

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**PEDRO HENRIQUE CAVALCANTE PINTO**

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> A PARTIR DA REFORMA A  
SECO DO METANO E ELETRÓLISE DA ÁGUA**

São Carlos – SP

2022

PEDRO HENRIQUE CAVALCANTE PINTO

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> A PARTIR DA REFORMA A  
SECO DO METANO E ELETRÓLISE DA ÁGUA

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Departamento de  
Engenharia Química da Universidade  
Federal de São Carlos, para a obtenção do  
título de Bacharel em Engenharia Química

Orientador: João Batista Oliveira dos Santos

SÃO CARLOS – SP

2022

## **BANCA EXAMINADORA**

Trabalho de Graduação apresentado no dia 13 de Setembro de 2022 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: João Batista Oliveira dos Santos, DEQ/UFSCar

Convidado: José Henrique Negri Pereira, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro, DEQ/UFSCar

(Folha reservada para anexação da folha de aprovação)

## AGRADECIMENTOS

Início meus agradecimentos citando a pessoa mais importante de minha vida e que nunca deixou de me incentivar e me acompanhar durante todo o ciclo da graduação e no desenvolvimento deste trabalho: minha mãe, Claudia Cavalcante de Medeiros. Sem dúvidas, a pessoa que mais me orientou para as opções mais sábias da minha vida, e que sempre me deu todo o suporte para chegar aonde estou. Bem como, agradeço a meu irmão Guilherme Antônio que sempre trouxe calma, alegria e motivação em muitos momentos dessa vida. Espero ser uma forte referência para você também na mesma jornada que está iniciando. Agradeço a minha avó Maria José também por toda a contribuição e acompanhamento e a todos meus familiares que expressaram apoio por mim durante esse ciclo.

Agradeço aos meus amigos que também me ajudaram a passar por todos os desafios, e que puderam me alegrar, me fazer sentir acolhido, amado e parte de um grupo maravilhoso que é ser amigo de vocês. Obrigado Ynaê Rossetti, Milena Sanches, Diana Estanislau, Lucas Cruz, Lucas Santos, Yuri Mitsuoka, Nathalia Martins, Larissa Jonaly, Bianca Santos e Alessandro Bestetti. Agradeço também aos meus amigos que não somente com a faculdade, mas com um lar puderam me ajudaram a desenvolver como pessoa e desfrutar dos melhores momentos da minha vida: Paulo Eduardo, Henrique Rissato, Leonardo Chaves e Ricardo Geraldini.

Deixo meus agradecimentos aos grupos e projetos que fiz parte e pude me desenvolver como profissional tanto como acadêmico, como profissional e como engenheiro. Obrigado a todos da Escola Piloto de Engenharia Química (EPEQ-UFSCar) e do grupo de pesquisa de Engenharia Bioquímica do DEQ-UFSCar liderado pelo professor Alberto Colli.

Por fim, agradeço à UFSCar e ao DEQ-UFSCar por todo o suporte acadêmico, à professora Vádila Béttega pelo suporte no período de estágio (e junto à EPEQ!), ao Rauber Pereira por toda inspiração como profissional e ao professor João Batista pela orientação e colaboração no desenvolvimento deste trabalho de graduação.

Sem vocês, não chegaria tão longe. Obrigado!

## RESUMO

A demanda energética global desde a revolução industrial tem crescido continuamente e apresenta projeção de crescimento de 50% nos próximos 30 anos. Seguindo a proporção atual das fontes energéticas, torna-se ambientalmente insustentável atender essa quantidade com uma proporção de 83,7% advinda de fontes não renováveis.

Diversas fontes alternativas e mais sustentáveis surgiram e ainda estão em desenvolvimento para inverter essa proporção. Uma delas é o uso do gás hidrogênio, H<sub>2</sub>, no fornecimento de energia e como combustível, substituindo os combustíveis fósseis. Há disponível diferentes formas de produção do H<sub>2</sub>, sendo as mais convencionais com pegada de carbono de intensidade média a alta, gerando assim o hidrogênio cinza ou azul. Há alternativas como a da eletrólise da água que podem garantir a produção do gás sem emissão de nenhum poluente gasoso (CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, entre outros).

Neste trabalho, foi utilizado o simulador de processo Aspen Plus<sup>®</sup> para a análise da produção de hidrogênio por duas rotas: a reforma a seco do metano e a da eletrólise da água. Para a primeira rota, foi utilizado o reator de Gibbs para avaliar os limites termodinâmicos da reação e a capacidade de produção. Sequencialmente, foi utilizado a cinética apresentada por Luyben (2014) para simular a produção de H<sub>2</sub> utilizando um reator PBR considerando uma capacidade produtiva suficiente para atender aproximadamente 6,0% da demanda energética da região norte do Brasil. A produção de H<sub>2</sub> com o reator a pressão de 1,0 bar, proporção de alimentação CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1/1.1 e temperaturas de 800 e 920 °C foram de 1,587 e 1,649 kg H<sub>2</sub> s<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para a segunda rota, foi utilizado os dados de Sánchez et al. (2019) para os cálculos da célula eletrolítica necessária para realizar a eletrólise da água e utilizou-se o reator estequiométrico (RSTOIC) e unidades de separação para o desenvolvimento do processo no simulador. A produção de H<sub>2</sub> foi baixa, com conversão de aproximadamente 0,18% da água alimentada com uma vazão de aproximadamente 50 kmols h<sup>-1</sup> e condições de operação de 75°C e 7 bar. Para aumentar a produção de H<sub>2</sub> é necessário aperfeiçoar e otimizar a atividade das células eletrolíticas e utilizar energia limpa, oriunda de fontes eólica, solar ou hidráulica.

Palavras-chaves: Hidrogênio, Aspen Plus, Simulação, Eletrólise da Água, Energia, CO<sub>2</sub>, Metano, Fontes renováveis, Reforma a seco do metano.

## ABSTRACT

The global energy demand since the industrial revolution has grown continuously and is projected to grow by 50% in the next 30 years. Following the current proportion of energy sources, it becomes environmentally unsustainable to supply this amount with a proportion of 83.7% coming from non-renewable sources.

Several alternative and more sustainable sources have emerged and are still under development to reverse this proportion. One of them is the use of hydrogen gas, H<sub>2</sub>, in energy supply and as a fuel, replacing fossil fuels. There are different ways of producing H<sub>2</sub>, the most conventional ones with a carbon footprint of medium to high intensity, thus generating gray or blue hydrogen. There are alternatives such as water electrolysis that can guarantee the production of gas without the emission of any gaseous pollutants (CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, among others).

In this work, the Aspen Plus<sup>®</sup> process simulator was used to analyze the production of hydrogen by two routes: the dry reforming of methane and the electrolysis of water. For the first route, the Gibbs reactor was used to evaluate the thermodynamic limits of the reaction and the production capacity. Sequentially, the kinetics presented by Luyben (2014) were used to simulate the production of H<sub>2</sub> using a PBR reactor considering a production capacity sufficient to meet approximately 6.0% of the energy demand of the northern region of Brazil. The production of H<sub>2</sub> with the reactor at a pressure of 1.0 bar, feed ratio CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1/1.1 and temperatures of 800 and 920 °C were 1,587 and 1,649 kg H<sub>2</sub> s<sup>-1</sup>, respectively.

For the second route, data from Sánchez *et al.* (2019) for the calculations of the electrolytic cell needed to perform the electrolysis of water and the stoichiometric reactor (RSTOIC) and separation units were used for the development of the process on the simulator. The production of H<sub>2</sub> was low, with conversion of approximately 0.18% of the water fed with a flow of approximately 50 kmols h<sup>-1</sup> and operating conditions of 75°C and 7 bar. To increase the production of H<sub>2</sub>, it is necessary to improve and optimize the activity of electrolytic cells and use clean energy from wind, solar or hydraulic sources.

Keywords: Hydrogen, Aspen Plus, Simulation, Water Electrolysis, Energy, CO<sub>2</sub>, Methane, Renewables Sources, Dry reforming of methane

## SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO .....	14
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1 - A DEMANDA DE ENERGIA GLOBAL.....	17
2.2 - HIDROGÊNIO: UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL .....	20
2.3 - DAS ROTAS DE PRODUÇÃO.....	25
2.3.1 - REFORMA A VAPOR DO GAS NATURAL .....	26
2.3.2 - REFORMA A VAPOR DO METANOL.....	29
2.3.3 - REFORMA A VAPOR DO ETANOL .....	29
2.3.4 - OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.....	30
2.3.5 - GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO E DA BIOMASSA.....	31
2.3.6 - REFORMA AUTOTÉRMICA .....	32
2.3.7 - REFORMA A SECO DO METANO .....	32
2.3.8 - ELETRÓLISE DA ÁGUA.....	34
2.4 - O USO DE SIMULADORES .....	37
3- METODOLOGIA .....	39
3.1- ASPEN PLUS: O SIMULADOR DE PROCESSO .....	39
3.2 - SIMULAÇÃO DE REATORES: DO PROCESSO AO DIMENSIONAMENTO. 39	
3.3 - CINÉTICA DA REAÇÃO: REFORMA A SECO DO METANO.....	41
3.4 - ESTÁGIOS DE PURIFICAÇÃO, COMPRESSÃO UTILIDADES .....	42
3.5 - CONDIÇÕES DE PRODUÇÃO: REFORMA A SECO DO METANO .....	43
3.6 - ELETRÓLISE DA ÁGUA.....	44
3.7 - EQUAÇÃO DE ESTADO EM SIMULADORES.....	47
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	49
4.1 - SIMULAÇÃO COM REATOR DE GIBBS.....	49
4.2 - REATOR CINÉTICO: REFORMA A SECO DO METANO.....	54

4.2.1 - COMPARAÇÃO COM A LITERATURA .....	54
4.2.2 - PRODUÇÃO.....	56
4.3 - ELETRÓLISE DA ÁGUA.....	60
5- CONCLUSÕES .....	63
6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	65
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66
8- APÊNDICE.....	72

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1 -</b>	Distribuição do consumo de energia primária por fonte (1800 – 2019).....	19
<b>Figura 2.2 -</b>	Projeção do consumo de energia por fontes para 2030 e 2040.....	19
<b>Figura 2.3 -</b>	Distribuição do consumo de energia primária por fonte no Brasil (1965 – 2021).....	20
<b>Figura 2.4 -</b>	Emissão de CO <sub>2</sub> ao longo dos anos na projeção do IEA para o plano de emissão neutra de carbono até 2050.....	22
<b>Figura 2.5 -</b>	Acidente de Hinderburg.....	25
<b>Figura 2.6 -</b>	Proporção da fonte de produção de H <sub>2</sub> mundialmente.....	27
<b>Figura 2.7 -</b>	Fluxograma simplificado da rota de reforma do gás natural.....	29
<b>Figura 2.8 -</b>	Representação esquemática de uma célula eletrolítica.....	36
<b>Figura 2.9 -</b>	Representação de uma célula eletrolítica para produção de H <sub>2</sub> .....	38
<b>Figura 3.1 -</b>	Fluxograma para seleção de equação de estado.....	49
<b>Figura 4.1 -</b>	Fluxograma da simulação para o reator de Gibbs.....	50
<b>Figura 4.2 -</b>	Produção de H <sub>2</sub> utilizando o reator de Gibbs variando a temperatura e pressão de operação do reator alimentada à proporção CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 1.....	51
<b>Figura 4.3 -</b>	Proporção H <sub>2</sub> /CO no efluente variando a temperatura e pressão de operação do reator de Gibbs alimentada à proporção CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 1.....	51
<b>Figura 4.4 -</b>	Conversão de metano e razão do efluente em função da alimentação de CO <sub>2</sub> no reator de Gibbs mantendo constante temperatura e pressão de operação.....	52
<b>Figura 4.5 -</b>	Fluxograma da simulação com reator de Gibbs.....	53
<b>Figura 4.6 -</b>	Reator cinético para validação da cinética de Luyben (2014).....	55
<b>Figura 4.7 -</b>	Fluxograma de produção de H <sub>2</sub> a partir da reforma a seco do metano.....	57
<b>Figura 4.8 -</b>	Fluxograma de produção de H <sub>2</sub> a partir da reforma a seco do metano com reciclo...	60
<b>Figura 4.9 -</b>	Fluxograma completo da simulação no Aspen Plus da eletrólise de água.....	63
<b>Figura A1 -</b>	Especificações da corrente de alimentação do reator de Gibbs (RGIBBS).....	72
<b>Figura B1 -</b>	Limites do estudo da análise de sensibilidade da variável “Temperatura” no Reator de Gibbs.....	73
<b>Figura B2 -</b>	Limites do estudo da análise de sensibilidade da variável “Pressão” no Reator de Gibbs.....	73
<b>Figura B3 -</b>	Limites do estudo da análise de sensibilidade da variável “Razão de alimentação CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> ” no Reator de Gibbs para a corrente “ENTRADA”.....	74

<b>Figura B4 -</b>	Especificações do reator de Gibbs definida as condições de temperatura, pressão e alimentação do processo.....	76
<b>Figura C1 -</b>	Especificações da corrente de alimentação “FEED-T”.....	78
<b>Figura C2 -</b>	Especificações do reator cinético na aba “Specifications”.....	78
<b>Figura C3 -</b>	Especificações do reator cinético na aba “Configuration”.....	79
<b>Figura C4 -</b>	Especificações do reator cinético na aba “Pressure”.....	80
<b>Figura C5 -</b>	Especificações do reator cinético na aba “Catalyst”.....	80
<b>Figura C6 -</b>	Especificações do reator cinético na aba “Reaction” válida a reação “POTENCIA”	81
<b>Figura C7 -</b>	Detalhes da aba “Stoichiometry” da reação “POTENCIA”.....	81
<b>Figura C8 -</b>	Detalhes da aba “Kinetic” da reação “POTENCIA” da reação 1.....	82
<b>Figura C9 -</b>	Detalhes da aba “Kinetic” da reação “POTENCIA” da reação 2.....	82
<b>Figura C10 -</b>	Detalhes da aba “Kinetic” da reação “POTENCIA” da reação 3.....	83
<b>Figura D1 -</b>	Detalhes da aba “Specifications” do primeiro trocador de calor.....	85
<b>Figura D2 -</b>	Resultados da aba “Summary” do primeiro trocador de calor.....	85
<b>Figura D3 -</b>	Detalhes da aba “Specifications” do reator PBR isotérmico.....	85
<b>Figura D4 -</b>	Detalhes da aba “Configuration” do reator PBR isotérmico.....	86
<b>Figura D5 -</b>	Detalhes da aba “Reactions” do reator PBR isotérmico.....	86
<b>Figura D6 -</b>	Detalhes da aba “Catalyst” do reator PBR isotérmico.....	86
<b>Figura D7 -</b>	Resultados na aba “Summary” do reator PBR isotérmico.....	87
<b>Figura D8 -</b>	Detalhes da aba “Specifications” do segundo trocador de calor.....	87
<b>Figura D9 -</b>	Detalhes da aba “Summary” do segundo trocador de calor.....	87
<b>Figura D10 -</b>	Detalhes da aba “Specifications” do separador de água.....	88
<b>Figura D11 -</b>	Resultados da aba “Summary” do separador de água.....	88
<b>Figura D12 -</b>	Detalhes da aba “Specifications” do separador de metano.....	88
<b>Figura D13 -</b>	Resultados da aba “Summary” do separador de metano.....	89
<b>Figura D14 -</b>	Detalhes da aba “Configuration” do primeiro conjunto de compressores-trocadores de calor.....	89
<b>Figura D15 -</b>	Detalhes da aba “Cooler” do primeiro conjunto de compressores-trocadores de calor.....	89

<b>Figura D16</b> - Resultado da aba “Summary” do primeiro conjunto de compressores-trocadores de calor.....	90
<b>Figura D17</b> - Resultado da aba “Profile” do primeiro conjunto de compressores-trocadores de calor.....	90
<b>Figura D18</b> - Resultado da aba “Coolers” do primeiro conjunto de compressores-trocadores de calor.....	90
<b>Figura D19</b> - Detalhes da aba “Specifications” do separador de dióxido de carbono.....	90
<b>Figura D20</b> - Resultados da aba “Summary” do separador de dióxido de carbono.....	91
<b>Figura D21</b> - Detalhes da aba “Configuration” do segundo conjunto de compressores-trocadores de calor.....	91
<b>Figura D22</b> - Detalhes da aba “Cooler” do segundo conjunto de compressores-trocadores de calor.....	92
<b>Figura D23</b> - Resultado da aba “Summary” do segundo conjunto de compressores-trocadores de calor.....	92
<b>Figura D24</b> - Resultado da aba “Profile” do segundo conjunto de compressores-trocadores de calor.....	92
<b>Figura D25</b> - Resultado da aba “Coolers” do segundo conjunto de compressores-trocadores de calor.....	92
<b>Figura D26</b> - Detalhes da aba “Specifications” do purificador de hidrogênio.....	93
<b>Figura D27</b> - Resultados da aba “Summary” do purificador de hidrogênio.....	93
<b>Figura F1</b> - Detalhes da aba “Specifications” do RSTOIC utilizado para simular a célula eletrolítica.....	96
<b>Figura F2</b> - Detalhes da aba “Reactions” do RSTOIC utilizado para simular a célula eletrolítica.....	96
<b>Figura F3</b> - Detalhes da estequiometria da reação dentro do reator RSTOIC.....	97
<b>Figura F4</b> - Detalhes da aba “Specifications” do separador incluído a unidade “Célula” da eletrólise da água.....	97
<b>Figura F5</b> - Especificações do Flash Adiabático utilizado na eletrólise da água.....	97
<b>Figura F6</b> - Especificações do Flash Isotérmico utilizado na eletrólise da água.....	98
<b>Figura F7</b> - Detalhes da aba “Specifications” da bomba utilizada na simulação com eletrólise da água.....	98

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

<b>Tabela 2.1</b> -	Propriedades físico-químicas do gás H <sub>2</sub> , gasolina e metano.....	23
<b>Tabela 2.2</b> -	Vantagens e desvantagens do H <sub>2</sub> .....	24
<b>Tabela 3.1</b> -	Ranking dos municípios que mais emitem CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> em 2019.....	45
<b>Tabela 3.2</b> -	Condições de alimentação.....	45
<b>Tabela 3.3</b> -	Coefficientes do modelo eletroquímico da célula eletrolítica alcalina.....	46
<b>Tabela 3.4</b> -	Coefficientes da eficiência de Faraday da célula eletrolítica alcalina.....	46
<b>Tabela 3.5</b> -	Condições de operação da simulação da célula eletrolítica no Aspen Plus.....	48
<b>Tabela 4.1</b> -	Condições de operação do reator cinético.....	53
<b>Tabela 4.2</b> -	Comparação entre as produções de H <sub>2</sub> e o abastecimento de energia para o reator de Gibbs operado a 800 e 920°C.....	55
<b>Tabela 4.3</b> -	Especificações da corrente de alimentação do reator cinético de comparação com Luyben (2014).....	56
<b>Tabela 4.4</b> -	Especificações do reator cinético de comparação com Luyben (2014).....	56
<b>Tabela 4.5</b> -	Comparação entre os resultados da simulação e o obtido por Luyben (2014).....	56
<b>Tabela 4.6</b> -	Resultado da simulação com informação de cada corrente individual.....	59
<b>Tabela 4.7</b> -	Comparação entre as produções de H <sub>2</sub> e o abastecimento de energia para o reator de Gibbs operado a 800 e 920°C e o reator cinético.....	59
<b>Tabela 4.8</b> -	Resultado da simulação com informação de cada corrente individual com reciclo.....	60
<b>Tabela 4.9</b> -	Comparação entre as produções de H <sub>2</sub> e o abastecimento de energia para o reator de Gibbs operado a 800 e 920°C e o reator cinético com e sem reciclo.....	61
<b>Tabela 4.10</b> -	Parâmetros de operação e cálculos da célula eletrolítica.....	61
<b>Tabela B1</b> -	Resultado da análise de sensibilidade de temperatura e pressão do reator de Gibbs.....	74
<b>Tabela B2</b> -	Resultado da análise de sensibilidade de alimentação de CO <sub>2</sub> do reator de Gibbs	76
<b>Tabela B3</b> -	Detalhes das correntes “ENTRADA” e “SAÍDA” do reator de Gibbs.....	77
<b>Tabela B4</b> -	Cálculo da energia gerada a partir do H <sub>2</sub> pelo reator de Gibbs.....	77

<b>Tabela C1 -</b>	Perfil de temperatura e pressão do reator em função do comprimento axial.....	79
<b>Tabela C2 -</b>	Resultados do reator cinético simulado nas condições de Luyben (2014).....	83
<b>Tabela C3 -</b>	Resultados das correntes de alimentação e saída do reator cinético simulado nas condições de Luyben (2014).....	84
<b>Tabela F1 -</b>	Dados das correntes da simulação de eletrólise da água.....	96

# 1- INTRODUÇÃO

Desde os avanços obtidos a partir da revolução industrial e do desenvolvimento de novas tecnologias, a demanda energética global tem aumentado cada vez mais e apresenta uma projeção de aumento próximo a 50% nos próximos 30 anos. O consumo de energia em 2018 foi próximo de 575 EJ<sup>1</sup> e este valor pode saltar para 725 EJ em 2050. (JAGANMOHAN, 2022).

Entretanto, atender esta demanda de energia torna-se ambientalmente insustentável caso seja mantido a proporção das fontes energéticas atual. Em 2020, 83,7% da energia consumida mundialmente eram advindas de fontes não renováveis (ROSER & ROSADO, 2020). Mas, ao analisarmos apenas para a produção de energia elétrica, é observado que a partir de 2010, a proporção advinda de fontes renováveis tem ganhado mais espaço indicando uma mudança de posicionamento do setor industrial e com maior participação de incentivos de governos. Em 2007, a proporção de energia elétrica oriunda de fontes não renováveis correspondia a 67,87%, e este índice em 2020 foi de 63,30% com maior crescimento da energia eólica, que em 2021 foi responsável por 6,59% da produção mundial de energia elétrica (ROSER & RITCHIE, 2022).

Da mesma forma, o Brasil tem acompanhado esta tendência mundial e tem buscado inverter a proporção de energia que é gerada nacionalmente para fontes renováveis. Em 1965, 26,32% da energia gerada era advinda de fontes renováveis, e este valor quase que dobrou em 2020 quando alcançou o patamar de 46,05% com maior participação das hidrelétricas (ROSER & RITCHIE, 2022).

Apesar dos incentivos de governos e do conhecimento sobre as energias solares e eólicas, para muitos países em que a principal forma de energia é a partir de gases, o hidrogênio (H<sub>2</sub>) apresenta-se como uma alternativa no fornecimento de energia por levar um menor impacto ambiental e uma maior quantidade de energia para um mesmo volume de gás por apresentar um alto potencial calorífico (IEA, 2021).

Entretanto, mesmo com a possibilidade de injeção de energia disponível com a substituição dos gases convencionais por H<sub>2</sub>, um dos grandes obstáculos enfrentados é a questão de segurança e transporte do gás que está relacionado com as propriedades químicas e físicas do hidrogênio: é um gás que consegue escapar facilmente de reservatórios em

---

<sup>1</sup> 1 EJ (Exa Joule) = 10<sup>18</sup> J

função da estrutura molecular, sendo a mais simples existente; tem baixa densidade e é um gás incolor, o que possibilita a dispersão dele de forma ascendente ao invés de uma formação de uma nuvem densa como os outros gases, dificultando assim a detecção de vazamento; e o alto nível de inflamabilidade e a baixa energia necessária para ignição (GERDONI, 2016). A critério de comparação, o nível de inflamabilidade de gases convencionais variam entre 1,4 a 15%, enquanto que o do hidrogênio varia de 4,0 a 75% com uma energia de ignição até 94% menor que o gás natural (ECK, 2021).

Mesmo com a baixa participação do H<sub>2</sub> na geração de energia mundial, atualmente o gás tem origens majoritárias de fontes não-renováveis, em função do custo de produção ser mais barato quando a fonte é carvão ou gás natural. De acordo com o IEA (2018), o custo de produção de H<sub>2</sub> a partir do carvão varia entre 1,2 e 2,2 US\$/kg, a partir do gás natural o custo fica entre 0,9 e 3,2 US\$/kg, enquanto que a partir de fontes renováveis este valor é de 3,0 e 7,5 US\$/kg. Desta forma, a produção ecológica deste combustível ainda enfrenta obstáculos econômicos, e suprir uma parcela significativa da demanda energética mundial com o hidrogênio iria mitigar substancialmente a pegada ecológica na geração de energia.

Além de atender a demanda energética, o gás hidrogênio também é utilizado em refinarias de petróleo em unidades de processamento que é realizada o hidrotreatamento, onde o gás reage com os hidrocarbonetos para atender às especificações adequadas dos combustíveis (SILVA, 2021). Alguns destes processos por exemplo são a hidroisomerização, hidrocrackeamento e a desaromatização do gasóleo produzido nas refinarias (LINDE, 2022). Porém, o destino de mais da metade de H<sub>2</sub> produzido são para as unidades de produção de amônia para atender o setor de fertilizantes, reagindo com o N<sub>2</sub> atmosférico seguindo o processo de Haber-Bosch (BROWN, 2019). Nestas unidades, o hidrogênio é produzido *on-site* a partir de uma reserva de combustível fóssil por meio da reforma a vapor do metano, indicando assim que o setor de nitrogenados para atender a demanda de fertilizantes apresenta uma pegada ecológica elevada a partir da produção de uma de suas matérias-primas, ainda mais quando a proporção de H<sub>2</sub> é três vezes maior que a de N<sub>2</sub> para a produção da amônia. (BROWN, 2019). O hidrogênio também é utilizado em proporções menores em outros setores tais como a de eletrônicos, na produção de circuitos integrados e na hidrogenação de óleos na indústria alimentícia (ECK & SNYDER, 2021).

A principal rota química utilizada para a produção de hidrogênio é a reforma a vapor do metano por ser a melhor difundida no setor energético e por ser a mais barata (DINCER

& ACAR, 2014). Entretanto, ao longo dos últimos anos tem crescido estudos para rotas alternativas de produção como a reforma a seco do metano e principalmente a eletrólise da água. A reforma a seco tem alcançado maior visibilidade e se tornando uma área promissora de estudo por utilizar os principais gases do efeito estufa, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para a produção de H<sub>2</sub>. Entretanto, a rota apresenta alguns empecilhos para sua ampliação em escala industrial e que tem sido o estudo de diversos pesquisadores na área de catálise por apresentar um elevado nível de formação de coque, baixa qualidade do gás de síntese – proporção H<sub>2</sub>/CO é inferior a 1,0 em muitos casos – e uma reação altamente endotérmica (CHALIWALLA et al. 2017). A eletrólise da água é diferente das rotas químicas convencionais, pois consiste na movimentação de elétrons em um circuito elétrico para que ocorra a decomposição da água em O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. A eletrólise apresenta uma série de benefícios que vão desde a integração com células à combustível, baixa ou nenhuma emissão de poluentes e a presença de infraestrutura que garantem a fácil instalação de sistemas de eletrólise, porém, enfrenta uma grande quantidade de obstáculos como a baixa eficiência do sistema, elevado investimento inicial e baixa durabilidade atrelado a dificuldade de materiais acessíveis para o setor (CHALIWALLA et al. 2017).

Desta forma, a proposta deste trabalho é levantar dados da atual demanda energética a partir do H<sub>2</sub> e alternativas de estudo para beneficiar a participação deste combustível neste setor. Além de elaborar uma análise utilizando o simulador Aspen para análise termodinâmica da produção do gás, seguindo a rota de reforma a seco do metano, biforma e eletrólise da água.

## 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - A DEMANDA DE ENERGIA GLOBAL

Durante o final do século XVIII, a revolução industrial foi um fenômeno histórico que alterou significativamente o rumo da sociedade em aspectos tanto econômico, social e ambiental. Em 1800, o consumo de energia global era estimada em aproximadamente 5653 TW.h,<sup>2</sup> sendo 98,28% da fonte dessa energia de biomassa tradicional<sup>3</sup> (RITCHIE et *al.* 2020). Atualmente, muito se aborda sobre a quarta revolução industrial ou da Indústria 4.0 em que a integração das inovações tecnológicas e automação aplicadas a indústria podem aperfeiçoar e otimizar o rendimento da produção podendo minimizar perdas do processo e garantir maior agilidade e segurança no compartilhamento de informações (CARDOSO, 2016).

Apesar de muitos autores considerarem que estamos em uma fase de transição para a quarta revolução industrial, o consumo de energia global cresceu exponencialmente sendo estimada em aproximadamente 173340 TW.h em 2019, porém com uma participação de apenas 6,41% da biomassa tradicional. As fontes geradoras dessa energia consumida são petróleo (30,93%), carvão (25,30%) e gás natural (22,67%), o que indica que quase 80% da energia advém de fontes não renováveis (RITCHIE et *al.*, 2020). A Figura 2.1 ilustra a distribuição relativa do consumo de energia e sua respectiva fonte.

