

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

**ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA
REFORMA A VAPOR DO ETANOL PARA A SÍNTESE DE AMÔNIA**

Arnaldo Agostinho Simionato

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz

São Carlos – SP
2023

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 29 de agosto de 2023 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz, DEQ/UFSCar

Convidado: Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Prof. Dr. Ruy de Sousa Junior, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais que sempre se dedicaram e esforçaram para tentar dar as melhores condições de educação e de vida possíveis para mim.

Aos meus irmãos, por todos os ensinamentos da vida que eu obtive durante esses anos.

Aos meus colegas de graduação, que sempre forneceram bons momentos de aprendizado e descontração.

Ao professor João Paulo pela paciência e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do DEQ, que compartilharam gentilmente os seus conhecimentos ao longo dessa graduação.

RESUMO

A utilização de combustíveis fósseis em oposição ao uso de fontes renováveis ou de processos com menores impactos ambientais ainda é guiada, de forma geral, pela carência de soluções economicamente atrativas ao mercado para competir e justificar as aplicações com menores emissões de carbono. No contexto do compromisso de reduzir a emissão de gases do efeito estufa firmado pelos países participantes do Acordo de Paris, o qual objetiva alcançar até a metade deste século um incremento máximo de 1,5°C da temperatura global quando comparado às médias pré-industriais, torna-se evidente a necessidade da mudança das matrizes energéticas atuais. Nesse sentido, diversos processos e novos materiais tem sido estudados e, dentre eles, o hidrogênio figura como uma oportunidade, haja vista sua importância, seu volume produzido e sua principal matéria-prima, que é o metano extraído de depósitos não-renováveis de gás natural. Dessa forma, a utilização de fontes renováveis para a produção de H₂ permite a obtenção de uma cadeia de derivados ambientalmente menos agressiva, a exemplo da denominada “Amônia Verde”. Neste trabalho, propôs-se a simulação, com auxílio do simulador de processos Aspen Plus®, da reforma a vapor do etanol proveniente da cana-de-açúcar para o fornecimento de hidrogênio a uma planta de produção de Amônia. Nele, realizou-se uma análise técnica do processo, por meio de simulações termodinâmicas e de processo nas quais eram variadas a temperatura, a razão molar entre o vapor de água e o etanol e a pressão de operação, bem como uma avaliação econômica preliminar, a fim de verificar sua viabilidade quando comparada ao atual processo de reforma à vapor do metano. Em suma, constatou-se que a rota reacional predominante no catalisador do tipo hidróxido duplo lamelar composto de Ni-Al empregado neste trabalho envolveu a formação significativa de metano em suas reações intermediárias e, por consequência, o rendimento da formação de hidrogênio das reações foi condicionado ao equilíbrio de CH₄ com as outras espécies presentes nos meios reacionais. Para a avaliação econômica e de processo, três condições de operação que contemplavam as particularidades da produção de H₂ abordadas ao longo do trabalho foram avaliadas e aquela com o menor custo, cujo valor foi de USD4,55/kg H₂, operava com o reformador a 900°C, 20 bar e razão molar entre vapor e etanol igual a 8. Esse custo de produção representa um valor aproximadamente duas vezes maior do que o custo da produção via reforma a vapor do metano e isso se dá principalmente devido ao custo do etanol.

ABSTRACT

The use of fossil fuels as opposed to the use of renewable sources or processes with lower environmental impacts is still guided, in general, by the lack of economically attractive solutions in the market to compete and justify applications with lower carbon emissions. In the context of the commitment to reduce the emission of greenhouse gases signed by the countries participating in the Paris Agreement, which aims to achieve, by the middle of this century, a maximum increase of 1.5°C in global temperature when compared to pre-industrial averages, the need to change current energy matrices becomes evident. In this sense, several processes and new materials have been studied and, among them, hydrogen appears as an opportunity, given its importance, its volume produced and its main raw material, which is methane extracted from non-renewable natural gas deposits. In this way, the use of renewable sources to produce H₂ allows obtaining an environmentally less aggressive chain of derivatives, such as the so-called “Green Ammonia”. In this work, a simulation was proposed, with the aid of the Aspen Plus® process simulator, of the steam reforming of ethanol from sugarcane to supply hydrogen to an ammonia production plant with the purpose of carrying out a technical analysis of the process, through thermodynamic and process simulations in which the temperature, the molar ratio between water vapor and ethanol and the operating pressure were varied, as well as a preliminary economic evaluation, in order to verify its feasibility when compared to the current methane steam reforming process. In short, it was found that the predominant reaction route in the Ni-Al lamellar double hydroxide catalyst used in this work involved a significant formation of methane in its intermediate reactions and, consequently, the yield of hydrogen formation in the reactions was conditioned to the balance of CH₄ with the other species present in the reaction media. For the economic and process evaluation, three operating conditions that contemplated the particularities of H₂ production addressed throughout the work were evaluated and the one with the lowest cost, whose value was USD4.55/kg H₂, operated with the reformer at 900°C, 20 bar and molar ratio between steam and ethanol equal to 8. This production cost represents a value approximately twice as high as the cost of production via steam reforming of methane and this is mainly due to the cost of ethanol.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Mercado e aplicações.....	4
2.1.1. Hidrogênio	4
2.1.2. Etanol.....	6
2.1.3. Amônia	7
2.2. Formas de produção de Hidrogênio.....	7
2.2.1. Reforma a vapor do metano.....	8
2.2.2. Gaseificação do carvão	10
2.2.3. Eletrólise.....	11
2.2.4. Reforma a vapor do etanol	12
2.3. Reforma a vapor do etanol: detalhamento	13
2.3.1. Rotas de reação e catalisadores	13
2.3.2. Condições operacionais	17
2.4. Purificação e compressão do hidrogênio para a produção de Amônia	19
2.5. Simulador de processo: Aspen Plus®.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1. Materiais	22
3.2. Ferramentas do Aspen Plus® V10.....	22
3.2.1. Design Spec	22
3.2.2. Análise de Sensibilidade.....	22
3.2.3. Equilíbrio termodinâmico (RGIBBS).....	22
3.2.4. Análise econômica: Aspen Process Economic Analyzer (APEA).....	23
3.3. Modelo termodinâmico.....	24
3.4. Modelos cinéticos	24
3.5. Capacidade produtiva, localização e limites de bateria	27
3.6. Diagrama do processo.....	28
3.7. Parâmetros de simulação	29
3.8. Procedimentos de cálculos.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Avaliação do reformador	33
4.2. Simulação do processo.....	40
4.3. Análise econômica.....	42
4.3.1. OPEX.....	43

4.3.2. CAPEX.....	44
4.3.3. Custos de produção.....	45
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
APÊNDICE A	53
APÊNDICE B.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Demanda anual global de hidrogênio de 1980 a 2018.....	4
Figura 2.2 - Custo de produção de hidrogênio por tecnologia empregada em 2021.....	5
Figura 2.3 - Custo da produção de hidrogênio em função do preço do gás natural.....	6
Figura 2.4 - Fluxograma da produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do metano...8	
Figura 2.5 - Fluxograma da produção de Hidrogênio a partir da gaseificação do carvão.....	11
Figura 2.6 - Esquematização de uma unidade de produção de hidrogênio via eletrólise alcalina da água baseada em energia eólica.....	12
Figura 2.7 - Fluxograma da produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor o etanol....	13
Figura 2.8 - Caminho reacional da reforma a vapor de etanol via reforma a vapor do acetaldeído.....	15
Figura 2.9 - Caminho reacional da reforma a vapor do etanol via desidrogenação e decomposição para catalisadores a base de níquel.....	16
Figura 3.1 - Diagrama do processo de reforma a vapor do etanol elaborado no ASPEN PLUS® V10.....	28
Figura 4.1 - Composições de equilíbrio, em base seca, das espécies envolvidas na reforma a vapor do etanol em função da temperatura. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 5 e pressão igual a 20 bar.....	33
Figura 4.2 - Composições de equilíbrio, em base seca, das espécies envolvidas na reforma a vapor do etanol em função da temperatura. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 5 e pressão igual a 40 bar.....	34
Figura 4.3 - Composições de equilíbrio, em base seca, das espécies envolvidas na reforma a vapor do etanol em função da temperatura. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 8 e pressão igual a 20 bar.....	34
Figura 4.4 - Composições de equilíbrio, em base seca, das espécies envolvidas na reforma a vapor do etanol em função da temperatura. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 8 e pressão igual a 40 bar.....	35
Figura 4.5 - Rendimento de hidrogênio por quantidade de etanol consumido em função da temperatura e pressão. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 5.....	36
Figura 4.6 - Rendimento de hidrogênio por quantidade de etanol consumido em função da temperatura e pressão. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 6.....	37
Figura 4.7 - Rendimento de hidrogênio por quantidade de etanol consumido em função da temperatura e pressão. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 7.....	37

Figura 4.8 - Rendimento de hidrogênio por quantidade de etanol consumido em função da temperatura e pressão. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 8.....	38
Figura 4.9 - Comparação dos rendimentos de hidrogênio do equilíbrio e das situações simuladas.....	39
Figura 4.10 - Custos de produção do hidrogênio via reforma a vapor do etanol discretizados para cada condição simulada.....	46
Figura B.1 - Fluxograma de processo da condição 1.....	58
Figura B.2 - Fluxograma de processo da condição 2.....	59
Figura B.3 - Fluxograma de processo da condição 3.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Preços dos insumos em 2023.....	24
Tabela 3.2 - Valores dos parâmetros do modelo de Langmuir-Hinshelwood para a reforma a vapor do etanol.....	26
Tabela 3.3 - Perdas de cargas dos equipamentos.....	29
Tabela 3.4 - Distribuição dos custos de capital indiretos em função do custo dos equipamentos.....	31
Tabela 4.1 - Consumo das utilidades, quantidade de matérias-primas utilizadas e rendimento geral da reforma a vapor do etanol para cada conjunto de parâmetros avaliados	41
Tabela 4.2 - Custos de operação das condições simuladas.....	43
Tabela 4.3 - Custos de operação específico das condições simuladas.....	43
Tabela 4.4 - Custo de capital diretos e indiretos das condições simuladas.....	45
Tabela 4.5 - Valores de CAPEX dos panoramas simulados.....	45
Tabela 4.6 - Custos de produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol com e sem o sistema de compressão para as condições 1, 2 e 3.....	46
Tabela A.1 - Resultados de composição, massa de catalisador e rendimento das simulações do reformador mantendo a pressão constante a 20 bar e variando a pressão e S/E.....	53
Tabela A.2 - Resultados de composição, massa de catalisador e rendimento das simulações do reformador mantendo a pressão constante a 25 bar e variando a pressão e S/E.....	54
Tabela A.3 - Resultados de composição, massa de catalisador e rendimento das simulações do reformador mantendo a pressão constante a 30 bar e variando a pressão e S/E.....	55
Tabela A.4 - Resultados de composição, massa de catalisador e rendimento das simulações do reformador mantendo a pressão constante a 35 bar e variando a pressão e S/E.....	56
Tabela A.5 - Resultados de composição, massa de catalisador e rendimento das simulações do reformador mantendo a pressão constante a 40 bar e variando a pressão e S/E.....	57
Tabela B.1 - Composições das correntes dos reatores da condição 1.....	58
Tabela B.2 - Composições das correntes dos reatores da condição 2.....	59
Tabela B.3 - Composições das correntes dos reatores da condição 3.....	60

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

APEA - Aspen Process Economic Analyzer

CAPEX – *Capital Expenditure*

CCUS - Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono, do inglês *Carbon Capture, Utilisation and Storage*

CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada

COMEXSTAT – Estatísticas do Comércio Exterior

HT – Altas temperaturas, do inglês High Temperature

IEA – International Energy Agency

IRENA – International Renewable Energy Agency

LT – Baixas temperaturas, do inglês Low Temperature

OPEX – *Operational Expenditure*

PSA – *Pressure Swing Adsorption*

SRE – Reforma a vapor do etanol, do inglês *Steam Reforming of Ethanol*

WGS – Deslocamento gás-água, do inglês *Water Gas Shift*

1. INTRODUÇÃO

Dentre os maiores desafios que a comunidade global encara atualmente, encontram-se as mudanças climáticas que tem se pronunciado nas últimas décadas em decorrência, principalmente, da intensa e crescente utilização de combustíveis fósseis e a preocupação quanto ao esgotamento de fontes de energia de fácil acesso (OAKLEY; HOADLEY, 2010).

Apesar do panorama macroeconômico, geopolítico e de abastecimento dos últimos anos, em 2022 os investimentos globais relacionados às tecnologias de transição e otimização de energia, como fontes de energia renováveis, eficácia energética, transportes movidos à energia elétrica, armazenamento de energia, utilização do hidrogênio e captura de carbono alcançaram 1,3 trilhões de dólares, representando um aumento de 19% quando comparado aos níveis de 2021 e quase 70%, comparado a 2019, antes da pandemia da COVID-19. Essa tendência demonstra o crescente reconhecimento da crise climática e dos riscos associados à energia baseada no excesso de confiança nos combustíveis fósseis (IRENA, 2023).

Ainda assim, segundo o relatório da International Renewable Energy Agency (IRENA) de 2023, os investimentos atualmente empregados não são suficientes, sendo necessário, no mínimo, que eles atinjam o quádruplo dos valores atuais entre 2023 e 2030 para que o balanço de emissões líquidas de CO₂ seja zerado até a metade do século e o aumento da temperatura global não exceda a elevação de 1,5°C, quando comparado ao cenário pré-industrial, comprometido pelos países participantes do Acordo de Paris.

No sentido da busca por alternativas sustentáveis, nas últimas décadas diversos combustíveis alternativos, como o bioetanol e o biodiesel, os quais utilizam fontes renováveis em sua produção, foram desenvolvidos e implementados em larga escala. Alguns deles, inclusive, tiveram o apoio de medidas governamentais de incentivo com o objetivo de oferecer ao mercado soluções que reduzam o impacto ao meio ambiente. Contudo, ainda existem diversas oportunidades para o desenvolvimento de opções às atuais fontes energéticas, haja vista que muitas delas carecem de tecnologias competitivas, tal como é o caso do hidrogênio, o qual tem sua produção majoritariamente baseada no consumo de combustíveis fósseis devido à baixa atratividade econômica dos processos de pequeno impacto ambiental, a exemplo da eletrólise da água.

O Hidrogênio é produzido comercialmente em larga escala a partir de fontes fósseis, sendo que seu principal meio de produção é a reforma a vapor do metano, correspondendo, em 2021, a 62% da parcela global de geração desse gás (IEA, 2022). Sua aplicação primária

se dá no uso como matéria-prima da produção de amônia, de metanol e em processos de refinamento do petróleo. O produto de sua combustão é apenas a água e, portanto, ele é um combustível não poluente e que tem potencial para ser utilizado em motores a combustão. Além disso, células a combustível para a produção de eletricidade também são alternativas para o uso do hidrogênio como uma fonte de combustível (VAIDYA; RODRIGUES, 2006).

Nesse sentido, a busca da produção ambientalmente sustentável de H₂ também tem recebido atenção nas últimas décadas. O denominado “Hidrogênio Verde”, isto é, o hidrogênio produzido a partir de fontes renováveis, ainda não é uma alternativa consolidada para a produção em grande escala devido a questões de eficiência, retorno econômico e investimentos em pesquisa aquém dos que seriam o ideal, entretanto, em alguns cenários ele ocupará mais de dois terços do volume de hidrogênio gerado até 2050 (IRENA, 2022). Atualmente, sua principal forma de produção é a eletrólise da água, a qual pode ser feita com a utilização de energia elétrica de matrizes hídricas, eólicas ou solares, contudo, outras rotas de produção também têm sido estudadas, como o uso de metano ou o etanol gerado a partir da biomassa (IEA, 2022).

Haja vista a grande disponibilidade no Brasil, uma oportunidade que se destaca para a produção do hidrogênio verde é a utilização do etanol proveniente da cana-de-açúcar. O Bioetanol é promissor na perspectiva de que é pouco tóxico, permite ser armazenado de forma simples e ser manuseado de forma segura (ARSLAN; DOGU, 2016), além de ser produzido em grandes quantidades a depender da disponibilidade de matéria-prima, que, no Brasil, é abundante. Além disso, a ausência do enxofre em sua produção, o qual pode envenenar catalisadores de células a combustível, é um ponto positivo no que tange aos tópicos da utilização do H₂ nesses equipamentos.

A produção do Hidrogênio Verde também é benéfica no que diz a respeito da cadeia de substâncias que o utilizam como matéria-prima, como é o caso da Amônia. Quando produzida utilizando o hidrogênio proveniente de fontes renováveis, essa substância é denominada “Amônia Verde” e carrega consigo um grande impacto positivo ao meio ambiente, haja vista que em 2010 a produção mundial de amônia, incluindo seu processo de geração de hidrogênio que é uma de suas matérias-primas, resultou na geração de 451 milhões de toneladas de CO₂, o que representa aproximadamente 1% de toda a emissão anual de CO₂ desse ano e mais do que qualquer outro processo químico industrial individualmente (BOERNER, 2019).

Dessa forma, ao aproveitar essa oportunidade, este trabalho teve como objetivo abordar a possibilidade da utilização do bioetanol como matéria-prima da produção do

hidrogênio para sua utilização em uma planta de amônia, colocando em pauta os desafios técnicos e econômicos ao redor desse cenário. Para tanto, o simulador de processos Aspen Plus® e suas ferramentas foram utilizados para a realização das simulações termodinâmicas, de processo e econômicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

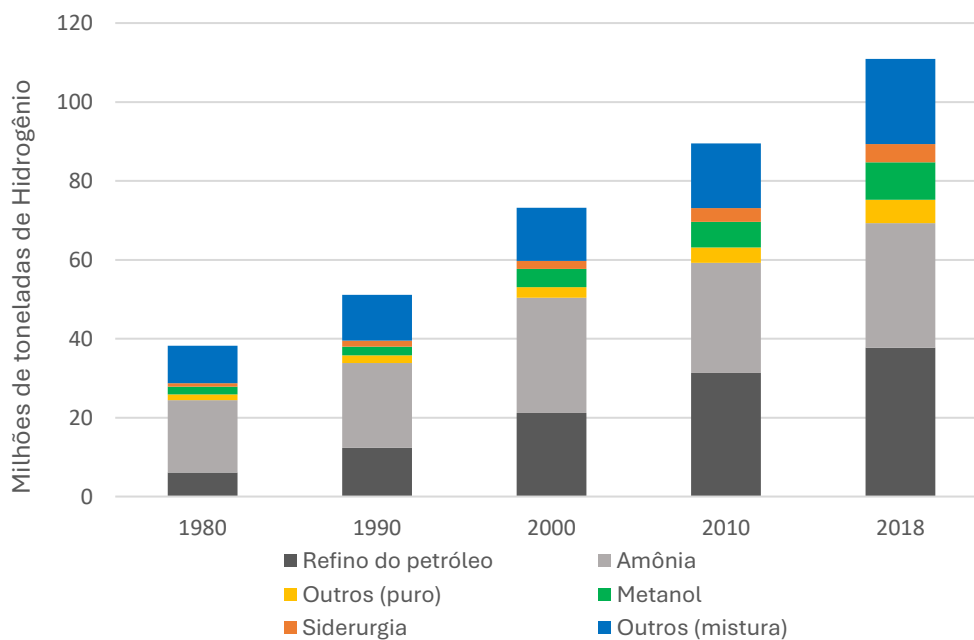
2.1. Mercado e aplicações

2.1.1. Hidrogênio

A grande maioria do hidrogênio é produzido e utilizado *on-site* nas indústrias. Segundo o relatório da International Energy Agency (IEA) de 2022, em 2021 a demanda global desse gás alcançou 94 milhões de toneladas, sendo cerca de 70Mt em sua forma pura e o restante na forma de misturas, representando um aumento de 5% quando comparado ao ano anterior. De forma geral, a produção de hidrogênio alcançou os 120 milhões de toneladas, em 2019 (IRENA, 2020), considerando todas as formas possíveis de sua geração.

A produção de amônia e refino de petróleo são os principais consumidores desse gás, sendo responsáveis por cerca de dois terços da utilização do hidrogênio. A amônia é utilizada para produção de fertilizantes e outros produtos químicos ao passo que em refinarias de petróleo, o hidrogênio é adicionado a óleos pesados para a produção de combustíveis (IRENA, 2020). A Figura 2.1 exibe a evolução no consumo de hidrogênio nas últimas décadas e aponta outros tipos de utilização do Hidrogênio, como na produção de metanol e sua aplicação na indústria siderúrgica na redução do ferro.

