

CENTRO UNIVERSITÁRIO DO INSTITUTO MAUÁ DE TECNOLOGIA
Escola de Engenharia Mauá
Engenharia Química

ANDRÉ CHIORATO JOÃO
LEONARDO DE MORAES PAULO
PAULO VAZ TRIVELLATO RISTORI
PEDRO VIDAL RAMIRES

Reforma de etanol para produção de hidrogênio verde no Brasil

São Caetano do Sul
2023

ANDRÉ CHIORATO JOÃO
LEONARDO DE MORAES PAULO
PAULO VAZ TRIVELLATO RISTORI
PEDRO VIDAL RAMIRES

Reforma de etanol para produção de hidrogênio verde no Brasil

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. Efraim Cekinski

Área de concentração: Engenharia Química

São Caetano do Sul

2023

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Engenheiro Álvaro de Souza Lima - IMT**

J62r

João, André Chiorato

Reforma de etanol para produção de hidrogênio verde no Brasil : hidrogênio verde / André Chiorato João... [et al.] -- 2023.
66 f. : il., color.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -- Instituto Mauá de Tecnologia, Centro Universitário, São Caetano do Sul, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Efraim Cekinski

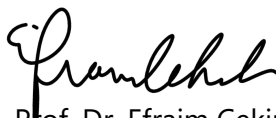
1. Hidrogênio Verde. 2. Simulação. 3. Etanol. 4. Sustentabilidade. 5. Energia renovável I. Paulo, Leonardo de Moraes. II. Ristori, Paulo Vaz Trivellato. III. Ramires, Pedro Vidal. V. Instituto Mauá de Tecnologia. Escola de Engenharia. VI. Título.

ANDRÉ CHIORATO JOÃO
LEONARDO DE MORAES PAULO
PAULO VAZ TRIVELLATO RISTORI
PEDRO VIDAL RAMIRES

Reforma de etanol para produção de hidrogênio verde no Brasil

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Químico.

Banca avaliadora:



Prof. Dr. Efraim Cekinski

Instituto Mauá de Tecnologia – Professor Avaliador e Orientador do Trabalho

Prof. Dr. Armando Zanone 

Instituto Mauá de Tecnologia – Professor Avaliador

São Caetano do Sul, 07 de dezembro de 2023.

Dedicamos este trabalho para nossos pais, amigos e professores.

AGRADECIMENTOS

É com profunda gratidão que dedicamos esta seção a todos que tornaram possível a realização deste Trabalho de Conclusão de Curso. Em primeiro lugar, expressamos nossa admiração e reconhecimento ao grupo, cuja colaboração enriqueceu significativamente este projeto. André Chiorato João, Leonardo de Moraes Paulo, Paulo Vaz Trivellato Ristori e Pedro Vidal Ramires, cada um de nós trouxe uma contribuição única e valiosa, transformando este trabalho em uma experiência coletiva memorável.

À figura central deste percurso, nosso professor orientador, Efraim Cekinski, estendemos nossos mais sinceros agradecimentos. Sua orientação perspicaz, conhecimento profundo e dedicação incansável foram essenciais para o desenvolvimento e aprimoramento deste trabalho. Apreciamos a paciência e o comprometimento demonstrados em cada fase deste processo.

Às nossas famílias, expressamos nossa profunda gratidão por serem a fonte inabalável de apoio, amor e estímulo. Seus sacrifícios e encorajamento foram pilares fundamentais que nos permitiram superar desafios e alcançar nossos objetivos acadêmicos.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho, nossa mais sincera gratidão. Esta conquista é o resultado do esforço coletivo, e cada um de vocês desempenhou um papel fundamental em nosso sucesso.

*"Nada na vida deve ser temido, apenas compreendido. Agora é o momento de entender mais,
para que possamos temer menos." (Marie Curie)*

RESUMO

Este estudo concentra-se na análise da produção de hidrogênio verde por meio de simulações realizadas no software *Aspen Plus V11*, explorando suas aplicações no contexto contemporâneo. O objetivo primordial desta pesquisa é viabilizar a produção de hidrogênio verde no Brasil, utilizando etanol proveniente da cana-de-açúcar como matéria-prima. A simulação fundamentou-se nos princípios do processo de reforma do etanol, incluindo suas condições operacionais, com o intuito de otimizar a produtividade. A abordagem da simulação envolveu análises de sensibilidade para aprimorar tanto a produção quanto os gastos energéticos do processo. Sendo assim, para a elaboração do trabalho, procurou-se entender qual modelo termodinâmico se aplica adequadamente ao processo, quais são os reagentes, bem como os produtos de cada reação e, por fim, através do dimensionamento de cada operação unitária e os cálculos necessários para se alcançar o CAPEX e OPEX da produção, foi possível adquirir todos os custos do processo. Os resultados revelaram uma conversão molar de aproximadamente 57 % de hidrogênio verde na corrente final. Ao analisar os custos de implementação e operação, foram obtidos valores de CAPEX e OPEX de R\$ 3.815.564,07 e R\$ 136.963.706,82, respectivamente. Ao concluir o trabalho, observou-se que a simulação foi bem-sucedida, pois alcançou índices satisfatórios de conversão para uma aplicação na célula de combustível SOFC (Célula de Combustível de Óxido Sólido), visto que a mesma consegue níveis de eficiência com hidrogênio impuro. Quanto aos custos incorridos e ao custo por quilograma de H₂, fica evidente que tanto o custo de produção do gás e o custo de venda dele se tornam atrativos quando considerados no contexto futuro.

Palavras-chave: Hidrogênio Verde. Simulação. Etanol. Sustentabilidade. Energia Renovável.

ABSTRACT

This study focuses on the analysis of green hydrogen production through simulations carried out in the Aspen Plus V11 software, exploring its applications in the contemporary context. The primary objective of this research is to make green hydrogen production in Brazil feasible, using ethanol from sugar cane as a raw material. The simulation was based on the principles of the ethanol reforming process, including its operating conditions, with the aim of optimizing productivity. The simulation approach involved sensitivity analyses to improve both the production and the energy costs of the process. In order to carry out this work, it was necessary to understand which thermodynamic model applies appropriately to the process, which are the reactants as well as the products of each reaction and, finally, through the sizing of each unit operation and the calculations necessary to achieve the CAPEX and OPEX of the production, it was possible to acquire all the costs of the process. The results revealed a molar conversion of approximately 57 % of green hydrogen in the final stream. When analyzing the implementation and operating costs, CAPEX and OPEX values of R\$3,815,564.07 and R\$136,963,706.82 were obtained, respectively. At the end of the work, it was observed that the simulation was successful, as it achieved satisfactory conversion rates for a SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) fuel cell application, since it achieves efficiency levels with impure hydrogen. As for the costs incurred and the cost per kilogram of H₂, both the cost of producing the gas and the cost of selling it become attractive when considered in the future context.

Keywords: Green Hydrogen. Simulation. Ethanol. Sustainability. Renewable energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Tipos de Hidrogênio.....	24
Figura 2 — Esquema do funcionamento da célula a combustível.....	30
Figura 3 — Fluxograma do ciclo neutro do etanol.....	36
Figura 4 — Esquema dos caminhos reacionais da reforma a vapor de etanol.....	41
Figura 5 — Fluxograma do Processo.....	46
Figura 6 — Produção de hidrogênio (kmol/h) em função da pressão da corrente (bar)	49
Figura 7 — Produção de hidrogênio (fração molar) em função da temperatura (°C)	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Tipos de Células a Combustível	31
Tabela 2 — Lista de componentes selecionados para a simulação	45
Tabela 3 — Temperaturas de entrada e saída no TC1	47
Tabela 4 — Temperaturas de entrada e saída no TC2	48
Tabela 5 — Dimensões dos equipamentos utilizados na simulação	51
Tabela 6 — Fator de Lang para cada tipo de processo	52
Tabela 7 — Tarifas para os serviços de abastecimento de água e/ou coleta de esgoto, para o município de SP.....	53
Tabela 8 — Composição dos custos para cálculo de CAPEX e OPEX.....	55
Tabela 9 — Composição das correntes envolvidas no processo	57
Tabela 10 — Custos de Implantação e Operação do projeto	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	JUSTIFICATIVA	25
1.2	OBJETIVOS	27
1.2.1	Objetivos Específicos	27
1.3	DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	27
1.4	QUESTÃO CENTRAL DA PESQUISA	28
1.5	CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO	29
1.5.1	Células a combustível	29
1.6	PANORAMA ECONÔMICO	32
1.6.1	Mercado	33
1.6.2	Oportunidades	34
1.7	SUSTENTABILIDADE E IMPACTO AMBIENTAL	34
1.8	IMPACTOS SOCIAIS	36
2	REVISÃO DA LITERATURA	39
2.1	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE	39
2.2	PROCESSO DE REFORMA A VAPOR	40
2.3	PROCESSO DE OXIDAÇÃO PARCIAL	42
2.4	REFORMA AUTOTÉRMICA	43
2.5	CATALISADORES	43
3	MÉTODOS	45
3.1	PREPARAÇÃO DA SIMULAÇÃO	45
3.2	FLUXOGRAMA	46
3.3	PROCEDIMENTO DE OPERAÇÃO	47
3.3.1	Corrente principal	47
3.3.1.1	PRIMEIRO TROCADOR DE CALOR (TC1).....	47
3.3.1.2	SEGUNDO TROCADOR DE CALOR (TC2)	48
3.3.2	Corrente secundária	48
3.4	DEFINIÇÃO DE PARÂMETROS DO PROCESSO:	49
3.4.1	Pressão	49
3.4.2	Temperatura	50
3.5	CATALISADORES	50

3.6	CÁLCULO DOS CUSTOS DO PROJETO	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO FINAL	57
4.2	ANÁLISE FINANCEIRA	58
5	CONCLUSÕES	61
5.1	SUGESTÕES DE CONTINUAÇÃO	61
	REFERÊNCIAS	63
	GLOSSÁRIO	65
	ÍNDICE	66

1 INTRODUÇÃO

Com a maior fração no universo, o hidrogênio desempenhou e segue desempenhando um grande papel na história e na ciência. O átomo que era incompreendido, foi descoberto por Herry Cavendish em 1766, e rapidamente alavancou mais descobertas e estudos por conta da natureza inflamável do gás que os primeiros experimentos indicaram. Fatos que levaram a idealização das primeiras células combustível, para a liberação energética do elemento, por Sir William Grove e Christian Friedrich Schönbein no século XIX e sua factibilidade no século seguinte por Francis Bacon Thomas (CHANNEL, 2019).

