



**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**HENRIQUE ALVES NALIATO  
HENRIQUE EIITI TAMAKI NASSU  
LÍVIA BABETTO FERREIRA  
PAULO VINICIUS AMARO DE SOUZA**

**ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICA DA REFORMA A VAPOR  
DO ETANOL**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo  
como requisito parcial para  
Graduação no Curso de  
Engenharia Química

**São Paulo**

**2023**



**HENRIQUE ALVES NALIATO  
HENRIQUE EIITI TAMAKI NASSU  
LÍVIA BABETTO FERREIRA  
PAULO VINICIUS AMARO DE SOUZA**

## **ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICA DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo  
como requisito parcial para  
Graduação no Curso de  
Engenharia Química

**Orientador: Prof. Dr. Reinaldo  
Giudici**

**São Paulo**

**2023**



Autorizo a entrega desta versão (final, corrigida) da Monografia sob responsabilidade única dos autores e de seus orientadores.

São Paulo, 16 de 04 de 2023

Assinatura do orientador: \_\_\_\_\_  
(Reinaldo Giudici)

Assinatura do 2º avaliador: \_\_\_\_\_  
(Bruno Ramos)

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_  
(Henrique Alves Naliato)

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_  
(Henrique Eiiti Tamaki Nassu)

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_  
(Livia Babetto Ferreira)

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_  
(Paulo Vinicius Amaro de Souza)

## FICHA CATALOGRÁFICA

Estudo de viabilidade técnica da reforma a vapor do etanol / Henrique Alves Naliato [et al.]. São Paulo, 2023. 108 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Tese de Honra de Graduação) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Energia 2. Etanol 3. Hidrogênio 4. Reforma  
I.Universidade de São Paulo.Escola  
Politécnica.Departamento de Engenharia Química II.t.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a nosso orientador, Prof. Dr. Reinaldo Giudici por toda a ajuda, dicas e conhecimento passado.

As nossas famílias que, compreendendo ou não, nos apoiaram em todo o período da graduação e, em especial, no último quadrimestre, durante o período mais complexo da execução do presente trabalho.

A nossos amigos, tanto da graduação quanto de outras oportunidades da vida, pelas palavras de incentivo e ouvidos para desabafos.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP e seus professores, pelos conhecimentos passados e oportunidades concedidas.

A Associação Atlética Acadêmica Politécnica (AAAP) pelo apoio à permanência e melhor experiência na Universidade.

A Associação da Engenharia Química (AEQ), por contribuir, assim como a Atlética, pela permanência e, também, durante a nossa graduação lutando por melhorias na estrutura do curso e como forma de apoio, nos representando nas mais diversas situações de greves, pandemias, entre outros, que passamos durante os últimos cinco anos.

Finalmente, agradecemos a cada um de nossos orientadores co-orientadores de Iniciação Científica, que nos abriram portas para nossas primeiras experiências no âmbito científico e, com certeza, contribuíram muito, indiretamente, para a execução deste trabalho.

## RESUMO

Os combustíveis fósseis são a base de diversos processos industriais atualmente, tanto para a geração de energia como para produção de insumos para a indústria. O mesmo acontece para a produção de gás hidrogênio ( $H_2$ ), sendo tais recursos finitos sua principal matéria-prima utilizada no momento. Com isso em mente, buscando um desenvolvimento energético mais sustentável, este trabalho propõe estudar uma outra possibilidade de produção desse gás, que se demonstra cada vez mais relevante no mercado.

O processo conhecido como ESR, reforma à vapor do etanol, tem como partida uma mistura de etanol e água em fase vapor, em uma reação na presença de um catalisador metálico para produzir  $H_2$  em um reformador. Nesta reação, o carbono presente na molécula de etanol é oxidado a  $CO_2$  e o hidrogênio é reduzido à sua forma molecular. Este processo é muito semelhante ao SMR, reforma à vapor do metano, uma tecnologia já amplamente conhecida na literatura e empregada industrialmente para a produção de  $H_2$ .

Este estudo tem como objetivo realizar uma avaliação técnica do processo ESR através do levantamento de parâmetros cinéticos e termodinâmicos de pesquisas a respeito do catalisador e do processo, assim como o desenvolvimento de um modelo de simulação de processo implementado utilizando métodos numéricos em planilhas no software Microsoft Excel 365.

Realizou-se uma análise sobre o reator constando que a performance deste depende de fatores tais como a diluição do etanol na entrada, combustível para queima na fornalha e tamanho da chama. Não é possível afirmar ou não a viabilidade do processo apenas pelo recorte estudado, sendo necessário a avaliação de outros aspectos como o processo de purificação do hidrogênio, mas ainda sim concluiu-se ser uma rota tecnológica promissora e que deve ser melhor estudada futuramente

# TECHNICAL FEASIBILITY STUDY OF ETHANOL STEAM REFORMING

## ABSTRACT

Fossil fuels are the basis of several industrial processes today, both for energy generation and for the production of inputs for industry. The same happens for the production of hydrogen gas ( $H_2$ ), with such finite resources being its main raw material used at the moment. With that in mind, seeking a more sustainable energy development, this work proposes to study another possibility of producing this gas, which is proving to be increasingly relevant in the market.

The process known as ESR, steam reforming of ethanol, starts with a mixture of ethanol and water in the vapor phase, in a reaction in the presence of a metallic catalyst to produce  $H_2$  in a reformer. In this reaction, the carbon present in the ethanol molecule is oxidized to  $CO_2$  and the hydrogen is reduced to its molecular form. This process is very similar to SMR, steam reforming of methane, a technology already widely known in the literature and used industrially for the production of  $H_2$ .

This study aims to carry out a technical evaluation of the ESR process through the survey of kinetic and thermodynamic parameters of research regarding the catalyst and the process, as well as the development of a process simulation model implemented using numerical methods in spreadsheets in the Microsoft software Excel 365.

An analysis was carried out on the reactor, stating that its performance depends on factors such as the dilution of ethanol in the inlet, fuel to burn in the furnace and size of the flame. It is not possible to state whether or not the viability of the process is just based on the study, making it necessary to evaluate other aspects such as the hydrogen purification process, but it was still concluded that it is a promising technological route that should be better studied in the future.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Evolução da demanda mundial de hidrogênio.	4
<b>Figura 2:</b> Rotas de produção, armazenagem e utilização do hidrogênio.	5
<b>Figura 3:</b> Participação dos países na produção mundial de etanol.	10
<b>Figura 4:</b> Evolução da produção de cana e marcos do etanol no Brasil.	12
<b>Figura 5:</b> Esquema industrial da produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do metano (SMR).	13
<b>Figura 6:</b> Configurações de chama na fornalha. A - Bottom fired, B - Top fired, C - Terrace wall e D - Side fired.	15
<b>Figura 7:</b> Exemplo de distribuição dos custos operacionais do processo de reforma a vapor do metano.	16
<b>Figura 8:</b> Rede de reações do processo ESR.	19
<b>Figura 9:</b> Esquema do reformador modelado.	31
<b>Figura 10:</b> Fluxo pistonado em leito fixo.	36
<b>Figura 11:</b> Sistema do balanço de energia de um reformador do tipo top fired.	40
<b>Figura 12:</b> Perfil de composição ao longo de um tubo do reator no caso base.	48
<b>Figura 13:</b> Conversão de etanol ao longo de um tubo do reator no caso base.	49
<b>Figura 14:</b> Pressão do gás ao longo de um tubo do reator no caso base.	50
<b>Figura 15:</b> Perda de carga relativa ao longo do reator no caso base.	50
<b>Figura 16:</b> Perfil de temperatura do gás ao longo de um tubo do reator.	51
<b>Figura 17:</b> Conversão de etanol ao longo de um tubo do reator variando a razão de alimentação.	52
<b>Figura 18:</b> Perfil de temperatura do gás ao longo de um tubo do reator variando a razão de alimentação.	53
<b>Figura 19:</b> Conversão de etanol ao longo de um tubo do reator variando a massa de combustível alimentado.	55
<b>Figura 20:</b> Perfil de temperatura do gás ao longo de um tubo do reator variando a massa de combustível alimentado.	56
<b>Figura 21:</b> Conversão de etanol ao longo de um tubo do reator variando o tamanho da chama do reformador.	57

**Figura 22:** Temperatura do gás ao longo de um tubo do reator variando o tamanho da chama do reformador. 58

**Figura 23:** Perda de carga ao longo de um tubo do reator variando a pressão inicial. 59

**Figura 24:** Pressão do gás ao longo de um tubo do reator variando a pressão inicial. 60

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I:</b> Catalisadores reportados por Haryanto et al.	22
<b>Tabela II:</b> Catalisadores com melhor performance dentre os revisados.	23
<b>Tabela III:</b> Parâmetros do caso base da análise do reator.	45
<b>Tabela IV:</b> Resultados da modelagem do reator para o caso base.	47
<b>Tabela V:</b> Conversão e seletividade ao fim do tubo variando o tamanho da chama do reformador.	53
<b>Tabela VI:</b> Conversão e seletividade ao fim do tubo variando a massa de combustível alimentado.	56
<b>Tabela VII:</b> Conversão e seletividade ao fim do tubo variando o tamanho da chama do reformador.	58
<b>Tabela VIII:</b> Perda de carga em função da pressão inicial.	60

## LISTA DE SÍMBOLOS

A: Coeficiente de  $x^4$

$A_f$  : Parâmetro empírico da correlação de Hyde

a: área específica do tubo ( $m^2 / m^3$  de tubo)

B: Coeficiente de  $x$

$B_f$  : Parâmetro empírico da correlação de Hyde

C: Coeficiente independente

$C_{p_i}$  : Calor específico do componente i ( $kJ/(mol \times K)$ )

$C_t$  : Quantidade de sítios vazios

$D_{AB}$ : difusividade de A em B ( $m^2/s$ )

$D_e$  : Difusividade efetiva ( $m^2/s$ )

$d_{eq}$ : Diâmetro equivalente (m)

$d_p$ : diâmetro do pellet (m)

$d_t$  : diâmetro do tubo (m)

F: Vazão molar total (mol/s)

$F_i$  : Vazão molar do componente i (mol/s)

G: velocidade mássica de gás (kg/s)

$g_c$  : fator de conversão

h: altura do cilindro do pellet (m)

$h^t$  : Coeficiente de convecção

$I_0$  : Função de Bessel de ordem 0

$I_1$  : Função de Bessel de ordem 1

$K_3$ : Constante de equilíbrio da reação 3

$K_4$ : Constante de equilíbrio da reação 4

$K_E$  : Constante de equilíbrio de adsorção de etanol

$K_M$  : Constante de equilíbrio de adsorção de metanol

$K_{SMR}$ : Constante de equilíbrio da reação SMR

$K_W$ : Constante de equilíbrio de adsorção de água

$K_{WGS}$ : Constante de equilíbrio da reação WGS

$k_x$ : Constante cinética da reação x (mol/min x mg)

$L$  : comprimento específico da partícula (m)

$L_f$  : tamanho da chama (m)

$LHV_{comb}$ : Poder calorífico inferior (MJ/kg)

$M_A$  e  $M_B$  : massas molares do componentes (kg/kmol)

$MM_{média}$  : massa molar média (g/mol)

$M_T$  : Módulo de Thiele modificado

$m_{comb}$ : massa de combustível (kg/s)

$n$ : N° de passos do método numérico

$P$  : Pressão (bar)

$P_i$  : Pressão parcial do componente i (Bar)

$Q_{conv}$ : Calor de convecção em cada tubo (W)

$Q_f$  : Calor emitido pela fornalha em função da altura (W/m)

$Q_{\text{rad}}$  : Calor de radiação em cada tubo (W)

$R$ : Constante universal dos gases ideais (J/mol\*K)

$r_{i, \text{bulk}}$  : taxa de reação do componente i livre de limitações difusionais  
(mol/min\*g<sub>catalisador</sub>)

$r_{i, \text{obs}}$  : taxa de reação do componente i real observada (mol/min\*g<sub>catalisador</sub>)

$r_x$  : Taxa de reação da reação x (mol/min\*mg cat.)

$S$ : Seletividade

$s_a$  : área específica do catalisador (m<sup>2</sup>)

$T$  : Temperatura (K)

$T_g$  : Temperatura do gás (K)

$T_p$  : Temperatura da parede (K)

$w$ : massa de catalisador (mg)

$X$ : Conversão

$z$ : altura do reator (m)

$\beta$ : Primeiro parâmetro suporte da resolução por método de Ferrari

$\gamma$ : Segundo parâmetro suporte da resolução por método de Ferrari

$\Delta_0$ : Primeiro discriminante da resolução por método de Ferrari

$\Delta_1$ : Segundo discriminante da resolução por método de Ferrari

$\Delta_r C_p^0$  : Delta de calor específico dos reagentes e produtos ponderado (kJ/mol\*K)

$\Delta_r H^\circ$  : Entalpia de reação (kJ/mol)

$\varepsilon$  : fração de vazios no leito de catalisador

$\varepsilon_c$ : porosidade do catalisador

$\varepsilon_p$ : emissividade da parede

$\eta$ : Fator de efetividade interna

$\lambda_g$ : Condutividade térmica do gás (W/mK)

$\mu_g$ : Viscosidade do gás

$\rho_c$ : densidade do catalisador (kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_g$ : Densidade do gás (kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_{\text{molar}}$ : densidade molar (mol/L)

$\sigma$ : Constante de Stefan-Boltzmann (W/m<sup>2</sup>K<sup>4</sup>)

$\tau$ : Tortuosidade do catalisador

$v_i$ : coeficiente estequiométrico da espécie i

$v_i$ : volume atômico estrutural de cada átomo/grupo i (m<sup>3</sup>/kg<sub>atom</sub>)

$\Phi$ : Esfericidade do pellet

$\Omega$ : Fator de efetividade global

$\Omega(2,2)^*$ : Integral de colisão reduzida

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 Desafios da demanda energética mundial	1
1.2 Objetivos	1
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>2</b>
2.1 Hidrogênio	2
2.1.1 Aplicações e características do hidrogênio	2
2.1.2 Rotas atuais de produção de Hidrogênio	4
2.1.2.1 Hidrogênio produzido a partir de gás natural ou carvão	6
2.1.2.2 Hidrogênio produzido a partir da eletrólise da água	7
2.1.2.3 Hidrogênio produzido por via biológica (ou biohidrogênio)	8
2.1.2.4 Hidrogênio a partir de Biomassa	8
2.1.2.5 Gaseificação de água em estado supercrítico (SCWG, Super Critical Water Gasification)	9
2.2 Etanol	9
2.3 Processos de reforma	12
2.3.1 Reforma à vapor do metano (SMR)	12
2.3.2 Reforma à vapor do Etanol (SRE)	16
2.3.2.1 Contextualização	16
2.3.2.2 Literatura a respeito da reforma a vapor do etanol	19
2.3.2.3 Analogia entre os processos ESR e SMR	25
<b>3 METODOLOGIA</b>	<b>28</b>
3.1 Métodos numéricos	28
3.2 Premissas iniciais do modelo	30
3.3 Artigo de referência para a cinética	32
3.4 Modelo cinético	33
3.5 Balanço de massa	36
3.6 Balanço de energia	39
3.6.1 Balanço de energia no no gás	42
3.6.2 Balanço de energia na parede	43
3.7 Perda de Carga	44
3.8 Definição das condições de contorno e variáveis de análise	44
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>47</b>
4.1 Análises do caso base	47
4.2 Análises de sensibilidade	52
4.2.1 Razão de alimentação	52
4.2.2 Massa de combustível	55

4.2.3 Tamanho da chama	58
4.2.4 Pressão de entrada	60
4.3 Discussões e recomendações	62
<b>5 CONCLUSÃO E FUTUROS TRABALHOS</b>	<b>64</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>65</b>
<b>APÊNDICES</b>	<b>71</b>
APÊNDICE A - Calor específico dos componentes em função da temperatura	71
APÊNDICE B - Densidade da mistura em função da temperatura	74
APÊNDICE C - Condutividade térmica dos componentes em função da temperatura	75
APÊNDICE D - Viscosidade dos componentes em função da temperatura	77
APÊNDICE E - Entalpia de formação no estado padrão	82
APÊNDICE F - Módulo de thiele modificado	83
APÊNDICE G - Difusividade efetiva	90

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Desafios da demanda energética mundial

No mundo contemporâneo, diversos processos e suas evoluções dependem de fontes de energia para seu funcionamento. Essa dependência pode ser vista considerando-se uma análise histórica do desenvolvimento tecnológico, no qual combustíveis fósseis, sendo eles recursos finitos, sempre tiveram papel principal nas atividades humanas, compondo integralmente a matriz energética.

O modo como se deu a exploração dos combustíveis citada anteriormente trouxe consequências que comprovadamente passaram a afetar a vida humana e suas atividades por meio de fenômenos da natureza. Assim, aliada à consciência de que as reservas de recursos como petróleo e carvão mineral estão caminhando para seu esgotamento, iniciou-se a busca por fontes de energia que trouxessem menos danos ao funcionamento do planeta, as chamadas energias de fonte renovável.

Diante desta demanda atual, o gás Hidrogênio tem sido estudado e considerado como um potencial vetor energético sustentável, justificando sua produção como objeto de estudo deste trabalho.

## 1.2 Objetivos

Como objetivo geral, o presente trabalho busca contribuir com o avanço científico e industrial ao estudar o processo de produção de hidrogênio tendo como matéria-prima o etanol, de forma a trazer uma alternativa mais sustentável aos processos já existentes, cujos insumos possuem origem fóssil, trazendo assim uma pegada de carbono mais próxima a zero à produção energética. O objetivo específico deste estudo é avaliar um modelo cinético para a reação de ESR como também modelar um reformador de modo a avaliar de forma preliminar a viabilidade do processo.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Hidrogênio

#### 2.1.1 Aplicações e características do hidrogênio

O gás hidrogênio é um composto que tem sido estudado como potencial vetor energético devido a vários fatores. A primeira característica que torna o hidrogênio um forte candidato a aplicações dessa natureza é a elevada densidade de energia por unidade de massa que essa espécie química carrega. Para se ter uma ideia, o metano, gás largamente utilizado como fonte de energia em processos industriais, possui um conteúdo energético de aproximadamente 50,05 kJ/kg (*Low Heating value*) enquanto esse valor para o hidrogênio é de 120,05 kJ/kg, quase duas vezes e meia maior.

Outro benefício relacionado ao uso do hidrogênio como fonte de energia está relacionado à sua performance ambiental. Sabe-se que a reação de combustão do hidrogênio, diferentemente da combustão dos combustíveis fósseis tradicionalmente utilizados, não acarreta em liberação de dióxido de carbono, como mostra a equação abaixo (HOSSEINI e WAHID, 2016):



Atualmente, diversas possíveis aplicações para o hidrogênio vem sendo propostas buscando aproveitar tais características dessa substância. Entre essas aplicações podemos citar o desenvolvimento de células a combustível abastecidas por hidrogênio visando gerar energia elétrica para diversas finalidades, bem como outras aplicações envolvendo a geração de energia térmica em processos industriais pela queima de hidrogênio, substituindo a queima de combustíveis fósseis utilizados atualmente.

Apesar do enorme potencial desse composto como fonte de energia nessas e em outras aplicações, algumas características do hidrogênio dificultam sua utilização

como vetor energético em larga escala. Primeiramente, é preciso ressaltar que o gás hidrogênio não ocorre naturalmente em grandes quantidades, sendo obtido necessariamente a partir de processos industriais, que podem ser onerosos do ponto de vista ambiental. Como veremos a seguir, boa parte do hidrogênio produzido atualmente é obtido utilizando combustíveis fósseis, sendo que os processos que possibilitam a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis ainda estão em fase de estudo e concepção na maior parte dos casos.

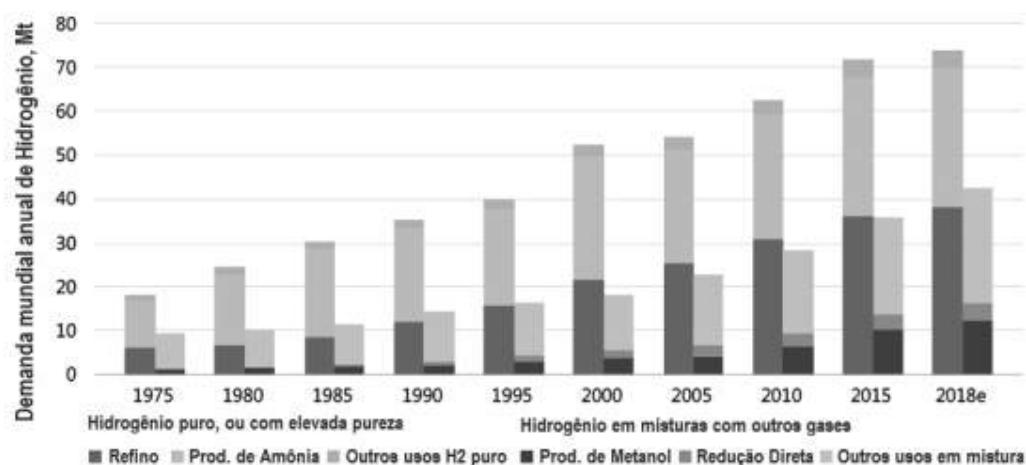
Além disso, outra dificuldade está relacionada à baixa densidade do gás em condições normais (aproximadamente  $0,084 \text{ Kg/m}^3$ ), sendo necessários grandes volumes para sua estocagem ou condições extremas como altas pressões e baixas temperaturas. O seu pequeno volume molecular também torna o hidrogênio propenso a vazamentos quando armazenado em tanques (HOSSEINI e WAHID, 2016).

Desse modo, apesar do enorme potencial do hidrogênio como vetor energético, esse tipo de aplicação deste composto ainda é pouco adotada, sendo as aplicações atuais do hidrogênio mais pontuais, geralmente como insumo para a fabricação de compostos químicos de interesse para a indústria. O hidrogênio é um importante intermediário para a síntese de compostos como a amônia e o metanol, por exemplo, produtos esses de alta demanda global.

Outra aplicação importante do hidrogênio ocorre no refino de petróleo. O hidrogênio é uma importante matéria prima para as etapas de hidrocrackeamento e hidrodessulfurização de certas frações do petróleo (EPE, 2021).

A Figura 1 a seguir mostra a utilização do hidrogênio produzido nos anos de 1975 a 2018. Como é possível observar, a maior parte do hidrogênio de elevada pureza é demandado no processo Haber-Bosch, utilizado para a produção de amônia, e, em segundo plano, no refino do petróleo (processos de hidrocrackeamento e hidrotratamento) (EPE, 2021).

**Figura 1:** Evolução da demanda mundial de hidrogênio.

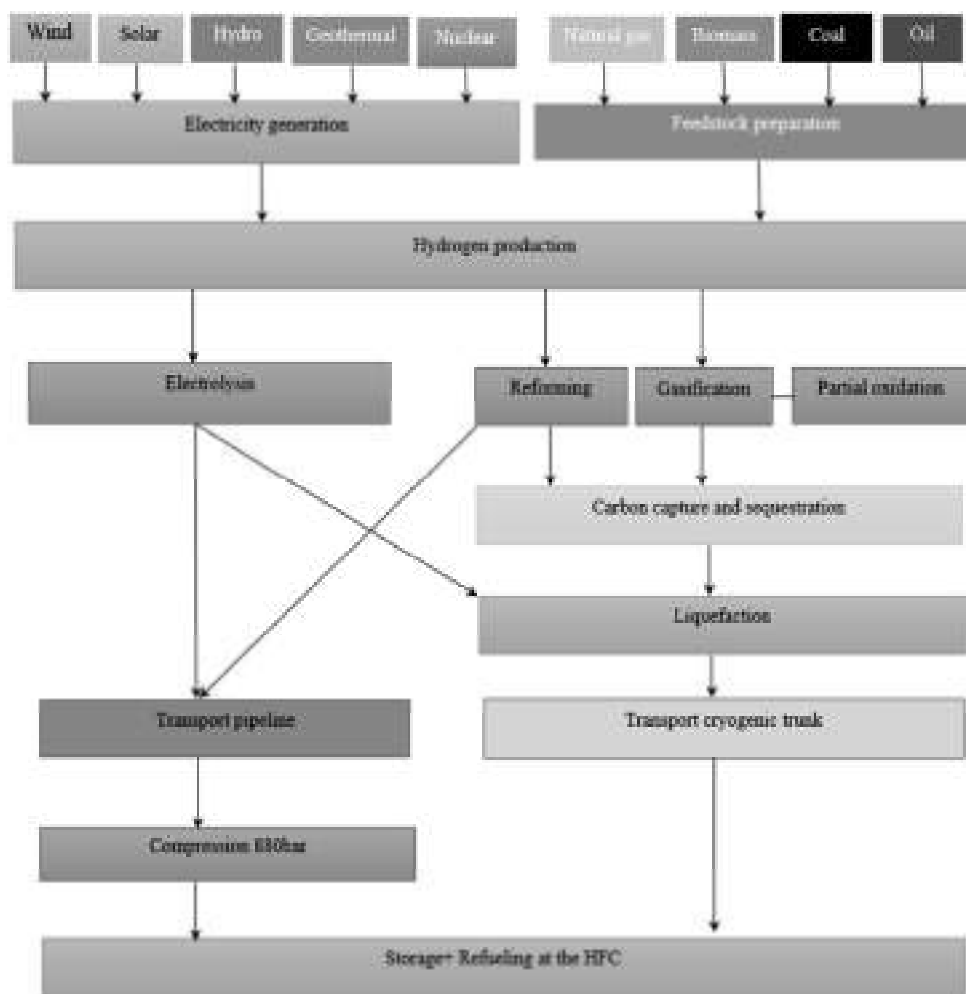


Fonte: IEA (2019)

### 2.1.2 Rotas atuais de produção de Hidrogênio

Como mencionado, a produção de hidrogênio já ocorre no Brasil devido à demanda existente por esse gás, sobretudo no processo de refino do petróleo. Das 19 refinarias de petróleo presentes em solo brasileiro segundo a EPE (Empresa de Pesquisa Energética), 11 possuem unidades de geração de hidrogênio. Outras 5 refinarias têm unidades de reforma catalítica, sendo o hidrogênio um coproduto de tal processo.