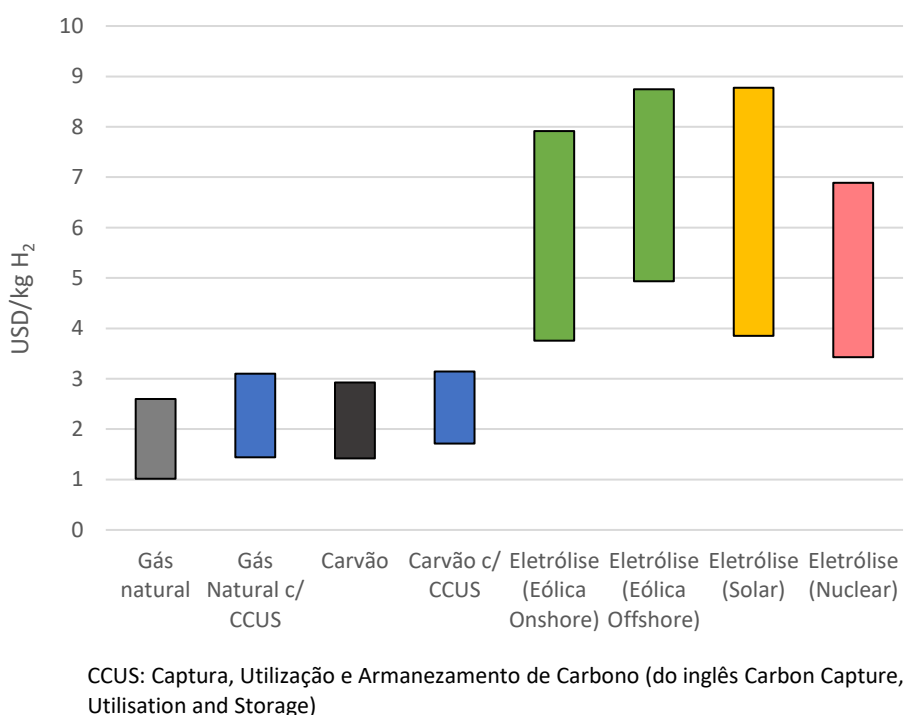
Figura 2.1 – Demanda anual global de hidrogênio de 1980 a 2018.



Fonte: Adaptado de IRENA (2019).

Em suma, os principais processos da fabricação do hidrogênio são a reforma a vapor do metano, representando 62% da produção global, a gaseificação do carvão, com 19%, e sua geração como subproduto da reforma da nafta em refinarias, atingindo 18% (IEA, 2022). No tocante dos preços de produção, de acordo com o relatório da IEA de 2022, o custo da produção de hidrogênio da reforma a vapor do metano, variava de 1,0 a 2,5 dólares americanos por quilograma de H₂ em uma média de todas as regiões do mundo em 2021. No caso da eletrólise da água, que é uma das alternativas sustentáveis para a produção de hidrogênio, o custo atual é profundamente limitado às tecnologias existentes, à disponibilidade e tipo de energia do local de operação e da pequena quantidade de incentivos fiscais, e, nesse sentido, os valores para sua produção oscilavam entre USD 3,5/kg H₂ a USD 8,8/kg H₂ a depender da região, como exposto na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Custo de produção de hidrogênio por tecnologia empregada em 2021.

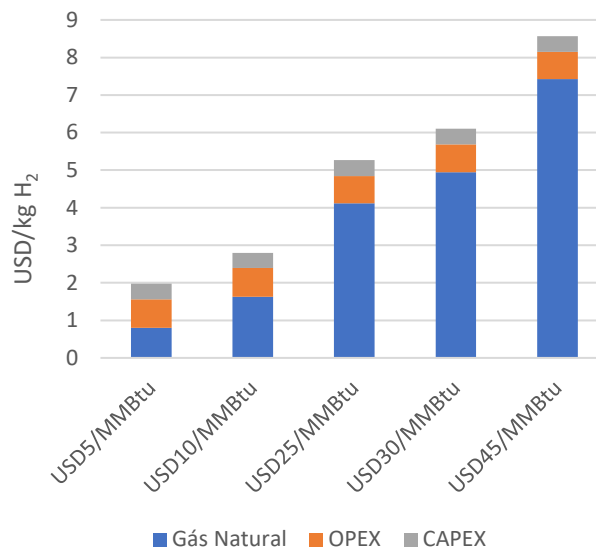


Fonte: Adaptado de IEA (2022)

No entanto, destaca-se que após a invasão da Ucrânia pela Rússia no começo de 2022, as preocupações a respeito da segurança energética da Europa foram amplificadas. Com os desabastecimentos de gás natural decorrentes dos desdobramentos geopolíticos na região e no mundo acompanhado da recuperação econômica e aumento da demanda desse gás a partir da segunda metade de 2021 devido à atenuação da pandemia da COVID-19, os

preços da principal matéria-prima da produção do hidrogênio dispararam, atingindo valores de até três vezes daqueles que eram observados antes de 2021. Com o gás natural a preços de 25 a 45 dólares americanos por milhão de unidades térmicas britânicas (MMBTU) em junho de 2022 nos mercados europeus, os custos da produção de hidrogênio atingiram valores de USD 5,3/kg H₂ a USD 8,6/kg H₂, representando um aumento expressivo em relação aos patamares anteriores e servindo como incentivo à utilização das tecnologias renováveis, embora estime-se que os preços voltarão a recuar em breve (IEA, 2022). A Figura 2.3 exhibe o demonstrativo desse impacto.

Figura 2.3 – Custo da produção de hidrogênio em função do preço do gás natural.



Fonte: Adaptado de IEA (2022)

2.1.2. Etanol

O etanol derivado da biomassa é uma importante fonte de energia renovável e é produzido principalmente pela fermentação de açúcares provenientes de vegetais como a beterraba, a cana-de-açúcar e o milho. No Brasil, o etanol anidro é comumente misturado com gasolina ou utilizado, em sua forma hidratada, como combustível em automóveis. Além disso, ele pode ser utilizado como solvente e possui um grande potencial para ser utilizado em aplicações sustentáveis (RAIZEN, 2022).

De acordo com a Renewable Fuels Association (2022), a produção global de etanol em 2021 teve dois principais países contribuintes, sendo eles os Estados Unidos, responsável

por 55% da produção mundial que correspondia em 2021 a um total de 102 milhões de metros cúbicos, seguido do Brasil, com 27% dessa produção.

2.1.3. Amônia

A produção de amônia é um dos principais consumidores do hidrogênio, sendo responsável por mais de um quarto do H_2 produzido no mundo. Essa substância apresenta diversas aplicações, mas seu principal uso é como fertilizante, seja como solução, através de seus sais, como nitrato de amônio (NH_4NO_3), sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) e vários fosfatos de amônio, na sua forma anidra (MEESSEN, 2005) e na forma de ureia. Ela também é usada como matéria-prima na fabricação de ácido nítrico, composto utilizado para a fabricação de explosivos comerciais como trinitrotolueno (TNT), nitroglicerina e nitrocelulose (HASSAN; DAS, 2013) e na indústria têxtil, ao ser utilizada na produção de fibras sintéticas como o nylon e o rayon (CRUZ et al, 2009), sendo também empregada no tingimento e limpeza de algodão, lã e seda.

Em 2020, foram produzidos 185 milhões de toneladas de amônia, dos quais 72% eram provenientes do hidrogênio da reforma a vapor do metano e 26% da gaseificação do carvão. Ainda, estima-se que sua produção aumente em aproximadamente 40% até 2050, guiada pelo crescimento econômico e populacional (IEA, 2021).

2.2. Formas de produção de Hidrogênio

Diversas rotas para a geração de hidrogênio têm sido exploradas, em que o metanol, o etanol, a amônia, a gasolina e o gás natural são matérias-primas possíveis de serem utilizadas. Além disso, destilados de petróleo, propano, óleos, carvão gaseificado e até mesmo gases provenientes de aterros e de plantas de tratamento de água podem ser processados para a produção de hidrogênio. Contudo, o gás natural ainda se mostra uma das fontes mais simples para ser utilizado devido à sua disponibilidade, facilidade em sua distribuição e seu custo (MAS et al., 2008).

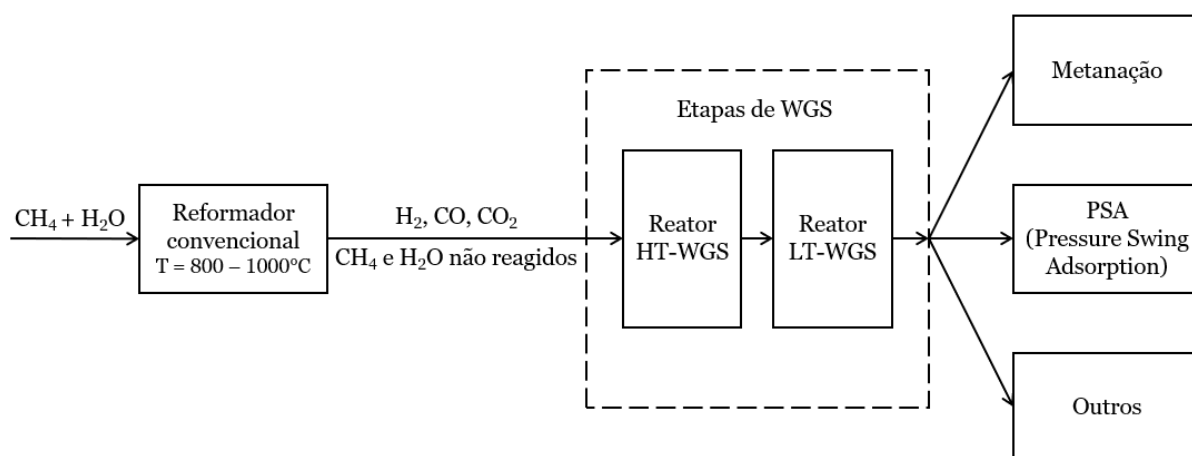
Nesta seção, serão abordados os principais processos de geração de H_2 para a produção de amônia, os quais são a reforma a vapor do metano e a gaseificação do carvão, e, também, de processos ambientalmente sustentáveis como a eletrólise da água e a reforma a vapor do bioetanol.

2.2.1. Reforma a vapor do metano

A reforma a vapor do metano é o processo industrial mais comum para a produção de hidrogênio e é utilizado em quase 60% da produção mundial de Hidrogênio. Sua reação é usualmente realizada utilizando reatores de leito fixo com diversos estágios para a separação do Hidrogênio na pureza desejada (IULIANELLI et. al., 2016).

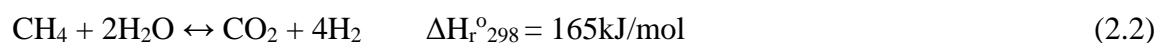
A conversão de gás natural a hidrogênio é efetuada por um reformador convencional, que é seguido por reatores de deslocamento gás-água (WGS) e posteriores equipamentos de separação e purificação, conforme esquematizado na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Fluxograma da produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do metano.



Fonte: Adaptado de IULIANELLI (2016)

O processo de reforma a vapor produz uma mistura gasosa com quantidades significativas de CO (Eq. 2.1) e, devido a isso, reatores de deslocamento gás-água são arranjados em série para reduzir o teor de CO da corrente de gás reformado e, ao mesmo tempo, aumentar o rendimento de H₂. Esse é um importante processo da reforma, haja vista que o CO é convertido a CO₂ e H₂ por meio de sua reação com o vapor (Eq. 2.3), a qual também pode ser referida como WGS (do inglês Water-Gas Shift). Além disso, o CO provoca o envenenamento de catalisadores de metais nobres e, portanto, o teor de CO é atenuado ao utilizar a reação de deslocamento com excesso de vapor. Ao final da reação, a concentração de CO é reduzida a 0,5% a 1% (em mol). Essa reação é a base da maioria dos processos industriais de produção de hidrogênio do mundo (IULIANELLI et. al., 2016).



A reação de deslocamento gás-água é reversível e, como se trata de uma reação exotérmica, o equilíbrio é deslocado no sentido da formação de H_2 e CO_2 a baixas temperaturas. Em temperaturas elevadas, a conversão é limitada pelo equilíbrio. Nesse sentido, de forma a otimizar a reação de WGS, ela é realizada em duas etapas: a primeira, denominada HT-WGS (Deslocamento gás-água a alta temperatura, do inglês High Temperature Water-Gas Shift), operada tipicamente a 623-643K para que a cinética seja favorecida e cerca de 90% do CO seja convertido; e a segunda, denominada LT-WGS (Deslocamento gás-água a baixa temperatura, do inglês Low Temperature Water-Gas Shift), na qual a mistura que sai do reator é resfriada a 473-493K para que o deslocamento do equilíbrio da reação favoreça a conversão de CO, sendo então, convertido cerca de 90% do monóxido de carbono não reagido no reator HT-WGS (IULIANELLI et. al., 2016).

Posteriormente, a purificação da corrente gasosa rica em H_2 usualmente é necessária para reduzir os teores de CO e CO_2 e se adequar aos processos que exigem o hidrogênio com alta pureza. Há vários processos que podem ser utilizados nessa etapa, sendo os mais usuais o uso de colunas de adsorção do tipo Pressure Swing Adsorption (PSA), oxidação preferencial, metanação, entre outras tecnologias (IULIANELLI et. al., 2016).

Os processos de reforma a vapor e deslocamento gás-água podem ocorrer simultaneamente em um único reator de reforma, dependendo do tipo de catalisador utilizado. Diferentes catalisadores levam a diferentes caminhos reacionais e diferentes composições do efluente (IULIANELLI et. al., 2016).

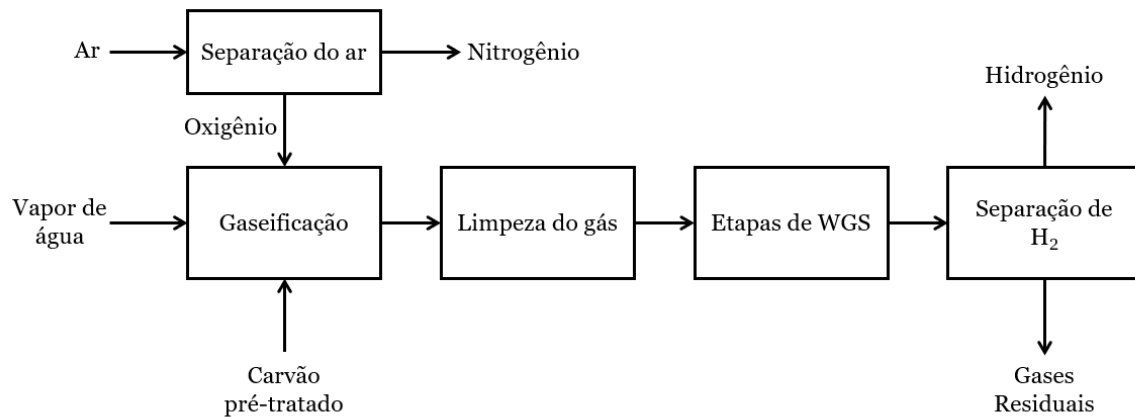
No caso da geração de hidrogênio para o uso na síntese da amônia, é comum o uso de um segundo reformador, no qual é introduzido ar para queimar o metano remanescente do primeiro reformador e fornecer o nitrogênio necessário no processo seguinte. Por outro lado, algumas plantas recentes de geração de H_2 tem utilizado o sistema com um único reformador e com uma planta de separação de ar adjacente, o qual utiliza a destilação criogênica como tecnologia de separação, como fonte de nitrogênio para o processo de síntese de amônia (PATLABATHULA, 2016).

2.2.2. Gaseificação do carvão

A gaseificação do carvão é uma tecnologia bem estabelecida para a produção de hidrogênio, utilizada por várias décadas nas indústrias químicas e de fertilizantes para a produção de amônia. Existem cerca de 130 plantas de gaseificação de carvão em operação, sendo que mais de 80% delas estão localizadas na China. Um parâmetro notável desse processo a ser comparado com a reforma a vapor do metano são suas emissões de gás carbônico, uma vez que ela alcança o dobro de emissões de CO₂ por quantidade de hidrogênio produzida, tornando-a mais poluente quando não está associada à mecanismos de captura de CO₂. Em relação ao custo de produção, ele é ligeiramente superior ao da reforma a vapor do metano, porém significativamente mais barata do que a produção a partir das tecnologias existentes das fontes renováveis (IEA, 2022).

O processo de produção de hidrogênio a partir da gaseificação se inicia na adição de carvão pulverizado junto a oxigênio com alta pureza proveniente de uma separação do ar e o vapor de água em um equipamento denominado gaseificador, como exposto na Figura 2.5. Nele, ocorre a oxidação parcial do carvão em pressões que podem variar de 1 a 30atm e temperaturas de 600°C a 2000°C a depender do tipo de gaseificador utilizado, formando, então, uma mistura contendo CO₂, CO, vapor de água e H₂. Após isso, essa mistura é resfriada para condensar impurezas e separá-las. A partir deste ponto, o processo se assemelha ao da reforma a vapor: a mistura passa por etapas de deslocamento gás-água para aumentar o rendimento de H₂ e reduzir o teor de CO e, em sequência, a mistura passa por mais algum tipo de equipamento de separação, como uma coluna de adsorção do tipo PSA e/ou um reator de metanação, para a obtenção do hidrogênio nas condições desejadas (HOLLADAY et al., 2009).

Figura 2.5 – Fluxograma da produção de Hidrogênio a partir da gaseificação do carvão.



Fonte: Adaptado de DEMIREL (2015)

2.2.3. Eletrólise

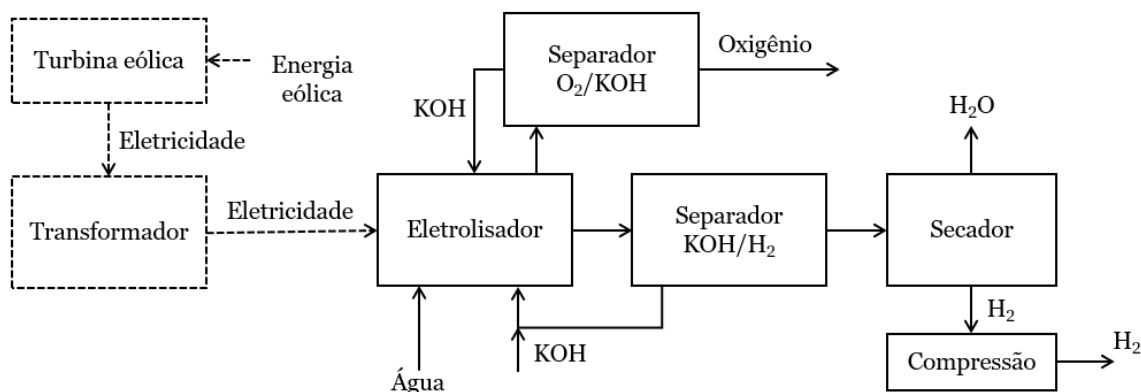
A conversão eletroquímica da água por eletrólise é uma das formas de produção de hidrogênio em que não há a geração de gases prejudiciais ao meio ambiente em suas reações, sendo, assim, uma das possibilidades para se contornar os problemas dos combustíveis fósseis. Os sistemas de eletrólise mais maduros atualmente utilizam uma solução alcalina, usualmente hidróxido de potássio, como eletrólito e a produção de hidrogênio se dá desde a pressão ambiente até pressões elevadas, sendo que tipicamente as plantas comerciais operam até 3MPa (DEMIREL, 2015). As reações envolvidas na formação de hidrogênio que ocorrem no cátodo, ânodo e a reação global estão contidas nas Equações 2.4, 2.5 e 2.6, respectivamente.



Um exemplo de uma unidade de eletrólise para produção de hidrogênio a partir de energia eólica está esquematizada na Figura 2.6. Nela, turbinas são movidas pela ação do vento, gerando energia que é convertida no transformador e é utilizada no eletrolisador. A formação de hidrogênio ocorre, então, sob o meio reacional aquoso na presença do KOH e da energia fornecida ao sistema. Em seguida, os gases gerados são separados em equipamentos apropriados e o hidróxido de potássio é reciclado ao processo. Por fim, o

hidrogênio passa pela compressão, é armazenado e transportado ao seu destino caso o consumo não ocorra no mesmo local (DEMIREL, 2015).