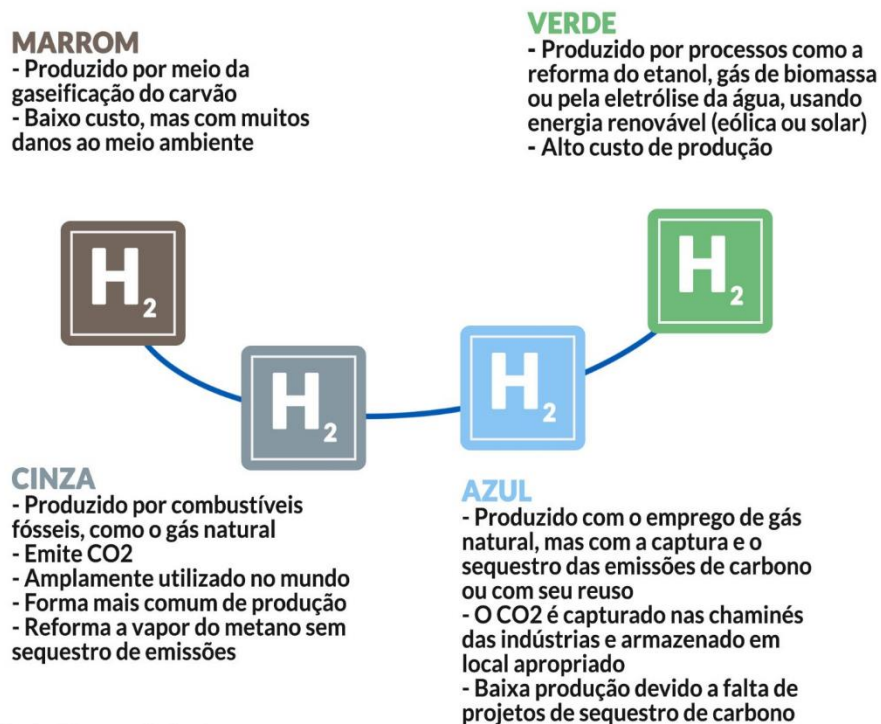
Desde então, o hidrogênio começou a fazer parte da indústria de larga escala, para diferentes propósitos ao decorrer dos anos. Com as demandas do início do século XX a matéria-prima foi destinada principalmente aos processos produtivos de formação de amônia para fertilizantes e na refinação do petróleo, no entanto, a partir da metade do século para atualidade o hidrogênio ganhou força como propelente em foguetes em detrimento a corrida tecnológica marcada pelo pioneirismo nas expedições espaciais durante a guerra fria. Atualmente o foco científico com hidrogênio está voltado em captar a energia proveniente da quebra molecular do gás (CHANNEL, 2019).

O mundo inteiro está buscando formas para a descarbonização das indústrias em prol da redução de gases efeito estufa, muitas vezes gerados para a produção energética. Desta forma, como uma ação global, o Acordo de Paris¹ teve como proposito limitar o aquecimento global em 1,5 °C em relação a era pré-industrial. Para que o proposto seja alcançado é essencial que as fontes energéticas não sustentáveis sejam substituídas e o hidrogênio é uma das soluções (BEZERRA, 2021).

¹ O tratado internacional, Acordo de Paris, tem como finalidade combater o aumento da temperatura que por sua vez foi causada por humanos. Seu objetivo principal é prevenir que o aquecimento global siga em uma constante prejudicial. É considerado o compromisso mais importante para frear o aquecimento global, uma vez que o documento predecessor - Protocolo de Kyoto, não obteve sucesso, com os países participantes não cumprindo as metas estabelecidas pelo protocolo.

Apesar da sua vasta abundância citada anteriormente, sua forma pura (H_2) é rara na natureza, desta forma, diferentes processos produtivos levam a disponibilidade do gás. Há diversas nomenclaturas para os diferentes processos produtivos do hidrogênio.

Figura 1 — Tipos de Hidrogênio.



Fonte: GOVERNO FEDERAL, 2023.

Esta gama de maneiras de se produzir o hidrogênio vem crescendo conforme novas utilidades do gás foram descobertas, aumentando sua aplicação na industrial e conseqüentemente sua demanda global. No entanto quando visamos a descarbonização do planeta apenas algumas, das apresentadas, se enquadram para completar o déficit em períodos de baixa disponibilidade das energias de fontes renováveis variáveis (eólica/solar/hídrica) (WIDERA, 2020).

De acordo com a iniciativa global, formada por 132 CEO's das maiores empresas de energia, transporte que visam desenvolver a economia do hidrogênio, Hydrogen Council a expectativa é que até 2050 o mercado do gás seja avaliado em US\$ 2,5 trilhões, cerca de 20 % de toda demanda energética global (ENGINEERING, 2004).

Entretanto, para que todo esse potencial seja alcançado é essencial que a produção desse hidrogênio seja livre de carbono (EPE/DEA/SEE, 2022). O Brasil, por sua vez, tem a possibilidade de ser um dos grandes produtores da geração sustentável fonte energética. Sendo o segundo maior produtor de etanol no mundo, a reforma do etanol é um dos novos métodos para a produção do hidrogênio denominado verde (H2V) (Renewable Fuels Association, 2022).

Por fim, apesar de processos de produção definidos, a transição energética global ainda não é viável, e exigirá alguns avanços tecnológicos na produção, uso e armazenamento para transporte. Assim como definir regulamentações apropriadas em países consumidores e produtores, e o estímulo para que seja possível a criação de cadeias produtivas provenientes de H2V (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019).

Este trabalho tem como objetivo a revisão da tecnologia do hidrogênio, explorar uma alternativa viável de produção de energia limpa, com o intuito de contribuir com a descarbonização do planeta, através do uso de hidrogênio como combustível, para por fim viabilizar economicamente a criação de uma planta industrial para este processo. Este trabalho está dividido em partes, formando o escopo do estudo, primeira, a contextualização sobre o hidrogênio, aplicações e formas produtivas. Segunda, conceitos sobre hidrogênio verde e a seu potencial no cenário industrial brasileiro. Terceira, apresentação do processo de reforma do etanol para a formação do hidrogênio verde, bem como aspectos do processo no software de simulações químicas *Aspen Plus V11*. Quarta, os cálculos econômicos do processo produtivo, fornecido pelo aperfeiçoamento da simulação após análises de sensibilidade de condições físicas do processo. Assim como a demonstração do melhor local para a implementação. Finalmente se aborda sobre a viabilidade do processo com uma boa alternativa para tomar a parcela de fornecimento do gás para fins energéticos.

1.1 JUSTIFICATIVA

Buscou-se maneiras alternativas para produção de energia que sejam mais ecológicas e sustentáveis devido ao aumento da conscientização sobre os impactos ambientais e o crescimento da demanda energética global. Uma forma promissora encontrada para o cenário

que o mundo se encontra é a utilização de hidrogênio como combustível, uma vez que é reconhecido como fonte de geração de energia altamente ecológica.

O grande desafio desta nova fonte é a produção do hidrogênio em larga escala pronto para o consumo. Técnicas atuais sustentáveis como eletrólise da água consomem um volume muito grande, tanto de espaço físico, quanto de energia elétrica. Com isso, o objetivo do estudo foi estudar um processo viável que possa ser feito em espaços menores e com menos consumo de energia elétrica. Optou-se pelo processo de reforma do etanol para produção de hidrogênio, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores dessa matéria prima devido a sua larga produção de cana de açúcar, em que o melaço é fermentado e o etanol é um dos produtos obtidos.

Existem duas maneiras de se realizar a reforma do etanol, a primeira é a reforma a vapor que se trata de um processo que promove a conversão de uma mistura de hidrocarbonetos e vapor de água. É o processo mais empregado para a produção de hidrogênio em escala industrial.

A segunda maneira é o processo de reforma autotérmica, que consiste em uma combinação dos processos de reforma a e oxidação parcial ocorrendo em duas etapas catalíticas com um rigoroso controle na quantidade de oxigênio que irá entrar na mistura. Uma etapa ocorre em altas temperaturas "reações de reforma a vapor – *Steam Reforming Reactions (SRR)*" e a outra etapa em temperaturas mais baixas "reações de troca água-gás | *Water Gas Shift Reactions (WGSR)*" (C. H. F. DA SILVA, 2009).

Desta forma, o desenvolvimento de rotas alternativas para a produção de hidrogênio se torna cada vez mais atrativo e desejável, pois o processo é interessante tanto de forma econômica quanto ambiental. A reforma do etanol para a produção de hidrogênio é uma alternativa bastante atrativa devido as suas vantagens tais quais, suas propriedades termodinâmicas permitem a alta conversão de etanol e hidrogênio em temperaturas acessíveis, o etanol é menos tóxico que o metanol e gasolina, e o Brasil já possui a infraestrutura requerida para a produção de etanol.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é simular um processo de produção de hidrogênio verde no Brasil, cuja matéria prima é o etanol, proveniente da cana-de-açúcar. Almejando esta meta, objetiva-se também o estudo de viabilidade do uso de combustível renovável para produção de hidrogênio, contribuindo positivamente para a descarbonização do planeta.

Além disso, buscou-se entender os princípios e condições de operação da produção, para que assim, sejam realizadas melhorias na produção e, conseqüentemente garantir uma maior conversão nas reações.

1.2.1 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, têm-se:

- a) Análise financeira de processo, considerando custos de implementação e operação;
- b) Explorar as vantagens e aplicações deste novo combustível;
- c) Analisar os principais mercados e setores que serão diretamente afetados por esta implementação;
- d) Estudar o impacto ambiental considerando o processo de produção.

1.3 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

Tendo em vista as altas e constantes emissões de carbono ao redor do globo, diversos países começaram a buscar e adotar uma forma de combater este problema. Globalmente, por exemplo, começaram a utilizar carros elétricos, visando a diminuição do uso de motores a combustão. Em países como Estados Unidos e Brasil, que possuem uma vasta expansão territorial, através da agricultura é possível encontrar alternativas para a diminuição de fontes de energia não renováveis.

Levando em consideração o contexto apresentado, objetiva-se a redução do problema mostrado, através da produção de hidrogênio verde proveniente do etanol, obtido através do refino da cana de açúcar no Brasil. Já nos Estados Unidos, a produção de etanol é feita usando milho como matéria-prima. O hidrogênio pode ser utilizado como fonte de energia limpa para qualquer tipo de processo, visto que sua combustão gera água em forma de vapor como produto. Suas aplicações variam de células a combustível para veículos, geração de eletricidade, uso em setores industriais, armazenamento de energia, reforços de redes de gás, até utilização comercial e residencial. Estas aplicabilidades mostram o quanto esta forma de energia pode ser flexível e versátil, podendo ser introduzida e aplicada em todo o mundo.