**Figura 2:** Rotas de produção, armazenagem e utilização do hidrogênio.



Fonte: Hosseini e Wahid ( 2016)

Devido à grande quantidade de formas de obtenção de Hidrogênio, conforme mostra a Figura 2 acima, foi elaborada uma classificação para o combustível de acordo com sua origem. Cada um dos processos de produção confere a seu produto uma cor (EPE 2022):

- Hidrogênio preto: Gaseificação do carvão mineral em forma de antracito sem CCUS;
- Hidrogênio Marrom: Gaseificação do carvão mineral em forma de hulha sem CCUS;
- Hidrogênio Cinza: Reforma a vapor do gás natural sem CCUS;
- Hidrogênio Azul: Reforma a vapor do gás natural com CCUS;

- Hidrogênio Turquesa: Pirólise do metano sem geração de CO<sub>2</sub>;
- Hidrogênio Verde: Eletrólise da água com energia de fontes renováveis, como eólica ou solar;
- Hidrogênio Musgo: Reformas catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou de biocombustíveis com ou sem CCUS;
- Hidrogênio Rosa: Energia Nuclear;
- Hidrogênio Amarelo: Energia Elétrica (rede), composta de diversas fontes;
- Hidrogênio Branco: Hidrogênio extraído de forma natural ou hidrogênio geológico.

Entende-se por CCUS *Carbon Capture, Utilization and Storage*, ou seja, captura, utilização e sequestro do carbono. Nesse processo o CO<sub>2</sub> presente no gás de síntese e nos gases de combustão gerados durante a reforma a vapor do gás natural é capturado. Trata-se de uma estratégia para evitar que o gás carbônico se dissipe pela atmosfera, reduzindo a emissão de carbono do processo (EPE, 2022).

O chamado arco-íris do Hidrogênio pode apresentar variações entre autores porém, no caso presente, utilizaremos a classificação apresentada. Ainda assim, por mais que trate-se de um costume utilizar a cor verde para se referir a processos mais sustentáveis, o Hidrogênio com menor pegada de carbono, no caso, não está relacionado a essa cor necessariamente.

Grande parte das rotas atualmente utilizadas para a produção do hidrogênio tem origem em combustíveis fósseis, sendo a grande maioria do hidrogênio produzido classificado como Cinza, ou seja, a partir de reforma a vapor do gás natural (aproximadamente 87% no Brasil) (HOSSEINI e WAHID, 2016; EPE, 2022).

#### **2.1.2.1 Hidrogênio produzido a partir de gás natural ou carvão**

Os processos de produção de hidrogênio a partir de gás natural ou carvão são similares, produzindo o chamado gás de síntese, composto por H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>,

H<sub>2</sub>O e até CH<sub>4</sub>. Este processo é o mais utilizado atualmente, produzindo 50% do gás hidrogênio mundial (HOSSEINI e WAHID, 2016).

O gás natural é uma matéria prima fóssil, dessa forma, o custo do processo está diretamente ligado ao custo deste insumo e suas flutuações de preço.

#### Reforma a Vapor do Gás Natural ou Reforma a vapor do Metano (SMR)

O chamado Hidrogênio Cinza é fonte de 87% do Hidrogênio produzido no Brasil, a reforma a vapor do gás natural ocorre em temperaturas superiores a 800°C. Além disso, trata-se da rota mais competitiva em termos econômicos atualmente (exceto em localidades onde o carvão é mais barato e abundante, como a China) (EPE, 2022; EPE, 2021).

#### **2.1.2.2 Hidrogênio produzido a partir da eletrólise da água**

Trata-se de um processo considerado amigável ao meio ambiente no qual a água sofre eletrólise, gerando os gases hidrogênio e oxigênio. O processo é realizado em meio alcalino mantido a 80°C. É comum o uso de fontes renováveis como eólica e solar nesse processo (HOSSEINI e WAHID, 2016).

A maior limitação, no momento, tem sido o alto custo de seus eletrodos revestidos de platina, que tornam o mais caro processo dentre as opções estudadas de produção de hidrogênio. Dessa forma, estudos estão sendo conduzidos para reduzir o custo do produto gerado. Outro fator limitante está relacionado ao fato da demanda elevada de energia elétrica renovável estar disponível somente em algumas regiões do planeta (HOSSEINI e WAHID, 2016).

### **2.1.2.3 Hidrogênio produzido por via biológica (ou biohidrogênio)**

A obtenção de produtos por meio de bactérias, fungos e outros seres vivos tem sido amplamente estudada desde o final do século XX. Assim, a produção de hidrogênio não fugiu das tendências.

Estudos iniciados na década de 1980 chegaram a uma forma de produção de hidrogênio por meio de bactérias anaeróbias. Hoje é possível obter esse composto através de cianobactérias e bactérias fermentativas (HOSSEINI e WAHID, 2016).

Como geralmente ocorre em bioprocessos, a grande dificuldade está relacionada à pureza do produto obtido. Junto ao hidrogênio são formadas muitas outras substâncias além da desejada. Além disso, a existência de determinados metais no meio podem também limitar a produção do composto desejado (HOSSEINI e WAHID, 2016).

### **2.1.2.4 Hidrogênio a partir de Biomassa**

Biomassa tem sido amplamente considerada como forma de energia devido a vários benefícios por ela trazida. Dentre eles destacam-se, segundo Hosseini e Wahid:

- A recuperação de áreas degradadas pela interrupção do processo de exploração, permitindo recuperação;
- Contribui para a mitigação da pobreza em países em desenvolvimento como o caso do Brasil;
- Pode ser encontrada em vários estados físicos como gasoso, líquido ou sólido;
- Como previamente, durante seu desenvolvimento, ocorre a captura de CO<sub>2</sub>. Assim pode ser considerada sumidouro de carbono e, assim, trazer neutralidade de CO<sub>2</sub> no uso.

Dessa forma, o uso da biomassa como forma de energia traz maior sustentabilidade.

### Hidrogênio por pirólise de biomassa

O processo exige ausência de ar no meio e uma faixa de temperatura de 625K a 725K e de pressão entre 0,1 MP e 0.5 MP.

A produção de hidrogênio por pirólise de biomassa tem custo inferior aos processos de produção por eletrólise (HOSSEINI e WAHID, 2016).

### Gaseificação de Biomassa

Trata-se de um processo térmico que produz grandes quantidades de produtos gasosos e pouco carbono em forma de carvão. Esse processo que ocorre de 875K a 1275 K ocorre oxidando-se a biomassa. A composição do produto pode variar de acordo com a matéria-prima utilizada, porém geralmente é composta por metano, monóxido de carbono, gás carbônico, água, gás hidrogênio e outros.

Como é possível observar, o conteúdo do produto tem composição diversa e o gás de interesse compõe aproximadamente 6,0% a 6,5% da mistura (HOSSEINI e WAHID, 2016).

#### **2.1.2.5 Gaseificação de água em estado supercrítico (SCWG, *Super Critical Water Gasification*)**

O processo tem maior eficiência em baixas temperaturas, sendo também mais rentável se comparado aos tradicionais (HOSSEINI e WAHID, 2016).

## **2.2 Etanol**

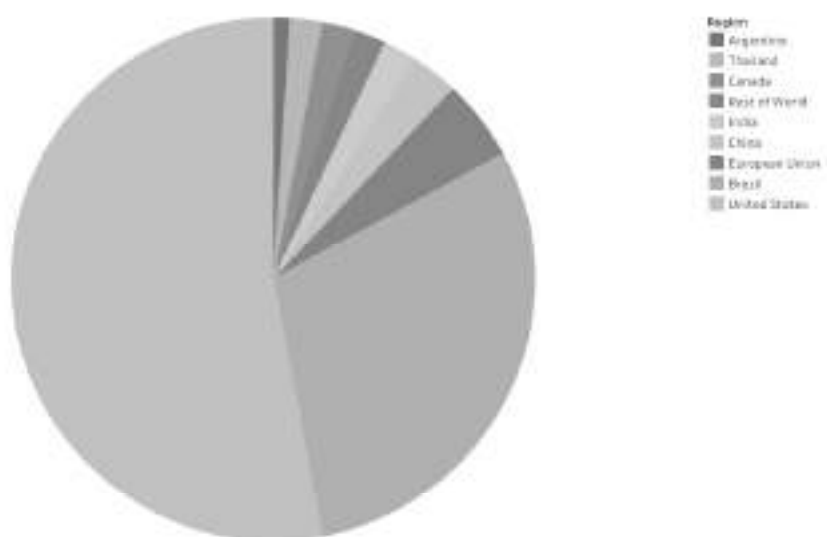
Etanol ( $C_2H_5OH$ ) também conhecido como álcool etílico ou simplesmente álcool é um líquido transparente, inflamável e miscível em água que é utilizado para diversas funções, entre elas bebidas, produtos de limpeza e, também, como biocombustível.

Biocombustível é um combustível proveniente de biomassa renovável (GOV, 2020) que evita o aumento da emissão de  $CO_2$  na atmosfera, já que sua matéria

prima, vegetais como a cana-de-açúcar ou milho, fixa  $\text{CO}_2$  durante seu desenvolvimento, contribuindo para fechar o ciclo do carbono, ao invés de somente aumentar a quantidade emitida como os combustíveis fósseis fazem.

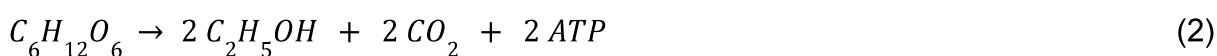
O Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo compondo cerca de 27,5% da produção mundial, perdendo apenas para os Estados Unidos que produzem 54,9% do etanol mundial, como pode ser visto na Figura 3. O etanol produzido pelo Brasil é produzido principalmente através da fermentação alcoólica da cana-de-açúcar, enquanto nos Estados Unidos é produzido com milho (VIDAL, 2022).

**Figura 3:** Participação dos países na produção mundial de etanol.



Fonte: RFA, 2020

A fermentação alcoólica, processo biológico responsável pela produção de etanol, ocorre em diversos organismos, por exemplo o *Saccharomyces cerevisiae*, e consiste em uma glicólise (decomposição da glicose) que produz energia em forma de ATP e liberando etanol e  $\text{CO}_2$  como subprodutos (MADIGAN *et al.*, 2016).



A respeito da produção de etanol proveniente da cana em larga escala, o

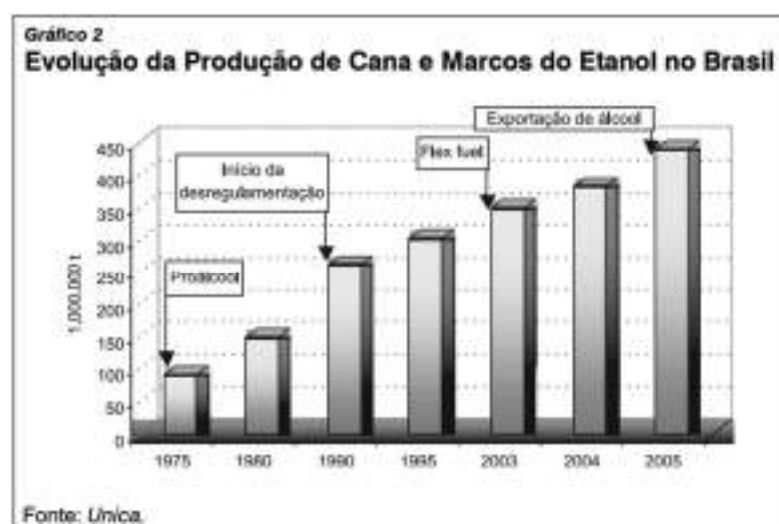
processo ocorre em sete estágios: lavagem, moagem, eliminação de impurezas, fermentação, destilação, desidratação e armazenagem (NOVA CANA, 2012).

- Lavagem: A cana-de-açúcar é recebida da lavoura e é submetida a uma lavagem para a remoção de detritos como terra, areia ou poeira, e em seguida, ela é triturada e passa por um eletroímã para a remoção de metais.
- Moagem: A cana é moída por rolos trituradores, se separando em duas partes, o melaço (70% do material) é o líquido produzido que será utilizado para o resto do processo, o resto, chamado de bagaço (30% do material) é a parte sólida que não será utilizada neste processo.
- Eliminação de impurezas: O melaço é levado para uma peneira e, em seguida, para um tanque por um tempo, para que as impurezas se depositam no fundo, processo chamado decantação. O objetivo é remover impurezas como poeira e restos de bagaço. Após decantar, o melaço recebe o nome de caldo clarificado e é esterilizado sendo aquecido para eliminar microrganismos.
- Fermentação: Após estar esterilizado, o caldo é levado para tanques com a introdução de leveduras para realizar a fermentação alcoólica. Então, após algumas horas, o produto obtido é chamado de vinho, contém o teor de 10% de etanol, assim como leveduras e açúcares não fermentados.
- Destilação: Nesta etapa, o vinho é colocado em colunas de destilação e esquentado até evaporar, após isto, ele é condensado e é obtido o álcool hidratado, com teor alcoólico de cerca de 96%.
- Desidratação: Nesta etapa, é removido o resto da água contida no etanol hidratado, deixando-o com um teor de cerca de 99,5%, podendo ser misturado com a gasolina em combustível. Há diversas técnicas que podem ser utilizadas nesta etapa, uma delas é adicionar um solvente que é miscível apenas à água e removendo-o em seguida. Uma outra forma é utilizar peneiras especiais que retêm apenas a água.
- Armazenagem: O etanol tanto anidro quanto hidratado é armazenado em grandes tanques, para serem levados posteriormente para as distribuidoras.

No Brasil, a produção de etanol como biocombustível começou efetivamente em 1975 com o programa Pró-Álcool, do governo, surgido no contexto da crise do petróleo, seguida de uma queda em 1990 após uma grande queda no preço do

petróleo, e por fim, estabilizando com o surgimento de carros que funcionavam tanto com álcool tanto com gasolina, os chamados *flex fuel*, a evolução da indústria pode ser observada na Figura 4. O etanol brasileiro vem principalmente da cana-de-açúcar, sendo sua produção concentrada na região Centro-Sul com 85% da produção, com o Estado de São Paulo responsável por 60% (BASTOS, 2007) sendo produzidos um total de 27 bilhões de litros de etanol em 2021, com expectativas desse valor dobrar em uma década (BARRETO, 2022).

**Figura 4:** Evolução da Produção de Cana e Marcos do Etanol no Brasil.



Fonte: Bastos, 2007

## 2.3 Processos de reforma

### 2.3.1 Reforma à vapor do metano (SMR)

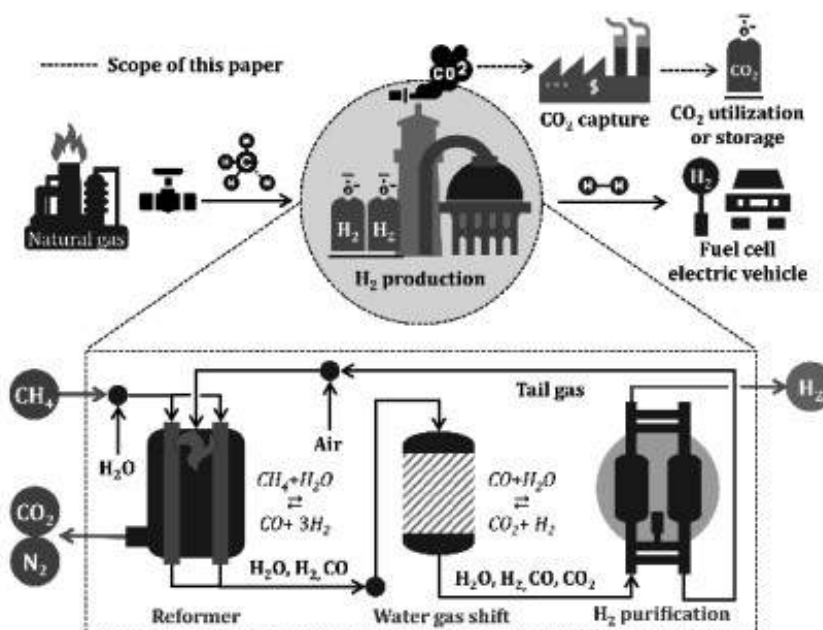
A reforma à vapor do metano (*Steam Methane Reforming* ou *SMR* em inglês) é um dos processos mais amplamente difundidos para produção de hidrogênio no mundo, principalmente por suas vantagens frente a outras tecnologias (WILHELM, 2001).

Conforme ilustrado na Figura 5, o processo consiste em um reformador constituído por tubos preenchidos com catalisadores em base em níquel que estão envoltos dentro de uma fornalha de grandes dimensões. Tal equipamento é alimentado com vapor e metano em condições de temperatura e pressão elevadas

( $T = 800\text{ K}$  a  $1000\text{ K}$  e  $P = 14$  a  $20\text{ bar}$ ), gerando um gás rico em hidrogênio e monóxido de carbono. Esse gás passa por um segundo reator onde sofre uma reação conhecida como reação de mudança do vapor de água (em inglês, *water gas shift* ou *WGS*) que tem como finalidade produzir mais hidrogênio.

Ao final do processo, esse hidrogênio passa por processos de purificação, sendo as técnicas mais usuais a adsorção por oscilação de pressão (em inglês, *pressure swing adsorption* ou *PSA*) e reatores de oxidação preferencial (em inglês, *preferential oxidation reactors* ou *PROX*). Dentre as duas opções, o segundo caso é o mais comum quando há necessidade de alta pureza do hidrogênio (LULIANELLI et al., 2016).

**Figura 5:** Esquema industrial da produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do metano (SMR).



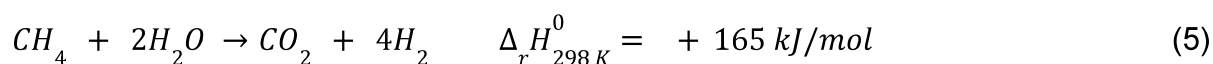
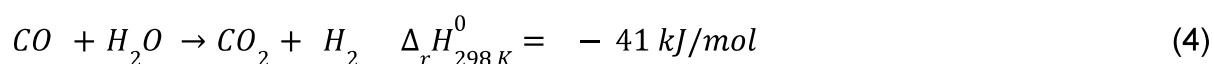
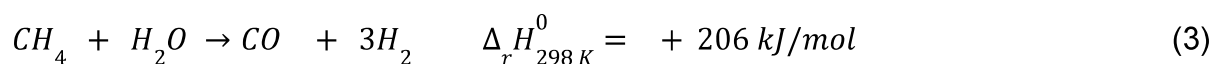
Fonte: Lee e Kim et al. (2021)

O processo de reforma a vapor do metano é preterido em relação a outros processos de produção de hidrogênio a partir de metano como a reforma seca, oxidação parcial e a reforma autotérmica por ter uma razão de hidrogênio por

monóxido de carbono produzido maior, sendo assim ideal quando objetiva a obtenção de hidrogênio mais puro (NEIVA e GAMA, 2010).

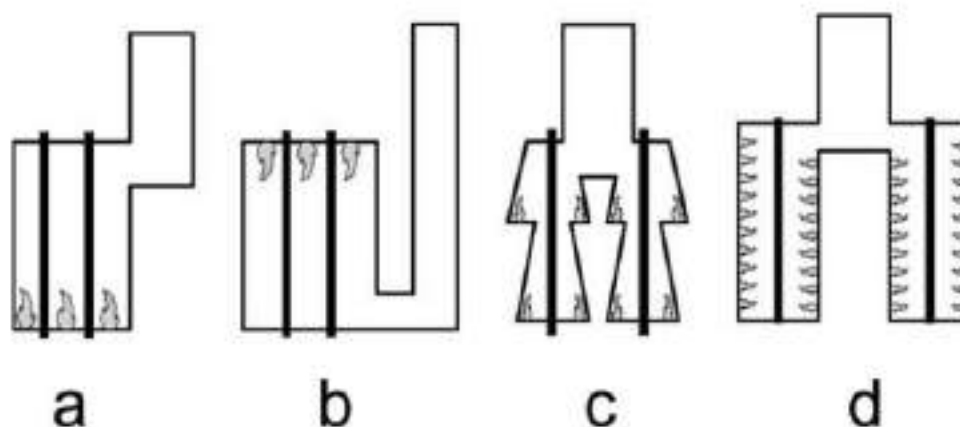
Um dos grandes desafios do processo acaba ainda sendo a desativação do catalisador devido a formação de coque favorecida pelo potencial termodinâmico (ROSTRUP-NIELSEN et al., 2002). Em função deste grande problema para o processo de *SMR*, há diversos trabalhos referentes à cinética da reação, dentre os quais ressalta-se um estudo onde explorou-se melhores condições de temperatura e pressão com base reação principal e das secundárias por meio de termodinâmica estatística (TABRIZI et al., 2015). Muitos trabalhos são desenvolvidos também na busca de melhores catalisadores, explorando outros metais além das bases em níquel mais comumente usadas (ZHANG et al., 2021).

A reação principal da reforma a vapor do metano no reformador, a reação de mudança do vapor de água e a reação global do processo são dadas pelas equações a seguir respectivamente pelas equações 3, 4 e 5.



Destaca-se que por se tratar de uma reação bastante endotérmica, é de extrema relevância o dimensionamento correto das fornalhas do reformador de modo a garantir a energia necessária para que a reação ocorra. Diante disso, há na literatura uma grande quantidade de propostas de modelos para a fornalha (LATHAM et al., 2011). Outro ponto a se destacar sobre a fornalha, é que esta pode possuir diversas configurações de chama, sendo as mais comuns : *bottom fired*, *terrace-wall fired*, *top fired*, e *side-wall fired* as quais são escolhidas com base na distribuição de calor e controle sobre a temperatura desejados (BENITO, 2005).

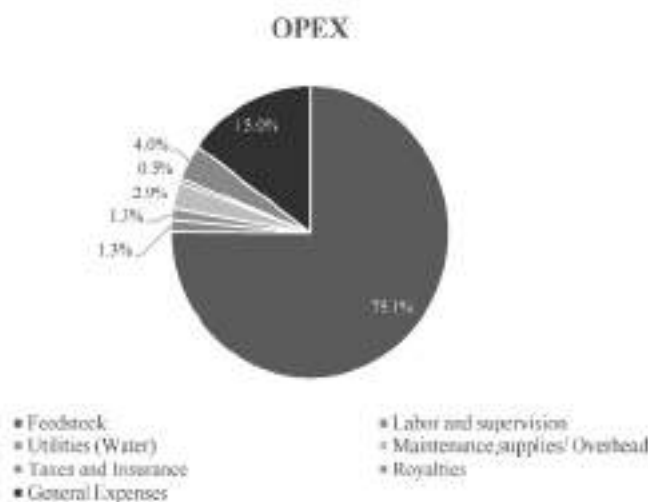
**Figura 6:** Configurações de chama na fornalha. A - Bottom fired, B - Top fired, C - Terrace wall e D - Side fired.



Fonte: Benito (2005)

Por fim, do ponto de vista econômico, a reforma à vapor do metano destaca-se por ser o método de produção de hidrogênio com o menor custo de capital (MIRABAL, 2003). Um estudo feito por (KATEBAH et al., 2022) mostra que grande parcela dos custos operacionais da operação advém da aquisição da matéria prima como visto na Figura 7.

**Figura 7:** Exemplo de distribuição dos custos operacionais do processo de reforma a vapor do metano.



Fonte: Katebah et al. (2022)

## 2.3.2 Reforma à vapor do Etanol (SRE)

### 2.3.2.1 Contextualização

Embora o processo de reforma a vapor tenha ganhado força no mundo todo predominantemente utilizando como matéria prima o gás natural, sabe-se que outros insumos podem ser utilizados para gerar hidrogênio por meio desse processo. Ao longo das últimas décadas, diversos autores demonstraram ser tecnicamente possível conduzir a reforma a vapor utilizando produtos como a nafta, o diesel e o gás liquefeito de petróleo como fontes alternativas de hidrocarbonetos para o processo (SCHÄDEL et al., 2009).

Para além das matérias primas fósseis, os biocombustíveis também têm sido estudados há vários anos como potenciais substitutos para a produção de hidrogênio através dessa rota. Entre eles cabe destacar o biodiesel (SLINN M. et al., 2008), o biogás (KAIWEN L. et al., 2018) e o próprio bio-etanol, cuja utilização como insumo para a produção de hidrogênio é objeto de estudo do presente trabalho.

De fato, a aplicação do etanol como substituto para o gás natural no processo de reforma a vapor não é exatamente um conceito inovador. Essa alternativa tem sido estudada há algumas décadas por diversos pesquisadores, aparecendo com maior frequência em artigos a partir da década de 1990 (Mitra, 1994). Nota-se, porém, que a aplicação desse composto como ponto de partida para a produção de hidrogênio ficou predominantemente restrita a estudos em escala laboratorial, tendo sido pouquíssimo aderida para a produção desse composto em escala industrial.

Talvez um dos principais motivos para a limitada aplicação do etanol na produção industrial do hidrogênio tenha sido a intensificação da exploração de gás natural. O gás natural é um recurso presente em abundância em diversas regiões do planeta, sobretudo em regiões onde existem grandes reservas de petróleo. Tendo em vista que a demanda por hidrogênio nas últimas décadas se deu sobretudo em refinarias ao redor do mundo, em localidades próximas a polos de extração de petróleo, onde o gás natural está comumente presente em grande quantidades e a preços menores, essa matéria prima passou a ser a principal escolha das indústrias para produzir o gás hidrogênio utilizado em seus processos (EPE, 2022).

A produção em larga escala do bioetanol, por sua vez, ganhou importância sobretudo a partir da década de 1970 e, como visto anteriormente, poucas são as regiões do planeta em que a indústria sucroalcooleira se desenvolveu plenamente, de modo que um pequeno número de países é responsável quase que pela totalidade da produção mundial desse insumo. Sendo assim, grande parte dos países possui produção reduzida de bioetanol ou mesmo não o produz, tendo acesso a esse produto sobretudo via importação, o que torna seu preço mais elevado nesses lugares. Nota-se portanto que, apesar da viabilidade técnica da reforma a vapor do etanol ter sido estudada e comprovada em escala laboratorial, sua não utilização pela indústria foi uma decisão de cunho majoritariamente econômico.

