de vida resultantes da solução de mitigação proposta, no

²⁵ Visto que a curva para a etapa de síntese foi construída com base no investimento em capital total, e não em custos de equipamentos normalizados pela capacidade (como é o caso dos dados obtidos da literatura para as outras unidades de processo), foi gerada uma curva para cada caso avaliado.

caso, a produção de e-QAv pela rota FV+DAC. Os valores utilizados para estes parâmetros foram os resultantes das metodologias propostas nas seções 3.4.1 e 3.3. Visto que a avaliação completa de ciclo de vida foi feita somente para o combustível obtido a partir do modo de operação 2, conforme justificado na seção 3.3, os custos de abatimento também foram calculados apenas neste caso.

Já $LCOF^{Ref}$ e $Emissões^{Ref}$ correspondem, respectivamente, ao custo nivelado e às emissões de ciclo de vida da solução de referência, no caso, o querosene de aviação usual. O valor utilizado para as emissões foi de 83,01 g_{CO_2eq}/MJ (CARVALHO, 2017) e o custo nivelado foi estimado pelo preço do querosene usual: aproximadamente 17 USD_{2019}/GJ desconsiderando-se o ICMS²⁶, segundo dados da ANP (ANP, 2020b).

Nesta seção, encerra-se a descrição metodológica desta dissertação. O próximo capítulo traz os resultados obtidos a partir da aplicação das metodologias aqui detalhadas.

²⁶ Na prática, existe uma diferença entre os conceitos de custo nivelado e preço. Enquanto o primeiro é um indicativo do valor mínimo que permite recuperar os custos relativos à planta, o preço praticado ao consumidor é diferente e, por exemplo, inclui tributos. Assim, o uso do dado de preço do combustível usual excluindo-se o ICMS gera uma comparação com o LCOF mais adequada do que o uso do preço incluindo este imposto.

4. Resultados

A descrição dos resultados desta dissertação divide-se em quatro partes, a saber: cálculo dos rendimentos e demandas da etapa de síntese, abordado na seção 4.1; avaliação global da rota FV+DAC para produção de e-QAv, descrita na seção 4.2; avaliação de ciclo de vida, abordada na seção 4.3; e análise econômica, que consta da seção 4.4.

4.1. Cálculo dos rendimentos e demandas da etapa de síntese

As análises nessa seção foram realizadas, primeiramente, arbitrando-se uma quantidade disponível de dióxido de carbono proveniente do DAC. Optou-se pelo valor de 1 t/h e, a partir daí, foram feitos os cálculos e análises descritos na seção 3.1. Assim, foi possível estabelecer os rendimentos e demandas da etapa de síntese.

4.1.1. Reação de *Reverse Water-Gas Shift* (RWGS) e etapas de separação subsequentes

A partir dos cálculos propostos nas seções 3.1.1.3 e 3.1.1.4 foi possível elaborar a Tabela 22, que mostra os fluxos de entrada e saída relativos ao reator de RWGS:

Tabela 22: Vazões de entrada e saída relativas ao reator de RWGS.

Entradas	Vazão (t/h)
CO ₂ proveniente do DAC	1,00
CO ₂ recirculado após a reação de RWGS	1,31
CO ₂ recirculado após a síntese de FT	0,070
CO ₂ que entra no reator de RWGS (total)	2,38
H ₂ proveniente da eletrólise (diretamente ou via armazenamento)	0,14
H ₂ recirculado após a reação de RWGS	0,29
H ₂ que entra no reator de RWGS (total)	0,43
Total	2,82
Saídas	Vazão (t/h)
CO formado	0,64
H ₂ O formada	0,41
CO ₂ não convertido	1,38
H ₂ não convertido	0,39
Total	2,82

Fonte: Elaboração própria.

Os valores totais de entrada dos gases no reator de RWGS respeitam a razão molar H₂/CO₂ desejada, de 4/1, conforme estabelecido na seção 3.1.1.1. Já o cálculo desta razão considerando-se o hidrogênio proveniente da eletrólise e o dióxido de carbono proveniente do DAC resulta em um valor diferente, de 3,1. Isto é esperado uma vez que, além destas correntes, correntes de reciclo também compõem a entrada do reator. Assim, para produzir uma mesma quantidade de gás de síntese, o hidrogênio é demandado da eletrólise e o dióxido de carbono é requerido do DAC em quantidades menores do que seria necessário se não houvesse reciclo dos reagentes não convertidos no processo. Isto significa menores custos com as etapas de eletrólise e DAC e, além disso, uma redução de seus impactos, que envolvem demanda por água, por exemplo.

O fluxo de saída da reação de RWGS foi encaminhado para a etapa de remoção de água, resultando em uma corrente de 0,41 t/h de água e outra de 2,41 t/h de gases. Destes, 0,0008 t/h correspondem a vapor d'água, enquanto o restante possui as mesmas composições de entrada, que constam nas saídas da Tabela 22.

Esta corrente gasosa foi, então, levada à unidade de remoção de dióxido de carbono via Selexol. Resultam duas correntes: 1,31 t/h de dióxido de carbono removido e recirculado ao reator de RWGS, número já estimado na Tabela 22; e 1,1 t/h de gases que seguem para o restante da rota. Destes, 0,07 t/h ainda correspondem a dióxido de carbono, e o restante dos gases possui as mesmas composições de entrada na unidade.

Cerca de 88% do fluxo que segue da unidade de Selexol para o restante da rota foi encaminhado para a unidade de remoção de hidrogênio via PSA, de maneira a garantir que a quantidade separada deste gás resulte na razão H_2/CO adequada na entrada da síntese de Fischer-Tropsch. Com isto, obteve-se uma corrente de 0,29 t/h de hidrogênio removido e recirculado ao reator de RWGS, conforme o valor já estimado na Tabela 22. O restante foi misturado novamente aos 12% do fluxo que não foi encaminhado à unidade de PSA, resultando em 0,81 t/h de gases, dos quais: 0,64 t/h de monóxido de carbono, 0,0008 t/h de vapor d'água, 0,07 t/h de dióxido de carbono e 0,1 t/h de hidrogênio. Esta corrente foi encaminhada à síntese de Fischer-Tropsch e, em conjunto com as correntes de reciclo que entram neste reator, resulta na razão H_2/CO adequada.

A Tabela 23 resume as informações de todas estas correntes:

Tabela 23: Vazões de entrada e saída das correntes nas etapas após o reator de RWGS e antes da síntese de FT.

Componente	Remoção de água			Selexol			PSA			Outros	
	Entrada (t/h)	Corrente separada (t/h)	Corrente principal (t/h)	Entrada (t/h)	Corrente separada (t/h)	Corrente principal (t/h)	Entrada (t/h)	Corrente separada (t/h)	Corrente principal (t/h)	Corrente que não vai ao PSA (t/h)	Entrada de FT (t/h)
CO	0,64	-	0,64	0,64	-	0,64	0,56	-	0,56	0,08	0,64
H ₂ O	0,4091	0,4083	0,0008	0,0008	-	0,0008	0,0007	-	0,0007	0,0001	0,0008
CO ₂	1,38	-	1,38	1,38	1,31	0,069	0,061	-	0,061	0,008	0,069
H ₂	0,39	-	0,39	0,39	-	0,39	0,34	0,29	0,05	0,05	0,1
Total	2,82	0,41	2,41	2,41	1,31	1,1	0,96	0,29	0,67	0,14	0,81

Fonte: Elaboração própria.

4.1.2. Síntese de Fischer-Tropsch (FT) e etapas de separação subsequentes

A partir dos cálculos propostos na seção 3.1.2.1 foi possível elaborar a Tabela 24, que mostra os fluxos de entrada na síntese de Fischer-Tropsch para monóxido de carbono, água, dióxido de carbono e hidrogênio:

Tabela 24: Vazões de entrada no reator de Fischer-Tropsch.

Componente	Vazão (t/h)
CO proveniente das etapas anteriores	0,64
CO recirculado após a síntese de FT	0,95
CO que entra na síntese de FT (total)	1,59
H ₂ proveniente das etapas anteriores	0,1
H ₂ recirculado após a síntese de FT	0,15
H ₂ que entra na síntese de FT (total)	0,25
CO ₂ proveniente das etapas anteriores	0,06905
CO ₂ recirculado após a síntese de FT	0,00363
CO ₂ que entra na síntese de FT (total)	0,07268
H ₂ O que entra na síntese de FT (total)	0,0008
Total	1,91

Fonte: Elaboração própria.

Os valores totais de entrada dos gases em Fischer-Tropsch respeitam a razão molar H₂/CO desejada, de 2,2, conforme estabelecido na seção 3.1.2.1. Utilizando-se as taxas de conversão e formação elencadas nesta mesma seção, bem como os dados da Tabela 24, foi possível obter as vazões mássicas de saída de todos os compostos envolvidos na síntese:

Tabela 25: Vazões de saída do reator de Fischer-Tropsch.

Componente	Vazão (t/h)
CO	0,95
H ₂	0,15
CO ₂	0,07265
H ₂ O	0,41
Total	1,58

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 26: Vazões de saída do reator de Fischer-Tropsch.

Componente	Vazão de alcanos (t/h)	Vazão de alcenos (t/h)
C1	0,0736	-
C2	0,1123	0,0118
C3	0,0686	0,0957
C4	0,0951	0,0993
C5	0,0074	0,0059
C6	0,0089	0,0054
C7	0,0091	0,0043
C8	0,0101	0,0036
C9	0,0108	0,0030
C10	0,0114	0,0024
C11	0,0116	0,0018
C12	0,0112	0,0013
C13	0,0111	0,0010
C14	0,0109	0,0007
C15	0,0106	0,0006

C16	0,0102	0,0006
C17	0,0096	0,0005
C18	0,0091	0,0005
C19	0,0087	0,0005
C20	0,0082	0,0005
C30	0,1105	0,0063
Total	0,619	0,2457

Fonte: Elaboração própria.

A diferença entre as vazões de saída registradas na Tabela 25 e na Tabela 26 (que totalizam 2,45 t/h) e a vazão total de entrada registrada na Tabela 24 (1,91 t/h) corresponde à quantidade de hidrocarbonetos recirculada ao reator de Fischer-Tropsch. O valor encontrado foi de 0,54 t/h.

A corrente de saída da síntese de Fischer-Tropsch foi submetida a uma etapa de separação para eliminar a água, encaminhar os líquidos restantes a uma unidade de destilação e recircular os gases às etapas reacionais. Os resultados encontram-se na Tabela 27:

Tabela 27: Vazões de entrada e saída da etapa de separação após Fischer-Tropsch.

Parâmetro	Vazão (t/h)
Entrada	2,45
Saída de água	0,41
Saída de líquidos de FT	0,30
Gases para reciclo	1,74
Total das saídas	2,45

Fonte: Elaboração própria.

Os números da Tabela 27 foram obtidos do *DWSim*, e a vazão de gases para reciclo corresponde aos gases retornados ao reator de Fischer-Tropsch (monóxido de carbono, hidrogênio, dióxido de carbono e hidrocarbonetos) e ao reator de RWGS (dióxido de carbono

separado via Selexol). Todos esses números já foram estimados em cálculos no *Microsoft Excel* necessários para as etapas anteriores, e encontram-se na Tabela 22 e na Tabela 24. A Tabela 28 resume os valores encontrados via *DWSim* nesta etapa e via *Microsoft Excel* nas etapas anteriores:

Tabela 28: Vazões mássicas dos gases recirculados após a síntese de Fischer-Tropsch.

Cálculos via <i>Microsoft Excel</i>	Vazão (t/h)
CO para a síntese de FT	0,95
H ₂ para a síntese de FT	0,15
CO ₂ para a síntese de FT	0,004
Hidrocarbonetos para a síntese de FT	0,54
CO ₂ para a reação de RWGS	0,070
Total	1,71
Cálculos via <i>DWSim</i>	Vazão (t/h)
CO para a síntese de FT	0,95
H ₂ para a síntese de FT	0,15
CO ₂ para a reação de RWGS e para a síntese de FT	0,074
Hidrocarbonetos para a síntese de FT	0,57
Total	1,74

Fonte: Elaboração própria.

A diferença entre as duas estimativas, de aproximadamente 0,03 t/h, diz respeito ao reciclo de hidrocarbonetos. Assim como ocorre no trabalho de TAGOMORI (2017), este estudo não utilizou modelo cinético para a simulação da síntese de Fischer-Tropsch e, assim, a tomada de reciclo não foi otimizada. Como uma modelagem mais aprofundada desta síntese está fora do escopo deste trabalho e uma vez que se deseja apenas uma estimativa dos rendimentos da etapa de síntese que permitam avaliar a rota de produção de eletrocombustíveis, essa diferença foi considerada aceitável.

A corrente gasosa foi levada à unidade de remoção de dióxido de carbono via Selexol, na qual ocorre a separação de 0,070 t/h deste gás para reciclo ao reator de RWGS, número já estimado na Tabela 22. Os gases restantes voltam para o reator de Fischer-Tropsch. Destes, 0,004 t/h ainda correspondem a dióxido de carbono, e o restante dos gases possui as mesmas composições da entrada na unidade.

4.1.3. *Upgrading dos produtos*

A corrente líquida obtida após a etapa de separação gás-líquido, de 0,30 t/h, foi encaminhada para um estágio de destilação. Dois modos de operação foram propostos, conforme explicado na seção 3.1.3.1. No modo de operação 1, favoreceu-se a faixa do querosene em detrimento da nafta. No modo de operação 2, a faixa da nafta foi ampliada.

Em ambos os casos, a operação é composta por três colunas de destilação. Do topo da primeira coluna, foi possível obter a corrente de GLP. Do topo da segunda, obteve-se a nafta. A terceira coluna resultou em querosene no topo e em gasóleo no fundo. A Tabela 29 mostra as vazões de produtos obtidas:

Tabela 29: Vazões mássicas obtidas após a destilação.

Modo de operação 1		Modo de operação 2	
Produto	Vazão (t/h)	Produto	Vazão (t/h)
GLP (C1 – C4)	0,0124	GLP (C1 – C4)	0,0124
Nafta (C5 – C7)	0,0175	Nafta (C5 – C9)	0,0435
Querosene (C8 – C16)	0,1126	Querosene (C10 – C16)	0,0860
Gasóleo (C17 – C30)	0,1535	Gasóleo (C17 – C30)	0,1541

Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 30 e a Tabela 31 mostram as frações mássicas obtidas para os sete hidrocarbonetos de maior composição em cada produto para o modo de operação 1 e para o modo de operação 2, respectivamente. Assim, exemplificam-se as composições obtidas, mostrando que elas respeitam as faixas de hidrocarbonetos desejadas em cada caso:

Tabela 30: Composição mássica de hidrocarbonetos em cada produto no modo de operação

1. Apenas os sete hidrocarbonetos majoritários são exibidos.

GLP	Fração mássica	Nafta	Fração mássica	Querosene	Fração mássica	Gasóleo	Fração mássica
N-butano	0,398	N-heptano	0,311	N-undecano	0,103	n-Triacontano	0,761
1-buteno	0,356	N-hexano	0,223	N-decano	0,100	N-octadecano	0,059
Propileno	0,099	1-hepteno	0,147	N-dodecano	0,099	N-nonadecano	0,056
Propano	0,086	1-hexeno	0,119	N-tridecano	0,098	N-eicosano	0,053
Etano	0,029	N-pentano	0,069	N-tetradecano	0,097	N-heptadecano	0,051
1-penteno	0,017	N-butano	0,044	N-pentadecano	0,094	N-hexadecano	0,006
N-pentano	0,014	1-penteno	0,041	N-nonano	0,093	1-octadeceno	0,003

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 31: Composição mássica de hidrocarbonetos em cada produto no modo de operação

2. Apenas os sete hidrocarbonetos majoritários são exibidos.

GLP	Fração mássica	Nafta	Fração mássica	Querosene	Fração mássica	Gasóleo	Fração mássica
N-butano	0,398	N-nonano	0,214	N-undecano	0,135	n-Triacontano	0,758
1-buteno	0,356	N-octano	0,208	N-dodecano	0,130	N-octadecano	0,059
Propileno	0,099	N-heptano	0,151	N-tridecano	0,129	N-nonadecano	0,056
Propano	0,086	N-hexano	0,090	N-tetradecano	0,127	N-heptadecano	0,055
Etano	0,029	1-octeno	0,072	N-decano	0,124	N-eicosano	0,053
1-penteno	0,017	1-hepteno	0,065	N-pentadecano	0,124	N-hexadecano	0,006
N-pentano	0,014	1-noneno	0,062	N-hexadecano	0,108	1-octadeceno	0,003

Fonte: Elaboração própria.

No caso do modo de operação 1, o querosene obtido na destilação, isto é, o querosene *straight-run* foi considerado o produto final da rota FV+DAC. No caso do modo de operação 2, unidades de hidrotratamento e reforma catalítica foram usadas com o objetivo de enriquecer as correntes de produtos finais e/ou adequar suas propriedades a requisitos e normas.

Assim, o querosene resultante da destilação no modo de operação 2, com vazão mássica de 0,0860 t/h, foi encaminhado a uma unidade de hidrotreatamento, com o objetivo de saturar as moléculas de olefinas. A vazão molar de alcenos desta corrente foi obtida no *DWSim*, no valor de 0,05 kmol/h, resultando em uma demanda por hidrogênio de 0,0002 t/h (já considerando 100% de excesso deste gás) e em uma corrente final de querosene de 0,0861 t/h.

Já a nafta resultante da destilação no modo de operação 2, com vazão mássica de 0,0435 t/h, foi encaminhada a uma unidade de reforma catalítica, com o objetivo de produzir aromáticos para serem misturados ao querosene. Foram obtidos: 0,00127 t/h de hidrogênio, usados para atender a demanda da unidade de hidrotreatamento; 0,00532 t/h de gases de refinaria, que podem ser usados para fornecer calor para a própria planta; 0,00378 t/h de GLP, incorporados à corrente *straight-run* deste produto; 0,00693 t/h e 0,01690 t/h de benzeno e p-xileno, os aromáticos adicionados ao querosene obtido do hidrotreatamento; 0,00264 t/h de frações pesadas, misturadas ao gasóleo *straight-run*; além de uma saída de 0,00663 t/h da própria nafta.

Vale ressaltar que a demanda por hidrogênio do hidrotreatamento, de 0,00020 t/h, é menor do que a produção deste gás pela reforma catalítica, de 0,00127 t/h. A sobra, de 0,00117 t/h (considerando-se que a demanda do hidrotreatamento está em excesso de 100% e, assim, metade não é consumida de fato na reação), poderia ser recirculada para atenuar a quantidade de hidrogênio gerada pela eletrólise. Entretanto, avaliando-se a Tabela 22, fica claro que o valor que sobra na etapa de *upgrading* representa apenas 0,82% do requerido na eletrólise. Assim, por simplicidade, não se considerou qualquer reciclo deste gás que sobra, visto que o impacto desta operação seria pequeno.

A Tabela 32 mostra, para o modo de operação 2, a evolução das correntes de produtos desde a saída da destilação até o final da etapa de *upgrading*. No caso do modo de operação 1, os produtos finais são os obtidos após a destilação, conforme consta na Tabela 29.

Tabela 32: Faixas de hidrocarbonetos para cada produto.