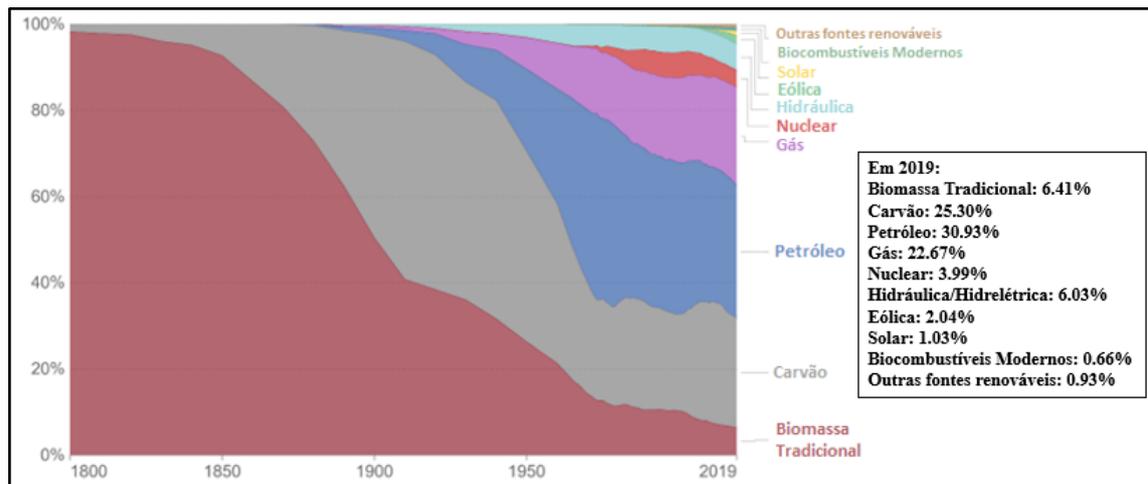
Ao analisarmos a projeção da demanda energética global, há expectativa de aumento próximo a 50% nos próximos 30 anos, fazendo este valor saltar de 575 em 2018 para 725 EJ em 2050 (JAGANMOHAN, 2022). Entretanto, não há muitas expectativas de inversão das fontes energéticas, sendo predominante as de fontes não-renováveis, analisando o desenvolvimento e políticas públicas adotadas nos últimos anos. A Figura 2.2 apresenta um infográfico com a projeção de como será a proporção de consumo de energia por fonte em 2030 e 2040, onde pode-se verificar a predominância do petróleo, gás natural e carvão, com uma singela participação de energias renováveis.

---

<sup>2</sup> 1 TW.h = 10<sup>12</sup> W.h

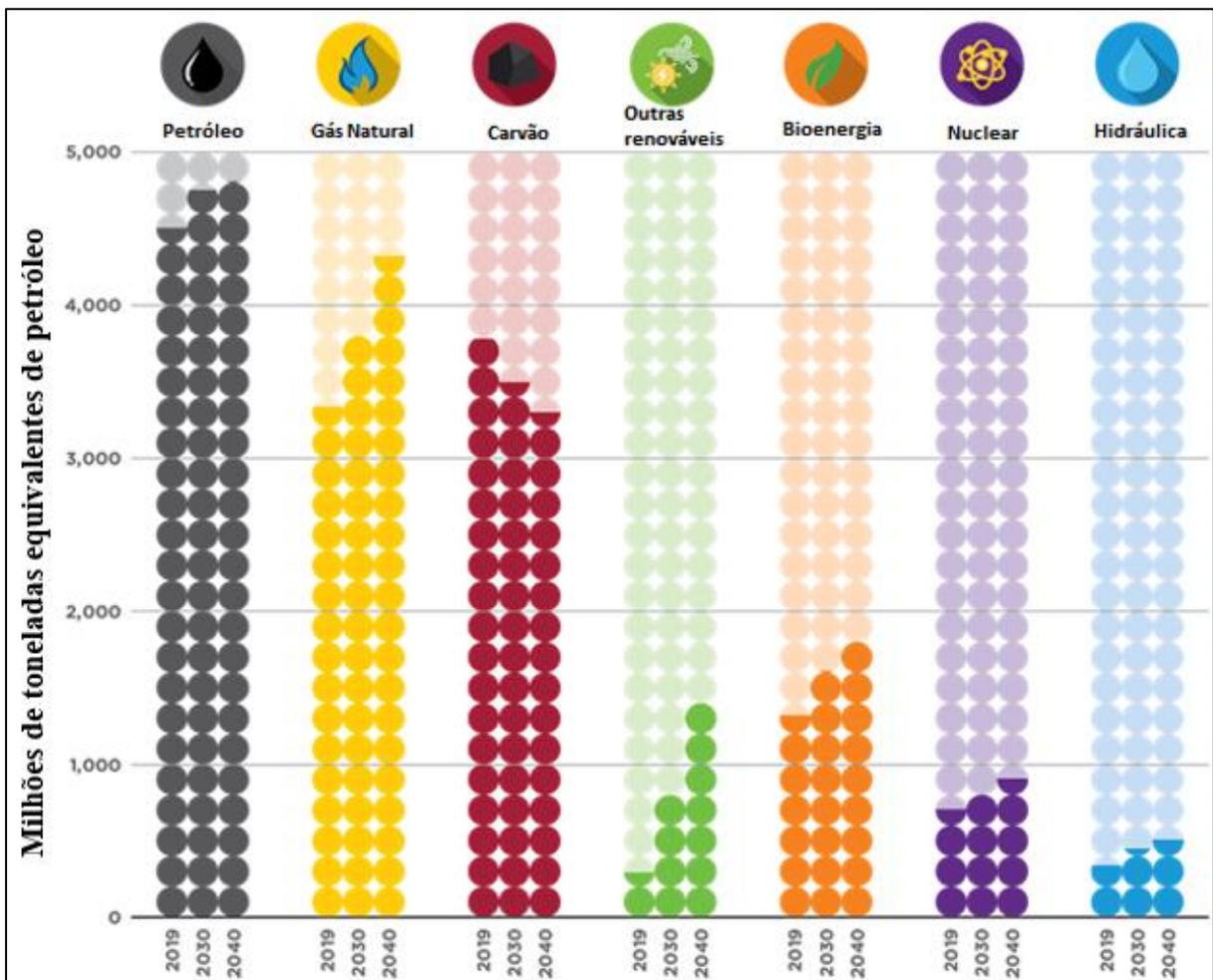
<sup>3</sup> Madeira de desflorestamento e quaisquer resíduos florestais, bem como qualquer tipo de matéria orgânica (KAREKESI et *al.*, 2005)

Figura 2.1: Distribuição do consumo de energia primária por fonte (1800 – 2019)



Fonte: Adaptado de RITCHIE et al. 2020

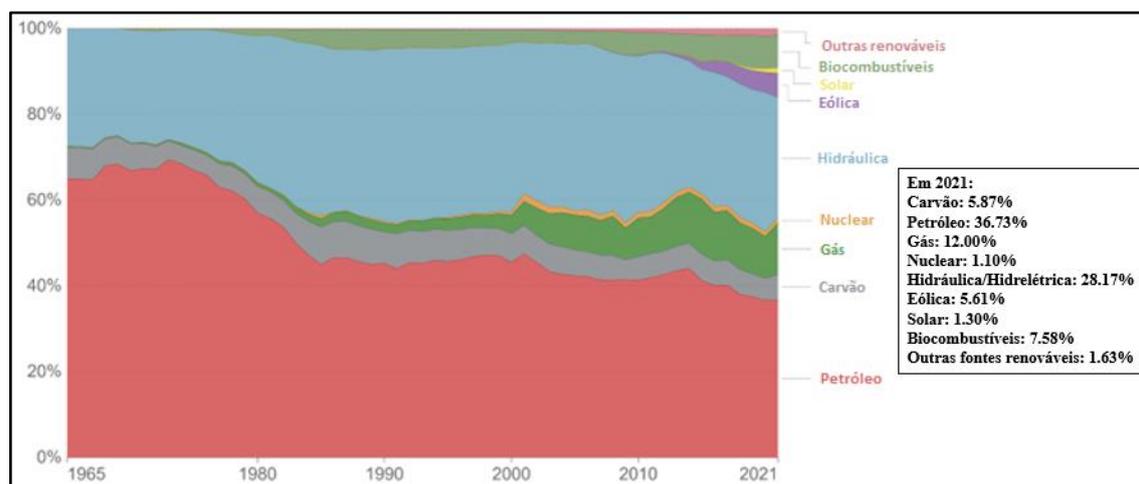
Figura 2.2: Projeção do consumo de energia por fontes para 2030 e 2040



Fonte: Adaptado de Canada's Oil & Natural Gas Production, 2022.

Seguindo a tendência mundial, o Brasil também tem aumentado a quantidade de energia consumida que cresceu de 274 TWh em 1965 para 3370 TWh em 2020 (RITCHIE et al., 2020) e que progressivamente tem buscado diminuir a fração de energia gerada a partir de fontes não renováveis de 72,46% em 1965 para 54,6% em 2020 (RITCHIE et al., 2022). De acordo com o EPE, apesar da maior parte da energia gerada no país ainda ser de matriz não renovável, o Brasil possui um valor que é superior à média mundial que foi de aproximadamente 14% em 2019. Além disto, o Brasil apresenta uma matriz elétrica (para geração de energia) mais sustentável, aumentando este valor para 83% sendo que 65,2% são devidos a geração de energia hidrelétrica, sendo que a média mundial é de apenas 27% (EPE, 2022). A Figura 2.3 ilustra a distribuição relativa do consumo de energia e sua respectiva fonte no Brasil.

Figura 2.3: Distribuição do consumo de energia primária por fonte no Brasil (1965 – 2021)



Fonte: Adaptado de RITCHIE et al. 2022

Como pode ser analisado pelas Figuras 1, 2 e 3, há ainda uma grande predominância e participação dos recursos não-renováveis na matriz energética mundial, tendo a contribuição mais significativa do petróleo e do carvão. Com a expectativa de crescimento de demanda energética para os próximos anos, manter a proporção atual da demanda de combustíveis fósseis seria ambientalmente insustentável para os seres vivos ao analisarmos a emissão de gases como CO<sub>2</sub> e CO que contribuem para o fenômeno do efeito estufa. Não somente a geração dos gases para emissão direta à atmosfera, deve-se considerar a contaminação dos processos que estão envolvidos para a geração de energia envolvidas para estas fontes. Bach (1981) levantou dados da produção de carvão, gás natural e petróleo e estimou os impactos causados na geração de energia que estas fontes implicam que envolvem desde a contaminação da atmosfera à contaminação de lençóis freáticos e bolsões

de água, contaminação do solo e uso de terra e impactos nos setores de saúde que implicam em mortes, doenças e redução da eficiência da mão de obra.

É importante ressaltar neste ponto que ainda é estimado que com o avanço atual das fontes renováveis de energia, a energia gerada de fonte não renovável ainda fará parte de 66,48% da matriz energética mundial em 2040. (JAGANMOHAN, 2022).

## **2.2 - HIDROGÊNIO: UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL**

Muitos estudos são conduzidos por setores industriais, governos e institutos ambientalistas para reverter a projeção do uso de combustíveis fósseis na demanda energética mundial. Uma dessas propostas é a busca pela emissão neutra de carbono até 2050 e a perspectiva do que pode ser feito ou incentivado para alcançar essa meta é aumentar a participação de energias de fontes renováveis, como energia eólica, solar e biocombustíveis para inverter a matriz energética. Essa proposta encabeçada pela IEA, a Agência Internacional de Energia, consiste em reduzir a zero a emissão de CO<sub>2</sub> que em 2020 foi de 33,9.10<sup>9</sup> ton (IEA, 2021). A proposta abrange com detalhes as expectativas realizáveis que incluem desde a construção de infraestruturas sustentáveis, acesso universal a energia, substituição de motores e partes automotivas a combustão por elétricos, e incentivos a outros segmentos emergentes de energias renováveis para possibilitar o crescimento desses setores. A Figura 2.4 ilustra um gráfico que apresenta qual é a expectativa de redução esperada pela IEA até o ano de 2050.

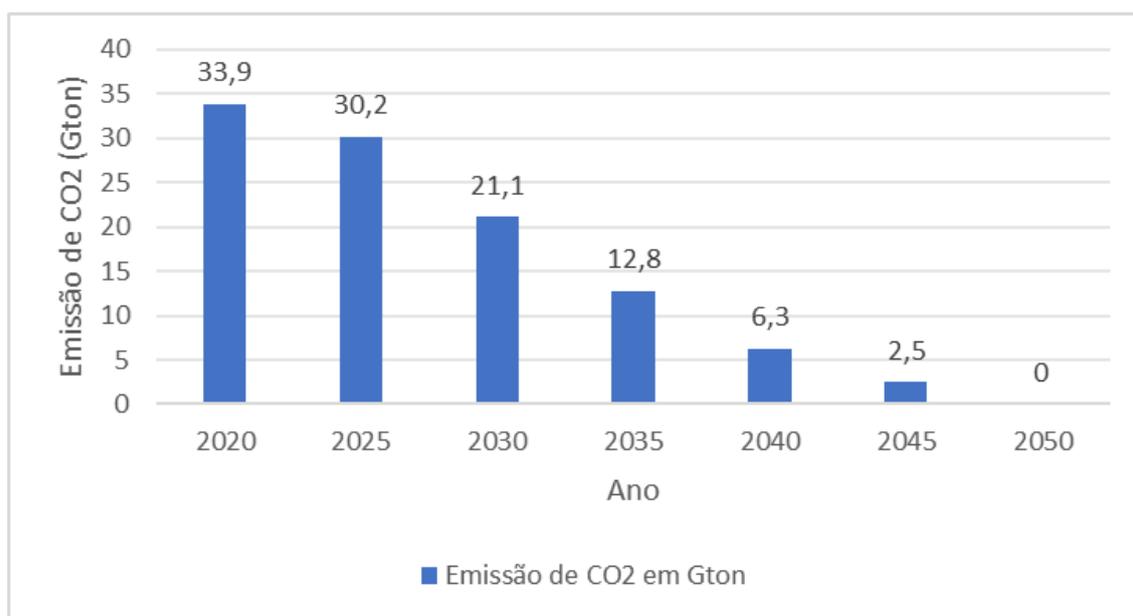
Uma das alternativas mais bem avaliadas e com altas expectativas de implementação é a substituição dos combustíveis fósseis pelo gás hidrogênio neste suporte para alcançar a emissão neutra de carbono, tendo em vista que a queima do hidrogênio gera vapor de água, conforme a reação apresentada na Equação 1.



A substituição pelo hidrogênio como alternativa para zerar a emissão de gases do efeito estufa (CO<sub>2</sub> e CO) é dita por muitos autores como o período da era do hidrogênio, em que haverá uma economia no setor de transportes, energético e químico em que o combustível desses setores será o H<sub>2</sub> (ROSEN, 2016 & VERAS, 2016). Para estes autores, este período será consolidado a partir de 2050 quando as organizações governamentais e os setores privados em conjunto com as pesquisas no meio acadêmico irão garantir essa

substituição por ser economicamente e ambientalmente viável. Atualmente, estamos no período reconhecido como a era dos combustíveis fósseis, mas entre 2030 e 2050 iniciaremos um período de transição, quando as alternativas de fontes renováveis de energia começarão a ganhar destaque e começará a apresentar os benefícios dessa substituição e o incentivo a pesquisa neste novo segmento (ROSEN, 2016).

Figura 2.4: Emissão de CO<sub>2</sub> ao longo dos anos na projeção do IEA para o plano de emissão neutra de carbono até 2050



Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de IEA (2021)

A explicação para a comunidade científica ter iniciado as pesquisas com hidrogênio nas últimas décadas e que atraiu a atenção dos setores de energia e transportes na última década é a questão que o hidrogênio é considerado como um “transportador de energia” pela elevada capacidade calorífica que este gás armazena e através das células à combustíveis ser uma forma de energia complementar à eletricidade (SCOTT, 2007 *apud* ROSEN, 2016). Na Tabela 2.1 são apresentadas as propriedades físico-químicas do H<sub>2</sub>, da gasolina e do metano onde pode ser visualizado que o calor específico mássico do H<sub>2</sub> é até quase 3 vezes maior que o da gasolina.

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do gás H<sub>2</sub>, gasolina e metano

Substância	H <sub>2</sub>	Gasolina	Metano
Ponto de Ebulição (K)	20	350-400	112
Densidade do líquido (kg m <sup>-3</sup> )	71	702	425
Densidade do gás (kg m <sup>-3</sup> )	0,0813	4,68	0,66
Calor específico mássico (MJ kg <sup>-1</sup> )	120	44,4	50,0
Calor específico volumétrico (MJ m <sup>-3</sup> )	8960	31170	21250

Fonte: Armaroli (2011)

Como pode ser observado na Tabela 2.1, o H<sub>2</sub> encontra-se na natureza na forma gasosa, e é o gás mais leve encontrado na natureza, em função da estrutura molecular e os átomos que o compõem serem os menores na natureza, ou seja, o átomo de hidrogênio que possui  $Z = 1$ , e a molécula que possui massa molar de  $2,016 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (MOLER, 2017). Em questão energética, pode ser visto que o calor específico mássico do H<sub>2</sub> é maior do que os combustíveis usualmente utilizados como a gasolina e o metano, entretanto, na análise volumétrica, o H<sub>2</sub> apresenta uma quantidade menor de calor em função da baixa densidade do gás, e isto é um dos pontos centrais que geram empecilhos para o uso do H<sub>2</sub> como combustível para transporte ou para armazenamento. O que tornaria vantajoso o uso do H<sub>2</sub> como combustível em veículos por exemplo, é se este estivesse na sua forma líquida, entretanto, manter o gás nestas condições exigiria um gasto energético que pode equivaler a próximo de 15% da energia armazenada pelo gás para mantê-lo nas condições exigidas pois seria necessário pressões na faixa de 350 a 700 atm (ARMAROLI, 2011). Além disto, poucos são os materiais que conseguem armazenar o gás em tanques nestas condições extremas, tendo em vista que o H<sub>2</sub> é um gás que consegue se difundir pelas paredes destes tanques (ARMAROLI, 2011). Na Tabela 2.2 é apresentado as principais vantagens e desvantagens do H<sub>2</sub>.

Apesar das desvantagens apresentadas na Tabela 2.2, ROSEN (2016) aponta que estes apresentam uma tendência de se tornarem menos impactantes na decisão de se escolher o hidrogênio como combustível ou matéria-prima em decorrência do avanço da engenharia nos últimos anos e do que se espera desenvolver nas próximas décadas.

Tabela 2.2: Vantagens e desvantagens do H<sub>2</sub>

Vantagens	Desvantagens
<p><b>Produção:</b> O gás hidrogênio pode ser gerado a partir de qualquer substância que contenha átomos de hidrogênio. Por exemplo: hidrocarboneto e a água.</p>	<p><b>Armazenamento:</b> O H<sub>2</sub> consegue escapar facilmente de tanques em função da baixa densidade e tamanho molecular.</p>
<p><b>Aplicação:</b> Pode ser utilizado como combustível, mas também como matéria-prima em diversos processos industriais.</p>	<p><b>Contato com materiais:</b> O H<sub>2</sub> pode deixar algumas estruturas fragilizadas dependendo do grau de exposição ao reagir com materiais que são mais reativos. Por exemplo: aço inoxidável.</p>
<p><b>Armazenamento:</b> Pode ser armazenado na forma de gás ou líquida (em condições mais extremas) e em grandes quantidades, o que pode ser benéfico para aplicações desde células combustíveis em veículos até em reserva energética para uma grande matriz industrial.</p>	<p><b>Custo de produção:</b> Atualmente a produção de H<sub>2</sub> a partir de fontes renováveis pode custar de 2 a 3 vezes mais que rotas não renováveis como a reforma a vapor do metano.</p>
<p><b>Ambientalmente sustentável:</b> A queima do gás por combustão gera água, não emitindo CO e CO<sub>2</sub>. A queima com o ar pode gerar quantidades de óxidos nitrosos, porém pode ser controlado e mitigado com purificação para obter O<sub>2</sub>.</p>	
<p><b>Sinérgico:</b> A energia obtida pelo gás pode ser incorporada para outras formas alternativas de energia, em função do gás ser um excelente "transportador de energia".</p>	

Fonte: Rosen (2016)

Fora da comunidade científica e no senso da população em geral, poucos conhecem o potencial do hidrogênio para substituição dos combustíveis atuais, e os que conhecem citam os riscos associados à segurança de uso do H<sub>2</sub>. A Figura 2.5 apresenta o acidente de Hindenburg em que um dirigível foi destruído e uma das possíveis causas que originou o acidente foi a explosão que resultou em um incêndio da queima do hidrogênio, combustível do dirigível. Hoffman (1981) e Rosen (2016) citam que isso desencadeou principalmente na população americana o medo do combustível por diversos anos.

Figura 2.5: Acidente de Hinderburg



Fonte: Wikipédia (2022)

Entretanto, o medo associado ao gás não precisa ser tão grande tendo em vista diversas vantagens do  $H_2$  que reduzem o risco de acidentes. Apesar do elevado nível de inflamabilidade do gás (4 – 75% vol. em ar), em decorrência da baixa densidade e da estrutura molecular simples, quando há um vazamento do gás este rapidamente se dissipa para os pontos mais altos da atmosfera reduzindo assim a possibilidade de ignição que pode haver próximo do vazamento (ROSEN, 2016). Desta forma, o controle em tubulações ou acessórios por meio de dispositivos automatizados poderia facilitar a detecção de vazamentos e reduzir estes riscos, mas também evitar proximidades com fontes que gerem a ignição (eletricidade, fogo, entre outros) implicariam em um risco muito menor de acidentes em instalações industriais, por exemplo. Outro exemplo que garante a eficiência e a segurança do uso do hidrogênio, é este ser utilizado pela NASA (National Aeronautics and Space Administration) como combustível de seus foguetes em função do menor peso para o veículo espacial e também pelo alto poder calorífico do gás. Com o passar dos anos, a segurança de uso do combustível aumentou bastante e hoje pouquíssimos acidentes ocorrem por vazamento ou algum outro problema de ignição.

Como já citado, o hidrogênio pode ser utilizado como combustível pelo processo de combustão do gás seguindo a Equação 1, mas também possui aplicações em outros setores industriais tais como o processo de refino em unidades de processamento de petróleo que envolve os processos de hidrodessulfurização do petróleo, hidrocrackeamento de óleos pesados para produção de gasolina com elevada qualidade para atender às especificações adequadas de combustíveis (SILVA 2021 & ROSEN, 2016). Também é utilizado na

produção de petroquímicos tais como álcoois e olefinas e também na produção de químicos diversos como o metanol e é um dos reagentes envolvidos no processo da síntese de Haber-Bosch para a produção de amônia ao reagir com o  $N_2$  atmosférico. (BROWN, 2019 & ROSEN, 2016). É estimado que 53% do  $H_2$  produzido mundialmente é destinado para a produção de amônia para atender o setor de fertilizantes que é movimentado pela agricultura, um dos principais pilares econômicos de todos os países (BROWN, 2019 & VELAZQUEZ, 2017). Ainda assim, o  $H_2$  também está incluído no setor eletrônico na produção de semicondutores e também no farmacêutico na síntese de alguns medicamentos e drogas controladas (ROSEN, 2016).

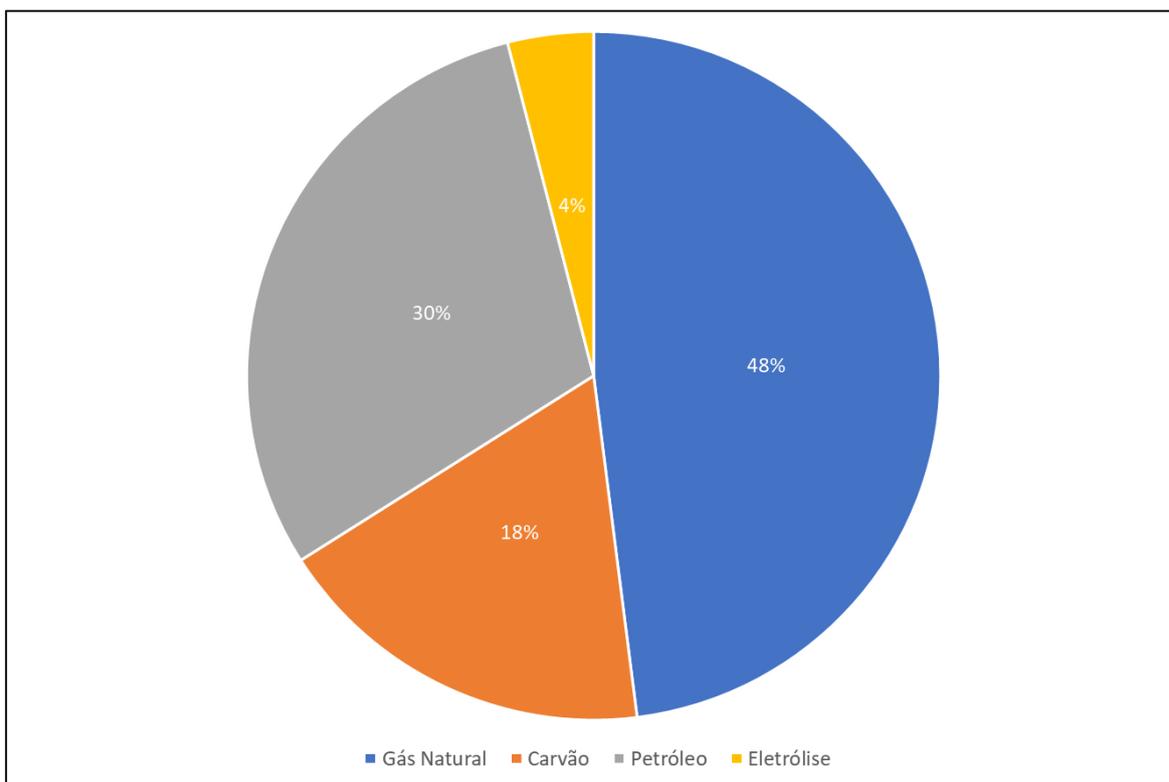
Pela variedade de aplicações e também a possibilidade de substituir a matriz energética atual que é majoritariamente composta por combustíveis fósseis, VERAS (2016) aponta quais devem ser os focos para avançar gradualmente e alcançar assim a economia do hidrogênio que se espera em 2050. Para isto, os governos precisam ter ciência dessa possibilidade de inversão da matriz energética e abrir oportunidades para as universidades e que a iniciativa privada tenha cenários mais propícios para o desenvolvimento de tecnologias que sejam suficientes para tornar o projeto viável economicamente (VERAS, 2016).

O foco para chegar a este nível de desenvolvimento econômico, tecnológico e energético depende do investimento além da pesquisa, mas em parques de produção e armazenamento do  $H_2$ , acesso global à energia e padronizações técnicas nas produções (VERAS, 2016). Neste cenário, de acordo com o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) os países que mais despontam investimento e preocupação em inverter suas matrizes energéticas são justamente os países que mais emitem gases do efeito estufa: China, Estados Unidos, Índia e Rússia (Veras, 2016).

## **2.3 - DAS ROTAS DE PRODUÇÃO**

Para a produção de  $H_2$  há disponível diferentes rotas de produção na qual cada uma delas pode ser mais rentáveis dependendo da disponibilidade de matéria-prima, investimento, aplicação, simplicidade do processo, entre outros critérios. Na Figura 2.6 é apresentada a proporção de  $H_2$  produzida mundialmente de acordo com cada uma das principais matérias primas.

Figura 2.6: Proporção da fonte de produção de H<sub>2</sub> mundialmente



Fonte: Adaptado de Kothari (2008)

As rotas convencionais de produção de H<sub>2</sub> atualmente podem ser citadas: reforma a vapor do metano, reforma a vapor do metanol, gaseificação do carvão ou da biomassa, oxidação parcial do metano, reforma autotérmica e reforma a seco do CO<sub>2</sub>. Dentre as rotas em desenvolvimento de aplicação podem ser citadas: eletrólise da água, geração de H<sub>2</sub> a partir das placas solares fotovoltaicas, e outras variantes que incluem a energia eólica e a energia hidráulica (hidrelétrica).

Apesar da reforma a seco do CO<sub>2</sub> ser considerada uma rota convencional, é uma rota com potencial de consumo dos gases do efeito estufa mitigando o impacto causado pelas outras rotas. Porém, como essa rota precisa passar por muitos aperfeiçoamentos, especialmente na área de catálise, essa rota pode ser compreendida como uma rota em desenvolvimento de aplicação.