Apesar do processo de reforma a vapor do etanol possuir hoje um baixo nível de aplicação na indústria, sua utilização vem despertando o interesse de empresas e

países, sobretudo devido à crescente importância que vem sendo dada à produção de hidrogênio renovável no cenário global.

Como já discutido, a lógica que norteou a escolha de matérias primas fósseis, sobretudo o gás natural, como ponto de partida para a produção de hidrogênio na indústria nas últimas décadas foi uma lógica predominantemente econômica, que não levou em conta o impacto ambiental advindo dessa rota de produção. No entanto, temos testemunhado uma inversão desse pensamento nos últimos anos. Com o surgimento do hidrogênio de baixo carbono como um possível novo vetor energético sustentável, intensificaram-se as buscas por alternativas às matérias primas fósseis para a obtenção desse composto.

Ainda que atualmente muitas dessas rotas alternativas para a obtenção de hidrogênio renovável não sejam economicamente competitivas frente às rotas tradicionais baseadas na reforma de gás natural ou na gaseificação de carvão, tem sido visto nos últimos anos um enorme esforço por parte de diversos setores da indústria e da sociedade para tornar tais rotas viáveis em larga escala num futuro próximo. Nesse contexto, a reforma a vapor do bioetanol tem sido vista com novos olhos.

O Brasil, como 2º maior produtor mundial de bioetanol, é um candidato natural para a utilização dessa rota de produção de hidrogênio renovável. Em parceria firmada recentemente, as empresas Raízen (gigante do setor sucroalcooleiro no Brasil) e Shell (maior petroleira do planeta) se uniram à Universidade de São Paulo para conduzir um projeto de geração de hidrogênio a partir de etanol produzido a partir da cana. A empresa Hytron, do grupo alemão Neuman e Esser, deve participar do projeto como desenvolvedora da tecnologia do processo (REUTERS, 2022). Iniciativas como essa demonstram que os grandes *players* do setor de energia no país começam a se interessar por essa nova rota tecnológica.

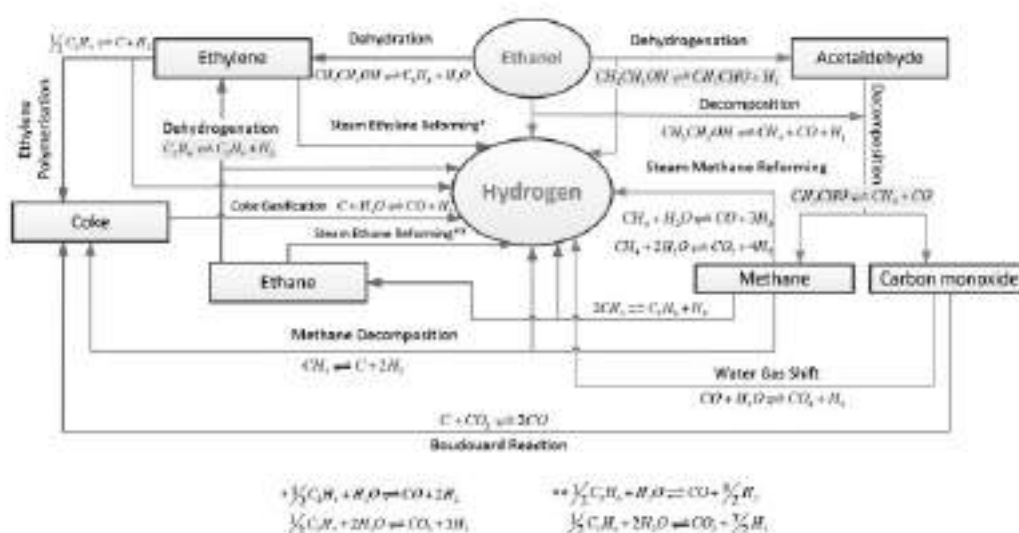
### 2.3.2.2 Literatura a respeito da reforma a vapor do etanol

A Reforma a Vapor do Etanol é um processo no qual vapor de etanol reage com vapor d'água a altas temperaturas e na presença de um catalisador. Embora existam múltiplas formas possíveis de representar as principais reações químicas envolvidas nesse processo, é comum adotar a seguinte representação para a reação global de reforma do etanol (WU et al., 2014):



A modelagem rigorosa de todas as reações que ocorrem durante a reforma do etanol é extremamente complexa. Isso se deve ao fato de que inúmeros produtos e subprodutos podem ser formados a partir de diversas rotas reacionais interligadas. Uma forma comum de representar sistemas reacionais como esse onde existe uma complexidade elevada são os diagramas reacionais em forma de rede, a exemplo do diagrama apresentado abaixo, na Figura 8, proposto por (WU et al., 2014) empregando-se um catalisador a base de níquel:

**Figura 8:** Rede de reações do processo ESR.



Fonte: WU et al. (2014)

Tendo em vista o grande número de reações e espécies envolvidas nesse processo, fica claro que uma modelagem completa implicaria em grande complexidade matemática e computacional. Embora existam alguns artigos na literatura que procurem realizar a modelagem da rede completa de reações envolvidas nesse processo, a maioria dos autores procura adotar abordagens simplificadas, escolhendo um número reduzido de reações entre as várias mostradas no diagrama acima. Em geral, a escolha de quais e quantas reações serão incluídas na modelagem cinética do processo será um compromisso entre a complexidade matemática do modelo e a fidelidade do mesmo ao processo real, como veremos mais adiante.

Apesar dessa grande variabilidade na forma utilizada para abordar a modelagem desse processo, algumas das reações presentes no esquema mostrado acima são levadas em conta pela grande maioria dos pesquisadores, podendo ser consideradas as reações de maior relevância para a compreensão das transformações envolvidas na reforma a vapor do etanol. São elas:

(I) - Reação de decomposição do etanol:



(II) - Reação de reforma do etanol (reação ESR)



(III) - Reação de reforma do metano (reação SMR)



(IV) - Reação *water-gas shift* (ou simplesmente reação de *shift*, comumente abreviada por WGS)



Note o leitor que duas dessas reações estão presentes também no processo de reforma a vapor do metano, descrito no capítulo anterior. De fato, a reforma a vapor do etanol guarda diversas semelhanças com a reforma do metano propriamente dito. Essas semelhanças serão melhor exploradas e explicadas no próximo tópico e terão um papel importante na justificativa de certas escolhas feitas durante a modelagem realizada como parte deste trabalho.

Diversos autores já reportaram estudos do processo de reforma a vapor do etanol utilizando inúmeros catalisadores distintos. A seguir, será apresentada uma breve revisão da literatura existente, buscando mostrar quais os principais catalisadores escolhidos para o estudo desse processo, bem como os parâmetros relevantes obtidos pelos autores, como as condições típicas de temperatura e pressão utilizadas, os dados de conversão e de seletividade.

## **I - Catalisadores**

Os catalisadores utilizados atualmente para promover a reforma a vapor do etanol são catalisadores sólidos contendo metais em sua composição. Uma busca extensiva da literatura existente nos permite dividir os principais tipos de catalisadores reportados nos estudos sobre esse processo em alguns grupos principais, mostrados na tabela a seguir (HARYANTO et al., 2005):

**Tabela I:** Catalisadores reportados por Haryanto et al.

<b>Grupo</b>	<b>Composições reportadas</b>
Catalisadores de óxido metálico	MgO; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; ZnO; TiO <sub>2</sub> ; La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub> ; Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Catalisadores Ni-óxido	Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Ni/(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ); Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Ni/MgO; Ni-Cu/SiO <sub>2</sub> ; Ni-Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Ni-Cu-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O
Catalisadores Co-óxido	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Co/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Co/SiO <sub>2</sub> ; Co/MgO; Co/ZrO <sub>2</sub> ; Co-ZnO; Co/TiO <sub>2</sub> , Co/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Co/CeO <sub>2</sub> ; Co/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Co/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> ; Co/C
Catalisadores Rh-óxido	Rh/TiO <sub>2</sub> , Rh/SiO <sub>2</sub> , Rh/CeO <sub>2</sub> , Rh/ZrO <sub>2</sub> , Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Rh/MgO; Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Rh/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> ; Rh-Au/CeO <sub>2</sub> ; Rh-Pt/CeO <sub>2</sub>

Dentre os catalisadores de óxido metálico, tanto a alumina quanto o óxido de vanádio demonstram elevada atividade. No entanto, esses catalisadores apresentam baixa seletividade, havendo favorecimento da formação de acetaldeído e de etileno em detrimento da formação do produto desejado (H<sub>2</sub>). A formação de etileno é especialmente problemática, uma vez que a presença desse composto acelera a desativação do catalisador, como veremos em maior detalhe mais à frente. Dentre os catalisadores deste grupo, aquele que apresenta a melhor performance é o ZnO, que apresenta alta conversão e seletividade.

Tanto os catalisadores de Ni-óxido quanto os catalisadores Co-óxido são amplamente utilizados e já foram reportados em inúmeros artigos. Diversos autores demonstraram ser possível preparar catalisadores de níquel ou cobalto suportados em óxidos de modo a obter elevada atividade catalítica e boa seletividade para a formação de hidrogênio. Ainda assim, esse tipo de catalisador, de maneira semelhante aos supracitados, pode sofrer com o fenômeno de desativação por formação de coque, fato que foi reportado no passado por alguns autores.

Catalisadores de ródio suportado em óxido são também frequentemente empregados nos estudos existentes. Assim como os catalisadores de níquel e cobalto suportados por óxidos, os catalisadores baseados em ródio demonstram boa performance na promoção da reação de reforma do etanol, apresentando em geral elevada atividade e seletividade. A desativação por formação de coque é também um fenômeno comum para este tipo de catalisador.

A tabela apresentada pelos autores da revisão supracitada e reproduzida a seguir compila os catalisadores com as melhores performances entre os diversos artigos revisados:

**Tabela II:** Catalisadores com melhor performance dentre os revisados.

<b>Catalisador</b>	<b>Temp T (K)</b>	<b>Conversão de etanol (%)</b>	<b>Seletividade de H<sub>2</sub> (%)</b>
CO-ZnO	573 - 723	100	85
ZnO	573 - 723	100	85
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	723 - 923	100	92
Rh/CeO <sub>2</sub>	573 - 1073	100	> 100*
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	573 - 1073	100	> 90

\*Desconsiderando o etanol e a água no cálculo da seletividade

Nota-se que vários dos catalisadores disponíveis atualmente são capazes de atingir conversão completa e seletividade elevada nas condições experimentais típicas.

## II - Literatura técnico-econômica

Para além dos estudos existentes a respeito dos diversos tipos de catalisadores conhecidos para promover a reforma do etanol, a literatura existente sobre esse processo conta também com estudos a respeito da viabilidade do mesmo em escala industrial, tanto sob o ponto de vista técnico quanto econômico.

Em 2009, Song e Ozkan (SONG e OZKAN, 2009) publicaram um artigo em que analisam a viabilidade técnico-econômica da produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do bioetanol. Os autores realizaram a modelagem e simulação de uma planta industrial de reforma a vapor de etanol utilizando o software Aspen Plus. Os autores modelaram todas as principais operações unitárias necessárias tanto para a síntese do hidrogênio em si quanto para as etapas de downstream.

Os autores desse mesmo artigo realizaram diversas análises de sensibilidade variando diferentes parâmetros usados na modelagem da unidade de produção do hidrogênio e verificando o impacto que essas variações tiveram sobre o custo de produção. Entre os diversos parâmetros cujo impacto sobre o custo do hidrogênio foi investigado estão o preço do etanol, o preço da eletricidade, o preço do catalisador utilizado, a diluição do etanol na entrada do reator, o preço do gás natural utilizado para aquecer o reformador e a temperatura de operação do reformador.

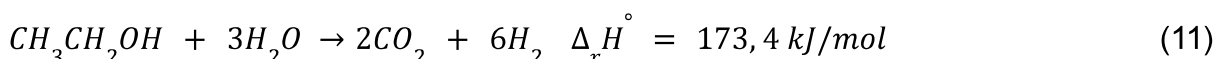
Outro estudo dessa natureza foi realizado por Roldán em 2014 (ROLDÁN, 2014), que avaliou a viabilidade tecno-econômica de se adaptar uma unidade de reforma a vapor de metano existente, pertencente à companhia petroquímica Repsol, para que essa passasse a produzir hidrogênio a partir de etanol de origem renovável.

O custo final do hidrogênio renovável é um parâmetro de grande importância para a verificação da viabilidade do processo, uma vez que a comparação do valor obtido para o custo de produção de  $H_2$  empregando-se o novo processo nos permite determinar se trata-se de uma rota economicamente viável quando comparada à rota tradicional de produção de hidrogênio e ao custo associado à rota tradicional.

### 2.3.2.3 Analogia entre os processos ESR e SMR

Como apresentado no tópico anterior, diversas reações presentes no processo de reforma a vapor do etanol são reações também verificadas na reforma do metano. O fato de o processo ESR guardar semelhanças com o tradicional processo SMR tem consequências não somente na sua modelagem do ponto de vista das reações químicas que nele ocorrem, mas também na escolha das operações unitárias a serem utilizadas para operá-lo em escala industrial.

Se compararmos os calores de reação das reações globais do processo SMR (apresentada anteriormente) e do processo ESR, observamos que ambos os processos são consideravelmente endotérmicos:



Esse fato é um indício de que, assim como o processo SMR, o processo ESR também necessita de um aporte substancial de energia térmica para ocorrer a níveis apreciáveis em uma planta industrial.

Desse modo, diversos autores optam por modelar o processo de reforma a vapor do etanol utilizando reformadores semelhantes àqueles empregados no processo de reforma a vapor do metano. Como descrito no tópico a respeito do processo SMR, reformadores são reatores multitubulares nos quais diversos tubos recheados com catalisador sólido são dispostos em paralelo no interior de uma fornalha, onde queimadores de gás natural aquecem a superfície externa dos tubos pelos quais a mistura reacional passa.

No entanto, de maneira semelhante à reforma do metano, a reforma do etanol pode também requerer o emprego de outros reatores para que as reações envolvidas se processem por completo. Assim como no processo SMR, a reação de *shift*, que também faz parte do processo de reforma do etanol, não ocorre de forma plena nas condições existentes no interior do reformador. Por isso, pode ser necessária a utilização de uma unidade de *shift* contendo os reatores de *shift* a alta temperatura (*HTS*) e a baixa temperatura (*LTS*) acoplados em série para completar

a conversão de monóxido e dióxido de carbono mediante liberação de quantidade adicional de hidrogênio. A necessidade ou não dessa etapa adicional no processo deve ser ponderada a depender sobretudo da fração de monóxido que deixa o reformador.

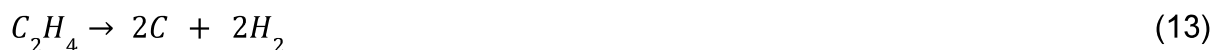
Outro detalhe interessante é o fato de que boa parte dos catalisadores utilizados para o estudo em laboratório do processo de reforma do etanol são capazes de alcançar valores de conversão próximos a 100%, com baixíssimas concentrações tanto de etanol não reagido quanto de subprodutos (como acetaldeído) no afluente do reator, como mostrado no tópico a respeito dos catalisadores desse processo.

Por esse motivo, muitos autores consideram que as etapas envolvidas no downstream da reforma de etanol são idênticas ou muito semelhantes àsquelas do processo *SMR*, não sendo necessário adicionar operações unitárias para retirada de subprodutos do efluente, além das etapas de separação já existentes no processo de reforma do metano. (ROLDÁN, 2014; COMPAGNONI et al., 2023).

Apesar das inúmeras semelhanças entre os dois processos, há algumas ressalvas a serem feitas quando se analisa o processo ESR frente ao já amplamente difundido processo *SMR*. Uma questão importante a ser ponderada é a diferença entre os mecanismos de desativação do catalisador que são preponderantes em cada um dos processos.

No processo *SMR*, apesar de ocorrer a formação de coque em alguns casos, o que pode atuar desativando o catalisador, é possível operar esse processo com razões água/metano relativamente baixas (entre 2 e 3) sem que se observe esse fenômeno na maioria das situações. Outro fenômeno comum no processo *SMR* é a desativação do catalisador por sinterização devido às elevadas temperaturas de operação dos reformadores. Já no ESR, as temperaturas típicas de operação são menores, não havendo sinterização, porém nesse processo a formação e deposição de coque sobre os sítios catalíticos passa a ser considerável para vazões água/etanol baixas.

A formação de coque durante a reforma a vapor do etanol já foi reportada e estudada por diversos autores (ALBERTON et al., 2007; VICENTE et al., 2014). Boa parte destes afirma que esse fenômeno se deve principalmente à reação de formação de etileno que ocorre paralelamente às reações desejadas, como pode ser visto na rede de reações mostrada anteriormente. O Etileno se forma quando o etanol sofre desidratação e em seguida o próprio etileno sofre polimerização gerando o coque.



A reação de formação do etileno é sabidamente favorecida para baixos valores de razão de alimentação água/etanol (ALBERTON et al., 2007; VICENTE et al., 2014; PUNASE et al., 2018; WU et al., 2014; SAHOO et al., 2006). Portanto, é preferível que se opere o processo de reforma do etanol alimentando-se uma mistura contendo água em grande excesso em relação ao etanol. Enquanto a reforma de metano é normalmente realizada com alimentações de 1:2 ou 1:3 de metano/água, a maioria dos artigos que estudam a reforma do etanol reportam razões de alimentação acima de 1:3 (MAS et al., 2008; WU et al., 2014), sendo comum a utilização de razões de até 1:10. Esse fato tem consequências importantes que serão abordadas nas discussões sobre a modelagem utilizada.

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo, serão discutidos os métodos, modelagens e considerações realizadas.

#### 3.1 Métodos numéricos

Para descrever os fenômenos físico-químicos, a modelagem técnica proposta utiliza equações fundamentais de balanço de massa, de energia e correlações de perda de carga, as quais serão descritas nos próximos tópicos.

Os balanços e correlações culminam em Equações Diferenciais Ordinárias (EDO's) de primeira ordem, ou seja, podem ser descritas genericamente tal como a Equação 14.

$$\frac{dy}{dx}(x) = f(x, y) \quad (14)$$

Na modelagem há condições de contorno com base em parâmetros do processo, de modo que encontra-se um problema de valor inicial (PVI). Este é um tipo de problema matemático em que é preciso encontrar uma função que satisfaça uma equação diferencial e uma condição inicial especificada. Os PVI's são usados em muitas áreas da matemática, física, engenharia e outras ciências para modelar sistemas dinâmicos e prever seu comportamento futuro. A solução dos PVI's pode ser analítica ou numérica, dependendo da complexidade da equação diferencial e das condições iniciais. Neste trabalho, tais equacionamentos foram tratados por metodologia numérica, mais precisamente o método de Euler Explícito.

O método de Euler Explícito é um dos mais simples e diretos métodos numéricos para a resolução de PVI's. De forma iterativa em um intervalo  $[E, F]$ , a solução em cada  $n$  número de passo onde  $h = (F - E)/n$  é o tamanho de cada passo de iteração é dada pela Equação 15.

$$y_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n) \quad (15)$$

Embora o método de Euler explícito seja simples e fácil de implementar, ele pode não ser muito preciso em muitos casos e pode levar a erros acumulativos à medida que o número de passos aumenta. Ele também pode ser instável em certas situações, como quando a derivada da solução muda rapidamente. Sendo assim, na modelagem deste trabalho utilizou-se  $n = 5999$  de modo que o tamanho dos passos fosse menor como medida para tornar a solução mais estável.

Outro tipo de problema matemático encontrado foi a resolução de um polinômio de 4º grau do tipo descrito na Equação 16.

$$Ax^4 + Bx + C = 0 \quad (16)$$

Para tal, utilizou-se o método de Ferrari, pelo qual chega-se às quatro raízes do problema e se escolhe a solução mais adequada contemplando a consistência física do número. O método aplicado para o polinômio da Equação 16 resultou na Equação 17.

$$x = \pm \beta \pm \frac{1}{2} \sqrt{-4\beta^2 + B/SA} \quad (17)$$

Onde,

$$\beta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{3a} \left( \gamma + \frac{\Delta_0}{\gamma} \right)} \quad (18)$$

$$\gamma = \sqrt[3]{\frac{\Delta_1 + \sqrt{\Delta_1^2 - 4\Delta_0^3}}{2}} \quad (19)$$

$$\Delta_0 = 12AC \quad (20)$$

$$\Delta_1 = 27AB^2 \quad (21)$$

Os cálculos necessários para a modelagem deste trabalho foram realizados com auxílio de uma planilha em *Microsoft Excel 365*. Para uma melhor performance do método numérico, utilizou-se um total de 6000 linhas de modo que o programa ficou com um tamanho total de 46,5 MB em decorrência do grande número de variáveis calculadas em cada iteração em 110 colunas.

### 3.2 Premissas iniciais do modelo

Há na literatura diversos artigos contendo modelagens e simulações do processo de produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor, sobretudo a partir do metano.

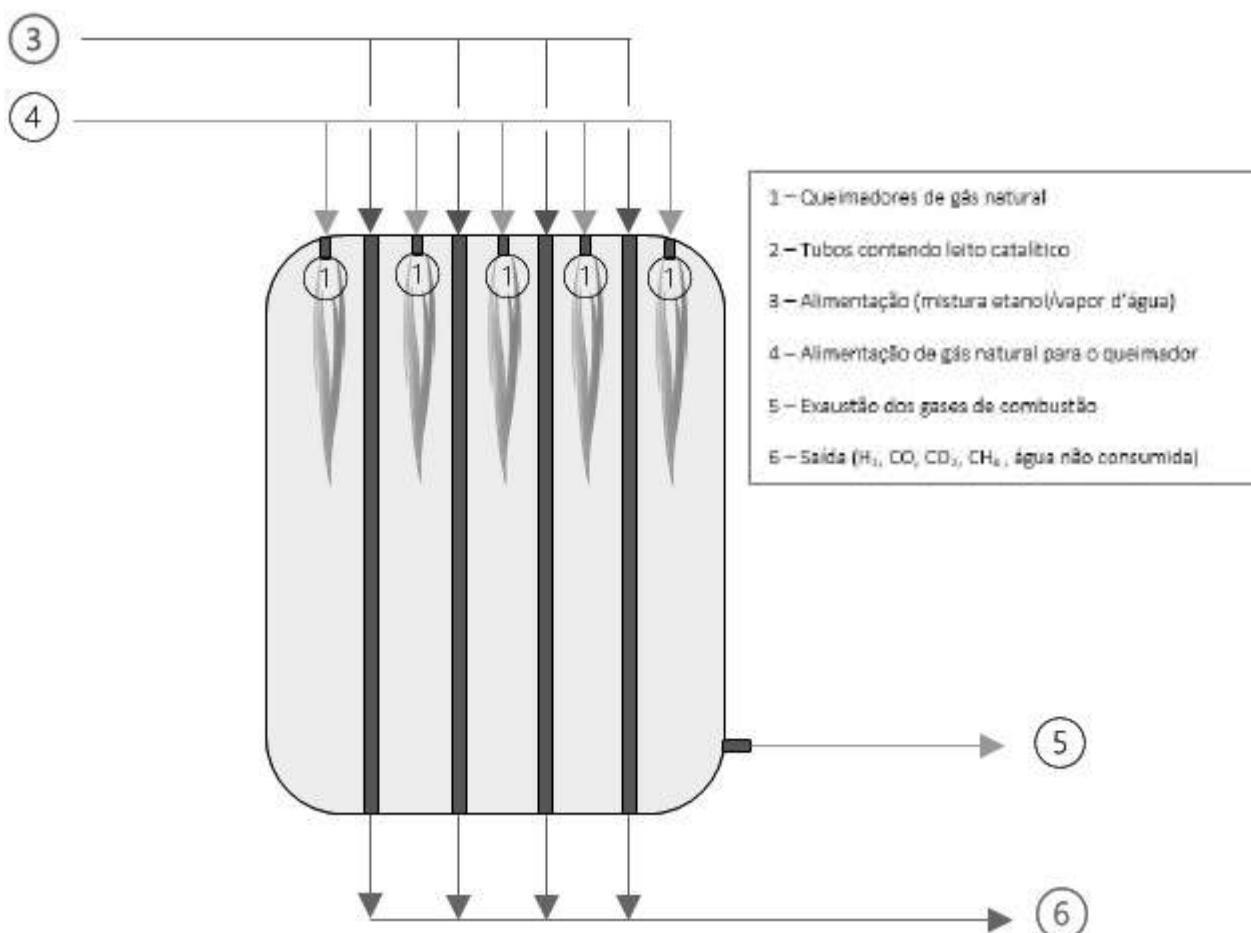
Os reatores de reforma possuem um funcionamento complexo, pois as taxas de reação no interior dos leitos de catalisador são fortemente controladas pela transferência de calor tanto no exterior dos tubos quanto no interior. Esta, por sua vez, depende de uma série de parâmetros difíceis de serem calculados, como a forma e o perfil de temperatura das chamas produzidas pelos queimadores, o escoamento dos gases de combustão no espaço entre a fornalha e os tubos e diversos outros parâmetros geométricos do reformador.

Devido a elevada complexidade envolvida, uma modelagem completa e rigorosa desse tipo de processo exige ferramentas avançadas, como softwares de fluidodinâmica computacional (LAO et al., 2016). Por simplicidade, optou-se por modelar esse processo adotando uma série de hipóteses simplificadoras, a serem detalhadas e justificadas nos tópicos que se seguem.

Antes de discutir aspectos mais profundos a respeito da modelagem matemática utilizada, convém apresentar algumas premissas básicas que foram adotadas.

Neste trabalho, optou-se por priorizar a modelagem somente do reator de reforma em si. Escolheu-se modelar o reformador de etanol como sendo do tipo *top-fired*, operando como mostrado no esquema abaixo.

**Figura 9:** Esquema do reformador modelado.



Fonte: Autores (2023)

No interior de cada tubo, considerou-se que as partículas de catalisador estão dispostas em leitos fixos, sendo que cada partícula é modelada como sendo um cilindro maciço. A escolha desse formato se deve ao fato de que a maioria dos catalisadores comerciais encontrados na literatura para o processo de reforma a vapor possuem geometria cilíndrica ou similar. Geometrias cilíndricas com 4 furos ou 7 furos são também bastante comuns, assim como geometrias de cilindro oco (BOUDREAU et al., 2010).