1.4 QUESTÃO CENTRAL DA PESQUISA

Espera-se que o presente trabalho contribua com a viabilização do hidrogênio verde para as altas demandas energéticas atuais e sirva como uma rota de estudo para aumentar a participação deste combustível na indústria. Além disso, o trabalho contribuiu para verificar a viabilidade econômica do processo.

Um dos resultados diretos esperados é uma redução substancial das emissões de gases de efeito estufa, o que terá um efeito benéfico na mitigação das mudanças climáticas. A produção de H₂V a partir da reforma do etanol pode substituir fontes de energia mais poluentes, ajudando a atingir metas de sustentabilidade e a caminhar para uma matriz energética de baixo carbono em todo o mundo. Além disso, a adoção dessa tecnologia pode levar a um fornecimento de hidrogênio mais confiável e estável, que é amplamente utilizado em várias áreas de trabalho.

Ademais, ao avaliar os aspectos econômicos, objetiva-se determinar os custos associados à instalação e operação dessa rota de produção, bem como estimar a viabilidade financeira em relação aos métodos tradicionais de produção de hidrogênio.

Por fim, o tema principal da pesquisa é sobre os benefícios diretos que a reforma do etanol pode trazer para a produção de hidrogênio verde, enfatizando sua capacidade de diminuir as emissões de gases de efeito estufa, melhorar a segurança energética e ajudar na transição para uma economia e emissão de baixo carbono. A viabilidade técnica e financeira desse método inovador também será avaliada por meio da aplicação de análises econômicas e termodinâmicas.

1.5 CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO

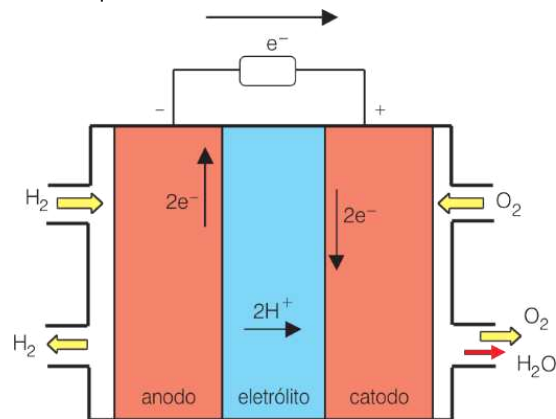
Como contribuição essencial, pode-se destacar que o processo desenvolvido no presente trabalho viabiliza métodos de produção de H_2 utilizando rotas alternativas do usual, que seriam comumente feitas a partir de combustíveis fósseis. A partir desta nova fonte de energia, é possível aplicá-la em diversos setores, porém, o de maior atuação seria o automobilístico, visto que as células a combustível já são utilizadas.

1.5.1 Células a combustível

As células de hidrogênio, também conhecidas como células a combustível (CC), são dispositivos eletroquímicos capazes de converter a energia química contida no hidrogênio em energia elétrica e água. Estas células são uma alternativa atual para a substituição dos combustíveis fósseis no mercado, visando uma fonte mais limpa e menos nociva de produção energia.

O processo operacional de uma célula a combustível fundamenta-se na alimentação constante de gases, como o hidrogênio e o ar, para uma bateria, em que nela ocorrerá uma reação entre esses gases, mediada por um catalisador, resultando na geração de energia. A reação global entre o hidrogênio e o ar é dado por $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + Q$, sendo Q a energia liberada. A Figura 2 apresenta um esquema de funcionamento da célula a combustível.

Figura 2 — Esquema do funcionamento da célula a combustível.



Fonte: (adaptado de Villullas *et al.*)

Após a introdução dos gases na célula, o hidrogênio reagirá com o catalisador, podendo o mesmo ser de platina-rutênio, platina-irídio ou outros metais, liberando elétrons e produzindo H^+ que serão transportados através do eletrólito. Quanto aos elétrons, serão conduzidos por um circuito externo, gerando um fluxo elétrico que resultará em uma potência e corrente elétrica (CEMIG, 2023).

Existem sete variedades de células a combustível e elas se distinguem essencialmente pelos componentes que as constituem, pela faixa de temperatura em que operam e pela pureza do gás empregado. A Tabela 1 mostra os tipos e condições operacionais de cada uma.

Tabela 1 — Tipos de Células a Combustível

Tipo	Eletrólito	Temperatura de Operação (°C)	Eficiência (%)	Potência (kW)	Aplicações
AFC	Hidróxido de Potássio	60-90 °C	45 - 60	até 20	Submarino, naves espaciais
DMFC	Membrana de Troca de Prótons	60-130 °C	40	<10	Portáteis
MCFC	Carbonato Fundido Líquido	600-800 °C	45 - 60	>1000	Estações de Energia
PAFC	Ácido Fosfórico Líquido	160-220 °C	36 - 38	>50	Estações de Energia
PEMFC	Membrana de Troca de Prótons	70-120 °C	40 - 60	até 250	Carros, Ônibus, Energia Residencial
SOFC	Cerâmica	800-1000 °C	50 - 65	até 1000	Estações de Energia
DEFC	Membrana de Troca de Prótons	60-130 °C	20	<10	Estações de Energia

Fonte: Linardi, Marcelo. São Paulo, 1999.

Legenda: AFC – Célula a Combustível Alcalina; DMFC – Célula a combustível de metanol direto; MCFC – Célula a combustível de carbonato fundido; PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico; PEMFC – Célula a combustível com membrana com troca de próton; SOFC – Célula a combustível de óxido sólido; DEFC – Célula a combustível de etanol direto.

1.6 PANORAMA ECONÔMICO

Atualmente, de acordo com a AIE (Agência Internacional de Energia), cerca de 99 % do hidrogênio produzido é advindo de fontes não renováveis e menos de 0,1 % é produzido via eletrólise da água.

Tendo em vista os números acima, é notável que a relação de produção de fontes não renováveis e renováveis é abrupta. Porém, apesar desta diferença gritante, este cenário mudará rapidamente, pois diversas empresas privadas como Raízen, Repsol, Shell, Toyota, NeoEnergia, AES, dentre outras, estão com projetos de H2V em andamento, aumentando as expectativas de uma produção de larga escala sustentável.

A maioria das empresas citadas acima buscam, majoritariamente, pela implementação de seus projetos de energia renovável no Nordeste. Devido sua posição estratégica, com bons ventos e abundância de sol, a região Nordeste do Brasil é uma localidade estratégica para que o Brasil venha a atingir a neutralidade carbono e desponte como um dos principais fornecedores do mercado de H2V (Canal Solar, 2023).

Somente em janeiro deste ano, a região brasileira produziu mais de 9200 MW médios de energia solar e eólica, segundo informações da CCEE (Câmara de Comercialização de Energia Elétrica). Refere-se a um valor que, de acordo com o órgão, fortalece a capacidade da região para se tornar um centro de desenvolvimento de uma fonte que não produz emissões de carbono e que possui potencial de geração tanto por meio de turbinas eólicas em terra (onshore) quanto no mar (offshore), além de instalações de energia solar fotovoltaica (HEIN, 2023).

O setor público também vem investindo na produção sustentável, como a União Europeia (EU) se comprometeu a investir U\$ 430 bilhões em hidrogênio sustentável até 2030 e Joe Biden que reforçou a importância que a produção do gás sustentável deva alcançar o mesmo custo da não renovável até 2031.

Coalizões globais como a Green Hydrogen Catapult (Catapulta de Hidrogênio Verde), formada por sete empresas multinacionais ACWA Power, CWP Renewables, Envision, Iberdrola, Ørsted, Snam e Yara, tem como objetivo reduzir custos da produção verde em até U\$ 2 por quilograma. Ademais, pretende multiplicar a indústria em 50 vezes até 2050.

Além disso, o banco de investimento Goldman Sachs estimou que o mercado de hidrogênio verde ultrapassará U\$ 11 trilhões em 2050 (BERNARDO, 2023).

1.6.1 Mercado

O mercado-alvo para esta solução inclui vários setores industriais e de energia para enfrentar desafios críticos e aproveitar as oportunidades emergentes.

O mercado de energia sustentável é alvo prioritário, devido à crescente conscientização sobre as questões ambientais e a busca de alternativas às fontes convencionais de energia. A produção de hidrogênio verde pela reforma do etanol atende a esse requisito e oferece uma solução de baixa emissão de carbono, que pode ajudar a reduzir as emissões de gases de efeito estufa e garantir uma transição mais suave para uma matriz energética limpa.

Além disso, outros mercados também serão afetados de maneira positiva, por exemplo o químico e petroquímico, pois esta maneira de produção viabilizará um alcance mais fácil deste componente para futuros processos.

Outro mercado de imensa importância a ser diretamente afetado será o automobilístico, pois esta fonte de energia substituirá os combustíveis fósseis. O uso do hidrogênio nos motores não emitirá dióxido de carbono, ao invés disso o produto da reação química eletrolítica é o vapor de água.

1.6.2 Oportunidades

O hidrogênio em todas as suas formas, incluindo o hidrogênio verde, está sendo considerado como uma das principais alternativas para o combater o aquecimento global e contribuir para a descarbonização do planeta. O H₂ é, por sua vez, o gás mais abundante do planeta, com uma alta quantidade energética, porém com uma baixa densidade, o que acaba dificultando seu transporte.

Das inúmeras formas de hidrogênio, o verde, mais especificamente, possui um potencial de ser utilizado em indústrias que possuem alto consumo de combustíveis fósseis altamente contaminantes, sendo elas as siderúrgicas, aviação, navegação, indústrias automobilísticas e químicas.

Nos dias atuais, as indústrias siderúrgicas representam 8 % das emissões mundiais, porém essas taxas podem diminuir caso o hidrogênio verde comece a ser utilizado na redução direta do ferro para o aço.

Além disso, os transportes aéreos e navais vem enfrentando grandes desafios na substituição dos seus combustíveis e grandes empresas veem o hidrogênio verde como uma boa alternativa para substituir os atuais combustíveis.

Outro fator primordial que diferencia o Brasil é que o mesmo possui uma vasta expansão territorial que influencia positivamente para o plantio da matéria-prima, que no caso é a cana-de-açúcar, para a produção do etanol que será utilizado processo de reforma para a produção de hidrogênio.

1.7 SUSTENTABILIDADE E IMPACTO AMBIENTAL

Devido à ação humana, as altas emissões de gases poluentes na atmosfera terrestre se tornaram desenfreadas e, como consequência, estes gases que se acumularam ao redor do globo estão retendo parte da energia que deveria estar saindo do globo. Por este motivo, as taxas de temperatura aumentaram gradativamente, desencadeando o efeito estufa.

