

## ESTUDO TERMODINÂMICO E OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DAS REFORMAS A VAPOR E AUTOTÉRMICA DE ETANOL: uma análise comparativa

**Alunas:** Aline Rocha dos Reis - alinerdreis@gmail.com; Juliana Brunelli Stoco Santos – juliana.bstoco@gmail.com; Juliana Frias Pinheiro – jufpinheiro@hotmail.com; Tayrini Fernanda Dias – tayrini.fernanda@gmail.com.

**Orientador:** Ricardo Belchior Torres – belchior@fei.edu.br

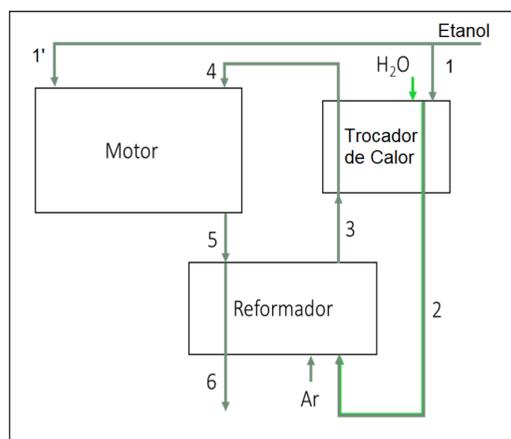
### Introdução

No atual contexto do século XXI, em que os combustíveis fósseis ainda são os mais utilizados, a busca por combustíveis renováveis se torna extremamente importante. Além dos combustíveis provenientes do petróleo emitirem gases poluentes, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), ele é uma fonte esgotável.<sup>1</sup> Dessa forma, torna-se necessária a busca por combustíveis renováveis e com diferentes possibilidades de obtenção, como o hidrogênio.

O hidrogênio pode ser considerado um combustível promissor, pois proporciona algumas vantagens quando comparado com outros combustíveis, como atender uma ampla gama de aplicações como fonte de energia, ser o menos poluente e poder ser produzido a partir de uma variedade de recursos energéticos.<sup>2</sup> Dentre as fontes para produção de  $\text{H}_2$ , o etanol torna-se uma excelente alternativa devido a essa espécie química ser obtida a partir de biomassa sendo, portanto, uma fonte de energia renovável. A reforma de etanol é um processo que tem como objetivo a conversão de etanol para produção de  $\text{H}_2$ , podendo ser realizada através de três processos termoquímicos: reforma a vapor, oxidação parcial ou autotérmica.<sup>3</sup>

Na reforma a vapor é obtida a maior produção de hidrogênio para certa quantidade de álcool entre as três reformas, entretanto, o processo é endotérmico e requer alta quantidade de energia para as reações. A oxidação parcial de etanol é um processo de difícil controle e a seletividade do hidrogênio é geralmente baixa. Todavia, ao combinar a oxidação de etanol com a reforma a vapor, forma-se a reforma autotérmica. Na Figura 1 observa-se uma sequência de etapas para a reforma autotérmica de um combustível em motor de combustão interna.

**Figura 1 – Reforma autotérmica de combustível em motor de combustão interna.**



Fonte: TARTAKOVSKAYA; SHEINTUCH, 2018.

O processo ocorre da seguinte forma: o combustível primário (etanol) da corrente 1, se mistura com água e passa por um aquecimento no trocador de calor, resultando na corrente 2. Em seguida, essa corrente reage com o oxigênio do ar no reformador resultando no produto da reforma na corrente 3, que é resfriada no mesmo trocador de calor onde a mistura de água e combustível foi aquecida. O produto resfriado da reforma,

contendo alto teor de hidrogênio, é injetado no motor onde passa pela combustão com a parcela de combustível que não foi reformada (corrente 1). A corrente quente 5, proveniente do processo da combustão, passa pelo reformador no qual a energia residual é aproveitada, para favorecer a reação da reforma. Por fim, os gases de exaustão são liberados para a atmosfera na corrente 6.

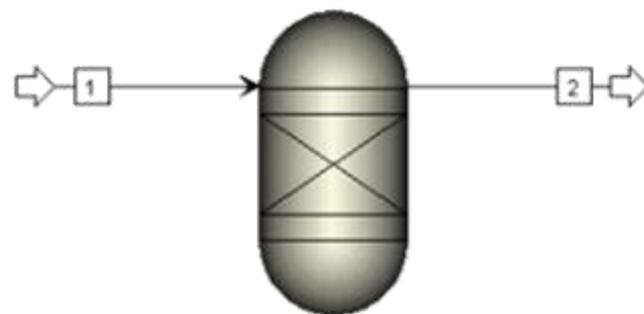
O presente trabalho propôs estudar e comparar a termodinâmica das reformas a vapor e autotérmica de etanol para produção de hidrogênio, e realizar uma otimização energética das condições de processo utilizadas, visando a máxima quantidade de poder calorífico da mistura combustível etanol-produto da reforma, sem formação de coque, para uma possível aplicação em motores de combustão interna.