Entre essas geometrias comuns para catalisadores do processo de reforma a vapor, a geometria de cilindro maciço não é necessariamente aquela que promove maior eficiência reacional. No entanto, a modelagem do escoamento da mistura gasosa na superfície de pellets com geometrias mais complexas costuma ser menos trivial. Considerou-se que a utilização de um catalisador cilíndrico maciço seria

suficiente para modelar o processo com razoável acurácia sem comprometer a simplicidade do modelo.

### **3.3 Artigo de referência para a cinética**

Diversos modelos cinéticos existentes foram considerados para a modelagem do processo de reforma do etanol no presente trabalho. O quesito simplicidade foi também levado em conta na escolha entre os modelos cinéticos disponíveis na literatura, uma vez que alguns dos modelos cinéticos propostos são demasiadamente complexos e sua utilização fugiria aos interesses desta análise.

Ao mesmo tempo, desejava-se um modelo cinético que fosse capaz de prever a distribuição de todos os principais produtos ao longo do reator, pois considera-se que o conhecimento dessa distribuição é importante para a compreensão detalhada do processo. Nesse sentido, não seria interessante utilizar modelos simplificados que apenas preveem a taxa de consumo do etanol ao longo do leito catalítico, por exemplo.

Uma busca extensiva pela literatura permite identificar que os catalisadores de níquel e cobalto suportados em óxidos, sobretudo alumina, estão entre os catalisadores cuja cinética e mecanismo de reação foram mais amplamente estudados para a reforma a vapor do etanol, como visto no tópico a respeito dos catalisadores existentes. Neste trabalho, escolheu-se o modelo cinético reportado por Mas et al. (MAS et al., 2008) para a reforma a vapor do etanol sobre um catalisador de níquel em alumina preparado pelo próprio autor.

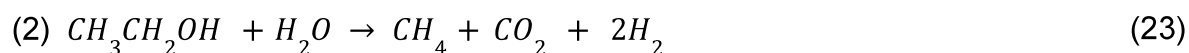
O catalisador foi preparado em laboratório de modo que as partículas de catalisador tivessem diâmetro da ordem de micrômetros, garantindo assim que os experimentos cinéticos fossem conduzidos com influência desprezível de quaisquer limitações difusionais.

Os experimentos cinéticos foram conduzidos pelos autores no intervalo de 823 K a 923 K e a razão água/etanol alimentada ao reator nos experimentos variou

de 3,5 até 10. Como resultado, os autores obtiveram curvas de conversão para o etanol e de rendimento para o hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono com função da temperatura e do tempo de residência no reator. Os dados experimentais foram utilizados para ajustar os parâmetros do modelo cinético proposto pelos autores, que será apresentado no próximo tópico.

### 3.4 Modelo cinético

O autor do artigo de referência propõe 4 reações globais para o processo de reforma a vapor do etanol, a saber:



Observe que todas essas equações estão presentes no diagrama da rede de reações existentes no processo *ESR*, ou podem ser obtidas por meio de combinações lineares dessas reações. Vale notar também que a reação (3) é a própria reação de reforma do metano (reação *SMR*) e a reação (4) é a soma da reação *SMR* e da reação *WGS*.

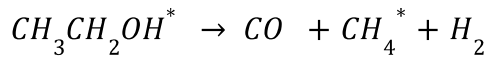
O artigo contém também uma proposta de mecanismo para a reforma a vapor do etanol utilizando o catalisador escolhido pelo autor para realizar os experimentos. Esse mecanismo pode ser descrito pelas seguintes etapas elementares:



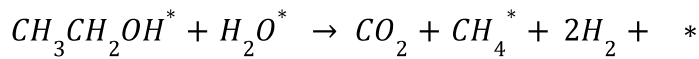
(adsorção do etanol no sítio ativo) (26)



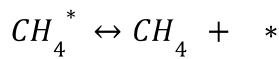
(adsorção da água no sítio ativo) (27)



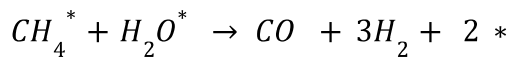
(reação de superfície correspondente à equação 1) (28)



(reação de superfície correspondente a eq. 2) (29)



(dessorção do metano) (30)



(reação de superfície correspondente à eq. 3) (31)



(reação de superfície correspondente à eq. 4)

Considerando as reações de superfície como sendo as etapas lentas (*rate limiting steps*) para cada uma das reações globais de 1 a 4, podemos escrever as equações de taxa para estas:

$$r_1 = \frac{k_1 K_E P_E}{1 + P_E K_E + P_W K_W + P_M K_M} \quad (33)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_E P_E P_W K_W}{(1 + P_E K_E + P_W K_W + P_M K_M)^2} \quad (34)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_M K_W (P_M P_W - \frac{P_{CO} P_{H_2}}{K_3})}{(1 + P_E K_E + P_W K_W + P_M K_M)^2} \quad (35)$$

$$r_4 = \frac{k_3 K_M K_W^2 (P_M P_W^2 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_4})}{(1 + P_E K_E + P_W K_W + P_M K_M)^3} \quad (36)$$

É importante destacar que, nas expressões de taxas de reação acima, as constantes cinéticas contém os termos referentes à concentração de sítios ativos já embutidos, ou seja:

$$k_1 = k_1^* \cdot C_t \quad (37)$$

$$k_2 = k_2^* \cdot C_t^2 \quad (38)$$

$$k_3 = k_3^* \cdot C_t^2 \quad (39)$$

$$k_4 = k_4^* \cdot C_t^3 \quad (40)$$

Onde  $C_t$  é a concentração total de sítios por massa de catalisador.

As constantes  $K_E$ ,  $K_M$  e  $K_W$  são as constantes de equilíbrio da adsorção do etanol, do metano e da água nos sítios ativos, respectivamente. Já as constantes  $K_3$  e  $K_4$  são as constantes de equilíbrio das reações 3 e 4.

Os valores ajustados pelos autores para cada uma das constantes do modelo podem ser encontrados no próprio artigo.

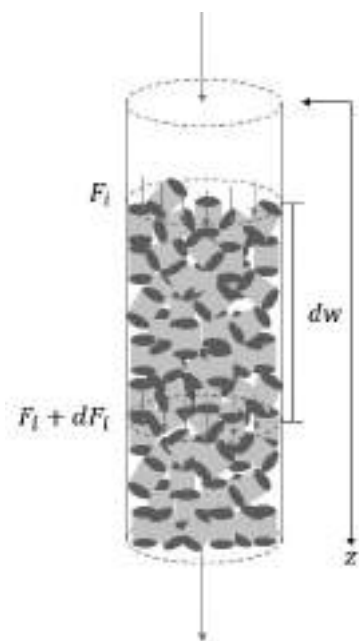
As constantes  $K_3$  e  $K_4$  não tiveram seus valores reportados pelos autores. No entanto, sendo estas constantes de equilíbrio de reações bastante conhecidas (observe que  $K_3 = K_{SMR}$  e  $K_4 = K_{SMR} \cdot K_{WGS}$ ) pode-se encontrar facilmente os

valores das mesmas. Neste trabalho, optou-se por utilizar expressões para essas constantes em função da temperatura, reportadas por (ROSSETTI et al., 2015).

### 3.5 Balanço de massa

No modelo elaborado neste trabalho, considerou-se que cada tubo do reformador opera como um reator de leito fixo com escoamento pistonado (*packed bed reactor*).

**Figura 10:** Fluxo pistonado em leito fixo.



Fonte: Autores (2023)

A equação que descreve a variação da vazão molar de cada componente ao longo de um reator do tipo PBR é a seguinte (FOGLER, 2009):

$$\frac{dF_i}{dw} = r_i \quad (41)$$

Onde  $w$  é a massa total de catalisador entre a entrada do tubo e um ponto específico  $z$  do tubo. Escrevendo essa equação para cada componente utilizando o modelo cinético descrito, temos:

$$\frac{dF_{H_2O}}{dw} = r_{H_2O} = -r_2 - r_3 - 2r_4 \quad (42)$$

$$\frac{dF_{Etanol}}{dw} = r_{Etanol} = -r_1 - r_2 \quad (43)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dw} = r_{CO} = r_1 + r_3 \quad (44)$$

$$\frac{dF_{CH_4}}{dw} = r_{CH_4} = r_1 + r_2 - r_3 - r_4 \quad (45)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dw} = r_{CO_2} = r_2 + r_4 \quad (46)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dw} = r_{H_2} = r_1 + 2r_2 + 3r_3 + 4r_4 \quad (47)$$

Se considerarmos que o catalisador possui uma densidade  $\rho_c$  e que a fração de vazios do leito catalítico em cada tubo é  $\varepsilon$ , podemos expressar a massa total de catalisador até um ponto  $z$  do tubo como:

$$w(z) = V_{leito}(z) \cdot \varepsilon \cdot \rho_c = \pi \cdot \left(\frac{d_t}{2}\right)^2 \cdot z \cdot \varepsilon \cdot \rho_c \quad (48)$$

Portanto é possível realizar a substituição da variável  $w$  pela variável  $z$  na Equação 41 utilizando a relação acima para encontrar a variação das vazões molares de cada componente ao longo do comprimento do tubo.

Além disso, podemos expressar as pressões parciais de cada componente em função das vazões molares e da pressão total:

$$P_i = \left( \frac{F_i}{F} \right) \cdot P \quad (49)$$

Portanto, se conhecermos as vazões molares de entrada para cada componente, a pressão total e as taxas de reação ao longo do tubo, podemos resolver o balanço massa descrito pelo sistema de equações diferenciais mostrado acima.

Vale ressaltar que a resolução do balanço de massa deve ser acoplada ao balanço de energia e da perda de carga, uma vez que a temperatura e a pressão ao longo do tubo influenciam nos valores das taxas de reação e vice-versa.

Outra consideração importante é o fato de que os autores de artigo realizaram os experimentos em condições nas quais as limitações por difusão no interior no pellet eram desprezíveis devido ao tamanho muito reduzido das partículas de catalisador. No entanto, ao modelar um reator industrial, devemos levar em conta esse fenômeno, tendo em vista que as dimensões dos pellets catalíticos são consideravelmente maiores.

Sendo assim, calculou-se o fator de efetividade global do processo como forma de corrigir os valores das taxas de reação dadas pelo modelo de referência de modo a levar em conta as limitações por difusão.

$$r_{i,obs} = \Omega \cdot r_{i,bulk} \quad (50)$$

Onde  $r_{i,bulk}$  é a taxa de reação do componente  $i$  livre de limitações difusionais e  $r_{i,obs}$  é a taxa real observada.

O cálculo do fator de efetividade global inclui tanto o fator de efetividade interno, referente às limitações na difusão da mistura reacional na camada limite externa ao pellet, e o fator de efetividade interno, que diz respeito às limitações na difusão nos poros localizados no interior do pellet.

Em processos industriais, é comum que a velocidade de escoamento do fluido pelo leito seja suficientemente alta para que as limitações por difusão externa

ao catalisador possam ser desprezadas, de modo que o valor do fator de efetividade interno pode ser considerado unitário. Para valores de fator de efetividade externo próximos a 1, tem-se que o fator de efetividade global iguala-se ao fator de efetividade interno, ou seja,  $\Omega = \eta$ .

O fator de efetividade interno para pellets cilíndricos é obtido a partir do Módulo de Thiele utilizando a seguinte relação (LEVENSPIEL, 1999):

$$\eta = \frac{1}{M_T} \cdot \frac{I_1(2M_T)}{I_0(2M_T)} \quad (51)$$

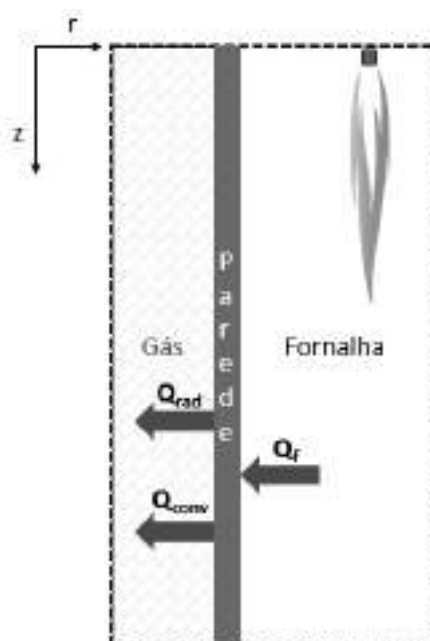
Onde  $M_T$  é o Módulo de Thiele modificado,  $I_1$  e  $I_0$  são as funções de Bessel modificadas de ordem 1 e 0, respectivamente.

O cálculo do Módulo de Thiele, por sua vez, pode ser encontrado no Apêndice F.

### 3.6 Balanço de energia

Para o balanço de energia, modelou-se uma fornalha de configuração *top-fired* (vide Tópico 2.3.1) contemplando um sistema tal como o visto na Figura 11.

**Figura 11:** Sistema do balanço de energia de um reformador do tipo top fired.



Fonte: Autores (2023)

O gás entra pelo tubo catalítico em  $z = 0$ , onde também está alocado o queimador que gera a chama proveniente da queima de combustível. O combustível escolhido foi o gás natural, uma vez que o metano já é um subproduto do processo, sendo possível misturá-lo à alimentação da fornalha por meio de um reciclo ao final da purificação. A primeira hipótese simplificadora é de que a temperatura do catalisador é igual à temperatura do gás, desconsiderando também qualquer eventual gradiente de temperatura dos pellets.

Adotou-se para a parede do tubo uma condutividade térmica igual  $28,5 \text{ W/m K}$ , espessura igual a  $0,01 \text{ m}$  e emissividade  $\varepsilon_p = 0,85$  conforme dados na literatura (QUIRINO, 2020). Pela condutividade térmica alta e espessura pequena, adotou-se uma segunda simplificação de que a temperatura interna e externa da parede são iguais, desconsiderando assim o efeito da condução na direção radial.

O calor proveniente da convecção entre a parede e o gás pode ser descrito pela Lei de Resfriamento de Newton, conforme a Equação 52.

$$Q_{conv} = h^t (T_p - T_g) \quad (52)$$

O coeficiente de convecção  $h^t$  foi obtido para uma correlação empírica desenvolvida para tubos empacotados com catalisadores (LEVA e GRUMMER, 1948) conforme a Equação 53.

$$h^t = 0,813 \frac{\lambda_g}{d_t} e^{\frac{-dp}{dt} \left( \frac{d_p G}{\mu_g} \right)} \quad (53)$$

Onde a velocidade mássica do gás é definida por,

$$G = \rho_g \cdot u \quad (54)$$

Propriedades físicas como a densidade  $\rho_g$ , a viscosidade  $\mu_g$  e a condutividade térmica  $\lambda_g$  do gás foram obtidas conforme descrito nos Apêndices B, D e C.

O fenômeno de radiação por sua vez pode ser descrito Lei de Stefan-Boltzmann descrita na Equação 55, onde a constante de Stefan-Boltzmann  $\sigma = 5,6697 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ .

$$Q_{rad} = \sigma \varepsilon T_p^4 \quad (55)$$

Por fim, utilizou-se uma correlação empírica para fornalhas industriais desenvolvida por (HYDE, 1985) que descreve o calor emitido pelas chamas em função da distância do queimador em W/m. Seu valor é máximo a um terço do tamanho da chama, tal como observado nos equipamentos na realidade.

$$Q_f(z) = m_{comb} LHV_{comb} \frac{A_f B_f}{L_f} \left( \frac{z}{L_f} \right)^{B_f - 1} \exp \left[ -A_f \left( \frac{z}{L_f} \right)^{B_f} \right] \quad (56)$$

Onde,

$$A_f = 4,6 \quad (57)$$

$$B_f = 2,014 \quad (58)$$

Destaca-se também a importância da massa de combustível  $m_{comb}$  injetada para queima no reformador, pois será um parâmetro a ser avaliado posteriormente para eventuais análises. Pelas especificações do gás natural no mercado estadunidense o poder calorífico inferior (em inglês, *lower heating value* ou *LHV*) é de 47,1 MJ/kg (ENGINEERING TOOLBOX, 2003). O tamanho da chama  $L_f$  foi definido em 6,1 m em analogia a um processo real de *SMR*, ainda sim, há estudos que tipicamente variam esse parâmetro de modo a compreender melhor o efeito deste sobre reformador (TACCHINO, 2021).

### 3.6.1 Balanço de energia no no gás

Conforme descrito anteriormente, o processo é bastante endotérmico de modo que é essencial contemplar o consumo de energia das reações no balanço de energia. Outro fator relevante é o fato do gás dentro do tubo catalítico ser uma mistura dos reagentes e produtos da reação, de modo que sua composição varia conforme vai passando pelo leito catalítico.

Pela Figura 11, considerando o efeito da radiação, convecção e das entalpias das reações, há que a temperatura do gás pode ser descrita pela Equação 59.

$$\frac{dT_g}{dw} = \frac{a \frac{(Q_{conv} + Q_{rad})}{\rho_b} + \sum_{i=1}^p r_i \Delta_{ri} H(T_g)}{\sum_{j=1}^c F_j C p_j} \quad (59)$$

Onde a área específica  $a$  pode ser obtida pela Equação 60 com a simplificação de considerar o catalisador no formato cilíndrico.

$$a = \frac{4}{d_p} \quad (60)$$

A entalpia de reação em função da temperatura pode ser encontrada através da Lei de Kirchhoff partindo da entalpia de reação no estado padrão de 298,15K conforme mostra a Equação 61.

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_{298,15}) + \int_{T_{298,15}}^{T_2} \Delta_r C_p^0 dT \quad (61)$$

Onde,

$$\Delta_r C_p^0(T) = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^0(T) \quad (62)$$

Os valores específicos das substâncias puras em função da temperatura como também as entalpias de formação na condição padrão de 298 K foram obtidas conforme descrito nos Apêndices A e E.

### 3.6.2 Balanço de energia na parede

Conforme a Figura 11, fez-se o balanço de energia sobre a parede com as seguintes hipóteses:

- Desprezando o calor de condução na direção radial, de modo que a temperatura interna e externa da parede são iguais devido a alta condutividade térmica e espessura pequena tal como comentado anteriormente (vide Tópico 3.1.5).
- Todo o calor emitido pelos queimadores é dividido igualmente pelo número de tubos  $n_t$  sem perdas para as vizinhanças da fornalha.

Partindo destas hipóteses e tomando como superfície de controle a parede, pelo Princípio de Conservação de Energia deduz-se a Equação 63 em W/m para cada tubo.

$$(-Q_{rad} - Q_{conv})\pi D_t n_t + Q_f = 0 \quad (63)$$

Ao substituir  $Q_{rad}$ ,  $Q_{conv}$  e  $Q_f$  na Equação 63, obtém-se um problema descrito como na Equação 16 o qual pode ser resolvido pelo método de Ferrari (vide Tópico 3.1.1).

### 3.7 Perda de Carga

Para determinar a perda de carga sofrida pelo gás ao longo do tubo catalítico, foi utilizada a equação de Ergun, típica para um leito poroso. A equação pode ser descrita da seguinte forma (Fogler) :

$$\frac{dP}{dz} = \frac{G}{\rho_g g_c d_p \phi} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left[ \frac{150(1-\varepsilon)\mu}{d_p \phi} + 1,75G \right] \quad (64)$$

Para determinar a fração de vazios ( $\varepsilon$ ) foi utilizada a seguinte correlação semi-empírica deduzida para um leito fixo contendo partículas cilíndricas:

$$\varepsilon = 0,36 + 0,1 \left( \frac{d_{eq}}{d_t} \right) + 0,7 \left( \frac{d_{eq}}{d_t} \right)^2 \quad (65)$$

$$\phi = \frac{A_{pellet}}{A_{esfera\ mesmo\ volume}} = \frac{\pi \cdot d_p \cdot L_p + 2 \cdot \pi \cdot (d_p/2)^2}{4 \cdot \pi \cdot (d_{eq}/2)^2} \quad (66)$$

O diâmetro equivalente é determinado igualando o volume da esfera com o volume real do pellet:

$$V_{esfera} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left( \frac{d_{eq}}{2} \right)^3 = V_{pellet} = \pi \cdot \left( \frac{d_p}{2} \right)^2 \cdot L_p \quad (67)$$

### 3.8 Definição das condições de contorno e variáveis de análise

Conforme citado anteriormente (vide Tópico 3.1), o equacionamento baseado na descrição matemática dos fenômenos físico-químicos resulta em problemas de

valor inicial (PVI's), sendo assim necessário escolher condições de contorno coerentes com o sistema físico que está sendo analisado. Para isso foram adotados parâmetros utilizados no SMR (TACCHINO, 2021). Ademais, por se tratar de um problema aberto, há variáveis as quais devem determinadas previamente para redução dos graus de liberdade e assim gerar uma solução especificada (como exemplo, o comprimento do reator).

Para fins deste estudo, foi proposto um caso base com condições determinadas conforme a Tabela III, o qual será o ponto de partida para todas as análises feitas sobre o reformador.

**Tabela III:** Parâmetros do caso base da análise do reator.

<b>Dados do reator</b>	
N° de Tubos	76
Comprimento do reator (m)	12
Massa de catalisador (kg)	13984,1
Pressão inicial (bara)	3
Temperatura inicial (K)	400
Combustível total (kg/s)	0,015
Tamanho da chama (m)	6,1
Razão de alimentação (H <sub>2</sub> O/etanol)	9,92
Vazão de etanol na entrada (mol/min)	2,648
Vazão de água na entrada (mol/min)	26,28
Tempo de Residência (s)	18,20

Para avaliação do reator, algumas variáveis de análise foram selecionadas , sendo elas: a seletividade, conversão e temperatura na saída do reator.

- Seletividade: Parâmetro que avalia a produção do produto de interesse em relação aos demais compostos produzidos no sistema, ela foi calculada da seguinte forma:

$$S = \frac{F_{H2}}{F_{H2, \text{máx}}} = \frac{F_{H2}}{F_{Et,0} \cdot X_{Et}} \cdot \frac{v_{Et}}{v_{H2}} = \frac{F_{H2}}{F_{Et,0} \cdot X_{Et}} \cdot \frac{1}{6} \quad (68)$$

- Conversão: Parâmetro que determina quando de produto foi consumido no reator, calculado da seguinte forma:

$$X = \frac{F_{et \text{ entrada}} - F_{et}}{F_{et \text{ entrada}}} \quad (69)$$

- Temperatura na saída do reator: É a temperatura do gás na saída do reator, valor fornecido em K.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análises do caso base

Ao final da modelagem, conforme os parâmetros do caso base (vide Tópico 3.8), obteve-se os resultados presentes na Tabela IV para o reator. Vale ressaltar que os valores obtidos de produção correspondem ao total de todos os tubos.

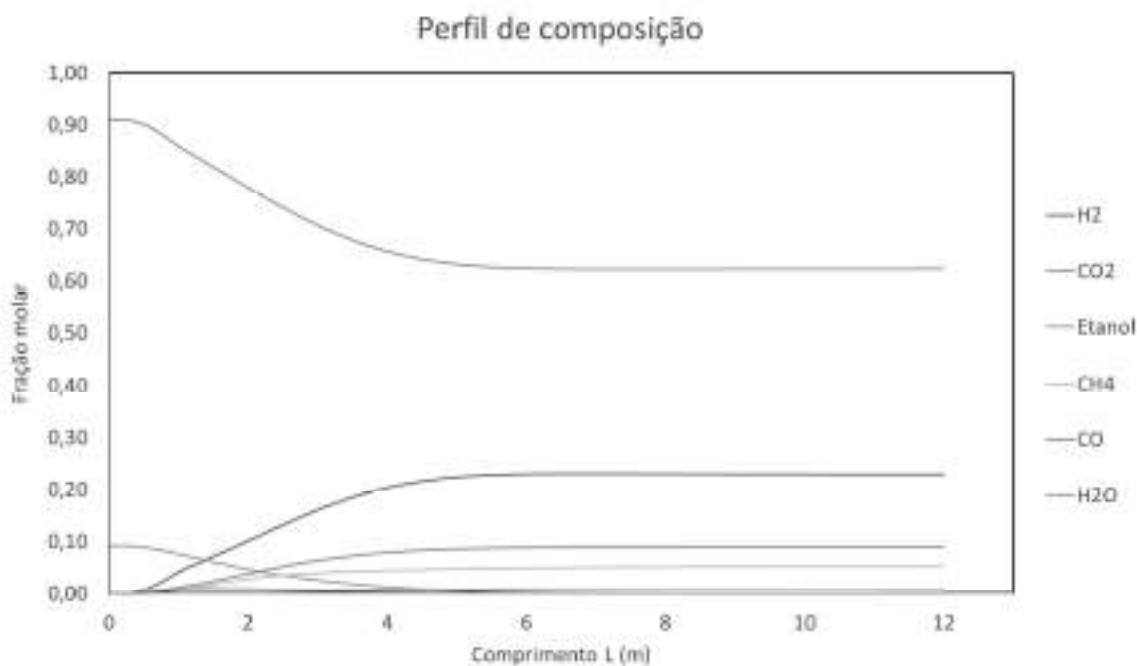
**Tabela IV:** Resultados da modelagem do reator para o caso base.

<b>Resultados do reator</b>	
Seletividade	0,52
Conversão de etanol	99,76%
Etanol total alimentado (kg/s)	0,15429
Etanol total alimentado (mol/s)	3,35
Etanol total na saída (kg/s)	0,00037
Etanol total na saída (mol/s)	0,008036
H <sub>2</sub> O total alimentado (kg/s)	0,5992
H <sub>2</sub> O total alimentado (mol/s)	33,29
H <sub>2</sub> O total na saída (kg/s)	0,5090
H <sub>2</sub> O total na saída (mol/s)	28,251
CO total produzido (kg/s)	0,01821
CO total produzido (mol/s)	0,3091
CH <sub>4</sub> total produzido (kg/s)	0,03764
CH <sub>4</sub> total produzido (mol/s)	2,3464
CO <sub>2</sub> total produzido (kg/s)	0,17765
CO <sub>2</sub> total produzido (mol/s)	4,0366
H <sub>2</sub> total produzido (kg/s)	0,02093
H <sub>2</sub> total produzido (mol/s)	10,381

Com uma conversão de 99,67%, há pouco etanol na saída do reator em termos mássicos. Por operar com água em excesso (razão de 9,92 vezes frente ao etanol em base molar), ocorre que 84,8% do que entra de água sai do reator. A produção de dióxido de carbono é relativamente alta em termos mássicos frente aos demais produtos, sendo 8,49 vezes maior que a do hidrogênio e 4,72 vezes maior que do metano, o segundo subproduto mais expressivo. Vale a observação que apenas a análise em termos mássicos não é suficiente para ponderar a performance do reator, visto que o efeito das massas molares bastante distintas acaba distorcendo o quanto efetivamente reagiu.

