

ANÁLISE E SIMULAÇÃO DE PROCESSO INTEGRADO DE REFORMA CATALÍTICA E CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Helena Scalzaretto Carlos ¹; Armando Zanone ²

¹ Aluna de Iniciação Científica do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT);

² Professor do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT).

Resumo. *A cada ano há um maior enfoque na preservação do planeta terra, destacando-se como meta a redução de emissões, assim buscam-se cada vez mais soluções renováveis como uma alternativa. No panorama brasileiro contemporâneo, mostra-se promissor o uso de hidrogênio produzido através da reforma de etanol, considerado uma fonte renovável, sustentável, além de ser economicamente viável. Recentemente, o Instituto Mauá de Tecnologia recebeu um protótipo de um dispositivo de reforma integrado com uma célula a combustível de óxido sólido adaptado para etanol. Assim avaliou-se de forma computacional analítica, possibilidades de trazer factibilidade ao seu uso por meio de uma melhoria dentro do processo atual. A melhor opção pesquisada foi o uso de um reator de Gibbs, que apresentou bons resultados de conversão, alcançando o equilíbrio nas condições de operação.*

Introdução

As atividades humanas têm desempenhado um papel central como impulsionadoras das mudanças climáticas desde 1800, sendo a última década registrada como a mais quente da história (ONU, 2022). A dependência global contínua dos combustíveis fósseis, identificados como um dos principais contribuintes para o aquecimento global pela "International Energy Agency" (IEA) em 2021, destaca a urgência de explorar alternativas sustentáveis.

Em resposta a esse desafio, surgem diariamente novas alternativas renováveis, oferecendo soluções promissoras em contraposição ao cenário atual. No Brasil, diversos polos destacam-se como oportunidades para a produção de hidrogênio, que está ganhando espaço no mercado automobilístico contemporâneo pela sua viabilidade (Jornal CNN, 2022). Diante dessas perspectivas, torna-se crucial explorar opções de geração, destacando-se o processo de reforma de etanol, especialmente considerando que o Brasil é um dos maiores produtores globais desse biocombustível (Conab, 2020).

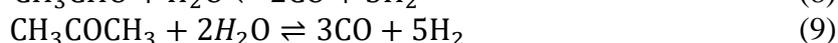
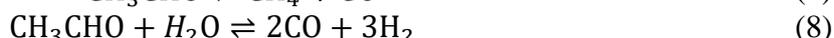
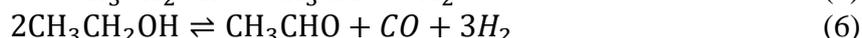
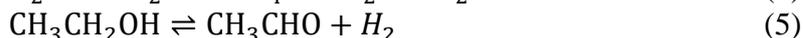
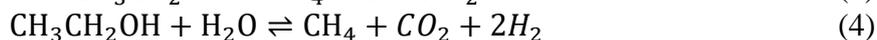
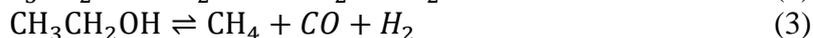
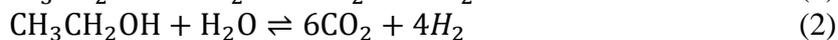
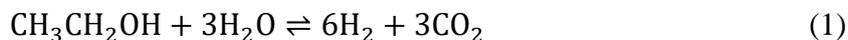
O etanol, obtido principalmente da cana de açúcar (*Saccharum officinarum*), emerge como uma fonte de energia renovável e sustentável, absorvendo equivalentes de dióxido de carbono emitidos durante seu processo de produção, que envolve a fermentação de açúcares. É uma fonte de energia renovável e contínua, de custo acessível, produzida em larga escala nacional, gerando empregos em todas as etapas da produção e solúvel em água, reduzindo riscos de contaminação. Sua produção a partir da cana-de-açúcar é mais eficiente do que outras matérias-primas, como milho ou trigo, e sua forma líquida facilita o transporte e distribuição (Thályta Fraga Pacheco, 2011).

