

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA REFORMA A VAPOR DO ETANOL: ANÁLISE TERMODINÂMICA

G. CAMBAÚVA¹, S. C. M. MIZUNO¹, J. B. O. SANTOS¹

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: joaobatista@ufscar.br

RESUMO – O processo de reforma a vapor do etanol mostra-se como uma excelente rota de produção de hidrogênio, pois utiliza matéria-prima renovável e de baixo custo. O consumo de hidrogênio tem aumentado nos últimos anos, sendo utilizado principalmente no refino do petróleo, produção de amônia e em células a combustível. A produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol foi avaliada com uma análise termodinâmica do processo utilizando o software Aspen Plus. As simulações foram conduzidas variando-se as condições de pressão e temperatura do processo, além da vazão de alimentação da água e etanol na corrente de alimentação do reator. Foi possível observar que elevada razão água/etanol aumenta a produção de hidrogênio. O aumento da temperatura também aumenta a formação de hidrogênio e o aumento da pressão não é favorável ao processo.

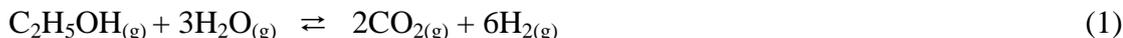
1. INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial fundamenta-se na utilização de combustíveis fósseis, os quais são responsáveis pela liberação de gases associados ao efeito estufa e ao aquecimento global. Neste panorama, observa-se uma contínua redução das reservas petrolíferas e um aumento das políticas de controle ambiental, e assim, as principais discussões do século XXI giram em torno de se encontrar alternativas às fontes energéticas não renováveis.

Entre as principais alternativas energéticas pode-se destacar o hidrogênio. Além da combustão de hidrogênio gerar somente vapor d'água, trata-se de uma energia isenta de impurezas, com uma elevada taxa de eficiência energética por unidade de massa se comparada com outros combustíveis comumente empregados. Atualmente, a principal aplicação do hidrogênio em escala industrial é no refino do petróleo, em reações de hidrodessulfurização, hidrodessulfurização e hidrodessulfurização (Elizalde e Anchyeta, 2009). A principal rota produtiva do hidrogênio utilizado em refinarias de petróleo é a reforma a vapor do gás natural (Haryanto *et al.*, 2005), que é realizada em altas pressões e temperaturas. O elevado consumo mundial de energia deve promover um aumento da produção de hidrogênio nos próximos anos. Além de sua aplicação no refino do petróleo, o hidrogênio também é utilizado em células a combustível e poderá ser empregado como combustível de automóveis.

Alternativamente à reforma a vapor do gás natural, tem-se a reforma a vapor do etanol como via de produção de hidrogênio, que utiliza uma matéria-prima renovável (etanol), de fácil armazenamento e transporte seguro. A reforma a vapor do etanol (RVE, reação 1) ocorre em condições menos drásticas (menores pressões e temperaturas) do que a reforma a vapor do

metano. Além disso, o Brasil possui uma das melhores tecnologias do mundo na produção de etanol, contando com uma boa infraestrutura de fabricação, armazenamento e distribuição.



As condições operacionais do processo de produção de hidrogênio via RVE afetam fortemente a composição de saída dos produtos. A literatura reporta que a conversão de etanol e subprodutos de carbono aumenta com o aumento da temperatura e razão de alimentação água/etanol. Portanto, a otimização das variáveis de processo como pressão, temperatura e razão de alimentação água/etanol se configura como a principal rota de aumento da produtividade de hidrogênio no processo (Compagnoni *et al.*, 2016).

Estudos termodinâmicos da RVE mostraram que a reação acontece em temperaturas acima de 500 K, com formação de metano, água, CO, CO₂ e hidrogênio (Vasudeva *et al.*, 1996; Laborde e Garcia, 1991). Acetaldeído e etileno também são formados, mas são considerados como compostos intermediários (Fishtik *et al.*, 2000), pois são transformados rapidamente em outros produtos quando o tempo espacial é elevado.