Diante disso, fez-se também análise em termos molares para melhor entendimento do processo. Por tratar-se de um reator do tipo tubular, foi feita uma análise sobre a composição dos componentes ao longo do comprimento do tubo expresso na Figura 12 para as condições do caso base.

**Figura 12:** Perfil de composição ao longo de um tubo do reator no caso base.

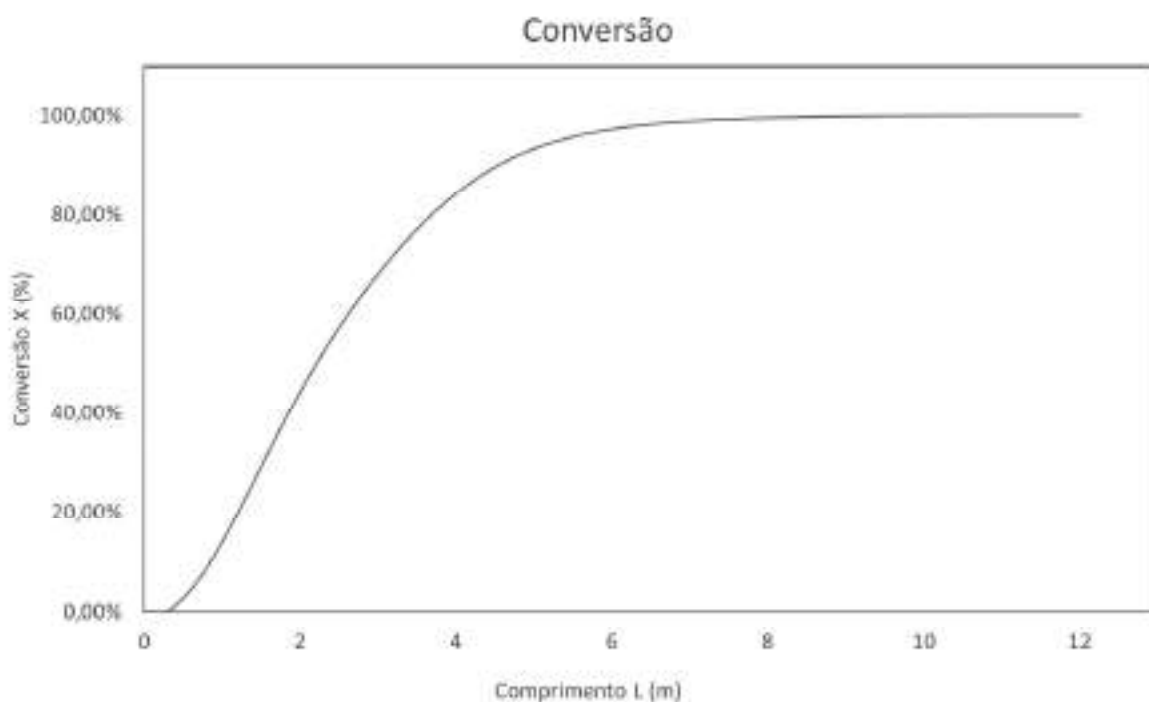


Fonte: Autores (2023)

Na Figura 12, observamos que as frações de  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  sofrem aumento ao longo do comprimento do reator, tornando-se aproximadamente constante a partir de  $L = 6$  m. a fração de CO permanece muito baixa ao longo de todo o comprimento do reator. Quanto aos reagentes, o etanol é convertido na sua totalidade enquanto a água, por ter sido alimentada em excesso, deixa de ser consumida e permanece constante a partir de certo ponto.

Em termos de conversão conforme definida anteriormente (vide Tópico 3.8), ao longo do tubo constatou-se um comportamento tal qual ilustrado na Figura 13.

**Figura 13:** Conversão de etanol ao longo de um tubo do reator no caso base.

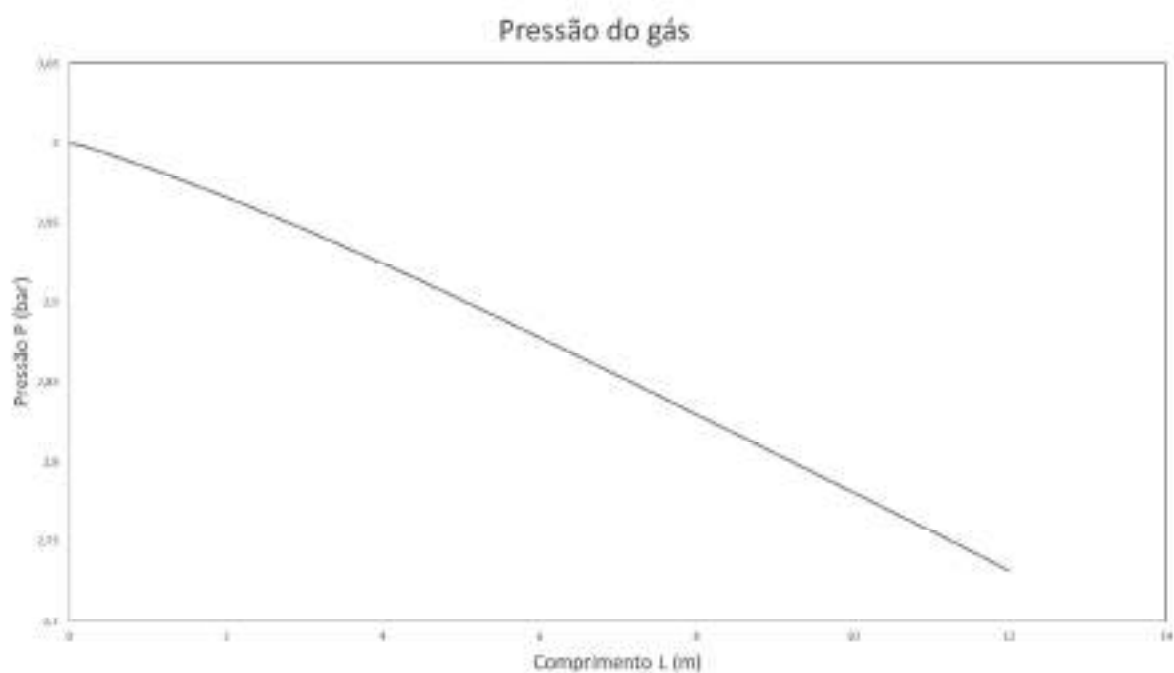


Fonte: Autores (2023)

A conversão aumenta ao longo do reator até atingir 100%. Nota-se que os últimos metros do reator contribuem para um pequeno incremento de conversão.

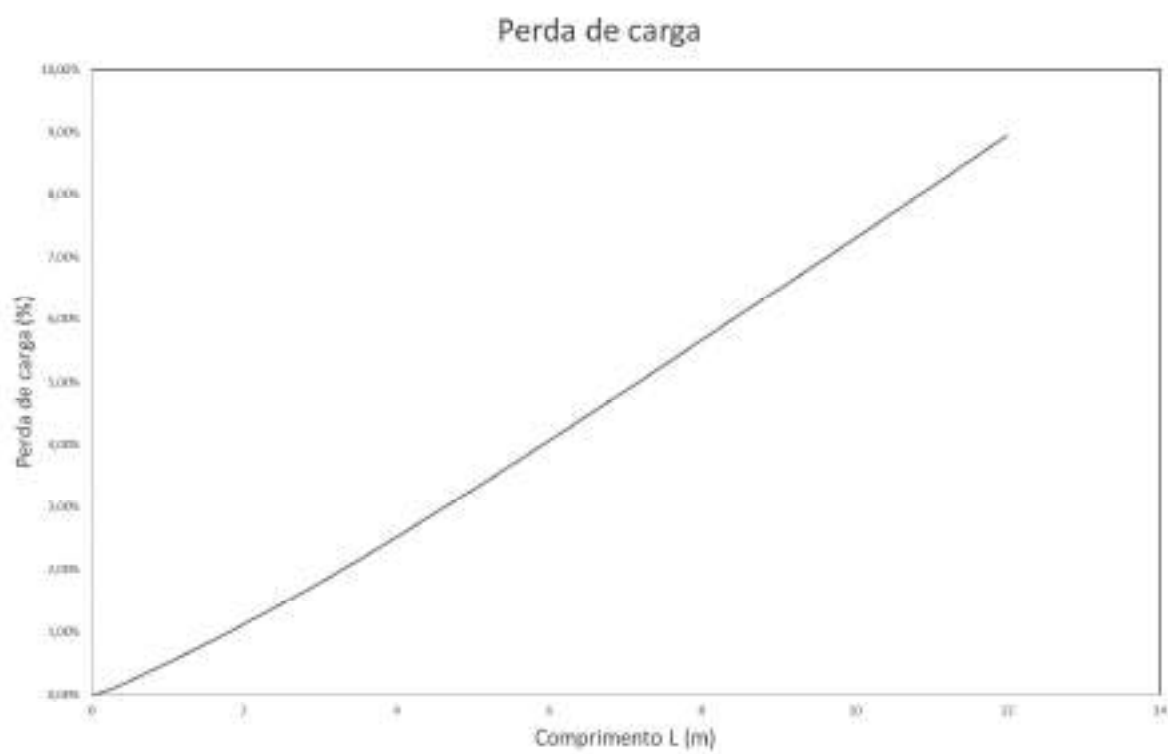
A pressão absoluta do gás ao longo do reator e a perda de carga estão mostrados nas Figuras 14 e 15:

**Figura 14:** Pressão do gás ao longo de um tubo do reator no caso base.



Fonte: Autores (2023)

**Figura 15:** Perda de carga relativa ao longo do reator no caso base.

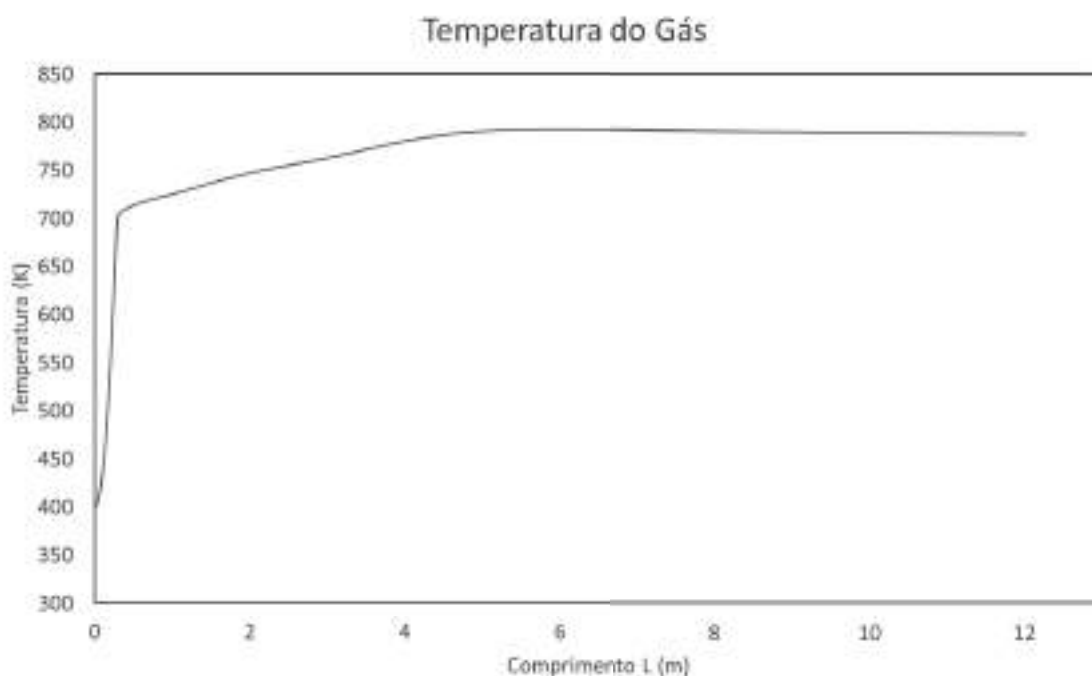


Fonte: Autores (2023)

A Figura 15 mostra que a perda de carga ao longo do reator atingiu um valor máximo de pouco mais de 8% da pressão de entrada do gás.

Por fim, avaliou-se o perfil de temperatura do gás fornecido na Figura 16. Constata-se um aumento repentino bem no início do tubo até que de forma abrupta a variação da temperatura diminui seu ritmo próximo ao 700 K. Um pouco antes da metade do tubo a temperatura do gás estabiliza em torno de 790 K e fica neste patamar até o fim do tubo, saindo a 787,9 K deste.

**Figura 16:** Perfil de temperatura do gás ao longo de um tubo do reator.



Fonte: Autores (2023)

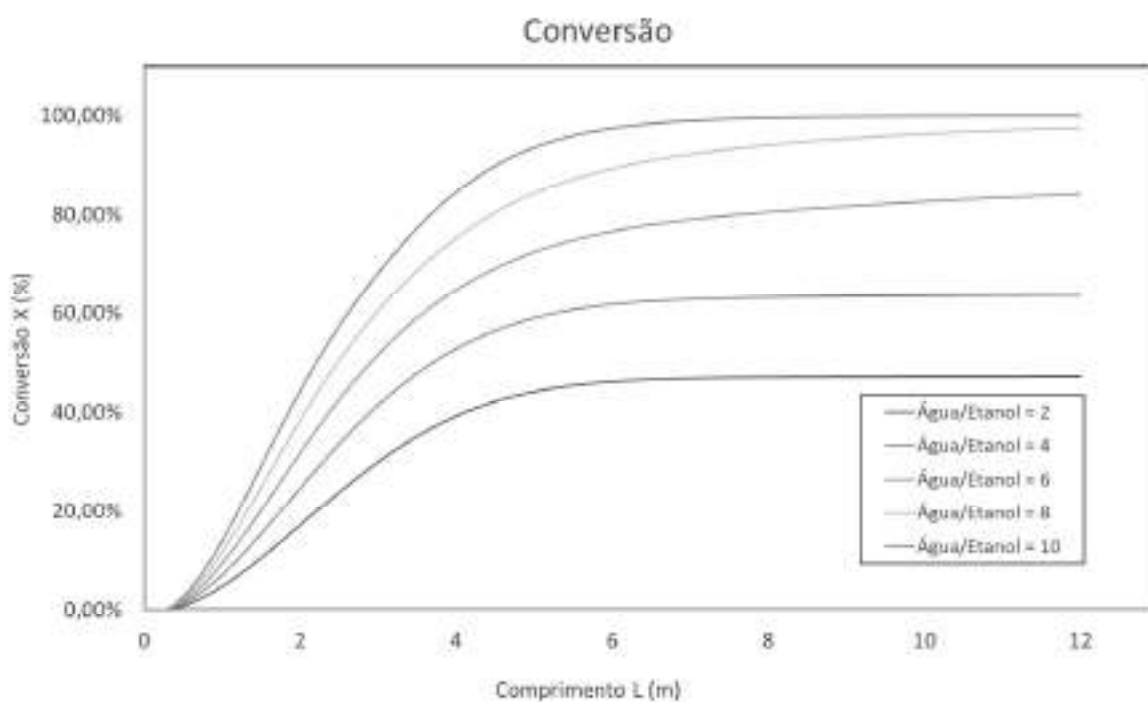
## 4.2 Análises de sensibilidade

Uma vez analisado o caso base, foram feitas análises variando alguns parâmetros de modo a compreender o efeito destes sobre a performance do reator.

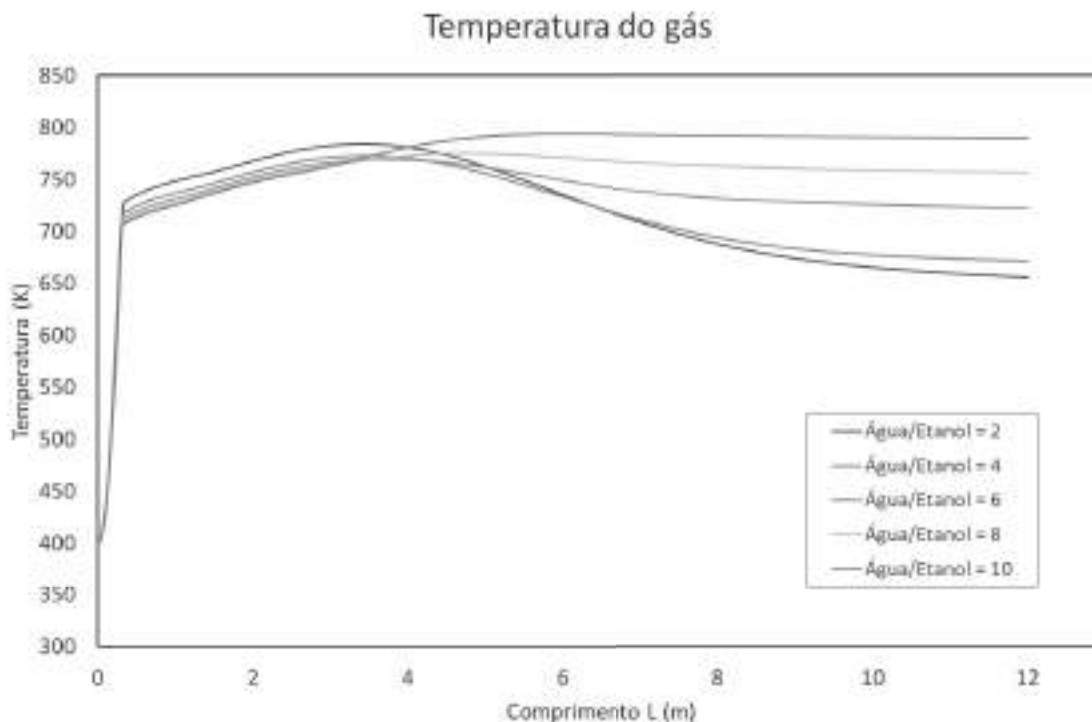
#### 4.2.1 Razão de alimentação

A razão de alimentação H<sub>2</sub>O/Etanol foi variada preservando a vazão molar inserida no reator, e os perfis de conversão e temperatura ao longo do reator estão mostrados nas Figuras 17 e 18.

**Figura 17:** Conversão de etanol ao longo de um tubo do reator variando a razão de alimentação.



Fonte: Autores (2023)

**Figura 18:** Perfil de temperatura do gás ao longo de um tubo do reator variando a razão de alimenta

Fonte: Autores (2023)

Em questão de resultados na saída dos tubos do reformador para cada razão de alimentação, temos o resultado na Tabela V.

**Tabela V:** Conversão e seletividade ao fim do tubo variando a razão de alimentação

Razão de alimentação	Conversão (%)	Seletividade (%)
2	47,25	13,70
4	63,77	24,67
6	84,18	28,82
8	97,58	37,06
10	99,98	52,30

Com esses gráficos, pode-se concluir que o aumento da razão de alimentação tem um efeito positivo tanto na conversão quanto na seletividade. O aumento da seletividade pode ser explicado levando-se em conta que as reações 3 e 4 do modelo são reações de equilíbrio (vide Tópico 3.4) nas quais o metano e a água reagem gerando hidrogênio adicional. Maiores pressões de água deslocam o

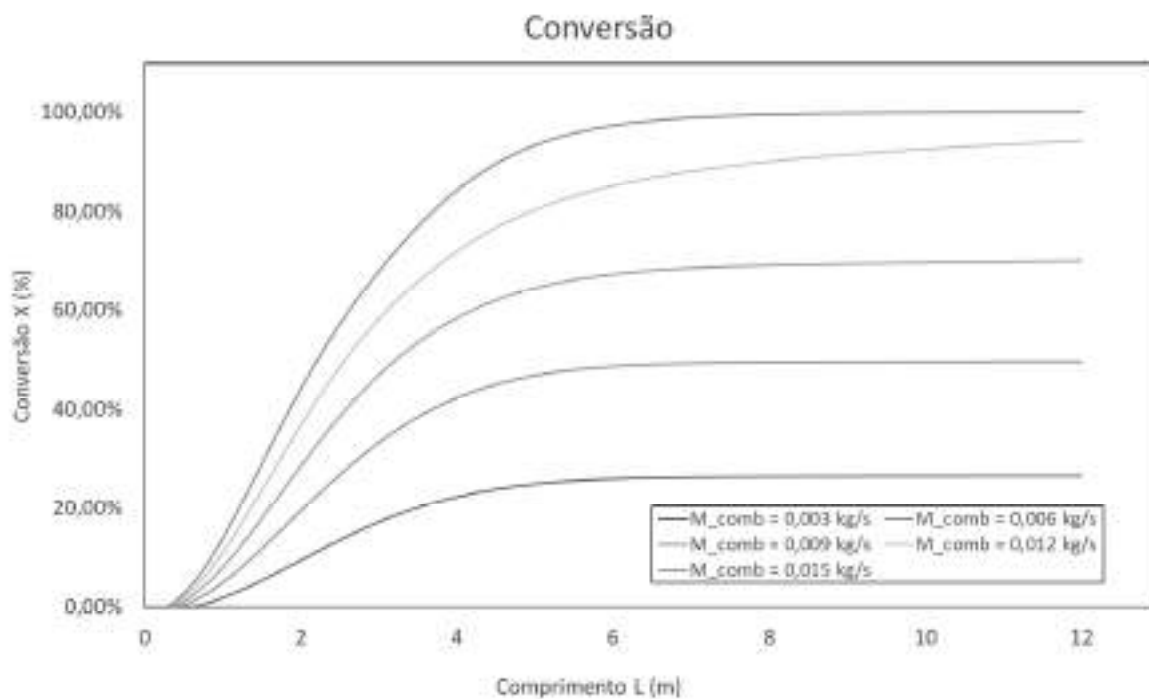
equilíbrio no sentido de aumentar a quantidade de hidrogênio e diminuir a quantidade de metano.

Com relação a temperatura, é observado que nos primeiros metros do reator, o comportamento é praticamente idêntico independente da razão de alimentação, e apresenta variações a partir de cerca de 5 metros de reator, quanto menor a razão de alimentação, ou seja, menos água, a temperatura decai mais drasticamente. Para explicar esse fato, levantou-se a hipótese de que, no caso em que há maior concentração de etanol na alimentação, a reação global continua a ocorrer com taxas elevadas até o final de cada tubo, enquanto para concentrações menores de etanol a reação chega ao fim (passa a ter taxa muito pequena) depois dos primeiros metros de tubo. Como ao final do tubo o calor fornecido pela fornalha é menor e a reação global é endotérmica, haverá uma queda na temperatura na situação em que a reação se processa até o fim do comprimento do tubo.

#### **4.2.2 Massa de combustível**

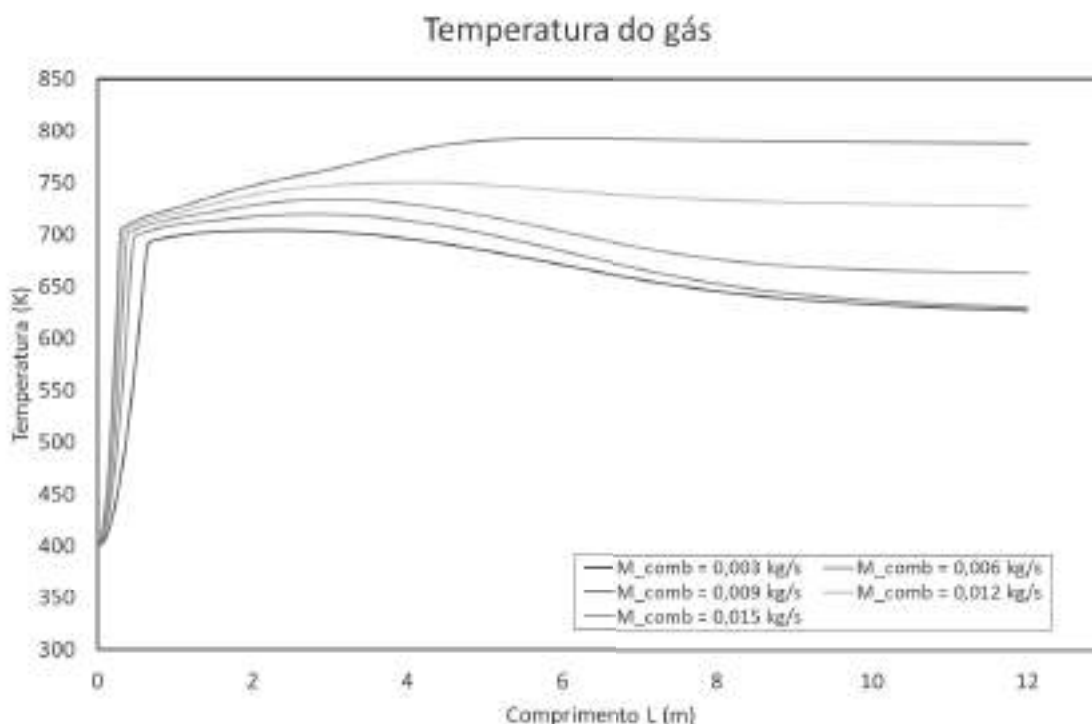
Na Figura 19 e 20, fez-se uma análise análoga, mas variando a massa de combustível injetado para queima no reformador.