Além disso, uma vantagem competitiva inquestionável do etanol no Brasil é que a agroenergia não interfere na produção de alimentos, evitando barreiras de outros setores sociais para a expansão da produção do etanol (Hilton Ferreira Magalhães, 2017). Deste modo, o etanol representa uma grande vantagem competitiva para o Brasil na reforma e produção de hidrogênio verde, especialmente diante do aumento na necessidade energética e do crescente controle das emissões de poluentes.

Segundo a *Hydrogen Council*, há a estimativa de que o hidrogênio se torne a matriz energética mais utilizada em um futuro próximo, seja na utilização de células a combustível ou como alternativa para a produção de combustíveis sintéticos. As principais tecnologias para a produção de hidrogênio incluem reforma a vapor, reforma autotérmica, gaseificação, oxidação

parcial, decomposição do metano e ácido sulfídrico (Dong et al., 2002; Nieva et al., 2014; Palma et al., 2018; Liu et al., 2022).

Em comparação aos processos citados acima, o processo de reforma catalítica (Reações 1 a 9) consiste na utilização de um biocombustível em conjunto a um catalisador durante o processo para produção de hidrogênio, dispensando a necessidade de temperaturas muito elevadas ou materiais de alto custo (Alok Jha, 2008).



A reforma de etanol, comumente utilizando catalisadores de metais nobres como Rh, Ru, Pd e Ir, apresenta uma vantagem seletiva para o hidrogênio (90 %), comparado aos metais de transição (80 %), incluindo Ni, Cu e Co (Contreras et al., 2014). A integração e intensificação do processo de um reformador com célula a combustível de óxido sólido visa superar dificuldades reacionais, objetivando maximizar a conversão e rendimento do hidrogênio, aproveitamento de energia entre os diferentes componentes do sistema, redução da desativação do catalisador, entre outras.

Este trabalho visa a análise do material fornecido pelo fabricante, coleta das informações presentes no manual e apresentações disponibilizadas e simulação do reformador de etanol do sistema a partir de dados experimentais e disponíveis no material cedido da célula SOFC.

Material e Métodos

Inicialmente, conduziu-se uma avaliação abrangente dos diagramas e do manual fornecido pelo equipamento, com o objetivo de consolidar o máximo de dados disponíveis. Essas informações, inicialmente coletadas pelo fabricante, foram reunidas para uma análise preliminar do processo.

Para organizar e tratar esses dados, desenvolveu-se uma planilha no software Microsoft Excel, visando uma abordagem sistemática e eficiente na manipulação das constantes identificadas.

No entanto, o manual revelou-se carente de informações cruciais, enquanto o esquemático original (Figura 1) apresentou alguns dados inconsistentes. Diante disso, e considerando a complexidade do processo, notadamente evidenciada pelo extenso número de etapas no diagrama (conforme ilustrado na Figura 2), optou-se por dividir essas etapas em seções distintas. Essa abordagem fragmentada foi adotada com o propósito de facilitar a compreensão e o tratamento dos dados, possibilitando uma análise mais aprofundada e precisa do sistema em questão.

Muitos dados primordiais foram ocultados, dessa forma com o intuito inicial de estipular os valores de fração molar, foi realizada uma estimativa empregando as equações (10) e (11), considerando como base os dados fornecidos pelo operador da plataforma que estão detalhados na Tabela 1, levando em consideração os reagentes e produtos do processo.

$$x = \frac{x_i}{x_{total}} \quad (10)$$

$$x_{total} = \sum x_i \quad (11)$$

Tabela 1- Correção e estimativa das frações molares (%)

Componentes	Gás de "reforma"		Gás de exaustão	
	x ₁ - Operador	x ₁ - Correção	x ₂ - Operador	x ₂ - Correção
O ₂	5,00%	2,78%	21,00%	14,19%
CO	10,00%	5,56%	3,00%	2,03%
CO ₂	20,00%	11,11%	10,00%	6,76%
H ₂	50,00%	27,78%	0,00%	0,00%
CH ₄	30,00%	16,67%	1,00%	0,68%
C ₂ H ₅ OH	15,00%	8,33%	2,00%	1,35%
H ₂ O	50,00%	27,78%	10,00%	6,76%
NO _x	0,00%	0,00%	1,00%	0,68%
N ₂	0,00%	0,00%	100,00%	67,57%
X _{Total} :	180,00%	100,00%	148,00%	100,00%