Produto	Vazão após a destilação (t/h)	Vazão após o HDT (t/h)	Vazão após a RC (ou vazão final) (t/h)
GLP (C1 – C4)	0,0124	0,0124	0,0162
Nafta (C5 – C9)	0,0435	0,0435	0,0066
Querosene (C10 – C16)	0,0860	0,0861	0,1099
Gasóleo (C17 – C30)	0,1541	0,1541	0,1568

Fonte: Elaboração própria.

4.1.4. Demanda por energia

A Tabela 33 e a Tabela 34 mostram as estimativas para as demandas por calor e por eletricidade, respectivamente, da etapa de síntese. Ambas as tabelas incluem o detalhamento tanto para o modo de operação 1 quanto para o modo de operação 2.

Além disso, as duas tabelas incluem os valores para os consumos diretos das unidades que compõem a etapa e para os consumos decorrentes de transformações entre as unidades. Estes consumos decorrentes de transformações encontram-se nas linhas em que há duas unidades, aquela da qual provém o fluxo e a de destino, separadas por uma seta. A Figura 16 ajuda a identificar quais gases compõem o fluxo em questão.

É importante lembrar que a abordagem proposta considerou somente as demandas, e não os estágios que geram calor ou eletricidade. Ou seja, as tabelas mostram apenas as unidades e as transformações que resultaram em consumo de energia:

Tabela 33: Detalhamento da demanda por calor da etapa de síntese.

Unidade(s) de processo	Demanda por calor (GJ/h)	
	Modo de operação 1	Modo de operação 2
Reação de RWGS	0,860	0,860
Separação do CO ₂ após RWGS (Selexol)	0,294	0,294
Separação Gás-Líquido	0,196	0,196
Separação do CO ₂ após FT (Selexol)	0,015	0,015

Destilação	0,232	0,220
HDT (calor)	-	0,154
HDT (vapor)	-	0,003
RC (calor)	-	0,107
RC (vapor)	-	0,022
CO ₂ do DAC → RWGS	0,605	0,605
H ₂ da eletrólise → RWGS	0,286	0,286
H ₂ do tanque → RWGS	0,605	0,605
Remoção de água → Separação do CO ₂ após RWGS (Selexol)	0,263	0,263
Separação do CO ₂ após RWGS (Selexol) → Reação de RWGS	0,517	0,517
Separação do CO ₂ após RWGS (Selexol) → Separação do H ₂ (PSA)	0,112	0,112
Separação do H ₂ (PSA) → Reação de RWGS	1,469	1,469
Separação do H ₂ (PSA) e Separação do CO ₂ após RWGS (Selexol) → Síntese de FT	0,377	0,377
Separação do CO ₂ após FT (Selexol) → Reação de RWGS	0,027	0,027
Separação do CO ₂ após FT (Selexol) → Síntese de FT	0,817	0,817
Destilação → HDT	-	0,036
Destilação → RC	-	0,068
Total	6,675	7,052

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 34: Detalhamento da demanda por eletricidade da etapa de síntese.

Unidade(s) de processo	Demanda por eletricidade (GJ/h)	
	Modo de operação 1	Modo de operação 2
Separação do CO ₂ após RWGS (Selexol)	0,510	0,510
Separação do H ₂ (PSA)	0,878	0,878
Síntese de FT	0,821	0,821
Separação do CO ₂ após FT (Selexol)	0,027	0,027
HDT	-	0,005
RC	-	0,003
Separação Gás-Líquido → Separação do CO ₂ após FT (Selexol)	2,385	2,385
RC → HDT	-	0,0003
Total	4,621	4,629

Fonte: Elaboração própria.

Apenas em dois casos – para as unidades de hidrotreatamento e de reforma catalítica utilizadas no modo de operação 2 – a literatura consultada informou demandas por calor e vapor de forma separada. Por simplicidade, estas demandas por vapor foram incorporadas ao valor total demandado de calor.

O modo de operação 2 possui maiores demandas por calor e eletricidade do que o modo de operação 1. Isto é de se esperar, uma vez que a opção 2 inclui mais unidades que a opção 1 – as unidades de hidrotreatamento e reforma catalítica. No entanto, o aumento é pequeno, sendo de cerca de 5,7% no consumo de calor e de 0,17% no consumo de eletricidade.

4.1.5. Avaliação das propriedades do querosene obtido

As propriedades dos querosenes obtidos através dos modos de operação 1 e 2 foram avaliadas no *DWSim* e aparecem na Tabela 35 em comparação com as especificações fornecidas pela ANP para QAv-1/QAv-C e SPK-FT.

Tabela 35: Propriedades dos querosenes obtidos e especificações fornecidas pela ANP para o QAv-1/QAv-C e SPK-FT.

Propriedades	Modo de operação 1	Modo de operação 2	QAv-1/QAv-C	SPK-FT
Densidade a 20°C (kg/m ³)	738,95	786,29	771,3 - 836,6	725,9 - 766,2
Viscosidade a -20°C (mm ² /s)	4,91	4,62	máximo de 8,0	-
Ponto final de ebulição (°C)	Carga totalmente vaporizada a 300°C	Carga totalmente vaporizada a 300°C	máximo de 300	máximo de 300
Ponto de congelamento (°C)	-47,28	-52,32	máximo de -47	máximo de -40
Ponto de fulgor (°C)	59,23	46,12	mínimo de 38	mínimo de 38
Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)	44,52	43,28	mínimo de 42,8	-
Fração de aromáticos	0	19,4% em volume	máximo de 25% em volume	máximo de 0,5% em massa

Fonte: Dados próprios e ANP (2019).

As informações da Tabela 35 mostram que o querosene *straight-run* obtido pelo modo de operação 1 não se adequa às especificações para QAv-1. Isto ocorre por causa da sua densidade, que é menor do que o mínimo requerido. De toda forma, esse querosene se adequa integralmente aos requisitos para o SPK-FT.

Por sua vez, o querosene obtido pelo modo de operação 2 se adequa diretamente aos requisitos listados para o QAv-1. Os aromáticos formados via reforma catalítica da nafta e misturados ao querosene contribuem para o aumento da densidade, parâmetro que não é satisfeito pelo modo de operação 1.

Assim, o querosene resultante do modo de operação 1 possui menor valor agregado e, para ser comercializado, deve ser adicionado ao QAv-1 respeitando o limite máximo de 50% em volume (ANP, 2019). Já o querosene resultante do modo de operação 2 possui propriedades equivalentes ao QAv-1. Por ora, a legislação brasileira não permite seu uso de

forma direta, por se tratar de um querosene alternativo (ANP, 2019). Entretanto, demonstrou-se, neste trabalho, que é possível a formulação direta deste produto de maior valor.

4.1.6. Resumo

A Tabela 36 resume as vazões mássicas de entrada e saída da etapa de síntese como um todo, além das demandas por energia. Estes dados, estimados nesta dissertação, foram usados em conjunto com informações da literatura para os outros processos que compõem a rota de produção de eletrocombustíveis.

Tabela 36: Entradas e saídas da etapa de síntese.

Parâmetro	Modo de operação 1	Modo de operação 2
CO ₂ proveniente do DAC (t/h)	1,0000	1,0000
H ₂ proveniente da eletrólise (diretamente ou via armazenamento) (t/h)	0,1416	0,1416
GLP (t/h)	0,0124	0,0162
Nafta (t/h)	0,0175	0,0066
Querosene (t/h)	0,1126	0,1099
Gasóleo (t/h)	0,1535	0,1568
Demanda por calor (GJ/h)	6,675	7,052
Demanda por eletricidade (GJ/h)	4,621	4,629

Fonte: Elaboração própria.

4.2. Avaliação da rota FV+DAC para produção de e-QAv

4.2.1. Potencial de produção de querosene e dimensionamento dos processos

Seguindo-se a metodologia descrita na seção 3.2, foi possível calcular o potencial de produção do querosene em cada *hotspot*. Os resultados apontaram para 150,4 e 121,2 kt/ano, respectivamente em São Paulo e na Bahia, através do modo de operação 1 proposto para o *upgrading* dos produtos. Através do modo de operação 2, os números encontrados foram de 146,9 kt/ano para São Paulo e 118,3 kt/ano para Bahia. Com os valores das densidades a 20°C

medidos no *DWSim* e constantes da Tabela 35, estes números foram transformados para base volumétrica e, assim, foram comparados com a produção anual de querosene pelas refinarias brasileiras em 2019 (ANP, 2020a). A Figura 23 representa isto em forma de gráfico:

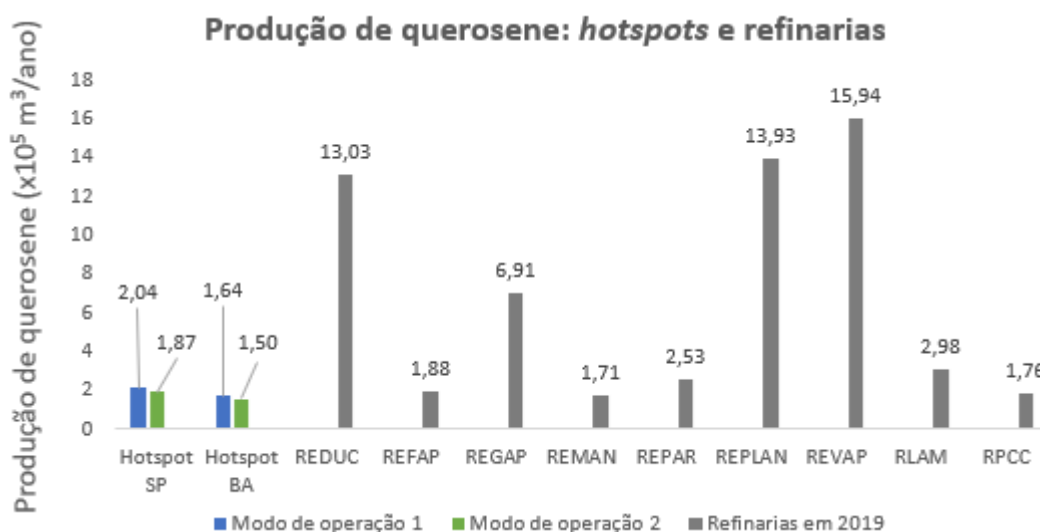


Figura 23: Produção de querosene nos *hotspots* propostos e nas refinarias brasileiras. Fonte: Dados próprios e ANP (2020a).

Estes resultados mostram uma produção dos *hotspots* comparável, em ordem de grandeza, a refinarias como a REFAP, REMAN, REPAR, RLAM e RPCC. A localidade de São Paulo apresenta maior produção, o que é esperado visto que também possui maior disponibilidade de soda cáustica. Somando-se ambos os *hotspots*, a produção de querosene considerando o modo de operação 1 corresponde a 6,1% do total obtido em refinarias. Para o modo de operação 2, o número é de 5,6%.

É importante fazer uma ressalva: ainda que apareça comparado ao querosene produzido nas refinarias brasileiras, o querosene obtido pelo modo de operação 1 é uma corrente *straight-run* que não se adequa às especificações do QAv-1 e, para ser usado, deve ser adicionado a este querosene usual até o limite máximo de 50% em volume (ANP, 2019).

A Tabela 37 mostra o dimensionamento dos processos da rota:

Tabela 37: Capacidade necessária para os processos da rota.

Processo	SP	BA
Geração solar FV (MW)	8362	5751
Eletrólise PEMEC (MW _e)	6095	3554
Armazenamento em tanques (kt)	15,62	9,16
Captura direta do ar (DAC) (MtCO ₂ /ano)	1,34	1,08
Etapa de síntese - Modo de operação 1 (Mm ³ _{querosene} /ano)	0,20	0,16
Etapa de síntese - Modo de operação 2 (Mm ³ _{querosene} /ano)	0,19	0,15

Fonte: Elaboração própria.

Estes números foram comparados com valores de referência para cada tipo de processo. No caso da geração solar fotovoltaica, a capacidade necessária se mostrou maior do que o maior parque existente: o *Bhadla Solar Park*, na Índia, que possui 2245 MW (SANJAY, 2020). Em relação aos eletrolisadores, até o momento de publicação deste trabalho, o maior equipamento do tipo PEMEC em operação pertencia à empresa *Air Liquide*, contando com 20 MW_e (AIR LIQUIDE, 2021). Projetos existentes chegam à ordem de 100 MW_e, especialmente na Europa (IRENA, 2019b). Ou seja, também para a eletrólise, a rota em questão necessitaria de grande capacidade em comparação com o que atualmente existe. No que tange aos tanques, referências apontam para equipamentos muito menores do que o necessário, possibilitando cerca de 10 kg de armazenamento cada (HUA, AHLUWALIA, *et al.*, 2010, MAHYTEC, 2016).

As etapas de DAC e síntese, por outro lado, mostraram um dimensionamento compatível com projetos existentes. No primeiro caso, os *designs* de SOCOLOW, DESMOND, *et al.* (2011) e KEITH, HOLMES, *et al.* (2018) apontam para plantas que capturem 1 MtCO₂/ano do ar. Os valores da Tabela 37 são um pouco maiores do que este parâmetro, mas incluem também o gás capturado após a oxi-combustão do gás natural. Considerando-se apenas o dióxido de carbono do ar, os valores encontrados foram de 0,94 e 0,76 MtCO₂/ano para São Paulo e Bahia, respectivamente, adequando-se à referência em

questão. A síntese foi comparada com reatores de Fischer-Tropsch existentes²⁷, cuja produção vai desde 0,15 Mm³/ano, na planta da *Sasol* em Sasolburg, na África do Sul, até 8,12 Mm³/ano, no caso da *Shell* no Catar (AIL, DASAPPA, 2016).

Pode-se concluir, portanto que, para produzir o querosene a partir da rota FV+DAC em quantidades compatíveis com as de refinarias brasileiras, alguns dos processos da rota ficam dimensionados em escalas incompatíveis com o existente. Isto é um indício de que outro parâmetro, que não a soda cáustica, pode ser o real limitante do processo. As próximas seções investigam os coprodutos e recursos da rota, de maneira a reavaliar o fator limitante.

É importante ressaltar que os resultados foram avaliados em base anual. Entretanto, para insumos e produtos dos processos da parte intermitente da rota, há uma variabilidade na sua demanda ou formação ao longo do ano. A Figura 24 ilustra isto, mostrando a operação dos módulos fotovoltaicos, da eletrólise e dos tanques resultante da metodologia descrita na seção 3.2.3.4. Para facilitar a visualização, apenas o resultado para São Paulo e para as primeiras 150 horas do ano é exibido:

²⁷ Os dados encontrados na literatura referem-se, genericamente, à produção de óleo, sem discriminar o produto em questão. Comparando-se com os números desta dissertação para querosene, a faixa da literatura começa na mesma ordem de grandeza e atinge valores maiores. Tais valores maiores são esperados uma vez que, provavelmente, os dados das referências incluem o *pool* de produtos completo.

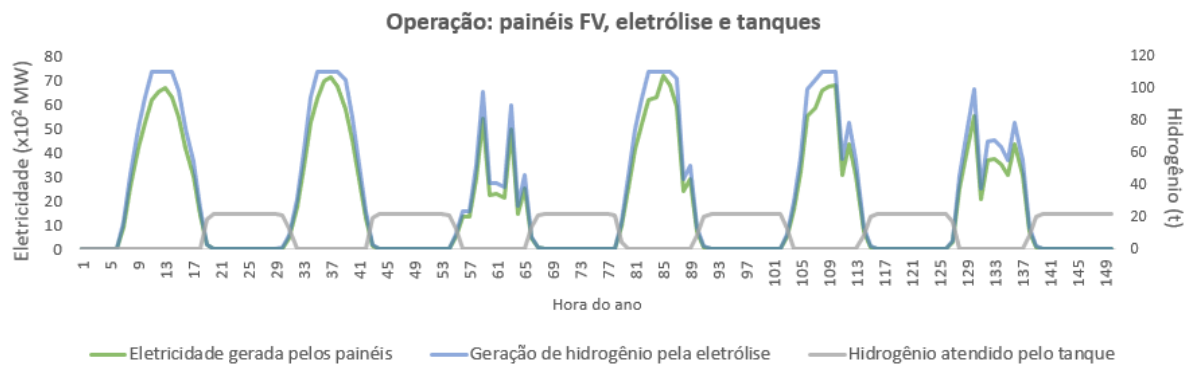


Figura 24: Operação dos processos da parte intermitente da rota para o *hotspot* de São Paulo.

Fonte: Elaboração própria.

4.2.2. Produção de coprodutos

4.2.2.1. Coprodutos de Fischer-Tropsch

Além do cálculo do potencial de produção do querosene em cada *hotspot*, também foi possível obter os valores para os coprodutos da reação de Fischer-Tropsch, nessa dissertação considerados como o GLP, a nafta e o gasóleo. Os resultados, em base mássica, aparecem na Tabela 38:

Tabela 38: Coprodutos obtidos nos *hotspots* (vazões mássicas).

Processo	Vazão mássica (kt/ano)			
	SP – Modo de operação 1	SP – Modo de operação 2	BA – Modo de operação 1	BA – Modo de operação 2
GLP	16,6	21,6	13,4	17,4
Nafta	23,4	8,9	18,9	7,1
Gasóleo	205,2	209,5	165,3	168,8

Fonte: Elaboração própria.

Estes números foram convertidos para base volumétrica através dos valores das densidades a 20°C, obtidas no *DWSim*²⁸ para os produtos *straight-run*. Para o modo de operação 1, estes são os próprios produtos finais. No caso do modo de operação 2, ainda foram consideradas etapas de hidrotreatamento e reforma catalítica mas, uma vez que estas etapas não foram simuladas no *DWSim*, não foi possível avaliar a densidade final destas correntes. Assim, foi feita a hipótese de que esta propriedade não apresenta variação significativa entre os produtos obtidos da destilação e os obtidos após as etapas seguintes de *upgrading*. A Tabela 39 mostra os valores usados:

Tabela 39: Densidades dos coprodutos.

Produto	Densidade (kg/m ³)		Referência
	Modo de operação 1	Modo de operação 2	
GLP	552	552	Resultado desta dissertação
Nafta	662	687	Resultado desta dissertação
Gasóleo	1013	1013	ANP (2020a)

Fonte: Referências citadas na tabela.

A partir das vazões volumétricas obtidas, foi possível comparar os resultados com a produção anual pelas refinarias brasileiras em 2019 (ANP, 2020a). A Tabela 40 mostra os valores:

²⁸ Para o gasóleo, apenas, os valores foram obtidos da literatura, uma vez que o *DWSim* não capturou bem esta propriedade por não terem sido incluídos compostos maiores que os C30.

Tabela 40: Coprodutos obtidos nos *hotspots* e nas refinarias brasileiras (vazões volumétricas).

Produto	Vazão volumétrica (Mm ³ /ano)				Refinarias em 2019
	SP – Modo de operação 1	SP – Modo de operação 2	BA – Modo de operação 1	BA – Modo de operação 2	
GLP	0,030	0,039	0,024	0,032	9,82
Nafta	0,035	0,013	0,029	0,010	4,48
Gasóleo	0,203	0,207	0,163	0,167	11,79

Fonte: Dados próprios e ANP (2020).