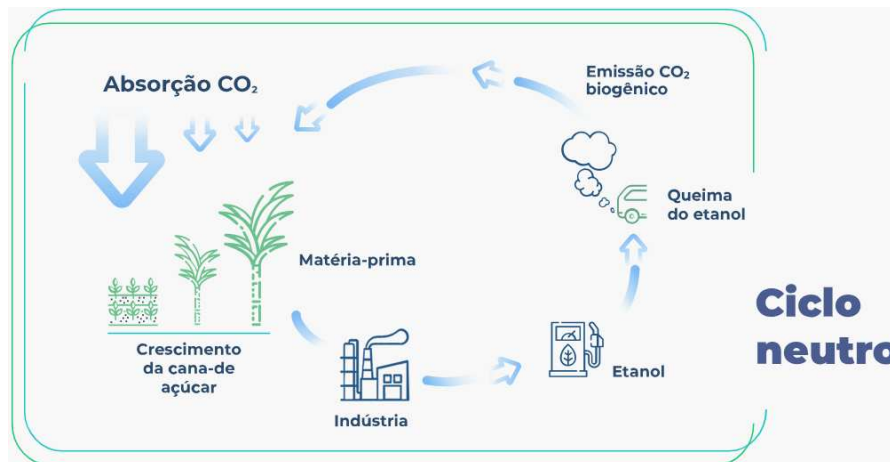
Analisando o contexto químico, aproximadamente 86 % das emissões globais de dióxido de carbono (CO_2) têm origem nas instalações industriais. Esse fenômeno é atribuído ao fato de que os combustíveis fósseis, tais como petróleo e carvão, desempenham o papel predominante como fontes de energia nesse segmento. A emissão constante de dióxido de carbono (CO_2) resulta da combustão desses combustíveis (ARTHUR, 2022).

Tendo em vista que o processo abordado, no presente trabalho apresenta a produção de combustível verde a partir do etanol proveniente da cana de açúcar, uma das matérias-primas mais importantes do Brasil, e haverá emissão de CO_2 ao final do processo, existem várias tratativas para amenizar a emissão de carbono a ser lançada à atmosfera.

Fora isso, foi feito um estudo sobre a sustentabilidade de um processo industrial, como a produção de hidrogênio, que utiliza etanol como insumo:

A produção de uma tonelada de cana-de-açúcar consegue captar 1,54 t de CO_2 (PAULA *et al.*, 2009). No processo de industrialização dessa cana, há a emissão de GEE (Gases do Efeito Estufa) (GARCIA, 2010), que está na grandeza de 1,54 t CO_2 eq/há.ano. Considerando uma produtividade de 73 toneladas por hectare (BRUMATTI, 2022), essa emissão de CO_2 seria perto de 211 kg de dióxido de carbono por tonelada. Tendo em vista que uma tonelada de cana produz em média 85 litros de etanol (NOVACANA, 2023) e cada litro de etanol tem o potencial de emitir 2,716 kg de CO_2 (POTENCIAL DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE CO_2 EM PROJETOS DE PRODUÇÃO E USO DE BIOCOMBUSTÍVEIS, 2005), esses 85 litros emitem cerca de 231 kg novamente para a atmosfera. O fluxograma a seguir representa o ciclo neutro do etanol:

Figura 3 — Fluxograma do ciclo neutro do etanol



Fonte: (UNICA, 2022)

Dessa forma, é possível fazer o cálculo de captação de dióxido de carbono pela seguinte fórmula:

Captação (CO₂ em kg por ciclo do etanol) = Captação (Crescimento da cana) – Emissão (Industrialização) – Emissão (Uso do Etanol)

Captação (CO₂ em kg por ciclo do etanol) = 1540 – 211 – 231 = 1098 kg

Ou seja, usando uma base de 1 tonelada de cana-de-açúcar plantada, após todo o ciclo do etanol apresentado anteriormente, há um saldo positivo de remoção de dióxido de carbono da atmosfera de aproximadamente 1,1 t.

1.8 IMPACTOS SOCIAIS

No contexto de impacto social, a fabricação de hidrogênio a partir da reforma do etanol estimula o surgimento de novas empresas para plantação de cana-de-açúcar e também produção do etanol, que são as matérias-primas para produção do hidrogênio.

Outro ponto importante a se ressaltar é o Acordo de Paris, que foi um tratado internacional aprovado e assinado pelos 195 países da UNFCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change), que visa a redução de gases de efeito estufa. Neste tratado foi apresentado as metas para o desenvolvimento sustentável que tem como objetivo fomentar políticas

públicas contra pobreza, proteger o planeta e garantir que todas as pessoas desfrutem de paz e prosperidade até 2030 (LARA, 2023).

Além disso, é relevante destacar que, à medida que ocorrem investimentos tanto do setor privado quanto do público, a cadeia de produção de hidrogênio tende a expandir-se progressivamente. Esse crescimento estimula o surgimento de diversas empresas, as quais, por sua vez, contribuem para a geração de empregos na população. Essas oportunidades de trabalho podem abranger diferentes etapas da cadeia produtiva, incluindo empresas responsáveis pela produção de matéria-prima, pela transformação de cana-de-açúcar em álcool e, ainda, pela própria produção do hidrogênio.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção, serão abordadas as referências bibliográficas para a construção do conteúdo teórico do presente trabalho.

2.1 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE

No cenário atual, marcado pelo contínuo progresso tecnológico e pelo crescente interesse da sociedade por fontes de energia ecologicamente sustentáveis, têm emergido oportunidades renováveis notáveis. Entre essas oportunidades, destaca-se de maneira proeminente o conceito do hidrogênio verde. Esta inovadora tecnologia viabiliza a extração do hidrogênio sem a emissão de dióxido de carbono (CO_2), revelando-se como uma ferramenta de grande eficácia na produção de combustíveis limpos (INOVA TECH, 2019).

O hidrogênio verde, diferentemente dos métodos tradicionais de obtenção de hidrogênio, não contribui para a liberação de gases de efeito estufa no processo de produção. Esse método sustentável envolve a utilização de fontes de energia renovável, como a solar e a eólica, para alimentar a eletrólise da água, separando suas moléculas em hidrogênio e oxigênio. O resultado é a obtenção de hidrogênio livre de impurezas e de resíduos poluentes, o que o torna um componente valioso na transição para um sistema energético mais limpo.

No entanto, há a grande necessidade de se desenvolver rotas alternativas para a obtenção de hidrogênio verde que se diferenciam da eletrólise. O etanol no caso, é uma boa opção pelo fato do mesmo ser menos tóxico quando comparado a outros combustíveis e é abundante em países como os EUA e o Brasil. No contexto dos processos de produção de hidrogênio a partir de metano e etanol, existem três reações que se destacam: a reforma a vapor (SR), a oxidação parcial (POX) e a reforma autotérmica (ATR) (C. H. F. DA SILVA, 2009).

2.2 PROCESSO DE REFORMA A VAPOR

O processo de reforma do etanol para a produção de hidrogênio é uma prática que, atualmente, vem chamando bastante atenção principalmente nos países produtores de cana-de-açúcar por ser uma matéria prima de baixo custo, como é o caso do Brasil. O consumo de hidrogênio tem aumentado nos últimos anos, sendo principalmente no refino de petróleo, produção de amônia e em células a combustível (G. CAMBAÚVA, S. C. M. MIZUNO, J. B. O. SANTOS, 2017).

Com a alta demanda do gás, métodos de sua produção vêm sendo explorados cada vez mais. A produção deve ser em larga escala, a oferta ampla, e limpa para que a energia proveniente do gás seja considerada como mercado alvo de grandes indústrias. Logo é de se considerar que a cana-de-açúcar é uma dessas opções. Com um acréscimo de 5,4 % entre 2022 e 2023 (GRILLI, 2023), o insumo do etanol é visto como uma matéria-prima, além de sustentável, de vasta demanda e boa produtividade. Seu co-reagente, a água comumente disponível em indústrias não necessita retirar a mesma para o processo sendo também um incentivo para a escolha do processo.

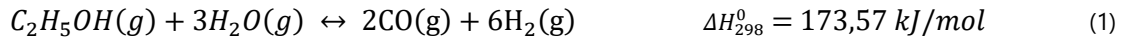
O processo de reforma a vapor é o processo mais empregado para a produção de hidrogênio em escala industrial. Trata-se de processo catalítico em mais de uma etapa, endotérmico e que promove a conversão de uma mistura de hidrocarboneto e vapor de água. Como principais vantagens para o uso desse tipo de reforma podem-se citar: o alto rendimento da produção de hidrogênio, não exige planta de oxigênio no local, apresenta menor risco de inflamabilidade. A desvantagem desse processo é o fato dele ser endotérmico, resultando em um maior gasto energético (SILVA, SOUSA e SILVEIRA, 2010).

A reação de reforma ocorre em duas fases, a reforma a vapor e a reação de troca gás (*shift*). Na primeira fase, ocorre a transformação catalítica da mistura de combustível e vapor d'água em um fluxo de gases de síntese. Este fluxo geralmente consiste principalmente em H_2 e CO_2 como produtos principais, enquanto CO , CH_4 e outros subprodutos secundários são gerados em proporções que variam de acordo com os parâmetros operacionais do processo de reforma.

Por outro lado, na etapa subsequente do processo, conhecida como *shift*, parte do CO é removida, e hidrogênio adicional é produzido por meio de uma reação catalítica reversível e exotérmica entre CO e vapor d'água.

As equações abaixo descrevem as etapas da reforma.

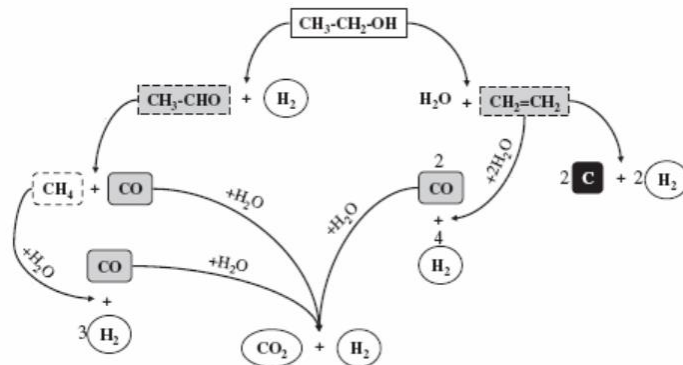
Fonte: (C. H. F. DA SILVA, 2009)



Para que a reação etanol-água se torne viável, o meio reacional deve estar ao mínimo 230 °C gerando hidrogênio, óxidos de carbono e metano como principais produtos.