Após isso, valores de pressão, temperatura e volume disponibilizados foram separados na planilha, de acordo com as subdivisões criadas para o processo (Água, Etanol, Ar e Reformador) sendo algumas fórmulas utilizadas para calcular a entalpia conforme descrito na literatura por Felder & Rosseau (2000), (Equação 12), uma representação pode ser vista para a água nas Tabelas 2 e 3.

$$c_p \left[\frac{kJ}{mol} \cdot ^\circ C \right] = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (12)$$

Tabela 2 – Dados fornecidos de temperatura (°C) e pressão (bar) para a água

Componentes	Evaporador "HEX"				Trocador			
	Temperatura (°C)		Pressão (bar)		Temperatura (°C)		Pressão (bar)	
H ₂ O	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
	41	438	-0,854	0,854	438	367	-0,854	0,006

Simultaneamente, empreendia-se esforços na tentativa de operação manual do equipamento. No entanto, o processo de inicialização revelou-se desafiador, com obstáculos significativos (Figura 3) para a execução eficaz do sistema. Foi necessário realizar manutenções frequentes devido a contratempos, incluindo a constatação de um defeito no Controlador Lógico Programável (CLP).

Tabela 3 – Cálculo da entalpia (kJ/mol. °C) para a água

		ΔT	
Evaporador "HEX" (líq.)		Trocador	
a =	0,0754	a =	0,03346
b =	-	b =	0,00000688
c =	-	c =	7,604E-09
d =	-	d =	-3,593E-12
$\Delta H =$	29,9338 kJ/mol.°C	$\Delta H =$	2,643200545 kJ/mol.°C

Essa série de contratempos, aliada ao mencionado defeito no CLP, culminou na inviabilidade de realizar atividades com o dispositivo ao longo do ano vigente. Além disso, durante o diagnóstico de desempenho, identificou-se um segundo obstáculo: o entupimento do evaporador devido à deposição de resíduos presentes no etanol comercial (Figura 3). Essas circunstâncias adversas adicionais acentuaram os desafios enfrentados durante a operação do equipamento.

Figura 3 – Entupimento do evaporador



Posteriormente à organização das informações gerais, procedeu-se à avaliação de propostas de modelagem do processo, validadas por simulações. O objetivo era criar um modelo capaz de prever o comportamento do reformador, proporcionando uma abordagem tangível para aprimorar o desempenho do conjunto. Na revisão da literatura, foram identificados estudos relevantes sobre a operação da reforma de etanol.

Destaca-se o trabalho de Rosseti et al. (2015), que utiliza um reator de Gibbs em elevadas temperaturas para estimar as composições químicas por meio do equilíbrio com o fornecimento das substâncias reagentes. Inspirados por essa abordagem, buscamos replicar o estudo utilizando as informações fornecidas pelo fabricante, comparando os resultados com as curvas de equilíbrio apresentadas no manual, representadas nas Figuras 4 e 5. Este método de modelagem proporcionará uma compreensão mais aprofundada do sistema, permitindo análises preditivas e a identificação de oportunidades para otimização futura.

Figura 4 – Diagrama de equilíbrio fornecido pela fabricante (AVL) com correlação $S/C = 4$