Comparando-se os resultados para os modos de operação 1 e 2, nota-se que as quantidades de GLP e gasóleo são maiores no segundo caso. Isto é esperado, já que, nele, as correntes *straight-run* receberam correntes destes produtos formados após a reforma catalítica. Já a nafta apresenta maiores quantidades no primeiro cenário, exatamente por ter sido submetida a uma unidade de reforma catalítica no segundo caso.

A produção dos *hotspots* encontra-se ordens de grandeza abaixo do total anual produzido nas refinarias. Isto é um indicativo de que estas quantidades poderiam ser facilmente incorporadas ao mercado existente para estes produtos.

4.2.2.2. Oxigênio

O oxigênio é coproduzido junto ao hidrogênio na eletrólise da água e, na rota proposta neste estudo, possui aplicação no processo de DAC para produzir calor através da oxidação do gás natural. A Tabela 41 mostra o balanço de oxigênio na rota:

Tabela 41: Balanço de oxigênio na rota estudada.

Unidade de processo	SP	BA
Eletrólise PEMEC (Mt/ano)	1,60	1,29
Captura direta do ar (DAC) (Mt/ano)	-0,63	-0,51
Valor restante (Mt/ano)	0,97	0,78

Fonte: Elaboração própria.

Analisando-se os dados anuais, conclui-se que o requerimento do processo de DAC por oxigênio pode ser plenamente atendido pela produção deste gás pela eletrólise. É importante salientar, entretanto, que a etapa de DAC demanda o gás de maneira contínua, enquanto a eletrólise o forma de maneira intermitente. Assim, o armazenamento deste gás precisa ser planejado para que ele possa ser suprido corretamente durante todas as horas do ano. Esta análise de armazenamento não foi feita neste estudo, e fica como sugestão para trabalhos futuros.

O valor anual restante é compatível com as escalas típicas de unidades de separação do ar, normalmente usadas industrialmente para a obtenção do oxigênio. Dados de empresas como a *Air Liquide* e a *Linde*, que atuam neste ramo, apontam capacidades que vão desde 0,9 Mt/ano, ou mesmo valores menores, a depender da tecnologia usada, até 14,6 Mt/ano (ROCHEDO, 2011). Estes números são um indicativo de que as quantidades disponíveis na rota, após uso pelo processo de DAC, poderiam ser vendidas a consumidores deste gás que, atualmente, se utilizam de unidades de separação do ar.

4.2.2.3. Cloro

O cloro é produzido junto à soda cáustica no setor de soda-cloro. Portanto, não é um coproduto direto da rota FV+DAC, mas não deve ser negligenciado uma vez que é formado concomitantemente a um importante insumo da rota.

O processo de DAC demanda a soda cáustica para a partida da planta – o que convencionou-se chamar de inventário – e, ao longo da operação, para que seja feita a reposição deste recurso, o chamado *make-up*. Assim, o cloro é coproduzido tanto junto ao inventário inicial quanto durante a operação da planta. Estes números aparecem no gráfico da Figura 25, assim como o valor médio dos anos de 2015 a 2019 para a produção brasileira (ABICLOR, 2019):

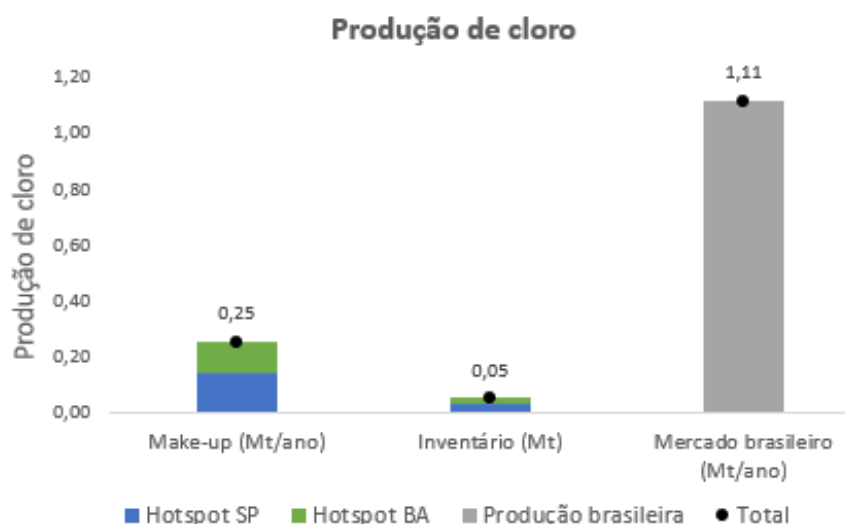


Figura 25: Produção de cloro em conjunto com a soda-cáustica. Fonte: Dados próprios e ABICLOR (2019).

O mercado brasileiro, na média de 2015 a 2019, correspondeu à produção de 1,11 Mt/ano de cloro. Além disso, o Brasil importou, anualmente, cerca de 0,6% desta quantidade (ABICLOR, 2019). Somando-se os dois *hotspots*, a produção de cloro associada ao inventário – que é produzido uma única vez – equivaleria a cerca de 4,5% da produção nacional em um ano, configurando-se como um excedente. O *make-up*, por sua vez, representaria, todo ano, um excedente de cerca de 22,7% de cloro.

Estes valores são significativos e não podem ser negligenciados. Assim, é essencial, para implementação desta rota de produção, que exista um planejamento para destinação do cloro formado. Uma possibilidade para o Brasil seria deixar de importar este produto e, ainda, passar a exportar. O mercado internacional é de 76,8 Mt/ano (REALMONTE, DROUET, *et al.*, 2019), de maneira que a estratégia de exportação pode ser considerada coerente: os excedentes representam frações de 0,06% e 0,33% do mercado mundial, para o inventário e o *make-up*, respectivamente.

4.2.3. Demanda por insumos

4.2.3.1. Energia

Conforme descrito na seção 3.2.3.5, a demanda por calor foi considerada apenas nas etapas de DAC e síntese. A Figura 26 ilustra os resultados obtidos:

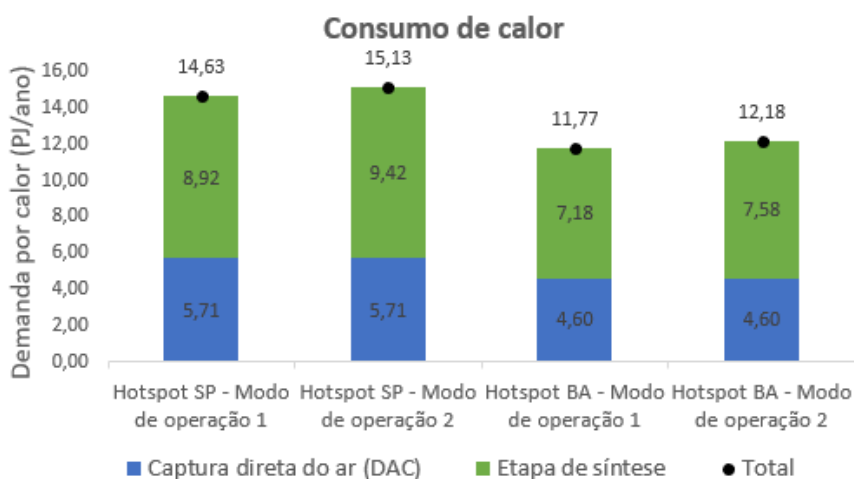


Figura 26: Consumo de calor da rota. Fonte: Elaboração própria.

O *hotspot* de São Paulo demanda mais calor do que a localidade da Bahia, uma vez que possui mais soda cáustica disponível e, portanto, tem maior produção. O modo de operação 2 é mais demandante do que o 1, o que se deve a incluir mais processos na etapa de síntese: o hidrotratamento e a reforma catalítica. Em geral, a etapa de síntese é responsável pela maior parte da demanda em comparação com o processo de DAC: 61% contra 39% considerando-se o modo de operação 1, e 62,3% contra 37,7% considerando-se o modo de operação 2. Entretanto, conforme destacado na seção 3.1.4, a etapa de síntese pode ter sua demanda reduzida através da integração de processos, o que mudaria este cenário.

Foi feita a avaliação da possibilidade de utilizar o próprio gásóleo formado na rota para suprir o calor demandado pela etapa de síntese. A partir das vazões obtidas deste produto, que constam da Tabela 38, do poder calorífico inferior do gásóleo, no valor de 40,12 MJ/kg (ANP, 2020a) e de uma eficiência de combustão de 85% para óleos pesados (NAJMI, ARHOSAZANI, 2006, SOARES, 2004), calculou-se a energia disponível após sua combustão. A Tabela 42 inclui estes números, além do calor requerido, segundo valores da Figura 26, e da economia de energia que seria necessária em cada caso:

Tabela 42: Calor liberado após a combustão do gásóleo e calor necessário.

Cenário	Calor liberado (PJ/ano)	Calor necessário (PJ/ano)	Economia necessária (%)
SP – Modo de operação 1	7,00	8,92	21,5
SP – Modo de operação 2	7,15	9,42	24,1
BA – Modo de operação 1	5,64	7,18	21,4
BA – Modo de operação 2	5,76	7,58	24,0

Fonte: Elaboração própria.

O nível de economia que seria necessário em cada caso está entre 21 e 24%, valores que se encontram dentro da faixa apontada para possíveis reduções do consumo energético via análise de *pinch* (CANMETENERGY, 2003), conforme explicado na seção 3.1.4. Assim, considerou-se que a queima de todo o gásóleo seria suficiente para suprir o calor demandado pela etapa de síntese, e uma análise mais aprofundada das possibilidades de fornecimento de calor fica como sugestão para trabalhos futuros. Não foi considerada a captura do dióxido de carbono lançado na atmosfera neste processo, o que também pode ser melhor analisado futuramente. No caso do modo de operação 2, há ainda uma quantidade de gases de refinaria formados durante a reforma catalítica, que também poderia ser usada para fornecimento de calor.

Para fornecer calor para o processo de DAC, considerou-se a oxi-combustão do gás natural com posterior captura do dióxido de carbono formado na queima, solução envolvida em alguns *designs* propostos para estas plantas (BACIOCCHI, STORTI, *et al.*, 2006, KEITH, HOLMES, *et al.*, 2018). Neste caso, conforme avaliado na seção 4.2.2.2, o oxigênio necessário pode ser adquirido a partir do gás formado na eletrólise da água. As vazões necessárias de gás natural foram calculadas como 0,14 Mt/ano e 0,12 Mt/ano para São Paulo e Bahia, respectivamente, ou 0,53 e 0,43 Mm³/dia. Esses valores são coerentes com as demandas de refinarias, por exemplo e, portanto, o seu fornecimento não seria um problema. Para fins de comparação, em 2019, a maior demanda por gás natural correspondeu à REPLAN, com 2,01 Mm³/dia, enquanto o menor valor foi a demanda da LUBNOR, em 0,02 Mm³/dia (MME, 2020).

A demanda por eletricidade, por sua vez, foi considerada em todas as etapas exceto a geração fotovoltaica. A Figura 27 mostra os resultados:

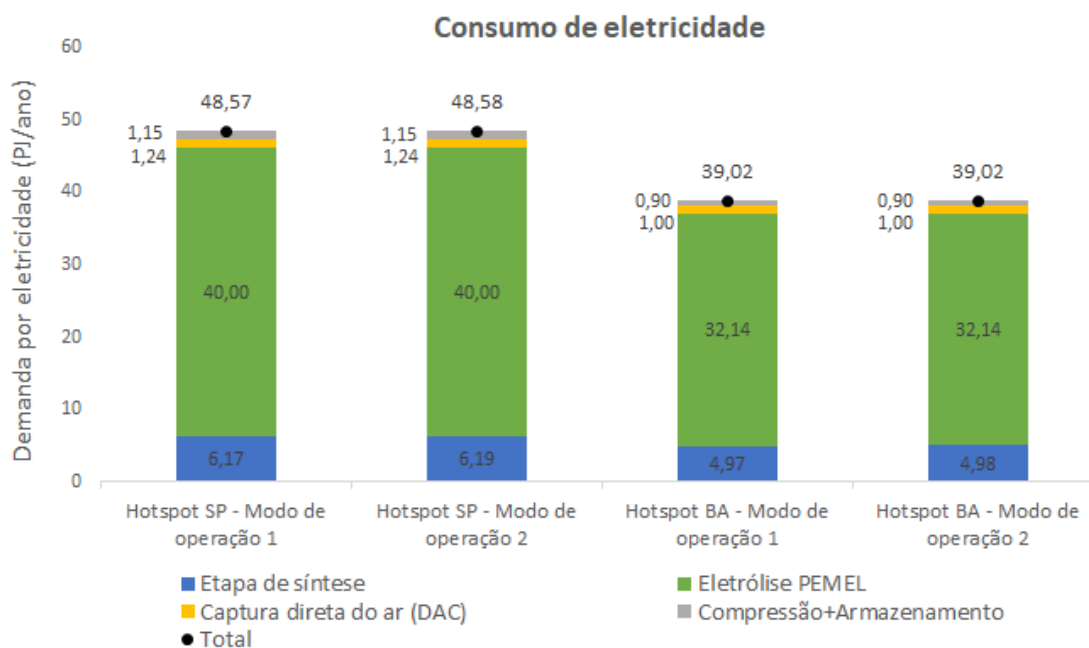


Figura 27: Consumo de eletricidade da rota. Fonte: Elaboração própria.

O *hotspot* de São Paulo demanda mais eletricidade do que a localidade da Bahia, seguindo a mesma tendência do calor, e o modo de operação 2 é ligeiramente mais demandante do que o 1, novamente devido a incluir mais processos de *upgrading*. Os gráficos a seguir mostram que a eletrólise domina a demanda por eletricidade:

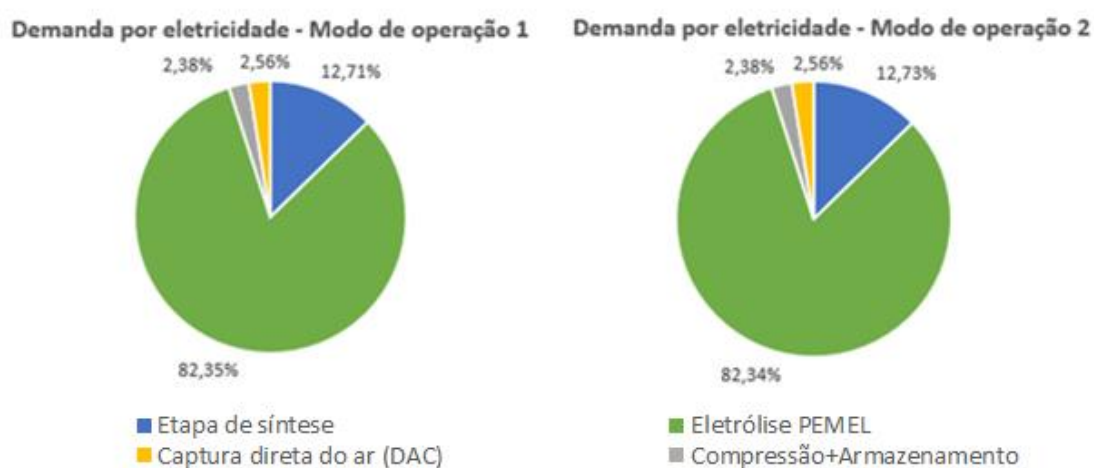


Figura 28: Demanda por eletricidade de cada processo da rota. Fonte: Elaboração própria.

No caso da eletrólise, a escolha da forma de fornecimento de eletricidade faz parte da própria definição da rota estudada. Tendo em vista que este processo é responsável por cerca de 82% da demanda por este recurso, a escolha por painéis fotovoltaicos garante que a maior parte da eletricidade usada venha de fontes renováveis e neutras em carbono. Para o restante da rota, a escolha foi pelo uso da rede de eletricidade brasileira. Esta escolha justifica-se porque ao menos dois dos processos restantes, a síntese e o DAC, devem trabalhar de forma contínua e, assim, não seria adequado o fornecimento de eletricidade intermitente. Uma análise mais aprofundada das possibilidades para prover eletricidade fica também como sugestão para trabalhos futuros.

Com os dados apresentados até aqui foi possível o cálculo da eficiência energética do processo. Para isto, foram usadas as vazões de querosene e coprodutos formados. Estes números foram colocados em base energética utilizando-se o poder calorífico inferior, que foi obtido no *DWSim*²⁹ para os produtos *straight-run*. De forma similar ao que ocorre para a densidade, para o modo de operação 1, estes são os próprios produtos finais mas, no caso do modo de operação 2, foi feita a hipótese de que esta propriedade não apresenta variação significativa entre os produtos obtidos da destilação e os obtidos após as etapas de *upgrading*. A Tabela 43 mostra os valores usados:

²⁹ Para o gásóleo, apenas, os valores foram obtidos da literatura, uma vez que o *DWSim* não capturou bem esta propriedade por não terem sido incluídos compostos maiores que os C30.

Tabela 43: Poder calorífico inferior dos produtos de Fischer-Tropsch.

Poder calorífico inferior (MJ/kg)			
Produto	Modo de operação 1	Modo de operação 2	Referência
GLP	45,72	45,72	Resultado desta dissertação
Nafta	45,01	44,85	Resultado desta dissertação
Querosene	44,52	43,28	Resultado desta dissertação
Gasóleo	40,12	40,12	ANP (2020a)

Fonte: Referências citadas na tabela.

O valor energético obtido somando-se GLP, nafta, querosene e gasóleo em cada caso foi comparado com a energia total demandada, somando-se eletricidade e calor. A razão entre estes números determinou a eficiência energética:

Tabela 44: Eficiência energética da rota FV+DAC para produção de e-QAv.

Cenário	Energia total dos produtos (PJ/ano)	Energia demandada (PJ/ano)	Eficiência (%)
SP – Modo de operação 1	16,74	63,19	26,5
SP – Modo de operação 2	16,15	63,71	25,3
BA – Modo de operação 2	13,49	50,79	26,6
BA – Modo de operação 1	13,01	51,21	25,4

Fonte: Elaboração própria.

Os valores obtidos, em torno de 25%, foram comparados com o trabalho de VAN DER GIESEN, KLEIJN, *et al.* (2014), que encontraram uma eficiência energética de 34% para a rota FV+DAC. Esta comparação foi considerada satisfatória, uma vez que os dois números são próximos e a referência consultada não possui um detalhamento completo dos cálculos feitos, o que dificulta a análise tendo em vista que muitos fatores influenciam o resultado encontrado. Por exemplo, a eficiência considerada para a eletrólise tem um impacto importante na eletricidade demanda. Além disso, entre outros fatores, a consideração de

integração energética na presente dissertação já reduziria as demandas da etapa de síntese aumentando, portanto, os valores de eficiência encontrados.