Na Figura 4 pode-se observar com mais detalhes os caminhos reacionais possíveis para a formação dos produtos.

Figura 4 — Esquema dos caminhos reacionais da reforma a vapor de etanol



Fonte: (Vizcaíno, A. J. et al., 2006)

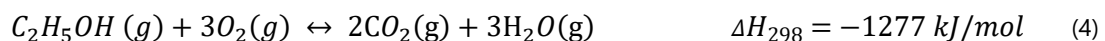
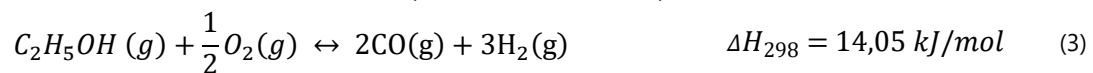
2.3 PROCESSO DE OXIDAÇÃO PARCIAL

A combustão parcial do etanol é um procedimento exotérmico em que a reação do combustível principal acontece com uma quantidade limitada de oxigênio, resultando em uma queima não completa.

Este processo é um dos processos de síntese do gás H_2 desejado e é considerada branda quando comparada a de outros hidrocarbonetos, uma vez que, não consegue produzir sozinha energia necessária para se manter autotérmicamente (BARBOSA, 2008).

As reações de oxidação parcial (3) e total (4) do etanol podem ser observadas abaixo, bem como suas entalpias de geração.

Fonte: (C. H. F. DA SILVA, 2009)



Pelas entalpias acima, pode-se observar que a oxidação parcial é endotérmica e, para suprir essa deficiência e conseguir atingir altas conversões, é necessário adicionar calor no sistema.

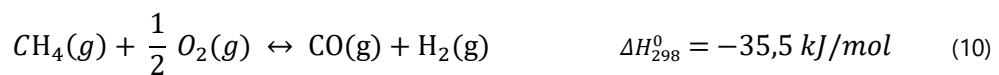
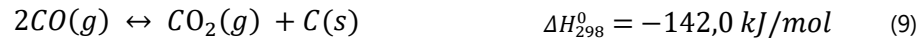
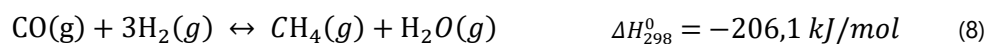
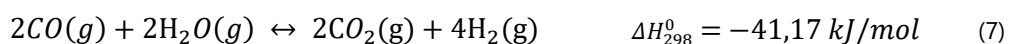
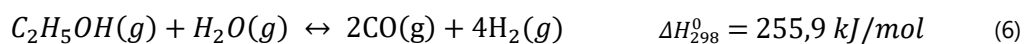
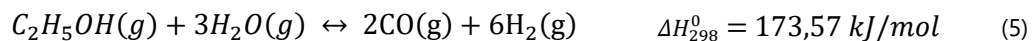
Tendo em vista que a reforma a vapor é endotérmica e o processo de oxidação total é exotérmico, para se obter uma alta conversão de H_2 , pode-se combinar estas duas reações e, assim, suprir a demanda energética que as envolvem (BARBOSA, 2008). O nome deste processo de junção é reforma autotérmica.

2.4 REFORMA AUTOTÉRMICA

A reforma autotérmica é uma fusão dos métodos de reforma a vapor e oxidação parcial. Isso gera um processo no qual a oxidação parcial, uma reação exotérmica, fornece a energia necessária para a reforma a vapor, que é um processo endotérmico. Para alcançar resultados eficazes, é crucial realizar um controle rigoroso da quantidade de oxigênio na entrada da mistura (C. H. F. DA SILVA, 2009).

Abaixo pode-se encontrar o conjunto de reações que acontecem neste processo, combinação entre a reforma do vapor e a oxidação parcial.

Fonte: (C. H. F. DA SILVA, 2009)



2.5 CATALISADORES

Catalisadores são agentes catalíticos que aceleram a taxa de uma reação química ao reduzir a energia necessária para iniciar a reação (E_a), modificando o mecanismo reacional. Dessa maneira, eles oferecem uma rota alternativa que contorna o estágio mais lento que influencia a velocidade da reação não catalisada (FERNANDES, 2015).

Outra característica importante de um catalisador é sua seletividade, isto é, a habilidade dele em gerar uma grande quantidade do produto desejado da reação, minimizando a formação de outros produtos reacionais. Embora o catalisador não seja consumido ao longo da reação, eventualmente perde sua eficácia devido à sua degradação progressiva em reações secundárias durante os ciclos catalíticos (FERNANDES, 2015).

A utilização destes agentes é muito ampla, porém, na reforma de etanol, eles podem ser desde metais nobres até metais de transição. Em reações envolvendo ligações de hidrocarbonetos o Ni (Níquel) possui grande atuação, pois este material, quando interagido com ligações simples de Carbono-Carbono e Hidrogênio-Hidrogênio, consegue atingir uma atividade catalítica extremamente alta (TRIPODI, COMPAGNONI e ROSSETTI, 2016).

3 MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentadas as metodologias adotadas no software *Aspen Plus V11* para a confecção da simulação e das análises financeiras de todo o processo.

3.1 PREPARAÇÃO DA SIMULAÇÃO

Para o início da simulação, é preciso definir alguns parâmetros que irão impactar o processo inteiro. O primeiro deles são as equações de estado, ou modelos termodinâmicos, que irão ditar a interação entre as moléculas, fator este determinante para cada tipo de processo. Para o trabalho em questão, utilizou-se o modelo de *Peng-Robinson*, visto que ele pode ser aplicado para substâncias puras ou misturas, devido ao fato dele possuir uma precisão perto do ponto crítico de cada componente.

Em seguida, para a realização do projeto, foi necessário estudar e analisar quais componentes fazem parte das reações que envolvem o processo. Pelo fato do trabalho focar em um processo de reforma do etanol para produção de H_2 , a Tabela 2 mostra as substâncias inseridas na simulação.

Tabela 2 — Lista de componentes selecionados para a simulação

H ₂ O
Etanol
H ₂
CO
CO ₂
C
CH ₄
N ₂
O ₂

Fonte: Os Autores, 2023.

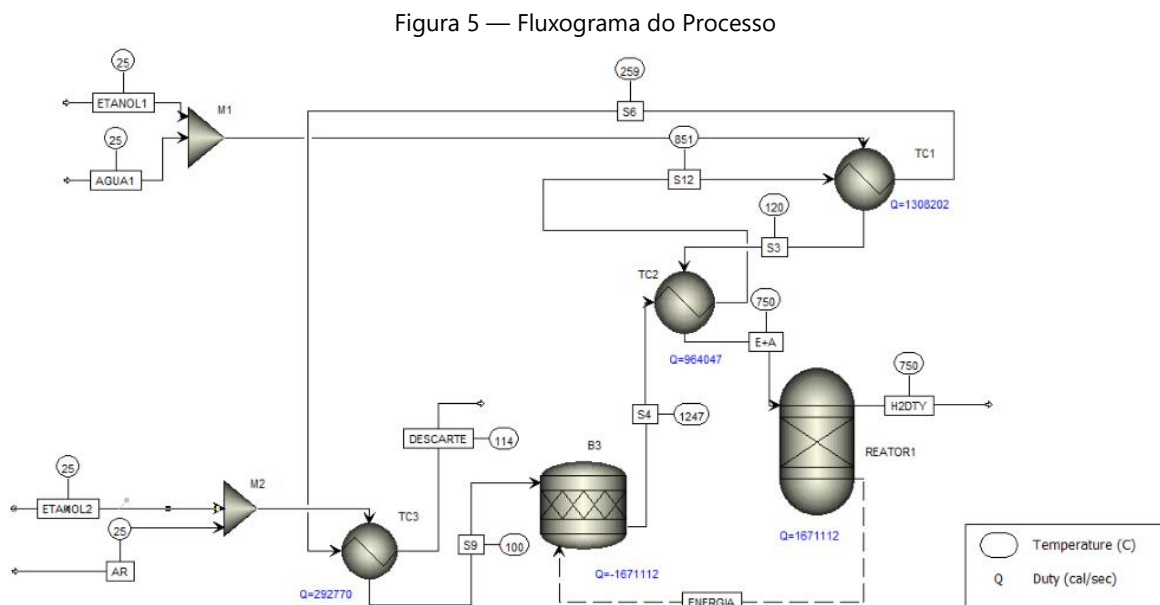
Apesar da reforma a vapor do etanol possuir diversos caminhos intermediários para os mesmos produtos, a formação de aldeídos é mínima e, portanto, pode ser desprezível para o referido processo.

Após serem escolhidas as substâncias, também é necessária a escolha de um reator para o processo. Neste estudo utilizou-se um Reator de Gibbs, cujo principal propósito para a escolha é a determinação do equilíbrio da reação que, por sua vez, também é possibilitada pela minimização da energia livre de Gibbs. Tal reator não requer a estequiometria da reação, necessita somente da temperatura e pressão de operação (AL-MALAH, 2017).

Tendo as substâncias e o reator adotados, a próxima etapa é a confecção do fluxograma, onde as operações unitárias e os demais compostos serão organizados, de maneira a contribuir para a melhor configuração da simulação.

3.2 FLUXOGRAMA

Na Figura 5 abaixo, pode-se observar o fluxograma desenvolvido através do software *Aspen Plus V11* para a simulação do processo de produção de hidrogênio.



Fonte: Os Autores, 2023.

No fluxograma acima, pode-se observar a utilização de várias operações unitárias que, dentre elas estão: trocadores de calor, representados por 'TC1', 'TC2' e 'TC3'; um reator de gibbs, representado por 'Reator 1'; um queimador, representado por 'B3'; dois misturadores, representados por 'M1' e 'M2' respectivamente e, por fim, as correntes provenientes de cada processo.

3.3 PROCEDIMENTO DE OPERAÇÃO

A operação do estudo contém duas correntes, uma contendo as matérias-primas e a outra contendo uma mistura de etanol e água que irá fornecer energia para o sistema. A descrição das correntes e suas propriedades são observadas abaixo.

3.3.1 Corrente principal

As correntes de matéria-prima (ETANOL1 e AGUA1) entram com as temperaturas de 25 °C, com os valores de entrada de 100 kmol/h de etanol e 300 kmol/h de água (proporção 1:3). Essa proporção foi definida devido a equação global do processo, em que 3 mols de água reagem com 1 mol de etanol para a produção do hidrogênio. Logo em seguida essas correntes passam por um misturador, unificando em uma só tubulação. Para atingir a temperatura necessária, a corrente passa por dois trocadores de calor.