Figura 2.6- Esquemática de uma unidade de produção de hidrogênio via eletrólise alcalina da água baseada em energia eólica.

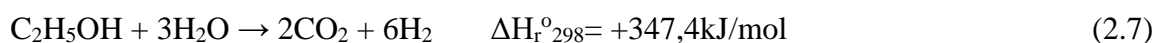


Fonte: Adaptado de Demirel (2015)

Embora as tecnologias que envolvem a produção de H₂ por meio da eletrólise tenham evoluído consideravelmente nas últimas décadas, sua consolidação em larga escala ainda está condicionada ao seu elevado custo de produção. Um dos principais fatores responsáveis por isso é o rendimento da reação aquém do desejado com os catalisadores atuais. Contudo, espera-se que esse desafio seja superado e os preços do hidrogênio produzido via eletrólise caiam rapidamente nos próximos 10 a 15 anos (IRENA, 2020).

2.2.4. Reforma a vapor do etanol

A reforma a vapor é um processo com alta eficiência e baixo custo, quando comparado a outras tecnologias. Nesse sentido, a reforma a vapor do bioetanol, por utilizar um recurso renovável, é uma escolha promissora para a produção de hidrogênio visando a minimização da emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente ao longo de toda sua cadeia produtiva. Sua reação pode ser representada pela Equação 2.7.

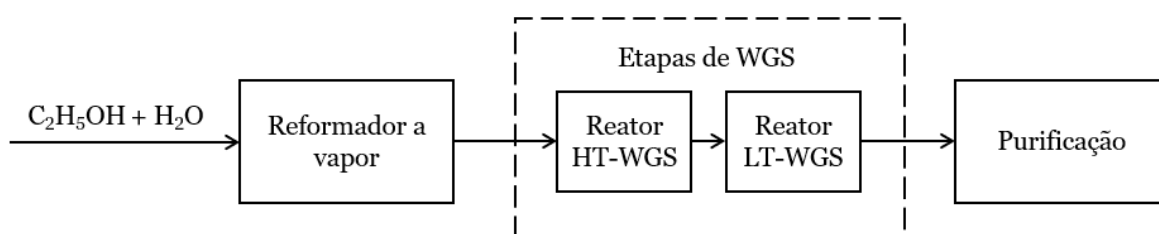


A intenção do processo de reforma é produzir a máxima quantidade de hidrogênio e gás carbônico possível ao craquear o etanol na presença de um catalisador. Entretanto, devido às diversas reações que podem acontecer em paralelo, sua produção é complexa e

pode gerar diversos produtos. Dessa forma, é fundamental a redução de compostos intermediários, tal como o etileno (C_2H_4) e espécies C_{3+} . A presença de C_2H_4 é um empecilho à reação desejada, haja vista que ele induz a formação de coque, reduzindo a atividade catalítica do catalisador e a sua seletividade (HARYANTO, 2005).

Tipicamente, pode-se representar o processo de reforma do Etanol por três etapas: a reforma a vapor, o deslocamento gás-água e, por fim, a purificação dos produtos, como representado pela Figura 2.7.

Figura 2.7 – Fluxograma da produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor o etanol.



Fonte: Adaptado de HARYANTO (2005)

A reforma à vapor é o primeiro passo da produção de hidrogênio, ocorrendo com a presença de um catalisador a temperaturas elevadas, acima de 800K. Nesse estágio, o etanol é introduzido no reator e reage com o vapor na presença do catalisador para produzir uma mistura de H_2 e outros compostos, como o CO , CO_2 , C_2H_4O , CH_4 , C_2H_4 ou CH_3COCH_3 . Em seguida, a mistura de gases, assim como na reforma a vapor do metano, passa por reatores de deslocamento gás-água a fim de reduzir as concentrações de CO e aumentar o rendimento de H_2 e, ao final, o hidrogênio é separado do restante dos gases por meio de processos de purificação.

2.3. Reforma a vapor do etanol: detalhamento

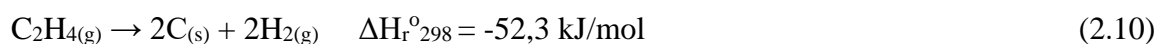
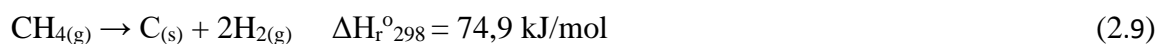
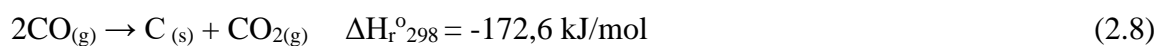
2.3.1. Rotas de reação e catalisadores

Vários caminhos reacionais foram propostos na literatura para a reforma a vapor do etanol, como podem ser citados os da desidrogenação e da desidratação do etanol. A desidratação do etanol a etileno é evidente em sítios ativos ácidos, ao passo que sítios básicos usualmente resultam na produção de acetaldeído. Ainda, a habilidade redox do suporte possui forte influência na performance catalítica durante a reforma a vapor do etanol. A seleção adequada do catalisador é um dos fatores mais importantes, já que ele é o definidor

dos caminhos reacionais que serão favorecidos e, por consequência, ditará a distribuição dos produtos obtidos ao final do processo. O catalisador escolhido deve maximizar a seletividade da produção de hidrogênio e minimizar a formação de produtos indesejados, como o coque, os quais podem, inclusive, inibir a atividade catalítica do catalisador (OGO, 2020).

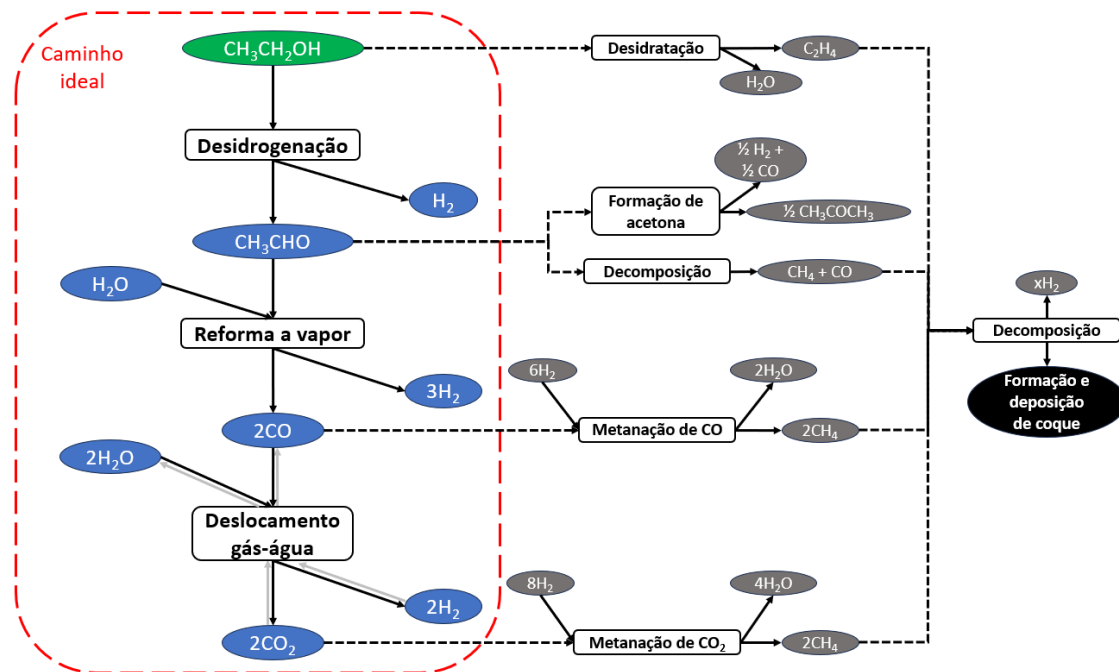
A completa conversão do etanol é essencial para que o processo seja economicamente viável. Sendo assim, o catalisador tem uma importante função para que isso seja atingido. A maior parte dos estudos a respeito dos catalisadores destinados à reforma a vapor do etanol envolvem metais, tanto os nobres quanto os não nobres, sendo que alguns estudos mostram que os metais isoladamente não contribuem de forma significativa para a produção de H₂ e que a performance dos catalisadores metálicos pode ser aprimorada utilizando suportes adequados (HARYANTO et al, 2005).

Metais nobres, níquel e cobalto reportaram boas atividades na reforma a vapor do etanol como um componente ativo dos catalisadores. Níquel é geralmente preferido devido sua disponibilidade, baixo custo e a alta atividade, contudo, ele também é ativo nas reações de formação de coque, o que é um problema significativo no processo da reforma a vapor do etanol. A formação de coque pode ocorrer por meio da reação de Boudouard (Eq. 2.8), decomposição do metano (Eq. 2.9) ou da decomposição do etileno (Eq. 2.10) (OGO, 2020).

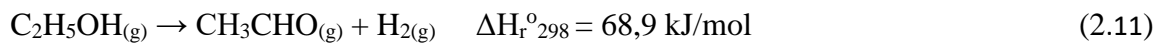


Um dos caminhos reacionais comumente observados e compreendidos na literatura como o caminho principal da reação de ESR, o qual está exposto na Figura 2.8, inclui três reações: a desidrogenação do etanol (Eq. 2.11), a reforma a vapor do acetaldeído (Eq. 2.12) e a reação de deslocamento gás-água (Eq. 2.3).

Figura 2.8 - Caminho reacional da reforma a vapor de etanol via reforma a vapor do acetaldeído.



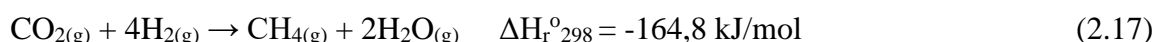
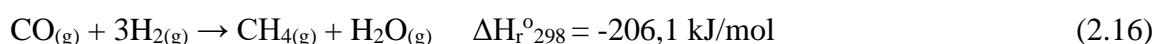
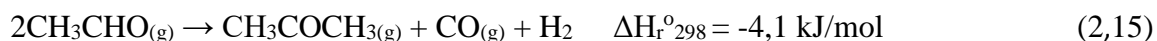
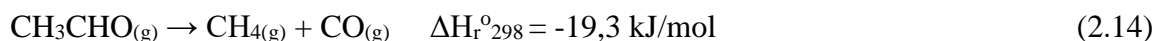
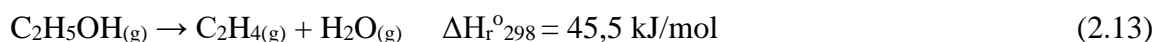
Fonte: Adaptado de OGO (2020).



Em baixas temperaturas, a desidrogenação do etanol predomina e o acetaldeído e hidrogênio são os produtos principais. O aumento da temperatura da reação resulta no acréscimo não só da conversão do etanol, mas também das seletividades do hidrogênio e CO_x por causa da reforma a vapor do acetaldeído (OGO, 2020).

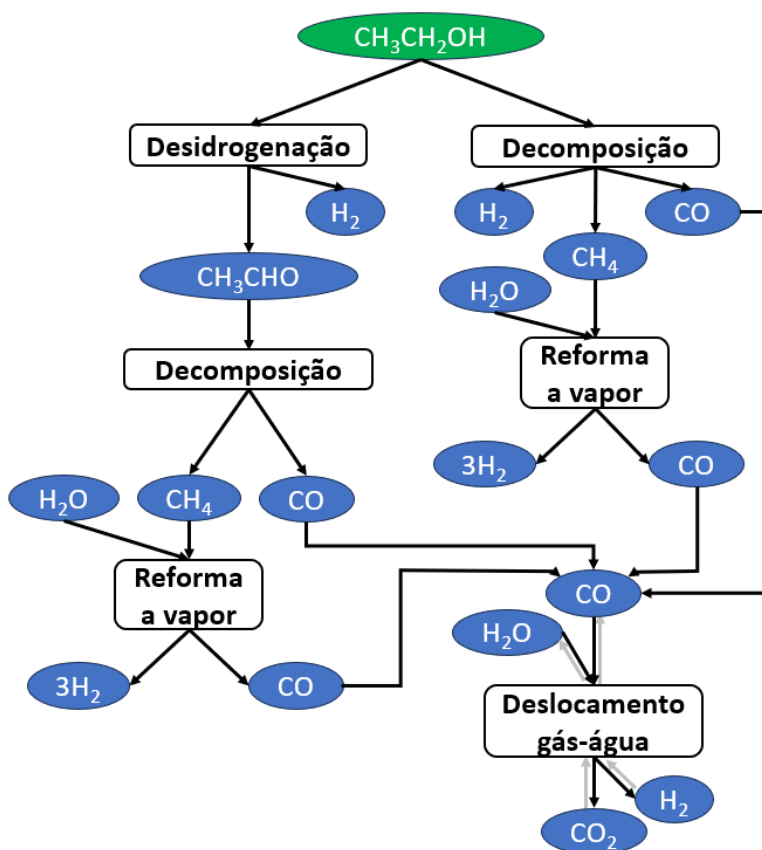
Diversas outras reações paralelas também ocorrem na reforma a vapor do etanol, como a desidratação do etanol (Eq. 2.13), decomposição do acetaldeído (Eq. 2.14), formação de acetona (Eq. 2.15), condensação de aldeídos e formação de coque (Eq. 2.8 a 2.10). Particularmente, a supressão da decomposição do acetaldeído é almejada porque essa reação produz metano e diminui a seletividade do hidrogênio. Por sua vez, a metanação do CO ou CO_2 (Eq. 2.16 e 2.17) com hidrogênio é uma reação indesejada haja vista que há o consumo do produto de interesse, contudo, a ocorrência dessa reação é relatada apenas em catalisadores a base de cobalto. A supressão da formação do etileno e do metano na maior

parte dos catalisadores e a promoção da reação de deslocamento gás-água pode reduzir a deposição de coque (OGO, 2020).



Para catalisadores a base de níquel, um outro mecanismo foi proposto, tal qual exibido na Figura 2.9. Como esses catalisadores são ativos para a quebra de ligações C-C, a decomposição do Etanol e do acetaldeído a metano e CO acontece facilmente. Além disso, a reforma a vapor do metano e a reação de deslocamento gás-água ocorrem subsequentemente e produzem hidrogênio e CO₂.

Figura 2.9 - Caminho reacional da reforma a vapor do etanol via desidrogenação e decomposição para catalisadores a base de níquel.



Fonte: Adaptado de OGO (2020)

2.3.2. Condições operacionais

2.3.2.1. Temperatura

Do ponto de vista termodinâmico, a reação de reforma a vapor (Eq. 2.7) é endotérmica, e, portanto, o aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a formação de H_2 . Em temperaturas inferiores a $250^\circ C$, a reforma a vapor do etanol não ocorre espontaneamente devido à energia livre de Gibbs ser superior a zero e, além disso, a decomposição do etanol a metano e gás carbônico é favorecida por ser uma reação exotérmica (VAIDYA, 2006). Em concordância, Garcia e Laborde (1991) também encontraram que o aumento da temperatura promove o aumento de hidrogênio e CO e reduz as concentrações de CH_4 no equilíbrio. Assim, há uma limitação quanto ao limite inferior da temperatura de operação, estabelecido pela termodinâmica das reações envolvidas no processo de reforma a vapor do metano.

No que diz a respeito à cinética química, assim como tipicamente ocorrem com as reações devido ao aumento das energias das moléculas e da frequência de colisões efetivas, as taxas de reação são aumentadas com a elevação da temperatura, em consonância com diversos artigos na literatura (MAS, 2008). Dessa forma, no sentido da cinética química, para diversos catalisadores a operação da reforma a vapor do etanol seria adequada em condições acima de $600^\circ C$.

Ainda assim, existem outros fatores essenciais para a determinação da temperatura de operação. Em temperaturas acima de $900^\circ C$, o metano, o qual é um dos componentes usualmente presentes nos caminhos reacionais da reforma a vapor do etanol, se decompõe e forma espécies de carbono que se depositam sobre o catalisador, desativando-o (SHAH et al., 2001). Nesse sentido, é notável a necessidade a manutenção da estabilidade do catalisador não só em regiões de temperaturas brandas como também em situações em que a temperatura é acentuada.

2.3.2.2. Pressão de operação

A pressão é um dos parâmetros fundamentais para o estudo do processo de síntese de hidrogênio. Em baixas pressões, o equilíbrio das reações tende à formação de H_2 , aumentando o rendimento em relação à quantidade de matéria-prima utilizada. Em contrapartida, a redução de pressão exige equipamentos, como vasos, reatores e tubulações, com volumes maiores para comportar o fluxo de gás elevado, tornando, assim, o processo

mais custoso. Por outro lado, a operação em pressões elevadas reduz o custo relacionado ao volume dos equipamentos, porém é acompanhado do aumento da espessura de suas paredes, o que também irá agregar às despesas de capital. Além disso, o equilíbrio das reações e, por consequência, rendimento de hidrogênio é desfavorecido com o aumento da pressão. Nesse sentido, de acordo com Rostrup-Nielsen e colaboradores (2002), o intervalo de pressão para a operação econômica da reforma a vapor é entre 2000 e 4000kPa.

Um ponto que também deve ser levado em consideração é a pressão em que o hidrogênio será utilizado por seu consumidor e os estados da matéria durante seu processamento. O emprego de pressões de processo abaixo das requisitadas para o produto resultará na necessidade de posteriores compressões, o que encarecerá a produção pois o hidrogênio estará na fase gasosa. Sendo assim, a pressurização das matérias-primas em seu estado líquido logo no início do processo, no caso o etanol e a água, a pressões superiores à pressão final ou dentro das limitações econômicas envolvidas é uma forma simples de contornar procedimentos como os citados acima.

2.3.2.3. Razão água/etanol (S/E)

Na reforma a vapor do metano, a razão molar entre a quantidade de vapor de água e metano é geralmente um valor compreendido entre 2,5 e 3,0. O excesso de vapor em relação à estequiometria da reação principal tem como função suprimir, por meio do deslocamento dos equilíbrios, a formação de coque em reações paralelas para evitar a desativação do catalisador. Os desenvolvimentos recentes na tecnologia de reforma a vapor têm permitido alcançar razões abaixo de 2,5, atingindo valores de até 2,0, o que tem como vantagem a redução do fluxo de vapor que, por consequência, reduz o tamanho dos equipamentos e, além disso, exige uma demanda menor de energia para sua produção (OAKLEY, 2010).

Para a reação da reforma a vapor do etanol, o comportamento entre razão etanol e água é similar à da reforma a vapor do metano ao auxiliar no deslocamento das reações e evitar a formação e deposição de carbono sobre o catalisador. Contudo, como o etanol possui o dobro de átomos de carbono do que o metano, a quantidade, em mols, de água deve ser um valor superior ao da reforma do metano e, nesse sentido, a literatura sugere a utilização de razões acima de 5,0 (OAKLEY, 2010).

A quantidade de vapor presente no processo também exerce influência na reação de deslocamento gás-água, uma vez que ela é uma reação de equilíbrio, favorecendo o consumo

de CO e aumentando o rendimento de H₂ com o aumento da vazão de vapor, o que permite a obtenção de um produto mais puro com menor esforço em suas etapas de purificação.

2.4. Purificação e compressão do hidrogênio para a produção de Amônia

Compostos oxigenados como o H₂O, CO, CO₂ e O₂ são as principais substâncias que provocam o envenenamento dos catalisadores no processo de síntese da amônia. Concentrações de 100ppm de oxigênio ou gás carbônico e de 200 ppm de monóxido de carbono ou água são os limites geralmente aceitáveis para não afetar significativamente a atividade catalítica do catalisador. No caso do metano, embora ela seja um inerte na produção de amônia, sua quantidade na alimentação admissível é de 0,5% em base seca a fim de serem evitados processos de separação adicionais ou o incremento do volume dos equipamentos (APPL, 2006). Nesse sentido, a purificação do hidrogênio previamente ao processo de síntese de amônia é essencial à sua devida operação. Dessa forma, os métodos mais comuns de purificação podem envolver a remoção de CO₂ seguida de um reator de metanação ou apenas a utilização do processo de Pressure Swing Adsorption (PSA).