4.2.3.2. Água

Conforme descrito na seção 3.2.3.5, o requerimento por água foi calculado para as etapas de eletrólise e DAC. A Figura 29 ilustra os resultados obtidos:

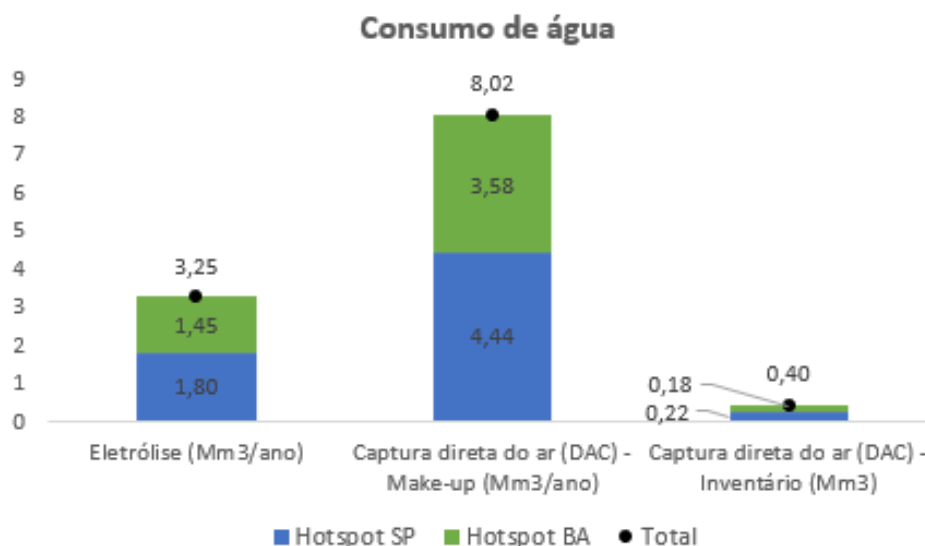


Figura 29: Consumo de água da rota. Fonte: Elaboração própria.

O *hotspot* de São Paulo requer mais água do que a localidade da Bahia, dada sua maior produção de querosene. Além disso, observa-se que o requerimento anual do processo de DAC é mais que duas vezes maior do que o do processo de eletrólise. Este é um resultado interessante de se registrar já que a eletrólise é normalmente tida como um processo crítico no que tange à água, necessitando de 9 toneladas deste recurso para cada tonelada de hidrogênio produzida. Na rota em questão, entretanto, o DAC se torna ainda mais crítico, visto que precisa de 4,7 toneladas de água para cada tonelada de dióxido de carbono capturado do ar, e as proporções mássicas entre estes gases levam a um maior requerimento de água pelo processo de DAC.

O gráfico também mostra o requerimento de água pelo inventário do processo de captura direta do ar, isto é, a água fornecida inicialmente na solução de hidróxido de sódio, para dar partida à planta. Neste caso, a água é fornecida apenas uma vez à rota.

Os valores da Figura 29 foram comparados com dados da literatura. GUEDES, SZKLO, *et al.* (2019) estimam a demanda por água em refinarias brasileiras em 67,4 m³/bbl e seu consumo como 15 m³/bbl. Neste ponto, é relevante fazer a diferenciação entre demanda e consumo: o primeiro termo descreve a quantidade total de água retirada de uma fonte para ser usada. Já o segundo termo é a porção da água que não é retornada à origem após uso (REIG, 2013). A água requerida nos processos de eletrólise e DAC é, portanto, consumida. Utilizando-se o maior valor de carga processada em refinarias brasileiras em 2019 – 330.143 bbl/d na REPLAN (ANP, 2020a) – calculou-se um consumo de cerca de 1800 Mm³/ano. Isto é: os valores encontrados para a rota estudada não são altos em comparação aos consumidos em refinarias, e poderiam ser fornecidos à rota.

Uma ressalva se faz necessária: o balanço de água para a etapa de síntese não foi feito e pode afetar os números aqui apresentados. Assim, registra-se esta sugestão para trabalhos futuros.

4.2.3.3. Área

A demanda por área foi contabilizada para a geração solar fotovoltaica e os valores encontrados foram de 238,75 km² para a planta de 8362 MW em São Paulo e 164,19 km² para os 5751 MW projetados para a Bahia. Estes valores são coerentes com a área ocupada pelo *Bhadla Solar Park*, que possui 2245 MW de capacidade em uma área de 57 km² (SANJAY, 2020). Entretanto, trazem uma restrição importante à rota, já que representam dimensões típicas de cidades inteiras. Por exemplo, os municípios de Cubatão/SP, Santo André/SP e Candeias/BA, onde se localizam as fábricas de soda-cloro em que se baseou esse estudo, possuem, respectivamente, cerca de 140, 175 e 250 km² (IBGE, 2020). Assim, não é coerente supor que a área requerida pelos painéis fotovoltaicos estaria disponível em regiões industriais brasileiras.

Para o processo de DAC, encontraram-se valores de 1,42 km² e 1,14 km² para São Paulo e Bahia respectivamente, corroborando a expectativa de que os painéis solares ocupassem a maior parte do espaço da planta.

4.2.3.4. Outros insumos

Entre os itens listados na Tabela 13, resta avaliar o carbonato de cálcio. Os cálculos realizados levaram à conclusão de que são necessários 244,8 t e 197,2 t para dar partida na planta de São Paulo e da Bahia, respectivamente. Além disso, o *make-up* foi contabilizado em 0,22 Mt/ano e 0,17 Mt/ano, para cada uma das localidades.

O Anuário Mineral Brasileiro do ano de 2010 (DPNM, 2010), último em que tal informação estava disponível, aponta para uma produção beneficiada de calcário no ano de 2009 no valor de 101,1 Mt. Isto é um indicativo de que o fornecimento das quantidades requisitadas pela rota não seria um problema.

4.2.4. Ajuste do fator limitante

De acordo com as informações analisadas nas seções anteriores, fica claro que a disponibilidade de área é o mais importante fator limitante da rota avaliada. A coprodução de cloro também merece atenção, especialmente porque a formação anual deste produto representaria um relevante excedente no mercado brasileiro.

Assim, foi feita a hipótese de limitação da área em, por exemplo, 10 km² – parâmetro estimado a partir da área de refinarias como a REDUC, que possui 9 km² de área construída (PETROBRAS, 2020). Com esta limitação, todos os itens avaliados nas seções 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 atingiram quantidades compatíveis com seus parâmetros de comparação. A Tabela 45 ressalta os novos valores dos itens que estavam incompatíveis na análise anterior:

Tabela 45: Resultados para a limitação da área a 10 km².

Item	SP	BA
Geração solar FV (MW)	350	353
Eletrólise PEMEC (MW _e)	255	218
Armazenamento em tanques (kt)	0,65	0,52
Coprodução de cloro (<i>make-up</i>) (Mt/ano)	0,006	0,007
Área (km ²)	10	10

Fonte: Elaboração própria.

A capacidade de geração solar fotovoltaica, nesta nova análise, ficou na ordem de grandeza de usinas já existentes no Brasil. O Complexo Solar de Pirapora, em Minas Gerais, por exemplo, possui 321 MW (PORTAL SOLAR, 2020). A capacidade necessária para os eletrolisadores, por sua vez, também ficou coerente com projetos atuais, que chegam à ordem de 100 MW_e (IRENA, 2019b). No que tange aos tanques, os valores encontrados ainda são superiores ao que as referências apontam (HUA, AHLUWALIA, *et al.*, 2010, MAHYTEC, 2016), e possivelmente seria necessária a utilização de uma grande bateria destes equipamentos. Como sugestão para trabalhos futuros, fica a avaliação de sistemas de armazenamento de hidrogênio em grande escala, conforme os descritos na seção 2.3. O cloro coproduzido anualmente representa apenas 1,1% do mercado brasileiro (ABICLOR, 2019).

Entretanto, a produção final de querosene atinge valores baixos, de 6,3 kt/ano e 7,4 kt/ano para São Paulo e Bahia, respectivamente, no modo de operação 1. E de 6,2 kt/ano e 7,2 kt/ano, para São Paulo e Bahia, no modo de operação 2. Nestes cenários, como uma mesma área foi avaliada para ambos os *hotspots*, produz mais querosene aquele que possui melhores recursos solares, isto é, a Bahia. Estas quantidades são cerca de duas ordens de grandeza menores do que a produção individual das refinarias brasileiras.

Assim, conclui-se que a produção de e-QAv pela rota FV+DAC conforme planejada, ou mesmo de qualquer outro produto de Fischer-Tropsch, é uma oportunidade de nicho. Isto é, deve ser projetada em situações específicas, em que já haja disponibilidade de recursos, e deve ser orientada a algum mercado selecionado, tendo em vista os pequenos potenciais de formação do combustível. A produção em quantidades que venham a compor o mercado nacional, de forma geral, não parece ser possível.

4.3. Avaliação de ciclo de vida (ACV)

Os resultados desta etapa de análise refletem dois casos de estudo, obtidos pela variação do *hotspot* avaliado e considerando-se apenas o modo de operação 2, conforme justificado na seção 3.3. Além disso, uma vez que os valores são apresentados em g_{CO₂eq}/MJ não se espera variação dos resultados com a mudança do fator limitante entre soda cáustica e área.

As emissões de ciclo de vida para o modo de operação 2 nos dois *hotspots* estudados aparecem na Figura 30:

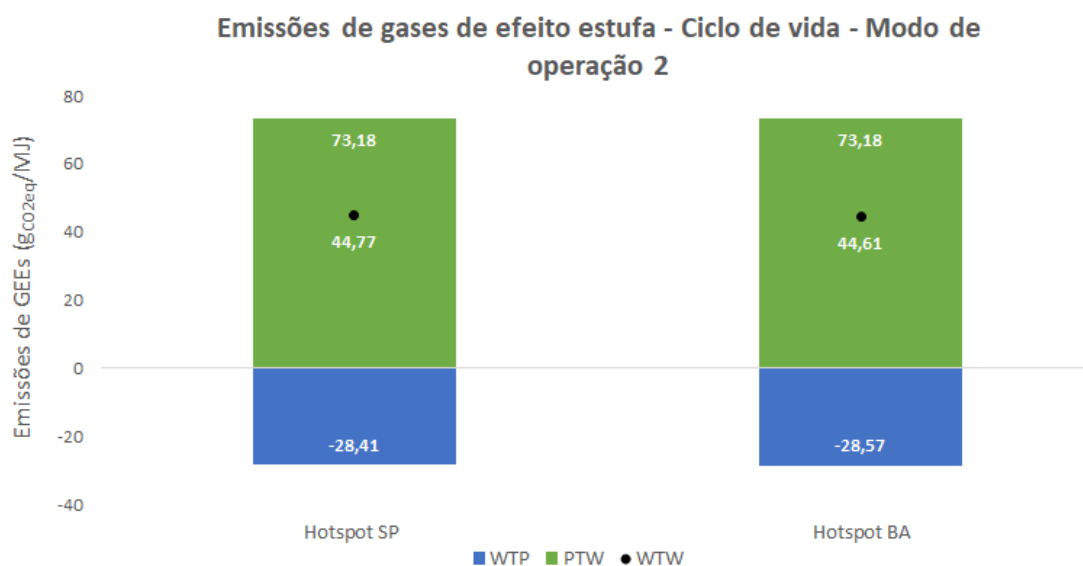


Figura 30: Emissões de GEEs ao longo do ciclo de vida do e-QAv para o modo de operação 2. Fonte: Elaboração própria.

A etapa PTW apresenta valores positivos, que correspondem às emissões resultantes da utilização do combustível. Os números são iguais para ambas as localidades, o que é esperado uma vez que se trata do mesmo combustível sendo utilizado.

O estágio WTP, por sua vez, apresenta valores negativos, significando a captura de gases de efeito estufa. Estes valores são, na realidade, fruto do somatório dos gases retirados da atmosfera pelo processo de DAC e das emissões de diferentes atividades, desde a extração das matérias-primas até o local de uso do combustível. O detalhamento dos valores mostra que cerca de cerca de 90% destas emissões provêm da etapa de síntese, o que se deve à escolha por fornecer calor através da combustão do gásóleo sem capturar os gases formados. Ou seja, esta escolha possui impacto relevante nas emissões da rota, e uma sugestão para estudos futuros é a avaliação de outras fontes de calor, bem como da aplicação de tecnologias de captura.

Nota-se que em São Paulo a captura global proporcionada no estágio WTP é um pouco menor do que na Bahia, o que se deve ao processo de soda-cloro, principal diferença entre os *hotspots*. Em São Paulo, cerca de 29% da capacidade instalada se utiliza da tecnologia via diafragma; 50% usa células a membrana; e 21% corresponde à tecnologia de mercúrio. Na Bahia, apenas células a diafragma são empregadas (ABICLOR, 2012). O consumo de

eletricidade varia entre estes tipos de tecnologia: as células a diafragma consomem cerca de 2430 kWh/t_{NaOH}, as células a membrana, 2230 kWh/t_{NaOH} e a tecnologia a mercúrio, 3000 kWh/t_{NaOH} (BASTOS, 2011). Com isso, a localidade de São Paulo requer mais eletricidade, o que impacta em mais emissões e menos captura.

A soma das etapas WTP e PTW resulta nas emissões WTW, que estão na ordem de 45 g_{CO₂eq}/MJ no modo de operação 2.

A Tabela 46 mostra as emissões de gases de efeito estufa resultantes do ciclo de vida da água, do carbonato de cálcio e do hidróxido de sódio necessários para a partida (inventário) do processo de DAC:

Tabela 46: Emissões de GEEs resultantes do ciclo de vida dos produtos formados para o inventário do processo de DAC.

Processo	SP	BA
Inventário de água (g _{CO₂eq} /(MJ/ano))	1,091·10 ⁻³	1,091·10 ⁻³
Inventário de de CaCO ₃ (g _{CO₂eq} /(MJ/ano))	8,105·10 ⁻⁵	8,105·10 ⁻⁵
Inventário de NaOH (g _{CO₂eq} /(MJ/ano))	3,082	3,077
Total (g_{CO₂eq}/(MJ/ano))	3,083	3,078

Fonte: Elaboração própria.

É importante ressaltar que esse inventário é formado apenas no início da operação da rota, resultando em emissões que ocorrem somente uma vez. Por isto, a unidade destas emissões é de g_{CO₂eq}/(MJ/ano), significando que um planta hipotética que produz 1 MJ/ano de e-QAv leva, em São Paulo, a 3,083 g_{CO₂eq} e, na Bahia, a 3,078 g_{CO₂eq}, emitidos em decorrência da produção do inventário. Comparando-se estes valores com os da Figura 30, observa-se que a mesma planta hipotética, em um ano, captura cerca de dez vezes estes valores. Assim, as emissões referentes à formação do inventário não chegam a ser um problema frente à captura proporcionada pela operação da planta de e-QAv.

A média das emissões WTW dos dois *hotspots* foi feita para facilitar a comparação dos resultados obtidos nesta dissertação com resultados da literatura. A Figura 31 traz dados de referências que também abordam rotas para formação de eletrocombustíveis:

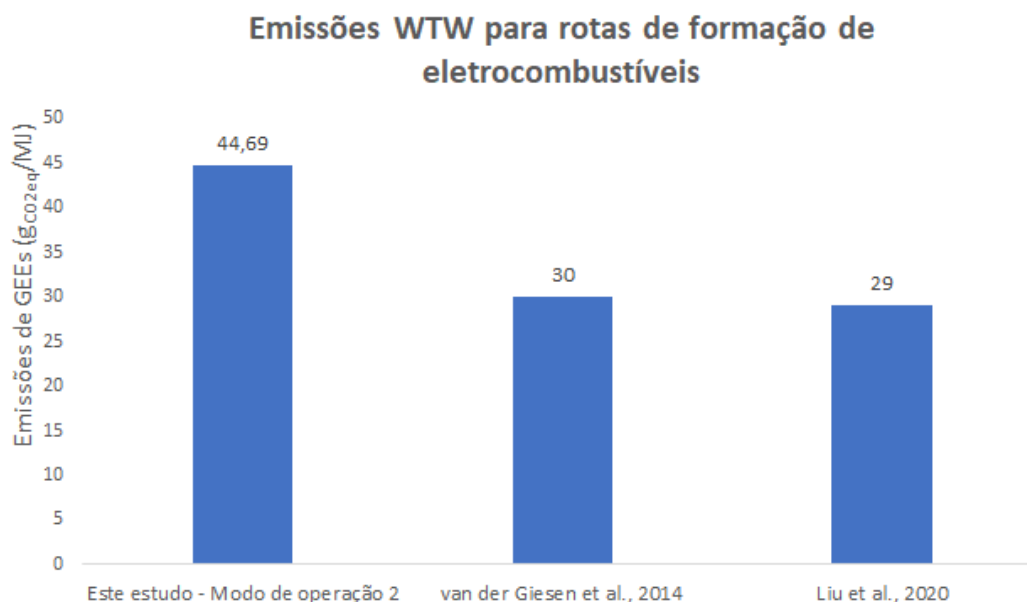


Figura 31: Emissões WTW em comparação com outros trabalhos da literatura. Fonte: Dados próprios, LIU, C., SANDHU, *et al.* (2020) e VAN DER GIESEN, KLEIJN, *et al.*, (2014).

Ainda que os valores encontrados nesta dissertação sejam mais altos do que os apresentados na literatura, a comparação foi considerada razoável, uma vez que a ordem de grandeza é a mesma e as referências consultadas avaliam rotas que não são totalmente semelhantes à rota desta dissertação. Por exemplo, VAN DER GIESEN, KLEIJN, *et al.* (2014) analisam a formação de eletrocombustíveis utilizando a rota FV+DAC, porém o artigo considera o uso de DAC via adsorventes sólidos e a obtenção de diesel como o produto final, entre outras diferenças. Já no trabalho de LIU, SANDHU, *et al.* (2020) alguns pontos de divergência observados incluem a eletricidade para a eletrólise proveniente de uma rede de baixa emissão, o uso de DAC via absorção com solução de hidróxido de potássio e a formação de diesel como produto final. Em geral, a grande quantidade de detalhes em uma planta de produção de eletrocombustíveis dificulta a comparação direta entre diferentes estudos.

A Figura 32 traz dados da literatura para outros combustíveis de aviação:

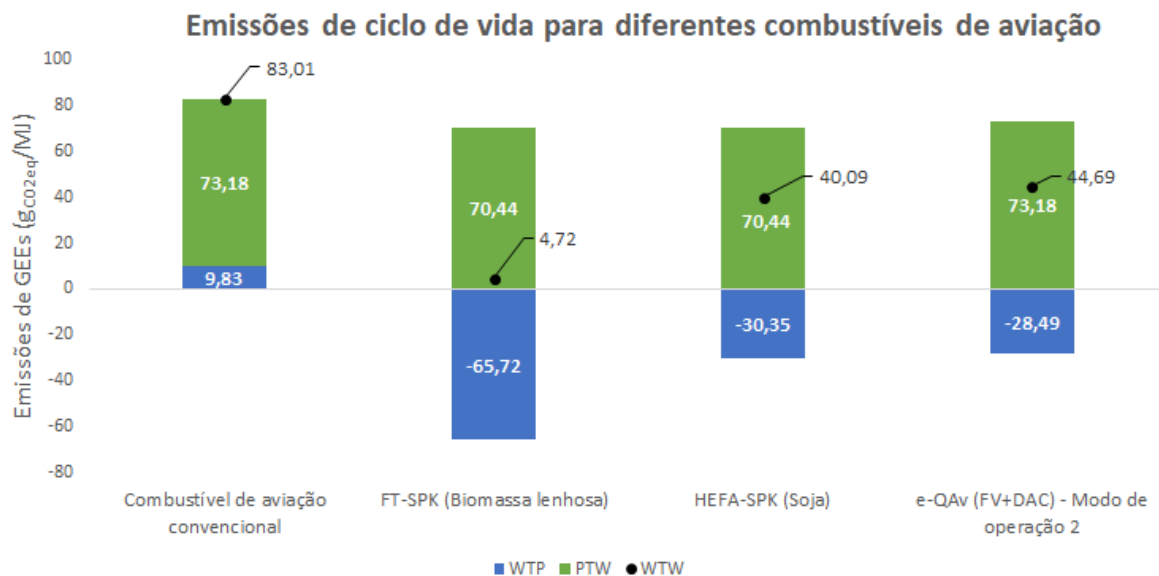


Figura 32: Emissões WTW em comparação com outros combustíveis de aviação. Fonte: Dados próprios e CARVALHO (2017).