### Metodologia

Com o propósito de realizar uma análise termodinâmica da reforma embarcada de etanol foram propostos estudos das reformas a vapor e autotérmica de etanol para a produção de hidrogênio.

Para a realização das simulações foi utilizado o modelo termodinâmico ideal, empregando o método de minimização de energia de Gibbs, utilizando o reator de Gibbs do simulador Aspen Plus®, que pode ser observado na figura 2.

**Figura 2 – Reator de Gibbs no software Aspen Plus®.**



Fonte: Autoras “adaptado de” software Aspen Plus®.

Realizou-se também uma análise em relação a influência da pressão utilizada, a fim de definir a melhor condição. Além disso, em toda a faixa de temperatura estudada, a conversão foi maior que 99,9%, podendo considerar que a conversão do etanol foi total, independente da temperatura utilizada.

Para o estudo da reforma a vapor, foram realizadas simulações, variando a temperatura entre 400 K e 1200 K, a razão molar de água/etanol (R) de 0 a 9 e a pressão de 1 a 7 bar. Os cálculos para a análise do equilíbrio termodinâmico foram realizados. A Tabela 1 apresenta as substâncias utilizadas na simulação da reforma a vapor.

**Tabela 1 - Substâncias utilizadas na simulação da reforma a vapor.**

Substâncias	Fórmula
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Água	$\text{H}_2\text{O}$
Dióxido de Carbono	$\text{CO}_2$
Hidrogênio	$\text{H}_2$
Metano	$\text{CH}_4$
Monóxido de carbono	$\text{CO}$
Acetaldeído	$\text{CH}_3\text{CHO}$
Etileno	$\text{C}_2\text{H}_4$
Carbono	$\text{C}$

Fonte: Autoras.

Com o intuito de reduzir a formação de coque, foi proposto o estudo da reforma autotérmica, nas mesmas condições utilizadas na reforma a vapor, com exceção dos valores da pressão, que foi mantida constante em 1 bar e com acréscimo da razão molar de oxigênio/ etanol ( $R_o$ ) de 0 a 1,5. As substâncias utilizadas na simulação da reforma autotérmica são as mesmas da reforma a vapor (Tabela 1) com acréscimo de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) nas proporções de 21% e 79%, respectivamente, visto que o oxigênio utilizado é proveniente do ar.

Aplicou-se a otimização energética para definir a condição na qual a mistura combustível etanol-produto da reforma apresentasse a maior energia específica, já que este promove maior eficiência do motor, melhoria na economia de combustível e redução na emissão de gases poluentes como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  e material particulado.<sup>4</sup>

## ESTUDO TERMODINÂMICO E OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DAS REFORMAS A VAPOR E AUTOTÉRMICA DE ETANOL: uma análise comparativa

**Alunas:** Aline Rocha dos Reis - alinerdreis@gmail.com; Juliana Brunelli Stoco Santos – juliana.bstoco@gmail.com; Juliana Frias Pinheiro – jufpinheiro@hotmail.com; Tayrini Fernanda Dias – tayrini.fernanda@gmail.com.

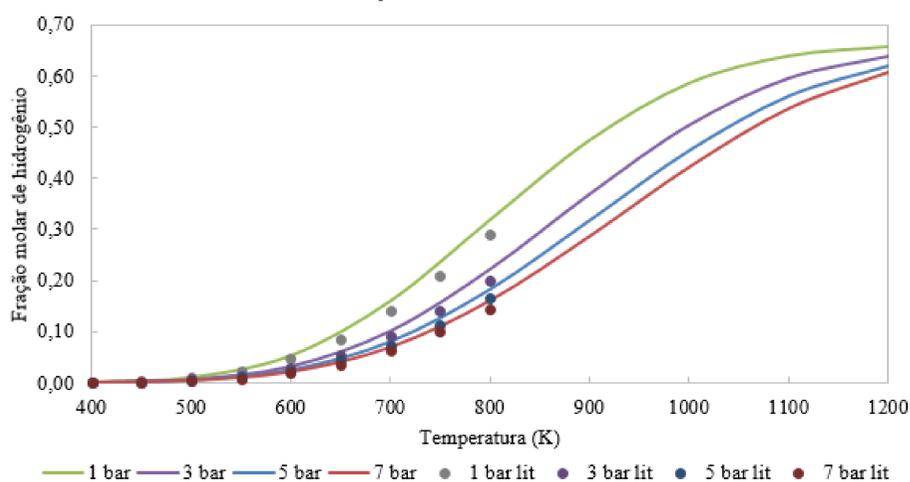
**Orientador:** Ricardo Belchior Torres – belchior@fei.edu.br