### **2.3.1 - REFORMA A VAPOR DO GAS NATURAL**

O gás natural corresponde a 48% da produção de H<sub>2</sub> mundialmente e também é utilizado para a produção do gás de síntese (mistura gasosa que contém CO, H<sub>2</sub>, pequenas

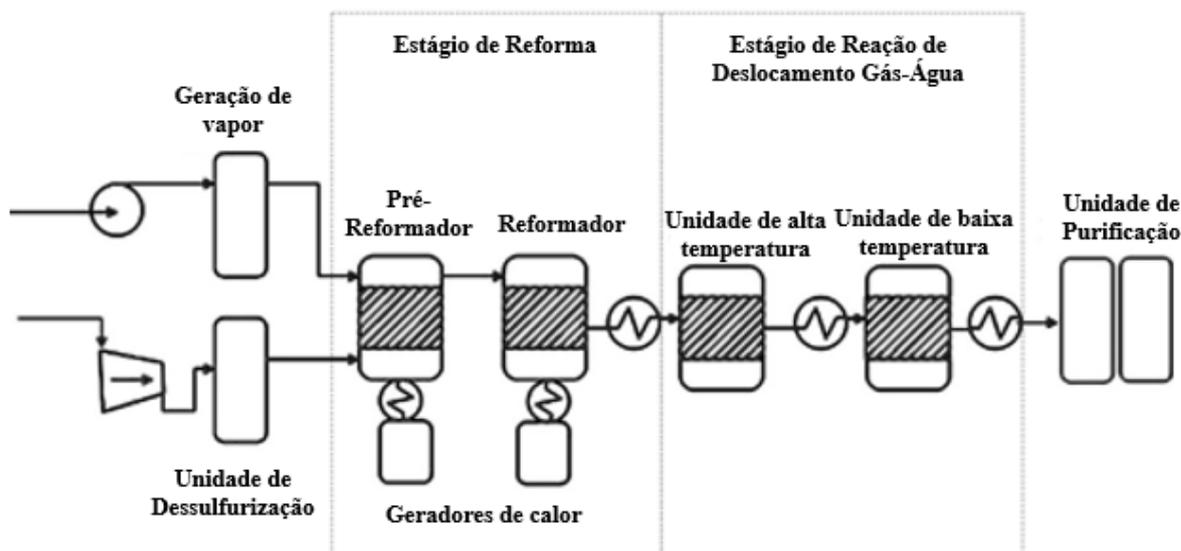
frações de CO<sub>2</sub> e outros óxidos), etanol, propano e gasolina (VELAZQUEZ, 2017). O processo de reforma a vapor do gás natural é apresentado na Figura 2.7. A reação ocorre em um reator, também chamado de reformador, onde é aquecido com excesso de vapor de água em temperaturas próximas de 850°C e pressões que variam entre 3 e 25 bar (VERAS, 2016). O processo consiste em duas reações apresentadas pelas Equações 2 e 3 que correspondem respectivamente às reações de reforma a vapor do metano e a de deslocamento gás-água que implicam na reação global descrita pela Equação 4.



Como pode ser observado pela Equação 4, a reforma a vapor do gás natural é uma reação endotérmica em que precisa de um fluxo constante de calor cedido ao meio reacional para com que a reação aconteça, o que é visto como uma desvantagem do processo, pois é necessário uma fonte externa geradora de calor que implica no aumento dos custos do processo (VERAS, 2016 & VELAZQUEZ, 2017). O catalisador utilizado no processo é em geral com base de Ni ao custo médio de \$1,80kg H<sub>2</sub><sup>-1</sup> (VELAZQUEZ, 2017).

O gás natural não é formado totalmente de metano. No Brasil, de acordo com a ANP a composição mínima é de 85,0% de metano, mas contém também etano, propano, CO<sub>2</sub>, entre outros hidrocarbonetos. Para este gás natural ser alimentado ao processo, ele precisa passar por um processo de dessulfurização (Figura 2.7), para remover traços de H<sub>2</sub>S e enxofre total na composição para evitar o envenenamento do catalisador, ou seja, a desativação do sítio ativo.

Figura 2.7: Fluxograma simplificado da rota de reforma do gás natural



Fonte: Adaptado de VELAZQUEZ (2017)

Atualmente é a principal rota de produção por apresentar elevada eficiência térmica (VERAS, 2016), proporção  $H_2/CO \approx 3,0$ , que indica um gás rico em hidrogênio e com uma eficiência de produção na casa dos 74,0% (VELAZQUEZ, 2017). Para a remoção de impurezas e subprodutos do processo a última etapa do processo consiste em um estágio de purificação em que ocorre a adsorção das impurezas tornando a corrente de  $H_2$  com grau de pureza próximo a 99,95% (VELAZQUEZ, 2017). Entretanto, com essas condições a rota ainda apresenta um custo de operação razoavelmente elevado em comparação à gaseificação do carvão, há a formação de coque – carbono sólido – através de reações paralelas representada pela Equação 5 que pode depositar no sítio ativo do catalisador, reduzindo a área disponível para a atividade catalítica e emite  $CO_2$  como pode ser observado pela Equação 4. Há alternativas e técnicas que podem ser utilizadas para mitigar o impacto causado pela emissão do  $CO_2$  tais como o uso do biometano que pode ser obtido a partir do biogás ou o aterramento do  $CO_2$  no solo da terra mas que implica em uma redução na eficiência da rota em até 5% (VELAZQUEZ, 2017).



### 2.3.2- REFORMA A VAPOR DO METANOL

A reforma a vapor do metanol é descrita pela Equação 6, em conjunto com a Equação 3 e 7 em que ocorre a baixas temperaturas próximas a 240 e 260°C e com pressão moderada (IULIANELLI, 2014). É uma rota pouco convencional para a geração de gás de síntese ou H<sub>2</sub> pois há como desvantagem a formação de CO como coproduto da reação que pode diminuir a eficiência e seletividade dos catalisadores. Atualmente as pesquisas para essa rota é concentrada em melhorar a eficiência dos catalisadores para reduzir a quantidade de subprodutos indesejados (IULIANELLI, 2014).



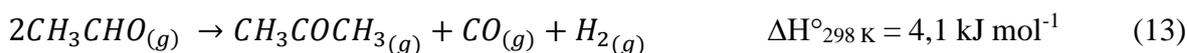
### 2.3.3- REFORMA A VAPOR DO ETANOL

A reforma a vapor do etanol é vista entre a comunidade científica como uma alternativa ambientalmente limpa para a produção de H<sub>2</sub>. É um processo que é termodinamicamente favorável ( $\Delta G < 0$ ) para temperaturas abaixo de 478 K, entretanto nessa faixa de temperatura há atividade de reações paralelas como a formação de coque (Equação 5) e a baixa conversão de etanol. (OGO, 2020). Dessa forma, os reatores operam na faixa de 723 e 873 K com o uso de catalisadores. As reações que compõem essa rota são descritas pelas Equações 8, 9 e 3 que formam a reação global descrita pela Equação 10.



Atualmente, os estudos de reforma a vapor do etanol se concentram no design e síntese de catalisadores que superem esses obstáculos e reduzam outras reações paralelas,

tais como a desidratação do etanol (Equação 11), decomposição do acetaldeído (Equação 12), formação de acetona (Equação 13) e a metanação (Equação 14 e 15) (SHARMA, 2017 & OGO, 2020).



### 2.3.4- OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

A oxidação parcial do metano descrita pela Equação 16, é uma rota em que a reação acontece muito rapidamente e é termodinamicamente favorável frente a outras reações para síntese do  $H_2$ . É uma reação exotérmica, o que é um benefício pois não implica em custos para fornecimento de energia de outras fontes e ocorre com melhores rendimentos com pressões próximas a 1,0 bar e temperaturas próximas à 1073 K (York, 2003 & Fakeeha, 2020). Os benefícios para investir nessa rota é também a proporção de  $H_2/CO \approx 2,0$ , o que permite o uso do gás de síntese formado para o processo de Fischer-Tropsch onde pode ser gerado diferentes hidrocarbonetos líquidos como a gasolina, nafta e o querosene (Fakeeha, 2020).



Entretanto, a rota apresenta uma série de desvantagens técnicas que ainda precisam ser desenvolvidas com o uso da engenharia, como a alta seletividade de formação de CO por reações paralelas que implicam em formação de “regiões quentes” no leito catalítico levando a desativação do sítio ativo (Fakeeha, 2020 & York, 2003). Além disto, é necessária uma

unidade de separação do N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> que é obtida do ar para o desenvolvimento da reação. Entretanto, ao alimentar o processo diretamente com ar, em que a proporção é aproximadamente 79% de N<sub>2</sub> e 21% de O<sub>2</sub>, como a reação é em fase gasosa, o volume necessário para ter oxigênio em excesso pode ser até 5 vezes maior, o que impacta nos custos do design do reator do processo e reduz sua eficiência (York, 2003).

Uma alternativa para aumentar a eficiência na produção de H<sub>2</sub> utilizando a oxidação parcial do metano é o uso em conjunto de sistemas de reforma a vapor e a reforma a seco do CO<sub>2</sub>, o que pode reduzir custos da questão energética tendo em vista que a reação é exotérmica (York, 2003).

### **2.3.5- GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO E DA BIOMASSA**

A gaseificação do carvão consiste na mistura do reagente com oxigênio, ar e vapor de água a temperaturas próximas a 1800°C evitando que ocorra a combustão do carvão que é formado majoritariamente por carbono. A reação que descreve o processo pode ser observada pela Equação 17 e transforma o carvão em um gás de síntese. Na sequência, a mistura de gases gerada é resfriada e conduzida para um purificador para remover outros gases a não ser o CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, tais como mercúrio, enxofre e outros contaminantes (MWCog, 2016).

Na sequência, o gás obtido é conduzido para outro reator para converter o restante do CO em H<sub>2</sub> utilizando o vapor de água, seguindo a Equação 3. Esse processo resulta em um gás composto majoritariamente por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, e o processo de separação é simples para a obtenção do hidrogênio. Porém, esse processo eleva moderadamente os custos do H<sub>2</sub> tornando-o uma etapa adicional que não é economicamente viável para aumentar a produção, por isso que o H<sub>2</sub> da gaseificação não é comercializado pela preferência da distribuição do gás de síntese para outras cadeias de produção.



Atualmente, essa rota química é uma das mais baratas para a produção de  $H_2$  e foi utilizada e aperfeiçoada por muitos anos, entretanto, o interesse por processos que emitem gases como o  $CO_2$  que é gerado na gaseificação tem diminuído recentemente em decorrência da escalada no interesse de rotas mais sustentáveis (VERAS, 2016)

Uma alternativa para minimizar os impactos e continuar usando a gaseificação é substituir o carvão pela biomassa, que segue as mesmas transformações físico-químicas que o carvão para gerar o gás de síntese. É apontado que a biomassa é mais eficiente que o carvão, apresenta altos índices de conversão e seria uma alternativa para a produção de  $H_2$  a partir da gaseificação, além de ser economicamente e ambientalmente viável. Porém, o design do reator sofre pequenas modificações no design para essa conversão o que implica em um maior custo de instalação e ao final do ciclo seria necessário um purificador para eliminar quaisquer outros gases e evitar a formação de alcatrão (VERAS, 2016).

### **2.3.6- REFORMA AUTOTÉRMICA**

A reforma autotérmica é compreendida como a combinação da reforma a vapor e a oxidação parcial do metano em um único reator. Há duas seções neste reator, a primeira contém a zona de combustão e a segunda é a seção do leito catalítico onde se desenvolve a reação pela rota da oxidação parcial. O reator operação com pressões entre 30 e 50 bar e com temperaturas de 950 e 1050°C (LAMB, 2020).

Pela junção dos dois processos a reforma autotérmica tem como vantagem um baixo custo de operação frente a outros processos convencionais, além de poder desenvolver as reações tanto com líquidos como com gases. Entretanto, para a produção de  $H_2$  é uma rota com menos eficiência comparada à reforma a vapor, pois sua aplicação é voltada para a produção de gás de síntese (LAMB, 2020).

### **2.3.7- REFORMA A SECO DO METANO**

Dentre as rotas convencionais, a reforma a seco do  $CO_2$  é a rota mais amigavelmente sustentável pois faz uso de dois gases causadores do efeito estufa,  $CH_4$  e

CO<sub>2</sub>, para a produção de H<sub>2</sub> ou gás de síntese. A reação que descreve a rota é representada pela Equação 18.



A conversão do metano por essa rota começa a ser termodinamicamente possível para temperaturas acima de 350°C e apresenta atividade na faixa de 850 – 900°C com valores próximos a 98% (PHAM MINH, 2018). Porém, nestas condições de temperaturas, reações paralelas ocorrem implicando na formação de coque que pode depositar no sítio ativo do catalisador desativando-o. Os estudos mais recentes na área de catálise tentam estruturar um catalisador que apresente estabilidade a deterioração e a sinterização fazendo uso de promotores e suportes aos catalisadores para com que estes sejam mais seletivos no desenvolvimento das reações (PHAM MINH, 2018 & SAIDI, 2020). Quanto à alimentação, é recomendado que a proporção CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ≈ 3,0, pois isso pode reduzir drasticamente a formação de coque e água que desencadeiam a desativação do catalisador. Aumentar essa proporção iria implicar em uma menor redução, porém iria favorecer a reação de deslocamento gás-água, descrita pela Equação 3, que não é de interesse na rota. (PHAM MINH, 2018).

Pressões elevadas desfavorecem a rota de reforma a seco com CO<sub>2</sub> o que implica em um menor gasto com compressão dos gases, tendo em vista que a conversão do metano reduz de 91% para 62% quando há a variação da pressão de 1 para 30 bar (PHAM MINH, 2018).

Muitos autores analisam que a reforma a seco sozinha não é uma rota atrativa para a produção exclusiva de H<sub>2</sub> tendo em vista que pela proporção estequiométrica a produção terá a razão H<sub>2</sub>/CO com valor máximo de 1,0. Entretanto, esse valor sempre é menor em decorrência de reações paralelas, tais como a de formação de coque, que pode ser mitigada utilizando vapor de água conforme apresentada na Equação 19, porém não é muito viável pelo gasto energético para a geração de vapor (XIULI, 2009 & PHAM MINH, 2018).



O elevado gasto energético é o principal problema da reforma a seco. Ao analisar a Equação 18 podemos observar que é uma reação altamente endotérmica, e dentre todas as reações de reforma a vapor, reforma autotérmica e oxidação parcial é a que apresenta o maior gasto energético para com que a reação ocorra e implica na redução da atividade catalítica que podem ser resolvidas apenas com uso de metais nobres (Pt, Ru e Rh) que encarecem o processo ao analisarmos industrialmente (PHAM MINH, 2018). Em decorrência disso, para mitigar os gastos energéticos, mas também reduzir a emissão de gases poluentes e melhorar a qualidade do gás síntese, é recomendada usar o sistema de reforma a seco em conjunto com a reforma a vapor (XIULI, 2009).

### **2.3.8- ELETRÓLISE DA ÁGUA**

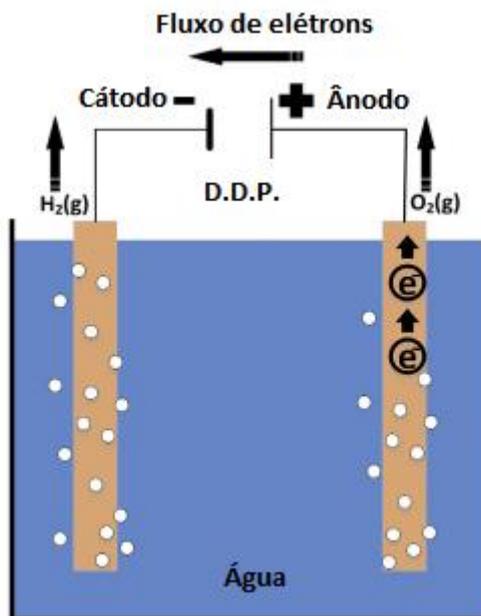
A eletrólise é a única rota aqui exposta que não faz uso de hidrocarbonetos ou de moléculas com carbono para a produção de H<sub>2</sub>, e o investimento nesse segmento tem aumentado mais em decorrência de não haver a emissão de nenhum gás do efeito estufa, tais como CO ou CO<sub>2</sub> ou outros óxidos como NO<sub>x</sub> ou SO<sub>2</sub>.

O desenvolvimento dessa rota é a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio utilizando eletrólitos ácidos ou alcalino que provocam a separação da molécula de água e a geração dos dois gases. Neste sentido os átomos de hidrogênio se deslocam para o cátodo e o oxigênio para o ânodo. (VERAS, 2016). Uma representação de uma célula eletrolítica é apresentada na Figura 2.8.

Atualmente o processo já se encontra com níveis de eficiência próximos ao da reforma a vapor, que é a rota mais difundida na produção de H<sub>2</sub> e com valores comerciais de instalação que já estão mais competitivos do que as rotas convencionais (VELAZQUEZ, 2017 e BAYKARA, 2018). Porém, a necessidade de unidades de purificação para obter água destilada (o que inclui a dessalinização, descontaminação e desmineralização da água), e os custos relacionados a energia elétrica necessária para gerar os gases a partir da água elevam os custos da rota em até 3 vezes mais do que as rotas convencionais (VERAS, 2016; BAYKARA, 2018; LAMB, 2020). Entretanto, vale ressaltar que os custos no início da década de 2010 da eletrólise da água giravam em até 10 vezes mais do que a reforma a vapor,

e gradualmente a rota tem se tornado mais atrativa com os avanços de pesquisas nessa área (VELAZQUEZ, 2017).

Figura 2.8: Representação esquemática de uma célula eletrolítica



Fonte: Adaptado de VELAZQUEZ (2017)

A eletrólise da água pode ser desenvolvida em solução alcalina ou ácida, porém a alcalina é mais favorável por evitar a dissociação dos íons  $H^+$  que dificultam a formação de  $H_2$  (VERAS, 2016). No uso de soluções alcalinas, há dois eletrodos metálicos e a solução aquosa pode conter KOH ou NaOH. Estudos apontam que para melhor condutividade e eficiência na produção de  $H_2$  a proporção da solução alcalina deve ser 40% m/m, e com temperaturas de operação entre 60-90°C. Com essas condições a eficiência na produção pode girar em torno de 99.9% (LAMB, 2020).

Deve-se levantar o questionamento das potenciais pegadas de carbono que esta rota pode ter. Apesar de não gerar diretamente nenhum dos gases do efeito estufa, como pode ser observado na Figura 2.9, é necessário um fluxo de elétrons para com que ocorra a eletrólise. Se a energia necessária para esse processo advir de fontes não-renováveis, a eletrólise carregaria na sua produção a emissão desses gases de maneira secundária. Todavia, alternativas já têm sido desenvolvidas para substituir essa possibilidade através das energias hidrelétricas e eólica (KOTHARI, 2008). Para o Brasil, essas duas alternativas são altamente viáveis, tendo em vista que a distribuição de mananciais e a distribuição de hidrelétricas no

país beneficiam este caminho. Para a energia eólica que é uma rota recente, o Brasil também está apresentando ótimos resultados: o nordeste brasileiro que é uma região beneficiária dos ventos advindos do mar já atende toda a sua região e inicia a distribuição da energia excedente para outras regiões do país (MÁXIMO, 2022). Desta forma, o Brasil pode se tornar um dos pioneiros na produção de “hidrogênio verde”, ou seja, sem impactos ambientais.

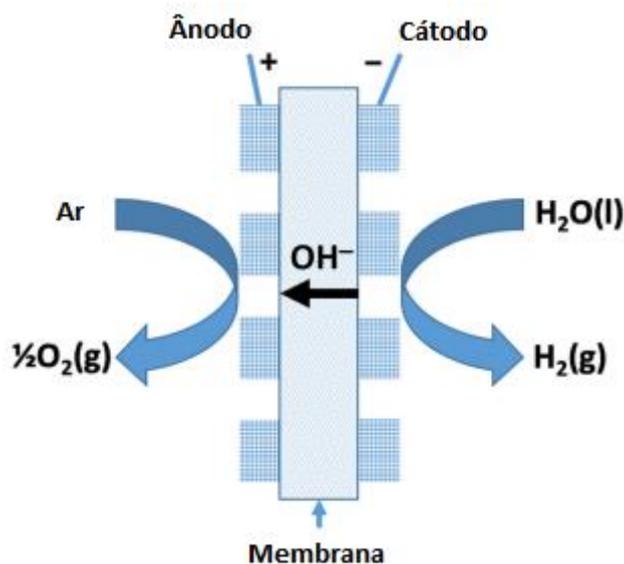
Há também disponíveis eletrólitos que utilizam a energia solar para o desenvolvimento da eletrólise com foto catalisadores de ZnO e TiO<sub>2</sub> para a decomposição da água. É uma alternativa sem emissão de poluentes e com alto grau de pureza do H<sub>2</sub> obtido e é visto como uma alternativa promissora para produção de H<sub>2</sub> sustentável. Todavia, enfrenta empecilhos por ser uma rota inviável economicamente pela desativação contínua dos catalisadores e também pela dificuldade de mantê-la estável para o uso da energia solar (VERAS, 2016).

Em condições padrão de 25°C e 1 bar, no cátodo e no ânodo ocorrem respectivamente as reações descritas pela Equação 20 e 21 que implicam na reação global dada pela Equação 22. A representação esquemática desse processo é disposto pela Figura 2.8.



Há outras variantes de células eletrolíticas em processo de desenvolvimento, mas que precisam alcançar melhores resultados em eficiência, tais como a célula eletrolítica com membrana trocadora de prótons que ao invés de realizar a troca do íon OH<sup>-</sup> ocorrem a troca pela membrana do íon H<sup>+</sup>, bem como a célula eletrolítica de óxido sólido que ocorre a troca dos íons O<sup>2-</sup>, mas que todas resultam na produção de H<sub>2</sub> a partir da água (LAMB, 2020).

Figura 2.9: Representação de uma célula eletrolítica para produção de H<sub>2</sub>



Fonte: Adaptado de Lamb (2020)

## 2.4 - O USO DE SIMULADORES

Nas últimas décadas com o avanço e a maior acessibilidade de computadores com melhor capacidade computacional o uso de simuladores tem ganhado mais espaço nas indústrias e nos meios acadêmicos. Muitos artigos publicados que são voltados para a simulação de processos servem para validar os estudos e hipóteses realizadas por pesquisas anteriores, mostrando que os métodos atuais são mais rápidos, precisos e eficientes.

O uso de simuladores de processos tem auxiliado bastante em estimativas de produção, análise de impacto ambiental, análise econômica e até mesmo melhores configurações de processos sem perturbar ou pausar a operação de uma planta industrial. Através destes simuladores é possível selecionar metodologias de cálculos termodinâmicos, avaliar equilíbrios químicos das reações, fazer experimentos extremos para avaliar a performance de determinadas operações unitárias, entre outros possíveis métodos (MARCUCCI, 2020).

É possível separar os simuladores em dois grupos: o modular sequencial e o orientado a equações. No primeiro grupo podemos citar como exemplo o DWSIM, ChemCad, ProSimPlus, Coco e o pacote da Aspentech que inclui o Aspen Plus<sup>®</sup> e o Aspen

HYSYS. Para o segundo grupo temos como o exemplo o iiSe, o EMSO e o ACM que é desenvolvido pela Aspentech.

Há diversos estudos que fizeram o uso de simuladores de processo para avaliar a viabilidade econômica, ambiental, energética por diferentes rotas de produção de hidrogênio. Imram et al. (2017) analisaram a produção de H<sub>2</sub> pela rota de reforma a vapor e deslocamento gás água utilizando a cinética disponível na literatura pelo Aspen Plus<sup>®</sup>. Neste estudo, os pesquisadores realizaram estudos de sensibilidade dentre as variáveis do processo para ver como que o sistema se comportava. Utilizando o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), a simulação reproduziu com sucesso os resultados da cinética e validou com boa concordância os resultados que estavam dispostos em literaturas anteriores.

Babatabar et al. (2021) aprofundaram seus estudos na produção de H<sub>2</sub> com uma configuração em dois estágios de gaseificação da biomassa com a reação de deslocamento gás água. Como resultado deste estudo, foi possível visualizar que há mais H<sub>2</sub> produzido quando há bastante vapor de água carregada no gaseificador, validação que só poderia ser realizada caso uma instalação industrial fosse perturbada para verificar os resultados.

Rosha et al. (2021) estudaram a análise de equilíbrio termodinâmico da reforma a seco do CO<sub>2</sub> que é sequestrado na queima do biogás utilizando o simulador Aspen HYSYS. Neste estudo, os pesquisadores analisaram as proporções de alimentação na unidade de conversão e qual o intervalo de temperatura que termodinamicamente poderia favorecer mais a conversão do gás obtido através dessa fonte sem tratamento.

Sánchez et al. (2019) foram por um caminho pouco convencional e estudaram a produção de H<sub>2</sub> pela eletrólise alcalina no simulador Aspen Plus<sup>®</sup>. Os resultados de suas simulações foram validados com uma célula alcalina com as mesmas configurações de operação que estava disponível no *Centro Nacional del Hidrógeno* (CNH2). Os resultados foram validados com baixo desvio entre o simulado e o real, e concluíram pelo simulador que a produção de H<sub>2</sub> é mais benéfica quando a temperatura de operação é maior e a pressão é reduzida. No mesmo estudo, os pesquisadores observaram que o sistema apresenta eficiência de 53.3%.

### **3- METODOLOGIA**

#### **3.1- ASPEN PLUS: O SIMULADOR DE PROCESSO**

Para o desenvolvimento da simulação da produção de H<sub>2</sub> a partir da reforma a seco do metano e da eletrólise da água, foi utilizado o simulador de processos Aspen Plus<sup>®</sup> V10 da AspenTech. A licença do simulador foi concedida e com direito de uso pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ-UFSCar).

O Aspen Plus<sup>®</sup> é um software do pacote de simuladores desenvolvido pela AspenTech. A base do desenvolvimento das simulações realizadas seguem como referência o fluxograma do processo que é inserido pelo usuário. É um simulador sequencial modular e orientado a equações e com as informações que são inseridas, é capaz de resolver uma série de cálculos que envolvem desde o balanço material tão como as propriedades termodinâmicas extensivas, as relações termodinâmicas entre as substâncias que são inseridas, a estequiometria das reações e dados cinéticos, limitações físicas que são impostas pelo usuário e a relação transiente de transferência de calor, massa e quantidade de movimento (AL-MALAH, 2017).

Recorrer ao uso de simuladores, em especial ao Aspen Plus<sup>®</sup>, pode garantir com fidelidade o comportamento de uma planta industrial para verificar oportunidades de melhorias do processo, fazer análise de sensibilidade com variáveis impostas, avaliação econômica e de impacto ambiental, bem como o dimensionamento de equipamentos (AL-MALAH, 2017).

#### **3.2 - SIMULAÇÃO DE REATORES: DO PROCESSO AO DIMENSIONAMENTO**

Um dos principais equipamentos em uma planta industrial é o reator que realiza a conversão das materiais primas em produto desejado. Em uma simulação de processo, o design e o dimensionamento deste equipamento deve ser realizado corretamente pois a partir disto, todos os outros processos envolvidos com mistura, separação, reciclo, utilidades, entre outros conseguem ser desenvolvido e otimizado com maior facilidade.

Porém, dimensionar as condições de um reator pode ser exaustivo quando se utiliza um simulador de processo se não souber qual é o resultado que se deseja alcançar e se este é possível termodinamicamente ou não. O Aspen Plus® oferece ao usuário a possibilidade de utilizar o reator de Gibbs (RGIBBS) para avaliar se determinado caminho reacional é possível ou não nas condições que são impostas pelo usuário. O RGIBBS segue o princípio do equilíbrio químico das reações e de fases que ocorre quando a função de Gibbs é minimizada (BORGNAKKE, 2009), ou seja, quando a Equação 23 é satisfeita.

$$dG_{T,P} = 0 \quad (23)$$

Para a simulação com este reator não é necessário definir a estequiometria da reação, sendo necessário apenas determinar a temperatura e pressão ou a pressão e entalpia de operação (AL-MALAH, 2017). Dessa forma, com as condições de entrada ou alimentação do reator e a análise a partir da Equação 23, é possível avaliar se a produção que é estimada pelo usuário é termodinamicamente possível. Um estudo de sensibilidade foi realizado para avaliar as condições de temperatura, pressão e razão de alimentação CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> que são mais adequadas para a produção de H<sub>2</sub> e comparar se os valores são condizentes com os estudos termodinâmicos feitos por Pham Minh et al. (2018).

A partir do resultado que é oferecido pelo simulador, o usuário pode tomar dois caminhos:

- Caso a simulação não seja viável: O usuário deve analisar as condições impostas e reavaliar as expectativas de produção dentro do limite termodinâmico. Desta forma, caso seja alterado alguma condição, deve-se reexecutar a simulação e avaliar os resultados que são obtidos;
- Caso a simulação seja viável: Parte-se para o design de um reator cinético.