Estes dados mostram os valores WTP, PTW e WTW para o combustível de aviação convencional e para duas alternativas provenientes de biomassa: o FT-SPK, que corresponde a combustíveis parafínicos produzidos através da gaseificação da biomassa – no caso, lenhosa – seguida da síntese de Fischer-Tropsch; e o HEFA-SPK, em que bio-óleos são extraídos – no caso, da soja – e passam por processos como hidrogenação e hidrocraqueamento para a formação do combustível parafínico. Observa-se que os valores deste trabalho, de forma semelhante ao HEFA-SPK, representam uma redução de cerca de 40 gCO₂eq/MJ em comparação com a opção convencional. Entretanto, o FT-SPK deixa claro que há opções que levam a ainda menos emissões.

4.4. Avaliação econômica

Os resultados para o custo nivelado do combustível refletem oito casos de estudo, provenientes da variação de três parâmetros: o *hotspot* estudado (São Paulo ou Bahia), o modo de operação para obtenção do produto final (1 ou 2) e a escolha do fator limitante (soda cáustica ou área).

A Figura 33 mostra estes resultados, bem como os limites mínimo e máximo para o custo nivelado de eletrocombustíveis de Fischer-Tropsch, de acordo com revisão bibliográfica

realizada por BRYNOLF, TALJEGARD, *et al.* (2018). Segundo os autores, esta faixa inclui tanto estimativas de valores atuais quanto estimativas futuras:

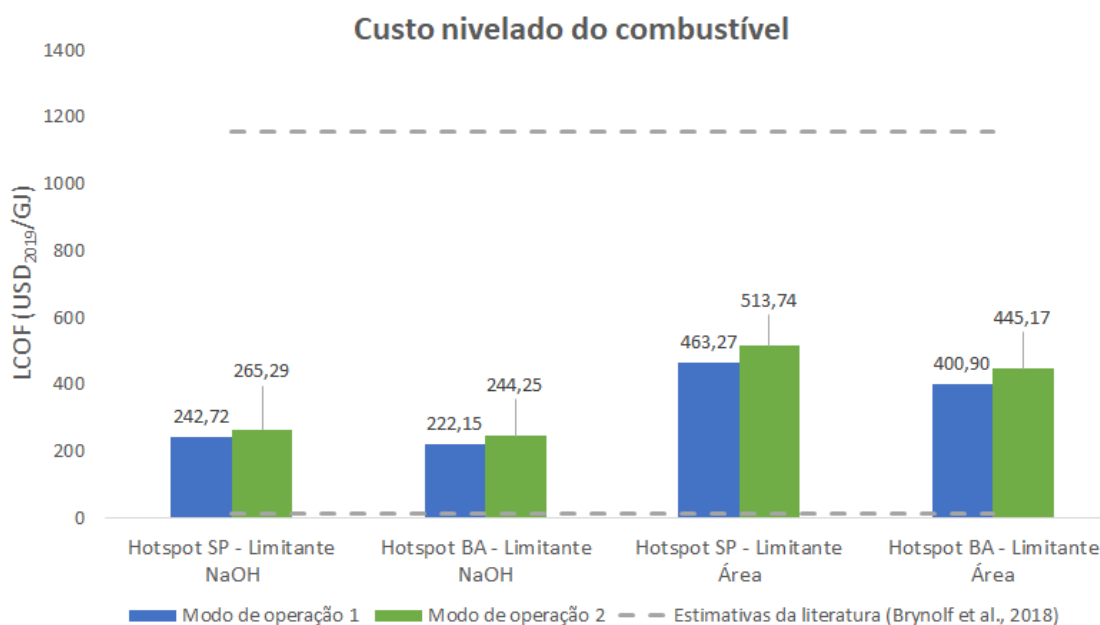


Figura 33: Custos nivelados e dados da literatura. Fonte: Dados próprios e BRYNOLF, TALJEGARD, *et al.* (2018).

É possível observar que São Paulo, em comparação com a Bahia e mantendo-se os outros dois parâmetros constantes, apresenta custos nivelados maiores. Isto é uma consequência, de maneira geral, das maiores capacidades – e maiores investimentos – dos processos projetados para as plantas em São Paulo. Variando-se o fator limitante e mantendo-se os outros itens constantes, percebe-se um crescimento dos custos nivelados quando a área limita a rota. De forma geral, isto é uma consequência das pequenas quantidades de combustível final produzidas neste segundo caso, conforme ressaltado no item 4.2.4. Por fim, a comparação entre os modos de operação 1 e 2, sem variar o restante dos parâmetros, mostra maiores custos nivelados no segundo caso, o que é de se esperar dada a presença de mais unidades de processo para levar a uma maior especificação do querosene. Além disso, esta forma de operação utiliza a nafta internamente nos processos de *upgrading*, exatamente visando a melhoria da qualidade do querosene. Assim, ao final da rota, resta uma menor quantidade deste coproduto, conforme pode ser visto na Tabela 38, o que significa uma menor receita resultante de sua venda.

Todos estes resultados estão contidos dentro da faixa fornecida por BRYNOLF, TALJEGARD, *et al.* (2018) em levantamento bibliográfico para o custo nivelado de eletrocombustíveis resultantes da reação de Fischer-Tropsch. Esta faixa é ampla, o que é um resultado de diversos fatores, entre eles: as diferentes opções de processos que podem compor este tipo de rota, seja em relação ao tipo de eletrolisador ou de tecnologias para fornecer eletricidade renovável, capturar o dióxido de carbono, armazenar o hidrogênio ou para compor a etapa de síntese; possíveis imprecisões em relação aos custos de alguns destes processos e de sua evolução no futuro, em especial aqueles que ainda não estão disponíveis comercialmente, como é o caso do DAC. Ou seja, pode-se concluir que a determinação do custo nivelado de eletrocombustíveis é um assunto que envolve incertezas.

A Figura 34 mostra informações da literatura para preços e custos nivelados³⁰ de outros combustíveis para comparação. O preço do querosene de aviação usual excluindo-se o ICMS, aproximadamente 17 USD₂₀₁₉/GJ (ANP, 2020b), foi usado como base de comparação para o produto obtido do modo de operação 2, que consiste em um combustível especificado. Já o querosene do modo de operação 1, por ser um produto inacabado, possui menor valor agregado. Assim, foi comparado com o preço de um produto inacabado existente no mercado. Escolheu-se a gasolina inacabada (*gasoline blendstocks*), produto resultante da maior parte das refinarias dos EUA. Neste país, a gasolina possui uma especificação mais rigorosa e, assim, o refino forma um produto de menor valor agregado, que é misturado a outros líquidos para chegar aos requisitos finais (EIA, 2020). O valor utilizado para este produto inacabado foi de cerca de 10 USD₂₀₁₉/GJ (FRED, 2020). Além disso, esta análise também utilizou dados de custo nivelado mínimo e máximo de CARVALHO (2017) para combustíveis de aviação provenientes da biomassa, conforme descritos na seção 4.3.

³⁰ Na prática, existe uma diferença entre os conceitos de custo nivelado e preço, conforme explicado na nota de rodapé 26. Assim, a informação de preço, quando usada, consiste em uma aproximação para o LCOF, e uso do dado sem o ICMS, para o querosene de aviação usual, proporciona uma comparação mais adequada.

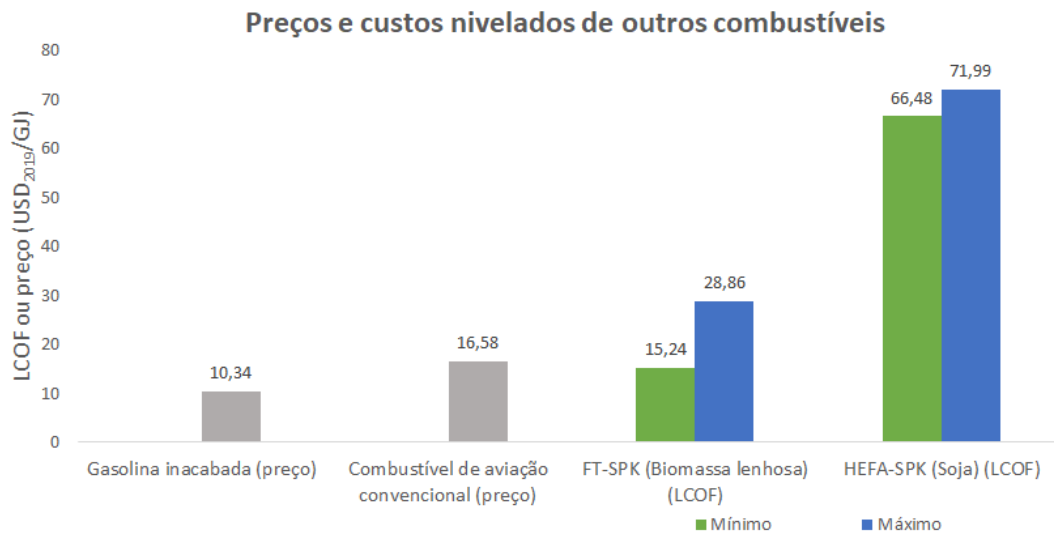


Figura 34: Preços e custos nivelados de outros combustíveis para comparação. Fonte: ANP (2020b), CARVALHO (2017) e FRED (2020).

A comparação entre a Figura 33 e a Figura 34 deixa evidente que o e-QAv via rota FV+DAC, ou mesmo eletrocombustíveis em geral (BRYNOLF, TALJEGARD, *et al.*, 2018), são uma solução muito custosa em face a combustíveis convencionais ou a combustíveis alternativos provenientes de biomassa.

Na Figura 35, é possível observar as estimativas de custo nivelado para os oito casos em 2050, conforme metodologia descrita na seção 3.4.1.3, considerando-se o aprendizado tecnológico. Também estão exibidos novamente os limites mínimo e máximo para o custo nivelado de eletrocombustíveis de Fischer-Tropsch conforme revisão bibliográfica presente em BRYNOLF, TALJEGARD, *et al.* (2018):

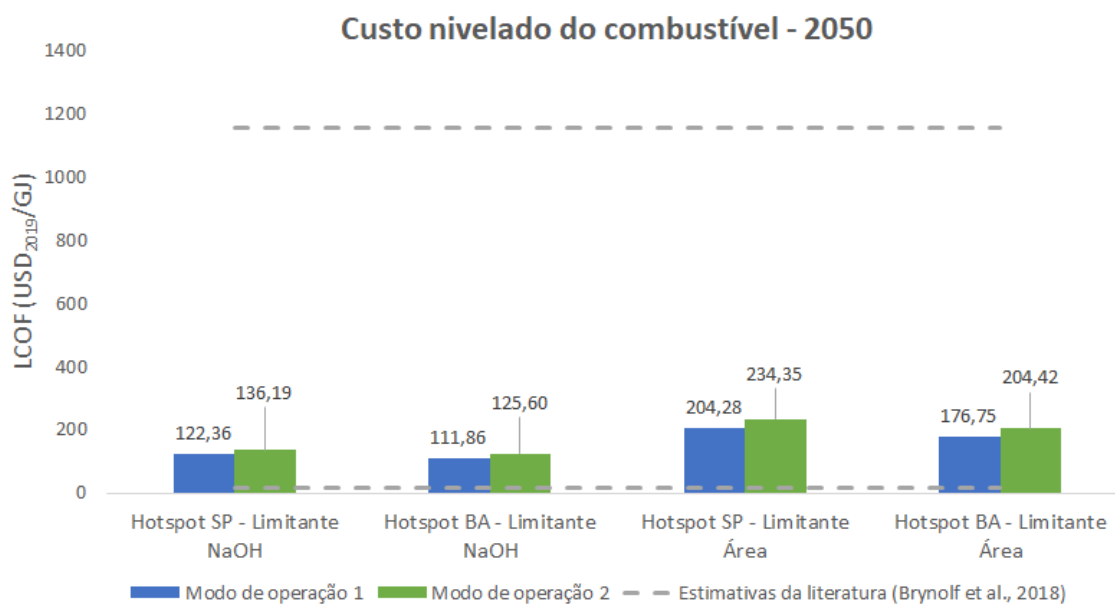


Figura 35: Custos nivelados em 2050 e dados da literatura. Fonte: Dados próprios e BRYNOLF, TALJEGARD, *et al.* (2018).

Os resultados encontrados mostram menores custos para 2050 em comparação com as estimativas exibidas na Figura 33, o que é consequência de efeitos de aprendizagem, conforme detalhado na seção 3.4.1.3. Estes valores respeitam as tendências avaliadas na Figura 33 variando-se um parâmetro e mantendo-se os outros dois constantes (*hotspot*, modo de operação e fator limitante) e também estão contidos na faixa de valores da literatura fornecida por BRYNOLF, TALJEGARD, *et al.* (2018).

A comparação com a Figura 34, entretanto, mostra que o e-QAv via rota FV+DAC permanece como uma alternativa custosa perante a combustíveis convencionais ou mesmo alternativos provenientes de biomassa. É importante ressaltar que as curvas de aprendizagem tendem a uma estabilização dos custos à medida que mais unidades vão sendo construídas e uma maturidade vai sendo atingida, e este parece ser o caso em 2050 observando-se os gráficos da seção 3.4.1.3. Portanto, não se pode esperar, como consequência de um efeito puramente de aprendizagem, uma diminuição relevante dos custos nivelados do e-QAv via rota FV+DAC para além do já retratado no ano de 2050.

Os resultados para o custo de abatimento refletem quatro casos de estudo, provenientes da variação de dois parâmetros: o *hotspot* (São Paulo ou Bahia) e a escolha do fator limitante

(soda cáustica ou área). Apenas o modo de operação 2 foi considerado, conforme justificado na seção 3.4.2.

A Figura 36 mostra os resultados para os quatro casos. A Figura 37 é semelhante, porém mostra os resultados considerando-se o custo nivelado do e-QAv em 2050 para cada caso:

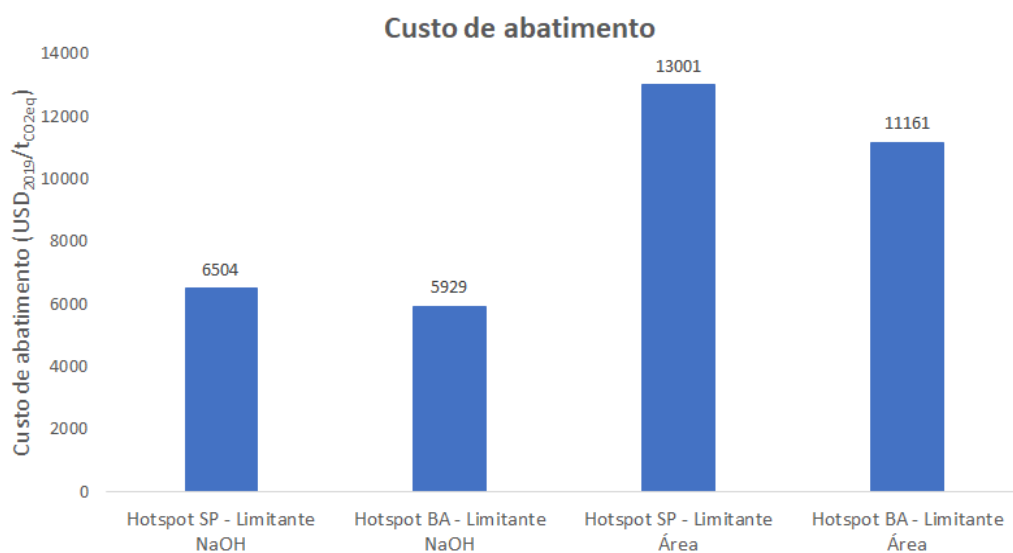


Figura 36: Custos de abatimento. Fonte: Elaboração própria.

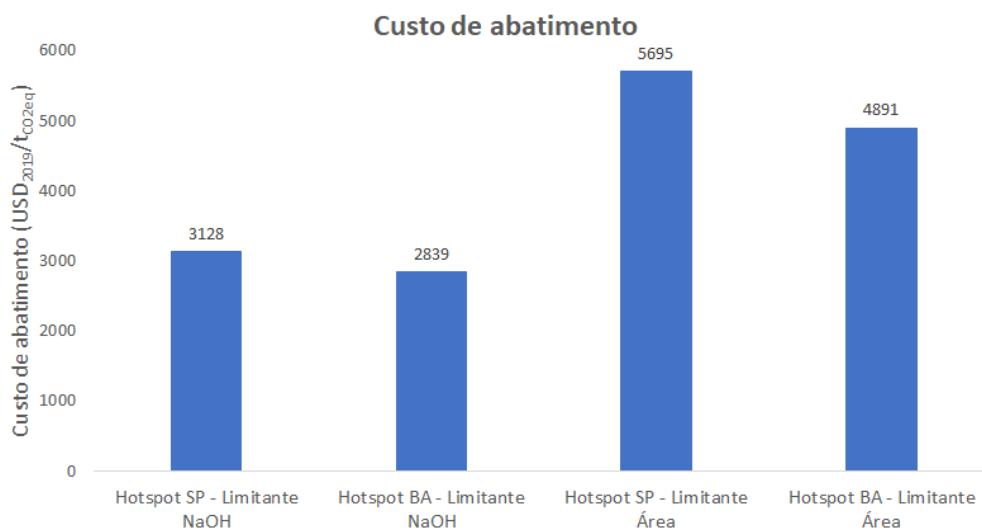


Figura 37: Custos de abatimento em 2050. Fonte: Elaboração própria.

Estes resultados podem ser interpretados como o custo incorrido para abater 1 tonelada de CO₂ equivalente. Em outras palavras, este é o valor pelo qual a solução de mitigação

deveria ser remunerada por evitar emissões de gases de efeito estufa, de forma a se tornar competitiva. Entretanto, os valores da Figura 36 e da Figura 37 são significativamente altos. Para fins de comparação, para o FT-SPK (biomassa lenhosa), foram encontrados valores entre, aproximadamente, 39 e 67 USD₂₀₁₉/tCO_{2eq} (CARVALHO, 2017).

Esta análise encerra o capítulo que expõe os resultados desta dissertação. No próximo capítulo, apresentam-se os comentários finais, incluindo sugestões de estudos futuros.