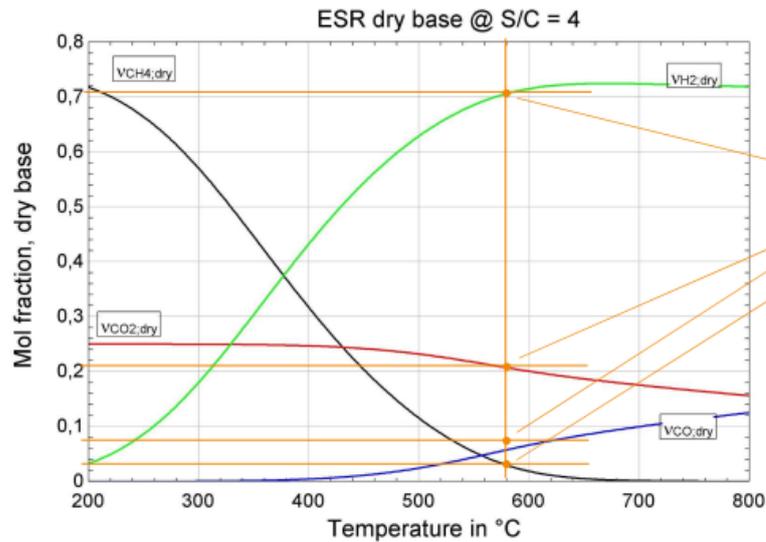
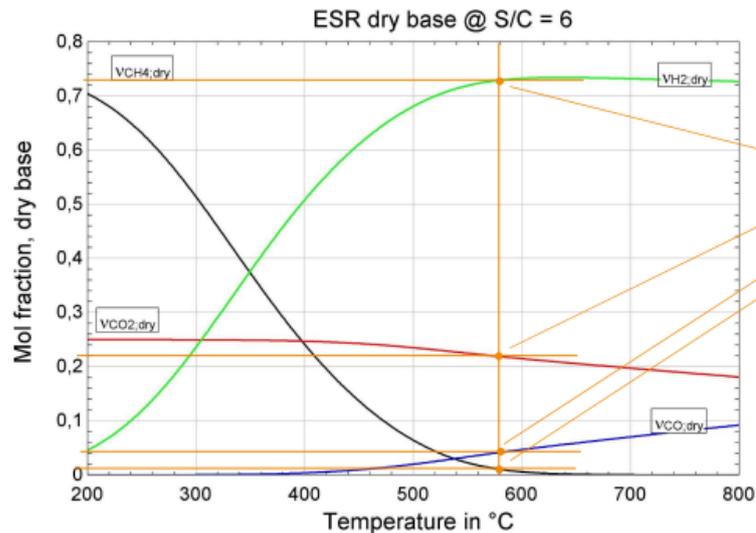


Figura 5 – Diagrama de equilíbrio fornecido pela fabricante (AVL) com correlação $S/C = 6$



Para isso utilizou-se os elementos apresentados na Figura 6, associados ao modelo termodinâmico de *Peng-Robinson*, além disso aplicou-se um estudo de caso (análise de sensibilidade) posteriormente a simulações nos softwares *Aspen Hysys* e *Aspen Plus*, demonstradas nas Ilustrações 7 e 8, utilizados em conjunto para obtenção de maior precisão nas informações desejadas.

Figura 6 – Lista de componentes

Component	Type	Group
H2O	Pure Component	
Ethanol	Pure Component	
Acetone	Pure Component	
CO2	Pure Component	
Methane	Pure Component	
CO	Pure Component	
Hydrogen	Pure Component	
Ethylene	Pure Component	
AcetAldehyde	Pure Component	

Figura 7 – Simulação no software Aspen Hysys

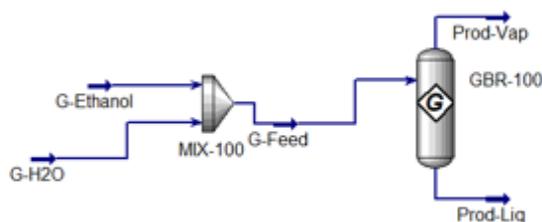
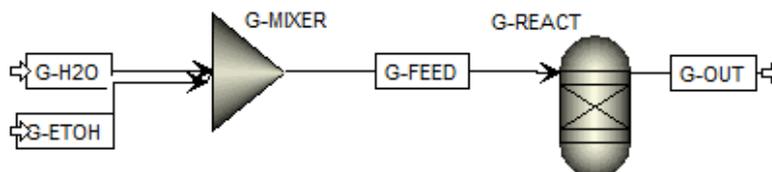