Para a simulação com um reator cinético, deve-se considerar as condições de contorno e de operação do reator que será simulado. De acordo com Pham Minh (2018), para a simulação da produção de hidrogênio pela rota de reforma a seco do metano, tradicionalmente é utilizado um reator de leito catalítico PBR (*packet bed reactor*) que se desenvolve em fase heterogênea, já que os catalisadores utilizados são sólidos e o meio reacional que estão inclusos as matérias primas e produtos da reação são gases.

### 3.3 - CINÉTICA DA REAÇÃO: REFORMA A SECO DO METANO

Há disponível na literatura diversos estudos com diferentes tipos de catalisadores com suportes e promotores distintos e que apresentam resultados que podem beneficiar a reação de interesse (PHAM MINH, 2018). É importante saber qual é o modelo cinético que será utilizado nas simulações. Diversos pesquisadores fazem o ajuste com os dados coletados e buscam fazê-lo seguindo mecanismos reacionais distintos para reações em superfícies catalíticas. Alguns destes mecanismos são o da lei de potência, Eley Rideal (ER) e o modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (FOGLER, 2016).

O modelo da lei de potência (*power law*) é um dos mais utilizados para descrever a taxa da reação em função das substâncias envolvidas (FOGLER, 2016). Como exemplo, ao considerarmos uma reação irreversível descrita pela Equação 24, a forma padrão da taxa da reação seguindo a lei de potência pode ser descrita pela Equação 25.



$$r = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (25)$$

Onde  $\alpha$  e  $\beta$  definem qual é a ordem da reação com relação ao componente. Caso  $\alpha$  ou  $\beta$  sejam iguais à zero, a reação é de ordem zero. Caso sejam iguais a 1, é dita de primeira ordem com relação aos componentes e assim sucessivamente. Há o caso também em que  $\alpha$  ou  $\beta$  não são inteiros, e dessa forma descrevem reação não-elementares que seguem a lei de potência (FOGLER, 2016).

Para a avaliação de um reator cinético foi utilizado os ajustes da lei de potência descrita por Sophiana et al. (2019) & Luyben (2014). O ajuste feito pelos autores é apresentado pelas Equações 26, 27 e 28 que descrevem as reações pela lei de potência das Equações 21 (e sua reação reversível) e a Equação 29 respectivamente, onde as pressões parciais das substâncias ( $P_{CH_4}$ ,  $P_{CO}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_{CO_2}$ ) estão em Pa,  $R$  é a constante geral dos gases ideais em  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $T$  é a temperatura absoluta em K e  $r$  é em  $\text{kmol s}^{-1} \text{m}^{-3}$ .

$$-r_{CH_4} = 5 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(-\frac{50000}{RT}\right) \cdot P_{CH_4} \cdot P_{CO_2} \quad (26)$$

$$-r_{H_2} = 1,094 \cdot 10^{-22} \cdot \exp\left(-\frac{195900}{RT}\right) \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2} \quad (27)$$

$$-r_{H_2} = 1 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{50000}{RT}\right) \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2} \quad (28)$$



Além disto, será considerado que as condições do leito catalítico apresentam como propriedades a densidade de 2000 kg.m<sup>-3</sup> e porosidade de 60%, seguindo os parâmetros descritos por Luyben (2014) para a cinética adotada.

### **3.4 - ESTÁGIOS DE PURIFICAÇÃO, COMPRESSÃO UTILIDADES**

Após a etapa reacional, o efluente do reator contendo subprodutos da reação e reagentes não convertidos, são enviados a etapas de purificação para se obter gás de síntese (CO e H<sub>2</sub> majoritariamente) e até mesmo H<sub>2</sub> após a purificação do gás de síntese.

Como a reação se desenvolve a elevadas temperaturas, o efluente do reator deve passar por uma etapa de resfriamento dos gases para avançar para os estágios de purificação. Um trocador de calor na saída do reator será utilizado para resfriar a corrente a condições de temperatura e pressões adequadas para iniciar esse procedimento. Não será analisado o gasto energético, nem realizado o dimensionamento de um trocador. Porém, será utilizada a heurística de queda de pressão na operação de trocadores de calor de 0,20 bar (WALAS, 1990).

Considerando a Equação 18 e 29, o efluente do reator pode conter os seguintes componentes: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. O primeiro componente que pode ser facilmente separado de toda essa mistura é a água, que sob condições ambientes encontra-se no estado líquido, enquanto que todas os outros componentes são gases.

Sequencialmente, é preciso remover o CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub> para obter uma corrente gasosa mais concentrada de gás de síntese. Para a simulação no Aspen Plus<sup>®</sup>, será utilizado a unidade de separação simplificada “Component Separator”, utilizando dados da literatura para a separação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> da corrente de gás de síntese.

Cavenati et al. (2006) fizeram o uso de colunas de adsorção para obter uma corrente de CH<sub>4</sub> com 88,8% de pureza da corrente de gás de síntese e Berstad et al. (2011) obtiveram uma captura de aproximadamente 75% do CO<sub>2</sub> quando a pressão é de 50 bar e temperaturas de -50°C. Esses valores serão utilizados para separar as impurezas da corrente de gás de síntese na simulação pelo Aspen Plus<sup>®</sup>. Para elevar a temperatura das correntes, serão utilizados compressores com eficiência isentrópica e mecânica de 72% e 100%, respectivamente, respeitando a heurística de temperatura de operação de compressores com limite de 198°C (WALAS, 1990).

Por fim, para extrair o CO do gás de síntese para obter H<sub>2</sub> com maior grau de pureza, os dados de Poudel (2019) utilizando membranas semipermeáveis foi utilizado, onde uma corrente de CO com 97% de pureza foi obtida.

### **3.5 - CONDIÇÕES DE PRODUÇÃO: REFORMA A SECO DO METANO**

Para as condições de produção, avaliou-se a possibilidade de implementação de uma instalação nas proximidades das regiões que mais emitem os gases do efeito estufa (CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) no Brasil e que conseqüentemente são os gases utilizados na síntese de H<sub>2</sub> a partir da reforma a seco do metano. Os dados foram extraídos do Sistema de Estimativas de Emissões de Gases do Efeito Estufa (SEEG) em relação ao ano de 2019. Os municípios que mais emitem CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> são apresentados na Tabela 3.1 em que os que estão destacados se localizam em uma possível região de interesse de instalação de uma unidade industrial para produção de H<sub>2</sub> a partir destes gases emitidos. A partir destes dados, considerando uma coleta de 50% molar de todo o metano emitido pelos municípios destacados na Tabela 3.1, é definido a condição de alimentação do metano para a produção a partir da reforma a seco do metano, considerando-o como reagente limitante da reação. Os cálculos e o valor obtido para a alimentação são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.1: Ranking dos municípios que mais emitem CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em 2019

Ranking	Cidade (CH <sub>4</sub> )	Cidade (CO <sub>2</sub> )	Toneladas (CH <sub>4</sub> )	Toneladas (CO <sub>2</sub> )
1	Rio de Janeiro - RJ	Altamira - PA	197241	35247300
2	São Félix do Xingu - PA	São Félix do Xingu - PA	190428	28894968
3	São Paulo - SP	Porto Velho - RO	163009	23303221
4	Altamira - PA	Lábrea - AM	123183	23218078
5	Porto Velho - RO	São Paulo - SP	120673	16589114
6	Corumbá - MS	Pacajá - PA	114688	16180604
7	Vila Bela da Santíssima Trindade - MT	Novo Progresso - PA	91182	14934730
8	Marabá - PA	Rio de Janeiro - RJ	80855	13796138
9	Novo Repartimento - PA	Colniza - MT	76888	13463102
10	Cáceres - MS	Apuí - AM	73472	12495893
Total (Toneladas)			1231619	198123148

Fonte: SEEG (2022)

Tabela 3.2: Condições de alimentação

Toneladas (CH <sub>4</sub> )	Toneladas (CO <sub>2</sub> )
871369	167737896
Mols (CH <sub>4</sub> )	Mols (CO <sub>2</sub> )
5,43.10 <sup>10</sup>	3,81.10 <sup>12</sup>
Conversão de 50% de metano (.10 <sup>10</sup> mols/ano)	
2,72	

### 3.6 - ELETRÓLISE DA ÁGUA

Para o desenvolvimento da simulação de produção de H<sub>2</sub> a partir da eletrólise da água, foi utilizado como referência os parâmetros da célula eletrolítica alcalina de KOH que são apontados por SÀNCHEZ et al. (2019). Para definir o potencial da célula ( $V_{célula}$ ), ULLEBERG (2003) descreve uma equação que ajusta os parâmetros em função da temperatura de operação ( $T_{op}$ ) em °C, pressão ( $P_{op}$ ) em bar e densidade de corrente ( $i_{op}$ ) em A.m<sup>-2</sup>, que é descrita pela Equação 30.

$$V_{célula} = V^{\circ} + [(r_1 + d_1) + r_2 \cdot T_{op} + d_2 \cdot P_{op}] \cdot i_{op} + s \cdot \log\left[\left(t_1 + \frac{t_2}{T_{op}} + \frac{t_3}{T_{op}^2}\right) \cdot i_{op} + 1\right] \quad (30)$$

Onde  $V^\circ$  é o potencial padrão<sup>4</sup> da célula de hidrogênio, e os parâmetros  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $s$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  são coeficientes de operação da célula eletrolítica que são definidos na Tabela 3.3 ajustados por SÀNCHEZ *et al.* (2019). Todos estes coeficientes foram obtidos através da técnica de regressão não-linear utilizando o software de cálculos MATLAB. Os dados experimentais de comparação para o ajuste era o obtido pelo mesmo grupo de pesquisa em anos anteriores (AMORES, 2014 & SÀNCHEZ, 2018)

Uma avaliação importante de ser analisada de uma célula eletrolítica é a eficiência de Faraday ( $\eta_F$ ), um índice que varia de 0 a 100%, e que mede a qualidade da produção com relação ao produto desejado da célula eletrolítica, que nesta análise é o  $H_2$  (KELLY, 2014). A eficiência de Faraday é definida pela Equação 31, em que  $f_{11}$ ,  $f_{12}$ ,  $f_{21}$ ,  $f_{22}$  são coeficientes de operação da célula eletrolítica para a eficiência de Faraday (SÀNCHEZ, 2018). Os valores desses coeficientes estão dispostos na Tabela 3.4. (ULLEBERG, 2003 & SÀNCHEZ, 2018).

$$\eta_F = \left( \frac{i_{op}^2}{f_{11} + f_{12}T_{op} + i_{op}^2} \right) \cdot (f_{21} + f_{22}T_{op}) \quad (31)$$

Tabela 3.3: Coeficientes do modelo eletroquímica da célula eletrolítica alcalina

Coeficiente	Unidade	Valor
$r_1$	$\Omega.m^2$	$4,445153.10^{-5}$
$r_2$	$\Omega.m^2.^\circ C^{-1}$	$6,88874.10^{-9}$
$d_1$	$\Omega.m^2$	$-3,12996.10^{-6}$
$d_2$	$\Omega.m^2.bar^{-1}$	$4,47137.10^{-7}$
$s$	V	0,33824
$t_1$	$m^2.A^{-1}$	-0,01539
$t_2$	$m^2.^\circ C.A^{-1}$	2,00181
$t_3$	$m^2.^\circ C.A^{-1}$	15,24178

Fonte: SÀNCHEZ *et al.* (2018)

<sup>4</sup> Nas condições de 25°C e 1 bar, este valor é de 1,23 V (GANDÍA *et al.*, 2013 *apud* SÀNCHEZ *et al.*, 2019).

Tabela 3.4: Coeficientes da eficiência de Faraday da célula eletrolítica alcalina

Coeficiente	Unidade	Valor
$f_{11}$	$A^2.m^{-4}$	478645,74
$f_{12}$	$A^2.m^{-4}.^{\circ}C^{-1}$	-2953,15
$f_{21}$	-	1,0396
$f_{22}$	$^{\circ}C^{-1}$	-0,00104

Fonte: SÀNCHEZ et al. (2018)

A potência da célula eletrolítica pode ser definida pela Equação 32 (SÀNCHEZ, 2019), onde  $N_{célula}$  é o número de células eletrolíticas e  $A_{célula}$  é a área da célula em  $m^2$ .

$$P (W) = V_{célula} \cdot N_{célula} \cdot i_{op} \cdot A_{célula} \quad (32)$$

A quantidade molar de hidrogênio produzido pode ser estimado a partir dessas informações usando a Equação 33, onde  $n_e$  é a quantidade de elétrons que são transferidos no processo de eletrólise e  $F$  é a constante de Faraday. Desta forma, pela estequiometria da Equação 20 é possível determinar a quantidade de água que é convertida.

$$n_{H_2} (mols) = n_{H_2O} (mols) = \frac{P}{V_{célula} \cdot n_e \cdot F} \quad (33)$$

Para a simulação que represente a célula eletrolítica no Aspen Plus<sup>®</sup>, será utilizado uma combinação de dois equipamentos: O reator estequiométrico (RSTOIC) e um separador. A combinação desses dois equipamentos representa a célula eletrolítica tanto para a produção, como para a coleta dos gases gerados ( $H_2$  e  $O_2$ ) como na representação da Figura 2.8.

O RSTOIC será utilizado pois todo o desenvolvimento de produção, eficiência e operação da célula eletrolítica será desenvolvida e obtida a partir das Equações 30 a 33. Para a simulação com o reator, é necessário apenas apresentar a taxa de conversão da matéria-prima com base na estequiometria, sem considerar as cinéticas das reações (AL-MALAH, 2017).

As condições de operação da simulação são as apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Condições de operação da simulação da célula eletrolítica no Aspen Plus

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
$T_{op}$ (°C)	75
$P_{op}$ (bar)	7,0
$i$ (A.m <sup>-2</sup> )	4200
$A_{célula}$ (m <sup>2</sup> )	0,1
Alimentação (kg.h <sup>-1</sup> )	100,00
$X_{KOH}$ (% mássica)	35,00
$N_{células}$ (-)	12
Perda de potência (%)	10,0

Fonte: SÀNCHEZ et al. (2019)

### 3.7 - EQUAÇÃO DE ESTADO EM SIMULADORES

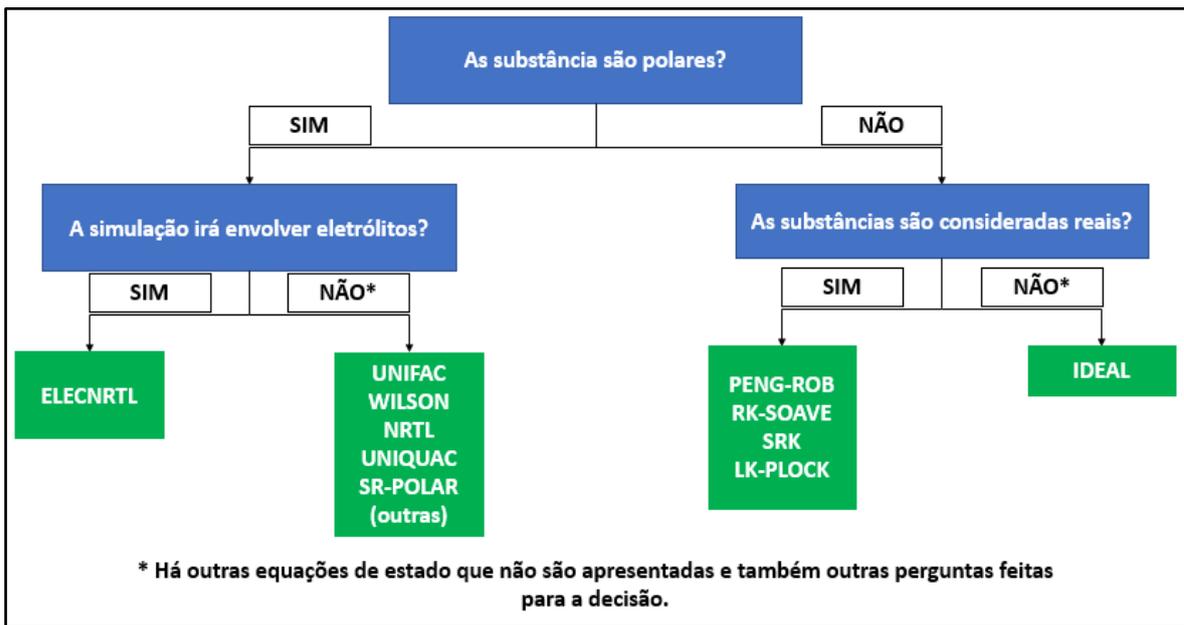
O modelo do gás ideal nem sempre é bem ajustado para muitas análises que são realizadas em simulações que buscam representar as condições dos gases reais. Com exceção das condições em que a pressão é próxima a zero e/ou a temperatura é muito alta, o modelo do gás ideal apresentado pela Equação 34 não descreve adequadamente o comportamento dos gases (BORGNAKKE, 2009).

$$PV = nRT \quad (34)$$

Há disponível na literatura diversas equações que descrevem (chamado de equações de estado das substâncias) o comportamento dessas substâncias mediante as condições de pressão, temperatura ou volume específico. A partir disso, é possível definir outras propriedades extensivas, tais como a entalpia, entropia, energia interna, entre outros, além de poder definir se a substância se encontra na condição de equilíbrio líquido-vapor-sólido (BORGNAKKE, 2009). Alguns destes modelos são: Van der Waals, Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Lee-Kesler, entre outros.

O Aspen Plus<sup>®</sup> conta com diversos pacotes de equações de estado e têm disponível um assistente de seleção para as simulações que serão desenvolvidas (AL-MALAH, 2017). Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma simplificado que auxilia o usuário a definir qual é a melhor equação de estado que deve ser utilizado para a simulação tomando como referência algumas características das substâncias presentes, do processo ou das condições da simulação.

Figura 3.1: Fluxograma para seleção de equação de estado



Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de AL-MALAH (2017)

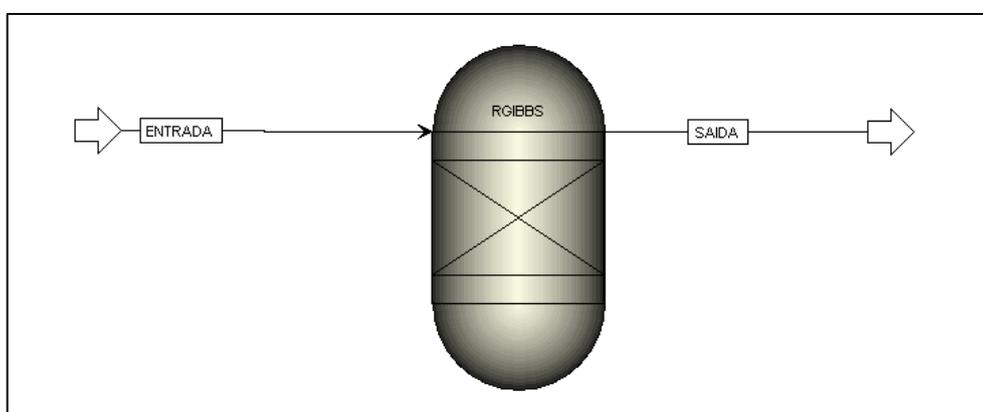
Percorrendo a seleção das opções apresentadas pela Figura 3.1, definiu-se que os métodos utilizados para a simulação de reforma a seco do metano é a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e para a simulação da eletrólise da água será a baseada na NRTL para eletrólitos (ELECNRTL). Apesar da possibilidade de diversos métodos distintos, a definição do método de SRK foi feita pela praticidade do algoritmo comparado ao método de Peng-Robinson e Lee-Kesler-Plocker e também pela ótima previsibilidade do método, e a definição do ELECNRTL foi feita por ser o modelo mais versátil nas simulações com eletrólitos, por apresentar ótimo ajuste com sistemas aquosos e não-aquosos e com baixas e altas concentrações de eletrólitos (AL-MALAH, 2017).

## 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 - SIMULAÇÃO COM REATOR DE GIBBS

Seguindo as condições descritas na seção 3.2, a simulação com o reator de Gibbs foi realizada preliminarmente apenas para análise dos limites termodinâmicos da produção de  $H_2$  com uma alimentação consistindo apenas de  $CH_4$  e  $CO_2$  aplicando uma análise de sensibilidade dos parâmetros de operação da simulação. O fluxograma da simulação no Aspen Plus é representado pela Figura 4.1.

Figura 4.1: Fluxograma da simulação para o reator de Gibbs



Fonte: Arquivo pessoal do autor

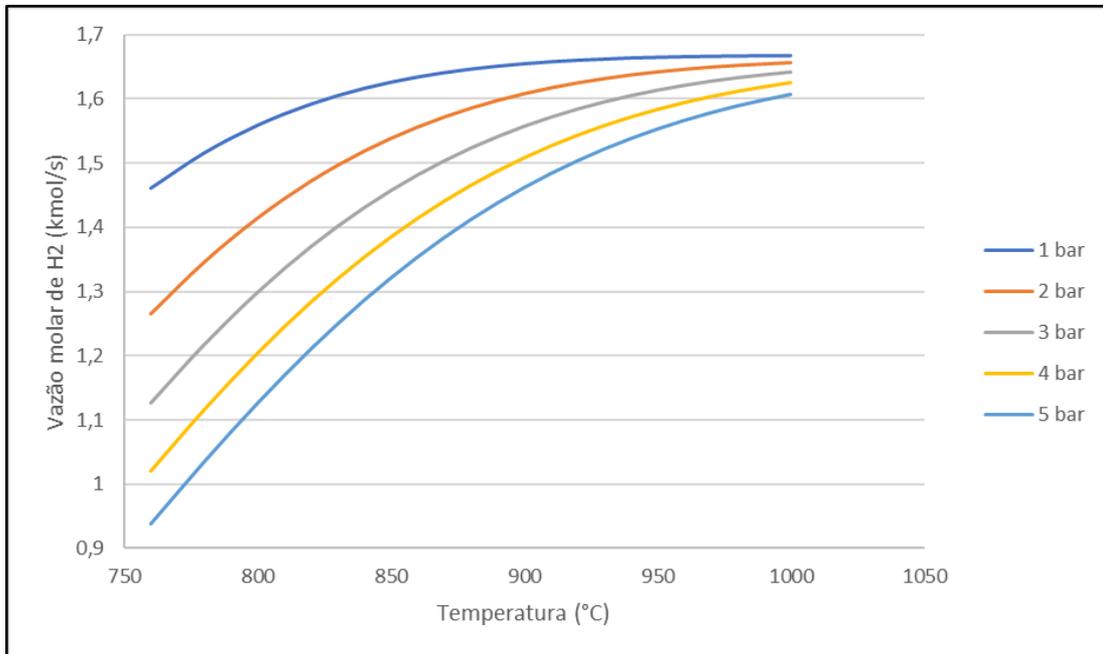
As especificações da corrente “ENTRADA” e do reator “RGIBBS” presentes na Figura 4.1 estão disponíveis no Apêndice A. Entretanto, como foi feito um estudo utilizando o recurso de análise de sensibilidade do simulador Aspen Plus, as especificações da corrente “ENTRADA” têm o propósito de atenderem o número de variáveis definidas suficientes para condicionarem o grau de liberdade para a execução da simulação.

Os estudos de sensibilidade foram feitos em cima de três parâmetros: Temperatura de operação do reator, pressão de operação do reator e proporção das espécies na corrente de alimentação ( $CH_4/CO_2$ ). Os limites inferiores e superiores de variação dessas variáveis inseridas no simulador são apresentados no Apêndice B.

A primeira análise feita foi analisando as condições intrínsecas ao reator, ou seja, a temperatura e a pressão e avaliando-as simultaneamente verificando os resultados da produção de  $H_2$  no efluente do reator e da proporção  $H_2/CO$  nesta mesma corrente. A Figura 4.2 apresenta o resultado obtido da simulação no reator de Gibbs para a produção de  $H_2$  e a

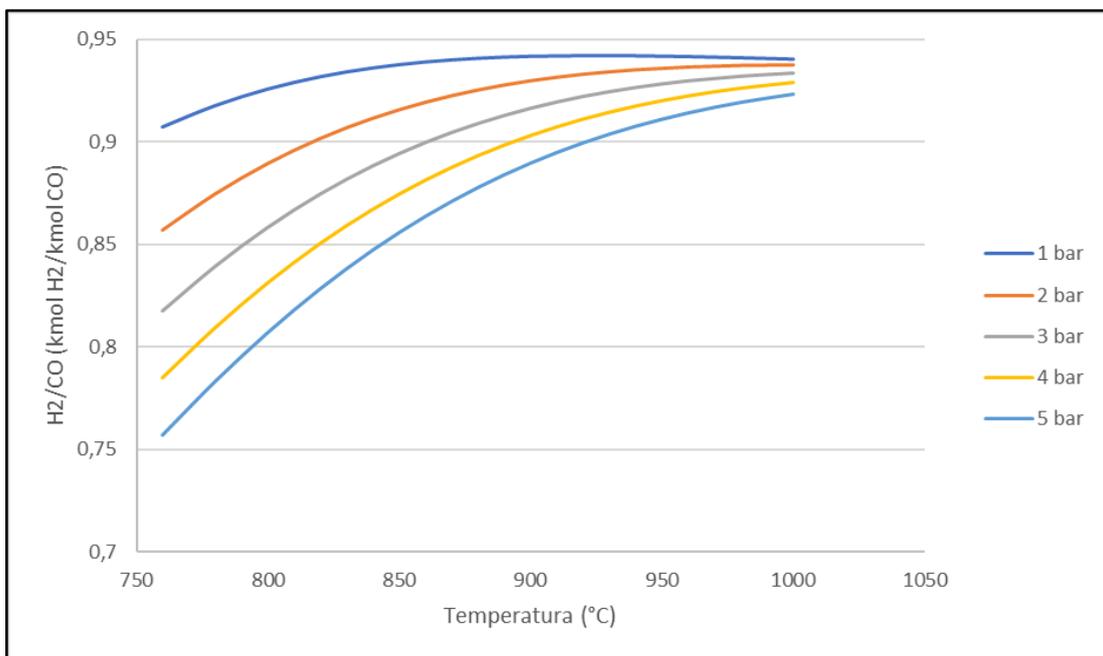
Figura 4.3 a proporção  $H_2/CO$ . Os resultados obtidos por essa simulação podem ser consultados na Tabela B1 disponível no Apêndice B.

Figura 4.2: Produção de  $H_2$  utilizando o reator de Gibbs variando a temperatura e pressão de operação do reator alimentada à proporção  $CH_4/CO_2 = 1$



Fonte: Arquivo pessoal do autor

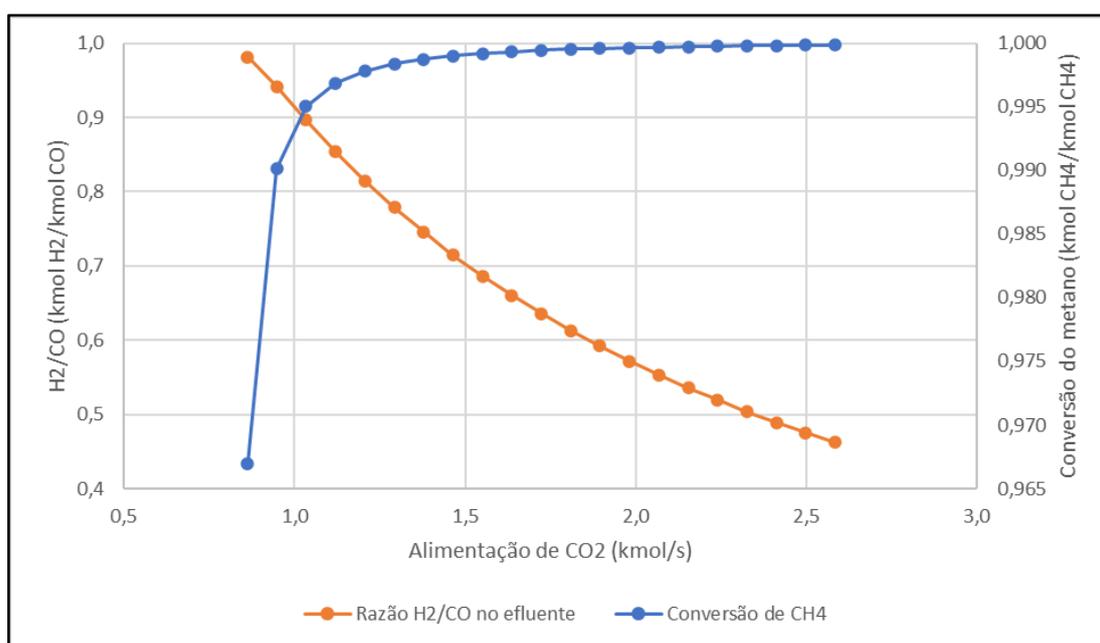
Figura 4.3: Proporção  $H_2/CO$  no efluente variando a temperatura e pressão de operação do reator de Gibbs alimentada à proporção  $CH_4/CO_2 = 1$



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Para complementar a análise, individualmente foi realizado o estudo de sensibilidade variando a proporção de alimentação de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  no reator. Na Figura 4.4 é apresentado o resultado desta análise ao avaliarmos a conversão de  $\text{CH}_4$  no reator e a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  no efluente do reator. Os resultados obtidos por essa simulação podem ser consultados na Tabela B2 disponível no Apêndice B.