5. Conclusão

O presente trabalho avaliou a rota FV+DAC para produção de e-QAv. Entre as diversas possibilidades para formação de eletrocombustíveis – combustíveis que armazenam eletricidade renovável e potencialmente neutra em carbono em sua estrutura química – a escolha desta rota específica se deu pelos seguintes motivos:

- a capacidade de produção de combustíveis quimicamente semelhantes aos amplamente utilizados atualmente, o que faz com que possam se aproveitar de motores e infra-estrutura já existentes;
- o interesse recente por parte da academia e de empresas no uso das tecnologias solar fotovoltaica e de DAC na formação de eletrocombustíveis;
- o fato de o setor aéreo ser um segmento em que o abatimento de emissões impõe desafios, de forma que existe oportunidade para novas alternativas de mitigação;
- o fato deste setor trabalhar com um combustível de alto valor agregado, o que o torna um segmento atrativo para um novo combustível potencialmente mais caro.

O e-QAv formado pela rota avaliada, portanto, apresenta-se como uma possibilidade para ajudar a alcançar as metas estabelecidas pela IATA em face das mudanças climáticas globais.

A rota estudada é composta pelas seguintes etapas de processo: geração solar fotovoltaica, que atende a demanda da eletrólise da água; eletrólise do tipo PEMEC, visto ser esta tecnologia de célula eletrolítica a mais adequada para operar com eletricidade intermitente; tanques de armazenamento de hidrogênio, necessários para regularizar o recebimento deste gás pelas etapas posteriores; DAC via absorção utilizando solução aquosa de hidróxido de sódio, visto ser esta a opção tecnológica mais madura para a captura do dióxido de carbono atmosférico e esta base forte a mais disponível; e a etapa de síntese, conjunto de unidades que levam o hidrogênio eletrolítico e o dióxido de carbono capturado do ar ao produto final.

A primeira parte da metodologia desenvolvida neste estudo foi a descrição da etapa de síntese, já que não foram encontrados na literatura dados que permitissem o cálculo de seus respectivos rendimentos em produtos e demandas por insumos. Como resultado principal, obtiveram-se as vazões mássicas de entrada de dióxido de carbono e de hidrogênio e de saída

de querosene e de seus coprodutos: GLP, nafta e gasóleo. Além disso, foram estimadas as demandas por calor e eletricidade.

Os resultados descritos no parágrafo acima foram calculados para dois cenários. O primeiro, denominado “modo de operação 1”, resultou em um querosene *straight-run*, obtido diretamente da coluna de destilação e adequado somente aos requisitos definidos pela ANP para o SPK-FT. O SPK-FT é um querosene alternativo e, para ser utilizado, deve ser adicionado ao usual em até 50% em volume. Já o segundo cenário, denominado “modo de operação 2”, resultou em um querosene mais especificado, visto terem sido utilizadas unidades de hidrotreatamento e reforma catalítica no processo. Este produto se adequa diretamente aos requisitos listados pela ANP para o querosene usual e possui, portanto, maior valor agregado. Ou seja, nesta etapa metodológica demonstrou-se que é possível formar, a partir do hidrogênio e do dióxido de carbono, tanto um querosene menos especificado como também o produto final desejado. Atualmente, a legislação brasileira não permite o uso deste querosene final de forma direta, por se tratar de um querosene alternativo. Entretanto, demonstrou-se, neste trabalho, que sua formulação direta pela rota FV+DAC é possível.

Na segunda parte deste trabalho, os resultados obtidos para a etapa de síntese, em conjunto com dados da literatura para as outras unidades de processo, foram utilizados para analisar a rota de maneira global. Os *hotspots* para instalação de plantas de produção no Brasil foram determinados em São Paulo e na Bahia, em função da facilidade de acesso, nestas regiões, aos insumos necessários e aos mercados consumidores para os produtos e coprodutos formados. Em especial, estas regiões contam com uma produção importante de soda cáustica, insumo do processo de DAC. Os resultados mostraram que, para atingir potenciais de formação de querosene comparáveis à produção de importantes refinarias brasileiras, o dimensionamento das unidades de geração solar fotovoltaica, eletrólise e armazenamento em tanques envolve capacidades muito maiores do que as disponíveis atualmente. Além disso, as quantidades de cloro coproduzidas com a soda cáustica atingiram a ordem de cerca de 20% da produção nacional, configurando-se como um excedente anual, valor significativo e que não pode ser negligenciado no planejamento da rota em questão. Por fim, a demanda por área revelou-se ainda mais crítica, com valores chegando à ordem de 200 km². A limitação da rota pela área resultou na adequação de todos os itens críticos, por um lado, mas, por outro, na

produção de níveis de querosene cerca de duas ordens de grandeza menores do que a produção individual das refinarias brasileiras.

Nesta parte do trabalho, também foi possível calcular a eficiência energética da rota, encontrando-se valores próximos a 25%, coerentes com dados encontrados na literatura. Outra conclusão relevante diz respeito à necessidade por água da rota. A eletrólise é normalmente tida como um processo crítico no que tange a este recurso mas, no estudo em questão, o DAC se mostrou ainda mais crítico, com um requerimento anual cerca de duas vezes maior do que o do processo de eletrólise. Por isto, ressalta-se este resultado.

Na terceira parte do trabalho realizou-se a avaliação de ciclo de vida para análise das emissões de gases de efeito estufa desde as atividades de extração das matérias-primas até o uso do combustível. Os valores encontrados, na ordem de 45 $\text{gCO}_2\text{eq/MJ}$, mostraram que o combustível é apenas potencialmente neutro em carbono, isto é, não é possível evitar todas as emissões ao longo de seu ciclo de vida. Na fase de produção do e-QAv, a etapa que mais resulta em emissões é a síntese, em que se optou por fornecer calor pela combustão do gás-óleo. Desta forma, outras alternativas para prover calor podem ter um impacto importante na redução destas emissões de gases de efeito estufa.

Os números encontrados são coerentes com valores da literatura para rotas semelhantes de eletrocombustíveis. Além disso, a comparação com o combustível de aviação usual mostrou uma redução de aproximadamente 40 $\text{gCO}_2\text{eq/MJ}$. Por outro lado, a comparação com outros combustíveis de aviação alternativos, no caso provenientes de biomassa, deixou claro que há opções que resultam em ainda menos emissões.

Por fim, a última etapa do estudo foi a avaliação econômica. Os valores encontrados para custo nivelado dos combustíveis, seja atualmente ou em 2050 devido a efeitos de aprendizagem, estão contidos dentro da faixa encontrada na literatura para eletrocombustíveis de Fischer-Tropsch. Entretanto, em ambos os casos, a comparação com os preços de produtos convencionais e com os custos nivelados de combustíveis de aviação alternativos provenientes de biomassa evidenciou que o e-QAv proposto é uma solução custosa. É importante ressaltar que a tendência das curvas de aprendizagem utilizadas, em 2050, é de estabilização. Assim, conclui-se que não se pode esperar, por um efeito somente de aprendizagem, uma diminuição relevante dos custos nivelados deste e-QAv para além do já retratado no ano de 2050. Para os

custos de abatimento, seja atualmente ou em 2050, também foram encontrados valores significativamente altos, ordens de grandeza acima de números da literatura para opções provenientes da biomassa.

Tendo em vista os pontos discutidos, a principal contribuição deste trabalho é a conclusão de que a rota FV+DAC, conforme descrita neste estudo, é uma oportunidade de nicho para a produção de e-QAV ou mesmo de outros líquidos de Fischer-Tropsch. Com isto, faz-se um contraponto a expectativas otimistas para este tipo de rota de produção, tanto por parte da literatura acadêmica quanto por parte de empresas, conforme mostrado na seção 1.2. Os resultados deste trabalho permitem concluir que muitos dos estudos atuais apontam aspectos positivos da produção de eletrocombustíveis mas falham, sobretudo, ao negligenciar a análise da disponibilidade dos recursos e mercados consumidores necessários.

A rota deve ser planejada para situações específicas, por exemplo, em que já haja disponibilidade de recursos como eletricidade renovável (uma opção é o aproveitamento de excedentes de geração solar fotovoltaica ou eólica em determinadas regiões) ou dióxido de carbono capturado. Em todo caso, a produção final será pequena e deve ser destinada a algum mercado selecionado. Além disso, os custos serão altos, tornando o combustível pouco competitivo e trazendo a necessidade de políticas de incentivo. Em geral, não faz sentido imaginar que os produtos de Fischer-Tropsch podem ser obtidos, por esta rota, em quantidades que venham a compor o mercado nacional – a não ser que haja grande disponibilidade de área em localidades em que seja também possível obter os insumos e escoar os produtos da rota.

Foi possível concluir, portanto, que a hipótese testada nesta dissertação – de que pode existir viabilidade técnico-econômica para produzir e-QAV via rota FV+DAC em escala em diferentes localidades no Brasil – não se confirma. Apesar de a rota ser tecnicamente factível, desafios relacionados a escala e custos a associam a aplicações de nicho.

Para trabalhos futuros, sugere-se a investigação de situações de nicho que justifiquem a produção de eletrocombustíveis de Fischer-Tropsch, seja pela disponibilidade prévia de recursos ou pela existência de algum mercado a ser atendido. Sugere-se, ainda, o estudo de políticas de incentivo que possam ajudar a tornar o produto competitivo.

Ideias para análises futuras incluem também avaliações mais aprofundadas de alguns pontos investigados neste trabalho. Sugere-se:

- um estudo do armazenamento do gás oxigênio, que é demandado pelo DAC de forma contínua, porém formado na eletrólise de maneira intermitente;
- uma estimativa mais detalhada da demanda por energia da etapa de síntese, considerando dados mais exatos e técnicas de integração de processos. Em especial, sugere-se uma análise da possibilidade de geração de eletricidade a partir da unidade de Fischer-Tropsch;
- um balanço de água para todas as unidades da etapa de síntese, o que permitirá a melhoria dos resultados referentes ao requerimento por este recurso da rota;
- uma análise do impacto da rota estudada sobre a demanda por recursos das unidades de processo presentes na cadeia produtiva anterior a ela;
- um aprofundamento do estudo de ACV, incluindo uma análise completa para o modo de operação 1, outros fatores de análise (por exemplo, a qualidade local do ar) e a aplicação de outras metodologias (por exemplo, no que tange a alocação das emissões entre os produtos das unidades que resultam em múltiplos produtos).

São feitas também sugestões para avaliação de outras opções tecnológicas para a rota estudada, a saber:

- o uso da eletrólise SOEC em vez da PEMEC. Apesar de ser uma tecnologia menos madura, este tipo de cuba apresenta vantagens, dentre as quais a possibilidade de realizar a eletrólise conjunta da água e do dióxido de carbono, produzindo o gás de síntese necessário na síntese de Fischer-Tropsch;
- a utilização de sistemas de armazenamento de hidrogênio em grande escala, como o armazenamento subterrâneo ou em tubos de aço enterrados;
- a aplicação de tecnologias de DAC via adsorventes sólidos;
- o uso de uma unidade de hidroisodesparafinação para produção de lubrificantes a partir das frações pesadas obtidas após a síntese de Fischer-Tropsch;
- a avaliação de outras opções para o fornecimento de calor para a etapa de síntese. É importante salientar que a queima do gásóleo, opção escolhida neste estudo, possui impacto importante nas emissões da rota;

- a análise de outras possibilidades para fornecimento de eletricidade para os processos da rota excluindo-se a eletrólise. Neste trabalho, optou-se por utilizar eletricidade da rede.

Por fim, propõe-se a avaliação de outras opções de rotas para formação de eletrocombustíveis de Fischer-Tropsch, variando-se a fonte de eletricidade renovável e neutra em carbono que abastece a eletrólise e a forma de captura do dióxido de carbono que participa da síntese química. Especificamente, propõe-se a análise de uma rota em que a oxi-combustão da biomassa seja usada tanto para gerar a eletricidade quanto o dióxido de carbono em questão, utilizando-se de oxigênio gerado pela própria eletrólise.

6. Referências bibliográficas

ABICLOR. **Relatório Anual da Indústria Brasileira de Álcalis, Cloro e Derivados**. . São Paulo, [s.n.], 2012.

ABICLOR. **Relatório estatístico do setor de soda-cloro**. . São Paulo, [s.n.], 2019. Disponível em: <http://www.abiclor.com.br/wp-content/uploads/2020/04/Abiclor-Relatorio-Estatistico-2019.pdf>.

AGÊNCIA NACIONAL DE AVIAÇÃO CIVIL - ANAC. **Dados estatísticos**. 2020. Dados estatísticos. Disponível em: <https://www.anac.gov.br/assuntos/dados-e-estatisticas/dados-estatisticos/dados-estatisticos>. Acesso em: 16 jan. 2020.

AIL, S. S., DASAPPA, S. "Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis - Technology review and current scenario", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 267–286, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.143. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.143>.

AIR LIQUIDE. **Inauguration of the world's largest PEM electrolyzer to produce decarbonized hydrogen**. 2021. On Air - The magazine of the Air Liquide Group. Disponível em: <https://www.airliquide.com/magazine/energy-transition/inauguration-worlds-largest-pem-electrolyzer>. Acesso em: 14 abr. 2021.

AIR LIQUIDE. **Storing Hydrogen**. 2020. Disponível em: <https://energies.airliquide.com/resources-planet-hydrogen/how-hydrogen-stored>. Acesso em: 21 ago. 2020.

ALLEVI, C., COLLODI, G., "Hydrogen production in IGCC systems". **Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies**, Milão, Itália, Elsevier Ltd, 2017. p. 419–443. DOI: 10.1016/B978-0-08-100167-7.00012-3. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100167-7.00012-3>.

AMIRANTE, R., CASSONE, E., DISTASO, E., *et al.* "Overview on recent developments in energy storage: Mechanical, electrochemical and hydrogen technologies", **Energy Conversion and Management**, v. 132, p. 372–387, 2017. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.11.046. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.046>.

ANDIKA, R., NANDIYANTO, A. B. D., PUTRA, Z. A., *et al.* "Co-electrolysis for power-to-methanol applications", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 95, n. July, p. 227–241, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.07.030. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.030>.

ANEEL. **Relatórios**. 2020. Disponível em: <https://www.aneel.gov.br/relatorios>. Acesso em: 16 fev. 2021.

ANL. **GREET Life-Cycle Model**. . [S.l: s.n.], 2014.

ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2020**. . Rio de Janeiro, [s.n.], 2020a. Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario_2018.pdf.

ANP. **Preços médios ponderados semanais a partir de 2013**. . Rio de Janeiro, [s.n.], 2020b.

ANP. **RESOLUÇÃO ANP Nº 778, DE 5.4.2019 - DOU 8.4.2019**. . Brasil, [s.n.], 2019

ASH, N., SCARBROUGH, T. **Sailing on solar: Could green ammonia decarbonise international shipping?** . Londres, [s.n.], 2019.

ATAG. **Facts & Figures**. 2020. Disponível em: <https://www.atag.org/facts-figures.html>. Acesso em: 1 jul. 2020.

AUDI. **Fuel of the future: Research facility in Dresden produces first batch of Audi e-diesel**. 2015. Audi MediaCenter. Disponível em: <https://www.audi-mediacycenter.com/en/press-releases/fuel-of-the-future-research-facility-in-dresden-produces-first-batch-of-audi-e-diesel-352>. Acesso em: 22 fev. 2021.

BACIOCCHI, R., STORTI, G., MAZZOTTI, M. "Process design and energy requirements for the capture of carbon dioxide from air", **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 45, n. 12, p. 1047–1058, 2006. DOI:

10.1016/j.cep.2006.03.015. .

BARROS, M. M. De. **Análise da flexibilidade do refino de petróleo para lidar com choques de demanda de gasolina no Brasil**. 2014. 142 f. UFRJ, 2014.

BASTOS, J. B. V. **Avaliação de Mecanismos de Incentivo à Cogeração de Energia a partir do Bagaço da Cana de Açúcar em uma Planta Química Brasileira de Soda-Cloro**. 2011. 247 f. UFRJ, 2011.

BAYKARA, S. Z. "Experimental solar water thermolysis", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 14, p. 1459–1469, 2004. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.02.011.

BERKENPAS, M. B., FRY, J. J., KIETZKE, K., *et al.* **IECM User Documentation: User Manual**. . Pittsburgh, PA, USA, [s.n.], 2018.

BERTUCCIOLI, L., CHAN, A., HART, D., *et al.* **Development of water electrolysis in the European Union**. . Lausanne, Suíça e Cambridge, Reino Unido, [s.n.], 2014.

BRASKEM. **Linha do tempo**. 2020. Alagoas. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/linha-do-tempo-alagoas>. Acesso em: 11 dez. 2020.

BRINKMANN, T., GINER SANTONJA, G., SCHORCHT, F., *et al.* **Best Available Techniques Reference Document for the Production of Chlor-alkali**. . Luxemburgo, [s.n.], 2014. Disponível em: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>.

BRYNOLF, S., TALJEGARD, M., GRAHN, M., *et al.* "Electrofuels for the transport sector: A review of production costs", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. May, p. 1887–1905, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.288. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.288>.

BÜNGER, U., MICHALSKI, J., CROTOGINO, F., *et al.*, "Large-scale underground storage of hydrogen for the grid integration of renewable energy and other applications". In: BALL, M., BASILE, A., VEZIROĞLU, T. N. (Org.), **Compendium of Hydrogen Energy - Volume 4**, Ottobrunn & Hannover, Germany, Woodhead Publishing, 2015. p. 133–163. DOI: 10.1016/c2014-0-02671-8.

BUTTLER, A., SPLIETHOFF, H. "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**, v. 82, n. September 2017, p. 2440–2454, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.003. .

CALDERA, U., BREYER, C. "Learning Curve for Seawater Reverse Osmosis Desalination Plants: Capital Cost Trend of the Past, Present, and Future", **Water Resources Research**, v. 53, n. 12, p. 10523–10538, 2017. DOI: 10.1002/2017WR021402. .

CANMETENERGY. **Pinch Analysis: For the Efficient Use of Energy, Water & Hydrogen**. . Varennes, Quebec, Canada, [s.n.], 2003.

CARBON ENGINEERING. **About Air to Fuels**. 2021. Our Technology. Disponível em: <https://carbonengineering.com/air-to-fuels/>. Acesso em: 21 fev. 2021.

CARBON ENGINEERING. **Our Story**. 2020. Carbon Engineering. Disponível em: <https://carbonengineering.com/our-story/>. Acesso em: 10 dez. 2020.

CARMO, M., FRITZ, D. L., MERGEL, J., *et al.* "A comprehensive review on PEM water electrolysis", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 12, p. 4901–4934, 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151. .

CARVALHO, F. M. de. **Evaluation of the brazilian potential for producing aviation biofuels through consolidated routes**. 2017. 126 f. UFRJ, 2017.

CGEE. **Química verde no Brasil: 2010 - 2030**. . Brasília, [s.n.], 2010.

CHEMICAL ENGINEERING ONLINE. **CEPCI**. 2019. CEPCI Archives. Disponível em: <https://www.chemengonline.com/tag/cepci/>. Acesso em: 25 jun. 2020.

CLIMATE.ONEBUILDING. **Climate/Weather Data Sources**. 2020. Repository of free climate data for building performance simulation. Disponível em: <http://climate.onebuilding.org/>. Acesso em: 1 dez. 2020.

CLIMATE WATCH. **Data Explorer**. 2020. Disponível em: <https://www.climatewatchdata.org/data-explorer>. Acesso em: 1 dez. 2020.