### Resultados e Discussões

Os resultados obtidos na simulação foram razoáveis quando confrontados com o estudo de Garcia e Laborde (1990). Pode-se observar que com o aumento da pressão, há redução na fração molar de hidrogênio em toda a faixa de temperatura analisada. Isso se deve ao fato de que o equilíbrio químico é deslocado para a formação de reagentes, segundo o princípio de Le Chatelier.

Dessa forma, verifica-se que, para a temperatura de 900 K estudada no trabalho, de fato, a melhor condição para a produção de hidrogênio é a pressão atmosférica.

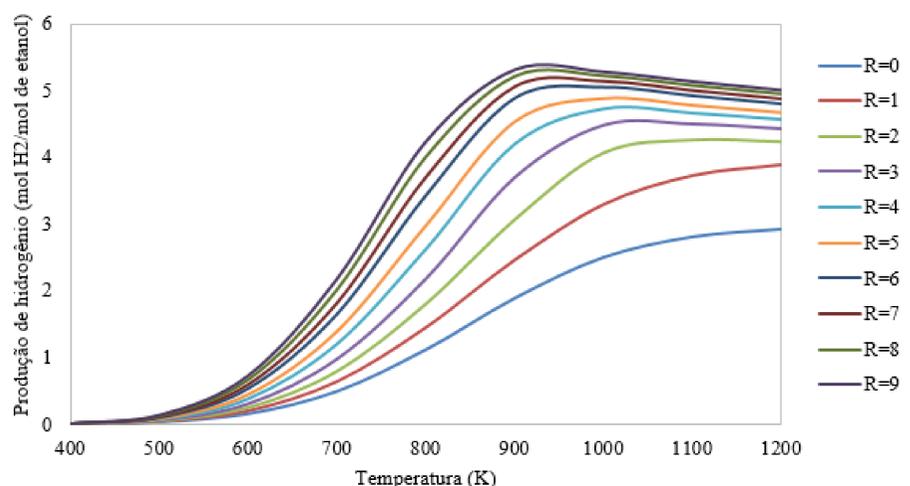
**Figura 3 – Gráfico da fração molar de hidrogênio na fase vapor em função da temperatura com valor de R=1 para diferentes pressões.**



Fonte: Autoras.

A Figura 4 apresenta a influência da razão de vapor de água/etanol (R) e da temperatura na formação do produto desejado hidrogênio. Percebe-se que ao aumentar a razão, a formação e hidrogênio é maior.

**Figura 4 – Gráfico da formação de hidrogênio em função da temperatura e do valor de R.**

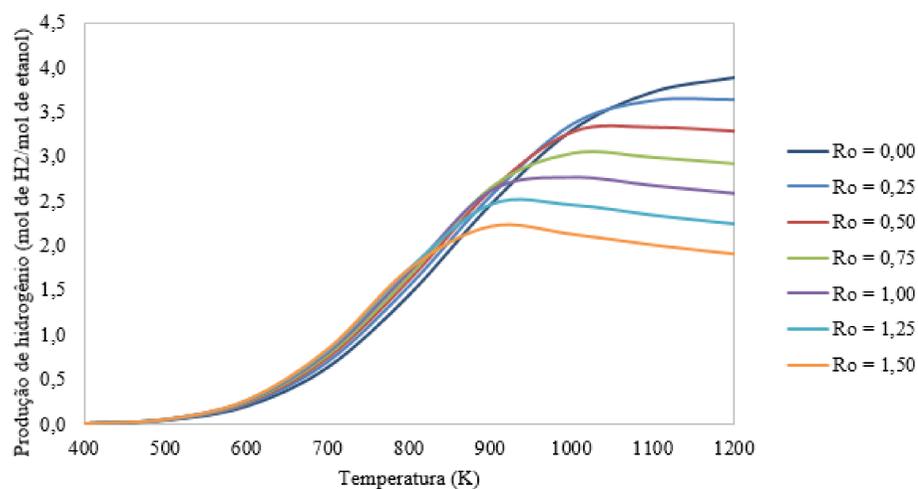


Fonte: Autoras.