3.3.1.1 PRIMEIRO TROCADOR DE CALOR (TC1)

Essa operação unitária visa o pré-aquecimento da mistura, que acaba sendo vaporizada.

Tabela 3 — Temperaturas de entrada e saída no TC1

Corrente	Temperatura (°C)
Entrada	25
Saída	120

Fonte: Os Autores, 2023.

3.3.1.2 SEGUNDO TROCADOR DE CALOR (TC2)

Essa operação unitária tem o objetivo de aquecer a mistura na temperatura almejada.

Tabela 4 — Temperaturas de entrada e saída no TC2

Corrente	Temperatura (°C)
Entrada	120
Saída	750

Fonte: Os Autores, 2023.

Em seguida, a corrente contendo a mistura de etanol e água, denominada "E+A" entra no reator PFR que está operando a 750 °C.

3.3.2 Corrente secundária

Em paralelo, há uma corrente secundária (mistura de ar com etanol) que fornece energia para o sistema inteiro. Com a ajuda do software, calculou-se os valores de entrada de etanol hidratado (53 kmol/h) e ar (que entra em excesso) para suprir a demanda de energia, respeitando os conceitos de gradiente de temperatura da termodinâmica e com o menor desperdício possível. Essa corrente passa por trocador de calor (TC3), que faz o pré-aquecimento dessa mistura e, após isso, um queimador, que inicia o processo de combustão do etanol produzindo gases com temperaturas altas que serão direcionadas para 4 pontos do processo: O reator PFR que deve permanecer a 750 °C; os 3 trocadores de calor do sistema.

Após o processo ocorrido no reator de reforma, é obtida a corrente de produto, contendo H₂, H₂O, CO, CO₂ e CH₄.

Os pré-aquecimentos das correntes têm também o objetivo de aproveitar toda a energia que é provida dessa corrente secundária, reduzindo custos operacionais do projeto.

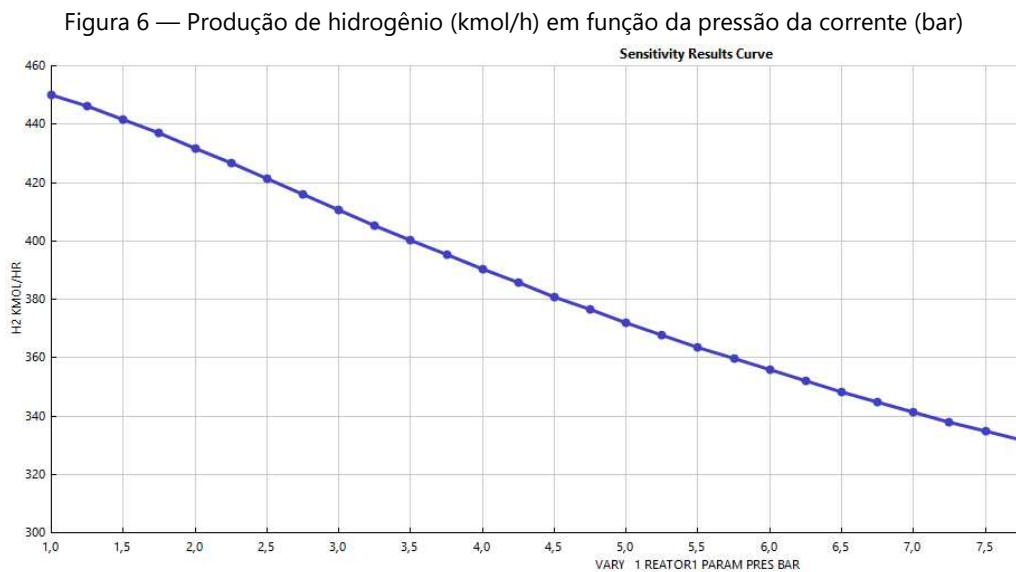
3.4 DEFINIÇÃO DE PARÂMETROS DO PROCESSO:

A fim de descobrir quais seriam as melhores condições de operação do processo, foi utilizada a ferramenta de Análise de Sensibilidade do *Aspen Plus V11*.

Tal ferramenta conseguiu proporcionar valores ideais de processo de temperatura (°C) e pressão (bar), através da construção de uma função de composição de H₂ por temperaturas e pressões de processo.

3.4.1 Pressão

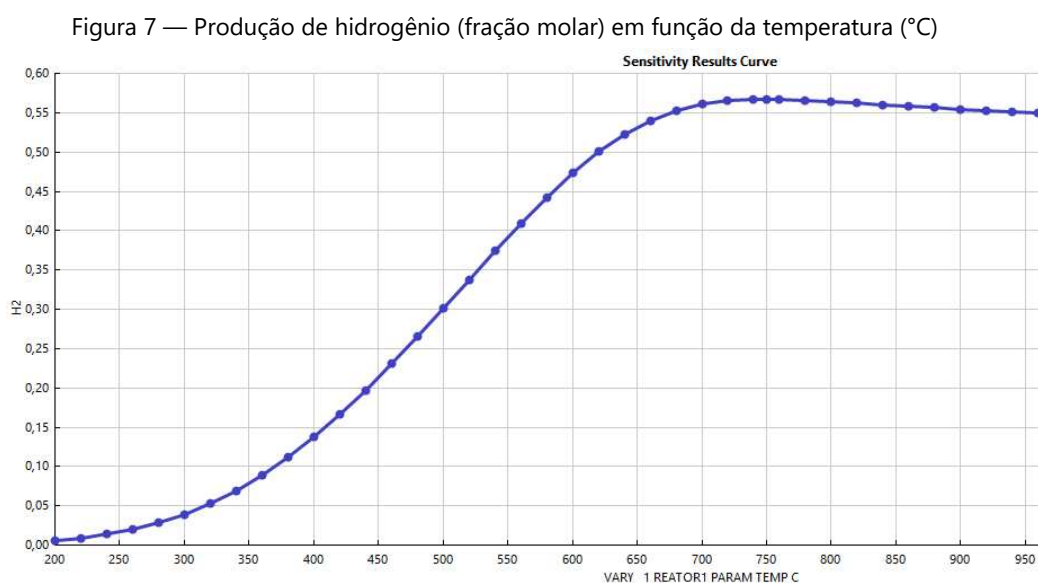
Observando a Figura 6 abaixo, construída pela ferramenta analítica do *Aspen Plus V11*, nota-se que, entre o intervalo de 1,0 a 7,5 bar, o ponto máximo de melhor produção de H₂, evidenciado quando o eixo das abscissas se encontra com o eixo das ordenadas, equivale a 1,0 bar.



Fonte: Os Autores, 2023.

3.4.2 Temperatura

Analisando a Figura 7 abaixo, pode-se observar que a curva gerada pela função da temperatura (°C) pela conversão de H₂ (fração molar) garante um ponto máximo quando a temperatura chega a aproximadamente 750 °C. Este valor mostra que, para uma conversão ideal, o processo todo teria que se manter isotérmico.



Fonte: Os Autores, 2023.

3.5 CATALISADORES

Tendo em vista o que foi apresentado no item Catalisadores da Revisão da literatura, para o presente processo apresentado no trabalho, não foram utilizados catalisadores. Após inúmeras pesquisas a artigos científicos, nota-se que não há um consenso geral entre os estudiosos sobre qual catalisador é mais eficiente para a produção de H₂, pois isso irá depender dos equipamentos e das matérias-primas que estão sendo utilizadas no processo.

Por isso, utilizou-se o Reator de Gibbs que fornece os produtos obtidos, porém sem a preocupação da cinética da reação. Como a velocidade das reações são elevadas, esse procedimento é bastante adequado para a atual fase do estudo.

3.6 CÁLCULO DOS CUSTOS DO PROJETO

Com o auxílio do *Aspen Plus V11*, o software MHHE e o CEPCI (*Chemical Engineering Plants Cost Index*), foi feita a simulação dos custos do projeto e operação desse processo.

Para o cálculo dos equipamentos do processo, foi utilizado o software de simulações de custos para equipamentos voltados para a área de engenharia MHHE, que retornou os valores em dólar embasado no ano de 2014. Para atualizar os preços para o ano de 2022, foi utilizado o índice CEPCI, acrescentando ao valor fornecido pelo software 35,7 %, soma da inflação acumulada ao decorrer dos anos citados. O software necessita das medidas dos equipamentos, que foram fornecidas pelo *Aspen Plus V11*, que possui a opção "sizing" para realizar o dimensionamento. Logo, com as medidas a seguir, os dados de entrada do software foram possibilitados.

Tabela 5 — Dimensões dos equipamentos utilizados na simulação

Operação Unitária	Dimensão
Reator de Gibbs	2,8 m ³
Trocador de Calor B4	13,7 m ²
Trocador de Calor B7	8,6 m ²
Trocador de Calor B8	6,6 m ²
Queimador	7,8 m ²

Fonte: (Os Autores, 2023)

Alguns métodos fazem com que a estimação do valor de uma unidade industrial, seja possível a partir dos equipamentos principais da planta. O método de Lang, consiste em multiplicar a soma dos custos dos equipamentos pelo Fator de Lang, constante que varia dependendo do tipo da planta, que o projeto será implementado.

Tabela 6 — Fator de Lang para cada tipo de processo

Tipo de Planta	Fator de Lang
Processamento de sólidos	4,67
Processamento de sólidos e fluidos	5,03
Processamento de fluidos	5,5

Fonte: (IMT-ETQ505-Projetos Industriais, 2023)

Para o caso estudado, por se tratar de um processo que contém apenas fluidos, o fator é de 5,5, pois não apresenta sólidos em seu processo. Resultando, por fim, no CAPEX do projeto.

Por sua vez, os custos operacionais se dividem em três subgrupos, custos diretos custos fixos e despesas gerais.

- a) Custos diretos: matéria-prima, utilidades, mão de obra, análises laboratoriais, e manutenções preventivas e corretivas.
- b) Custos fixos: despesas fixas relacionadas a impostos sobre terreno, produtos, depreciação e contratos de seguro.
- c) Despesas gerais: custos administrativos, P&D (Pesquisa & Desenvolvimento) (Pesquisa & Desenvolvimento).

Para que os custos diretos fossem definidos, é necessário definir o tempo de operação. A periodicidade escolhida foi de acordo com padrões da indústria química, anual em que, a empresa opera 24 horas por dia durante 320 dias.

Com as taxas de entrada do processo definidas e a periodicidade também, é possível calcular a demanda de matéria-prima no processo. A demanda é separada nos dois reagentes da reforma, a água e o etanol, sendo necessário 5262,2 kg/h e 7.285,8 kg/h respectivamente.