Figura 4.4: Conversão de metano e razão do efluente em função da alimentação de  $\text{CO}_2$  no reator de Gibbs mantendo constante temperatura e pressão de operação



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Como pode ser observado pelas Figuras 12 e 13, a produção de  $\text{H}_2$  é inversamente proporcional ao aumento da pressão e conforme ocorre o aumento da temperatura de operação do reator essa diferença se torna menos significativa. Como o objetivo é beneficiar a produção de  $\text{H}_2$ , ao analisarmos a Figura 4.3 ou os dados da Tabela B1, é possível observar para a pressão de 1 bar a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  alcança um valor máximo quando a temperatura de operação é de  $920\text{ }^\circ\text{C}$ . Desta forma, as condições de pressão e temperatura estão definidas para o reator cinético obter a máxima produção seguindo o reator de Gibbs.

Um outro importante parâmetro é se a alimentação estará em excesso de  $\text{CO}_2$  ou não. Como a alimentação de  $\text{CH}_4$  é fixada em  $0,8613\text{ kmols}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $3100,73\text{ kmols}\cdot\text{h}^{-1}$ ) pela informação definida na Tabela 3.2, ao analisarmos a Figura 4.4 podemos observar que conforme se aumenta a alimentação com  $\text{CO}_2$  a conversão do metano aumenta ligeiramente de 96,70% para valores próximos de 100%, porém a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  tende a diminuir

drasticamente em decorrência de reações paralelas do hidrogênio formado com o CO<sub>2</sub> em excesso que beneficia a formação de CO, CH<sub>3</sub>OH e até a reação reversa formando CH<sub>4</sub> novamente. Tendo em vista estas condições, definiu-se que a alimentação de CO<sub>2</sub> será de 0,9474 kmols.s<sup>-1</sup> (3410,80 kmols.h<sup>-1</sup>), ou seja, em excesso de 10%, sendo então a razão de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1/1,10 pois a conversão de CH<sub>4</sub> fica sendo superior a 99,0% e a razão H<sub>2</sub>/CO = 0,942, um valor que é aproximadamente 6% do que o teórico pela estequiometria da reação.

Os resultados obtidos são condizentes com o estudo termodinâmico realizado por Pham Minh (2018) onde conclui que as reações são melhores conduzidas a temperaturas superiores a 850°C, pressões próximas a atmosfera e com maior seletividade do H<sub>2</sub> quando a alimentação de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> são iguais em taxa molar.

Desta forma, as condições definidas para o reator cinético são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Condições de operação do reator cinético

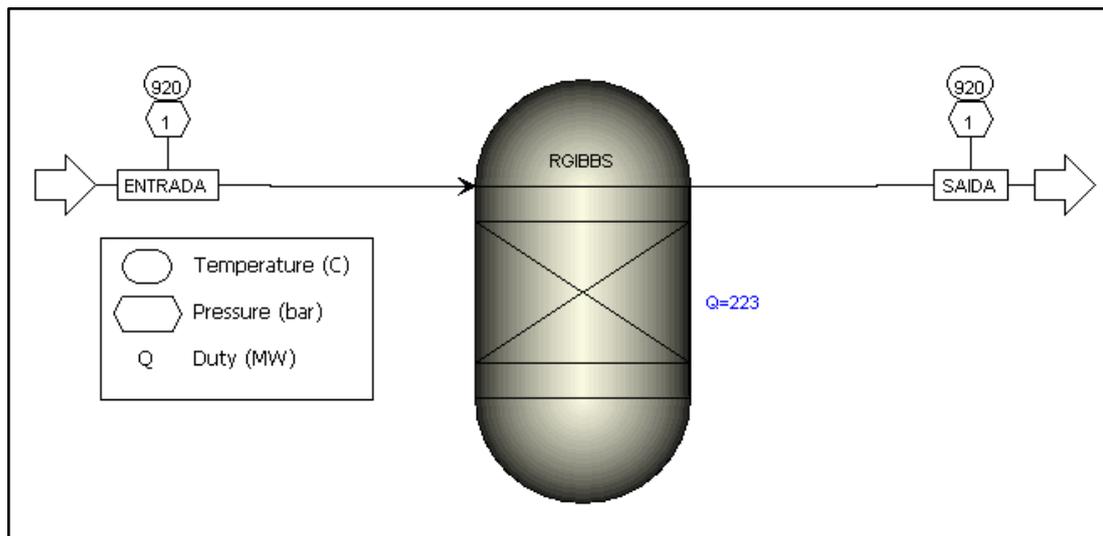
<b>Reator</b>	PBR
<b>Temperatura de Operação (°C)</b>	920
<b>Pressão de Operação (bar)</b>	1,0
<b>CO<sub>2</sub> alimentado (kmols.s<sup>-1</sup>)</b>	0,9474
<b>CH<sub>4</sub> alimentado (kmols.s<sup>-1</sup>)</b>	0,8613
<b>Alimentação CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> (kmol CH<sub>4</sub>/kmol CO<sub>2</sub>)</b>	1,1

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Nestas condições, foi executada a simulação para análise da máxima produção seguindo as condições da Equação 23. O fluxograma da simulação no Aspen Plus nas condições da Tabela 4.1 é apresentado na Figura 4.5. Nele é possível verificar que para a reação que ocorre no reator de Gibbs com a alimentação inserida é necessário fornecer 223 MW de calor para que a reação endotérmica se desenvolva. As informações que foram inseridas no reator são apresentadas na Figura B4 disponível no Apêndice B.

Os detalhes das correntes de alimentação e saída do reator são apresentadas com mais detalhes na Tabela B3 disponível no Apêndice B. Dessas informações é possível extrair qual é a máxima produção de H<sub>2</sub>, que é de 1,6598 kmols H<sub>2</sub> s<sup>-1</sup> (5975,14 kmols H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup>). Há também como produtos da reação CO com um fluxo de 1,7621 kmols CO s<sup>-1</sup> (6343,62 kmols CO h<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O com 0,0512 kmols H<sub>2</sub>O s<sup>-1</sup> (184,24 kmols H<sub>2</sub>O h<sup>-1</sup>). Observe que a quantidade de H<sub>2</sub> é menor do que a de CO, mesmo estes sendo produtos da mesma reação, indicando que parte do hidrogênio é convertido em H<sub>2</sub>O através de reações paralelas.

Figura 4.5: Fluxograma da simulação com reator de Gibbs



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Através da quantidade de  $H_2$  produzida no reator de Gibbs e utilizando os dados de calor específico mássico do hidrogênio, é possível determinar o montante de energia que pode ser obtido a partir dessa quantidade que é produzida. Desprezando possíveis perdas do processo, a potência obtida de todo o volume de  $H_2$  produzido ( $1,6598 \text{ kmols } H_2 \text{ s}^{-1}$ ) é de 401,53 MW. De acordo com EPE (2020), a demanda máxima da região norte do Brasil ao longo do ano foi de 6645 MW, ou seja, seria o suficiente para suprir aproximadamente 6,04% da demanda da região. Os cálculos são apresentados na Tabela B4 do Apêndice B.

Vale ressaltar um risco levantado pela literatura que é o de sinterização dos catalisadores em reações a elevadas temperaturas. Ayodele (2016) e Pino (2020) por exemplo, realizaram o estudo cinético da atividade catalítica de seus catalisadores em faixas de temperaturas de 650 a 800°C, onde o risco de desativação catalítica é menos expressivo e onde a reação de reforma a seco do metano é possível de ser realizada.

Desta forma, é interessante fazer a mesma análise de produção quando a temperatura de operação do reator de Gibbs é de 800°C para levantar dados sobre a produção sem o risco de sinterização dos catalisadores. A Tabela 4.2 apresenta essa comparação com os dados que podem ser extraídos da Tabela B1 disponível no Apêndice B. A partir dos dados da Tabela 4.2, é possível observar que mesmo mediante essa limitação da temperatura, o montante de energia gerado é capaz de atender aproximadamente 5,67% da demanda energética da região norte do país, desprezando possíveis perdas.

Tabela 4.2: Comparação entre as produções de H<sub>2</sub> e o abastecimento de energia para o reator de Gibbs operado a 800 e 920°C

	Quant. Molar de H <sub>2</sub> produzida (kmols.s <sup>-1</sup> )	Quant. Mássica de H <sub>2</sub> produzida (kg.s <sup>-1</sup> )	Energia liberada (MW)	Fração atendida (%)
R <sub>GIBBS</sub> (800°C)	1,558	3,142	377,01	5,67
R <sub>GIBBS</sub> (920°C)	1,660	3,346	401,53	6,04

Fonte: Arquivo pessoal do autor

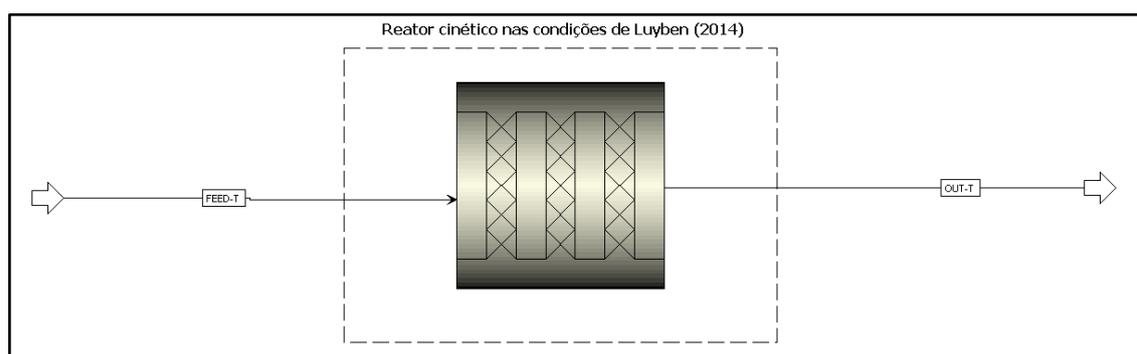
## 4.2 - REATOR CINÉTICO: REFORMA A SECO DO METANO

O estudo com o reator cinético irá seguir as condições disponíveis na Tabela 4.1 e seguindo as configurações da seção 3.3. Previamente foi realizado a verificação dos resultados obtidos na literatura com as simulações realizadas com relação à cinética da reação que é representada pelas Equações 26, 27 e 28.

### 4.2.1 - COMPARAÇÃO COM A LITERATURA

O fluxograma do reator cinético utilizado para simular as condições de estudo da cinética obtida por Luyben (2014) é apresentado na Figura 4.6. As especificações da corrente de alimentação do reator cinético e do reator são apresentados respectivamente nas Tabelas 10 e 11. Para validação, no Apêndice C é apresentado os dados que foram inseridos no simulador para representar as mesmas condições.

Figura 4.6: Reator cinético para validação da cinética de Luyben (2014)



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Tabela 4.3: Especificações da corrente de alimentação do reator cinético de comparação com Luyben (2014)

<b>Temperatura (°C)</b>	900
<b>Pressão (bar)</b>	4,196
<b>Vazão molar (kmol h<sup>-1</sup>)</b>	2112
<b>CO<sub>2</sub> (kmol h<sup>-1</sup>)</b>	1056
<b>CH<sub>4</sub> (kmol h<sup>-1</sup>)</b>	1056

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Tabela 4.4: Especificações do reator cinético de comparação com Luyben (2014)

<b>Reator</b>	PBR-Multitubular-Não Isotérmico (Perfil de temperatura)
<b>Comprimento (m)</b>	10
<b>Diâmetro dos tubos (m)</b>	0,1
<b>Número de tubos</b>	800
<b>Queda de Pressão (bar)</b>	0,1
<b>Densidade do leito catalítico (kg m<sup>-3</sup>)</b>	2000
<b>Porosidade do leito catalítico (%)</b>	60

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Luyben (2014) nas condições apresentadas e que foram simuladas com o reator da Figura 4.6, obteve uma conversão de 93% do CH<sub>4</sub> alimentado ao reator e em função da reação ser endotérmica, uma carga energética de 61,55 Gcal h<sup>-1</sup> (71,58 MW) foi necessária para manter a operação do reator seguindo o perfil de temperatura apresentado na Tabela C1. As correntes de saída do reator apresentavam composição molar de aproximadamente 47,5% de H<sub>2</sub> e 2,0% de CH<sub>4</sub>.

Comparando as informações levantadas e obtidas por Luyben (2014), na Tabela 4.5 é apresentado os resultados obtidos na simulação. Os detalhes da simulação realizada são apresentadas no Apêndice C.

Tabela 4.5: Comparação entre os resultados da simulação e o obtido por Luyben (2014)

	<b>Simulação</b>	<b>Luyben (2014)</b>	<b>Desvio (%)</b>
<b>Conversão do CH<sub>4</sub> (%)</b>	93,534	93	0,57
<b>Carga Energética (MW)</b>	75,080	71,58	4,66
<b>H<sub>2</sub> no efluente do reator (% molar)</b>	48,144	47,5	1,34
<b>CH<sub>4</sub> no efluente do reator (% molar)</b>	1,670	2	19,73

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Como pode ser observado pela Tabela 4.5, os resultados obtidos da simulação apresentaram consistência com o obtido por Luyben (2014) e valida a cinética que foi

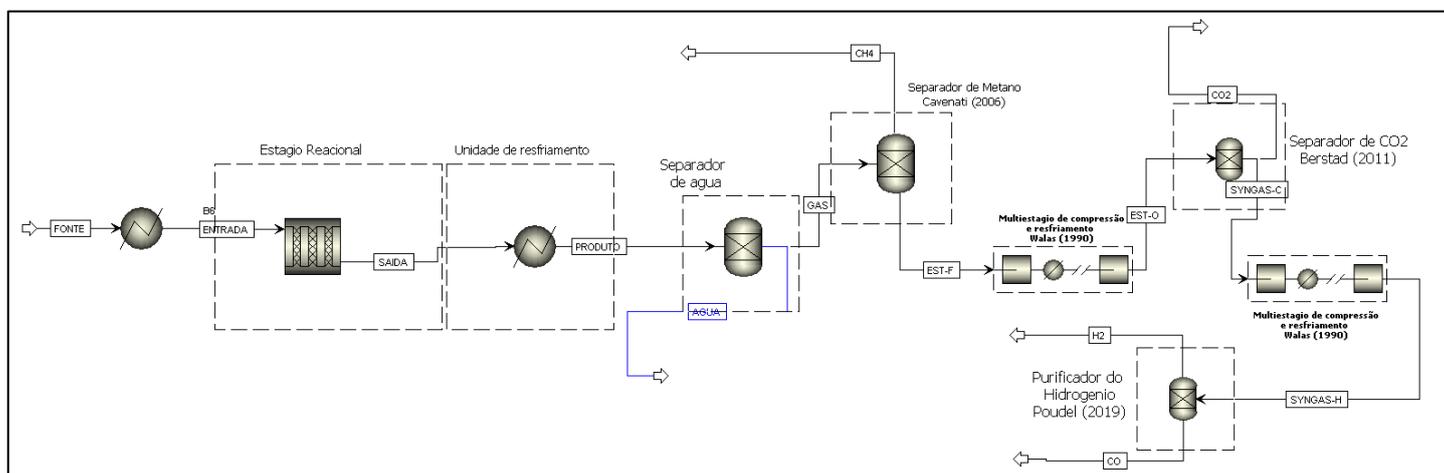
simulada no Aspen Plus com baixo desvio do que é apresentado na literatura. Apesar do desvio de 19,73% obtido com relação à fração molar de  $\text{CH}_4$  no efluente do reator, pode-se observar que essa diferença é maior evidenciada em função do baixíssimo valor de  $\text{CH}_4$  na corrente do reator, e que uma pequena variação do resultado obtido implicaria em um valor mais significativo do desvio. Deve-se salientar também que o desvio de 2% é estimado visualmente pelos dados que são fornecidos por Luyben (2014), desta forma permitindo que a variação desse valor seja menor.

Validado a cinética realizada pela simulação do processo no Aspen Plus com a literatura de referência, parte-se para o estudo da produção com as condições apresentadas na seção 3.4.

## 4.2.2 - PRODUÇÃO

Seguindo como referência as informações de produção da Tabela 3.3 e das condições da Tabela 4.4, é apresentado na Figura 4.7 o fluxograma da simulação desenvolvida no Aspen Plus.

Figura 4.7: Fluxograma de produção de  $\text{H}_2$  a partir da reforma a seco do metano



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Como pode ser visto na Figura 4.7, há diversas unidades individuais que compõem todo o processo. Inicialmente, a corrente “FONTE” de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  seguindo as condições de alimentação da Tabela 4.1, é aquecida de  $50^\circ\text{C}$  e 1,2 bar até  $920^\circ\text{C}$  e 1,0 bar utilizando um trocador de calor. Esta mistura é alimentada através da corrente “ENTRADA” ao reator no “Estágio reacional” onde é utilizado um reator PBR. Os detalhes do reator são apresentados

no Apêndice D. O efluente do reator designado pela corrente “SAÍDA” é conduzido até a unidade de resfriamento, pois a temperatura de operação do reator é de 920°C.

Ao passar por essa unidade, a corrente “PRODUTO” sai a 50°C e 0,8 bar e é conduzida a primeira unidade de separação. Nesta condição de temperatura e pressão, a água encontra-se no estado líquido, enquanto que todos os outros componentes encontram-se no estado gasoso. Desta forma, a separação da H<sub>2</sub>O com relação a esses componentes é facilmente realizada. Desta unidade, sai duas correntes: “ÁGUA” em que se encontra água pura e “GAS” onde há uma mistura gasosa formada por CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>.

Na sequência, temos a primeira unidade de separação da mistura gasosa que busca separar o CH<sub>4</sub> dos outros componentes. Seguindo os resultados obtidos por CAVENATI (2006), a unidade de separação gera duas correntes: “CH<sub>4</sub>” onde é obtido uma corrente de metano pura com 88,8% do componente que havia na corrente “GAS” e a corrente “EST-F” em que há os componentes CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> com composição molar de aproximadamente 0,2%.

Para a próxima unidade de separação, a corrente “EST-F” deve ser condicionada a determinada temperatura e pressão para representar com maior fidelidade os resultados da extração do CO<sub>2</sub> da corrente de gás de síntese obtidos por BERSTAD (2011). Para isso, é utilizado uma sequência de compressores e trocadores de calor para condicionar a corrente “EST-O” a -50°C e 50 bar. Nestas condições, é possível extrair aproximadamente 75% do CO<sub>2</sub> que há na corrente. Desta unidade de separação, há duas correntes: “CO<sub>2</sub>” em que é obtido CO<sub>2</sub> puro e “SYNGAS-C” contendo CO, H<sub>2</sub> em maior composição e CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> com composição molar de 1,09% e 0,21% respectivamente.

Por fim, é necessário obter uma corrente purificada de H<sub>2</sub> removendo o CO formado do estágio reacional. A unidade de separação segue as condições de POUDEL (2019) e para isto, a corrente “SYNGAS-C” deve ser condicionada a temperatura de 50°C e pressão de 1,0 bar, obtendo assim a corrente “SYNGAS-H” que é obtido utilizando uma sequência de trocadores de calor e compressores, seguindo a heurística de WALAS (1990). A corrente “SYNGAS-H” é conduzida até a unidade de separação, onde é obtida duas correntes: “CO” com 97% de composição molar de CO e 3% de H<sub>2</sub> e a corrente “H<sub>2</sub>” onde é obtida majoritariamente H<sub>2</sub>.

A Tabela 4.6 reúne informação de todas as correntes citadas e apresentadas no fluxograma da Figura 4.6, apresentando a temperatura, pressão e composição de cada um

dos componentes. Os detalhes de cada operação unitária são apresentada com detalhes no Apêndice D.

Tabela 4.6: Resultado da simulação com informação de cada corrente individual

Corrente	FONTE	ENTRADA	SAIDA	PRODUTO	AGUA	GAS	EST-F	EST-O	CO2	SYNGAS-C	SYNGAS-H	CO	H2
Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Líquido	Vapor	Vapor	Vapor	Líquido	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
<b>Temperatura</b> (°C)	50	920	920	50	50	50	50	-50	-50	-50	50	50	50
<b>Pressão</b> (bar)	1	1	1	0,8	0,8	0,8	0,8	50	50	50	1	1	1
<b>Fluxo molar</b> (kmol h <sup>-1</sup> )	6511,53	6511,53	12272,77	12272,77	21,25	12251,52	12056,06	12056,06	381,70	11674,36	11674,36	5796,40	5877,96
<b>Frações molares</b>													
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,5238	0,5238	0,0415	0,0415	0,00	0,0415	0,0422	0,0422	1,0000	0,0109	0,0109	0,0022	0,0195
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,4762	0,4762	0,0179	0,0179	0,00	0,0180	0,0020	0,0020	0,00	0,0021	0,0021	0,0004	0,0038
<b>CO</b>	0,00	0,00	0,4712	0,4712	0,00	0,4720	0,4796	0,4796	0,00	0,4953	0,4953	0,9677	0,0295
<b>H<sub>2</sub></b>	0,00	0,00	0,4677	0,4677	0,00	0,4685	0,4761	0,4761	0,00	0,4917	0,4917	0,0297	0,9472
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,00	0,00	0,0017	0,0017	1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Como pode ser observado na Tabela 4.6, a quantidade de H<sub>2</sub> obtida é de 5567,79 kmol h<sup>-1</sup> com pureza molar de 94,72% da corrente de saída, valor que representa 93,17% da produção obtida quando utilizado o reator de Gibbs, apresentado na Seção 4.1. Apesar da concentração de impurezas que ainda contém na corrente “H2” (1,95% de CO<sub>2</sub>, 0,38% de CH<sub>4</sub> e 2,95% de CO em composição molar, totalizando 5,28%), o grau de pureza é alto para o H<sub>2</sub>, o que ainda possibilita a utilidade deste gás para armazenar energia.

Semelhante a análise feita para o reator de Gibbs, é apresentado na Tabela 4.7 a quantidade de energia que pode ser obtida a partir do H<sub>2</sub> da simulação realizada.

Tabela 4.7: Comparação entre as produções de H<sub>2</sub> e o abastecimento de energia para o reator de Gibbs operado a 800 e 920°C e o reator cinético

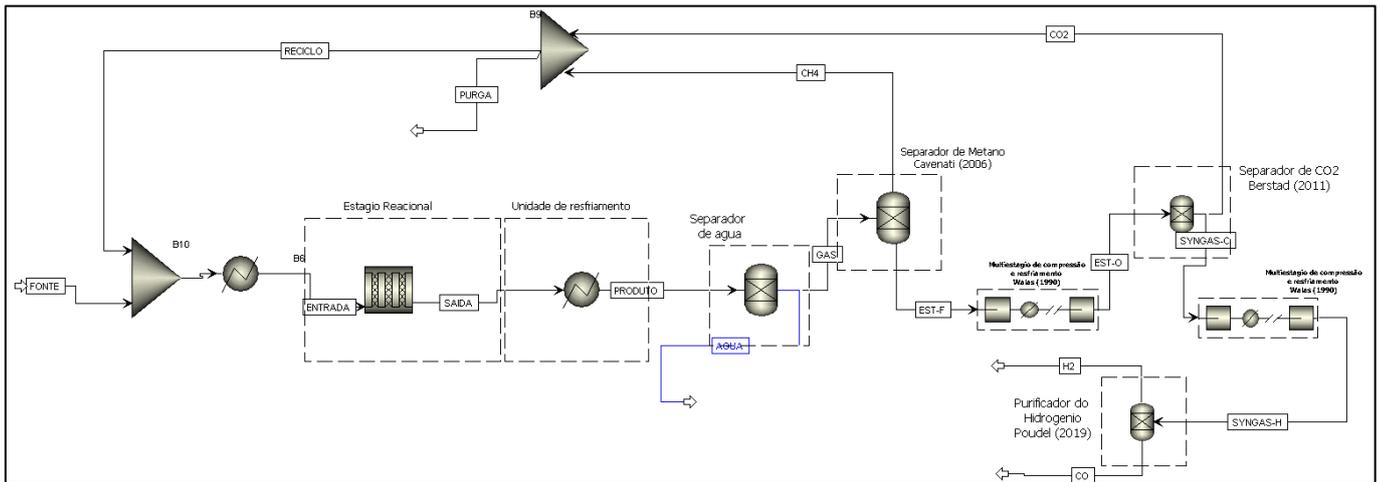
	Quant. molar de H <sub>2</sub> produzida (kmols.s <sup>-1</sup> )	Quant. mássica de H <sub>2</sub> produzida (kg.s <sup>-1</sup> )	Energia liberada (MW)	Fração atendida (%)
<b>R<sub>GIBBS</sub> (800°C)</b>	1,558	3,142	377,01	5,67
<b>R<sub>GIBBS</sub> (920°C)</b>	1,660	3,346	401,53	6,04
<b>R<sub>SIMULADO</sub> (920°C)</b>	1,547	3,118	374,16	5,63

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Como é possível observar na Figura 4.7, há duas correntes (“CH<sub>4</sub>” e “CO<sub>2</sub>”) que podem ser recicladas para o reator cinético com o objetivo de aumentar a produção do H<sub>2</sub>, tendo em vista que estas correntes carregam matéria prima que não reagiu completamente no reator. Desta forma, o reciclo é utilizado para aumentar a conversão dos reagentes e

otimizar o processo. Entretanto, reciclar totalmente a corrente pode conduzir a erros de balanços de massa em alguns volumes de controle, como por exemplo o reator cinético. Para isto, uma fração dessa corrente é purgada e o restante é reciclada na entrada do reator. Na Figura 4.8 podemos observar o reciclo e a purga que foi aplicada na simulação. A corrente purgada é de 5% do total que é misturada.

Figura 4.8: Fluxograma de produção de H<sub>2</sub> a partir da reforma a seco do metano com reciclo



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Com essa mudança a produção de CO e de H<sub>2</sub> aumentou e como pode ser observado pelos dados das Tabelas 15 e 16, a produção de H<sub>2</sub> aumentou tanto para 800 (com menos risco de desativação catalítica) e 920 °C, sendo o último o suficiente para abastecer aproximadamente 6,00% da demanda energética tomada como referência. Porém, é interessante observar pelos dados da Tabela 4.8 que a fração de H<sub>2</sub> na corrente “H2” diminuiu em decorrência do aumento de CO<sub>2</sub> que com o reciclo aumentou para 3,35% molar, tendo em vista que a produção do gás aumentou mas a proporção de separação do CO<sub>2</sub> se manteve a mesma.

Tabela 4.8: Resultado da simulação com informação de cada corrente individual com reciclo

Corrente	FONTE	ENTRADA	SAIDA	AGUA	GAS	CH4	EST-F	EST-O	CO2	SYNGAS-C	SYNGAS-H	CO	H2
Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Líquido	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Líquido	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Temperatura (°C)	50	920	920	50	50	50	50	-50	-50	-50	50	50	50
Pressão (bar)	1	1	1	0,8	0,8	0,8	0,8	50	50	50	1	1	1
Fluxo molar (kmol h <sup>-1</sup> )	6511,53	6511,53	13402,22	28,81	13373,41	114,57	13258,84	13258,84	708,83	12550,02	12550,02	6201,80	6348,21
Frações molares													
CO <sub>2</sub>	0,5238	0,5238	0,0705	0,00	0,0707	0,00	0,0713	0,0713	1,00	0,0188	0,0188	0,0038	0,0335
CH <sub>4</sub>	0,4762	0,4762	0,0096	0,00	0,0096	1,00	0,0011	0,0011	0,00	0,0012	0,0012	0,0002	0,0020
CO	0,00	0,00	0,4610	0,00	0,4620	0,00	0,4660	0,4660	0,00	0,4923	0,4923	0,9663	0,0292
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,4567	0,00	0,4577	0,00	0,4616	0,4616	0,00	0,4877	0,4877	0,0296	0,9353
H <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,0021	1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Tabela 4.9: Comparação entre as produções de H<sub>2</sub> e o abastecimento de energia para o reator de Gibbs operado a 800 e 920°C e o reator cinético com e sem reciclo

	Quant. molar de H <sub>2</sub> produzida (kmols.s <sup>-1</sup> )	Quant. mássica de H <sub>2</sub> produzida (kg.s <sup>-1</sup> )	Energia liberada (MW)	Fração atendida (%)
<b>R<sub>GIBBS</sub> (800°C)</b>	1,558	3,142	377,01	5,67
<b>R<sub>GIBBS</sub> (920°C)</b>	1,660	3,346	401,53	6,04
<b>R<sub>SIMULADO</sub> (920°C)</b>	1,547	3,118	374,16	5,63
<b>R<sub>SIMULADO</sub><sup>reciclo</sup> (800°C)</b>	1,587	3,199	383,94	5,78
<b>R<sub>SIMULADO</sub><sup>reciclo</sup> (920°C)</b>	1,649	3,325	398,98	6,00

Fonte: Arquivo pessoal do autor

### 4.3 - ELETRÓLISE DA ÁGUA

A análise da produção de H<sub>2</sub> a partir da eletrólise da água seguiu as condições disponíveis da Tabela 3.5 e com essas informações é possível determinar alguns parâmetros relevantes para a simulação que segue as Equações 30, 31, 32 e 33. Sabendo as condições de P<sub>célula</sub>, P<sub>op</sub>, T<sub>op</sub>, i<sub>op</sub>, N e A<sub>célula</sub>, é possível utilizando as equações de modelo eletroquímicos e os dados da Tabela 3.4, determinar a eficiência da célula e a tensão de operação e a partir disso é possível saber as condições de saída da célula. Na Tabela 4.10 são apresentados estes resultados. Os cálculos realizados são apresentados no Apêndice E.