Figura 8 – Simulação no software Aspen Plus

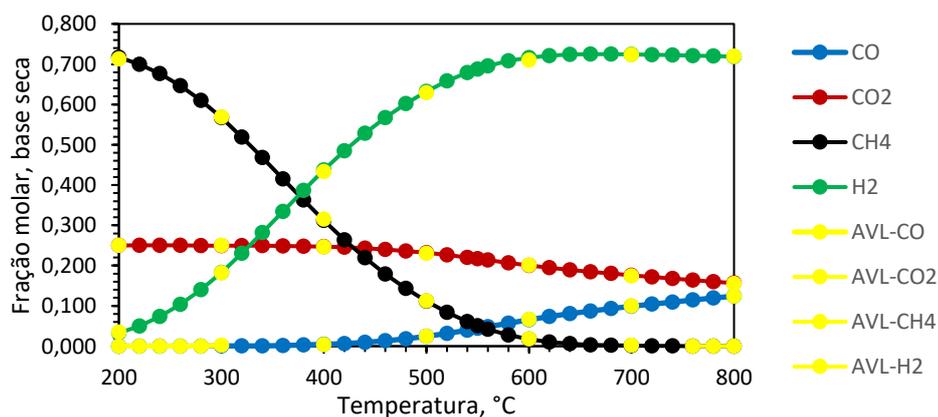


Resultados e Discussão

Com os valores obtidos na corrente de saída, é utilizado a ferramenta *sensitivity analysis*, verificando a fração molar dos produtos de saída em base seca em função do aumento de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) do reator, até que este atinja o equilíbrio.

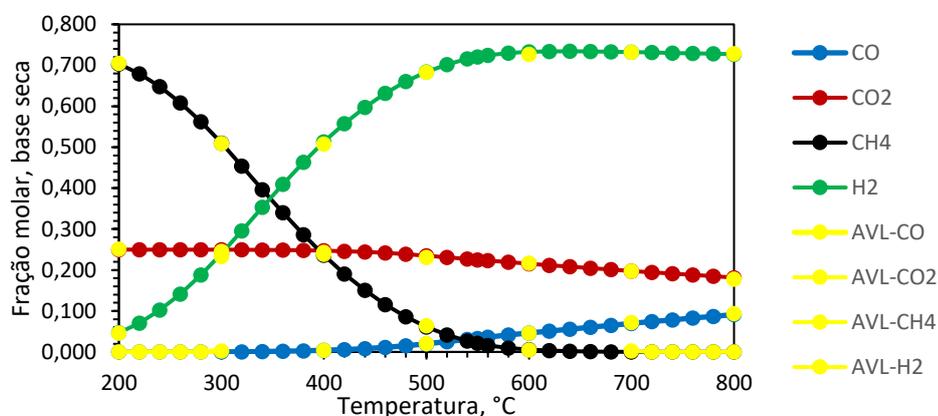
Para uma melhor avaliação do caso retornou-se os dados para o Microsoft Excel (Tabela 4), onde foi feita uma comparação analítica entre os pontos obtidos no software e fornecidos pela fabricante por meio da construção de um diagrama (Figura 9).

Figura 9 – Diagrama de equilíbrio com S/C = 4 (base seca) em função do aumento de temperatura em comparação com os pontos das curvas fornecidos pela fabricante (AVL).



Repetiu-se o mesmo procedimento para obtenção do diagrama com correlação de base seca igual a $S/C=6$ (Figura 10).

Figura 10 – Diagrama de equilíbrio com $S/C = 6$ (base seca) em função do aumento de temperatura em comparação com os pontos das curvas fornecidos pela fabricante (AVL).



É digno de destaque que, por meio da análise gráfica realizada, foram identificados diversos pontos de simulação que coincidem com os resultados experimentais fornecidos pela fabricante. Isso indica uma conversão eficaz do produto esperado, alcançando um estado de equilíbrio reacional. Essa consistência entre os dados simulados e os resultados práticos validados pela fabricante fortalece a confiabilidade do modelo, destacando sua capacidade de capturar e reproduzir fielmente o comportamento do sistema em condições reais. Essa concordância entre a simulação e a experimentação real sugere que o modelo desenvolvido é robusto e pode servir como uma ferramenta confiável para prever e otimizar o desempenho do reformador em diferentes cenários operacionais.