Na situação de remoção do CO₂, usualmente são utilizadas substâncias com grande afinidade ao dióxido de carbono, como a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) ou derivados, para realizar sua absorção, tipicamente, em contracorrente em torres equipadas com pratos ou leitos para aumentar a eficiência da transferência de massa. O CO₂ e o solvente são separados em seguida por meio da redução abrupta de pressão (“flash”) e aquecimento, o que permite que o solvente seja recuperado e retorne ao processo, ao passo que o gás carbônico pode ser capturado caso a planta possua equipamentos com essa função. Por sua vez, a mistura de hidrogênio após ter passado pela coluna de absorção ainda possui contaminantes, contendo teores, em volume, em torno de 0,2 a 0,5% de CO e 0,005 a 0,2% de CO₂. Assim, a metanação é um dos métodos mais simples para solucionar esse problema e tornar a mistura própria a seguir no processo de produção de amônia. De forma resumida, a metanação consiste na reação inversa da reforma a vapor, isto é, a reação consome os óxidos de carbono, reagindo-os com H₂ para gerar metano e água (Eqs. 2.16 e 2.17) e permitir a redução dessas substâncias a concentrações abaixo de 10ppm (APPL, 2006).

Em relação ao processo de PSA, seu uso pode substituir os processos de remoção de CO₂ e metanação, permitindo alcançar uma excelente pureza do hidrogênio, com teores de argônio menores que 50ppm, situação que é necessária quando se utiliza um reformador

secundário com a inserção de ar proveniente da atmosfera para fornecimento de N_2 à síntese de amônia, e de outras impurezas menores que 10ppm, ao custo de uma perda de cerca de 10% do hidrogênio da corrente. O mecanismo de adsorção consiste na utilização de peneiras moleculares como adsorbentes em uma série de vasos operados em etapas cíclicas, alterando entre uma fase de adsorção e várias fases de regeneração. A regeneração do adsorbente saturado é feita pela depressurização e utilização do próprio gás dessa operação para dessorver outros adsorbentes que estão em pressões distintas no ciclo de regeneração. Devido à sua confiabilidade e simplicidade demonstrada em plantas de hidrogênio de grande porte para refinarias, o PSA tem se tornado a principal forma de purificação de hidrogênio para as plantas de amônia (APPL, 2006).

Por fim, após a purificação do H_2 , ele precisa ser comprimido para atingir as pressões ideais de operação da síntese de amônia. De forma geral, boa parte dos processos de geração de amônia trabalham com pressões entre 150 e 250 bar para atuar sobre o equilíbrio da reação de formação da amônia, o qual é favorecido com a utilização de pressões elevadas (APPL, 2006).

2.5. Simulador de processo: Aspen Plus®

Os simuladores de processo são softwares computacionais que utilizam modelos quantitativos para simular processos reais e conduzir simulações de cenários ainda não existentes. Com eles, é possível dimensionar plantas de forma simples e com resultados bastante confiáveis, quando se é fornecido dados suficientes que contemplem as situações abordadas. Dessa forma, o uso de simuladores é fundamental para todo o ciclo de vida de um processo, desde o início de sua idealização por parte das equipes de desenvolvimento até o seu estado refinado durante a operação de uma planta por reduzir ou evitar custos relacionados a construção de equipamentos ou a realização de testes experimentais e garantir uma abordagem mais objetiva ao projeto de um processo (AL-MALAH, 2016).

Em específico, o software Aspen Plus® é um simulador de processos robusto que contempla um extenso banco de dados de substâncias químicas e suas interações e permite a escolha dos modelos termodinâmicos envolvidos nos processos. Com a construção do fluxograma de equipamentos e a inserção das condições e parâmetros envolvidos nos blocos, os quais podem ser reatores, operações unitárias, tubulações, entre outros, o programa calcula os balanços de massa e energia, os cálculos relacionados à termodinâmica, as taxas

de reação e de transferência de massa e energia e diversas outras variáveis que possam ser importantes ao usuário (AL-MALAH, 2016).

Além disso, o software Aspen Plus® conta com várias ferramentas úteis para a otimização e análise de sensibilidade de processos, dimensionamento de equipamentos e a realização de análises econômicas (AL-MALAH, 2016).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Este trabalho foi desenvolvido com auxílio do software Aspen Plus® V10 para as simulações do processo químico e do software Microsoft® Excel para cálculos auxiliares e elaboração de gráficos.

3.2. Ferramentas do Aspen Plus® V10

O software Aspen Plus® fornece alguns mecanismos facilitadores à simulação de processos e à obtenção de dados. Nesta seção, alguns deles serão expostos.

3.2.1. Design Spec

O uso do “Design Spec” permite que o usuário estabeleça um valor alvo de uma determinada propriedade do processo para ser atingida ao manipular uma variável previamente estipulada. Com o auxílio de métodos numéricos, o software realiza as simulações e efetua a modificação da variável manipulada até que o valor alvo da propriedade seja alcançado, considerando a tolerância definida pelo usuário.

3.2.2. Análise de Sensibilidade

Uma das formas de manipular as variáveis de processo e permitir a realização de várias simulações de forma automática e simplificada é por meio da utilização da Análise de Sensibilidade. Essa ferramenta permite analisar a sensibilidade de uma determinada propriedade, seja ela relacionada à um bloco ou a uma corrente, diante da mudança de uma ou diversas variáveis definidas pelo usuário. Após sua configuração ser efetuada, seu funcionamento consiste na realização das simulações, de forma sequencial-modular, variando os parâmetros inseridos sem que haja a necessidade de o usuário realizar manualmente, caso a caso, essas mudanças.

3.2.3. Equilíbrio termodinâmico (RGIBBS)

Um dos blocos presentes no software Aspen Plus® é o bloco “RGibbs” e, dentre suas utilidades, encontra-se a possibilidade de calcular o equilíbrio químico e de fases de substâncias ao realizar a minimização da energia livre de Gibbs.

3.2.4. Análise econômica: Aspen Process Economic Analyzer (APEA)

Os custos envolvidos em um projeto podem ser classificados em duas categorias principais, sendo elas as de custos capitais (CAPEX) e custos operacionais (OPEX). Por sua vez, o software Aspen Plus® conta com uma interface com diversos bancos de dados para auxiliar no dimensionamento de equipamentos e seu custeamento.

Os custos capitais são custos associados a construções de novas plantas ou modificações de uma planta existente e neles são incluídos os custos diretos relacionados à compra de equipamentos e suas instalações, instrumentação e controle, tubulações, sistemas elétricos, construções e serviços e terreno bem como os custos indiretos como engenharia e supervisão, despesas legais, despesas de construção, taxas e trabalhadores. As estimativas dos custos capitais são baseadas nos custos da compra de equipamentos e, nesse sentido, o Aspen Process Economic Analyzer (APEA) utiliza dados coletados de engenharia, suprimentos e construção de empresas e fabricantes de equipamentos para estimar o seu valor (HAYDARY, 2018).

Já os custos operacionais representam as despesas relacionadas aos custos de manufatura, os quais envolvem majoritariamente os custos de matéria-prima, utilidades, supervisão, tratamento de efluentes, suprimentos, manutenção e mão de obra, e os custos de desenvolvimento de produtos e sua distribuição. Ainda, os custos operacionais podem contar com custos de depreciação, impostos, seguros, empréstimos e administração. Em específico, o cálculo de custos operacionais do Aspen Plus® toma em consideração as seguintes categorias de custos (HAYDARY, 2018):

- Matérias-primas
- Utilidades
- Mão de obra
- Manutenção e reparos
- Administração
- Despesas diversas

A partir de sua extensa fonte de dados e do fornecimento de informações pelo usuário, como por exemplo o custo de matérias-primas e produtos, o APEA realiza a

estimativa de custos capitais e operacionais da simulação, permitindo a avaliação econômica preliminar do projeto simulado.

Em específico neste trabalho, para os custos de insumos adotou-se os preços contidos na Tabela 3.1. Nas fontes que não possuíam os valores convertidos em dólares americanos, a taxa de conversão utilizada foi de R\$4,80/US\$.

Tabela 3.1– Preços dos insumos em 2023.

Item	Unidade	Preço	Referência
Etanol hidratado (95,5%)	USD/t	634,4	CEPEA (2023)
Água	USD/t	4,606	SABESP (2023)
Energia elétrica	USD/MWh	120,8	CPFL (2023)
Gás natural	USD/t	301,8	COMEXSTAT (2023)

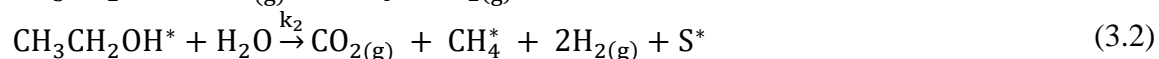
Fonte: Elaborado pelo autor

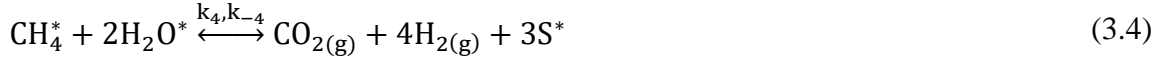
3.3. Modelo termodinâmico

A definição do modelo termodinâmico a ser utilizado na simulação foi tomada por meio do assistente próprio do Aspen Plus®, o qual orienta a escolha com base nas propriedades das moléculas envolvidas e nas condições de processo. O método termodinâmico escolhido foi o modelo de Schwarzenuber e Renon (SR-POLAR), que é uma extensão das equações de estado de Redlich-Kwong-Soave (SRK) e que pode ser aplicado para misturas de componentes não-polares e polares, além de ser recomendado para processos envolvendo altas temperaturas e pressões. A restrição desse método se dá a pressões acima de 50 bar, em que há a perda da precisão das predições, contudo, essa condição não será abordada neste trabalho.

3.4. Modelos cinéticos

Para a reação de reforma a vapor do etanol, utilizou-se o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood descrito por Rossetti e colaboradores (2015) para o catalisador tipo hidróxido duplo lamelar de Ni-Al. Os passos reacionais que foram considerados pelos autores como os determinantes da taxa de reação estão representados nas Equações 3.1 a 3.4:





em que o S* representa um sítio ativo livre e o asterisco (*) associado à uma espécie denota a molécula adsorvida.

As equações das taxas de reação que foram desenvolvidas por Rossetti e colaboradores (2015) a partir das etapas determinantes da reforma a vapor do etanol consideradas estão expostas nas Equações 3.5 a 3.8.

$$r_1 = \frac{k_1 K_E [p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}]}{\left[1 + K_E [p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}] + K_W [p_{\text{H}_2\text{O}}] + K_M [p_{\text{CH}_4}]\right]} \quad (3.5)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_E K_W [p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}] [p_{\text{H}_2\text{O}}]}{\left[1 + K_E [p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}] + K_W [p_{\text{H}_2\text{O}}] + K_M [p_{\text{CH}_4}]\right]^2} \quad (3.6)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_M K_W \left[[p_{\text{CH}_4}] [p_{\text{H}_2\text{O}}] - \frac{1}{K_3} [p_{\text{CO}}] [p_{\text{H}_2}]^3 \right]}{\left[1 + K_E [p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}] + K_W [p_{\text{H}_2\text{O}}] + K_M [p_{\text{CH}_4}]\right]^2} \quad (3.7)$$

$$r_4 = \frac{k_4 K_M K_W^2 \left[[p_{\text{CH}_4}] [p_{\text{H}_2\text{O}}]^2 - \frac{1}{K_4} [p_{\text{CO}_2}] [p_{\text{H}_2}]^4 \right]}{\left[1 + K_E [p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}] + K_W [p_{\text{H}_2\text{O}}] + K_M [p_{\text{CH}_4}]\right]^3} \quad (3.8)$$

em que “r” é a taxa de reação em mol.s⁻¹.g_{cat}⁻¹, “p” é a pressão parcial em bar, k é a constante cinética em mol.s⁻¹.g_{cat}⁻¹ e K a constante de equilíbrio de adsorção ou químico. Os índices de cada parâmetro correspondem aos componentes os quais eles representam.

A obtenção dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio em temperaturas distintas das condições de referência se dá pela utilização das equações de Arrhenius (Eq. 3.9) e Van't Hoff (Eq. 3.10):

$$k_i = k_{i,0} \exp\left(\frac{-E a_i}{RT}\right) \quad (3.9)$$

$$K_j = K_{j,0} \exp\left(\frac{-\Delta H_j}{RT}\right) \quad (3.10)$$

onde “E_a” é a energia de ativação da reação em kJ/mol, “R” é a constante universal dos gases em kJ/mol.K, “ΔH” é a variação de entalpia da reação química ou do fenômeno de adsorção

em kJ/mol e “T” é a temperatura em K. O índice “i” se refere à reação da cinética em questão e o índice “j” à reação química ou adsorção avaliada, ao passo que o índice “0” corresponde ao valor do parâmetro em suas condições de referência.

Os parâmetros estimados pelos autores estão expostos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2– Valores dos parâmetros do modelo de Langmuir- Hinshelwood para a reforma a vapor do etanol.

Parâmetro	Valor estimado
$k_{1,0}$ (mol.s ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)	$2,991 \times 10^{14}$
$k_{2,0}$ (mol.s ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)	$8,835 \times 10^{10}$
$k_{3,0}$ (mol.s ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)	$4,596 \times 10^{10}$
$k_{4,0}$ (mol.s ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)	$4,459 \times 10^{28}$
Ea_1 (J.mol ⁻¹)	304529
Ea_2 (J.mol ⁻¹)	210596
Ea_3 (J.mol ⁻¹)	166619
Ea_4 (J.mol ⁻¹)	428652
$K_{E,0}$ (bar ⁻¹)	$3,781 \times 10^{-02}$
$K_{W,0}$ (bar ⁻¹)	$4,792 \times 10^{-12}$
$K_{M,0}$ (bar ⁻¹)	$6,526 \times 10^{-08}$
$K_{3,0}$ (bar ²)	$5,307 \times 10^{12}$
$K_{4,0}$ (bar ²)	$7,200 \times 10^{10}$
ΔH_E (J.mol ⁻¹)	-60978
ΔH_W (J.mol ⁻¹)	-187349
ΔH_M (J.mol ⁻¹)	-126795
ΔH_3 (J.mol ⁻¹)	217924
ΔH_4 (J.mol ⁻¹)	179460

Fonte: ROSSETTI et. al. (2015).

Quanto à cinética da reação de deslocamento gás-água a altas temperaturas, adotou-se a lei de potência determinada por Hla e colaboradores (2008) para um catalisador comercial de ferro-crômio. A lei de potência é expressa a seguir:

$$r_{HT-WGS} = 10^{0,659} \exp\left(\frac{-10584,6}{T}\right) p_{CO}^{0,9} p_{H_2O}^{0,31} p_{CO_2}^{-0,156} p_{H_2}^{-0,05} \left(1 - \frac{1}{K_{WGS}} \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}}\right) \quad (3.11)$$

em que “ r_{HT-WGS} ” é a taxa de reação de deslocamento gás-água a alta temperatura que é dada em mol. $s^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$, “ p ” é a pressão de cada espécie “ i ” em kPa e “ T ” é a temperatura em K.

A constante relativa ao equilíbrio termodinâmico da reação de WGS é dada pela expressão provida por Twigg (1989) (Eq. 3.12).

$$K_{WGS} = \exp\left(\frac{4577,8}{T(K)} - 4,33\right) \quad (3.12)$$

Por sua vez, a cinética da reação de deslocamento gás-água a baixas temperaturas sobre um catalisador comercial de cobre/óxido de zinco/alumina (CuO/ZnO/Al₂O₃) descrito por Ayastsuy e colaboradores (2005) é mostrada na Equação 3.13, utilizando a mesma constante de equilíbrio da Equação 3.12.

$$r_{LT-WGS} = \exp(20,32) \exp\left(\frac{-9778,7}{T(K)}\right) p_{CO} p_{H_2O}^{0,53} p_{CO_2}^{-0,26} p_{H_2}^{-0,51} \left(1 - \frac{1}{K_{WGS}} \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}}\right) \quad (3.13)$$

em que a r_{LT-WGS} é a taxa de reação de deslocamento gás-água a baixa temperatura e é dada em mol. $g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$, “ p ” são as pressões em atm dos componentes “ i ” e “ T ” é a temperatura em K.

3.5. Capacidade produtiva, localização e limites de bateria

A capacidade produtiva adotada neste trabalho considera uma planta de hidrogênio capaz de atender o volume de uma planta de amônia de tamanho médio com produção de 200 toneladas por dia (Rivarolo et. al., 2019). Haja vista que o hidrogênio é consumido na proporção estequiométrica, isso corresponde a um consumo estimado de 35,3 toneladas por dia de hidrogênio a ser gerado na planta de reforma a vapor de etanol.

Um local apropriado à essa planta seria a cidade de Cubatão, no estado de São Paulo, devido à grande quantidade de usinas sucroalcooleiras localizadas no estado, o que reduziria os custos com a cadeia de suprimentos, e em virtude da existência de um polo industrial de fertilizantes nesse local que facilitaria a posterior distribuição da amônia.

Uma das vantagens de o consumo de hidrogênio ser realizado na própria planta em que é produzido é que não há a necessidade desse gás ser transportado ou armazenado, já que o esforço e gasto com essas movimentações e estocagem é significativo. Uma vez que não há uma rede de tubulações para o transporte de hidrogênio, seu traslado deve ser feito

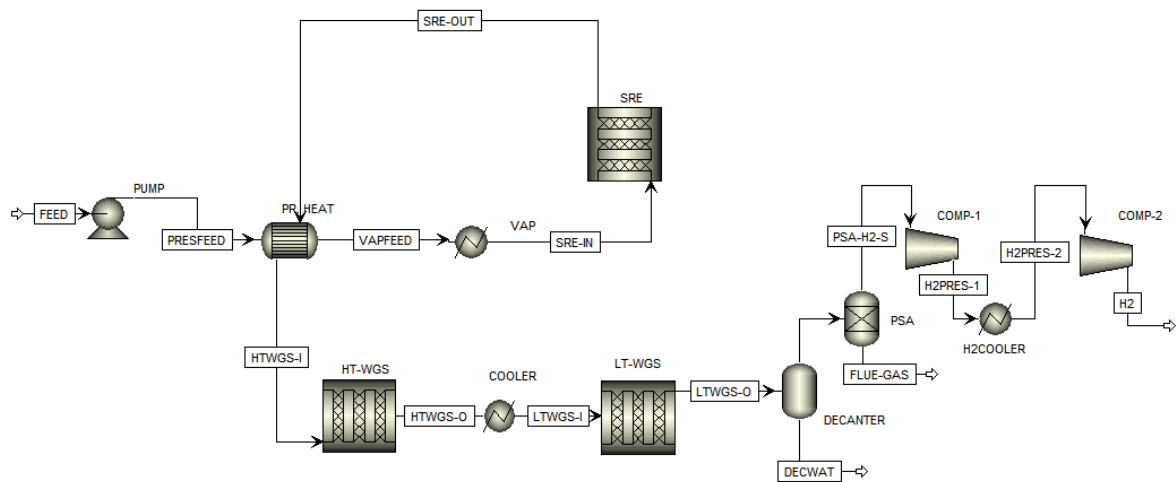
por meio de tanques criogênicos pressurizados, e, dessa forma, o uso “*on-site*” é vantajoso por contornar esse problema.

A respeito do limite de bateria desse trabalho, ele se restringe ao processo de produção do H₂, iniciando pela pressurização dos reagentes até pressurização do produto, o hidrogênio, para preparar seu uso ao processo de síntese de amônia.

3.6. Diagrama do processo

O diagrama de processo foi construído com base na configuração usual da reforma a vapor do metano e nos trabalhos de Haryanto (2005) e Oakley e Hoadley (2010). Foi assumido que nesta planta o nitrogênio seria fornecido ao processo de síntese de amônia por uma unidade de separação de ar, conforme descrito por Pattabathula (2016), e, portanto, apenas um reformador seria utilizado.

Figura 3.1 - Diagrama do processo de reforma a vapor do etanol elaborado no ASPEN PLUS® V10



Fonte: Acervo pessoal

Como observado na Figura 3.1, o processo consiste numa primeira etapa em que há a pressurização das matérias-primas, a água e etanol, em uma bomba até ser atingida a pressão de trabalho. Em decorrência do restante do processo ser dominado pelas substâncias em seu estado gasoso, o aumento da pressão no início do processo é vital para a redução de custos, uma vez que a compressão dos gases possui um gasto energético elevado devido a seus volumes.

Após atingir a pressão adequada, a mistura passa por um processo de pré-aquecimento para recuperar parte da energia do processo e segue para um vaporizador antes de ser reformada. No reformador, com o catalisador de Ni-Al, o etanol e a água reagem para formar H₂, CO, CO₂ e CH₄. Os gases, então, passam pelo trocador de calor para resfriarem e pré-aquecerem a alimentação líquida, e vão para as etapas de deslocamento gás-água, em que o monóxido de carbono reagirá com a água em excesso da reforma e aumentará o rendimento do processo global em dois reatores adiabáticos, um operado em alta temperatura e outro operado em baixa temperatura. Em seguida, a mistura gasosa é resfriada e a água não reagida é decantada.