Tabela 4.10: Parâmetros de operação e cálculos da célula eletrolítica

<b>T<sub>op</sub> (°C)</b>	75	<b>V<sub>célula</sub> (V)</b>	2,02
<b>P<sub>op</sub> (bar)</b>	7	<b>P<sub>célula</sub> (kW)</b>	10,182
<b>i<sub>op</sub> (A cm<sup>-2</sup>)</b>	0,42	<b>η<sub>f</sub> (%)</b>	94,78
<b>A<sub>célula</sub> (cm<sup>2</sup>)</b>	1000	<b>n<sub>H2</sub> (mols s<sup>-1</sup>)</b>	0,026118
<b>V<sub>H2</sub><sup>ref</sup> (V)</b>	1,23		

Fonte: Arquivo pessoal do autor

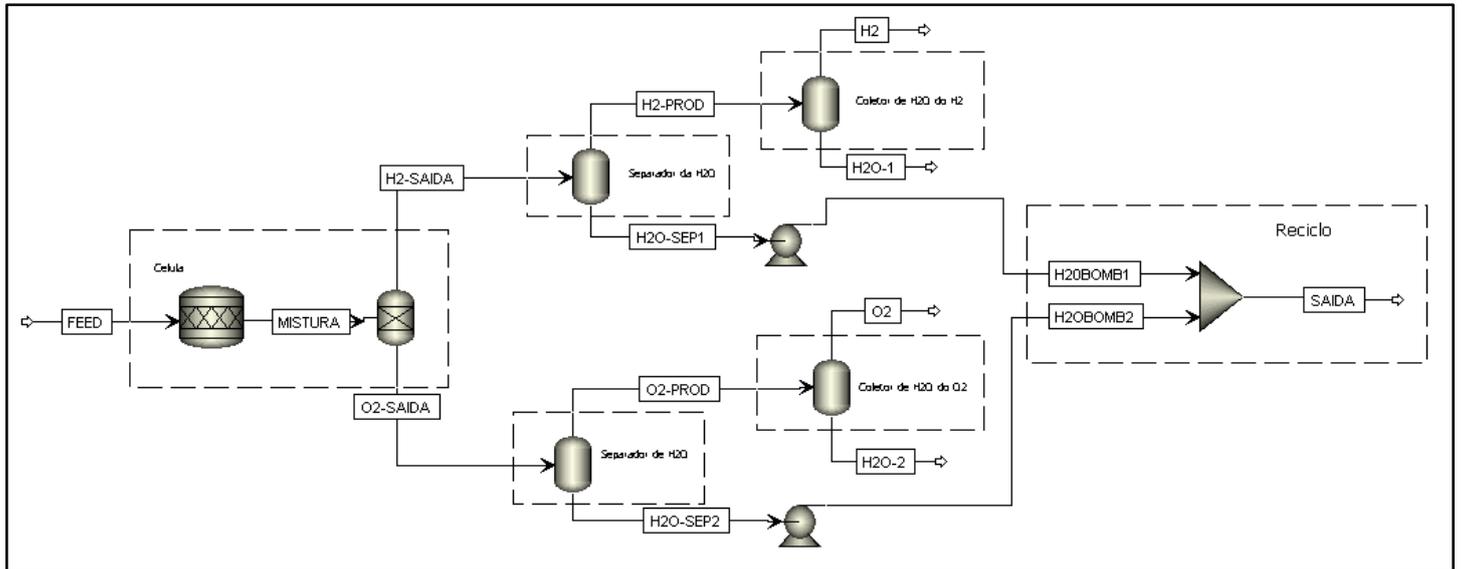
Para comparar os resultados com a mesma análise feita por SÀNCHEZ *et al.* (2019), a vazão de operação de alimentação<sup>5</sup> na célula eletrolítica consiste de 896,53 kg h<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O e com 0,00409 kg h<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> e 0,07507 kg h<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>. Desta forma, a conversão teórica de H<sub>2</sub>O na célula eletrolítica é de 0,18894%. Como a eficiência da célula eletrolítica é de 94,78%, a conversão real de H<sub>2</sub> então é de 0,17907%.

Com estas informações, é possível utilizar o Aspen Plus para simular a operação da célula eletrolítica para a produção de H<sub>2</sub>. A Figura apresenta o fluxograma inserido no Aspen

<sup>5</sup> Na corrente de alimentação há H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em decorrência do reciclo do sistema foi estruturado por SÀNCHEZ *et al.* (2019).

Plus para representar o processo. As especificações de cada um dos equipamentos que compõem o fluxograma são apresentados no Apêndice F.

Figura 4.8: Fluxograma do processo de eletrólise da água simulado no Aspen Plus



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Detalhando o fluxo da Figura 4.8, a alimentação se inicia pela corrente “FEED” com  $H_2O$  e traços de  $H_2$  e  $O_2$  seguindo as mesmas condições de alimentação de SÁNCHEZ *et al.* (2019). Esta corrente adentra da unidade “Célula” onde um reator estequiométrico do Aspen Plus (RSTOIC) e um separador são utilizados para representar a célula eletrolítica, onde ocorre a reação e a separação entre as fases gasosas de  $O_2$  e  $H_2$ . Da unidade célula saem duas correntes: “H2-SAIDA” uma corrente majoritária de  $H_2$  e  $H_2O$  e “O2-SAIDA” com composição majoritária de  $O_2$  e  $H_2O$ .

Essas duas correntes partem para duas unidades de separação da corrente gasosa e líquida por um flash adiabático. As correntes que contém  $H_2O$  após passar pelo flash são as correntes “H2O-SEP1” e “H2O-SEP2” que são bombeadas para um misturador pelas correntes “H2OBOMB1” e “H2OBOMB2”. Estas correntes somadas indicam o  $H_2O$  que não reagiu (no reator) ou que não formou  $H_2$  através da célula eletrolítica. Dessa forma, a combinação dessas correntes formariam a “SAIDA” que poderia ser reciclada para o início da célula. Entretanto, o Aspen Plus apresenta limitações de cálculos a partir de um fluxograma fechado, pois a composição “SAIDA” é próxima a “FEED”, tendo em vista que a conversão de  $H_2O$  é próxima 0,18%.

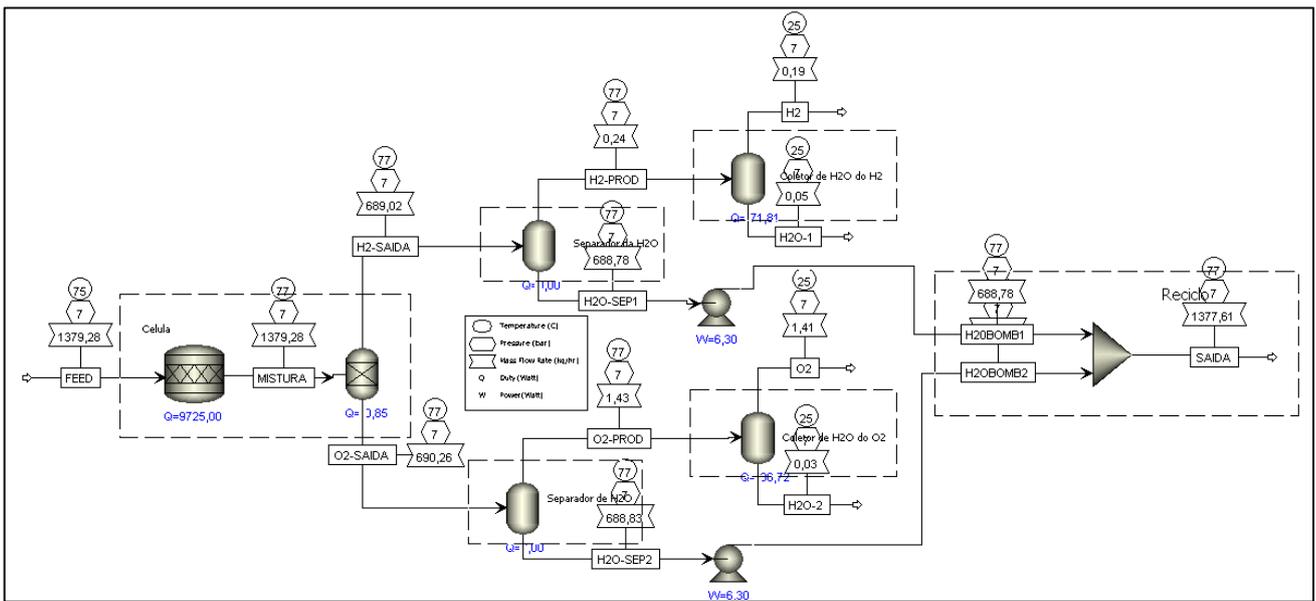
Retornando aos separadores flashes, além das correntes “H2O-SEP1” e “H2O-SEP2” é gerada as correntes “H2-PROD” e “O2-PROD” que passam por coletores de  $H_2O$

para aumentar o grau de pureza das correntes de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> gerando respectivamente as correntes “H2” e “O2”. Na simulação, estes coletores são separadores que tem disponível no Aspen.

Os dados da simulação são apresentados no Apêndice F com detalhes de cada uma das correntes do processo. Como pode ser observado na Tabela F1, a corrente “H2” tem em sua composição uma corrente gasosa de H<sub>2</sub> com 99,52% de pureza molar, indicando o grau de pureza a partir de duas unidades de separação, tendo em vista a fácil separação que pode ser promovida pelo H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> na simulação desenvolvida. Estes valores estão condizentes com SÀNCHEZ *et al.* (2019) que obteve um grau de pureza molar próximo a 96,87%, bem como pode ser observado pela Figura 4.9 que o gasto energético total da simulação é de aproximadamente 9,85 kW, o que indica um desvio de 3,40% com relação ao que é apontado teoricamente pelos cálculos. Em unidades reais de eletrólise de água é comum o H<sub>2</sub> gerado ter grau de pureza de 99,95%.

Entretanto, é importante analisar como pode ser observado pela simulação e pelos resultados dos cálculos realizados, que o gasto energético é demasiadamente alto. Como pode ser observado a partir das informações do Apêndice E e F, o gasto energético para gerar uma corrente de 0,0885 kmol h<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> é equivalente a 9,85 kW, ou teoricamente 10,182 kW. Desta forma, pode ser observado através das simulações que o gasto energético é um dos principais empecilhos no avanço das células de geração de H<sub>2</sub> atualmente, apontando a partir disso que é necessário um avanço em tecnologias com melhor desenvolvimento energético reacional das células de hidrogênio.

Figura 4.9: Fluxograma completo da simulação no Aspen Plus da eletrólise de água



Fonte: Arquivo pessoal do autor

## 5- CONCLUSÕES

Tendo em vista sobre o que foi apresentado, é possível concluir e verificar pelos estudos e pelo trabalho aqui realizado que o H<sub>2</sub> é uma grande alternativa no futuro para o fornecimento de energia sustentável e limpa por ser conhecido como um “carregador de energia”. Assim como pôde ser visto, que para a produção deste gás há diversas rotas disponíveis, sendo a maioria delas e as mais tradicionais as que mais impactam ambientalmente por subprodutos da reação de interesse que emitem principalmente os gases CO e CO<sub>2</sub>.

Neste trabalho, foi analisado utilizando o simulador de processo Aspen Plus, a produção de hidrogênio por meio de duas rotas: a reforma a seco do metano e a eletrólise alcalina da água.

Para a primeira rota foi utilizado como referência a produção do H<sub>2</sub> através do consumo de 50% molar do CH<sub>4</sub> emitido pelas cidades que mais poluem no Brasil. Ao realizar um estudo de sensibilidade das variáveis do processo, foi observado e validado com a literatura que a produção de H<sub>2</sub> é máxima com temperaturas elevadas, na faixa de 800 a 920 °C, pressões próximas a 1,0 bar e com alimentação equimolar de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Com essas condições, teve-se como resultado a capacidade de geração de energia para atender aproximadamente 6,0% da demanda energética da região norte do país, desconsiderando possíveis perdas no processo que podem envolver o transporte e o fornecimento de energia

para a própria planta. Vale ressaltar porém que a produção de  $H_2$  por essa rota é uma das mais pobres, em função da estequiometria da reação. Os resultados obtidos da proporção molar  $H_2/CO$  no efluente do reator foi de aproximadamente 0,992, enquanto que em outras rotas convencionais a proporção varia entre 1,5 a 3,0. Com os estágios de purificação adicionados, foi possível obter uma corrente de  $H_2$  com grau de pureza de 94,1% molar. Entretanto, deve ser avaliado por essa rota qual é o destino do CO e de outros gases não reciclados que são gerados.

Pela segunda rota foi observado que a simulação da eletrólise da água pode ser desenvolvida utilizando o simulador Aspen Plus com cálculos externos que representem a conversão pela unidade eletrolítica e utilizando outros equipamentos que simulem as conversões e as separação dos gases  $H_2$  e  $O_2$ . A partir dos resultados pôde-se concluir e verificar que a eficiência da produção de  $H_2$  é muito baixa, próxima a 0,18%, utilizando os parâmetros obtidos por Sánchez et al. (2019) e que o principal obstáculo atualmente desta rota é o gasto energético para realizar a eletrólise, e que para esta rota se tornar mais atrativa inicialmente é necessário baratear os custos da energia elétrica para a produção de  $H_2$ . Uma das melhores alternativas para solucionar esse problema, é a já levantada por Kothari (2008) que é o uso de energia eólica, hidráulica ou solar, o que pode garantir o selo de um hidrogênio verde, tendo em vista que a rota da eletrólise é totalmente limpa por emitir apenas  $H_2$  e  $O_2$ . Entretanto, deve salientar que nesse cenário, o  $H_2$  pode ser utilizado também como um transportador de energia no caso da energia que é gerada por essas rotas não serem utilizadas instantaneamente, e dessa forma o hidrogênio poderia cumprir esse papel de armazenar essa quantidade de energia para possibilidade de uso no futuro.

## **6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestões para futuros trabalhos, uma possível alternativa seria complementar o estudo com uma análise técnico-econômica-ambiental na produção da reforma a seco do metano utilizando o simulador Aspen Plus que despontou neste trabalho como uma melhor alternativa atualmente para a produção de H<sub>2</sub>. O pacote do Aspen pode proporcionar diversas análises além dos realizados neste trabalho que poderiam contribuir para essa técnica, podendo assim otimizar a produção, avaliar os possíveis impactos ambientais da emissão de gases poluentes, interligar utilidades utilizando a técnica de Pinch reduzindo assim os custos de uma unidade industrial dessa simulação e que complementaria o estudo realizado na área de catálise com os simuladores de processo utilizando uma análise mais detalhada e sofisticada do problema.

## 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORES, E.; RODRÍGUEZ, J.; CARRERAS, C. **Influence of Operation Parameters in the modeling of alkaline water electrolyzers for hydrogen production.** International Journal Hydrogen Energy, v. 39, p. 13063 – 13078, 2014.

ARMAROLI, N.; BALZANI, V. **The Hydrogen Issue.** ChemSusChem, v. 4, p. 21-36, 2011.

AYODELE, B. V.; KHAN, M. R.; LAM, S. S.; CHENG, C. K. **Production of CO-rich hydrogen from methane dry reforming over lanthania-supported cobalt catalyst: Kinetic and mechanistic studies.** International Journal of Hydrogen Energy, p. 1-13, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.091>

BABATABAR, M. A.; SAIDI, M. **Hydrogen production via integrated configuration of steam gasification processo of biomass and water-gas shift reaction: Process simulation and optimization.** Internation Journal Energy Resources, p. 1-17, 2021.

BERSTAD, D.; NEKSÅ, P.; GJØVÅG, G. A.; **Low-temperature syngas separation and CO<sub>2</sub> capture for enhanced efficiency of IGCC power plants.** Energy Procedia, v.4, p.1260-1267, 2011.

BROWN, T. **Renewable Hydrogen for Sustainable Ammonia Production.** AIChE: American Institute of Chemical Engineers, 2019. Disponível em:<  
[https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2019/august/renewable-hydrogen-sustainable-ammonia-production?gclid=CjwKCAjwnZaVBhA6EiwAVVyv9BmYbFi\\_crtOmYfrmnnF5G3qPzeL\\_xWuFFFsAQBT4QJ4fjHhmv8KdhoC9gYQAvD\\_BwE](https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2019/august/renewable-hydrogen-sustainable-ammonia-production?gclid=CjwKCAjwnZaVBhA6EiwAVVyv9BmYbFi_crtOmYfrmnnF5G3qPzeL_xWuFFFsAQBT4QJ4fjHhmv8KdhoC9gYQAvD_BwE)>. Acesso em: 12 de jun. 2022.

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentals of Thermodynamics.** John Wiley & Sons, Inc., 7<sup>a</sup> edição, 2009.

CARDOSO, M. O.; **Indústria 4.0: A quarta revolução industrial.** Monografia de especialização em Automação Industrial, UTFPR, 2016. Disponível em:<  
[http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/17086/1/CT\\_CEAUT\\_2015\\_08.pdf](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/17086/1/CT_CEAUT_2015_08.pdf)>. Acesso em: 20 de jul. 2022.

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. **Separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas.** Chemical Engineering Science, v. 61, p. 3893-3906, 2006.

CHALLIWALA, M. S.; GHOURI, M. M.; SENGUPTA, D.; EL-HALWAGI, M. M.; ELBASHIR, N. O. **A Process Integration Approach to the Optimization of CO<sub>2</sub> Utilization via Tri-Reforming of Methane.** 27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 2017.

DINCER, I.; ACAR, C. **Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability,** International Journal of Hydrogen Energy (2014).

ECK, S.; SNYDER, M. D.; **Hydrogen Safety Fundamentals.** American Institute of Chemical Engineers – AIChE, 2021.

EPE. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020: Ano base 2019.** Empresa de Pesquisa Energética, 2020. Disponível em:< <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-160/topico-168/Anuário%20Estatístico%20de%20Energia%20Elétrica%202020.pdf>>. Acesso em: 15 de ago. 2022.

EPE. **Matriz Energética e Elétrica.** Empresa de Pesquisa Energética, 2022. Disponível em:< <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 20 de jul. 2022.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** Prentice Hall – Pearson Education, 5<sup>a</sup> edição, 2016.

GANDIA, L. M.; ARZAMENDI, G.; DIÉGUEZ, P. M. **Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Application and Safety.** Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 2013.

GERBONI, R. **11 – Introduction to Hydrogen Transportation.** Compendium of Hydrogen Energy, Volume 2: Hydrogen Storage, Transportation and Infrastructure, p.283-299, 2016.

GREEN, D. W.; SOUTHARD, M. Z. **Perry's Chemical Engineers Handbook.** McGraw-Hill Education, 9<sup>a</sup> edição, 2019.

IEA. **Net Zero By 2020: A Roadmap for the Global Energy Sector**. International Energy Agency, 2021. Disponível em:< [https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroby2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector\\_CORR.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroby2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf)>. Acesso em: 08 de jun. 2022.

IEA. **The Future of Hydrogen**. International Energy Agency, 2019. Disponível em:< <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>>. Acesso em: 08 de jun. 2022.

IEA. **Net Zero By 2020**. International Energy Agency, 2021. Disponível em:< <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>>. Acesso em: 08 de jun. 2022.

IULIANELLI, A.; RIBEIRINHA, P.; MENDES, A.; BASILE, A. **Methanol Steam Reforming for Hydrogen Generation via Conventional and Membrane Reactors: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 29, p. 355-368, 2014.

IMRAN AMRAN, U.; AHMAD, A.; OTHMAN, M. R. **Kinetic based simulation of methane steam reforming and water gas shift for hydrogen production using Aspen Plus**. Chemical Engineering Transactions, v. 56, p. 1681-1686, 2017.

JAGANMOHAN, M. **Global energy consumption by energy source 1990-2040**. Statista, 2022. Disponível em:< <https://www.statista.com/statistics/222066/projected-global-energy-consumption-by-source/>>. Acesso em: 08 de jun. 2022.

KAREKESI, S., COELHO, S. T., LATA, K. **Traditional Biomass Energy: Improving its Use and Moving to Modern Energy Use**. In: International Conference for Renewable Energies, 2004, Bonn. Thematic Background Paper, Alemanha, 2004.

KELLY, N. A. **6 – Hydrogen Production By Water Electrolysis**. Advanced in Hydrogen Production, Storage and Distribution, p. 159-185, 2014.

KOTHARI, R.; BUDDHI, D.; SAWHNEY, R. L. **Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods**. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v.12, p. 553-563, 2008.

LAMB, J. J.; HILLESTAD, M.; RYTTER, E.; BOCK, R.; NORDGÅRD, A. S. R.; LIEN, K. M.; BURHEIM, O. S.; POLLET, B. G. **Traditional Routes for Hydrogen Production and Carbon Conversion**. Hydrogen, Biomass and Bioenergy, c. 3, p. 21-53, 2020.

LUYBEN, W. L. **Design and Control of the Dry Methane Reforming Process**. Industria & Engineering Chemistry Research (I&EC Research), v. 53, p.14423-14439, 2014.

MÁXIMO, W. **Nordeste bate novo recorde de geração de energia eólica, aponta ONS.** CNN, 2022. Disponível em:< <https://www.cnnbrasil.com.br/business/nordeste-bate-novo-recorde-de-geracao-de-energia-eolica-aponta-ons/>>. Acesso em: 26 de jul. 2022.

MØLLER, K. T.; JENSEN, T. R.; AKIBA, E; LI, H. **Hydrogen – A sustainable energy carrier.** Progress in Natural Science: Material International, v. 27, p.34-40, 2017.

OGO, S.; SEKINE, Y. **Recent Progress in Ethanol Steam Reforming Using Non-Noble Transition Metal Catalysts: A review.** Fuel Processing Technology, v.199, 2020.

PHAM MINH, D.; SIANG, T. J.; VO, D. N.; PHAN, T. S.; RIDART, C.; NZIHOU, A.; GROUSET, D. **Hydrogen production from biogás reforming: an overview of steam reforming, dry refoming, dual reforming and tri-reforming of methane.** Hydrogen Supply Chain, 2018.

PINO, L.; ITALIANO, C.; LAGANÀ, M.; VITA, A.; RECUPERO, V. **Kinetic Study of Methane Dry (CO<sub>2</sub>) reforming reaction over the Ce<sub>0.70</sub>La<sub>0.20</sub>Ni<sub>0.10</sub>O<sub>2-δ</sub> catalyst.** Catalysis Science & Technology, v. 10, p. 2652-2662, 2020.

POUDEL, J.; CHOI, J. H. C.; CHEON OH, S. **Process Design Characteristics of Syngas (CO/H<sub>2</sub>)Separation Using Composite Membrane.** Sustainability, v. 11, p. 703-715, 2019.

ROSEN, M. A.; KOOHI-FAYEGH, S. **The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems.** Energ. Ecol. Environ, 2016.

ROSER, M.; ROSADO, P. **Energy.** Our World In Data, 2020. Disponível em:< <https://ourworldindata.org/energy-mix>>. Acesso em: 08 de jun. 2022.

ROSHA, P.; KUMAR, S.; IBRAHIM, H. **Thermodynamic equilibrium analysis of oxy-dry reforming of biogás with CO<sub>2</sub> sequestration using Aspen HYSYS.** Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2021.

SAIDI, M.; GHAFFARI, A. **Waste Management.** Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells, c. 14, p. 395 – 444, 2020.

SÁNCHEZ, M.; AMORES, E.; ABAD, D.; RODRÍGUEZ, L.; CLEMENT-JUL, C. **Aspen Plus model of an alcaline electrolysis system for hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy, 2019.

SÀNCHEZ, M.; AMORES, E.; ABAD, D.; RODRÍGUEZ, L.; CLEMENTE-JUL, C. **Semi-empirical model and experimental validation for the performance evaluation of a 15 kW alkaline water electrolyzer**. International Journal of Hydrogen Energy, v.43, i.45, p.20332-20345, 2018.

SHARMA, Y. C.; KUMAR, A.; PRASAD, R.; UPADHYAY, S. N. **Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production: Latest and Effective Catalyst Modification Strategies to Minimize Carbonaceous Deactivation**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 74, p. 89 – 103, 2017.

SILVA, G. N. **O hidrogênio verde no refino do petróleo: um estudo de caso para a redução de emissões e uso eficiente de recursos energéticos**. Ensaio Energético, 2021. Disponível em:< <https://ensaioenergetico.com.br/o-hidrogenio-verde-no-refino-do-petroleo-um-estudo-de-caso-para-a-reducao-de-emissoes-e-uso-eficiente-de-recursos-energeticos/#:~:text=%5B4%5D%20O%20hidrogênio%20é%20muito,respeito%20ao%20teor%20de%20contaminantes.>>. Acesso em: 12 de jun. 2022.

SOPHIANA, I. C.; ADHI, T. P.; BUDHI, Y. W. **Simulation of Dry Reforming of Methane to Form Synthesis Gas as Feed Stock for Acetic Acid Production**. MATEC Web of Conferences, v.333, 2021.

ULLEBERG, Ø. **Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach**. International Journal of Hydrogen Energy 2003;28(1):21e33.

VELAZQUEZ, A. A.; DODDS, P. E. **Production of Hydrogen**. Encyclopedia of Sustainable Technologies, v. 3, 2017.

VERAS, T. S.; MOZER, T. S.; SANTOS, D. C. R. M.; CÉSAR, A. S. **Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide**. International Journal of Hydrogen Energy, p. 1-16, 2016.

WALAS, S. M. **Chemical Process Equipment: Selection and Design**. Butterworth-Heineman, Boston, 1990. Disponível em:< <https://web.fe.up.pt/~sereno/heuristics.pdf>>. Acesso em: 17 de Ago. 2022.

WIKIPEDIA. **Hindenburg Disaster**. Wikipédia: The Free Encyclopedia. Disponível em:< [https://en.wikipedia.org/wiki/Hindenburg\\_disaster](https://en.wikipedia.org/wiki/Hindenburg_disaster)>. Acesso em: 20 de jul. 2022.



## 8- APÊNDICE

### Apêndice A: Especificações da corrente de alimentação do reator de Gibbs (RGIBBS)

Figura A1: Especificações da corrente de alimentação do reator de Gibbs (RGIBBS)

Specifications

Flash Type: **Temperature** | **Pressure**

State variables

Temperature: 900 C

Pressure: 1 bar

Vapor fraction: [ ]

Total flow basis: Mole

Total flow rate: [ ] kmol/hr

Solvent: [ ]

Reference Temperature

Volume flow reference temperature: [ ] C

Component concentration reference temperature: [ ] C

Composition: Mole-Flow | kmol/hr

Component	Value
CO2	3410,8
CH4	3100,73
CO	0
H2	0
H2O	0
C	0
CH3OH	
Total	6511,53

Component Attributes

Particle Size Distribution

Fonte: Arquivo pessoal do autor

## Apêndice B: Análise de Sensibilidade na Simulação com Reator de Gibbs (RGIBBS)

Figura B1: Limites do estudo da análise de sensibilidade da variável “Temperatura” no Reator de Gibbs

The screenshot shows the 'Vary' tab of a software interface. The 'Active' checkbox is checked. Under 'Manipulated variables', a table lists three variables:

Variable	Active	Manipulated variable	Units
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Block-Var Block=RGIBBS Variable=TEMP Sentence=PARAM	C
2	<input checked="" type="checkbox"/>	Block-Var Block=RGIBBS Variable=PRES Sentence=PARAM	bar
3	<input checked="" type="checkbox"/>	Mole-Flow Stream=ENTRADA Substream=MIXED Component=CO2	kmol/sec

Below the table are buttons for 'New', 'Delete', 'Copy', and 'Paste'. The 'Edit selected variable' section is active for variable 1. It shows the following settings:

- Variable: 1
- Type: Block-Var
- Block: RGIBBS
- Variable: TEMP
- Sentence: PARAM
- Units: C

The 'Manipulated variable limits' section is set to 'Equidistant' with the following values:

- Start point: 760 C
- End point: 1000 C
- Number of points: 13
- Increment: 20 C

The 'Report labels' checkbox is checked.