O mecanismo da RVE tem sido estudado utilizando-se vários catalisadores (Zanchet *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2016) e os resultados mostram que o etanol é inicialmente convertido para acetaldeído, que em seguida é desidrogenado na superfície do catalisador formando espécies H_xC-CH_x. A reação do etanol sobre o suporte pode levar a produção de etileno, que é um precursor da formação de carbono sobre o catalisador. A quebra da ligação C-C leva a formação de CH₄, CO e CO₂.

O maior problema encontrado na RVE é a formação de carbono na superfície do catalisador, que leva a desativação do catalisador. A estequiometria da reação sugere que três mols de água são consumidos para cada mol de etanol. Entretanto, razões molares de água/etanol acima de três tem sido empregadas com o objetivo de evitar a desativação do catalisador. Outro fator importante é o gasto com energia, visto que uma maior quantidade de água significa um custo maior com energia.

Para entender o processo de produção de hidrogênio via RVE, e desenvolver um catalisador eficiente para o processo, são necessários estudos detalhados da termodinâmica e cinética das etapas envolvidas na reação (1). Portanto, para entender o efeito das variáveis de processo sobre a produção de hidrogênio, uma análise termodinâmica da RVE foi realizada no software Aspen Plus.

2. OBJETIVOS

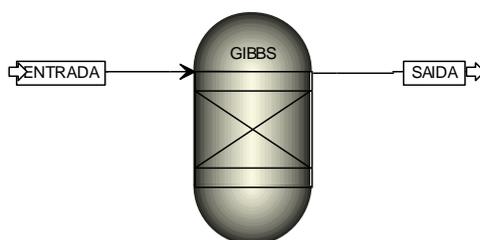
O objetivo deste trabalho é realizar uma análise termodinâmica da RVE e verificar a influência da razão de alimentação água/etanol (entre 3 e 5), temperatura (entre 500 e 700 °C) e pressão (entre 1 e 10 atm), sobre a produção de hidrogênio.

3. METODOLOGIA

A análise termodinâmica da RVE foi realizada no software ASPEN Plus. No ambiente de simulação do Aspen Plus utilizou-se o reator de Gibbs, que é capaz de simular um equilíbrio químico monofásico ou multifásico, em que é possível especificar temperatura, e pressão, incluindo variação de entalpia do processo. A análise termodinâmica foi realizada com o método da minimização da energia livre de Gibbs, que é capaz de estimar o equilíbrio químico, mediante as restrições dos balanços de massa dos compostos envolvidos, sem que seja necessário apresentar as reações químicas.

O fluxograma do processo utilizado no ASPEN Plus é apresentado na Figura 1. A alimentação consiste em etanol e água, enquanto a corrente de saída do reator de Gibbs consiste nos produtos formados na reação. Baseado na literatura, os principais produtos formados na reforma a vapor do etanol são: H₂O (água), CO (monóxido de carbono), CO₂ (dióxido de carbono), H₂ (hidrogênio), CH₄ (metano), C₂H₅OH (etanol), CH₃CHO (acetaldeído), C₂H₄ (etileno) e C (carbono). As simulações consistiram na utilização de uma corrente de alimentação de água/etanol na razão molar de 3 até 5, pressões entre 1 e 10 atm, e temperatura entre 500 e 700 °C.

Figura 1 – Fluxograma do processo no reator de Gibbs.