DAZA, Y. A., KUHN, J. N. "CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: Comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels", **RSC Advances**, v. 4, n. 1, p. 64–75, 2016. .

DEMEUSE, M. T. **Production and applications of hollow fibers**. [S.l.], Woodhead Publishing Limited, 2009. v. 2. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1533/9781845697310.3.485>.

DPNM. **Anuário Mineral Brasileiro**. . Brasília, [s.n.], 2010.

DUPONT. **Ion Exchange Resins: Fundamentals of Ion Exchange**. . [S.l: s.n.], 2019.

EERE. **Module 1: Hydrogen Properties. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies**. [S.l: s.n.], 2001. Disponível em: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/pdfs/fcm01r0.pdf.

EIA. **Gasoline - a petroleum product**. 2020. Gasoline explained. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/gasoline/>. Acesso em: 10 fev. 2021.

EICHMAN, J., HARRISON, K., PETERS, M., *et al.* **Novel Electrolyzer Applications : Providing More Than Just Hydrogen**. . Golden, Colorado, [s.n.], 2014. Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs/fy14osti/61758.pdf>.

EPA. **Understanding Global Warming Potentials**. 2020. Greenhouse Gas Emissions. Disponível em: [https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials#:~:text=The Global Warming Potential \(GWP,carbon dioxide \(CO2\).](https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials#:~:text=The Global Warming Potential (GWP,carbon dioxide (CO2).) Acesso em: 4 fev. 2021.

EPE. **Energia renovável**. . Rio de Janeiro, [s.n.], 2016a.

EPE. "Infraestrutura de Gasodutos de Transporte no Brasil", **Empresa de Pesquisa Energética**, p. 30062016, 2016b. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/mapa-da-infraestrutura-de-gasodutos-de-transporte>.

EPE. **Plano Decenal de Expansão de Energia**. . Rio de Janeiro, [s.n.], 2020a.

EPE. **Premissas e custos da oferta de energia elétrica no horizonte 2050**. . Rio de

Janeiro, [s.n.], 2018.

EPE. **Projetos fotovoltaicos nos leilões de energia**. . [S.l: s.n.], 2020b.

EUROPEAN COMMISSION. **Direct air capture (DAC). Facts behind the debate**. [S.l: s.n.], 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/direct-air-capture>.

EUROPEAN COMMISSION. **Paris Agreement**. 2020. Climate Action. Disponível em: https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en. Acesso em: 25 jan. 2021.

FASIHI, M., BOGDANOV, D., BREYER, C. "Techno-Economic Assessment of Power-to-Liquids (PtL) Fuels Production and Global Trading Based on Hybrid PV-Wind Power Plants", **Energy Procedia**, v. 99, n. March, p. 243–268, 2016. DOI: 10.1016/j.egypro.2016.10.115. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.10.115>.

FASIHI, M., EFIMOVA, O., BREYER, C. "Techno-economic assessment of CO2 direct air capture plants", **Journal of Cleaner Production**, v. 224, p. 957–980, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.086. .

FELGENHAUER, M., HAMACHER, T. "State-of-the-art of commercial electrolyzers and on-site hydrogen generation for logistic vehicles in South Carolina", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 5, p. 2084–2090, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.043. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.043>.

FERNANDES, E., GLÓRIA, A. M. da S., GUIMARÃES, B. de A. **O setor de soda-cloro no Brasil e no mundo**. . Rio de Janeiro, [s.n.], 2009.

FERTIG, E. "Simulating subhourly variability of wind power output", **Wind Energy**, v. 22, n. 10, p. 1275–1287, 2019. DOI: 10.1002/we.2354. .

FRAUNHOFER ISE. **Photovoltaics Report**. . Freiburg, [s.n.], 2020.

FRED. **Commodities prices**. 2020. FRED Economic Data. Disponível em:

<https://fred.stlouisfed.org/series/WRGASLA#0>. Acesso em: 11 fev. 2021.

FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D. A. "Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2664–2672, 2007. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.09.009.

GAMBHIR, A., TAVONI, M. "Direct Air Carbon Capture and Sequestration: How It Works and How It Could Contribute to Climate-Change Mitigation", **One Earth**, v. 1, n. 4, p. 405–409, 2019. DOI: 10.1016/j.oneear.2019.11.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2019.11.006>.

GAO, P., LI, S., BU, X., *et al.* "Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst", **Nature Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 1019–1024, 2017. DOI: 10.1038/nchem.2794. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.2794>.

GARY, J. H., HANDWERK, G. E. **Petroleum Refining: Technology and Economics**. Golden, Colorado, USA, Marcel Dekker, Inc, 2001.

GHODOOSI, F., KHOSRAVI-NIKOU, M. R., SHARIATI, A. "Mathematical Modeling of Reverse Water-Gas Shift Reaction in a Fixed-Bed Reactor", **Chemical Engineering and Technology**, v. 40, n. 3, p. 598–607, 2017. DOI: 10.1002/ceat.201600220.

GOLDMANN, A., SAUTER, W., OETTINGER, M., *et al.* "A study on electrofuels in aviation", **Energies**, v. 11, n. 2, p. 1–23, 2018. DOI: 10.3390/en11020392. .

GOOGLE LLC. **Google Maps**. 2020. Disponível em: <https://www.google.com.br/maps>. Acesso em: 3 maio 2020.

GRAHN, M., BRYNOLF, S., TALJEGÅRD, M. "Electrofuels or Hydrogen As Marine Fuel: a Cost Comparison". 2017. **Anais** [...] Londres, [s.n.], 2017. p. 1–8. Disponível em: http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/254511/local_254511.pdf.

GUEDES, F., SZKLO, A., ROCHEDO, P., *et al.* "Climate-energy-water nexus in Brazilian oil refineries", **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 90, n.

September 2018, p. 102815, 2019. DOI: 10.1016/j.ijggc.2019.102815. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102815>.

GUIMARÃES, L. dos S. **O custo nivelado da eletricidade e seu impacto na transição energética. Boletim Energético da Fundação Getrúlio Vargas.** Rio de Janeiro, [s.n.], 2019. Disponível em: https://fgvenergia.fgv.br/sites/fgvenergia.fgv.br/files/coluna_opiniao_-_transicao_energetica.pdf.

HE, Z., CUI, M., QIAN, Q., *et al.* "Synthesis of liquid fuel via direct hydrogenation of CO₂", **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 116, n. 26, p. 12654–12659, 2019. DOI: 10.1073/pnas.1821231116. .

HOCEVAR, S., SUMMERS, W. **Hydrogen Technology.** Berlin, Springer, 2008.

HOMER ENERGY LLC. **Homer Pro 3.13.** 2019. Disponível em: <https://www.homerenergy.com/products/pro/docs/latest/index.html>. Acesso em: 7 nov. 2019.

HUA, T., AHLUWALIA, R., PENG, J.-K., *et al.* **Technical Assessment of Compressed Hydrogen Storage Tank Systems for Automotive Applications.** . Oak Ridge, [s.n.], 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00712-005-0133-y>.

IATA. **Offsetting CO₂ emissions with CORSIA.** 2020a. Environment. Disponível em: <https://www.iata.org/en/programs/environment/corsia/>. Acesso em: 22 fev. 2021.

IATA. **Working towards ambitious targets.** 2020b. Climate Change. Disponível em: <https://www.iata.org/en/programs/environment/climate-change/>. Acesso em: 1 jul. 2020.

IBGE. **Áreas Territoriais.** 2020. Geociências. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/organizacao-do-territorio/estrutura-territorial/15761-areas-dos-municipios.html?t=acesso-ao-produto&c=2906501>. Acesso em: 3 mar. 2021.

ICAO. **CORSIA and COVID-19.** 2020. Environment. Disponível em: <https://www.icao.int/environmental-protection/CORSIA/Pages/CORSIA-and-Covid-19.aspx>. Acesso em: 3 mar. 2021.

IEA. **Hydrogen**. 2020a. Tracking Report. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/hydrogen>. Acesso em: 19 fev. 2021.

IEA. **Improving the sustainability of passenger and freight transport**. 2021. Transport. Disponível em: <https://www.iea.org/topics/transport>. Acesso em: 8 abr. 2021.

IEA. **The future of hydrogen: seizing today's opportunities**. . [S.l: s.n.], 2019.

IEA. **Tracking Transport 2020 - Aviation**. 2020b. Tracking Report. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/tracking-transport-2020/aviation#abstract>. Acesso em: 1 jul. 2020.

INTRATEC SOLUTIONS. **Demineralized water price**. 2020. Utility cost database. Disponível em: <https://www.intratec.us/chemical-markets/demineralized-water-price>. Acesso em: 16 fev. 2021.

IPCC. **Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2014**. Geneva, [s.n.], 2014.

IRENA. **Future of solar photovoltaic: Deployment, investment, technology, grid integration and socio-economic aspects**. Irena. Abu Dhabi, [s.n.], 2019a. Disponível em: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Oct/IRENA_Future_of_wind_2019.pdf.

IRENA. **Hydrogen: a Renewable Energy Perspective**. [S.l: s.n.], 2019b. Disponível em: www.irena.org.

IRENA. **Hydrogen From Renewable Power: Technology outlook for the energy transition**. . Abu Dhabi, [s.n.], 2018. Disponível em: www.irena.org.

J. MENDO CONSULTORIA. **Perfil da Cal**. . [S.l: s.n.], 2009. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/36108/449811/P46_RT72_Perfil_do_Cal.pdf/683f97eb-faa3-0c8f-7473-1dbd9f818157?version=1.0&download=true.

JECHURA, J. **Hydroprocessing: Hydrotreating & Hydrocracking**. . [S.l: s.n.],

2014.

JESWANI, H. K., CHILVERS, A., AZAPAGIC, A. "Environmental sustainability of biofuels: A review: Environmental sustainability of biofuels", **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 476, n. 2243, 2020. DOI: 10.1098/rspa.2020.0351. .

KAPETAKI, Z., BRANDANI, P., BRANDANI, S., *et al.* "Process simulation of a dual-stage Selexol process for 95% carbon capture efficiency at an integrated gasification combined cycle power plant", **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 39, p. 17–26, 2015. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.04.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.04.015>.

KEITH, D. W., HOLMES, G., ST. ANGELO, D., *et al.* "A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere", **Joule**, v. 2, n. 8, p. 1573–1594, 2018. DOI: 10.1016/j.joule.2018.05.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.05.006>.

KOLOSZ, B. W., LUO, Y., XU, B., *et al.* "Life cycle environmental analysis of “drop in” alternative aviation fuels: A review", **Sustainable Energy and Fuels**, v. 4, n. 7, p. 3229–3263, 2020. DOI: 10.1039/c9se00788a. .

LABREN - INPE. **Base de dados**. 2017. Atlas Brasileiro de Energia Solar - 2^a Edição. Disponível em: http://labren.ccst.inpe.br/atlas_2017.html#mod. Acesso em: 1 abr. 2020.

LEW, D., BRINKMAN, G., IBANEZ, E., *et al.* **Sub-Hourly Impacts of High Solar Penetrations in the Western United States. To be presented at the 2nd Annual International Workshop on Integration of Solar Power into Power Systems Conference, Lisbon, Portugal**. Golden, CO, [s.n.], 2012.

LI, P., YUAN, Z., EDEN, M. R. **A Comparative Study of Fischer-Tropsch Synthesis for Liquid Transportation Fuels Production from Biomass**. [S.l.], Elsevier Masson SAS, 2016. v. 38. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50342-8>.

LIU, C., SANDHU, N., MCCOY, S., *et al.* "A life cycle assessment of greenhouse gas emissions from direct air capture and Fischer-Tropsch fuel production", **Sustainable Energy**

and Fuels, v. 4, n. 6, p. 3129–3142, 2020. DOI: 10.1039/c9se00479c. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C9SE00479C>.

LIU, G., LARSON, E. D., WILLIAMS, R. H., *et al.* "Making Fischer-Tropsch fuels and electricity from coal and biomass: Performance and cost analysis", **Energy and Fuels**, v. 25, n. 1, p. 415–437, 2011. DOI: 10.1021/ef101184e. .

LIU, Z., CIAIS, P., DENG, Z., *et al.* "Near-real-time monitoring of global CO₂ emissions reveals the effects of the COVID-19 pandemic", **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1–12, 2020. DOI: 10.1038/s41467-020-18922-7. .

LU, B., KAWAMOTO, K. "Preparation of mesoporous CeO₂ and monodispersed NiO particles in CeO₂, and enhanced selectivity of NiO/CeO₂ for reverse water gas shift reaction", **Materials Research Bulletin**, v. 53, p. 70–78, 2014. DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.01.043. .

MAHYTEC. **Compressed hydrogen storage**. 2016. Disponível em: <https://www.mahytec.com/en/compressed-hydrogen-storage/>. Acesso em: 10 out. 2020.

MEYERS, R. A. **Handbook of Petroleum Refining Processes**. [S.l.], McGraw-Hill Handbooks, 2004. v. 4.

MME. **Boletim mensal de acompanhamento da indústria de gás natural**. . Brasília, [s.n.], 2020.

MOEN, K. **Modelling and Optimization of a GTL Plant**. 2014. 95 f. Norwegian University of Science and Technology (NTNU), 2014.

MOHAMMED, I. Y., SAMAH, M., SABINA, G., *et al.* "Comparison of SelexolTM and Rectisol[®] Technologies in an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Plant for Clean Energy Production", **International Journal of Engineering Research**, v. 3, n. 12, p. 742–744, 2014. DOI: 10.17950/ijer/v3s12/1207. .

MOHAN, M., SHARMA, V. K., GAYATHRI, V., *et al.* "Hydrogen storage in carbon materials - A review", **Energy Storage**, v. 1, n. 35, p. 1–26, 2019. DOI: 10.1002/est2.35. .

MOURA, M. C. P. de. **The choice of multi-emission metrics and implications on international climate change negotiations: the case of Brazil**. 2013. 205 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: [/citations?view_op=view_citation&continue=/scholar%3Fhl%3Dpt-BR%26as_sdt%3D0,5%26scilib%3D1&citilm=1&citation_for_view=wS0xi2wAAAAJ:2osOgNQ5qMEC&hl=pt-BR&oi=p](#).

MOUSSA, L. S. **Análise Termodinâmica de Colunas de Destilação Visando à Otimização Energética**. 2001. 107 f. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2001.

NAJMI, W. M. W. A., ARHOSAZANI, A. M. "Comparison of Combustion Performance Between Natural Gas And Medium Fuel Oil At Different Firing Settings For Industrial Boilers". 2006. **Anais [...]** [S.l: s.n.], 2006. p. 1–10.

NETL. **Technology Learning Curve (FOAK to NOAK)**. . [S.l: s.n.], 2013.

NGUYEN, T., ABDIN, Z., HOLM, T., *et al.* "Grid-connected hydrogen production via large-scale water electrolysis", **Energy Conversion and Management**, v. 200, n. June, p. 112108, 2019. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.112108. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112108>.

NI, M., LEUNG, D. Y. C., LEUNG, M. K. H., *et al.* "An overview of hydrogen production from biomass", **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 5, p. 461–472, 2006. DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.11.003. .

NORSK E-FUEL. **Supplying your renewable fuel. Unlimited**. 2020. On the road to climate neutral transportation. Disponível em: <https://www.norsk-e-fuel.com/en/>. Acesso em: 22 fev. 2021.

NREL. **Fuel Cell Electric Vehicle Durability and Fuel Cell Performance**. . [S.l: s.n.], 2019. Disponível em: www.nrel.gov/publications.

NREL. **NSRDB Data Viewer**. 2020. Disponível em: <https://maps.nrel.gov/nsrdb-viewer/>. Acesso em: 5 ago. 2020.

ONG, S., CAMPBELL, C., DENHOLM, P., *et al.* **Land-Use Requirements for Solar Power Plants in the United States. Technical Report NREL/TP-6A20-56290.** Golden, Colorado, [s.n.], nov. 2013. Disponível em: <https://rapm.bmj.com/lookup/doi/10.1016/j.rapm.2006.08.004>.

ONS. **Mapa dinâmico do SIN.** 2020. Sobre o SIN.

PANFILOV, M., "Underground and pipeline hydrogen storage". In: BALL, M., BASILE, A., VEZIROĞLU, T. N. (Org.), **Compendium of Hydrogen Energy - Volume 1,** Nancy, France, Woodhead Publishing, 2016. p. 91–115.

PARKASH, S. **Refining Processes Handbook.** Burlington, MA, USA, Gulf Professional Publishing is, 2003.

PASTOR-PÉREZ, L., BAIBARS, F., LE SACHE, E., *et al.* "CO₂ valorisation via Reverse Water-Gas Shift reaction using advanced Cs doped Fe-Cu/Al₂O₃ catalysts", **Journal of CO₂ Utilization**, v. 21, n. September, p. 423–428, 2017. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.08.009.

PEREIRA, E. B., MARTINS, F. R., GONÇALVES, A. R., *et al.* **Atlas Brasileiro de Energia Solar.** . São José dos Campos, [s.n.], 2017. Disponível em: <http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP3W34P/3PERDJE>.

PETROBRAS. **Refinaria Duque de Caxias (Reduc).** 2020. Refinarias. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-duque-de-caxias-reduc.htm>. Acesso em: 23 jan. 2021.

PETTINAU, A., MUREDDU, M., FERRARA, F. "Carbon Dioxide Conversion into Liquid Fuels by Hydrogenation and Photoelectrochemical Reduction: Project Description and Preliminary Experimental Results", **Energy Procedia**, v. 114, n. November 2016, p. 6893–6904, 2017. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1832. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1832>.

PINHO, L. L. R. de. **Avaliação da produção de hidrogênio a partir de excedentes de energia eólica utilizando algoritmos evolucionários multiobjetivo.** 2017. 219 f. UFRJ, 2017.

PORTAL SOLAR. **As maiores usinas de energia solar do Brasil**. 2020. Portal Solar. Disponível em: <https://www.portalsolar.com.br/maiores-usinas-de-energia-solar-do-brasil>. Acesso em: 23 jan. 2021.

RACKLEY, S. A., "Absorption capture systems". **Carbon Capture and Storage**, Burlington, MA, USA e Oxford, UK, Butterworth-Heinemann, 2010. p. 103–131. DOI: 10.1016/b978-0-12-812041-5.00006-4.

REALMONTE, G., DROUET, L., GAMBHIR, A., *et al.* "An inter-model assessment of the role of direct air capture in deep mitigation pathways", **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1–12, 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-10842-5. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-10842-5>.

REIG, P. **What's the Difference Between Water Use and Water Consumption?** 2013. World Resources Institute. Disponível em: [https://www.wri.org/blog/2013/03/what-s-difference-between-water-use-and-water-consumption#:~:text="Water use" describes the total,%2C agricultural%2C and domestic users.&text="Water consumption" is the portion,water source after being withdrawn](https://www.wri.org/blog/2013/03/what-s-difference-between-water-use-and-water-consumption#:~:text=%2C%20agricultural%2C%20and%20domestic%20users.&text=%2C%20water%20source%20after%20being%20withdrawn). Acesso em: 23 jan. 2021.

REZAEI, E., DZURYK, S. "Chemical Engineering Research and Design Techno-economic comparison of reverse water gas shift reaction to steam and dry methane reforming reactions for syngas production", **Chemical Engineering Research and Design**, v. 144, p. 354–369, 2019. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.02.005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.02.005>.