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura B2: Limites do estudo da análise de sensibilidade da variável “Pressão” no Reator de Gibbs

The screenshot shows the 'Vary' tab of the software interface. The 'Active' checkbox is checked. Under 'Manipulated variables', a table lists three variables:

Variable	Active	Manipulated variable	Units
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Block-Var Block=RGIBBS Variable=TEMP Sentence=PARAM	C
2	<input checked="" type="checkbox"/>	Block-Var Block=RGIBBS Variable=PRES Sentence=PARAM	bar
3	<input checked="" type="checkbox"/>	Mole-Flow Stream=ENTRADA Substream=MIXED Component=CO2	kmol/sec

Below the table are buttons for 'New', 'Delete', 'Copy', and 'Paste'. The 'Edit selected variable' section is active for variable 2. It shows the following settings:

- Variable: 2
- Type: Block-Var
- Block: RGIBBS
- Variable: PRES
- Sentence: PARAM
- Units: bar

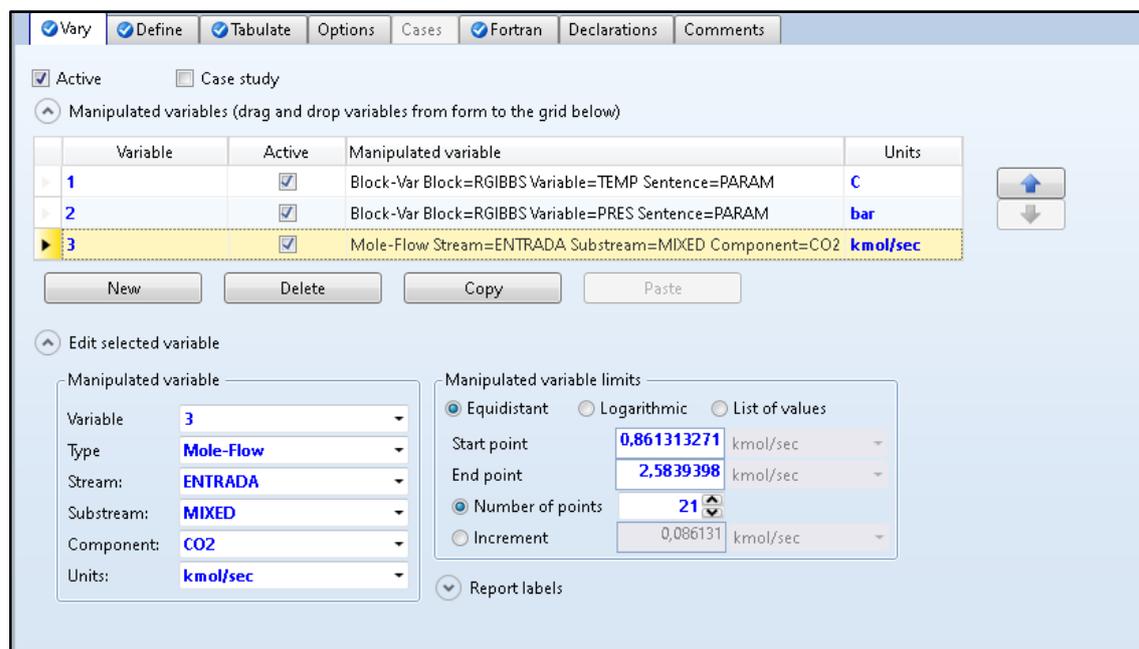
The 'Manipulated variable limits' section is set to 'Equidistant' with the following values:

- Start point: 1 bar
- End point: 5 bar
- Number of points: 5
- Increment: 1 bar

The 'Report labels' checkbox is checked.

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura B3: Limites do estudo da análise de sensibilidade da variável “Razão de alimentação CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>” no Reator de Gibbs para a corrente “ENTRADA”



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Tabela B1: Resultado da análise de sensibilidade de temperatura e pressão do reator de Gibbs

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	H <sub>2</sub> Produzido (kmol/s)	CH <sub>4</sub> no efluente (kmol/s)	CH <sub>4</sub> alimentado (kmol/s)	CO no efluente (kmol/s)	H <sub>2</sub> /CO no efluente do reator (-)	Conversão do metano (-)	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> na alimentação do reator (-)
760	1,0	1,460	0,0937	0,8613	1,6102	0,9070	0,8913	0,9091
780	1,0	1,515	0,0696	0,8613	1,6516	0,9175	0,9192	0,9091
800	1,0	1,558	0,0508	0,8613	1,6838	0,9255	0,9411	0,9091
820	1,0	1,591	0,0364	0,8613	1,7082	0,9316	0,9577	0,9091
840	1,0	1,616	0,0257	0,8613	1,7265	0,9359	0,9701	0,9091
860	1,0	1,634	0,0179	0,8613	1,7400	0,9388	0,9792	0,9091
880	1,0	1,646	0,0124	0,8613	1,7498	0,9406	0,9856	0,9091
900	1,0	1,654	0,0085	0,8613	1,7569	0,9416	0,9901	0,9091
920	1,0	1,660	0,0058	0,8613	1,7621	0,9419	0,9932	0,9091
940	1,0	1,663	0,0040	0,8613	1,7660	0,9418	0,9953	0,9091
960	1,0	1,665	0,0028	0,8613	1,7689	0,9414	0,9968	0,9091
980	1,0	1,666	0,0019	0,8613	1,7711	0,9409	0,9977	0,9091
1000	1,0	1,667	0,0014	0,8613	1,7729	0,9402	0,9984	0,9091
760	2,0	1,266	0,1757	0,8613	1,4767	0,8572	0,7960	0,9091
780	2,0	1,346	0,1400	0,8613	1,5389	0,8748	0,8374	0,9091
800	2,0	1,415	0,1099	0,8613	1,5906	0,8895	0,8724	0,9091

820	2,0	1,472	0,0850	0,8613	1,6328	0,9017	0,9013	0,9091
840	2,0	1,519	0,0649	0,8613	1,6666	0,9116	0,9247	0,9091
860	2,0	1,557	0,0488	0,8613	1,6933	0,9193	0,9433	0,9091
880	2,0	1,586	0,0362	0,8613	1,7142	0,9253	0,9579	0,9091
900	2,0	1,609	0,0266	0,8613	1,7302	0,9298	0,9691	0,9091
920	2,0	1,626	0,0193	0,8613	1,7424	0,9329	0,9776	0,9091
940	2,0	1,638	0,0139	0,8613	1,7516	0,9351	0,9838	0,9091
960	2,0	1,647	0,0100	0,8613	1,7585	0,9364	0,9884	0,9091
980	2,0	1,653	0,0072	0,8613	1,7637	0,9372	0,9917	0,9091
1000	2,0	1,657	0,0051	0,8613	1,7676	0,9375	0,9940	0,9091
760	3,0	1,126	0,2353	0,8613	1,3779	0,8175	0,7269	0,9091
780	3,0	1,217	0,1943	0,8613	1,4507	0,8392	0,7744	0,9091
800	3,0	1,299	0,1582	0,8613	1,5135	0,8582	0,8163	0,9091
820	3,0	1,370	0,1271	0,8613	1,5668	0,8745	0,8525	0,9091
840	3,0	1,431	0,1008	0,8613	1,6111	0,8882	0,8830	0,9091
860	3,0	1,482	0,0789	0,8613	1,6474	0,8996	0,9084	0,9091
880	3,0	1,524	0,0611	0,8613	1,6768	0,9089	0,9291	0,9091
900	3,0	1,558	0,0467	0,8613	1,7003	0,9163	0,9458	0,9091
920	3,0	1,585	0,0353	0,8613	1,7189	0,9221	0,9590	0,9091
940	3,0	1,606	0,0265	0,8613	1,7334	0,9265	0,9693	0,9091
960	3,0	1,622	0,0197	0,8613	1,7446	0,9297	0,9772	0,9091
980	3,0	1,634	0,0145	0,8613	1,7532	0,9320	0,9831	0,9091
1000	3,0	1,643	0,0107	0,8613	1,7598	0,9335	0,9876	0,9091
760	4,0	1,021	0,2808	0,8613	1,3011	0,7848	0,6740	0,9091
780	4,0	1,116	0,2373	0,8613	1,3797	0,8091	0,7245	0,9091
800	4,0	1,204	0,1978	0,8613	1,4494	0,8310	0,7703	0,9091
820	4,0	1,284	0,1628	0,8613	1,5100	0,8502	0,8109	0,9091
840	4,0	1,354	0,1324	0,8613	1,5617	0,8669	0,8463	0,9091
860	4,0	1,414	0,1064	0,8613	1,6052	0,8811	0,8765	0,9091
880	4,0	1,466	0,0846	0,8613	1,6413	0,8930	0,9018	0,9091
900	4,0	1,509	0,0665	0,8613	1,6709	0,9029	0,9228	0,9091
920	4,0	1,544	0,0517	0,8613	1,6948	0,9109	0,9400	0,9091
940	4,0	1,572	0,0398	0,8613	1,7139	0,9172	0,9538	0,9091
960	4,0	1,595	0,0304	0,8613	1,7292	0,9222	0,9647	0,9091
980	4,0	1,612	0,0230	0,8613	1,7411	0,9259	0,9733	0,9091
1000	4,0	1,626	0,0173	0,8613	1,7504	0,9287	0,9799	0,9091
760	5,0	0,938	0,3170	0,8613	1,2391	0,7571	0,6320	0,9091
780	5,0	1,035	0,2724	0,8613	1,3210	0,7833	0,6837	0,9091
800	5,0	1,126	0,2311	0,8613	1,3950	0,8071	0,7317	0,9091
820	5,0	1,210	0,1936	0,8613	1,4607	0,8285	0,7753	0,9091
840	5,0	1,286	0,1603	0,8613	1,5179	0,8474	0,8139	0,9091
860	5,0	1,354	0,1312	0,8613	1,5669	0,8639	0,8477	0,9091
880	5,0	1,412	0,1063	0,8613	1,6082	0,8780	0,8766	0,9091
900	5,0	1,462	0,0852	0,8613	1,6427	0,8898	0,9011	0,9091
920	5,0	1,504	0,0676	0,8613	1,6712	0,8997	0,9215	0,9091
940	5,0	1,538	0,0532	0,8613	1,6944	0,9078	0,9383	0,9091

960	5,0	1,566	0,0414	0,8613	1,7132	0,9143	0,9519	0,9091
980	5,0	1,589	0,0320	0,8613	1,7282	0,9195	0,9629	0,9091
1000	5,0	1,607	0,0245	0,8613	1,7402	0,9235	0,9715	0,9091

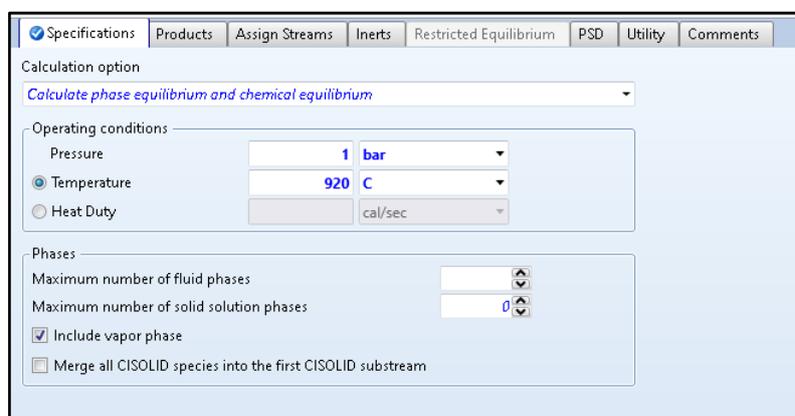
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Tabela B2: Resultado da análise de sensibilidade de alimentação de CO<sub>2</sub> do reator de Gibbs

CO <sub>2</sub> alimentado (kmol/s)	H <sub>2</sub> Produzido (kmol/s)	CH <sub>4</sub> no efluente (kmol/s)	CH <sub>4</sub> alimentado (kmol/s)	CO no efluente (kmol/s)	H <sub>2</sub> /CO no efluente do reator (-)	Conversão de CH <sub>4</sub> (-)	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> na alimentação do reator (-)
0,8613	1,6501	0,02842	0,8613	1,6815	0,98132	0,9670	1,0000
0,9474	1,6543	0,00851	0,8613	1,7569	0,94158	0,9901	0,9091
1,0336	1,6205	0,00428	0,8613	1,8076	0,89646	0,9950	0,8333
1,1197	1,5820	0,00269	0,8613	1,8525	0,85400	0,9969	0,7692
1,2058	1,5435	0,00188	0,8613	1,8942	0,81484	0,9978	0,7143
1,2920	1,5060	0,00140	0,8613	1,9337	0,77882	0,9984	0,6667
1,3781	1,4698	0,00108	0,8613	1,9712	0,74565	0,9987	0,6250
1,4642	1,4350	0,00086	0,8613	2,0069	0,71502	0,9990	0,5882
1,5504	1,4015	0,00070	0,8613	2,0410	0,68669	0,9992	0,5556
1,6365	1,3694	0,00058	0,8613	2,0736	0,66041	0,9993	0,5263
1,7226	1,3386	0,00048	0,8613	2,1048	0,63598	0,9994	0,5000
1,8088	1,3090	0,00041	0,8613	2,1346	0,61321	0,9995	0,4762
1,8949	1,2806	0,00035	0,8613	2,1633	0,59195	0,9996	0,4545
1,9810	1,2533	0,00030	0,8613	2,1908	0,57205	0,9997	0,4348
2,0672	1,2270	0,00026	0,8613	2,2172	0,55340	0,9997	0,4167
2,1533	1,2018	0,00023	0,8613	2,2426	0,53588	0,9997	0,4000
2,2394	1,1775	0,00020	0,8613	2,2670	0,51939	0,9998	0,3846
2,3255	1,1541	0,00017	0,8613	2,2905	0,50385	0,9998	0,3704
2,4117	1,1315	0,00015	0,8613	2,3131	0,48919	0,9998	0,3571
2,4978	1,1098	0,00014	0,8613	2,3349	0,47532	0,9998	0,3448
2,5839	1,0889	0,00012	0,8613	2,3559	0,46219	0,9999	0,3333

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura B4: Especificações do reator de Gibbs definida as condições de temperatura, pressão e alimentação do processo.



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Tabela B3: Detalhes das correntes “ENTRADA” e “SAÍDA” do reator de Gibbs

CORRENTE	“ENTRADA”	“SAÍDA”	Observação
Fase	Vapor	Vapor	
Temperatura (°C)	920	920	Reator isotérmico
Pressão (bar)	1	1	Reator sem perda de carga
Entalpia molar (J kmol <sup>-1</sup> )	-1,93E+08	35788483,27	-
Entalpia mássica (J kg <sup>-1</sup> )	-6,29E+06	-2,27E+06	
Entropia molar (J kmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	3,90E+04	9,33E+04	
Entropia mássica (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	1270,44	5914,64	
Densidade molar (kmol m <sup>-3</sup> )	0,01	0,01	
Densidade mássica (kg m <sup>-3</sup> )	0,31	0,16	
Entalpia no fluxo (MW)	-349,41	-125,96	Observe que a diferença entre a entrada e a saída é justamente o montante de energia necessário para com que a reação aconteça (223 MW)
Massa molar média	30,69	15,77	
Vazão molar (kmol s <sup>-1</sup> )	1,81	3,52	
CO <sub>2</sub> (kmol s <sup>-1</sup> )	0,9474	0,0408	
CH <sub>4</sub> (kmol s <sup>-1</sup> )	0,8613	0,0058	
CO (kmol s <sup>-1</sup> )	0,00	1,7621	
H <sub>2</sub> (kmol s <sup>-1</sup> )	0,00	1,6598	
H <sub>2</sub> O (kmol s <sup>-1</sup> )	0,00	0,0512	
C (kmol s <sup>-1</sup> )	0,00	9,99E-24	
CH <sub>3</sub> OH (kmol s <sup>-1</sup> )	0,00	1,51E-09	
CO <sub>2</sub> (kmol h <sup>-1</sup> )	3410,80	146,87	
CH <sub>4</sub> (kmol h <sup>-1</sup> )	3100,73	21,04	
CO (kmol h <sup>-1</sup> )	0,00	6343,62	
H <sub>2</sub> (kmol h <sup>-1</sup> )	0,00	5975,14	

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Tabela B4: Cálculo da energia gerada a partir do H<sub>2</sub> pelo reator de Gibbs

H <sub>2</sub> produzido (kmol s <sup>-1</sup> )	1,6598
Massa Molar H <sub>2</sub> (kg kmol <sup>-1</sup> )	2,016
H <sub>2</sub> produzido (kg s <sup>-1</sup> )	3,346
Calor específico mássico do H <sub>2</sub> (MJ kg <sup>-1</sup> )	120
Calor gerado da queima (MJ s <sup>-1</sup> = MW)	401,530
Demanda da região norte (MW)	6645
Fração de H <sub>2</sub> da região (%)	6,043

Fonte: Arquivo pessoal do autor

## Apêndice C: Validação de resultados dos dados de Luyben (2014)

Figura C1: Especificações da corrente de alimentação “FEED-T”

The screenshot shows the 'Specifications' tab of a software interface. The 'Flash Type' is set to 'Temperature' and 'Pressure'. Under 'State variables', the 'Temperature' is 900 C and 'Pressure' is 4,196 bar. 'Vapor fraction' is empty. 'Total flow basis' is 'Mole' and 'Total flow rate' is 2112 kmol/hr. 'Solvent' is empty. Under 'Reference Temperature', 'Volume flow reference temperature' is empty and 'Component concentration reference temperature' is empty. The 'Composition' section shows a table with 'Mole-Frac' as the basis. The table lists components and their values:

Component	Value
CO2	0.5
CH4	0.5
CO	
H2	
H2O	
C	
Total	1

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura C2: Especificações do reator cinético na aba “Specifications”

The screenshot shows the 'Specifications' tab of a software interface for a reactor configuration. The 'Reactor type' is 'Reactor with specified temperature'. Under 'Operating condition', the 'Temperature profile' option is selected. The 'Constant at specified reactor temperature' option is also visible with a value of 1000 C.

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Tabela C1: Perfil de temperatura e pressão do reator em função do comprimento axial

Comprimento do reator (m)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
0,0	970	4,196
1,0	409	4,186
2,0	431	4,176
3,0	466	4,166
4,0	505	4,156
5,0	553	4,146
6,0	609	4,136
7,0	682	4,126
8,0	770	4,116
9,0	875	4,106
10,0	1000	4,096

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura C3: Especificações do reator cinético na aba “Configuration”

The screenshot displays the 'Configuration' tab of a software interface. The 'Multitube reactor' option is checked, with 'Number of tubes' set to 800. The 'Diameter varies along the length of the reactor' option is unchecked. Under 'Tube dimensions', 'Length' is set to 10 meter and 'Diameter' is set to 0,1 meter. Under 'Elevation', 'Reactor rise' is set to 0 meter and 'Reactor angle' is set to 0 deg. Under 'Valid phases', 'Process stream' is set to Vapor-Only and 'Thermal fluid stream' is set to Vapor-Liquid. A '2nd Liquid' button is also visible.

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura C4: Especificações do reator cinético na aba “Pressure”

The screenshot shows the 'Pressure' tab of a software interface. The top navigation bar includes tabs for Specifications, Configuration, Streams, Reactions, Pressure (selected), Holdup, Catalyst, Diameter, PSD, and Comments. The main area contains several input fields and options:

- Pressure at reactor inlet:** Process stream is set to 4,196 bar; Thermal fluid stream is set to bar.
- Pressure drop through reactor:** Three radio button options are present: 'Specify pressure drop for thermal fluid and process stream' (selected), 'Calculate pressure drop for thermal fluid and process stream in a user subroutine', and 'Use frictional correlation to calculate process stream pressure drop'.
- Pressure drop:** Process stream is set to 0,1 bar; Thermal fluid stream is set to bar.
- Frictional correlation:** Pressure drop correlation is set to Beggs-Brill; Pressure drop scaling factor is 1; Roughness is 4,572e-05 meter.

Fonte: Arquivo pessoal do autor

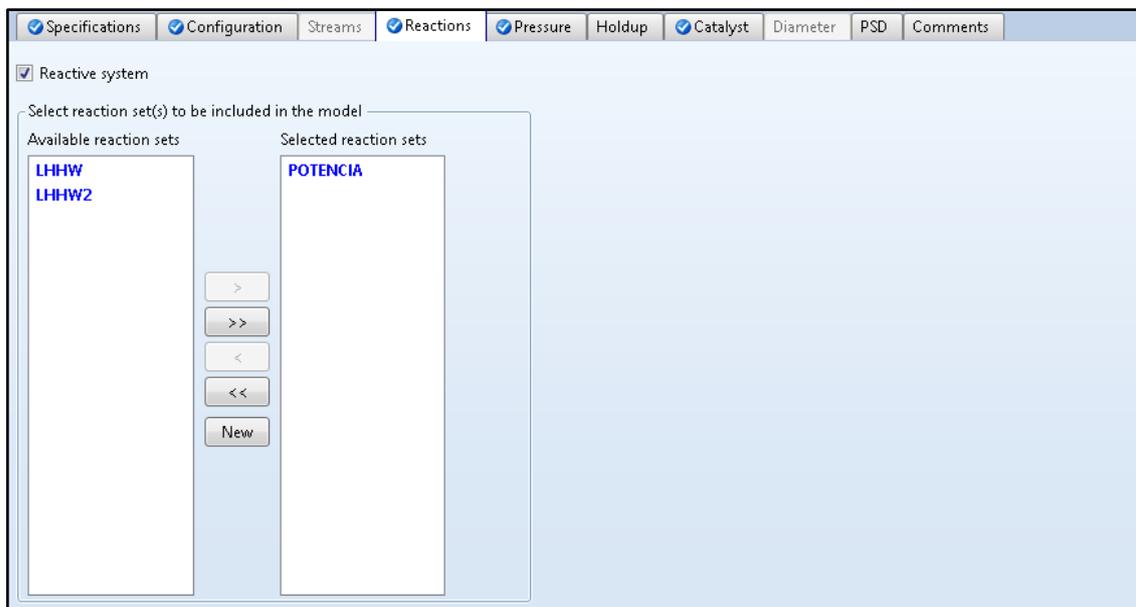
Figura C5: Especificações do reator cinético na aba “Catalyst”

The screenshot shows the 'Catalyst' tab of a software interface. The top navigation bar includes tabs for Specifications, Configuration, Streams, Reactions, Pressure, Holdup, Catalyst (selected), Diameter, PSD, and Comments. The main area contains the following settings:

- Catalyst present in reactor
- Ignore catalyst volume in rate/residence time calculations
- Specifications:** Bed voidage is set to 0,6; Particle density is set to 2000 kg/cum.
- Particle geometry:** Diameter is set to 0,1 meter; Shape factor is set to 1.

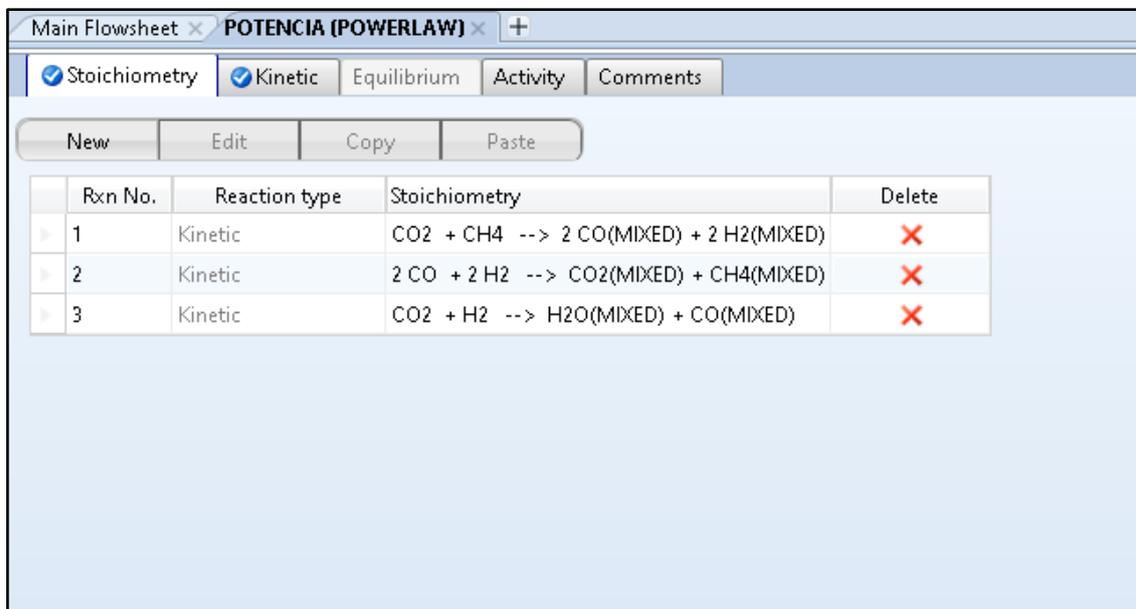
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura C6: Especificações do reator cinético na aba “Reaction” válida a reação “POTENCIA”



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura C7: Detalhes da aba “Stoichiometry” da reação “POTENCIA”



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura C8: Detalhes da aba “Kinetic” da reação “POTENCIA” da reação 1

1) CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> --> 2 CO(MIXED) + 2 H<sub>2</sub>(MIXED)

Reacting phase: Vapor      Rate basis: Reac (vol)

Power Law kinetic expression  
 If To is specified      Kinetic factor      =  $k(T/T_o)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_o]}$   
 If To is not specified      Kinetic factor      =  $kT^n e^{-E/RT}$

k: 5e-09  
 n: 0  
 E: 50 kJ/mol  
 To: C  
 [Ci] basis: Partial pressure

Edit Reactions  
 Solids

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura C9: Detalhes da aba “Kinetic” da reação “POTENCIA” da reação 2

2) 2 CO + 2 H<sub>2</sub> --> CO<sub>2</sub>(MIXED) + CH<sub>4</sub>(MIXED)

Reacting phase: Vapor      Rate basis: Reac (vol)

Power Law kinetic expression  
 If To is specified      Kinetic factor      =  $k(T/T_o)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_o]}$   
 If To is not specified      Kinetic factor      =  $kT^n e^{-E/RT}$

k: 1,094e-22  
 n: 0  
 E: 195,9 kJ/mol  
 To: C  
 [Ci] basis: Partial pressure

Edit Reactions  
 Solids

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura C10: Detalhes da aba “Kinetic” da reação “POTENCIA” da reação 3

3) CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> --> H<sub>2</sub>O(MIXED) + CO(MIXED)

Reacting phase: Vapor      Rate basis: Reac (vol)

Power Law kinetic expression  
 If To is specified      Kinetic factor =  $k(T/T_0)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_0]}$   
 If To is not specified      Kinetic factor =  $kT^n e^{-E/RT}$

k: 1e-11  
 n: 0  
 E: 50 kJ/mol  
 To: C  
 [Ci] basis: Partial pressure

Edit Reactions  
 Solids

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Tabela C2: Resultados do reator cinético simulado nas condições de Luyben (2014)

Comprimento axial do reator (m)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Carga energética (MW)	Tempo de residência (segundos)
0	4,196	970	0	0
1	4,186	409	29,1147	0,25296
2	4,176	431	31,336	0,532678
3	4,166	466	34,3053	0,797498
4	4,156	505	37,8297	1,04484
5	4,146	553	42,0536	1,27437
6	4,136	609	46,911	1,48499
7	4,126	682	52,5707	1,67657
8	4,116	770	58,7795	1,84892
9	4,106	875	65,3685	2,00267
10	4,096	1000	72,2629	2,13935

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Tabela C3: Resultados das correntes de alimentação e saída do reator cinético simulado nas condições de Luyben (2014)

<b>Corrente</b>	<b>FEED-T</b>	<b>OUT-T</b>
<b>Fase</b>	Vapor	Vapor
<b>Temperatura (°C)</b>	900	1000
<b>Pressão (bar)</b>	4,196	4,096
<b>Entalpia molar (cal mol<sup>-1</sup>)</b>	-44597,38	-7249,72
<b>Entalpia mássica (cal g<sup>-1</sup>)</b>	-1485,28	-467,28
<b>Entropia molar (cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	5,77	19,67
<b>Entropia mássica (cal g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	0,19	1,27
<b>Densidade molar (mol m<sup>-3</sup>)</b>	4,30E-05	3,87E-05
<b>Densidade mássica (g m<sup>-3</sup>)</b>	1,29E-03	6,00E-04
<b>Entalpia no fluxo (cal s<sup>-1</sup>)</b>	-2,62E+07	-8,23E+06
<b>Massa molar média</b>	30,03	15,51
<b>Vazão molar (kmol h<sup>-1</sup>)</b>	2112,00	4087,44
<b>CO<sub>2</sub> (kmol h<sup>-1</sup>)</b>	1056,00	60,68
<b>CH<sub>4</sub> (kmol h<sup>-1</sup>)</b>	1056,00	68,28
<b>CO (kmol h<sup>-1</sup>)</b>	0,00	1983,04
<b>H<sub>2</sub> (kmol h<sup>-1</sup>)</b>	0,00	1967,84
<b>H<sub>2</sub>O (kmol h<sup>-1</sup>)</b>	0,00	7,60
<b>C (kmol h<sup>-1</sup>)</b>	0,00	0,00
<b>Frações molares</b>		
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,5	0,0148
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,5	0,0167
<b>CO</b>	0	0,4852
<b>H<sub>2</sub></b>	0	0,4814
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0	0,0019
<b>C</b>	0	0,0000