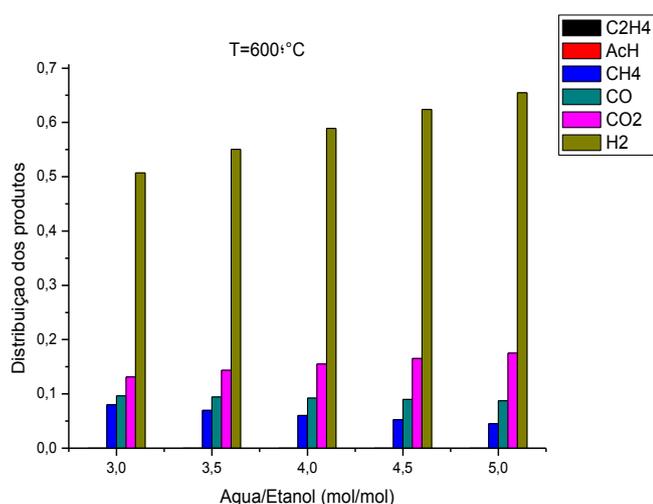
Utilizou-se a análise de sensibilidade do software para verificar a influência da razão água/etanol na entrada do reator, pressão do reator e temperatura sobre a formação dos produtos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra os resultados da simulação da RVE conduzida a 600° C e pressão de 1 atm, variando a razão molar de água/etanol entre 3 e 5. O principal produto formado é o H₂ e a sua quantidade aumenta com o aumento da razão água/etanol. Resultados experimentais sugerem que a utilização de uma elevada razão molar de água/etanol minimiza a formação de carbono sobre a superfície do catalisador e aumenta a quantidade de H₂ (Compagnoni et al., 2016; Matteo *et al.*, 2016). A formação de CO permanece praticamente constante, ou seja, não é afetada pela quantidade de água na alimentação, enquanto a formação de CO₂ aumenta levemente com o aumento da quantidade de água e a produção de CH₄ diminui (Figura 2). O aumento da quantidade de CO₂ deve-se a reação de deslocamento gás-água ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$).

A influência da razão água/etanol na produção de H_2 via reforma do etanol foi estudada por Campagnoni *et al.* (2016). Dados experimentais mostraram que um aumento na razão água/etanol promove um aumento na conversão de etanol e uma diminuição na razão CO/CO_2 produzido. Já a formação de CH_4 , se mostrou muito mais dependente das condições de operação (temperatura e velocidade espacial do gás), ou seja, com pouca sensibilidade à variação de razão água/etanol. Os resultados apresentados neste trabalho são similares aos obtidos por Campagnoni *et al.* (2016).

Figura 2 – Influência da razão de alimentação água/etanol na formação de produtos na RVE conduzida a 1 atm e 600 °C.



A Figura 3 exibe os resultados da simulação da RVE conduzida com uma razão de alimentação água/etanol igual a 4 e pressão de 1 atm, variando a temperatura entre 550 e 650°C. O principal produto formado é o H_2 e a sua quantidade aumenta com o aumento da temperatura. A elevação da temperatura parece diminuir a formação de CO_2 e CH_4 , e aumentar a quantidade de CO (Figura 3). Isso pode ser explicado pela ocorrência simultânea das reações de reforma a vapor do metano ($CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$), deslocamento gás-água e reforma seca do metano do metano ($CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + 2 H_2$).

A influência da temperatura na produção de H_2 via reforma do etanol também foi estudada por Campagnoni *et al.* (2016), que mostraram que um aumento na temperatura promove um aumento na conversão de etanol, aumento na razão CO/CO_2 produzido e diminuição da formação de CH_4 . Os resultados apresentados neste trabalho são semelhantes aos apresentados na literatura (Campagnoni *et al.*, 2016).

Os resultados da simulação da reforma a vapor do etanol conduzida com uma razão de alimentação água/etanol=4, variando a pressão entre 1 e 9 atm e temperatura entre 100 e 600°C são apresentados na Figura 4. Pode-se observar que a produção de hidrogênio diminui com o aumento da pressão. De fato, resultados experimentais obtidos por Aupretre *et al.* (2005) indicam que pressões elevadas não favorecem a produção de hidrogênio.

Figura 3 – Influência da temperatura na formação de produtos na RVE realizada a pressão atmosférica com razão água/etanol de 4.