Por fim, o hidrogênio é separado do restante dos gases por um equipamento de Pressure Swing Adsorption (PSA) e comprimido para se adequar às condições de operação do processo de síntese de amônia e evitar a desativação de seu catalisador.

3.7. Parâmetros de simulação

Para a escolha das condições de processo, foram simuladas algumas combinações de pressão, temperatura e razão molar entre a água e etanol para a verificação das oportunidades existentes. O intervalo de temperaturas escolhido baseou-se na faixa usual em que os testes catalíticos dos trabalhos envolvendo o catalisador utilizado foram desenvolvidos e nos limites termodinâmicos e relativos à formação de compostos indesejados, sendo que, nesse sentido, as simulações foram realizadas de 600 a 900°C, espaçadas por uma diferença de 50°C para o levantamento de uma quantidade razoável de dados simulados. No que tange a pressão, seu intervalo avaliado no reformador está de acordo com a faixa econômica descrita por Rostrup-Nielsen e colaboradores (2002). Por sua vez, a razão molar entre vapor e etanol foi estudada entre os valores de 5 a 8.

Em relação às perdas de cargas nos equipamentos, foram adotados os valores descritos nas referências citadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Perdas de cargas dos equipamentos.

Equipamento	Perda de carga	Referência
Reatores	10 % da pressão de entrada	IORDANIDIS (2002)
Trocadores de calor	15 kPa para cada trocador	TURTON et. al. (2012)
PSA	50 kPa	OAKLEY et. al. (2010)

Fonte: Elaborado pelo autor

No tocante à recuperação da unidade de PSA, adotou-se o valor de 86% de hidrogênio recuperado (NIKOLIC et. al., 2007) para todas as condições testadas.

Para a determinação da quantidade de estágios de compressão ao final do processo, foi respeitada a heurística das temperaturas de saída dos compressores não ultrapassarem o intervalo de 167 a 204°C (TURTON et. al., 2012) e a pressão final estabelecida foi de 200bar (APPL, 2006).

3.8. Procedimentos de cálculos

A fim de estipular comparações entre as diferentes condições de operação, uma das abordagens possíveis envolve o uso do rendimento de hidrogênio por quantidade de etanol consumido (Y_{H_2}) como parâmetro a ser avaliado. Seu cálculo, em coerência com a definição anterior, é feito por meio da Equação 3.14.

$$Y_{H_2} = -\frac{\Delta v_{H_2}}{\Delta v_{C_2H_5OH}} = \frac{v_{H_2,s} - v_{H_2,e}}{v_{C_2H_5OH,e} - v_{C_2H_5OH,s}} \quad (3.14)$$

em que “ v_{H_2} ” é a vazão molar de hidrogênio, “ $v_{C_2H_5OH}$ ” é a vazão molar de etanol e os índices “s” e “e” se referem à corrente de saída e entrada, respectivamente, do sistema ou equipamento estudado. Sua unidade é adimensional, porém será adotada a representação equivalente “mols H_2 /mols C_2H_5OH ” para auxiliar na compreensão dessa métrica.

Quanto às avaliações econômicas, o custo de operação (OPEX) foi adotado como a soma das despesas de matéria-prima, utilidades e outros custos que já foram citados na seção 3.2.4. Assim, temos a Equação 3.15 como a fórmula para o cálculo desta parte do custo de produção.

$$OPEX = C_{Matérias-Primas} + C_{Utilidades} + C_{Outros} \quad (3.15)$$

nos quais os custos de matéria-prima, utilidade e outros são dados por pela letra C seguida do índice específico de cada categoria. Esses valores podem ser obtidos pela análise do APEA e serão representados com a unidade USD/h.

Para o custo de capital, as despesas estimadas representam a soma dos custos diretos e indiretos. Em específico, os custos diretos são calculados pelo APEA, ao passo que os custos indiretos podem ser estimados a partir dos investimentos dos equipamentos conforme descrito na literatura (HAYDARY, 2018) e exposto na Tabela 3.4.

Assim, o custo de capital, cuja unidade adotada é USD, pode ser determinado conforme a Equação 3.16.

$$CAPEX = C_{Cap.Direto} + C_{Cap.Indireto} = C_{TI} + 1,44C_E \quad (3.16)$$

Em que C_{TI} é o capital direto, também chamado pelo software como “Custo total de instalação”, e C_E é o custo apenas dos equipamentos, sendo esses valores obtidos a partir da análise do APEA.

Tabela 3.4– Distribuição dos custos de capital indiretos em função do custo dos equipamentos.

Descrição do custo	Proporção de custo (percentualmente em relação ao custo de compra dos equipamentos)
Engenharia e supervisão	33
Despesas de construção	41
Despesas legais	4
Taxas do contratante	22
Contingências	44
Total	144

Fonte: Adaptado de HAYDARY (2018)

Como o OPEX e CAPEX tipicamente ocorrem em diferentes pontos na linha do tempo de um projeto e há o interesse de compreender como essas despesas afetam o custo de produção global, é possível adotar uma abordagem em que o CAPEX é amortizado ao longo do tempo de vida útil dos equipamentos da planta, estabelecendo-se, assim uma métrica não-pontual que pode ser comparada ao OPEX (DOE, 2022). Dessa forma, tem-se que a amortização será realizada por meio da Equação 3.17.

$$CAPEX_{amortizado} = \frac{CAPEX}{Vida\ útil\ da\ planta} \quad (3.17)$$

A partir da mudança de como o CAPEX é interpretado, é possível calcular o custo de produção, o qual será representado neste trabalho em USD/h, pela Equação 3.18.

$$Custo\ de\ produção = CAPEX_{amortizado} + OPEX \quad (3.18)$$

Por fim, de modo a computar o gasto específico da produção de H₂, isto é, o valor de uma determinada despesa necessária para a geração de uma certa quantia de hidrogênio, esse deverá ser dividido pela quantidade de produto gerada na parte avaliada. Logo, a Equação 3.19 descreve esse procedimento.

$$\text{Custo específico} = \text{Custo} / \dot{m}_{H_2} \quad (3.19)$$

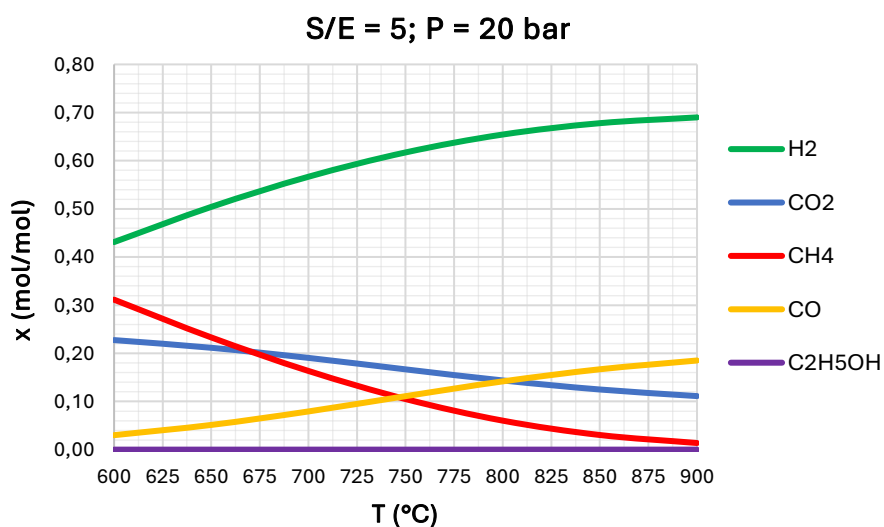
Em que o Custo específico de produção é dado em USD/kg H₂ e \dot{m}_{H_2} é a vazão mássica de hidrogênio, em kg/h, que está sendo analisada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação do reformador

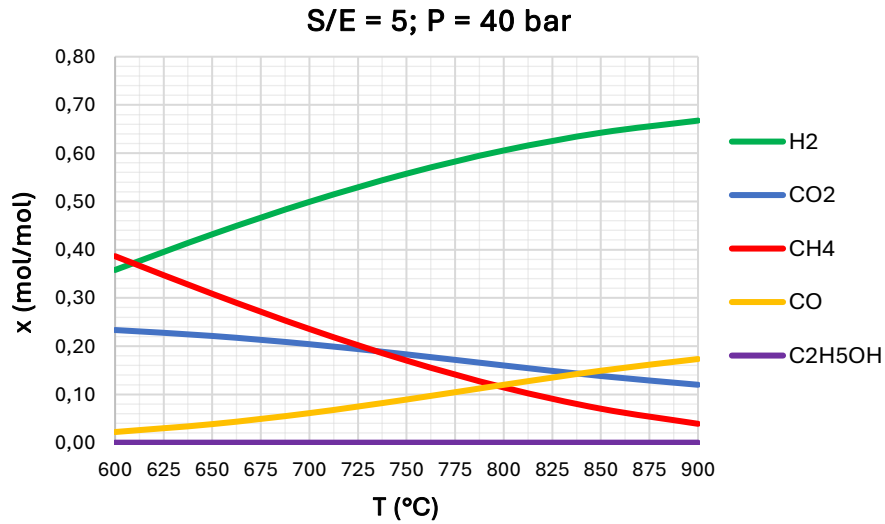
A primeira análise a ser realizada a respeito do reformador é sua avaliação perante as condições de operação e o equilíbrio das espécies presentes na reação. O resultado das simulações feitas utilizando o bloco RGibbs no software Aspen Plus®, as quais exploraram os limites de temperatura, pressão e razão molar entre água e etanol ditas na seção 3.7, são exibidas nas Figuras 4.1 a 4.4, sendo a representação das substâncias expostas em base seca a fim de normalizar a quantidade de água no sistema.

Figura 4.1 - Composições de equilíbrio, em base seca, das espécies envolvidas na reforma a vapor do etanol em função da temperatura. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 5 e pressão igual a 20 bar.



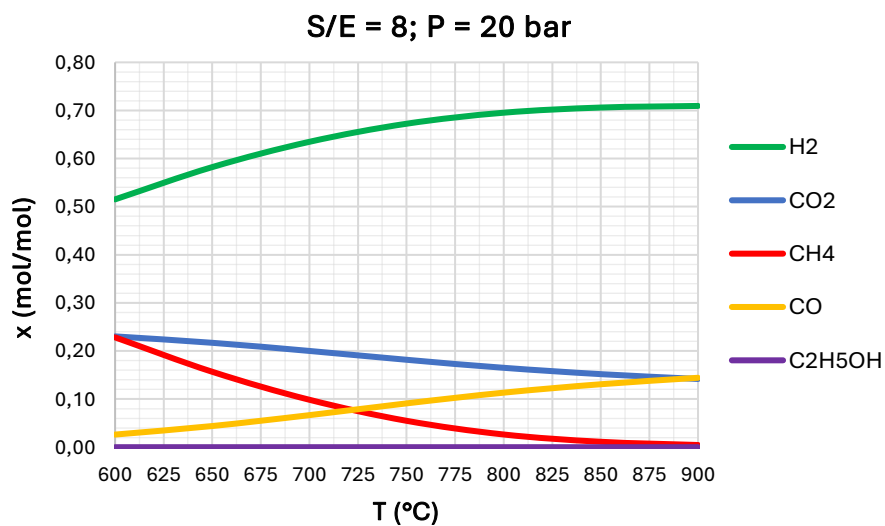
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.2 - Composições de equilíbrio, em base seca, das espécies envolvidas na reforma a vapor do etanol em função da temperatura. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 5 e pressão igual a 40 bar.



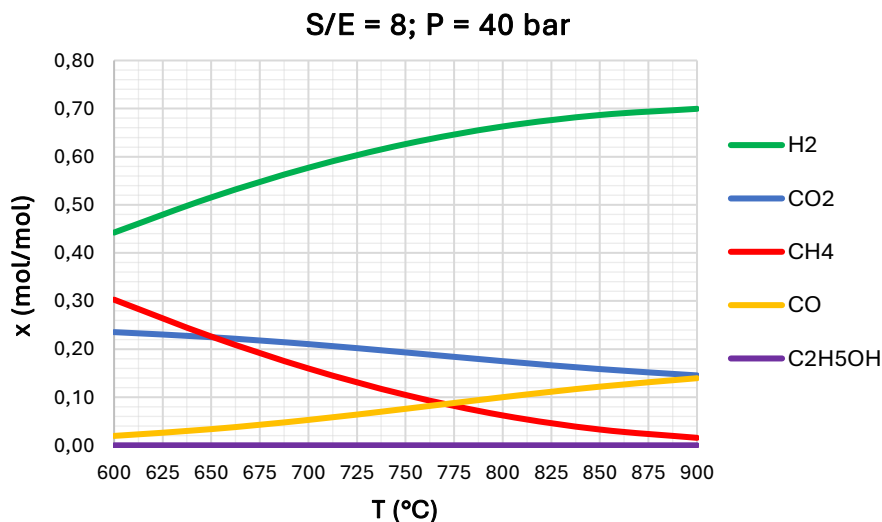
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.3 - Composições de equilíbrio, em base seca, das espécies envolvidas na reforma a vapor do etanol em função da temperatura. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 8 e pressão igual a 20 bar.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.4 - Composições de equilíbrio, em base seca, das espécies envolvidas na reforma a vapor do etanol em função da temperatura. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 8 e pressão igual a 40 bar.



Fonte: Elaborado pelo autor

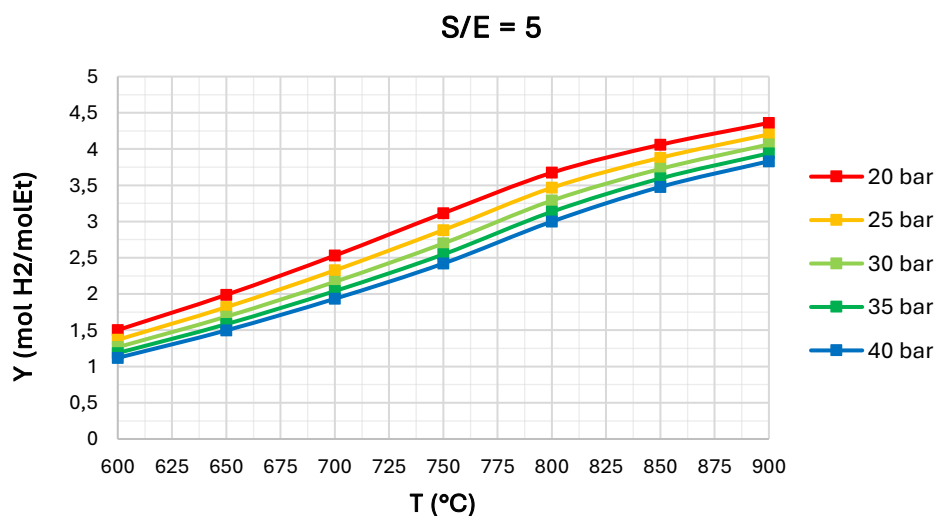
Em virtude de as transformações químicas do etanol serem irreversíveis nas temperaturas avaliadas, em todas as condições estudadas o álcool é totalmente consumido e, portanto, no equilíbrio sua composição será igual a zero. Embora a reação de deslocamento gás-água esteja presente no reator de reforma a vapor, em temperaturas elevadas, condição na qual o reformador é submetido, a formação de hidrogênio é desfavorecida e, nesse sentido, compreende-se que o rendimento de hidrogênio no equipamento será ditado majoritariamente pelo equilíbrio da reação de reforma a vapor do metano, como observado nas Figuras 4.1 a 4.4 pelo aumento da concentração de hidrogênio, em base seca, com a redução quantidade de metano no equilíbrio. Assim, é relevante ponderar a composição de CH₄ no equilíbrio na escolha das condições operacionais, pois ele será o principal fator limitante na geração de hidrogênio.

Assim como esperado pelo equilíbrio da reação de reforma a vapor do metano, a concentração de hidrogênio deve ser maior com o aumento da temperatura, com a redução da pressão e com o aumento da razão entre água e etanol. Ao tomar como base os extremos dos parâmetros que foram variados nas simulações do equilíbrio, observa-se que o metano seria consumido praticamente em sua totalidade, no equilíbrio, apenas na condição em que todas as variáveis fossem favoráveis à formação de H₂ dentro do intervalo estudado, isto é, com a pressão de 20 bar, a temperatura de 900°C e a razão molar entre água e etanol igual a

8 ao passo que as situações de “40 bar - 900°C - S/E = 8” e “20 bar - 900°C - S/E = 5” demonstraram desempenho similar no que se refere à fração molar de metano, apresentando uma fração molar residual ao redor de 1,5%. Por fim, a pior condição na temperatura de 900°C é aquela com a maior pressão, 40 bar, e com menor razão molar entre água e etanol, igual a 5, atingindo uma fração molar de equilíbrio, em base seca, de 3,9%.

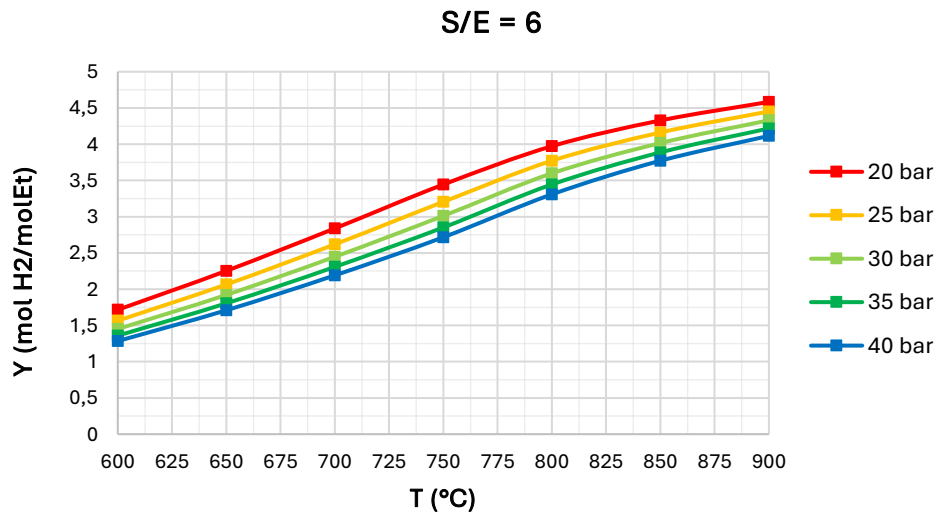
A segunda avaliação realizada se deu no âmbito do rendimento de hidrogênio e da cinética das reações químicas envolvidas no reformador na presença do catalisador. Adotou-se como base a conversão total do etanol em cada condição do processo e para que isso fosse realizado, a ferramenta “Design Spec” do software Aspen Plus® foi utilizada para o cálculo da massa de catalisador presente no reformador. Nestas simulações, tanto a pressão quanto a razão molar foram variadas em intervalos menores quando comparadas às simulações de equilíbrio e os resultados de rendimentos foram expostos nas Figuras 4.5 a 4.8.

Figura 4.5 - Rendimento de hidrogênio por quantidade de etanol consumido em função da temperatura e pressão. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 5.



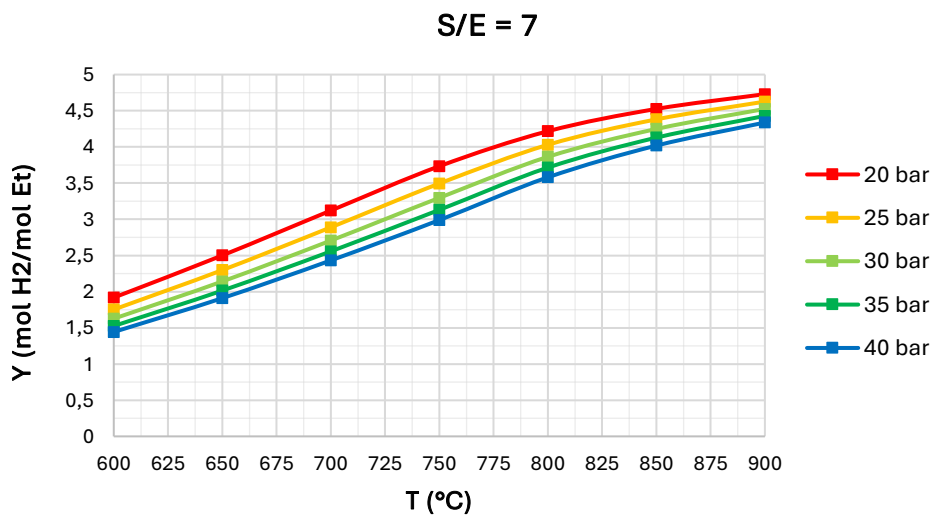
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.6 - Rendimento de hidrogênio por quantidade de etanol consumido em função da temperatura e pressão. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 6.