ROCHEDO, P. **Análise econômica sob incerteza da captura de carbono em termoelétricas a carvão: retrofitting e capture-ready**. 2011. 346 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

ROCHEDO, P., COSTA, I., IMPÉRIO, M., *et al.* "Carbon capture potential and costs in Brazil", **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 280–295, 2016. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.05.033. .

RYNGELBLUM, I. **Braskem paralisa definitivamente produção de cloro-soda em Camaçari, Bahia**. 2020. Valor Econômico. Disponível em:

<https://valor.globo.com/empresas/noticia/2020/01/23/braskem-paralisa-definitivamente-producao-de-cloro-soda-em-camacari-bahia.ghtml>. Acesso em: 11 dez. 2020.

SAMCO. **What Is the Best Way to Demineralize Industrial Process Water?** 2018a. Learning Center. Disponível em: <https://www.samcotech.com/4821-2/>. Acesso em: 1 mar. 2021.

SAMCO. **What Is Water Demineralization and How Does It Work?** 2018b. Learning Center. Disponível em: <https://www.samcotech.com/what-is-demineralization-and-how-does-it-work/>. Acesso em: 1 mar. 2021.

SANJAY, P. **With 2,245 MW of Commissioned Solar Projects, World's Largest Solar Park is Now at Bhadlailite**. 2020. Mercom India. Disponível em: <https://mercomindia.com/world-largest-solar-park-bhadla/>. Acesso em: 7 dez. 2020.

SCHMIDT, O., GAMBHIR, A., STAFFELL, I., *et al.* "Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 52, p. 30470–30492, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.045. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045>.

SHAFER, W. D., GNANAMANI, M. K., GRAHAM, U. M., *et al.* "Fischer-tropsch: Product selectivity-the fingerprint of synthetic fuels", **Catalysts**, v. 9, n. 3, 2019. DOI: 10.3390/catal9030259. .

SHARMINA, M., EDELENBOSCH, O. Y., WILSON, C., *et al.* "Decarbonising the critical sectors of aviation, shipping, road freight and industry to limit warming to 1.5–2°C", **Climate Policy**, v. 0, n. 0, p. 1–20, 2020. DOI: 10.1080/14693062.2020.1831430. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14693062.2020.1831430>.

SILVA, G. N. da. **Produção de hidrogênio renovável via Power to Gas para mitigação de emissões de CO2 do refino do petróleo e maior aproveitamento da energia eólica**. 2017. 170 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

SIMIONI, T. **O impacto da temperatura para o aproveitamento do potencial solar fotovoltaico do Brasil**. 2017. 204 f. UFRJ, 2017.

SIMS, R., SCHAEFFER, R., CREUTZIG, F., *et al.* **Transport**. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, Cambridge University Press, 2014.

SOARES, J. B. **Formação do mercado de gás natural no brasil: impacto de incentivos econômicos na substituição interenergéticos e na cogeração em regime “topping”**. 2004. 390 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/pppe/production/tesis/>.

SOCOLOW, R., DESMOND, M., AINES, R., *et al.* **Direct air capture of CO₂ with chemicals: a technology assessment for the APS panel on public affairs**. American Physical Society - Panel on Public Affairs. [S.l.: s.n.], 2011.

SOUSA-AGUIAR, E. F. **Comunicação pessoal**. . Rio de Janeiro, [s.n.], 2021

SUN, J., YANG, G., YONEYAMA, Y., *et al.* "Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis", **ACS Catalysis**, v. 4, n. 10, p. 3346–3356, 2014. DOI: 10.1021/cs500967j. .

SWANSON, R. M., PLATON, A., SATRIO, J. A., *et al.* **Techno-economic analysis of biomass-to-liquids production based on gasification scenarios**. . Golden, Colorado, USA, [s.n.], 2010.

SZKLO, A. S., ULLER, V. C., BONFÁ, M. H. P. **Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia**. 3a edição ed. Rio de Janeiro, [s.n.], 2012.

TAGOMORI, I. **Potencial técnico e econômico para a produção de Fischer-Tropsch Diesel a partir de biomassa (FT-BTL) associada à captura de carbono no Brasil**. 2017. 216 f. UFRJ, 2017.

TAHERIPOUR, F., TYNER, W. E. "US biofuel production and policy: Implications for land use changes in Malaysia and Indonesia", **Biotechnology for Biofuels**, v. 13, n. 1, p. 1–17, 2020. DOI: 10.1186/s13068-020-1650-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s13068-020-1650-1>.

TAVAKOLI, A., SOHRABI, M., KARGARI, A. "Application of Anderson-Schulz-Flory (ASF) equation in the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron catalysts", **Chemical Engineering Journal**, v. 136, n. 2–3, p. 358–363, 2008. DOI:

10.1016/j.cej.2007.04.017. .

TICHLER, R., SCHIRRMEISTER, S., ZAUNER, A., *et al.* **Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimization - Analysis on future technology options and on techno-economic optimization.** . [S.l: s.n.], 2019.

UNIPAR. **Processo produtivo.** 2020. Negócios. Disponível em: <https://www.unipar.com/processo-produtivo/>.

URSÚA, A., GANDÍA, L. M., SANCHIS, P. "Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends", **Proceedings of the IEEE**, v. 100, n. 2, p. 410–426, 2012. DOI: 10.1109/JPROC.2011.2156750. .

USDOE. **Fuel Cells.** 2020a. Hydrogen and Fuel Cell technologies office. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>. Acesso em: 15 fev. 2021.

USDOE. **Hydrogen Storage - Basics.** 2020b. Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage-basics-0>. Acesso em: 12 abr. 2021.

VAN DER GIESEN, C., KLEIJN, R., KRAMER, G. J. "Energy and climate impacts of producing synthetic hydrocarbon fuels from CO₂", **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 12, p. 7111–7121, 2014. DOI: 10.1021/es500191g. .

VAN WIJK, A. **The Green Hydrogen Economy in the Northern Netherlands.** Noordelijke Innovation Board. Groningen, [s.n.], 2017.

WANG, J., WANG, H., FAN, Y. "Techno-Economic Challenges of Fuel Cell Commercialization", **Engineering**, v. 4, n. 3, p. 352–360, 2018. DOI: 10.1016/j.eng.2018.05.007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.007>.

WENZEL, M., RIHKO-STRUCKMANN, L., SUNDMACHER, K. "Thermodynamic analysis and optimization of RWGS processes for solar syngas production from CO₂", **AIChE Journal**, v. 63, n. 1, p. 15–22, 2016. DOI: 10.1002/aic.15445. .

WU, Y., JIANG, Z., LU, X., *et al.* "Domino electroreduction of CO₂ to methanol on

a molecular catalyst", **Nature**, v. 575, n. 7784, p. 639–642, 2019. DOI: 10.1038/s41586-019-1760-8. .

XEBEC ADSORPTION INC. **How does PSA work?** 2019. How it works. Disponível em: <https://xebecinc.com/how-it-works#how-it-work-psa>. Acesso em: 16 dez. 2020.

ZEMAN, F. "Energy and material balance of CO₂ capture from ambient air", **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 21, p. 7558–7563, 2007. DOI: 10.1021/es070874m. .

ZENID. **Sustainable aviation fuel made from air. Fully circular.** 2021. Jet fuel from air. Disponível em: <https://zenidfuel.com/>. Acesso em: 22 fev. 2021.

Anexo

Este anexo apresenta figuras que auxiliam o entendimento da metodologia proposta nas seções 3.1.1 a 3.1.3:

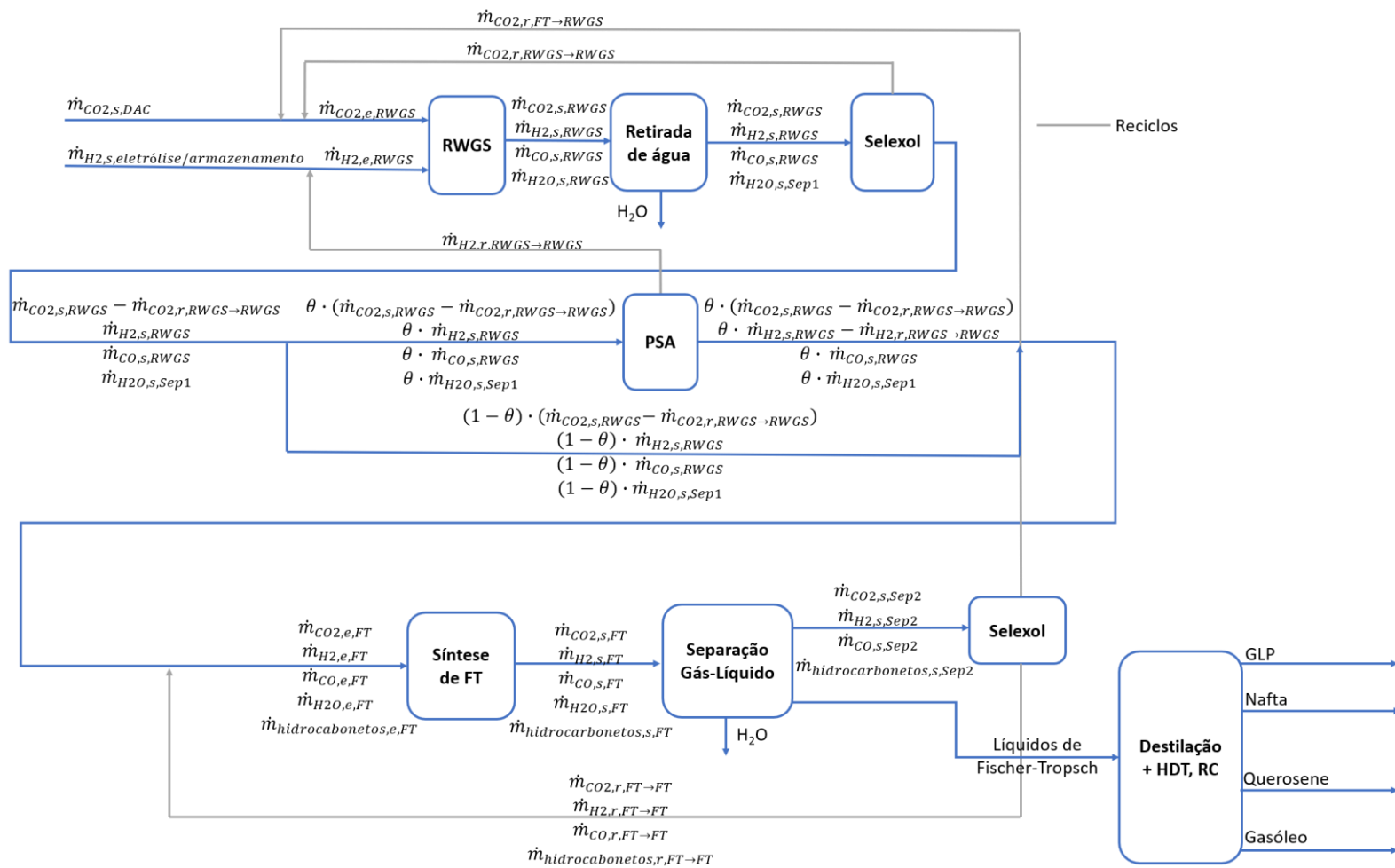


Figura 38: Detalhamento da etapa de síntese com indicação das vazões mássicas. Fonte: Elaboração própria.

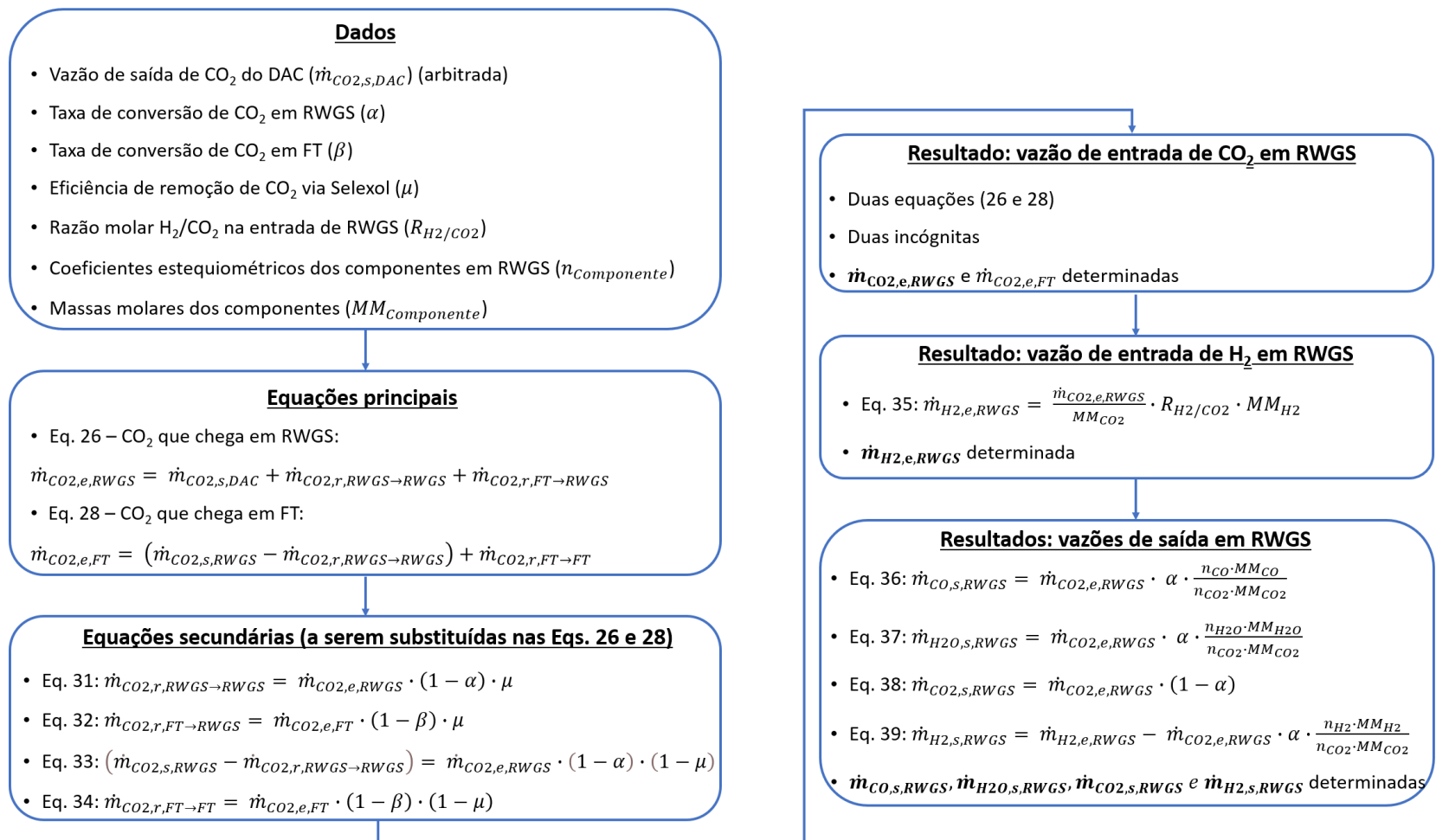


Figura 39: Algoritmo para cálculo das vazões de entrada e saída do reator de RWGS. Fonte: Elaboração própria.

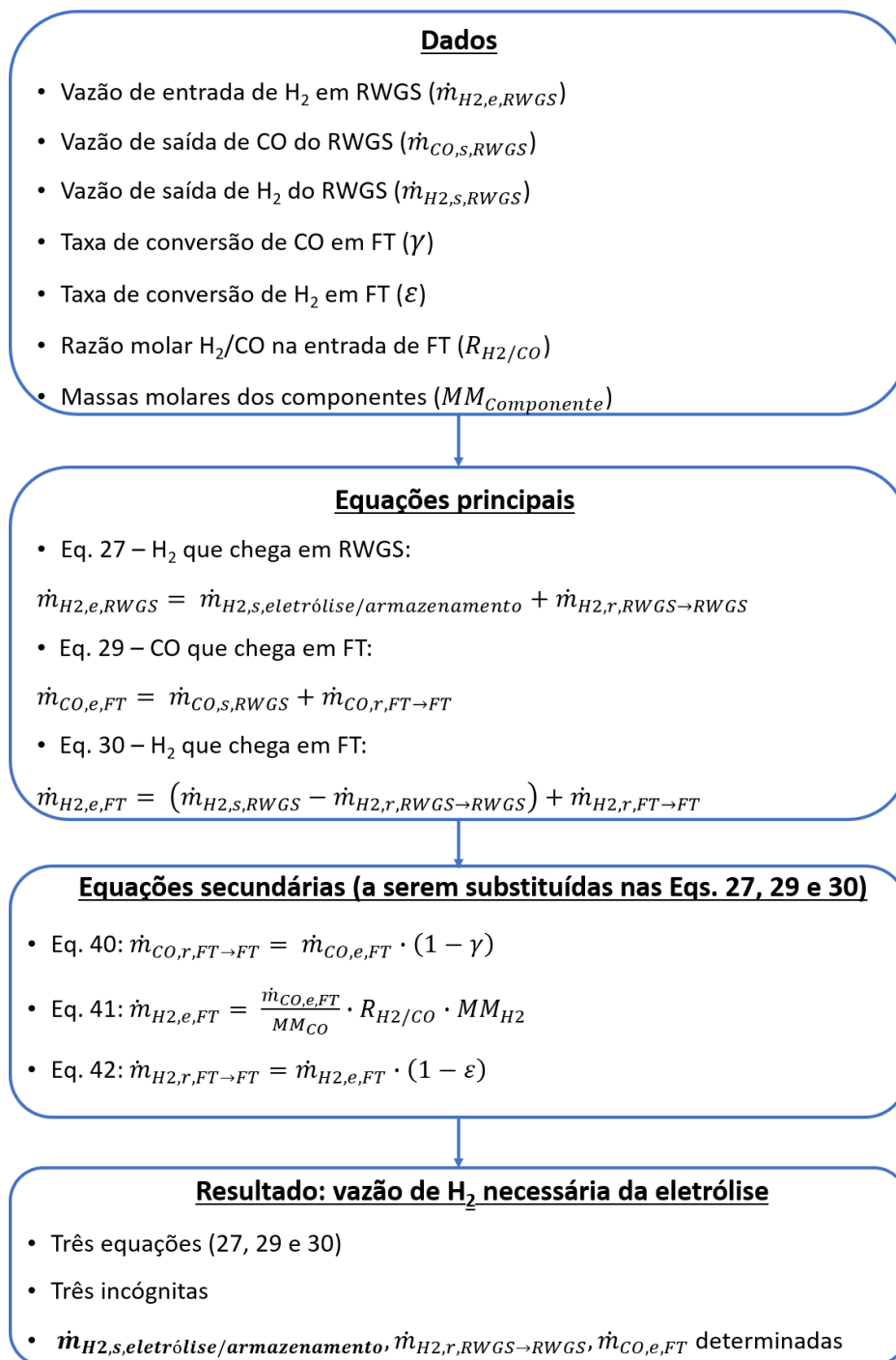


Figura 40: Algoritmo para cálculo da vazão de hidrogênio necessária da eletrólise (de forma direta ou via armazenamento). Fonte: Elaboração própria.