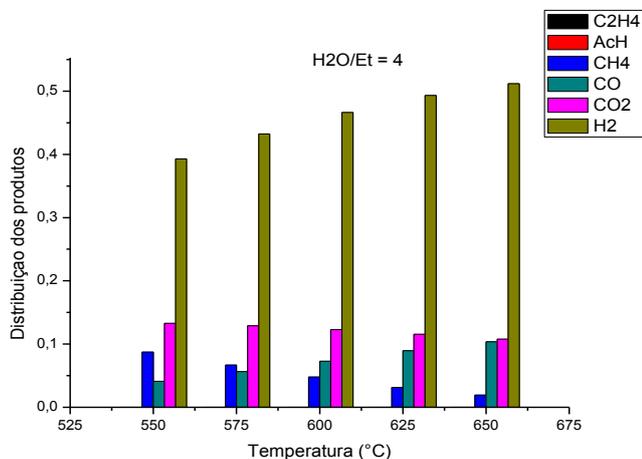
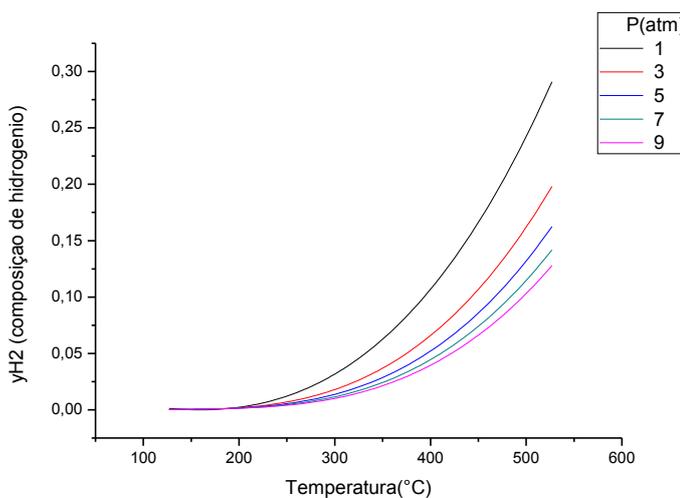


Figura 4 – Influência da pressão total na produção de hidrogênio na RVE.



A influência da pressão na produção de H₂ via reforma do etanol também foi estudada por García *et al.* (1991). Dados experimentais mostraram que uma diminuição na pressão promove um aumento da composição de hidrogênio produzido. Os resultados exibidos neste trabalho são semelhantes aos mostrados por García *et al.* (1991).

5. CONCLUSÕES

O modelo proposto no trabalho se mostrou muito próximo aos dados experimentais reportados na literatura. Além disso, forneceu importantes informações para a otimização deste processo.

A análise termodinâmica mostrou que a produção de hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura e da razão água/etanol, enquanto a pressão deve ser mantida baixa (1 atm) durante a reação.

6. REFERÊNCIAS

- AUPRETRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D.; CASANAVE, D.; UZIO, D. , Ethanol steam reforming over $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_3$ spinel oxide-supported Rh catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 233, p. 464–477, 2005.
- COMPAGNONI, M.; TRIPODI, A.; ROSSETTI, I. Parametric study and kinetic testing for ethanol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental.*, p. 899–909, 2016.
- ELIZALDE, I.; ANCHYETA, J. Modeling the Simultaneous Hydrodesulfurization and Hydrocracking of Heavy Residue Oil by using the Continuous Kinetic Lumping Approach. *Energy & Fuels.*, v.26, n.4, p.1999-2004, 2009.
- FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; GEANA, D., A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 25, no. 1, p. 31–45, 2000.
- GARCÍA, E. Y.; LABORDE, M. A. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis, *Int. J. Hydrogen Energy.*, v.16, n. 5, p. 307-312, 1991.
- HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S., Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy & Fuels.*, v.19, n.5, p.2098-2106, 2005.
- Li, D.; Li, X.; Gong, J., Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects, *Chem. Rev.*, v. 116, p. 11529–11653, 2016.
- VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P.; DHINGRA, S.C., Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 21, no. 1, p. 13–18, 1996.
- ZANCHET, D.; SANTOS, J. B. O.; DAMYANOVA, S.; GALLO, J. M. R.; C. BUENO, J. M. Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming, *ACS Catalysis*, v. 5, p. 3841-3863, 2015.