**Figura 19:** Conversão de etanol ao longo de um tubo do reator variando a massa de combustível alimentado.



Fonte: Autores (2023)

**Figura 20:** Perfil de temperatura do gás ao longo de um tubo do reator variando a massa de combustível alimentado.



Fonte: Autores (2023)

**Tabela VI:** Conversão e seletividade ao fim do tubo variando a massa de combustível alimentado.

<b>Massa de combustível (kg/s)</b>	<b>Conversão (%)</b>	<b>Seletividade (%)</b>
0,003	26,54	26,42
0,006	49,58	31,23
0,009	70,08	35,51
0,012	94,22	36,15
0,015	99,98	51,65

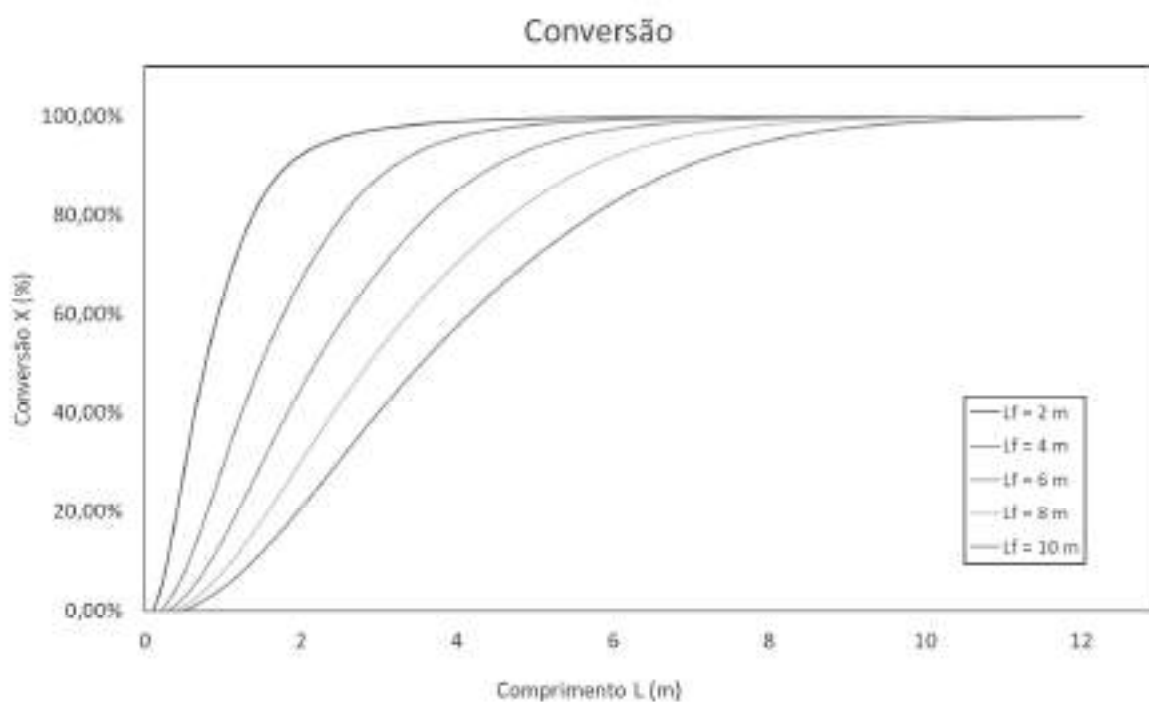
Observa-se que a massa de combustível atua alterando a temperatura média do gás ao longo do tubo. O aumento de temperatura leva a um aumento na taxa de consumo do etanol, o que explica o aumento da conversão de, tanto local quanto globalmente, conforme aumenta-se a massa de combustível. O efeito produzido pelo aumento da massa de combustível sobre a seletividade pode ser explicado provavelmente pelo aumento das constantes de equilíbrio das reações 3 e 4 (vide

Tópico 3.4) com o aumento da temperatura, fazendo com que a quantidade de metano no equilíbrio (final do reator) seja menor.

### 4.2.3 Tamanho da chama

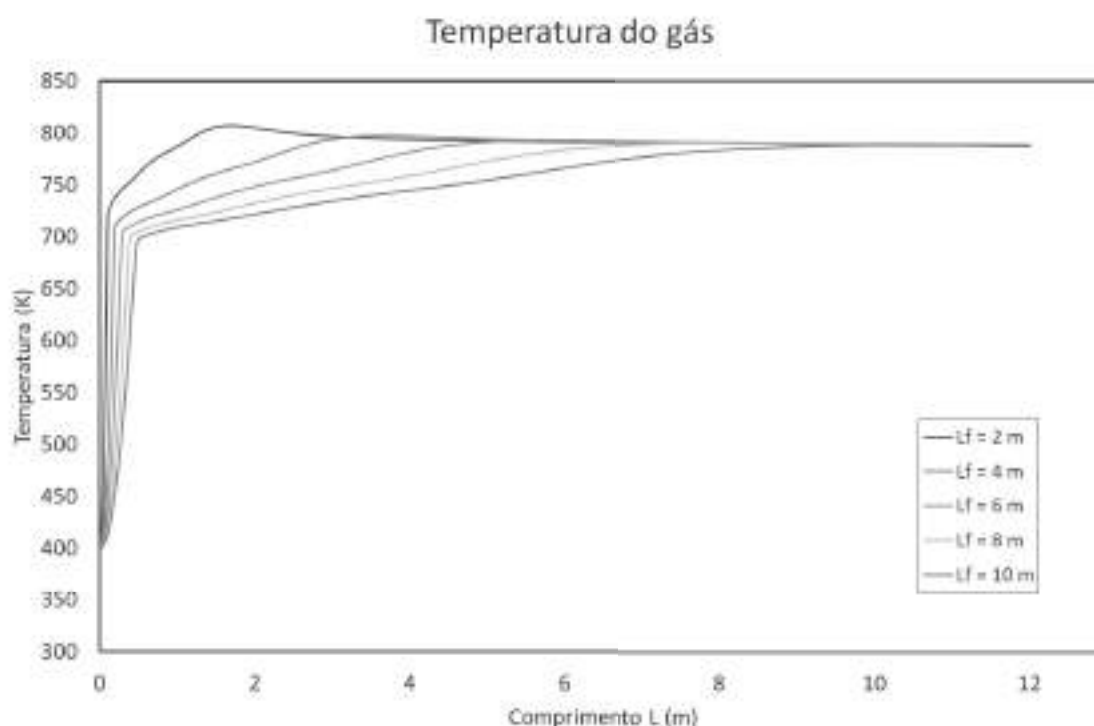
Variando o tamanho da chama da fornalha, obteve-se os resultados apresentados nas Figuras 21 e 22 e Tabela VII.

**Figura 21:** Conversão de etanol ao longo de um tubo do reator variando o tamanho da chama do reformador.



Fonte: Autores (2023)

**Figura 22:** Temperatura do gás ao longo de um tubo do reator variando o tamanho da chama do reformador.



Fonte: Autores (2023)

**Tabela VII:** Conversão e seletividade ao fim do tubo variando o tamanho da chama do reformador.

Tamanho da chama (m)	Conversão (%)	Seletividade (%)
2	100	51,64
4	99,99	51,54
6	99,98	51,65
8	99,93	51,59
10	99,77	51,73

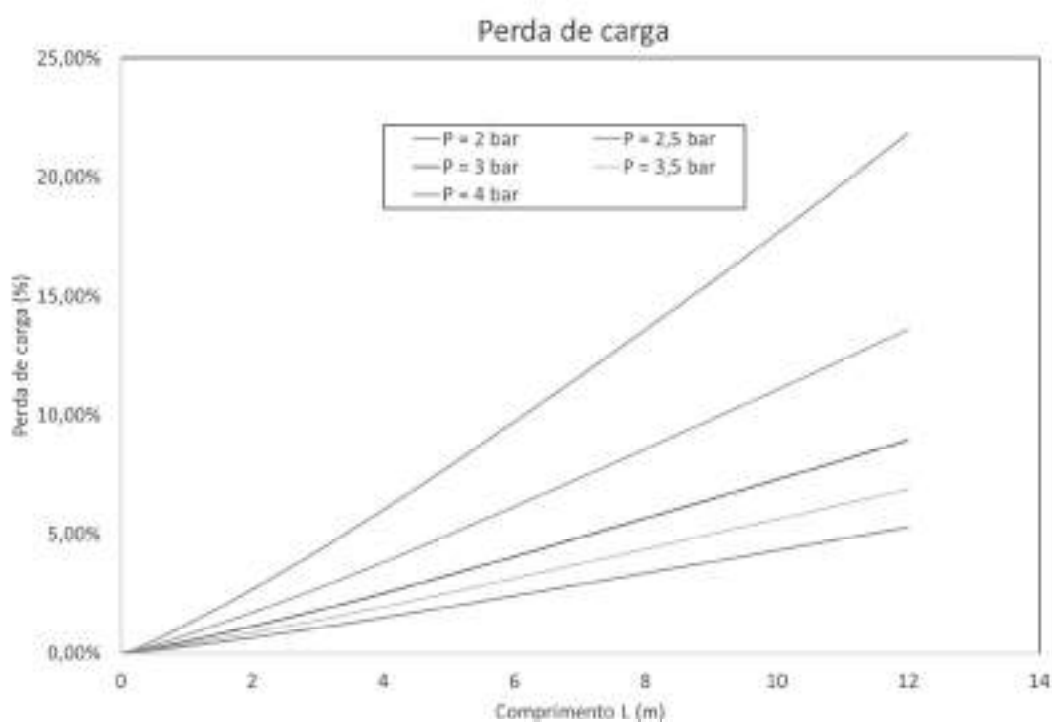
Enquanto o aumento da massa de combustível produzia um aumento na temperatura média, a alteração do tamanho da chama causa uma alteração no ponto em que a temperatura atinge seu pico. Desse modo, a diminuição do tamanho da chama faz com que o pico de temperatura ocorra em um ponto anterior do reator comparado com comprimentos de chama maiores. Isso explica o fato de a conversão aumentar mais rapidamente para tamanhos de chama menores. Como a

temperatura média ao longo do tubo não é alterada pelo comprimento de chama, a seletividade permanece praticamente constante.

#### 4.2.4 Pressão de entrada

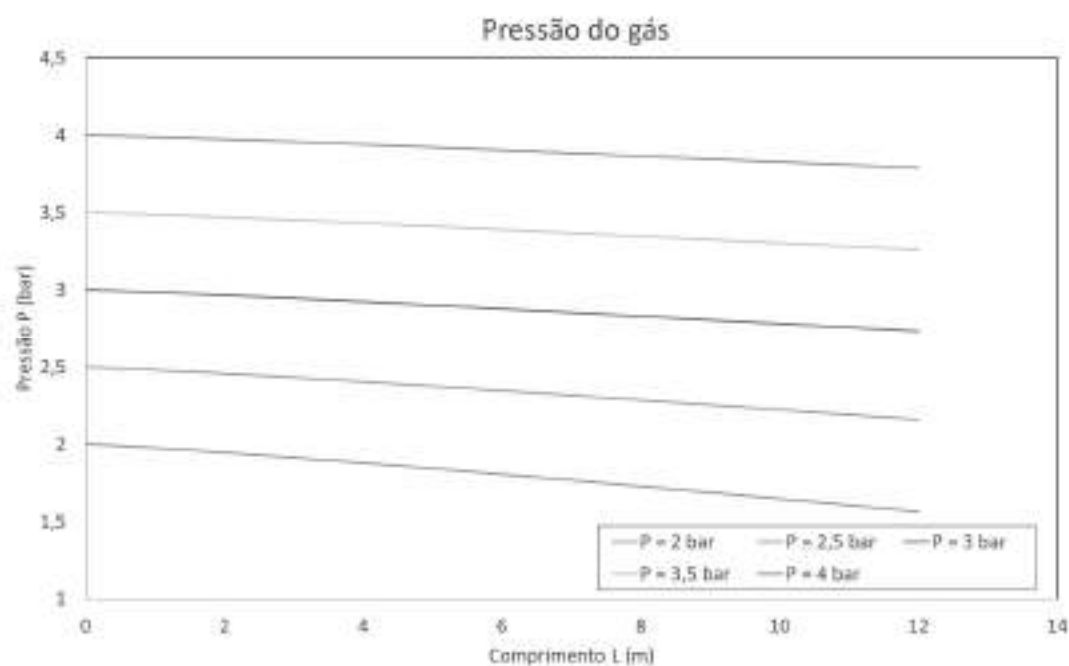
A pressão de entrada do reator foi variada para avaliar seu efeito na perda de carga assim como na pressão de saída do reator já que seu efeito na seletividade e conversão são desprezíveis, os resultados podem ser observados nas Figuras 23 e 24 a seguir:

**Figura 23:** Perda de carga ao longo de um tubo do reator variando a pressão inicial.



Fonte: Autores (2023)

**Figura 24:** Pressão do gás ao longo de um tubo do reator variando a pressão inicial.



Fonte: Autores (2023)

Então, o levantamento da perda de carga em porcentagem no final do reator em cada um dos casos na tabela VIII:

**Tabela VIII:** Perda de carga em função da pressão inicial.

<b>Pressão (Bar)</b>	<b>Perda de carga (%)</b>
2	21,84
2,5	13,603
3	9,374
3,5	6,885
4	5,288

Pode-se concluir pelo gráfico de pressão do gás, que a perda de carga em valores numéricos é muito próxima, cerca de 0,3 bar. Mas quando é visto em termos percentuais, quanto maior a pressão, menor é a perda. Então o valor ótimo é a menor pressão que faz o sistema ter uma perda de carga de menos de 10%, valor considerado ótimo para critérios de projeto de reformadores (SMITH, 2005), assim o valor de 3 bar é o mais adequado.

### 4.3 Discussões e recomendações

Com base nos resultados obtidos, cabe levantar alguns pontos importantes a respeito do que se pode extrair das análises realizadas e o que poderia ser feito em trabalhos futuros para refiná-las.

Primeiramente, podemos notar que a seletividade proporcionada pelo catalisador escolhido para a modelagem é bastante reduzida, chegando a, no máximo, pouco mais de 50% nas condições testadas para a operação do reator. Não se tem certeza se esse baixo valor de seletividade reflete o comportamento real do catalisador escolhido pelo autor do modelo ou se é fruto de algum erro nos ajustes dos parâmetros apresentados pelo artigo de referência.

Ainda assim, algumas sugestões interessantes podem ser propostas para aumentar a eficiência do processo de reforma a vapor de etanol utilizando este catalisador. Como vimos, o efluente do reator contém quantidades consideráveis de metano. Uma possibilidade interessante seria reciclar o metano separado nas etapas de purificação do hidrogênio de volta para o reator para que esse metano pudesse ser alimentado junto aos etanol e à água, ou ainda alimentado aos queimadores da fornalha do reformador para gerar o calor requerido pela reação.

No caso base, 0,0376 kg/s de  $\text{CH}_4$  deixa o reator enquanto a massa de combustível (gás natural) requerida pelos queimadores é de 0,015 kg/s. Portanto, o metano total gerado é mais que suficiente para alimentar os queimadores do reator, tornando o reator autossuficiente do ponto de vista da energia consumida. Isso poderia significar uma redução significativa dos custos operacionais do reator.

Outra observação interessante é de que a vazão molar de saída de monóxido de carbono é extremamente baixa, diferentemente do que ocorre no processo de reforma a vapor do metano, no qual o reformador principal normalmente produz mais CO e menos  $\text{CO}_2$ . Isso é um indicativo de que, utilizando o catalisador do modelo adotado neste trabalho, talvez não seja necessário acoplar reatores de *shift* após o reformador, uma vez que a quantidade de  $\text{H}_2$  adicional produzido pela unidade de *shift* seria desprezível dada a pequena quantidade de monóxido

alimentado a ela. Com isso, seria possível realizar uma economia considerável em custos de capital da planta.

A razão de alimentação Água/Etanol é também um importante parâmetro a ser considerado para uma futura otimização desse processo. observa-se que razões elevadas favorecem a conversão e a seletividade no reator. Além disso, razões mais elevadas entre o vapor e o etanol alimentados evitam a desativação do catalisador por formação de coque, como visto anteriormente. No entanto, aumentar a razão  $H_2O$ /etanol além de um certo valor pode reduzir a produção total de hidrogênio do reator, aumentando o custo do processo por unidade de massa produzida de  $H_2$ .

Por fim, o dimensionamento do comprimento dos tubos deve ser um ponto de atenção ao realizar o projeto de um reformador de etanol como o modelado. A depender das condições definidas para a operação do mesmo, sobretudo o tamanho da chama produzida pelo queimador, é possível que o comprimento dos tubos possa ser reduzido sem que haja redução significativa da conversão de etanol. Porém uma análise mais aprofundada seria necessária para tomar essa decisão de projeto.

## 5 CONCLUSÃO

Dentro do limite de bateria avaliado, no qual fez-se a modelagem apenas do reformador (reator e fornalha), os resultados indicaram que há diversos fatores que influenciam a performance da produção de hidrogênio, tais como a diluição do etanol na entrada, tamanho da chama e combustível empregado para aquecimento do sistema. Ainda sim, não é possível fazer uma conclusão definitiva acerca da viabilidade do processo de reforma a vapor do etanol apenas avaliando uma única operação, tendo em vista que há diversas outras etapas as quais deveriam ser contempladas na análise, tais como o reator de *shift* e purificação do hidrogênio para cumprir a especificação de mercado.

Por tratar-se de um processo pouco descrito na literatura, houveram dificuldades na aquisição de informações tanto para modelagem técnica quanto para uma eventual análise econômica. Do ponto de vista técnico, os modelos cinéticos encontrados na literatura muitas vezes não são coerentes ou são ajustados para condições muito específicas, além de frequentemente não reportarem todos os parâmetros pertinentes para sua implementação.

Do ponto de vista econômico, a falta de dados acaba por impossibilitar uma modelagem contemplando custos e eventuais ganhos com este processo os quais poderiam ter sido feitos para direcionar condições satisfatórias de produção de hidrogênio e dimensionamento coerente de equipamentos, utilidades e insumos.

Ressalta-se que, ainda que de forma preliminar, o processo de reforma a vapor do etanol tende a ser uma tecnologia interessante devido ao fato de utilizar uma matéria-prima renovável e produzir uma fonte energética de alto valor agregado.

Em relação à modelagem propriamente, a aplicação de método numérico em planilhas de Excel mostrou resultados satisfatórios para o modelo proposto, sendo uma ferramenta simples mas poderosa para realização de cálculos computacionais. Ao longo do estudo, constatou-se como principal dificuldade a falta de robustez ao

reduzir os número de passos numéricos realizados pelo programa, mas chegou-se a resultados coerentes a partir do momento que adotou-se passos menores para garantir a convergência.

Para futuros trabalhos, deve-se analisar de uma forma mais ampla o processo de reforma a vapor de etanol, contemplando operações unitárias significantes e cruciais para a performance final do processo. Uma avaliação econômica do processo também é interessante, auxiliada por softwares de simulação como o *Aspen Plus* ou correlatos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTON, Andre L. e SOUZA, Mariana M.V.M. e SCHMAL, Martin. **Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts**. *Catalysis Today*, v. 123, n. 1–4, p. 257–264, 30 Maio 2007.

BARRETO, Ellis. Produção de etanol no Brasil pode dobrar em uma década, aponta Embrapa. **CNN Brasil**, 2022. Disponível em: <https://www.cnnbrasil.com.br/economia/producao-de-etanol-no-brasil-pode-dobrar-em-uma-decada-aponta-embrapa/>. Acesso em: 14 abr. 2023.

BASTOS, Valéria Delgado. ETANOL, ALCOOLQUÍMICA E BIORREFINARIAS. **BNDES**, 2007. Disponível em: [https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2527/1/BS%2025%20Etanol%2c%20Alcoolquímica%20e%20Biorrefinarias\\_P.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2527/1/BS%2025%20Etanol%2c%20Alcoolquímica%20e%20Biorrefinarias_P.pdf) . Acesso em: 14 abr. 2023.

BOUDREAU, Justin e ROCHELEAU, Anne. **COMPARISON OF CATALYST GEOMETRIES USING COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS FOR METHANE STEAM REFORMING A Major Qualifying Project Report**. . [S.l: s.n.], 2010.

COMPAGNONI, Matteo e colab. **Techno-economic Analysis of a Bioethanol to Hydrogen Centralized Plant**. *Energy and Fuels*, v. 31, n. 11, p. 12988–12996, 16 Nov 2017.

Empresa de Pesquisa Energética. Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio. **Empresa de Pesquisa Energética**, 2021. Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidrogenio\\_23Fev2021NT%20\(2\).pdf#search=bases%20para%20a%20consolidacao](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidrogenio_23Fev2021NT%20(2).pdf#search=bases%20para%20a%20consolidacao) . Acesso em: 14 abr. 2023.

Empresa de Pesquisa Energética. Hidrogênio Azul: Produção a partir da reforma do gás natural com CCUS. **Empresa de Pesquisa Energética**, 2022. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-654/NT%20Hidrogenio%20Azul.pdf> . Acesso em: 14 abr. 2023.

Empresa de Pesquisa Energética. Hidrogênio Cinza: Produção a partir da reforma do gás natural. **Empresa de Pesquisa Energética**, 2022. Disponível em:

<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-654/NT%20Hidrogênio%20Cinza.pdf#search=Hidrogênio%20cinza> . Acesso em: 14 abr. 2023.

Engineering ToolBox. Fuels - Higher and Lower Calorific Values. **Engineering ToolBox**, 2003. Disponível em:

[https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d\\_169.html](https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html) Acesso em: 14 abr. 2023.

FARSHCHI TABRIZI, Farshad e MOUSAVI, Seyed Amir Hossein Seyed e ATASHI, Hossein. **Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches**. Energy Conversion and Management, v. 103, p. 1065–1077, 31 Jul 2015.

FERREIRA-APARICIO, Paloma e BENITO, M. J. e SANZ, J. L. **New trends in reforming technologies: From hydrogen industrial plants to multifuel microreformers**. Catalysis Reviews - Science and Engineering. [S.l: s.n.], 2005

FOGLER, H. Scoot. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC - LIVROS TÉCNICOS E CIENTÍFICOS EDITORA S.A., 2009.

HARYANTO, Agus e colab. **Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review**. Energy and Fuels. [S.l: s.n.], Set 2005

Hyde, D. e colab. **Zone 3 Users Manual, AERE-R 11652**, 1985

HOSSEINI, Seyed Ehsan e WAHID, Mazlan Abdul. **Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 1 Maio 2016

IULIANELLI, Adolfo e colab. **Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review**. Catalysis Reviews - Science and Engineering, v. 58, n. 1, p. 1–35, 2 Jan 2016.

KAIWEN, Li e BIN, Yu e TAO, Zhang. **Economic analysis of hydrogen production from steam reforming process: A literature review**. Energy

Sources, Part B: Economics, Planning and Policy. [S.I.]: Taylor and Francis Inc. , 1 Fev 2018

KATEBAH, Mary e AL-RAWASHDEH, Ma'moun e LINKE, Patrick. **Analysis of hydrogen production costs in Steam-Methane Reforming considering integration with electrolysis and CO2 capture**. Cleaner Engineering and Technology, v. 10, 1 Out 2022.

KHAMHAENG, P. e colab. **Techno-economic analysis of hydrogen production from dehydrogenation and steam reforming of ethanol for carbon dioxide conversion to methanol**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 46, n. 60, p. 30891–30902, 1 Set 2021.

KOLITCHEFF, Svetan e colab. **Tortuosity of mesoporous alumina catalyst supports: Influence of the pore network organization**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 248, p. 91–98, 2017.

LAO, Liangfeng e colab. **CFD modeling and control of a steam methane reforming reactor**. Chemical Engineering Science, v. 148, p. 78–92, 12 Jul 2016.

LATHAM, Dean A. e colab. **Mathematical modeling of an industrial steam-methane reformer for on-line deployment**. Fuel Processing Technology, v. 92, n. 8, p. 1574–1586, Ago 2011.

LEE, Shinje e colab. **Scenario-based techno-economic analysis of steam methane reforming process for hydrogen production**. Applied Sciences (Switzerland), v. 11, n. 13, 1 Jul 2021.

LEVA, Max e GRUMMER, Milton. **INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY 415**. . Pittisburgh: [s.n.], Mar 1948. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>> .

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2011.

MA, Yin e colab. **Hydrogen and ethanol: Production, storage, and transportation**. International Journal of Hydrogen Energy. [S.I.]: Elsevier Ltd. , 5 Ago 2021

MADIGAN, Michael T. *et al.* **Microbiologia de Brock**. 14. ed. São Paulo: Artmed, 2016.

MAS, V. e colab. **A kinetic study of ethanol steam reforming using a nickel based catalyst.** Topics in Catalysis, v. 51, n. 1–4, p. 39–48, Dez 2008.

Ministério de Minas e Energia. Biocombustíveis. **Ministério de Minas e Energia**, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/biocombustiveis> Acesso em: 14 abr. 2023.

MIRABAL, Samantha T. **AN ECONOMIC ANALYSIS OF HYDROGEN PRODUCTION TECHNOLOGIES USING RENEWABLE ENERGY RESOURCES.** . [S.l: s.n.], 2003.

NEIVA, L.S. **A STUDY ON THE CHARACTERISTICS OF THE REFORMING OF METHANE: A REVIEW.** Brazilian Journal of Petroleum and Gas, p. 119–127, 30 Set 2010.

NOVA CANA. Processos de fabricação de etanol. **NOVA CANA**, 2012. Disponível em: <https://www.novacana.com/noticias/fabricacao> . Acesso em: 14 abr. 2023.

PUNASE, Kumargaurao D. e RAO, Nihal e VIJAY, P. **A review on mechanistic kinetic models of ethanol steam reforming for hydrogen production using a fixed bed reactor.** Chemical Papers. [S.l.]: Springer International Publishing. , 10 Maio 2019

QUIRINO, Poliana P.S. e colab. **Modeling and Simulation of an Industrial Top-Fired Methane Steam Reforming Unit.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 59, n. 24, p. 11250–11264, 17 Jun 2020.

REUTERS, Paulo Whitaker Da Reuters. Shell e Raízen fazem parceria com USP para produção de hidrogênio de etanol. **CNN Brasil**, 2022. Disponível em: [https://www.cnnbrasil.com.br/economia/shell-e-raizen-fazem-parceria-com-usp-para-producao-de-hidrogenio-de-etanol/#:~:text=Shell%20e%20Raizen%20fazem%20parceria%20com%20USP%20para%20produção%20de%20hidrogênio%20de%20etanol,-Está%20prevista%20a&text=A%20Shell%20Brasil%20e%20a,quinta-feira%20\(1º\)](https://www.cnnbrasil.com.br/economia/shell-e-raizen-fazem-parceria-com-usp-para-producao-de-hidrogenio-de-etanol/#:~:text=Shell%20e%20Raizen%20fazem%20parceria%20com%20USP%20para%20produção%20de%20hidrogênio%20de%20etanol,-Está%20prevista%20a&text=A%20Shell%20Brasil%20e%20a,quinta-feira%20(1º)) . Acesso em: 14 abr. 2023.