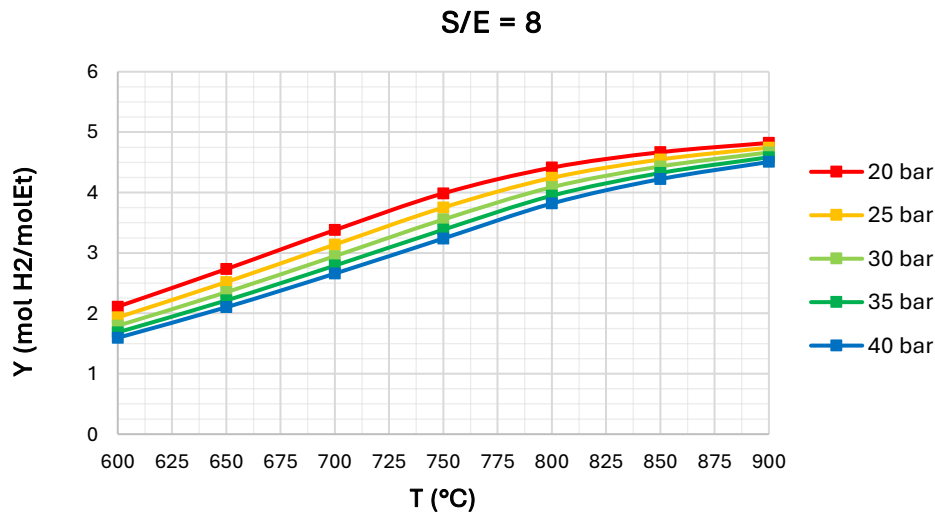
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.7 - Rendimento de hidrogênio por quantidade de etanol consumido em função da temperatura e pressão. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 7.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.8 - Rendimento de hidrogênio por quantidade de etanol consumido em função da temperatura e pressão. Razão molar entre água e etanol (S/E) igual a 8.



Fonte: Elaborado pelo autor

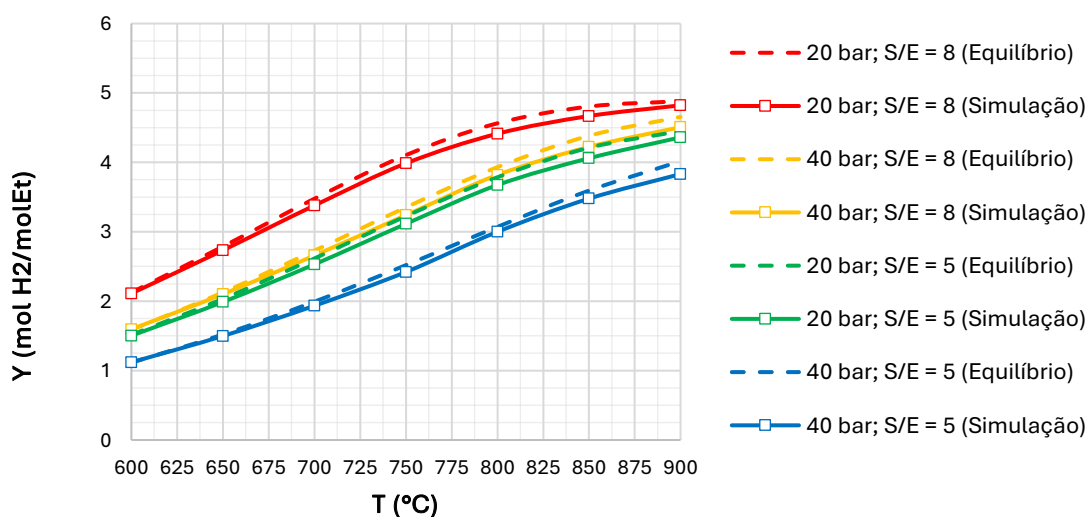
Em suma, quando é realizada a comparação em uma determinada temperatura mantendo a razão de vapor e etanol constantes, a variação de rendimento ao longo de todo intervalo de 600°C a 900°C difere de 0,32 a 0,75 mols de H₂ por mol de etanol entre a maior e menor pressão de operação em todas as proporções de vapor de água. A menor diferença acontece na situação em que as condições operacionais são as mais favoráveis para o equilíbrio da reação de reforma a vapor do metano, isto é, 900°C e S/E = 8, equivalendo a uma diferença de 7,0% entre o rendimento a 20 bar e 40 bar. Por outro lado, a maior diferença, de 34,3%, é observada em 600°C e S/E = 5, ou seja, na circunstância avaliada menos oportuna à formação de hidrogênio com base no equilíbrio.

Quando a comparação é feita ao manter a pressão e a temperatura constantes e variar a razão molar entre vapor e etanol, as diferenças de rendimento, na forma absoluta, abrangem de 0,46 a 0,87 mols de H₂ por mol de etanol para a proporção S/E igual a 8 posta ao lado da razão S/E igual a 5. Já percentualmente, as maiores e menores discrepâncias também seguem o comportamento das variáveis de equilíbrio que influenciam a reforma a vapor do metano: quando a temperatura é de 600°C e a pressão é igual a 40 bar, a diferença é de 42,5% entre S/E iguais a 5 e 8, enquanto a 900°C e 20 bar essas proporções entre vapor de água e etanol se distinguem em 10,6%.

Dessa forma, ressalta-se, novamente, a importância do equilíbrio da reforma a vapor do metano na reforma a vapor do etanol utilizando o catalisador tipo hidróxido duplo lamelar composto de Ni-Al em relação ao rendimento de hidrogênio no reformador.

No que diz respeito às cinéticas do catalisador perante a formação do hidrogênio, como a simulação do processo ocorreu com o uso do “Design Spec” para que a quantidade de catalisador do reformador fosse suficiente para a conversão total de etanol, caso a reforma a vapor do metano fosse morosa em relação às reações de consumo do álcool, isto é, a reforma e decomposição do etanol, seria percebido que o rendimento de H₂ iria ser significativamente inferior ao rendimento esperado no equilíbrio das espécies. Contudo, a Figura 4.9, que compara o rendimento de hidrogênio entre as simulações e os equilíbrios em diversas condições de operação, aponta que, embora ainda haja alguma pequena discrepância entre as curvas, o desempenho do catalisador quando suas quantidades utilizadas são suficientes nas reações que envolvem o etanol também é acompanhado de um comportamento ativo à reação de reforma a vapor do metano, o que é observado justamente pela proximidade entre as curvas de processo e de equilíbrio.

Figura 4.9 – Comparação dos rendimentos de hidrogênio do equilíbrio e das situações simuladas.



Fonte: Elaborado pelo autor

Ainda quanto à atividade catalítica, os valores de massa de catalisador calculadas pelo “Design Spec” atingindo a conversão total do etanol nas condições de simulação podem ser consultados nas Tabelas A.1 a A.5 do Apêndice A. Relata-se que a alteração da pressão

de operação causa uma variação de no máximo 3,7% das massas de catalisador estimadas entre os extremos de 20 e 40 bar quando são mantidas fixas as variáveis temperatura e S/E. Contudo, a variação da razão S/E, mantendo as outras variáveis constantes possui uma amplitude de variação maior quando comparada à pressão, apresentando diferenças de 4,9% a 29,7%, em que as maiores variações se encontram nas menores temperaturas e entre as razões S/E 5 e 8.

No que tange as quantidades absolutas de massa de catalisador, na temperatura de 900°C a simulação retornou valores entre 11,8g a 13,5g de catalisador para todas as condições avaliadas, ratificando, junto aos resultados demonstrados anteriormente, sua excelente atividade catalítica. Salienta-se que a cinética química descrita por Rossetti e colaboradores (2015) foi ajustada pelos autores com base nos dados experimentais, a pressões abaixo de 9 bar, para o intervalo de temperatura de 550°C a 650°C e não há relatos de deposição de coque ou formação de outros compostos em quantidade significativa no estudo, porém as simulações deste trabalho precisaram ser extrapoladas para compensar os equilíbrios químicos desfavoráveis à produção de H₂ no intervalo de operação econômico das pressões. Dessa forma, é sensato dizer que as massas de catalisador simuladas podem ser resultados virtuais que não correspondam à realidade em decorrência da falta de dados experimentais que validem os modelos cinéticos e produtos formados nas temperaturas de maior rendimento de H₂. Somado a isso, como o intuito do trabalho não é a realização de um projeto detalhado, outros fatores como a transferência de massa não foram considerados e, portanto, a grande quantidade de incertezas nos dá uma estimativa grosseira a respeito da quantidade do catalisador avaliado e de possíveis preocupações que inviabilizariam a aplicação desse material nas condições simuladas. Ainda assim, mesmo apesar dessas considerações, o catalisador em questão aparenta ser, com base nos resultados expostos anteriormente, significativamente ativo às reações envolvidas na reforma a vapor do etanol.

4.2. Simulação do processo

A partir das simulações de equilíbrio e das simulações preliminares do reformador, foram escolhidas 3 condições para a simulação da planta para a posterior avaliação econômica. Em vista dos rendimentos máximos sendo alcançados na temperatura de 900°C, esta foi escolhida para todas as condições avaliadas. No que diz respeito às condições de pressão e razão molar entre água e etanol, as combinações “40 bar; S/E = 8” e “20 bar; S/E = 5” foram escolhidas pelos desempenhos intermediários e similares entre si, como visto na Figura 4.9, e a condição “20 bar; S/E = 8” pelo rendimento de hidrogênio máximo dentre os

intervalos dos parâmetros avaliados nas simulações anteriores. Além disso, a comparação entre “20 bar; S/E = 5” e “20 bar; S/E = 8” se justifica porque embora apresente um rendimento menor, a condição em que a razão molar entre vapor e etanol é igual a 5 exigirá menos das utilidades do que a circunstância com maior S/E em virtude da quantidade de matéria que precisará ser pressurizada e aquecida. Já no caso da condição com pressão no reformador igual a 40 bar, o principal impacto esperado se dará no custo dos equipamentos ao compará-la à 20 bar.

Nas simulações de processo, a alimentação de etanol foi definida, com auxílio do “Design Spec”, de modo a atender a produção diária de 35,3t de hidrogênio estipulada na capacidade produtiva da planta para cada conjunto de parâmetros do reformador. Para cada situação, as quais foram denominadas “Condições 1/2/3”, os resultados de consumo das utilidades, a quantidade de matérias-primas utilizadas e o rendimento geral para posterior uso na avaliação econômica foram expostos na Tabela 4.1. De forma a tornar os resultados comparáveis a outros estudos da produção de hidrogênio que não são aplicados à síntese de amônia e que podem utilizar o hidrogênio nas condições de saída do PSA, as utilidades dos equipamentos de compressão após a etapa de purificação foram segregadas.

Tabela 4.1- Consumo das utilidades, quantidade de matérias-primas utilizadas e rendimento geral da reforma a vapor do etanol para cada conjunto de parâmetros avaliado.

Parâmetro	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Temperatura do reformador (°C)	900	900	900
Pressão no reformador (bar)	20	20	40
Razão molar entre vapor e etanol (-)	5	8	8
Vazão mássica de etanol (kg/h)	7378	6797	7137
Vazão mássica de água (kg/h)	14422	21265	22331
Eletricidade – sem compressores (KW)	124	132	155
Eletricidade – apenas compressores (KW)	2847	2847	1892
Água de resfriamento (m ³ /h)	392	446	422
Vazão de vapor - utilidade (kg/h)	11280	17450	18741
Gás natural (MMBtu/h)	75,0	85,0	86,2
Rendimento global do processo (mols H ₂ / mols C ₂ H ₅ OH)	4,56	4,95	4,71

Fonte: Elaborado pelo autor

Como já abordado no tópico de condições operacionais, o aumento da razão molar entre água e etanol (condições 2 em relação a 1) ocasiona o incremento do uso de utilidades do processo de reforma a vapor até a unidade de purificação em virtude da maior quantidade de matéria que precisa ser aquecida e pressurizada, como pode ser visto na Tabela 4.1. Por sua vez, em decorrência da pressão maior, a condição 3 também possui uma maior utilização dessas utilidades quando comparada à condição 2, uma vez que a energia específica das espécies na pressão de 40 bar é maior e a alimentação em ambas as situações se encontra sob as mesmas variáveis de estado.

Por outro lado, nota-se que a energia exigida pelos processos de compressão final do hidrogênio após a etapa de purificação é significativamente maior na pressão de 20bar. Por consequência do maior gradiente de pressões, tornou-se necessária a implementação de 3 estágios de compressão nas condições 1 e 2, cujas razões de compressão foram de 2,44, para que o hidrogênio não alcançasse temperaturas muito elevadas e as heurísticas fossem respeitadas, enquanto dois estágios de compressão, com razões de compressão iguais a 2,65, foram suficientes para atender a condição 3. Assim, a diferença das razões de compressão globais causou um impacto significativo no sistema de compressão, seja no âmbito da energia gasta para comprimir o gás como também no investimento desta parte da planta.

Acerca dos rendimentos globais de hidrogênio de cada condição, observa-se que todas apresentaram resultados acima dos rendimentos do reformador. Ainda que parte significativa de H_2 não consiga ser aproveitada durante o processo de purificação, os reatores de deslocamento gás-água permitem a otimização da geração de hidrogênio por meio da conversão do CO proveniente do reformador e, no balanço geral, isso compensa a perda de H_2 nas etapas de PSA nas situações abordadas nesta seção.

4.3. Análise econômica

Com o auxílio da ferramenta Aspen Process Economic Analyzer (APEA), com os custos de matérias-primas e utilidades presentes na Tabela 3.1 e com as estimativas de custos capitais encontrados na literatura foi possível estimar o custo operacional (OPEX) e o custo de capital (CAPEX) de cada uma das condições simuladas, os quais serão expostos nas seções a seguir.

4.3.1. OPEX

A Tabela 4.2 mostra a compilação dos custos de operação subdivididos em matérias-primas, utilidades, em que o sistema de compressão foi individualizado, e outros custos para formar a composição do custo de produção final, enquanto a Tabela 4.3 demonstra esses mesmos custos nivelados à quantidade mássica de H₂ produzido.

Tabela 4.2 – Custos de operação das condições simuladas.

Parâmetro	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Temperatura do reformador (°C)	900	900	900
Pressão no reformador (bar)	20	20	40
Razão molar entre vapor e etanol (-)	5	8	8
Custo das matérias-primas (USD/h)	4962,70	4608,65	4839,20
Custo das utilidades – Sem compressores (USD/h)	881,06	1114,71	1158,27
Custos de utilidades - Sistema de compressão (USD/h)	343,92	343,92	228,55
Outros custos (USD/h)	425,91	481,84	558,89

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 4.3 – Custos de operação específico das condições simuladas.

Parâmetro	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Custo específico das matérias-primas (USD/kg H ₂)	3,373	3,133	3,290
Custo específico das utilidades – Sem compressores (USD/kg H ₂)	0,599	0,758	0,787
Custos específico de utilidades - Sistema de compressão (USD/kg H ₂)	0,234	0,234	0,155
Outros custos (USD/kg H ₂)	0,290	0,328	0,380
Custo de operação – Sem compressão (USD/kg H ₂)	4,262	4,218	4,457
Custo de operação – Com compressão (USD/kg H ₂)	4,496	4,452	4,612

Fonte: Elaborado pelo autor

É evidente que as matérias-primas representam a parte mais significativa do custo de operação, seguida do custo com utilidades. Sendo assim, é sensato pensar que, ao contrário

de regiões em que o etanol é relativamente barato, como é o caso do Brasil, o custo da reforma a vapor do etanol poderia ser significativamente maior do que o exposto.

As condições 1 e 2 apresentaram custo de operação muito similares, nos quais o maior custo com matérias-primas da condição 1, que é decorrente de seu menor rendimento, é recuperado pela menor utilização de utilidades, haja vista a menor vazão de componentes que passa por alteração de suas variáveis de estado. Por sua vez, a condição 3 apenas se destaca positivamente no custo isolado do sistema de compressão do hidrogênio após a purificação, visto que a corrente já se encontra a uma pressão maior do que as outras avaliadas, porém, ainda assim, seu custo operacional é superior mesmo considerando a etapa de compressão.

4.3.2. CAPEX

O CAPEX da planta foi estimado com auxílio do APEA, sendo que a Tabela 4.4 exhibe as estimativas dos componentes do custo de capital de cada condição simulada para os equipamentos envolvidos no processo de reforma a vapor do etanol. Ressalta-se que o custo de catalisador do reformador não foi adicionado nas previsões de custo pelos motivos de que sua quantidade calculada era pequena, não existiam informações experimentais de sua estabilidade para que fosse estimado sua vida útil e os materiais utilizados em sua síntese são de baixo custo, assumindo-se, assim, um custo zero a esse fator. Quanto aos catalisadores dos reatores de deslocamento gás-água, assumiu-se que suas despesas estariam inclusas nos custos indiretos uma vez que causariam pouco impacto no montante total em virtude de suas ótimas estabilidades e pequeno custo devido ao uso de metais não-nobres em suas composições (REDDY et al., 2012).

Nota-se que os principais investimentos se relacionam aos reatores e compressores e, de forma geral, apesar de o aumento de S/E de 5 para 8 entre as condições 1 e 2 ocasionar o incremento dos custos, a elevação mais expressiva se pronuncia na mudança de pressão, comparada pelas situações 2 e 3, por consequência, principalmente, da necessidade de paredes de equipamentos mais espessas e resistentes para suportar a condição de operação de 40 bar.

Tabela 4.4 – Custo de capital diretos e indiretos das condições simuladas.

Componente	Cond.	Custo dos equipamentos (USD)					
		Reatores	Trocadores de calor	Bomba	Compressores	Separador	Soma
Equip.	1	4070700	230400	51200	4947800	37100	9337200
	2	4362400	268700	52800	4947800	39600	9671300
	3	6409200	266200	69400	3491800	52300	10288900
Capital Direto	1	4855100	743500	90000	5380400	202400	11271400
	2	5183700	787800	92100	5380400	214300	11658300
	3	7325200	715600	110900	3774000	223100	12148800
Capital Indireto	1	5861808	331776	73728	7124832	53424	13445568
	2	6281856	386928	76032	7124832	57024	13926672
	3	9229248	383328	99936	5028192	75312	14816016

Fonte: Elaborado pelo autor

Para o cálculo do CAPEX amortizado, admitiu-se que a vida útil da planta é de 20 anos, de forma similar a estudos de custo em plantas de reforma a vapor do metano (KATEBAH et al., 2022). Os resultados de CAPEX e CAPEX amortizado para cada condição de simulação estão contidos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valores de CAPEX dos panoramas simulados.

Condição	CAPEX (USD)	CAPEX Amortizado (USD/h)	CAPEX Amortizado específico (USD/kg H ₂)
1	24716968	141,08	0,096
2	25584972	146,03	0,099
3	26964816	153,91	0,105

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3.3. Custos de produção

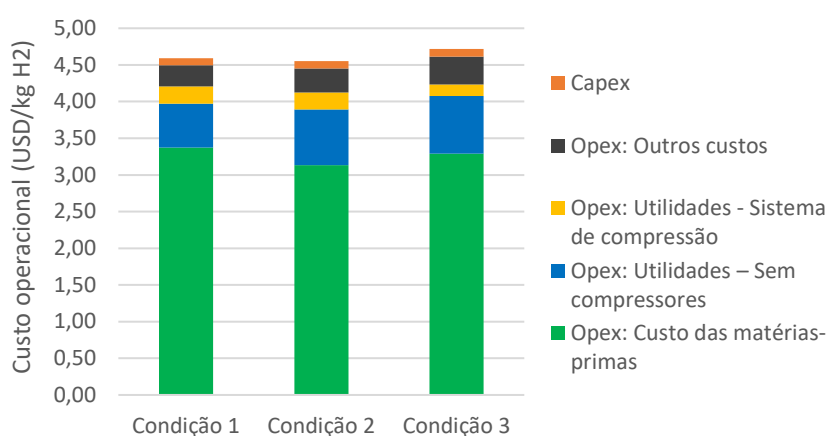
Em posse dos valores do CAPEX amortizado e do OPEX, pode-se, então, calcular os custos de produção de cada uma das condições simuladas, sendo eles expostos na Tabela 4.6 e suas componentes exibidas na Figura 4.10.