Desta forma, para se obter o custo do etanol, foram utilizados dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea) que é parte do Departamento de Economia,

Administração e Sociologia da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (Esalq), unidade da Universidade de São Paulo (USP) que por sua vez definem médias simples de dados de preço coletados para uma praça específica. No caso estudo, o preço do etanol hidratado na região de São Paulo foi estipulado a 1,86 R\$/kg (setembro 2023) totalizando R\$ 13.596,67 por hora de operação, contando tanto o etanol como insumo reacional para a reforma quanto como insumo energético ao processo.

Para a água, foram considerados preços fornecidos pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) como pode ser demonstrado pela Tabela 7. Para o processo em questão o custo se enquadra é de R\$ 27,96 / m³.

Tabela 7 — Tarifas para os serviços de abastecimento de água e/ou coleta de esgoto, para o município de SP.

Categoria	Faixa de consumo m ³ /mês	Tarifas de água (R\$)	Tarifas de esgoto (R\$)
INDUSTRIAL/ NORMAL	0 a 10	R\$ 71,98	R\$ 71,98
	11 a 20	R\$ 14,00 / m ³	R\$ 14,00 / m ³
	21 a 50	R\$ 26,84 / m ³	R\$ 26,84 / m ³
	Acima de 50	R\$ 27,96 / m ³	R\$ 27,96 / m ³

Fonte: (SABESP, 2023).

Também dentro do leque de custos diretos estão as demandas financeiras de utilidades e tratamento de resíduos. Ambos os tópicos apresentarão preços baixos, já que fontes de energia externas não serão necessárias e que o tratamento da corrente de descarte é simples, visto que apenas a água será tratada por R\$ 209,1/ 1000 m³ de efluente.

Como último custo variável ao processo a mão de obra pode ser calculado usando a partir do número de operadores necessários para todas as tarefas N_{OL} pela equação abaixo, N_{OP} de 4,6 que simboliza o número de operadores necessários por ano como se tivesse apenas um operador por turno e o custo médio de um operador do setor químico R\$ 60.000,00 /ano (Operador de Processos Químicos).

$$N_{OL} = (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np})^{0,5} \quad (11)$$

Em que:

P: número de passos envolvidos no manuseio de particulados sólidos (transporte e distribuição, controle de tamanho de partícula, remoção)

N_{np} : número de passos de processamento de sistemas não particulados (compressão, aquecimento, resfriamento, mistura e reação)

Visto o processo em questão pode-se definir P e N_{np} como 0 e 7, respectivamente e com isso N_{OL} é de 8 operadores por turno. O multiplicando pelo N_{OP} e salário do operador, é possível calcular a mão de obra anual da planta.

Os subseqüentes cálculos de custos fixos e despesas gerais da operação podem ser obtidos com base nos custos diretos demonstrados acima de acordo com o equacionamento abaixo (TURTON & SHAEIWITZ, 2008).

Tabela 8 — Composição dos custos para cálculo de CAPEX e OPEX

CDM (Custos Diretos de Manufatura)	
Matéria Prima (C_{RM})	C_{RM}
Tratamento de Resíduos (C_{WT})	C_{WT}
Utilidades (C_{UT})	C_{UT}
Mão de Obra (C_{OL})	C_{OL}
Supervisão e Escritório	$0,18 \times C_{OL}$
Manutenção e Reparo	$0,06 \times CAPEX$
Suprimentos de Operação	$0,009 \times CAPEX$
Laboratório	$0,15 \times C_{OL}$
Patente e Royalties	$0,03 \times C_{OM}$
CF (Custos Fixos)	
Depreciação	$0,10 \times CAPEX$
Imposto e Seguro	$0,032 \times CAPEX$
Despesas Gerais	$0,708C_{OL} + 0,036 \times CAPEX$
DG (Despesas gerais)	
Administrativo	$0,177 \times C_{OL} + 0,009 \times CAPEX$
Venda e Distribuição	$0,11 \times C_{OM}$
Pesquisa e Desenvolvimento	$0,05 \times C_{OM}$

Fonte: (IMT-ETQ505-Projetos Industriais, 2023)

Por fim, é possível obter o custo de manufatura de duas formas. Sendo a primeira também por um equacionamento de Turton e Shaeiwitz, que é demonstrado abaixo. Ou pela soma dos custos de operação apresentados anteriormente.

$$Total = C_{RM} + C_{WT} + C_{UT} + 2,215C_{OL} + 0,190C_{OM} + 0,146CAPEX + Depreciação$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para esta seção, foram analisadas tanto a composição da corrente final do processo, quanto os custos referentes à implantação e operação do projeto descrito.

4.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO FINAL

A Tabela 9 abaixo mostra a composição das diferentes correntes do processo obtidos no *Aspen Plus V11*.

Tabela 9 — Composição das correntes envolvidas no processo

Frações Molares	Água 1	Etanol1	E+A	Etanol 2	Ar	Descarte	H2DTY
H ₂ O	1,00	-	0,75	0,05	-	0,18	0,18
Etanol	-	1,00	0,25	0,95	-	-	3,28E-14
H ₂	-	-	-	-	-	-	0,57
CO	-	-	-	-	-	-	0,17
CO ₂	-	-	-	-	-	0,12	0,07
C	-	-	-	-	-	-	5,43E-30
CH ₄	-	-	-	-	-	-	4,00E-3
N ₂	-	-	-	-	0,79	0,70	-
O ₂	-	-	-	-	0,21	-	3,04E-21

Fonte: Os Autores, 2023.

Nota-se que a corrente final atingiu uma conversão de, aproximadamente, 57 % molar de hidrogênio. Tal resultado ao ser comparado com a literatura de performance das reações de reforma, de aproximadamente 70 % (AVL, 2022) se demonstra um pouco abaixo. Isso se deve ao fato de que as duas reações (reforma autotérmica e troca água-gás) não estão ocorrendo de forma separada. Dessa forma, o estudo priorizou a máxima conversão utilizando apenas um reator, para que não houvesse uma grande saída de monóxido de carbono. Para uma maior conversão, seria necessária uma menor alimentação de água na corrente "AGUA1", que priorizaria a reação inicial, aumentando a concentração de H₂ e CO na corrente final.

Como o monóxido de carbono é um gás extremamente poluente, após essa etapa seria necessária a passagem dessa corrente por uma coluna de absorção, para retirar o H_2 da corrente, e em seguida, a inserção de mais água a uma temperatura próxima de $400^\circ C$ para realizar a reação de troca água-gás, que irá ter como produto H_2 e CO_2 . Tal separação se faz necessária pois o H_2 reage com o monóxido de carbono, produzindo água e metano, que também é um GEE, prejudicando assim a taxa de conversão.

Sendo assim, após retirar este monóxido de carbono do produto final do processo, pode-se aplicar este H_2 numa célula de combustível PEMFC (do tipo de membrana trocadora de prótons). Isto é possível, pois como o monóxido desativa as áreas catalíticas da reação eletroquímica da célula, ao introduzir o H_2 é possível se obter uma eficiência de geração alta. Porém, os custos de processo iriam aumentar consideravelmente, visto que seriam adicionadas novas operações unitárias e máquinas.

Em contrapartida, caso seja optado por não purificar esta corrente, pode-se utilizar a célula de combustível SOFC (*Solid Oxygen Fuel Cell*), visto que ela consegue trabalhar com hidrogênio impuro.

4.2 ANÁLISE FINANCEIRA

Tem em vista a metodologia de cálculos descrita anteriormente para a obtenção dos custos, os resultados da análise financeira revelam um investimento baixo quando relacionado com a capacidade de produção da planta industrial para a mesma ser concretizada é necessário um capital de R\$ 3.815.564,07 (nov.23). Seu custo majoritário é o queimador, que deve suportar uma alta demanda, já que o equipamento gera a energia necessária para o resto do processo.

Quando visamos custos fixos de operação, se vê um valor elevado de operação. Isto pode ser explicado pela alta demanda de etanol no processo, que por sua vez irá servir tanto como reagente, quanto como fonte de energia para a reação, anulando custos utilitários de energia. Também como despesa fixa, a mão de obra operacional seguindo calendários e padrões da indústria química requer 37 operadores para sendo eles divididos por 8 cada turno e 1 de reserva, caso algum incidente vier a acontecer.

Saindo do panorâmico produtivo, a administração e um ambiente para que o mesmo se fixe é um aspecto essencial quando se visa o mercado real. Logo, custos como administrativos, supervisão e escritório foram inseridos no cálculo fixo juntamente com as taxas governamentais para se manter um negócio em São Paulo, Brasil.

A Tabela 10 a seguir seguem os resultados financeiros de cada categoria:

Tabela 10 — Custos de Implantação e Operação do projeto

CDM (Custos Diretos de Manufatura)	
Matéria Prima (CRM)	R\$ 105.552.366,81 /ano
Tratamento de Resíduos (CWT)	R\$ 4.339,59 /ano
Utilidades (CUT)	R\$ -
Mão de Obra (COL)	R\$ 2.220.000,00 /ano
Supervisão e Escritório	R\$ 399.600,00 /ano
Manutenção e Reparo	R\$ 228.859,20 /ano
Suprimentos de Operação	R\$ 34.328,88 /ano
Laboratório	R\$ 333.000,00 /ano
Patente e Royalties	R\$ 4.108.900,75 /ano
CF (Custos fixos)	
Depreciação	R\$ 381.432,01 /ano
Imposto local e Seguro	R\$ 122.058,24 /ano
Despesas Gerais	R\$ 1.709.075,52 /ano
DG (Despesas gerais)	
Administrativo	R\$ 427.268,88 /ano
Venda e Distribuição	R\$ 15.065.969,43 /ano
Pesquisa e Desenvolvimento	R\$ 6.848.167,92 /ano

Fonte: Os Autores, 2023.

Com tudo agrupado, o processo produtivo com seus custos diretos, fixos e despesas gerais requer R\$ 136.963.706,82 por ano gerando 907,62 kg/h de hidrogênio, resultando em um custo de manufatura de 19,65 R\$/kg. Quando comparado com o custo nivelado da produção de hidrogênio pela reforma o etanol, de US\$ 2,87/kg e US\$ 3,56/kg ou R\$ 14,86/kg e 18,44/kg (CAETANO, 2023) é considerado atrativo, pois o processo em questão não requer energia da rede de abastecimento geral, que variam de fonte que podem não ser sustentáveis.

O custo de geração do gás se torna ainda mais atrativo, quando se põem em perspectiva o futuro, em que, promete quedas até a metade devido a incentivos fiscais cedido pelo governo de acordo com a *Clean Energy Latin America (Cela)*, (FUCUCHIMA, 2023). Além disso, com pesquisas avançando sobre o assunto, catalizadores podem ser utilizados para reduzir um dos maiores custos diretos, a matéria-prima.