ROSSETTI, Ilenia e COMPAGNONI, Matteo e TORLI, Mauro. **Process simulation and optimisation of H<sub>2</sub> production from ethanol steam reforming and its use in fuel cells. 1. Thermodynamic and kinetic analysis.** Chemical Engineering Journal, v. 281, p. 1024–1035, 7 Maio 2015.

ROSTRUP-NIELSEN, Jens R. **Syngas in perspective**. Catalysis Today. [S.l.: s.n.], 2002.

SAHOO, D. R. e colab. **Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst**. Chemical Engineering Journal, v. 125, n. 3, p. 139–147, 15 Jan 2007.

SCHÄDEL, Benjamin T. e DUISBERG, Matthias e DEUTSCHMANN, Olaf. **Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst**. Catalysis Today, v. 142, n. 1–2, p. 42–51, 15 Abr 2009.

SLINN, Matthew e colab. **Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen**. Bioresource Technology, v. 99, n. 13, p. 5851–5858, Set 2008.

SMITH, Robin. **Chemical Process Design and Integration**. Hoboken: Jon Wiley & Sons, Ltd, 2005.

SONG, Hua e OZKAN, Umit S. **Economic analysis of hydrogen production through a bio-ethanol steam reforming process: Sensitivity analyses and cost estimations**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, n. 1, p. 127–134, Jan 2010.

SVEHLA, Roger A.. **Estimated Viscosities and Thermal Conductivities of Gases at High Temperatures**. 1. ed. Washington D.C.: U.S. Government Printing Office, 1962.

TACCHINO, Valeria e colab. **Multi-scale model of a top-fired steam methane reforming reactor and validation with industrial experimental data**. Chemical Engineering Journal, v. 428, 15 Jan 2022.

VICENTE, Jorge e colab. **Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, n. 24, p. 12586–12596, 13 Ago 2014.

VIDAL, Maria De Fátima. Agroindústria - Etanol. **Banco do Nordeste**, 2022. Disponível em: [https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1409/3/2022\\_CDS\\_237.pdf](https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1409/3/2022_CDS_237.pdf) . Acesso em: 14 abr. 2023.

WILHELM, D J e colab. **Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook q.** Fuel Processing Technology. [S.l: s.n.], 2001. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/fuproc](http://www.elsevier.com/locate/fuproc)> .

WU, Y. J. e colab. **Simplified kinetic model for steam reforming of ethanol on a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.** Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 92, n. 1, p. 116–130, 2014.

ZHANG, Haotian e SUN, Zhuxing e HU, Yun Hang. **Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 1 Out 2021

## APÊNDICES

### APÊNDICE A - Calor específico dos componentes em função da temperatura

Para determinar os calores específicos dos componentes puros no estado gasoso, foi utilizada a equação de Shomate, com os parâmetros obtidos pelo NIST (NIST):

$$C_p(T) = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + \frac{E}{t^2} \quad (\text{A.1})$$

Com  $t = T/1000$  (K)

**Tabela A.1:** Coeficientes da Equação de Shomate para os componentes puros no estado gasoso.

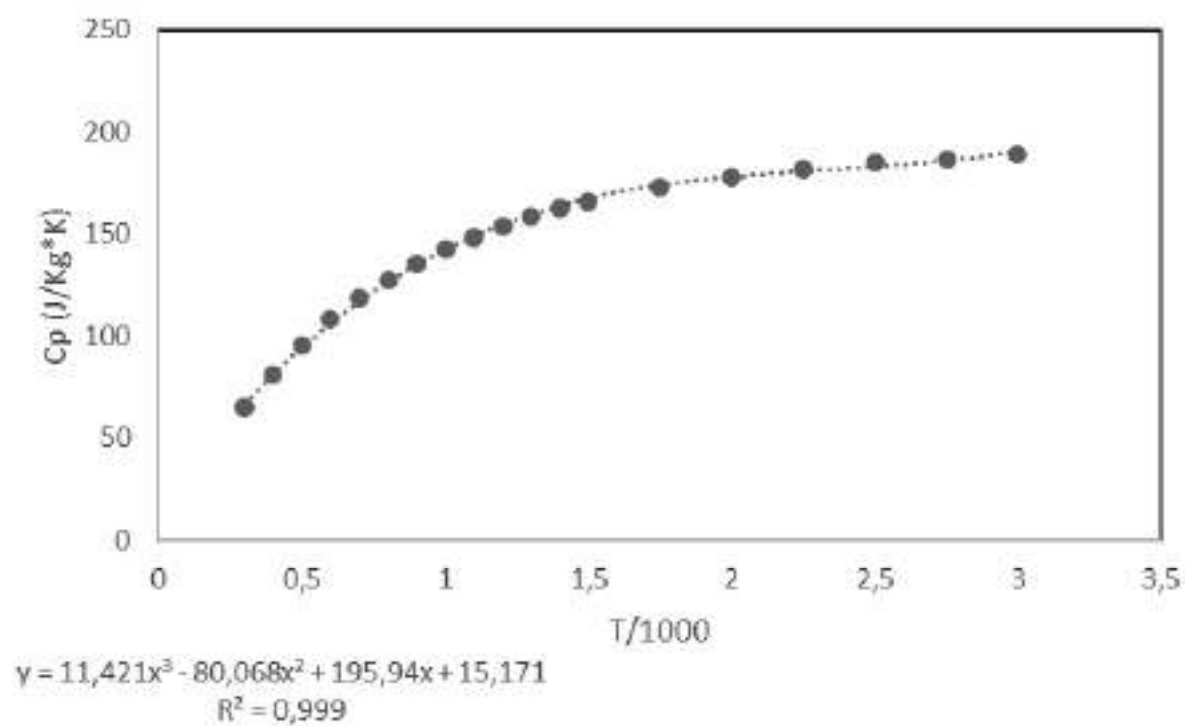
	A	B	C	D	E
H <sub>2</sub> O	30,092	6,832514	6,793435	-2,53448	0,082139
CO	25,56759	6,09613	4,054656	-2,671301	0,131021
CO <sub>2</sub>	24,99735	55,18696	-33,69137	7,948387	-0,136638
CH <sub>4</sub>	-0,703029	108,4773	-42,52157	5,862788	0,678565
H <sub>2</sub>	33,066178	-11,363417	11,432816	-2,772874	-0,158558

Como não foram encontrados os parâmetros da Equação de Shomate para o etanol gasoso, foi calculado seu  $C_p$  desenvolvendo uma regressão com base em dados empíricos obtidos do NIST presentes na tabela A.2. O resultado da regressão está na Figura A.1.

**Tabela A.2:** Dados experimentais de calor específico de etanol gasoso conforme o NIST.

<b>Cp (J/kg*K)</b>	<b>Temp (K)</b>	<b>T/1000</b>
65,21	298,15	0,29815
65,49	300	0,3
81,22	400	0,4
95,78	500	0,5
108,24	600	0,6
118,83	700	0,7
127,92	800	0,8
135,81	900	0,9
142,68	1000	1
148,68	1100	1,1
153,92	1200	1,2
158,49	1300	1,3
162,5	1400	1,4
166,01	1500	1,5
173	1750	1,75
178,2	2000	2
182	2250	2,25
184,9	2500	2,5
187	2750	2,75
189	3000	3

**Figura A.1:** Resultado da regressão para os dados empíricos de calor específico do etanol gasoso.



Fonte: Autores (2023)

## APÊNDICE B - Densidade da mistura em função da temperatura

Para determinar a densidade da mistura, foi realizada a hipótese de gás ideal e utilizada a seguinte equação para determinar a densidade molar:

$$\rho_{molar} = \frac{P}{RT} \quad (B.1)$$

Então para determinar a densidade, foi calculada a massa molar média, realizando uma média ponderada das massas molares dos componentes do fluido, assim determinando a densidade:

$$MM_{média} = MM_{CO_2} \cdot y_{CO_2} + MM_{H_2} \cdot y_{H_2} + MM_{CO} \cdot y_{CO} + MM_{CH_4} \cdot y_{CH_4} + MM_{etanol} \cdot y_{etanol} \quad (B.2)$$

$$\rho_g = \rho_{molar} \cdot MM_{média} \quad (B.3)$$

## APÊNDICE C - Condutividade térmica dos componentes em função da temperatura

Para obter a condutividade térmica dos componentes nas condições internas ao reator foi necessário traçar curvas de tendência com base nos valores presentes na tabela C.1 abaixo, cujos dados foram retirados de [NASA]. Foi necessário tal tratamento devido às condições diferenciadas às quais os gases são submetidos, apenas encontrando dados no texto referenciado.

**Tabela C.1:** Dados de condutividade térmica em função da temperatura.

<b>Condutividade Térmica <math>\lambda \cdot 10^6</math> [cal/(cm s K)]</b>					
<b>Temperatura (K)</b>	<b>CO</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
300	63	85	43,5	-	69,9
400	79,4	120,9	61,8	-	93
500	94,1	162,9	79,8	633,2	119
600	108,6	208,5	97,2	714,7	147,3
700	123,1	256,2	114,1	791,9	177,5
800	137,4	304,8	130,2	867,6	209,4
900	151,2	353,8	145,7	944,2	242,5
1000	164,6	402,7	160,5	1022,4	276,9
1100	177,6	450,8	174,7	1100,4	312,2
1200	190,1	497,2	188,4	1178,4	348
1300	202,4	543,5	201,6	1257,3	384,1
1400	214,4	587,8	214,3	1336	420,1
1500	226,3	630,5	226,6	14143	456
1600	237,7	671,9	238,5	14923	491,5

De acordo com os dados foram obtidas as curvas seguintes, com seus respectivos R<sup>2</sup>.

$$\lambda(T) = C + B \cdot T + A \cdot T^2 \quad (C.1)$$

Com T em K,  $\lambda$  em [cal/(cm s K)]

**Tabela C.2:** Coeficientes do polinômio  $\lambda(T)$ .

	<b>A(x10<sup>11</sup>)</b>	<b>B(x10<sup>7</sup>)</b>	<b>C(x10<sup>5</sup>)</b>
H <sub>2</sub> O	4,9636	2,36166346	-0,9548928571
CO	-1,66000	1,65246016	1,5752719780
CO <sub>2</sub>	-2,8915	2,04584341	- 1,5210824176
CH <sub>4</sub>	-0,0776	4,65129533	-6,4153653846
H <sub>2</sub>	0,7008	7,64412879	25,1515303030

Por fim, uma vez determinada a condutividade térmica de cada componente puro, a condutividade térmica da mistura gasosa foi calculada por uma média ponderada pelas frações de cada componente tal como descrito na Equação A.2.

$$\lambda_g = \lambda_{CO_2} \cdot y_{CO_2} + \lambda_{H_2} \cdot y_{H_2} + \lambda_{CO} \cdot y_{CO} + \lambda_{CH_4} \cdot y_{CH_4} + \lambda_{etanol} \cdot y_{etanol} \quad (C.2)$$

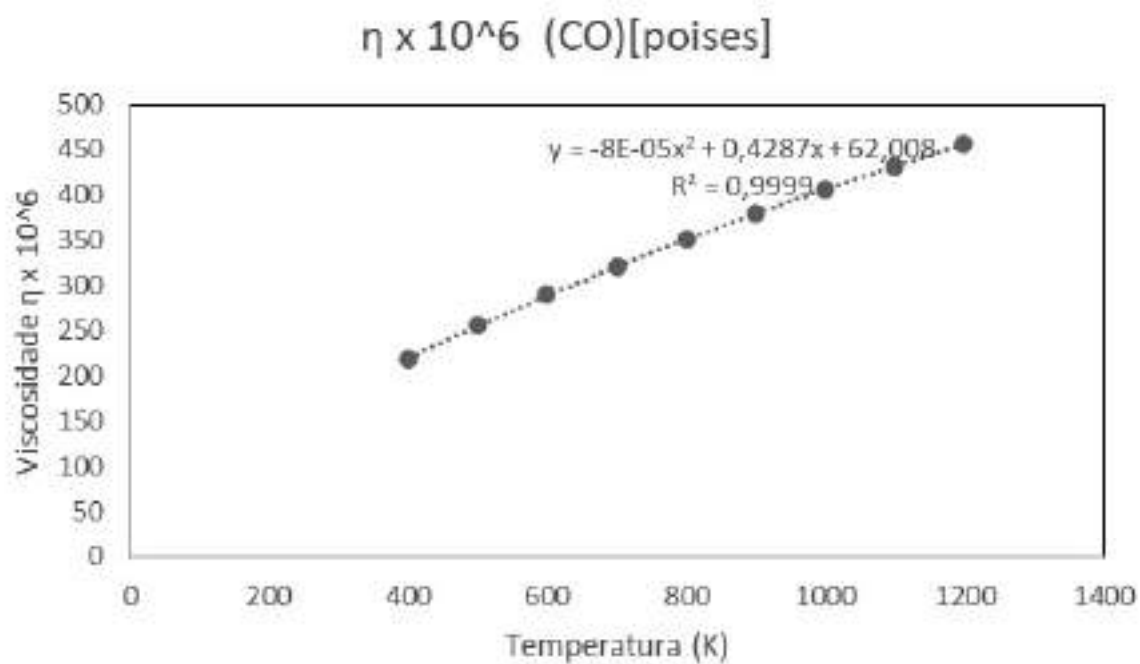
## APÊNDICE D - Viscosidade dos componentes em função da temperatura

A viscosidade dos gases, foram coletados valores de viscosidade para diferentes temperaturas e, com os valores obtidos, foram feitas regressões entre as viscosidades em função da temperatura para cada componente. Os resultados estão disponíveis na tabela D.1 a seguir (SVEHLA, 1962):

**Tabela D.1:** Viscosidades de cada gás em cada temperatura.

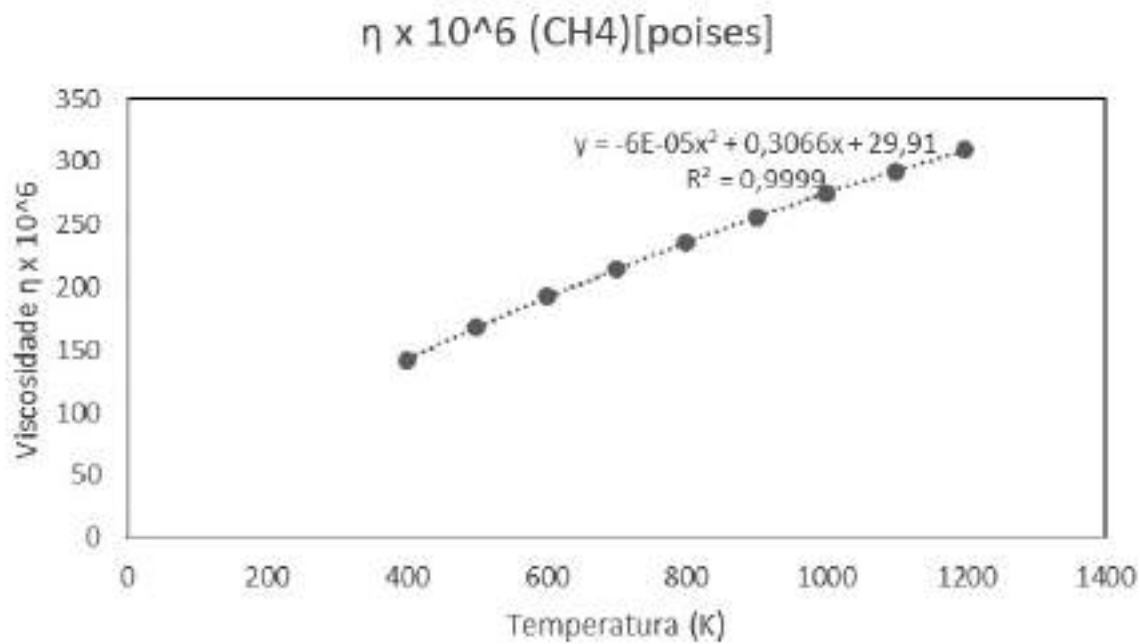
Viscosidades $\mu \cdot 10^6$ [poises]					
Temperatura (K)	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
400	219,1	141,8	196	108,6	143,2
500	255,9	168,4	235,4	126,1	178,6
600	289,8	192,5	271,4	142	214,9
700	321,4	214,8	304,8	156,8	251,5
800	351,1	235,6	335,9	170,8	287,9
900	379,2	255,4	365,3	184,5	323,5
1000	405,8	274,5	393,1	197,8	358,7
1100	431,4	292,4	419,7	210,5	393,2
1200	456,2	309,9	445,4	222,8	426,7

**Figura D.1:** Curva da viscosidade no CO com a equação da regressão formada .



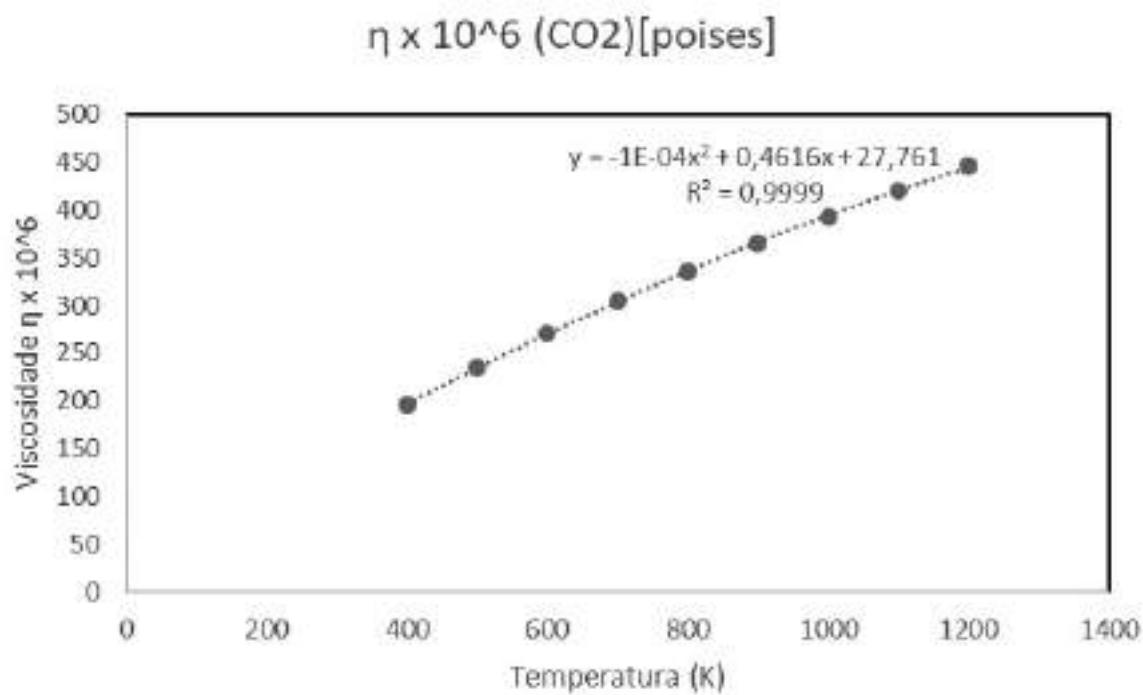
Fonte: Autores, 2023

**Figura D.2:** Curva da viscosidade no CH<sub>4</sub> com a equação da regressão formada.



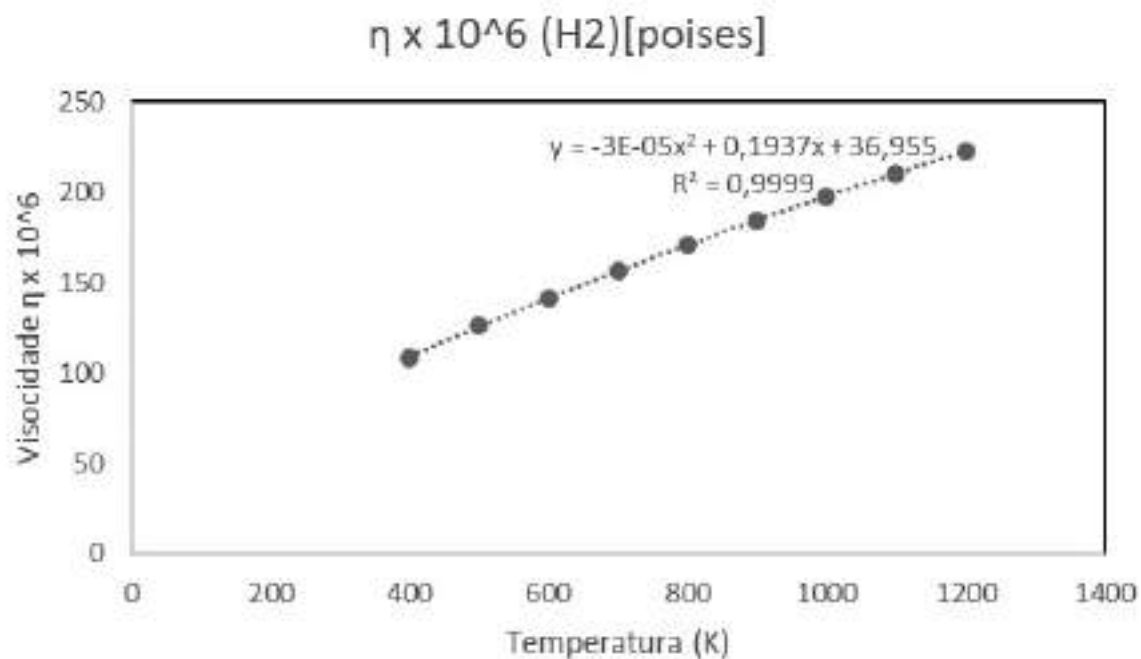
Fonte: Autores, 2023

**Figura D.3:** Curva da viscosidade no CO<sub>2</sub> com a equação da regressão formada.



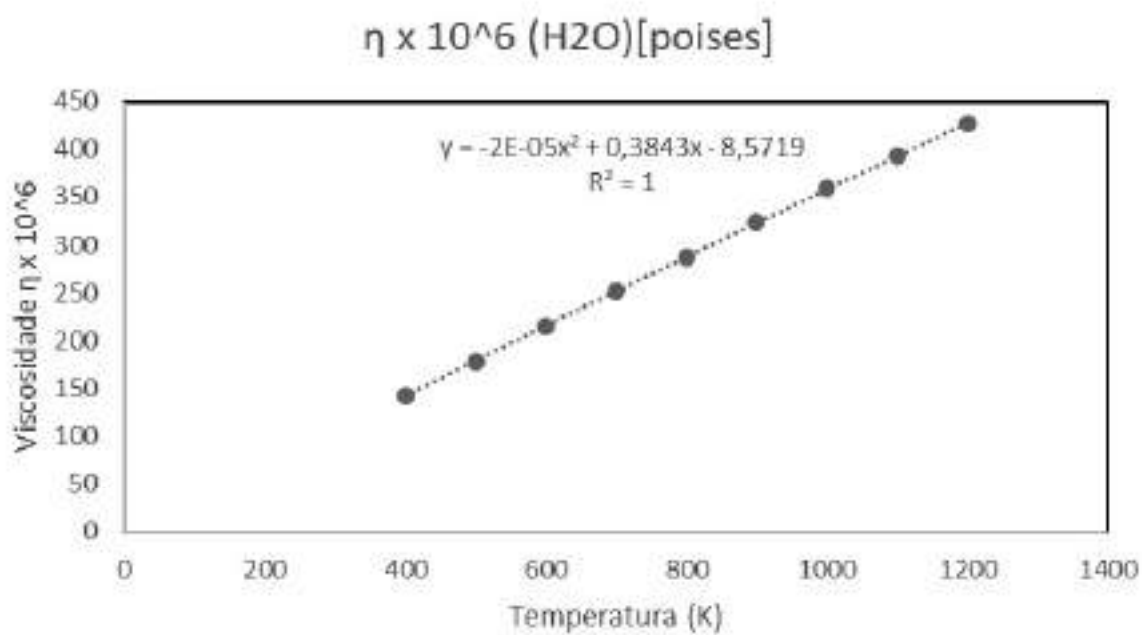
Fonte: Autores, 2023

**Figura D.4:** Curva da viscosidade no H<sub>2</sub> com a equação da regressão formada.



Fonte: Autores, 2023

**Figura D.5:** Curva da viscosidade no H<sub>2</sub>O com a equação da regressão formada.



Fonte: Autores, 2023

Para o etanol, pelos valores não serem encontrados, os valores de viscosidade foram calculados da seguinte forma:

$$\mu \cdot 10^6 = \frac{26,693\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (D.1)$$

Em que:

$$\Omega^{(2,2)*} = \exp[0,46641 - 0,56991(\ln T^*) + 0,19591(\ln T^*)^2 - 0,03879(\ln T^*)^3 + 0,00259(\ln T^*)^4] \quad (D.2)$$