Tabela 4.6– Custos de produção do hidrogênio via reforma a vapor do etanol com e sem o sistema de compressão para as condições 1, 2 e 3.

Condição	Custo de produção sem compressão (USD/kg H ₂)	Custo de produção com compressão (USD/kg H ₂)
1	4,358	4,592
2	4,318	4,551
3	4,562	4,717

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.10 – Custos de produção do hidrogênio via reforma a vapor do etanol discretizados para cada condição simulada.



Fonte: Elaborado pelo autor

A condição 1 apresenta diferenças de apenas 0,9% em relação à condição 2 nos cenários em que há a compressão do hidrogênio no final do processo e na situação de não compressão, enquanto a condição 3 se destoa 3,6% e 5,7% da condição 2 respectivamente na mesma avaliação. Portanto, observa-se que tanto nas situações em que o hidrogênio pudesse ser consumido na pressão de saída do sistema de purificação quanto no panorama de compressão exigido para o suprimento de uma planta de produção de amônia, as condições 1 e 2 seriam as opções economicamente favoráveis à sua operação no panorama de custos de matérias-primas e utilidades levantado.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As análises e simulações de processo realizadas demonstraram resultados concordantes com o previsto pela teoria, o que mostra a coerência envolvida nos modelos cinéticos e termodinâmicos adotados. Nota-se, também, a relevância do metano presente nas reações de reforma a vapor do etanol, tornando-se um limitador do rendimento da reação em vista do seu equilíbrio termodinâmico com as outras espécies presentes nos meios reacionais. Nesse sentido, os maiores rendimentos da produção de hidrogênio observados no reformador ocorreram nas situações em que os parâmetros de processo afortunavam o equilíbrio químico do metano no sentido de formação do hidrogênio, que no conjunto de condições adotadas neste trabalho eram a pressão de 20 bar, a razão molar entre vapor de água e etanol igual a 8 e a temperatura de 900°C. Contudo, ao se avaliar o processo na conjuntura total, em que o hidrogênio ao final da cadeia deve alcançar pressões elevadas para atender a síntese de amônia, o uso da pressão de 20 bar foi acompanhado da necessidade de um terceiro estágio de compressão em oposição ao uso de apenas dois estágios de compressão presentes no sistema em que o reformador opera a 40 bar. Logo, expõe-se a complexidade que compõe o estabelecimento das condições de operação e sua necessidade da complementação da parte econômica.

Por sua vez, as análises econômicas indicaram que, quando comparados à outras tecnologias de produção de hidrogênio, os custos de produção de hidrogênio das melhores condições simuladas, que são as com o reformador operando a 900°C, 20 bar e razões molares entre vapor e etanol iguais a 5 e 8, ficam próximos aos menores custos apontados no levantamento da International Energy Agency de 2022 dos processos com energia limpa, como a eletrólise utilizando energia solar e eólica e, também, quando comparada à eletrólise a partir da energia nuclear, apresentando custos de produção de USD4,59/kg H₂ e USD4,55/kg H₂, respectivamente. Além disso, ainda considerando as flutuações de preços das matérias-primas e utilidades, as quais são os principais componentes do custo do processo, compreende-se que os valores dos cenários com esses parâmetros de processo estão em paridade.

Apesar disso, a reforma a vapor do etanol ainda se demonstra custosa quando pareada às fontes de energia fóssil, como o gás natural e o carvão, ainda que nas situações em que esses processos tenham um sistema de captura de carbono. Assim, pela visão econômica da operação, a reforma a vapor do etanol não é economicamente atrativa principalmente pelo

custo da matéria-prima, todavia, ela se mostra uma alternativa a ser estudada às tecnologias usuais que utilizam fontes renováveis e, até mesmo, uma oportunidade para casos em que o preço do gás natural esteja instável, tal como a recente crise energética que acometeu a Europa. Ressalta-se que, apesar do uso de uma matéria-prima renovável, a reforma a vapor do etanol estudada nesse trabalho ainda utilizou o gás natural como fonte de utilidade do reformador, tornando-a, assim, um processo emissor de gases provenientes de fontes fósseis, porém em menor proporção quando comparada à reforma a vapor do metano.

Por fim, uma sugestão para trabalhos futuros seria o estudo de caso da instalação em uma usina sucroalcooleira de uma unidade de produção de fertilizantes nitrogenados que contemplasse toda a produção do hidrogênio verde proveniente da reforma a vapor do etanol até o fertilizante em sua forma final, no intuito de promover sua autossuficiência nesse tipo de insumo. Uma opção ao gás natural utilizado como utilidade no reformador para tornar o processo, de fato, “verde” seria a produção e utilização de biogás produzido da biomassa gerada na usina. Além de permitir a obtenção do etanol a custos mais baixos, seria possível cogitar a integração energética com as utilidades da usina e, além disso, ao verificar a cadeia de fluxo de valor desses produtos nesse cenário, a redução de circulações de mercadorias diminuiria a quantidade de impostos aplicados sobre esses itens, o que poderia reduzir o custo do fertilizante e justificar um investimento dessa magnitude. A produção apenas da amônia ao invés de todo processo de produção de fertilizante também seria uma oportunidade a ser avaliada pelo menor investimento, maior facilidade de transporte quando comparada ao hidrogênio e por também ser uma opção que reduziria o custo do fertilizante, dada as devidas negociações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-MALAH, K.I.M. **Aspen Process Economic Analyzer (APEA)**. Aspen Plus®: Chemical Engineering Applications. 523-564. 2016.
- APPL, M. **Ammonia**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. 2006.
- ARSLAN, A.; DOGU, T. **Effect of calcination/reduction temperature of Ni impregnated CeO₂-ZrO₂ catalysts on hydrogen yield and coke minimization in low temperature reforming of ethanol**. International Journal of Hydrogen Energy, 2016.
- BOERNER, L.K. **Industrial ammonia production emits more CO₂ than any other chemical-making reaction. Chemists want to change that**. Chemical & Engineering News, 2019. Disponível em: <<https://cen.acs.org/environment/green-chemistry/Industrial-ammonia-production-emits-CO2/97/i24>>. Acesso em: 10 de junho de 2023.
- CEPEA. **Etanol**. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo (ESALQ – USP). 2023. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>. Acesso em: 29 de julho de 2023.
- COMEXSTAT. **Exportação e Importação Geral**. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. 2023. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 29 de julho de 2023.
- CRUZ, W.P., FONSECA, M.C.B. **Laryngeal Sequelae Due to Accidental Inhalation of Anhydrous Ammonia**. Int. Arch. Otorhinolaryngol.; 13(1):111-116. 2009.
- CPFL. **Tarifas CPFL Paulista**. Companhia Paulista de Força e Luz. 2023. Disponível em: <<https://www.cpfl.com.br/empresas/tarifas-cpfl-paulista>>. Acesso em: 30 de julho de 2023.
- DEMIREL, Y. **Technoeconomics and Sustainability of Renewable Methanol and Ammonia Productions Using Wind Power-based Hydrogen**. Journal of Advanced Chemical Engineering, 5(3). 2015.
- DOE. **Estimating manufacturing costs for pre-commercial technologies: A tutorial from the U.S. Department of Energy (DOE)**. U.S. Department of Energy. 2022.

Disponível em: <https://www.energy.gov/sites/default/files/2023-01/2022-11-29%20-%20Mfg%20Costs%20PDF%20%281%29_0.pdf>. Acesso em: 30 de julho de 2023.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N., & ADHIKARI, S. **Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review**. *Energy & Fuels*, 19(5), 2098–2106. 2005.

HASSAN, Q. H.; DAS, N. K. **Ammonia: A very important molecule for biological organisms to make proteins or nucleic acids**. Shahjalal Science & Technology University, Bangladesh, 2013. Disponível em: <<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/ammonia/Ammonia%20MOTM.htm>>. Acesso em: 09 de junho de 2023.

HÄUSSINGER, P.; LOHMÜLLER, R.; WATSON, A. M. **Hydrogen**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000.

HAYDARY, J. **Chemical Process Design and Simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys Applications**. John Wiley & Sons, Inc. 2018.

HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. **An overview of hydrogen production technologies**. *Catalysis Today*, 139(4), 244–260. 2009.

IEA. **Ammonia Technology Roadmap Towards more sustainable nitrogen fertiliser production**. International Energy Agency, Paris. 2022. CC BY-NC 3.0 IGO.

IEA. **Global Hydrogen Review: 2022**. International Energy Agency, Paris. 2022. CC BY-NC 4.0 IGO.

IEA. **Towards hydrogen definitions based on their emissions intensity**. International Energy Agency, Paris. 2023. CC BY-NC 4.0 IGO.

IORDANIDIS, A. A. **Mathematical Modeling of Catalytic Fixed Bed Reactors**. Ph.D. thesis, University of Twente. Enschede, The Netherlands. 2002

IRENA. **Hydrogen: A renewable energy perspective**. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. 2019.

IRENA. **Geopolitics of the Energy Transformation: The Hydrogen Factor**. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. 2022.

IRENA. **Global landscape of renewable energy finance**. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. 2023.

IULIANELLI, A.; LIGUORI, S.; WILCOX, J.; BASILE, A. **Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review**. *Catalysis Reviews*, 58(1), 1–35, 2016.

KATEBAH, M.; AL-RAWASHDEH, M.; LINKE, P. **Analysis of hydrogen production costs in Steam-Methane Reforming considering integration with electrolysis and CO₂ capture**. *Cleaner Engineering and Technology*. 2022.

MAS, V.; BERGAMINI, M. L.; BARONETTI, G.; AMADEO, N.; LABORDE, M. A. **Kinetic Study of Ethanol Steam Reforming Using a Nickel Based Catalyst**. *Topics in Catalysis*. 51(1-4), 39-48. 2008.

MEESEN, Jozef; PETERSEN, Harro. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 155 p. 2005.

NIKOLIC, D.; GIOVANOGLU, A.; GEORGIADIS, M.; KIKKINIDES, E. **Hydrogen purification by Pressure Swing Adsorption**. Conference: 10th conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES). Gulf of Naples, Italy. 2007.

OAKLEY, J. H.; HOADLEY, A. F. A. **Industrial scale steam reforming of bioethanol: A conceptual study**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(16), 8472–8485, 2010.

OGO, S.; SEKINE, Y. **Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review**. *Fuel Processing Technology*, 2020.

OLIVEIRA, E. L. G.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. **Steam methane reforming in a Ni/Al₂O₃ catalyst: Kinetics and diffusional limitations in extrudates**. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 87(6), 945–956. 2009.

RAIZEN. **Etanol: entenda o que é, para que serve e como é usado no Brasil!** Blog – Raízen. 2023. Disponível em:

<[https://www.raizen.com.br/blog/etanol#:~:text=O%20etanol%20é%20obtido%2C%20majoritariamente,de%20primeira%20geração%20\(E1G\)!>](https://www.raizen.com.br/blog/etanol#:~:text=O%20etanol%20é%20obtido%2C%20majoritariamente,de%20primeira%20geração%20(E1G)!>)>. Acesso em: 8 de Agosto de 2023.

REDDY, G. K.; KIM, S. J.; DONG, J.; SMIRNIOTIS, P. G.; JASINKI, J. B. **Long-term WGS stability of Fe/Ce and Fe/Ce/Cr catalysts at high and low steam to CO ratios—**

XPS and Mössbauer spectroscopic study. Applied Catalysis A: General, 415-416, 101–110. 2012.

RIVAROLO, M.; RIVEROS-GODOY, G.; MAGISTRI, L.; MASSARDO, A. F. **Clean Hydrogen and Ammonia Synthesis in Paraguay from the Itaipu 14 GW Hydroelectric Plant.** ChemEngineering, 3(4), 87, 2019.

ROSSETTI, M; COMPAGNONI; M. TORLI. **Process Simulation and Optimisation of H₂ Production from Ethanol Steam Reforming and its use in Fuel Cells. 1.** Thermodynamic and kinetic analysis, Chemical Engineering Journal, 2015.

SABESP. **Tarifas – Agência virtual.** Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. 2023. Disponível em: <<https://agenciavirtual.sabesp.com.br/web/guest/tarifas>>. Acesso em: 30 de julho de 2023.

SHAH, N.; PANJALA, D.; HUFFMAN, G. P. **Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane.** Energy & Fuels, 15(6), 1528–1534. 2001.

SPEIGHT, J. G. **Introduction to refining processes.** The Refinery of the Future, 2020.

TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A., BHATTACHARYVA, D. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Process.** 4. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2012.

VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. **Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells.** Chemical Engineering Journal, 2006.

TWIGG, M. V. **Catalyst Handbook, 2nd Edition.** Wolfe Publishing Ltd, 1989.

APÊNDICE A

Neste apêndice estão demonstrados os resultados das simulações envolvendo as variações das condições operacionais. A massa de catalisador do reformador é identificada como w_{cat} e as frações molares das espécies estão identificadas com a letra “x” seguida do índice identificador da substância.

Tabela A.1 – Resultados de composição, massa de catalisador e rendimento das simulações do reformador mantendo a pressão constante a 20 bar e variando a pressão e S/E.

T (K)	P (bar)	S/E (-)	w_{cat} (kg)	x_{H_2} (-)	x_{CO_2} (-)	$x_{C_2H_5OH}$ (-)	x_{CO} (-)	x_{CH_4} (-)	x_{H_2O} (-)	y_{H_2} (-)	Vazão total (kmol/h)
600	20	5	84,6645	0,193	0,102	0,000	0,013	0,141	0,551	1,50	2341
600	20	6	73,7400	0,193	0,096	0,000	0,012	0,117	0,583	1,72	2673
600	20	7	65,5921	0,192	0,090	0,000	0,010	0,099	0,609	1,92	3003
600	20	8	59,2954	0,190	0,085	0,000	0,009	0,085	0,630	2,11	3332
650	20	5	24,3837	0,246	0,105	0,000	0,025	0,118	0,507	1,99	2428
650	20	6	22,2728	0,244	0,099	0,000	0,022	0,096	0,539	2,25	2768
650	20	7	20,5314	0,242	0,094	0,000	0,020	0,080	0,565	2,50	3106
650	20	8	19,0697	0,238	0,090	0,000	0,018	0,067	0,587	2,73	3441
700	20	5	5,1869	0,300	0,103	0,000	0,042	0,092	0,463	2,53	2533
700	20	6	4,9823	0,296	0,098	0,000	0,037	0,073	0,496	2,84	2879
700	20	7	4,7993	0,291	0,094	0,000	0,033	0,059	0,523	3,12	3221
700	20	8	4,6340	0,285	0,091	0,000	0,030	0,048	0,547	3,38	3560
750	20	5	1,0093	0,352	0,093	0,000	0,068	0,064	0,423	3,11	2658
750	20	6	0,9963	0,343	0,090	0,000	0,061	0,048	0,457	3,44	3008
750	20	7	0,9843	0,334	0,087	0,000	0,055	0,037	0,487	3,73	3352
750	20	8	0,9731	0,324	0,084	0,000	0,051	0,028	0,513	3,99	3691
800	20	5	0,2106	0,395	0,078	0,000	0,100	0,038	0,390	3,67	2790
800	20	6	0,2109	0,380	0,077	0,000	0,088	0,026	0,428	3,97	3135
800	20	7	0,2113	0,365	0,075	0,000	0,080	0,019	0,463	4,22	3471
800	20	8	0,2117	0,348	0,072	0,000	0,072	0,013	0,494	4,41	3800
850	20	5	0,0491	0,426	0,081	0,000	0,104	0,025	0,364	4,06	2858
850	20	6	0,0497	0,406	0,079	0,000	0,093	0,016	0,406	4,33	3197
850	20	7	0,0502	0,385	0,076	0,000	0,084	0,010	0,445	4,53	3527
850	20	8	0,0507	0,364	0,073	0,000	0,077	0,007	0,480	4,67	3847
900	20	5	0,0129	0,451	0,087	0,000	0,103	0,017	0,343	4,36	2904
900	20	6	0,0131	0,425	0,083	0,000	0,092	0,010	0,390	4,58	3237
900	20	7	0,0133	0,399	0,079	0,000	0,084	0,006	0,433	4,73	3559
900	20	8	0,0135	0,374	0,074	0,000	0,077	0,004	0,471	4,82	3872

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela A.2 – Resultados de composição, massa de catalisador e rendimento das simulações do reformador mantendo a pressão constante a 25 bar e variando a pressão e S/E.

T (K)	P (bar)	S/E (-)	W _{cat} (kg)	X _{H2} (-)	X _{CO2} (-)	X _{C2H5OH} (-)	X _{CO} (-)	X _{CH4} (-)	X _{H2O} (-)	Y _{H2} (-)	Vazão total (kmol/h)
600	25	5	84,2234	0,177	0,100	0,000	0,012	0,147	0,564	1,37	2319
600	25	6	73,3902	0,177	0,093	0,000	0,010	0,123	0,596	1,57	2648
600	25	7	65,3065	0,177	0,088	0,000	0,009	0,105	0,622	1,75	2976
600	25	8	59,0556	0,175	0,083	0,000	0,008	0,090	0,643	1,93	3304
650	25	5	24,2406	0,227	0,103	0,000	0,022	0,125	0,522	1,82	2399
650	25	6	22,1405	0,226	0,097	0,000	0,019	0,103	0,554	2,07	2736
650	25	7	20,4081	0,224	0,092	0,000	0,017	0,086	0,580	2,30	3071
650	25	8	18,9533	0,222	0,088	0,000	0,016	0,073	0,602	2,52	3404
700	25	5	5,1486	0,280	0,102	0,000	0,038	0,101	0,480	2,33	2496
700	25	6	4,9431	0,277	0,097	0,000	0,033	0,081	0,512	2,62	2840
700	25	7	4,7592	0,272	0,093	0,000	0,030	0,066	0,539	2,89	3181
700	25	8	4,5929	0,268	0,089	0,000	0,027	0,054	0,562	3,14	3518
750	25	5	0,9965	0,331	0,095	0,000	0,061	0,074	0,439	2,88	2612
750	25	6	0,9825	0,325	0,091	0,000	0,054	0,057	0,473	3,21	2961
750	25	7	0,9696	0,317	0,088	0,000	0,049	0,045	0,501	3,49	3306
750	25	8	0,9576	0,309	0,084	0,000	0,045	0,035	0,527	3,75	3645
800	25	5	0,2062	0,378	0,076	0,000	0,097	0,045	0,404	3,47	2753
800	25	6	0,2061	0,365	0,075	0,000	0,086	0,032	0,441	3,77	3099
800	25	7	0,2061	0,352	0,073	0,000	0,078	0,024	0,474	4,03	3438
800	25	8	0,2061	0,338	0,071	0,000	0,071	0,017	0,503	4,24	3770
850	25	5	0,0477	0,411	0,077	0,000	0,105	0,030	0,377	3,88	2830
850	25	6	0,0481	0,394	0,076	0,000	0,093	0,020	0,417	4,16	3172
850	25	7	0,0485	0,375	0,073	0,000	0,084	0,014	0,454	4,38	3504
850	25	8	0,0489	0,356	0,071	0,000	0,077	0,009	0,487	4,55	3829
900	25	5	0,0135	0,438	0,084	0,000	0,104	0,021	0,354	4,20	2880
900	25	6	0,0135	0,415	0,081	0,000	0,093	0,013	0,398	4,45	3217
900	25	7	0,0128	0,392	0,077	0,000	0,084	0,008	0,439	4,63	3543
900	25	8	0,0129	0,369	0,073	0,000	0,077	0,005	0,476	4,74	3861

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela A.3 – Resultados de composição, massa de catalisador e rendimento das simulações do reformador mantendo a pressão constante a 30 bar e variando a pressão e S/E.