Fonte: Arquivo pessoal do autor

## Apêndice D: Simulação com reator cinético nas condições propostas

Figura D1: Detalhes da aba “Specifications” do primeiro trocador de calor

The screenshot shows the 'Specifications' tab of a simulation interface. It contains the following fields and values:

- Flash specifications:
  - Flash Type: Temperature
  - Pressure: Pressure
  - Temperature: 920 C
  - Temperature change: (empty) C
  - Degrees of superheating: (empty) C
  - Degrees of subcooling: (empty) C
  - Pressure: 1 bar
  - Duty: (empty) cal/sec
  - Vapor fraction: (empty)
  - Pressure drop correlation parameter: (empty)
  - Always calculate pressure drop correlation parameter
- Valid phases: Vapor-Liquid

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D2: Resultados da aba “Summary” do primeiro trocador de calor

The screenshot shows the 'Summary' tab of a simulation interface. It contains the following fields and values:

- Outlet temperature: 920 C
- Outlet pressure: 1 bar
- Vapor fraction: 1
- Heat duty: 85,9667 MW
- Net duty: 85,9667 MW
- 1st liquid / Total liquid: (empty)
- Pressure-drop correlation parameter: (empty)
- Pressure drop: 0 bar

Fonte: Arquivo pessoal do autor

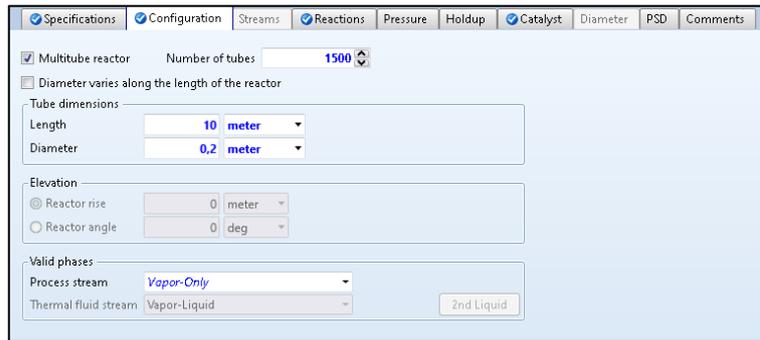
Figura D3: Detalhes da aba “Specifications” do reator PBR isotérmico

The screenshot shows the 'Specifications' tab of a simulation interface for a reactor. It contains the following fields and values:

- Reactor type: Reactor with specified temperature
- Operating condition:
  - Constant at inlet temperature
  - Constant at specified reactor temperature: 920 C
  - Temperature profile
- Location: (empty)
- Temperature: C

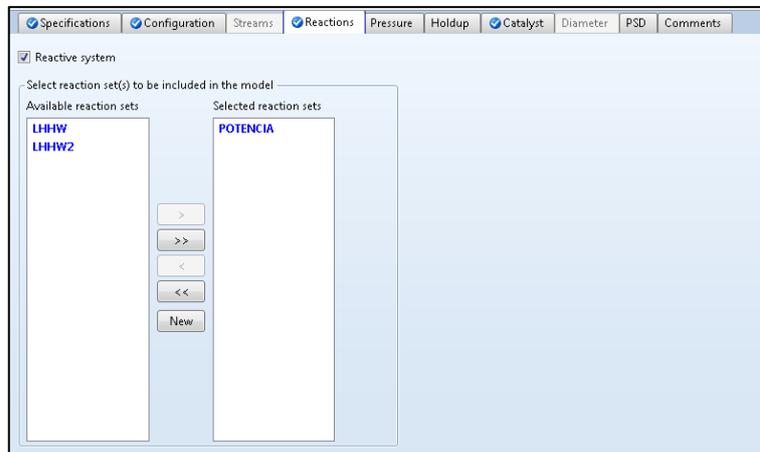
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D4: Detalhes da aba “Configuration” do reator PBR isotérmico



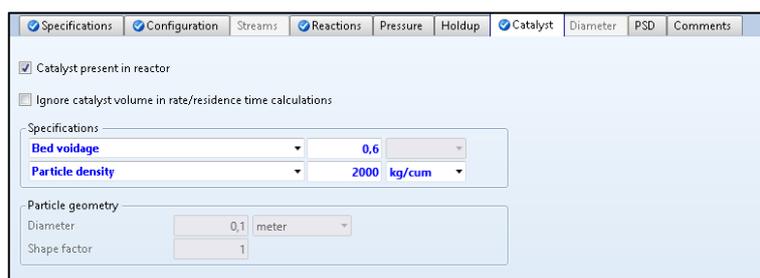
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D5: Detalhes da aba “Reactions” do reator PBR isotérmico



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D6: Detalhes da aba “Catalyst” do reator PBR isotérmico



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D7: Resultados na aba “Summary” do reator PBR isotérmico

Summary	Balance	Distributions	Polymer Attributes	Status
Heat duty	207,62396423891997		MW	
Reactor temperature				
Minimum	920		C	
Maximum	920		C	
Residence time	0,901251		sec	
Thermal fluid inlet				
Temperature				
Vapor fraction				

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D8: Detalhes da aba “Specifications” do segundo trocador de calor

Specifications	Flash Options	Utility	Comments
Flash specifications			
Flash Type	Temperature		
	Pressure		
Temperature	50	C	
Temperature change		C	
Degrees of superheating		C	
Degrees of subcooling		C	
Pressure	0,8	bar	
Duty		cal/sec	
Vapor fraction			
Pressure drop correlation parameter			
<input checked="" type="checkbox"/> Always calculate pressure drop correlation parameter			
Valid phases	Vapor-Liquid		

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D9: Detalhes da aba “Summary” do segundo trocador de calor

Summary	Balance	Phase Equilibrium	Utility Usage	Status
Outlet temperature	50	C		
Outlet pressure	0,8	bar		
Vapor fraction	1			
Heat duty	-94,8527	MW		
Net duty	-94,8527	MW		
1st liquid / Total liquid				
Pressure-drop correlation parameter	1,59132			
Pressure drop	0,2	bar		

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D10: Detalhes da aba “Specifications” do separador de água

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
CO2	Split fraction		0	
CH4	Split fraction		0	
CO	Split fraction		0	
H2	Split fraction		0	
H2O	Split fraction		1	
C	Split fraction		0	

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D11: Resultados da aba “Summary” do separador de água

Component ID	GAS	AGUA
CO2	1	0
CH4	1	0
CO	1	0
H2	1	0
H2O	0	1
C	0	0

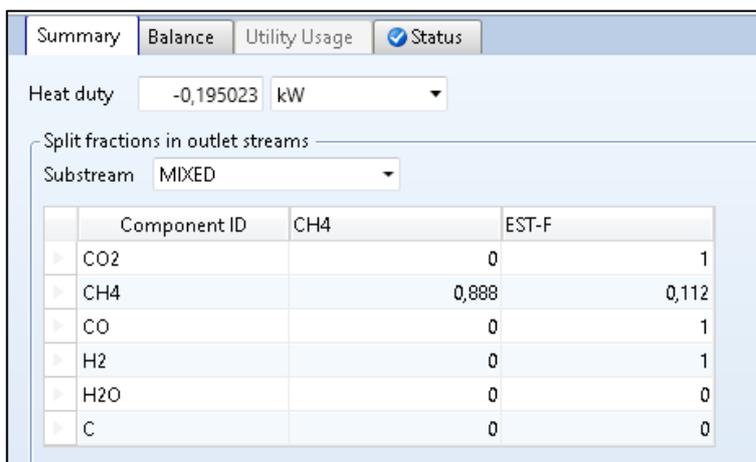
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D12: Detalhes da aba “Specifications” do separador de metano

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
CO2	Split fraction		0	
CH4	Split fraction		0,888	
CO	Split fraction		0	
H2	Split fraction		0	
H2O	Split fraction		0	
C	Split fraction		0	

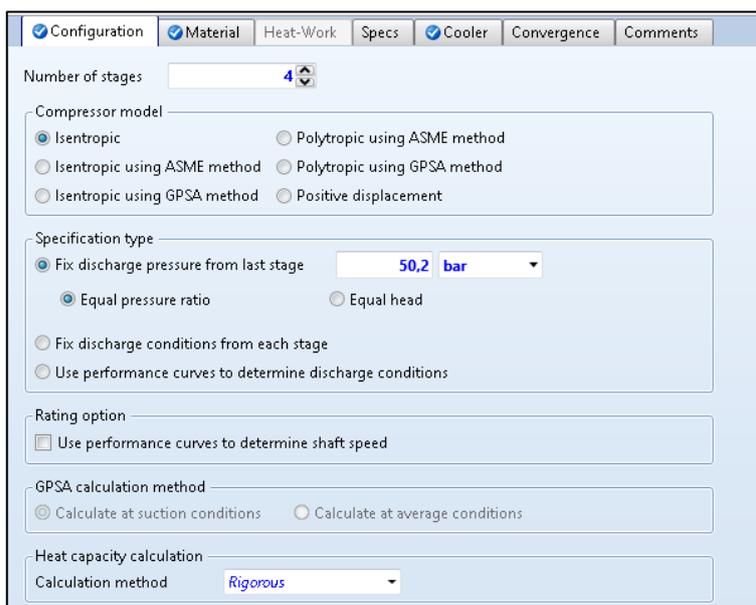
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D13: Resultados da aba “Summary” do separador de metano



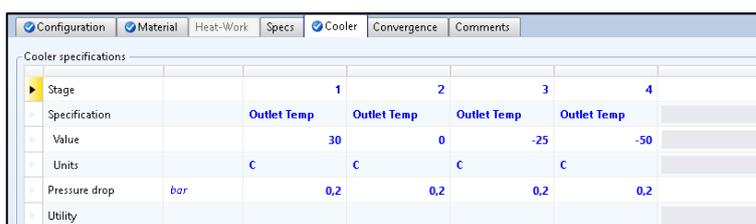
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D14: Detalhes da aba “Configuration” do primeiro conjunto de compressores-trocadores de calor



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D15: Detalhes da aba “Cooler” do primeiro conjunto de compressores-trocadores de calor



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D16: Resultado da aba “Summary” do primeiro conjunto de compressores-trocadores de calor

Summary	Balance	Profile	Coolers	Stage Curves	Wheel Curves	Utilities	Status
Outlet pressure	50	bar					
Total work	55,6394	MW					
Total cooling duty	-66,2863	MW					
Net work required	55,6394	MW					
Net cooling duty	-66,2863	MW					

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D17: Resultado da aba “Profile” do primeiro conjunto de compressores-trocadores de calor

Summary	Balance	Profile	Coolers	Stage Curves	Wheel Curves	Utilities	Status	
Stage	Temperature	Pressure	Pressure ratio	Indicated power	Brake horsepower	Head developed	Volumetric flow	Efficiency used
	C	bar		MW	MW	kJ/kg	cum/sec	
1	200,358	2,25161	2,81451	15,0146	15,0146	198,223	112,503	0,72
2	186,365	6,33719	3,08889	15,5879	15,5879	205,791	41,1678	0,72
3	133,136	17,8361	2,90623	13,2156	13,2156	174,472	12,4063	0,72
4	94,0383	50,2	2,84643	11,8213	11,8213	156,064	3,92031	0,72

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D18: Resultado da aba “Coolers” do primeiro conjunto de compressores-trocadores de calor

Summary	Balance	Profile	Coolers	Stage Curves	Wheel Curves	Utilities	Status
Stage	Temperature	Pressure	Duty	Vapor fraction			
	C	bar	MW				
1	30	2,05161	-16,9954	1			
2	0	6,13719	-18,5797	1			
3	-25	17,6361	-15,8346	1			
4	-50	50	-14,8766	1			

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D19: Detalhes da aba “Specifications” do separador de dióxido de carbono

Specifications	Feed Flash	Outlet Flash	Utility	Comments
Outlet stream conditions				
Outlet stream	CO2			
Substream	MIXED			
Component ID	Specification	Basis	Value	Units
CO2	Split fraction		0,75	
CH4	Split fraction		0	
CO	Split fraction		0	
H2	Split fraction		0	
H2O	Split fraction		0	
C	Split fraction		0	

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D20: Resultados da aba “Summary” do separador de dióxido de carbono

Heat duty: -1,47038 MW

Split fractions in outlet streams  
Substream: MIXED

Component ID	CO2	SYNGAS-C
CO2	0,75	0,25
CH4	0	1
CO	0	1
H2	0	1
H2O	0	0
C	0	0

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D21: Detalhes da aba “Configuration” do segundo conjunto de compressores-trocadores de calor

Configuration | Material | Heat-Work | Specs | Cooler | Convergence | Comments

Number of stages: 4

Compressor model:

- Isentropic
- Polytropic using ASME method
- Isentropic using ASME method
- Polytropic using GPSA method
- Isentropic using GPSA method
- Positive displacement

Specification type:

- Fix discharge pressure from last stage: 1 bar
- Equal pressure ratio
- Equal head
- Fix discharge conditions from each stage
- Use performance curves to determine discharge conditions

Rating option:

- Use performance curves to determine shaft speed

GPSA calculation method:

- Calculate at suction conditions
- Calculate at average conditions

Heat capacity calculation:

- Calculation method: Rigorous

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D22: Detalhes da aba “Cooler” do segundo conjunto de compressores-trocadores de calor

Configuration		Material		Heat-Work		Specs		Cooler		Convergence		Comments	
Cooler specifications													
Stage									1				
Specification								Outlet Temp					
Value								50					
Units								C					
Pressure drop	bar							0					
Utility													

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D23: Resultado da aba “Summary” do segundo conjunto de compressores-trocadores de calor

Summary	Balance	Profile	Coolers	Stage Curves	Wheel Curves	Utilities	Status
Outlet pressure	1	bar					
Total work	-19715,7	kW					
Total cooling duty	29,805	MW					
Net work required	-19,7157	MW					
Net cooling duty	29,805	MW					

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D24: Resultado da aba “Profile” do segundo conjunto de compressores-trocadores de calor

Summary	Balance	Profile	Coolers	Stage Curves	Wheel Curves	Utilities	Status	
Stage	Temperature	Pressure	Pressure ratio	Indicated power	Brake horsepower	Head developed	Volumetric flow	Efficiency used
	C	bar		MW	MW	kJ/kg	cum/sec	
1	-91,8925	18,803	0,37606	-3,63289	-3,63289	-101,175	1,20538	0,72
2	-7,15611	7,07107	0,37606	-5,37052	-5,37052	-149,567	4,67008	0,72
3	-6,94925	2,65915	0,37606	-5,35833	-5,35833	-149,227	12,3575	0,72
4	-6,86585	1	0,37606	-5,35397	-5,35397	-149,106	32,801	0,72

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D25: Resultado da aba “Coolers” do segundo conjunto de compressores-trocadores de calor

Summary	Balance	Profile	Coolers	Stage Curves	Wheel Curves	Utilities	Status
Stage	Temperature	Pressure	Duty	Vapor fraction			
	C	bar	MW				
1	50	18,803	13,6476	1			
2	50	7,07107	5,41877	1			
3	50	2,65915	5,37737	1			
4	50	1	5,36126	1			

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D26: Detalhes da aba “Specifications” do purificador de hidrogênio

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
CO2	Split fraction		0,1	
CH4	Split fraction		0,1	
CO	Split fraction		0,97	
H2	Split fraction		0,03	
H2O	Split fraction		0	
C	Split fraction		0	

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura D27: Resultados da aba “Summary” do purificador de hidrogênio

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
CO2	Split fraction		0,1	
CH4	Split fraction		0,1	
CO	Split fraction		0,97	
H2	Split fraction		0,03	
H2O	Split fraction		0	
C	Split fraction		0	

Fonte: Arquivo pessoal do autor

## Apêndice E: Cálculos para a eletrólise da água

Para o cálculo do potencial da célula, utiliza-se a Equação 30.

$$V_{célula} = V^{\circ} + [(r_1 + d_1) + r_2 \cdot T_{op} + d_2 \cdot P_{op}] \cdot i_{op} + s \cdot \log\left[\left(t_1 + \frac{t_2}{T_{op}} + \frac{t_3}{T_{op}^2}\right) \cdot i_{op} + 1\right] \quad (30)$$

Com os parâmetros da Tabela 3.4, têm-se:

Tabela 3.4: Coeficientes do modelo eletroquímica da célula eletrolítica alcalina

Coeficiente	Unidade	Valor
r <sub>1</sub>	Ω.m <sup>2</sup>	4,445153.10 <sup>-5</sup>
r <sub>2</sub>	Ω.m <sup>2</sup> .°C <sup>-1</sup>	6,88874.10 <sup>-9</sup>
d <sub>1</sub>	Ω.m <sup>2</sup>	-3,12996.10 <sup>-6</sup>
d <sub>2</sub>	Ω.m <sup>2</sup> .bar <sup>-1</sup>	4,47137.10 <sup>-7</sup>
s	V	0,33824
t <sub>1</sub>	m <sup>2</sup> .A <sup>-1</sup>	-0,01539
t <sub>2</sub>	m <sup>2</sup> .°C.A <sup>-1</sup>	2,00181
t <sub>3</sub>	m <sup>2</sup> .°C.A <sup>-1</sup>	15,24178

Fonte: SÀNCHEZ et al. (2019)

$$V_{célula} = 1,23 + [(4,445153 \cdot 10^{-5} - 3,12996 \cdot 10^{-6}) + 6,88874 \cdot 10^{-9} \cdot 75 + 4,47137 \cdot 10^{-7} \cdot 7] \cdot 4200 + 0,33824 \cdot \log\left[\left(-0,01539 + \frac{2,00181}{75} + \frac{15,24178}{(75)^2}\right) \cdot 4200 + 1\right] = \mathbf{2,020193 V}$$

Para o cálculo da eficiência de Faraday, utiliza-se a Equação 31.

$$\eta_F = \left(\frac{i_{op}^2}{f_{11} + f_{12}T_{op} + i_{op}^2}\right) \cdot (f_{21} + f_{22}T_{op}) \quad (31)$$

Com os parâmetros da Tabela 3.4, têm-se:

Tabela 3.4: Coeficientes da eficiência de Faraday da célula eletrolítica alcalina

Coeficiente	Unidade	Valor
f <sub>11</sub>	A <sup>2</sup> .m <sup>-4</sup>	478645,74
f <sub>12</sub>	A <sup>2</sup> .m <sup>-4</sup> .°C <sup>-1</sup>	-2953,15
f <sub>21</sub>	-	1,0396
f <sub>22</sub>	°C <sup>-1</sup>	-0,00104

Fonte: Sánchez et al. (2018)

$$\eta_F = \left(\frac{(4200)^2}{478645,74 + (-2953,15) \cdot 75 + (4200)^2}\right) \cdot (1,0396 + (-0,00104) \cdot (75)) = \mathbf{0,947783}$$

A potência necessária para a célula então pode ser determinada pela Equação 32.

$$P (W) = V_{célula} \cdot N_{célula} \cdot i_{op} \cdot A_{célula} \quad (32)$$

$$P (W) = 2,020193 \cdot 12 \cdot 4200 \cdot 0,1 = \mathbf{10181,77468 W = 10,182 kW}$$

O número de mols de H<sub>2</sub> que é convertido é dado pela Equação 33. Como n<sub>e</sub> = 2, temos:

$$n_{H_2} \left( \frac{\text{mols}}{s} \right) = n_{H_2O} \left( \frac{\text{mols}}{s} \right) = \frac{P}{V_{célula} \cdot n_e \cdot F} \quad (33)$$

$$n_{H_2} (\text{mols}) = n_{H_2O} (\text{mols}) = \frac{10181,77468}{2,020193 \cdot 2 \cdot 96485,3321} = 0,02611796 \frac{\text{mols}}{s}$$

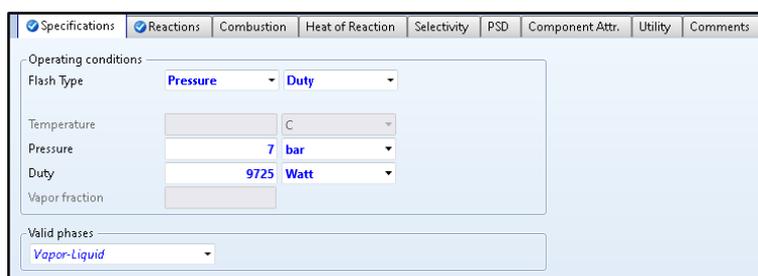
## Apêndice F: Dados da simulação de eletrólise da água

Tabela F1: Dados das correntes da simulação de eletrólise da água

Corrente	FEED	MISTURA	H2-SAIDA	O2-SAIDA	H2-PROD	H2O-SEP1	O2-PROD	H2O-SEP2	H2	H2O-1	O2	H2O-2	H2OBOMB1	H2OBOMB2	SAIDA
Temperatura (°C)	75,000	77,239	77,241	77,241	77,241	77,241	77,242	77,242	25,000	25,000	25,000	25,000	77,247	77,248	77,248
Pressão (bar)	7	7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	7	7	7
Fluxo molar (kmol h <sup>-1</sup> )	66,9735	67,0180	33,5313	33,4867	0,0916	33,4397	0,0455	33,4413	0,0889	0,0028	0,0441	0,0014	33,4397	33,4413	66,8809
<b>Frações Molares</b>															
H <sub>2</sub> O	0,7431	0,7412	0,7407	0,7417	0,0347	0,7427	0,0355	0,7427	0,0048	0,9999	0,0050	0,9999	0,7427	0,7427	0,7427
H <sub>2</sub>	0	0,0013	0,0027	0	0,9653	1,95E-05	0	0	0,9952	9,27E-05	0	0	1,95E-05	0	9,76E-06
O <sub>2</sub>	0	0,000665	0	0,00133	0	0	0,9645	2,15E-05	0	0	0,99500	0,00015	0	2,15E-05	1,08E-05
KOH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H+	5,50E-17	6,32E-17	6,32E-17	6,33E-17	0	6,34E-17	0	6,34E-17	0	1,80E-09	0	1,80E-09	6,34E-17	6,34E-17	6,34E-17
K+	0,1285	0,1284	0,1283	0,1285	0	0,1287	0	0,1286	0	0	0	0	0,1287	0,1286	0,1287
OH-	0,1285	0,1284	0,1283	0,1285	0	0,1287	0	0,1286	0	1,80E-09	0	1,80E-09	0,1287	0,1286	0,1287
Fluxo mássico (kg h <sup>-1</sup> )	1379,28	1379,28	689,02	690,26	0,24	688,78	1,43	688,83	0,19	0,05	1,41	0,03	688,78	688,83	1377,61

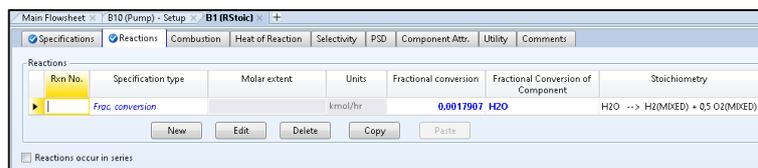
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura F1: Detalhes da aba “Specifications” do RSTOIC utilizado para simular a célula eletrolítica



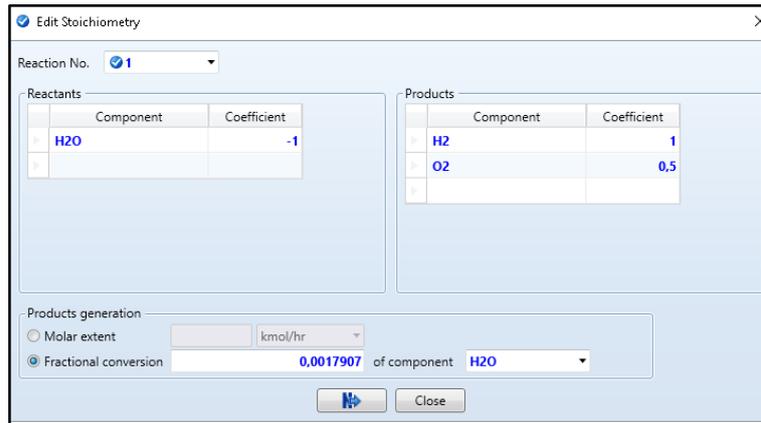
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura F2: Detalhes da aba “Reactions” do RSTOIC utilizado para simular a célula eletrolítica



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura F3: Detalhes da estequiometria da reação dentro do reator RSTOIC



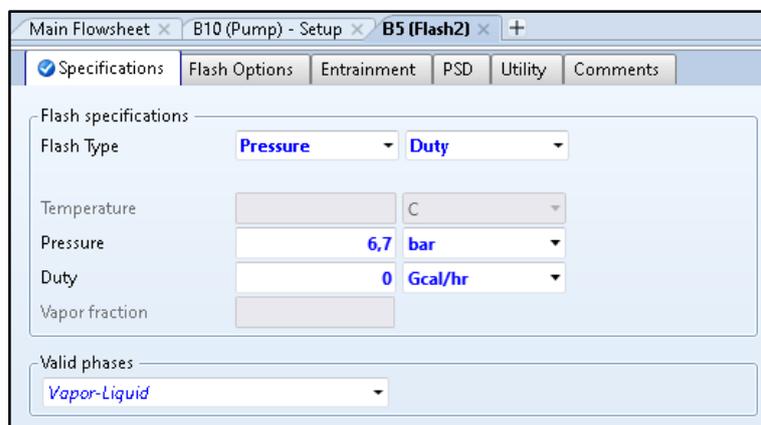
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura F4: Detalhes da aba “Specifications” do separador incluído a unidade “Célula” da eletrólise da água

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
H2O	Split fraction		0.5	
H2	Split fraction		1	
O2	Split fraction		0	
KOH	Split fraction		0.5	
H+	Split fraction		0.5	
K+	Split fraction		0.5	
OH-	Split fraction		0.5	

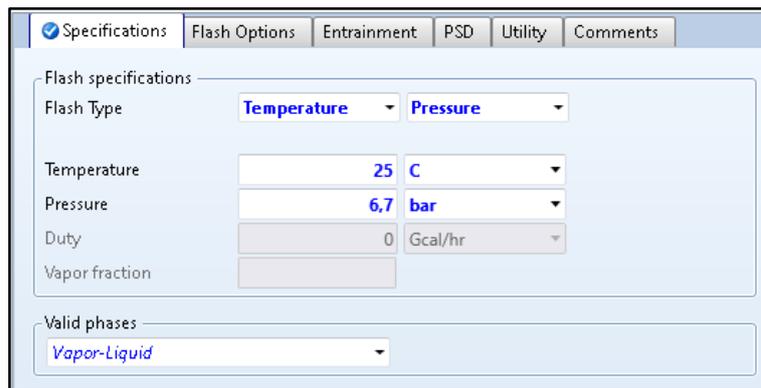
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura F5: Especificações do Flash Adiabático utilizado na eletrólise da água



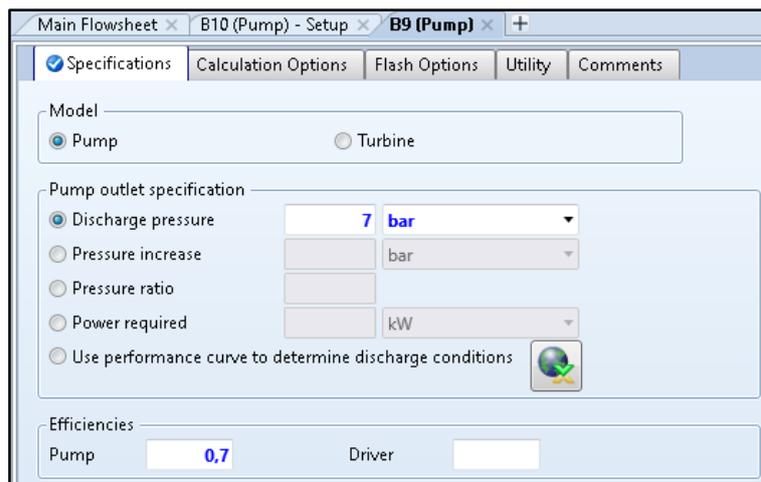
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura F6: Especificações do Flash Isotérmico utilizado na eletrólise da água



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura F7: Detalhes da aba “Specifications” da bomba utilizada na simulação com eletrólise da água



Fonte: Arquivo pessoal do autor