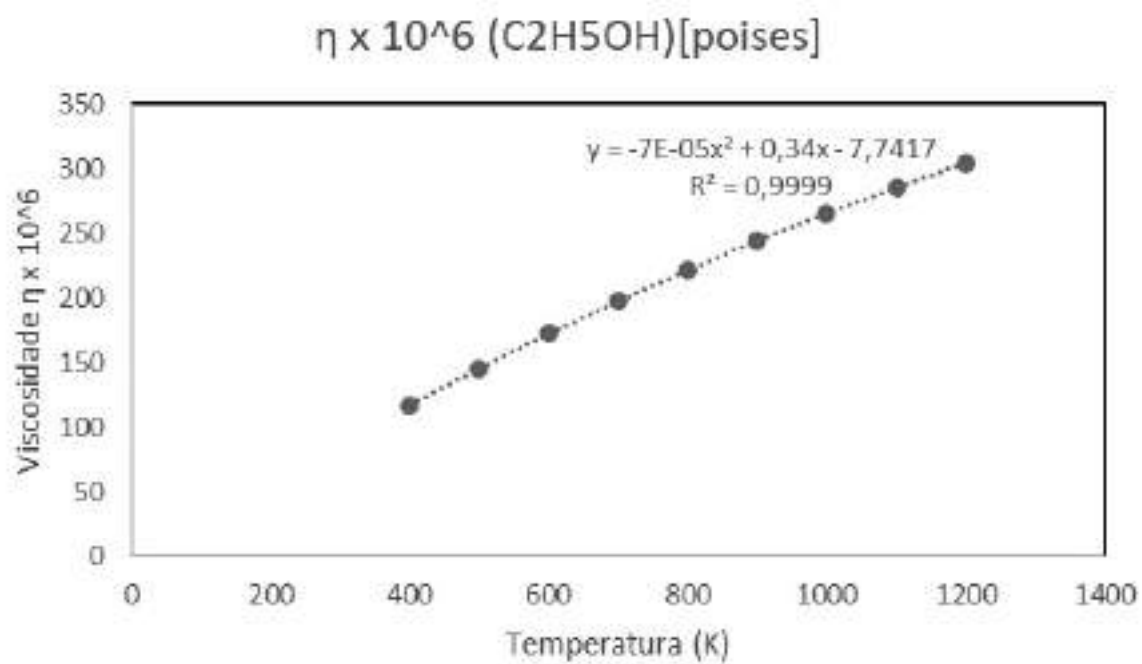
Com  $T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$ , em que  $\varepsilon/T = 362,6$  e  $\sigma = 4,53$ , obtém-se os seguintes resultados:

**Tabela D.2:** Resultados dos cálculos para a determinação da viscosidade do etanol.

Temperatura	T*	$\Omega(2,2)^*$	$10^6$ [poises]
400	1,103144	1,510476	116,9031915
500	1,37893	1,353391	145,8719567
600	1,654716	1,252126	172,7179785
700	1,930502	1,181126	197,7710745
800	2,206288	1,128369	221,3115297
900	2,482074	1,087459	243,5670653
1000	2,75786	1,054682	264,7211711
1100	3,033646	1,027732	284,9222684
1200	3,309432	1,005104	304,2913985

Desta forma, obtém a seguinte correlação:

**Figura D6:** Curva da viscosidade do etanol com a equação da regressão formada.



Fonte: Autores, 2023

## APÊNDICE E - Entalpia de formação no estado padrão

As entalpias de formação dos componentes é dada pelo NIST e possuem os seguintes valores:

**Tabela E.1:** Valores das entalpias de formação padrão dos componentes

Componente	Entalpia de formação $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
Etanol	-234
H <sub>2</sub> O	-242
CO	-110,53
CO <sub>2</sub>	-393,52
CH <sub>4</sub>	-74,6
H <sub>2</sub>	0

Então, para determinar as entalpias das reações, utiliza-se a equação:

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T) \quad (E.1)$$

Assim, obtendo os valores das entalpias padrão das reações do processo:

**Tabela E.2:** Valores das entalpias das reações presentes.

Reação	Entalpia de reação $\Delta_r H^\circ$ (kJ/mol)
r1	-192,96
r2	7,71
r3	205,9
r4	164,73

## APÊNDICE F - Módulo de thiele modificado

O cálculo do módulo de Thiele para partículas com uma geometria qualquer pode ser realizado utilizando o chamado módulo de Thiele modificado. Para uma reação de primeira ordem, podemos escrevê-lo como (LEVENSPIEL, 1999):

$$M_T = L \cdot \sqrt{\frac{k_1' \cdot S_a \cdot \rho_c}{D_e}} \quad (F.1)$$

$k_1'$  é a constante cinética da reação expressa em  $m/s$ ,  $S_a$  é a área específica do catalisador utilizado, expressa em  $m^2/kg$  de catalisador e  $\rho_c$  é a densidade do catalisador em  $kg/m^3$ .  $L$  por sua vez é o comprimento característico da partícula de catalisador, dada por:

$$L = \frac{\text{Volume partícula}}{\text{Área superficial partícula}} \quad (F.2)$$

Para uma partícula com geometria de cilindro maciço finito, ou seja, um cilindro em que o comprimento e o diâmetro possuem mesma ordem de grandeza, temos:

$$L = \frac{\pi \cdot \left(\frac{d_p}{2}\right)^2 \cdot h}{2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_p}{2}\right)^2 + \pi \cdot d_p \cdot h} \quad (F.3)$$

Onde  $d_p$  é o diâmetro do pellet cilíndrico e  $h$  é o comprimento (altura) do cilindro.

Para modelos cinéticos que não seguem uma lei de potências, como o modelo utilizado adotado neste trabalho, a dedução da expressão do módulo de Thiele é mais complexa. Para não comprometer a simplicidade do modelo, optou-se por ajustar uma cinética de primeira ordem que se aproxima razoavelmente da cinética verdadeira do consumo do etanol (calculada a partir do modelo adotado) e

utilizou-se essa cinética aproximada de primeira ordem para o cálculo do módulo de Thiele modificado a partir da Equação F.4.

Para isso, calculou-se o parâmetro  $k_1$ , em  $\text{mol}/(\text{s} \times \text{kg} \times \text{bar})$ , tal que a soma dos quadrados das diferenças entre a vazão molar calculada pelo modelo real e pelo modelo de primeira ordem assumisse valor mínimo:

$$S = \sum_w \left[ F_{\text{Etanol}, \text{mod}}(w) - F_{\text{Etanol}, 1^{\text{a}} \text{ ordem}}(w) \right]^2 \quad (\text{F.4})$$

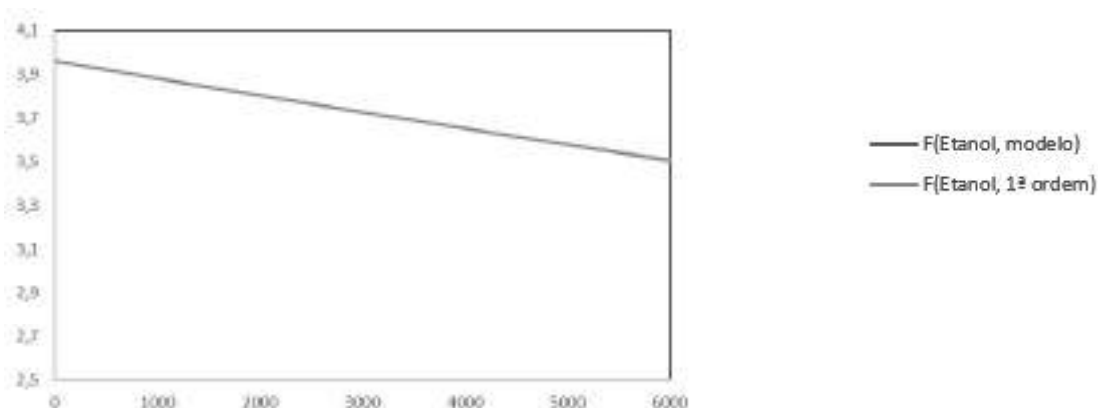
Onde:

$$\frac{dF_{\text{Etanol}, 1^{\text{a}} \text{ ordem}}}{dw} = -k_1 P_{\text{Etanol}} \quad (\text{F.5})$$

Para isso, fixou-se a pressão e a temperatura ao longo do tubo e escolheu-se uma razão de alimentação etanol/água de 1:10 (próxima ao que se utilizou na modelagem do processo em si).

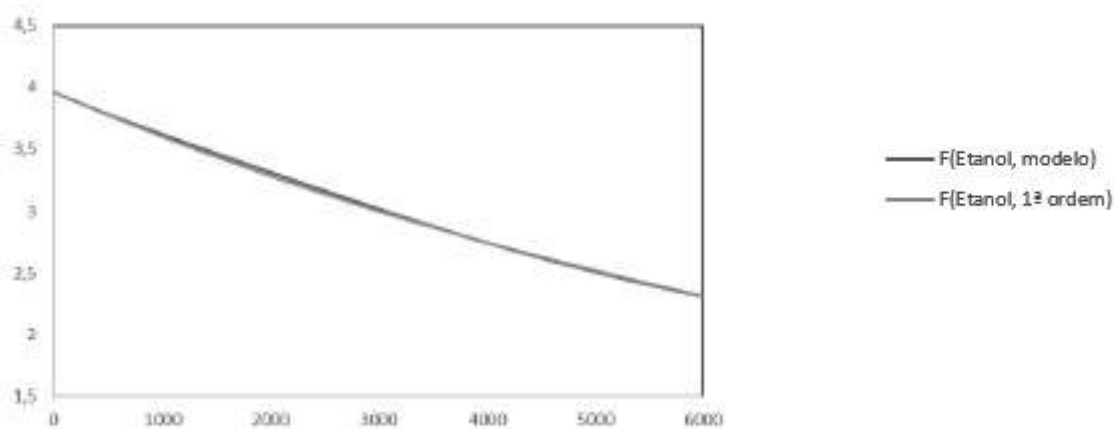
Repetiu-se esse procedimento para algumas temperaturas diferentes a fim de determinar a dependência de  $k_1$  com a temperatura. Os gráficos a seguir comparam as curvas da vazão molar real de etanol e da vazão ajustada:

**Figura F.1:** Comparação da vazão molar real e ajustada do etanol para  $P = 1 \text{ bar}$  e  $T = 725 \text{ K}$ .



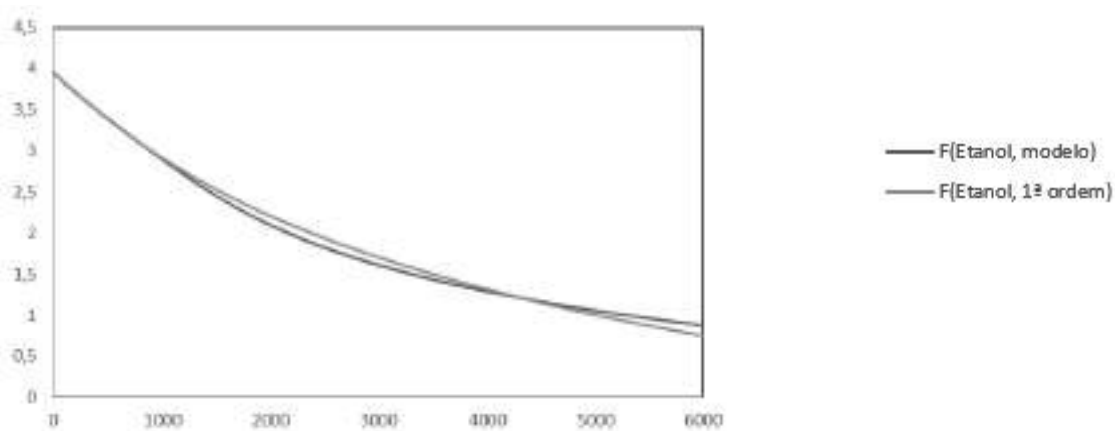
Fonte: Autores, 2023

**Figura F.2:** Comparação da vazão molar real e ajustada do etanol para  $P = 1$  bar e  $T = 750$  K.



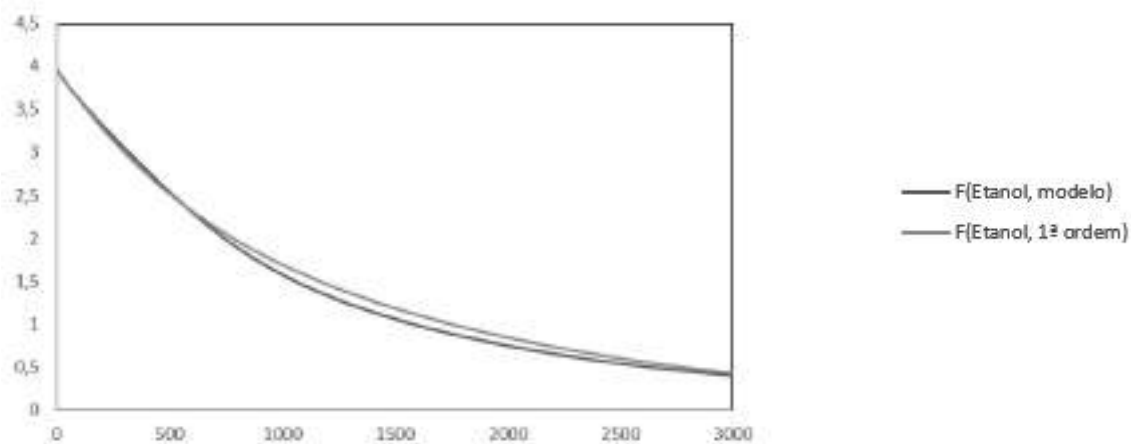
Fonte: Autores, 2023

**Figura F.3:** Comparação da vazão molar real e ajustada do etanol para  $P = 1$  bar e  $T = 775$  K.



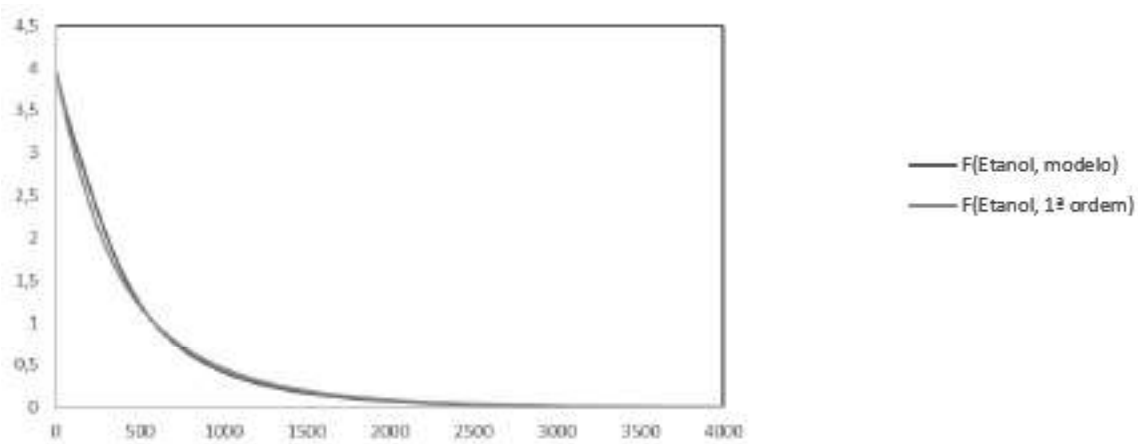
Fonte: Autores, 2023

**Figura F.4:** Comparação da vazão molar real e ajustada do etanol para  $P = 1$  bar e  $T = 800$  K.



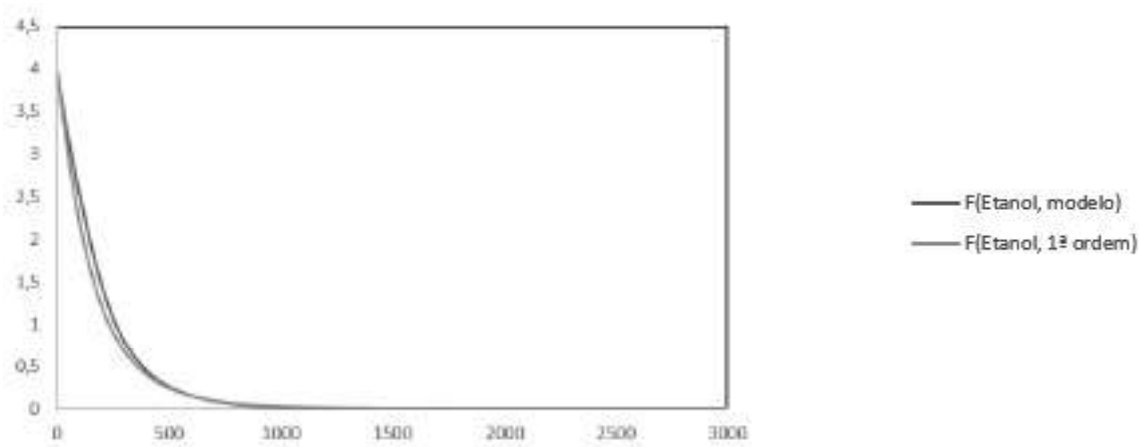
Fonte: Autores, 2023

**Figura F.5:** Comparação da vazão molar real e ajustada do etanol para  $P = 1$  bar e  $T = 825$  K.



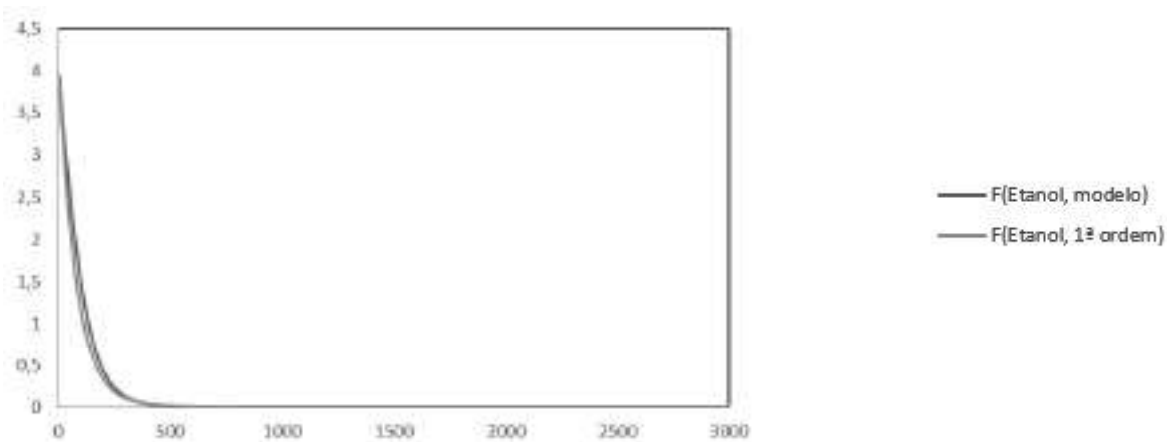
Fonte: Autores, 2023

**Figura F.6:** Comparação da vazão molar real e ajustada do etanol para  $P = 1$  bar e  $T = 850$  K.



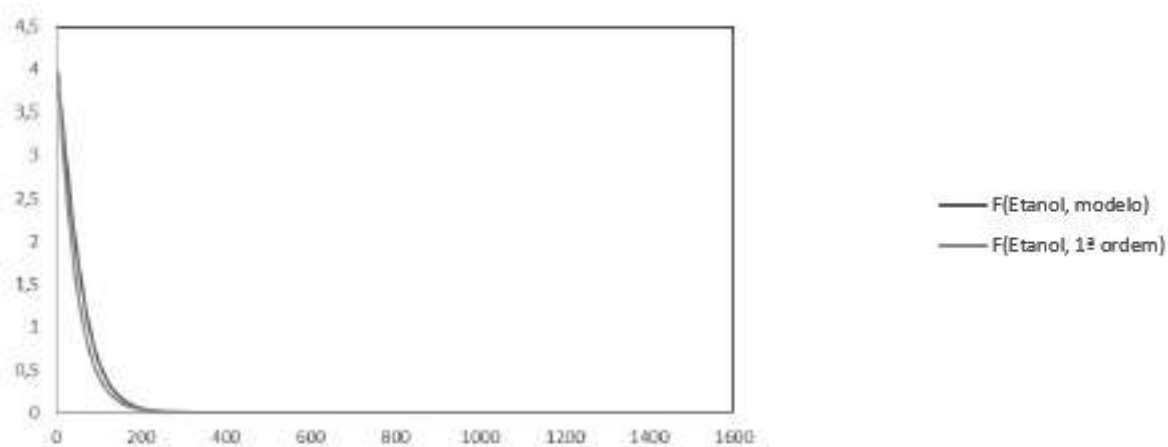
Fonte: Autores, 2023

**Figura F.7:** Comparação da vazão molar real e ajustada do etanol para  $P = 1$  bar e  $T = 875$  K.



Fonte: Autores, 2023

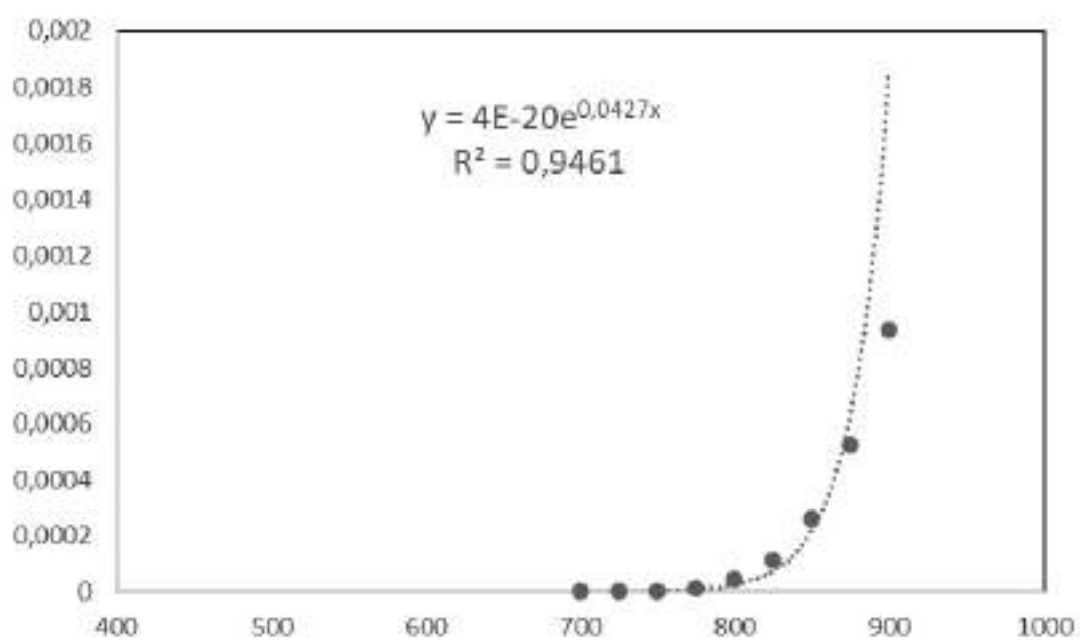
**Figura F.8:** Comparação da vazão molar real e ajustada do etanol para  $P = 1$  bar e  $T = 900$  K.



Fonte: Autores, 2023

Com base nos valores obtido para  $k_1$  em cada temperatura, obteve-se a curva abaixo.

**Figura F.9:** Curva dos valores de  $k_1$  em função da temperatura.



Fonte: Autores, 2023

Ou seja:

$$k_1 = 4 \times 10^{-20} \times \exp(0,0427 \times T) \left[ \frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{mg} \cdot \text{bar}} \right] \quad (\text{F.6})$$

Com isso, basta utilizar a relação a seguir para obter  $k_1'$ :

$$k_1'(T) = \frac{k_1(T)}{S_{a,exp}} \cdot RT \text{ [m/s]} \quad (\text{F.7})$$

Vale notar que  $S_{a,exp}$  e  $S_a$  são parâmetros distintos. O primeiro diz respeito à área específica do catalisador utilizado no experimento que originou o modelo e o segundo representa a área específica do catalisador utilizado na modelagem do reformador industrial.

O valor de  $S_{a,exp}$  é de aproximadamente 100 m<sup>2</sup>/g de catalisador de acordo com os autores do artigo. Já o parâmetro  $S_a$  deve ser calculado a partir de  $S_{a,exp}$  considerando a diminuição da área específica do catalisador devido ao aumento do diâmetro do pellet em relação aos pellets usados no experimento dos autores do modelo. Considerando que a área específica de uma partícula decai exponencialmente com o aumento do seu diâmetro, estimou-se  $S_a$  em 20 m<sup>2</sup>/g para o diâmetro de pellet adotado no modelo do reformador.

## APÊNDICE G - Difusividade efetiva

Para o cálculo da difusividade efetiva requerida para determinar o valor do módulo de Thiele, algumas hipóteses foram adotadas. Primeiramente, supôs-se que as taxas de reação são limitadas principalmente pela difusão do etanol no interior do pellet. A rigor, a difusão da água para o interior do catalisador deveria também ser modelada, mas devido ao fato de a água estar presente em concentração muito maior que o etanol na alimentação do reator e também devido à maior mobilidade das moléculas de água em comparação com as moléculas de etanol, considerou-se que a difusividade da água não é um fator limitante para o processo tanto quanto a difusividade do etanol, podendo assim ser desprezada.

Assim, calculou-se a difusividade do etanol na mistura gasosa com base na sua composição utilizando uma média ponderada das difusividades do etanol em cada um dos componentes puros:

$$D_{Etanol, mix}(w) = y_{H_2O}(w) \cdot D_{Etanol, H_2O} + y_{H_2}(w) \cdot D_{Etanol, H_2} + y_{CO}(w) \cdot D_{Etanol, CO} + y_{CO_2}(w) \cdot D_{Etanol, CO_2} + y_{CH_4}(w) \cdot D_{Etanol, CH_4} \quad (G.1)$$

A difusividade do etanol em cada componente puro, por sua vez, foi calculada utilizando a correlação de *Fuller, Schettler e Giddings* (1966) para difusividade de gases a pressões moderadas:

$$D_{AB} = 10^{-9} \frac{T^{1.75}}{P \left[ \left( \sum_i v_i \right)_A^{1/3} + \left( \sum_i v_i \right)_B^{1/3} \right]^2} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (G.2)$$

Onde  $D_{AB}$  é a difusividade de A em B ( $m^2/s$ );  $M_A$  e  $M_B$  são as massas molares dos componentes ( $kgmol/kg$ );  $P$  é a pressão em (atm);  $T$  é a temperatura (K) e  $v_i$  são os volumes atômicos estruturais ( $m^3/kgatom$ ) de cada átomo/grupo que compõe a molécula dos componentes A e B.

Para obter a difusividade efetiva, devemos partir da difusividade do etanol na mistura e também considerar os parâmetros tortuosidade ( $\tau$ ) e porosidade ( $\varepsilon$ ) do catalisador. Embora o autor do modelo utilizado não tenha reportado os valores desses parâmetros para o catalisador usado, adotou-se como aproximação os

valores médios da porosidade e da tortuosidade da alumina, retirados de Kolitcheff et al. (2017):

$$D_e(w) = D_{Etanol, mix}(w) \cdot \frac{\varepsilon_c}{\tau} \quad (\text{G.3})$$