T (K)	P (bar)	S/E (-)	W _{cat} (kg)	X _{H2} (-)	X _{CO2} (-)	X _{C2H5OH} (-)	X _{CO} (-)	X _{CH4} (-)	X _{H2O} (-)	Y _{H2} (-)	Vazão total (kmol/h)
600	30	5	83,8996	0,165	0,099	0,000	0,010	0,152	0,574	1,27	2302
600	30	6	73,1363	0,165	0,092	0,000	0,009	0,127	0,606	1,45	2630
600	30	7	65,1016	0,165	0,086	0,000	0,008	0,109	0,632	1,63	2956
600	30	8	58,8863	0,164	0,081	0,000	0,007	0,094	0,653	1,80	3282
650	30	5	24,1390	0,213	0,102	0,000	0,020	0,131	0,534	1,69	2377
650	30	6	22,0475	0,213	0,095	0,000	0,017	0,108	0,566	1,92	2712
650	30	7	20,3219	0,211	0,090	0,000	0,016	0,091	0,592	2,14	3045
650	30	8	18,8729	0,209	0,086	0,000	0,014	0,077	0,614	2,35	3377
700	30	5	5,1233	0,264	0,101	0,000	0,034	0,108	0,493	2,17	2467
700	30	6	4,9173	0,261	0,096	0,000	0,030	0,087	0,525	2,45	2810
700	30	7	4,7328	0,258	0,092	0,000	0,027	0,072	0,552	2,71	3149
700	30	8	4,5660	0,254	0,088	0,000	0,025	0,060	0,574	2,95	3485
750	30	5	0,9883	0,314	0,095	0,000	0,055	0,082	0,453	2,70	2576
750	30	6	0,9737	0,309	0,092	0,000	0,049	0,064	0,486	3,01	2924
750	30	7	0,9603	0,303	0,088	0,000	0,045	0,051	0,514	3,30	3267
750	30	8	0,9478	0,296	0,085	0,000	0,041	0,041	0,538	3,55	3607
800	30	5	0,2033	0,363	0,076	0,000	0,093	0,051	0,417	3,29	2720
800	30	6	0,2030	0,352	0,074	0,000	0,083	0,038	0,453	3,60	3068
800	30	7	0,2027	0,340	0,072	0,000	0,075	0,028	0,484	3,86	3408
800	30	8	0,2024	0,328	0,070	0,000	0,069	0,021	0,512	4,09	3742
850	30	5	0,0468	0,398	0,074	0,000	0,105	0,034	0,388	3,73	2806
850	30	6	0,0471	0,383	0,073	0,000	0,093	0,024	0,427	4,02	3150
850	30	7	0,0474	0,366	0,071	0,000	0,084	0,017	0,462	4,25	3484
850	30	8	0,0477	0,349	0,069	0,000	0,077	0,012	0,494	4,43	3811
900	30	5	0,0129	0,426	0,081	0,000	0,105	0,025	0,364	4,06	2859
900	30	6	0,0123	0,406	0,078	0,000	0,093	0,016	0,406	4,33	3199
900	30	7	0,0124	0,385	0,075	0,000	0,085	0,010	0,445	4,53	3528
900	30	8	0,0125	0,364	0,072	0,000	0,077	0,007	0,481	4,66	3849

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela A.4 – Resultados de composição, massa de catalisador e rendimento das simulações do reformador mantendo a pressão constante a 35 bar e variando a pressão e S/E.

T (K)	P (bar)	S/E (-)	W _{cat} (kg)	X _{H2} (-)	X _{CO2} (-)	X _{C2H5OH} (-)	X _{CO} (-)	X _{CH4} (-)	X _{H2O} (-)	Y _{H2} (-)	Vazão total (kmol/h)
600	35	5	83,6483	0,155	0,097	0,000	0,010	0,155	0,582	1,19	2289
600	35	6	72,9406	0,156	0,090	0,000	0,008	0,131	0,615	1,36	2615
600	35	7	64,9452	0,156	0,084	0,000	0,008	0,112	0,640	1,53	2940
600	35	8	58,7589	0,155	0,080	0,000	0,007	0,097	0,661	1,69	3264
650	35	5	24,0623	0,201	0,100	0,000	0,018	0,136	0,544	1,58	2359
650	35	6	21,9772	0,201	0,094	0,000	0,016	0,113	0,576	1,81	2692
650	35	7	20,2574	0,200	0,089	0,000	0,014	0,095	0,602	2,01	3024
650	35	8	18,8132	0,198	0,084	0,000	0,013	0,081	0,623	2,21	3354
700	35	5	5,1053	0,250	0,100	0,000	0,032	0,114	0,504	2,04	2445
700	35	6	4,8989	0,249	0,095	0,000	0,028	0,092	0,536	2,31	2785
700	35	7	4,7140	0,246	0,091	0,000	0,025	0,076	0,562	2,56	3123
700	35	8	4,5470	0,242	0,087	0,000	0,023	0,064	0,584	2,79	3458
750	35	5	0,9827	0,300	0,096	0,000	0,051	0,089	0,464	2,55	2547
750	35	6	0,9677	0,296	0,092	0,000	0,045	0,070	0,497	2,85	2893
750	35	7	0,9539	0,290	0,088	0,000	0,041	0,056	0,524	3,13	3236
750	35	8	0,9410	0,284	0,085	0,000	0,038	0,045	0,548	3,39	3575
800	35	5	0,2013	0,350	0,076	0,000	0,090	0,057	0,427	3,14	2691
800	35	6	0,2008	0,340	0,074	0,000	0,080	0,043	0,462	3,44	3039
800	35	7	0,2003	0,330	0,072	0,000	0,073	0,033	0,493	3,71	3380
800	35	8	0,1999	0,319	0,070	0,000	0,067	0,025	0,520	3,95	3716
850	35	5	0,0462	0,387	0,072	0,000	0,105	0,038	0,398	3,59	2786
850	35	6	0,0464	0,373	0,071	0,000	0,094	0,027	0,436	3,89	3129
850	35	7	0,0466	0,357	0,069	0,000	0,084	0,019	0,469	4,13	3465
850	35	8	0,0468	0,342	0,067	0,000	0,077	0,014	0,500	4,32	3794
900	35	5	0,0125	0,416	0,078	0,000	0,105	0,028	0,373	3,94	2841
900	35	6	0,0120	0,398	0,076	0,000	0,094	0,019	0,414	4,22	3182
900	35	7	0,0121	0,378	0,074	0,000	0,085	0,012	0,451	4,43	3513
900	35	8	0,0122	0,358	0,070	0,000	0,078	0,008	0,485	4,58	3837

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela A.5 – Resultados de composição, massa de catalisador e rendimento das simulações do reformador mantendo a pressão constante a 40 bar e variando a pressão e S/E.

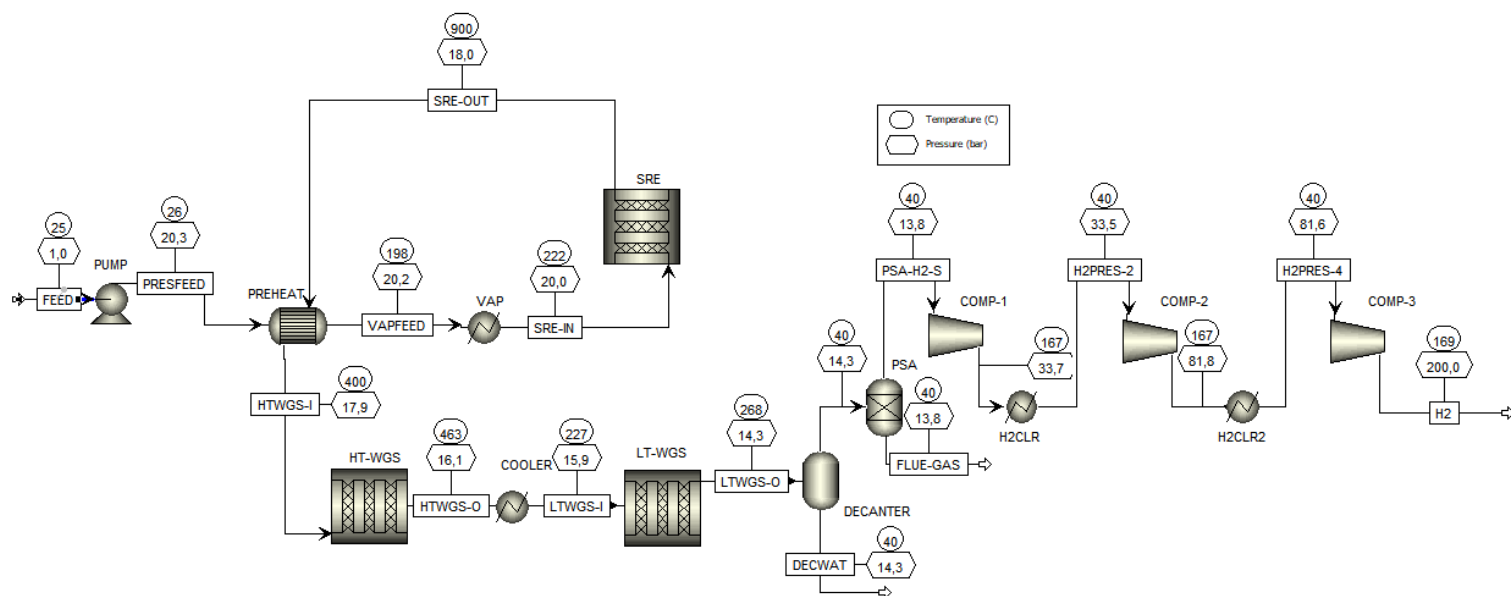
T (K)	P (bar)	S/E (-)	W _{cat} (kg)	X _{H2} (-)	X _{CO2} (-)	X _{C2H5OH} (-)	X _{CO} (-)	X _{CH4} (-)	X _{H2O} (-)	Y _{H2} (-)	Vazão total (kmol/h)
600	40	5	83,4457	0,147	0,096	0,000	0,009	0,158	0,589	1,12	2278
600	40	6	72,7833	0,148	0,089	0,000	0,008	0,134	0,621	1,28	2603
600	40	7	64,8207	0,148	0,083	0,000	0,007	0,115	0,647	1,44	2927
600	40	8	58,6582	0,147	0,078	0,000	0,006	0,100	0,668	1,60	3250
650	40	5	24,0015	0,192	0,099	0,000	0,017	0,140	0,552	1,50	2344
650	40	6	21,9219	0,192	0,093	0,000	0,015	0,117	0,584	1,71	2676
650	40	7	20,2068	0,191	0,088	0,000	0,013	0,099	0,610	1,91	3007
650	40	8	18,7659	0,189	0,083	0,000	0,012	0,085	0,631	2,10	3335
700	40	5	5,0919	0,239	0,100	0,000	0,029	0,118	0,513	1,93	2426
700	40	6	4,8850	0,238	0,094	0,000	0,026	0,097	0,545	2,19	2765
700	40	7	4,7000	0,235	0,090	0,000	0,023	0,080	0,571	2,43	3101
700	40	8	4,5327	0,232	0,086	0,000	0,021	0,068	0,593	2,66	3435
750	40	5	0,9786	0,288	0,096	0,000	0,047	0,095	0,474	2,42	2523
750	40	6	0,9633	0,284	0,092	0,000	0,042	0,075	0,507	2,72	2868
750	40	7	0,9492	0,279	0,088	0,000	0,038	0,061	0,534	2,99	3210
750	40	8	0,9361	0,274	0,085	0,000	0,035	0,050	0,557	3,24	3548
800	40	5	0,1999	0,338	0,077	0,000	0,086	0,063	0,437	3,00	2664
800	40	6	0,1992	0,329	0,074	0,000	0,077	0,048	0,471	3,31	3012
800	40	7	0,1986	0,320	0,072	0,000	0,070	0,037	0,501	3,58	3354
800	40	8	0,1981	0,310	0,070	0,000	0,064	0,028	0,527	3,82	3692
850	40	5	0,0457	0,377	0,070	0,000	0,105	0,042	0,406	3,48	2767
850	40	6	0,0459	0,364	0,069	0,000	0,094	0,030	0,443	3,77	3111
850	40	7	0,0460	0,350	0,068	0,000	0,084	0,022	0,476	4,02	3448
850	40	8	0,0462	0,335	0,066	0,000	0,077	0,016	0,506	4,22	3778
900	40	5	0,0122	0,407	0,075	0,000	0,106	0,031	0,381	3,83	2824
900	40	6	0,0118	0,390	0,074	0,000	0,094	0,021	0,421	4,12	3166
900	40	7	0,0119	0,372	0,072	0,000	0,085	0,014	0,457	4,34	3500
900	40	8	0,0120	0,353	0,069	0,000	0,078	0,010	0,490	4,51	3825

Fonte: Elaborado pelo autor

APÊNDICE B

Neste apêndice são expostos, nas Figuras B.1 a B.3, os fluxogramas de processos das condições 1, 2 e 3 com os valores de temperatura e pressão de cada corrente do processo. Por sua vez, as Tabelas B.1 a B.3 exibem as composições das correntes de entrada e de saída de cada reator.

Figura B.1 – Fluxograma de processo da condição 1.



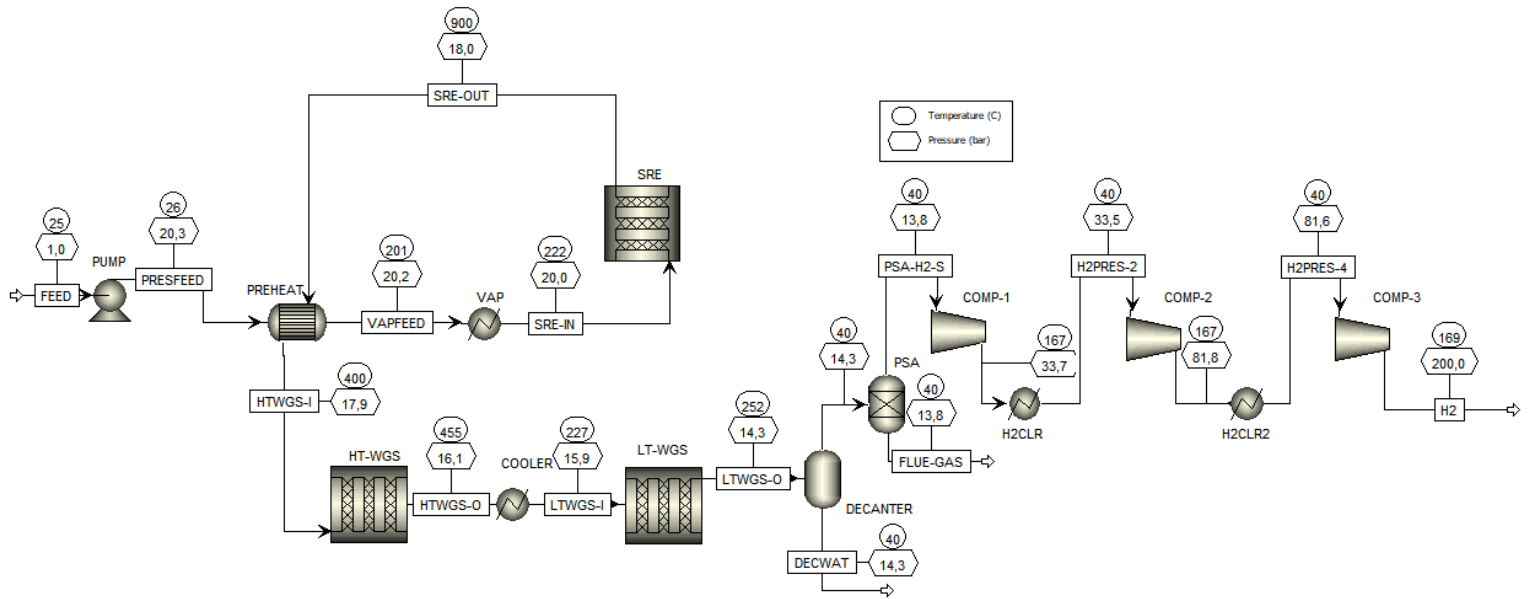
Fonte: Acervo pessoal

Tabela B.1 – Composições das correntes dos reatores da condição 1.

Parâmetro	Unidade	Reformador	Reformador	HTWGS	LTWGS
		Entrada	Saída	Saída	Saída
Vazão molar	kmol/hr	960,5	1555,1	1555,1	1555,1
X _{H2}	-	0,000	0,456	0,516	0,552
X _{CO2}	-	0,000	0,089	0,149	0,184
X _{C2H5OH}	-	0,167	0,000	0,000	0,000
X _{CO}	-	0,000	0,103	0,042	0,007
X _{CH4}	-	0,000	0,015	0,015	0,015
X _{H2O}	-	0,833	0,338	0,278	0,242

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.2 – Fluxograma de processo da condição 2



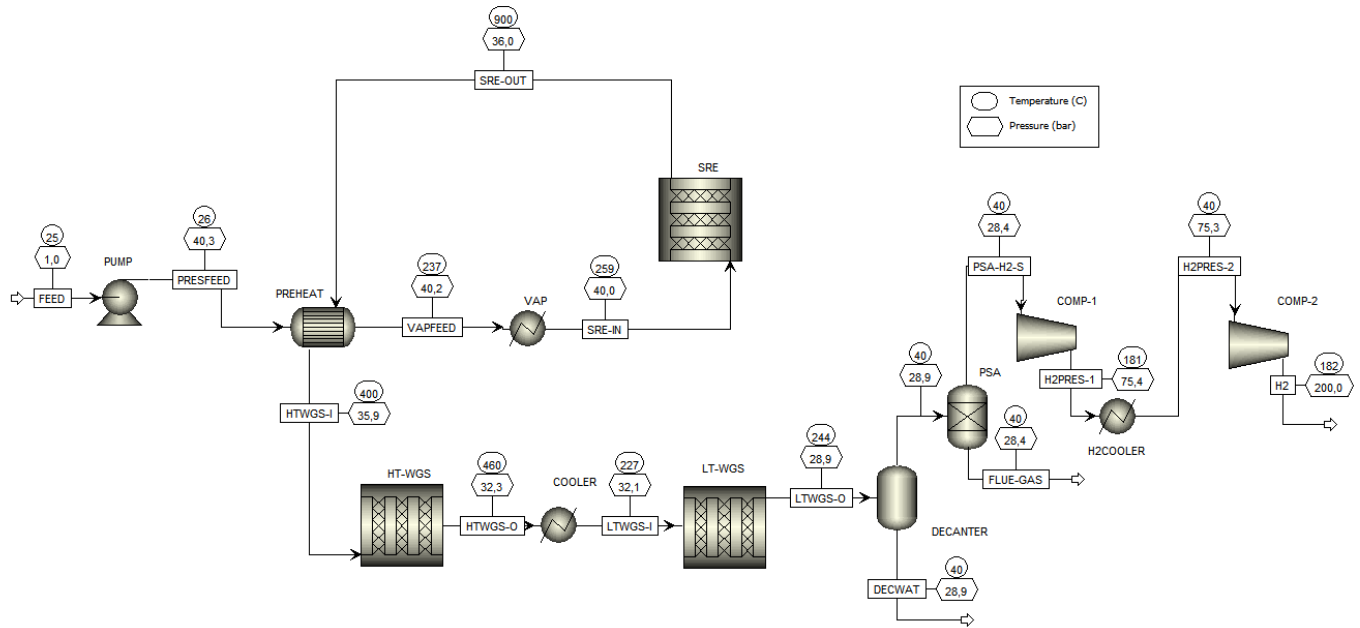
Fonte: Acervo pessoal

Tabela B.2 – Composições das correntes dos reatores da condição 2.

Parâmetro	Unidade	Reformador	Reformador	HTWGS	LTWGS
		Entrada	Saída	Saída	Saída
Vazão molar	kmol/hr	1327,5	1906,1	1906,1	1906,1
X _{H2}	-	0,000	0,375	0,432	0,450
X _{CO2}	-	0,000	0,075	0,132	0,150
X _{C2H5OH}	-	0,111	0,000	0,000	0,000
X _{CO}	-	0,000	0,077	0,020	0,002
X _{CH4}	-	0,000	0,003	0,003	0,003
X _{H2O}	-	0,889	0,470	0,413	0,395

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.3 – Fluxograma de processo da condição 3



Fonte: Acervo pessoal

Tabela B.3 – Composições das correntes dos reatores da condição 3.

Parâmetro	Unidade	Reformador Entrada	Reformador Saída	HTWGS Saída	LTWGS Saída
Vazão molar	kmol/hr	1402,4	1989,1	1989,1	1989,1
X _{H2}	-	0,000	0,355	0,415	0,432
X _{CO2}	-	0,000	0,070	0,129	0,146
X _{C2H5OH}	-	0,111	0,000	0,000	0,000
X _{CO}	-	0,000	0,078	0,018	0,002
X _{CH4}	-	0,000	0,009	0,009	0,009
X _{H2O}	-	0,889	0,488	0,429	0,412

Fonte: Elaborado pelo autor