Conclusões

Apesar da inviabilidade operacional do equipamento, foi viável conduzir uma análise abrangente do sistema por meio das simulações realizadas nos softwares Aspen Hysys e Aspen Plus. Este estudo demonstrou a exequibilidade da proposta de modelagem sugerida, que envolve a implementação do Reator de Gibbs, como uma alternativa promissora para a obtenção do produto final. Assim, mesmo diante dos desafios práticos, a abordagem computacional revelou-se valiosa para avaliar e validar estratégias de modelagem, apontando potenciais soluções no enfrentamento dos obstáculos identificados.

Referências Bibliográficas

- O que são as mudanças climáticas? **Nações Unidas**, [S. l.], p. 1, 15 abr. 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/175180-o-que-s%C3%A3o-mudan%C3%A7as-clim%C3%A1ticas>. Acesso em: 28 out. 2023.
- Aquecimento global: combustíveis fósseis são os principais vilões. **Exame**, [s. l.], 18 nov. 2021. Disponível em: <https://exame.com/ciencia/combustiveis-fosseis-viloe-aquecimento-global/>. Acesso em: 28 out. 2023.
- Brasil é um dos maiores produtores mundiais de biocombustíveis Fonte: Agência Senado. **Senadonotícias**, [s. l.], 9 mar. 2020. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2007/03/09/brasil-e-um-dos-maiores-produtores-mundiais-de-biocombustiveis>. Acesso em: 28 out. 2023.

- O que é hidrogênio verde e como ele pode ser uma fonte de energia renovável? **CNN**, [s. l.], 16 jan. 2022. Disponível em: O que é hidrogênio verde e como ele pode ser uma fonte de energia renovável? Acesso em: 7 nov. 2023.
- Heat capacities: B2 Table. Separata de: FELDER, Richard *et al.* **Elementary Principles of Chemical Process**. 3^o. ed. rev. [S. l.: s. n.], 2000.
- Contreras A.; Hidalgo C.; Schmidt S.; Henschke P. A.; Curtin C.; Varela C. (2014). Evaluation of non-Saccharomyces yeasts for the reduction of alcohol content in wine. *Appl. Environ. Microbiol.* 80 1670–1678. 10.1128/AEM.03780-13
- Dong, W. S.; Roh, H. S.; Jun, K. W.; Park, S. E.; Oh, Y. S. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: Effect of nickel content, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 226, no. 1–2, pp. 63–72, 2002, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00883-3.
- Nieva, M. A.; Villaverde, M. M.; Monzón, A.; Garetto, T. F.; Marchi, A. J. Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts, *Chem. Eng. J.*, vol. 235, pp. 158–166, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.09.030.
- Liu, Q.; Zhou, H.; Jia, Z. Hydrogen Production by Ethanol Reforming on Supported Ni-Cu Catalysts, *ACS Omega*, vol. 7, no. 5, pp. 4577–4584, 2022, doi: 10.1021/acsomega.1c06579.
- Palma, V.; Ruocco, C.; Meloni, E.; Gallucci, F.; Ricca, A. Enhancing Pt-Ni/CeO₂ performances for ethanol reforming by catalyst supporting on high surface silica, *Catal. Today*, vol. 307, no. September 2016, pp. 175–188, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.05.034.
- Rossetti, Ilenia *et al.* Process simulation and optimisation of H₂ production from ethanol steam reforming and its use in fuel cells. **Elsevier: Chemical Engineering Journal**, [S. l.], p. 1-6, 2015. *Chemical Engineering Journal*, 281, 1024-1025.
- PACHECO, Thályta Fraga. Produção de Etanol: Primeira ou Segunda Geração? **Circular Técnica 04**, [s. l.], v. 04, p. 1-6, abril 2011. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/32985/1/CITE-04.pdf>. Acesso em: 3 nov. 2023.
- JHA, Alok. New catalyst boosts hydrogen as transport fuel. **The Guardian**, [s. l.], 2008. Disponível em: <https://www.theguardian.com/environment/2008/aug/21/biofuels.travelandtransport>. Acesso em: 3 nov. 2023.
- AVL (ed.). Product Guide. *In: 5 kW Ethanol SOFC CHP System*. [S. l.: s. n.], 2022. p. 1-92. Disponível em: file:///C:/Users/helen/Downloads/GGT1001_5kW_Ethanol_SOFC_CHP_System_10082022_CSa.pdf. Acesso em: 3 nov. 2023.