5 CONCLUSÕES

Tendo em vista o conteúdo apresentado no trabalho e os resultados obtidos durante todo o estudo, o processo da reforma do etanol, apesar de ser sensível por necessitar condições extremas, é de grande importância para uma abordagem sustentável. Além disso, após a simulação, pode-se afirmar que os objetivos citados anteriormente foram atingidos, visto que foi possível chegar em resultados coerentes às condições operacionais estabelecidas e custos de produção e operação.

Ademais, pelo produto final do presente processo realizado possuir uma pureza de 57 % (em porcentagem molar) de H_2 , pode-se direcionar esta corrente à célula SOFC – Célula a combustível de óxido sólido, visto que ela consegue produzir energia mesmo com o hidrogênio possuindo derivados de carbono em sua composição.

Já em relação aos custos obtidos, é possível observar que o preço de geração do gás se torna atrativo colocado em perspectiva com o futuro, uma vez que o mundo está almejando uma transição energética sustentável e não há um preço por massa ou volume definido.

5.1 SUGESTÕES DE CONTINUAÇÃO

Como sugestão de continuação para o projeto, pode-se utilizar os dados obtidos no presente trabalho e, através do *Aspen Plus V11*, realizar novas análises de sensibilidade, almejando maiores concentrações de H_2 ou outras melhorias de processo.

Além disso, como mencionado anteriormente, a simulação não utilizou catalisadores e, para um melhor estudo, é de considerável importância o avanço dos estudos sobre estes, definindo o melhor acelerador para esse processo. Em seguida, com as constantes cinéticas dos catalisadores nas reações, refazer as simulações do processo.

Outra sugestão viável seria convergir o H₂ produzido para outras células de combustível, visando esquematizar diferentes processos, resultando em diferentes eficiências. No presente trabalho, pelo produto ainda possuir diferentes compostos em sua composição, o ideal seria direcioná-lo à célula SOFC. Vale ressaltar que, para cada pureza de hidrogênio, é possível introduzi-lo em uma célula diferente, pois cada uma possui uma especificidade em relação ao que é introduzido.

Por fim, é amplamente sugerido um estudo maior sobre a possibilidade de separar as duas reações (reforma e *shift*), para realizar uma nova simulação visando maiores conversões de hidrogênio e uma corrente livre de monóxido de carbono. Para isso, é sugerido também o aprofundamento no software *Aspen Plus V11* para absorção ou outro software que simule uma coluna de adsorção, como o *Aspen Adsorber*, que consiga simular a separação do hidrogênio da corrente contaminada.

REFERÊNCIAS

- ARTHUR. Blog Insider Store. **Blog Insider Store**, 31 Maio 2022. Disponível em: <https://blog.insiderstore.com.br/emissao-de-carbono-o-impacto-das-industrias-ao-meio-ambiente/#:~:text=Afinal%2C%20cerca%20de%2086%25%20da,%C3%A9%20o%20di%C3%B3xido%20de%20carbono.>
- AVL. AVL. **EQUATORIAL Reformer Performance**, 01 Junho 2022. 12.
- BARBOSA, E. F. Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores Cu-Ni/ZnO. **Dissertação, Mestrado**, 2008. 130.
- BERNARDO, N. Quando o hidrogênio verde virar commodity. **Ootimista**, 30 Maio 2023. Disponível em: <https://ootimista.com.br/economia/quando-o-hidrogenio-verde-irar-commodity/>.
- BRUMATTI, G. Cana/CTC: produtividade da safra 2022/23 até novembro é 7,5% maior ante 2021/22. **União Nacional da Bioenergia**, p. 1, 19 Dezembro 2022. Disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2022/12/19/cana-ctc-produtividade-da-safra-2022-23-ate-novembro-e-7-5-maior-ante-2021-22.html#:~:text=Cana-de-a%C3%A7%C3%BAcar&text=Segundo%20o%20relat%C3%B3rio%2C%20a%20m%C3%A9dia,na%20atual%20safra%202022%2F23.>
- C. H. F. DA SILVA, A. J. V. M. E. S. T. A. M. C. Produção de Hidrogênio Através de Reforma de. **Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica**, 24 Junho 2009. 9.
- CAETANO, R. O custo do hidrogênio verde no Brasil: o mais competitivo do mundo? **EXAME**, 31 Agosto 2023. Disponível em: <https://exame.com/esg/o-custo-do-hidrogenio-verde-no-brasil-o-mais-competitivo-do-mundo/>.
- CEMIG. Cemig. **Cemig**, 15 nov. 2023. Disponível em: <https://www.cemig.com.br/usina-do-conhecimento/veja-como-funciona-e-quais-aplicacoes-da-celula-a-combustivel-de-hidrogenio/>.
- CHANNEL, H. Henry Cavendish descobre o Hidrogênio. **HISTORY CHANNEL**, 2019. Disponível em: <https://history.uol.com.br/hoje-na-historia/henry-cavendish-descobre-o-hidrogenio.> Acesso em: 12 Dezembro 2023.
- ENGINEERING, N. A. O. **The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs**. [S.l.]: The National Academies Press, 2004. Disponível em: http://www.nap.edu/catalog.php?record_id=10922. Acesso em: 27 nov. 2023.
- EPE/DEA/SEE. Painel de Dados de Potencial Técnico de Produção de Hidrogênio. **Empresa de Pesquisa Energética**, 2022. Disponível em: <https://gisepeprd2.epe.gov.br/arcgisportal/apps/storymaps/stories/68332aaa3fc64524a656583e1367daa3>.

FERNANDES, R. F. Catalisador. **Revista de Ciência Elementar**, Junho 2015. 2.

GARCIA, J. C. C. & S. E. V. Emissão de gases de efeito estufa no ciclo de vida do etanol: estimativa nas fases de agricultura e industrialização em Minas Gerais. **Eng Sanit Ambient**, 04 Outubro 2010. 6.

GRILLI, M. Cana-de-açúcar: produção 2022/2023 cresce 5,4%, aponta Conab. **Exame Agro**, 20 Abril 2023. 1.

HEIN, H. Nordeste é um ponto estratégico para produção de H2V, aponta CCEE. **Canal Solar**, 22 Fevereiro 2023. 1.

LARA, D. M. D. **Periódicos UFPA**, abr. 2023. Disponível em: <https://periodicos.ufpa.br/index.php/ncn/article/view/12746/10175>.

NOVACANA. Curiosidades sobre o etanol. **NOVACANA**, 2023. Disponível em: <https://www.novacana.com/noticias/curiosidades>. Acesso em: 2023.

OPERADOR de Processos Químicos. **VAGAS**. Disponível em: www.vagas.com.br/cargo/operador-de-processos-químicos
www.salario.com.br/profissão/operador-industrial-química-cbo-813110/.

PAULA, M. D.; PEREIRA, F. A. R.; ARIAS, E. R. A.; SCHEEREN, B. R.; SOUZA, C. C. D.; MATA, D. S. D. Fixação de carbono e a emissão dos gases de efeito estufa na exploração da cana-de-açúcar. **Fixação de carbono e a emissão dos gases de efeito estufa na exploração da cana-de-açúcar**, 13 Maio 2009. 8.

POTENCIAL DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE CO₂ EM PROJETOS DE PRODUÇÃO E USO DE BIOCOMBUSTÍVEIS. **EPE - Empresa de Pesquisa Energética**, 2005. 66.

SILVA, M. E. D.; SOUSA, M. N.; SILVEIRA, J. L. REFORMA A VAPOR DE ETANOL: ESTUDO DE CATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM UM PROTÓTIPO REFORMADOR. **CONEM 2010**, 18 Agosto 2010. 12.

TRIPODI, A.; COMPAGNONI, M.; ROSSETTI, I. Kinetic modeling and reactor simulation for ethanol steam reforming. **ChemCatChem**, 16 out. 2016. 25.

CALCULADORA de Entalpia. In: SZYK, Bogna; CZERNIA, Dominik. Omni Calculator - Calculadora de Entalpia. Omni Calculator, 21 jul. 2023. Disponível em: <https://www.omnicalculator.com/pt/fisica/entalpia>. Acesso em: 15 nov. 2023.

GLOSSÁRIO

Aspen Plus V11: Software fundamental para a simulação de processos industriais, utilizado na modelagem e otimização de operações em diversas indústrias. Desenvolvido pela AspenTech, a versão V11 traz atualizações e aprimoramentos, tornando a simulação mais eficiente.

Hidrogênio Verde: Método de produção de hidrogênio usando fontes renováveis. Busca reduzir emissões de carbono associadas à produção convencional de hidrogênio. Contribui para a transição para uma matriz energética mais limpa.

Oxidação Parcial: Processo de produção de hidrogênio através da reação parcial de um combustível, como metano, com oxigênio. Isso gera uma mistura de hidrogênio, dióxido de carbono e, em algumas situações, monóxido de carbono, conhecida como gás de síntese. Essa abordagem oferece flexibilidade no controle da composição do gás resultante.

Reforma a Vapor: Método de produção de hidrogênio que utiliza vapor d'água para reagir com hidrocarbonetos, gerando hidrogênio, dióxido de carbono e, ocasionalmente, monóxido de carbono em altas temperaturas. Amplamente empregada na indústria para atender à demanda por hidrogênio, embora gere subprodutos poluentes.

Reforma Autotérmica: Método de produção de hidrogênio que combina reforma a vapor com oxidação parcial, geralmente usando metano. Este processo gera calor internamente, resultando em produção eficiente de hidrogênio e subprodutos.

Energia Livre de Gibbs: A energia livre de Gibbs é uma medida termodinâmica que combina entalpia e entropia em um sistema, sendo essencial para prever a viabilidade de reações químicas e mudanças de fase. Quando a variação da energia livre é negativa, o processo é espontâneo e libera energia; se for positiva, o processo é não espontâneo e requer energia.

ÍNDICE

A

Aspen Plus V11.....25, 46, 49, 51, 57, 61, 65

C

Células de combustível*Consulte* Células de Hidrogênio

E

Energia livre de Gibbs46

H

Hidrogênio verde25, 27, 28, 33, 34, 39, 65

P

Processo 9, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 33, 34, 35, 39, 40, 41, 43, 46, 48, 50, 52, 53, 54, 57, 58, 59, 61

R

Reforma ... 25, 26, 28, 33, 34, 36, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 52, 57, 59, 62, 65

S

Simulação25, 46, 51, 61, 62
Sustentabilidade
Descarbonização 23

T

Temperatura26, 30, 34, 47, 48, 50, 58