As figuras 5 e 6 apresentam a influência das razões de oxigênio/etanol (Ro) e da temperatura na formação de hidrogênio. É possível concluir que a injeção de oxigênio faz com que a formação de hidrogênio diminua para temperaturas acima de 850 K, mostrando que, neste caso, a reforma a vapor é melhor do que a autotérmica.

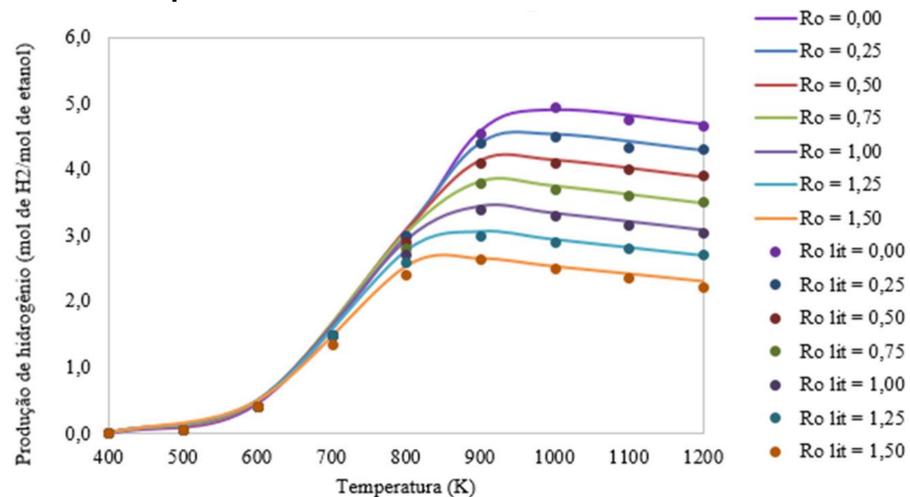
Além disso, na reforma autotérmica, comparando a produção de hidrogênio para R = 1 e R = 5, percebe-se que para o valor de R = 5, foi obtida uma maior formação de hidrogênio para uma mesma temperatura.

**Figura 5 – Gráfico da formação de hidrogênio em função da temperatura e do valor de Ro com o valor de R=1.**



Fonte: Autoras.

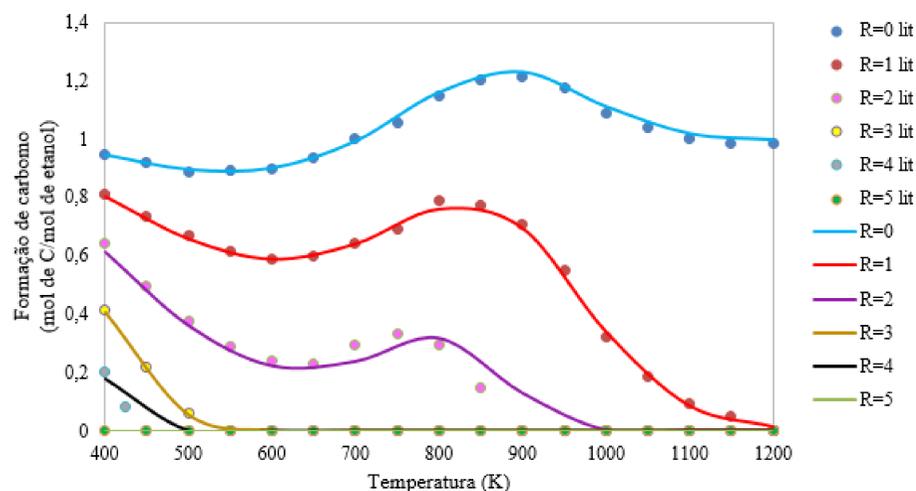
**Figura 6 – Gráfico da formação de hidrogênio em função da temperatura e do valor de Ro com o valor de R=5.**



Fonte: Autoras.

Segundo Rosseti, Compagnoni e Torli (2015), o carbono é um componente com uma certa estabilidade termodinâmica nas condições de operação da reforma a vapor de etanol e pode induzir a desativação do catalisador. Na Figura 7 é apresentado o comportamento da formação do carbono em função da temperatura e do valor de R. É possível notar que à medida que a razão de alimentação aumenta, a produção de carbono diminui, e que a partir de R=5 não há mais formação de carbono para a faixa de temperatura estudada.

**Figura 7 – Gráfico da formação de carbono em função da temperatura e do valor de R.**



Fonte: Autoras.

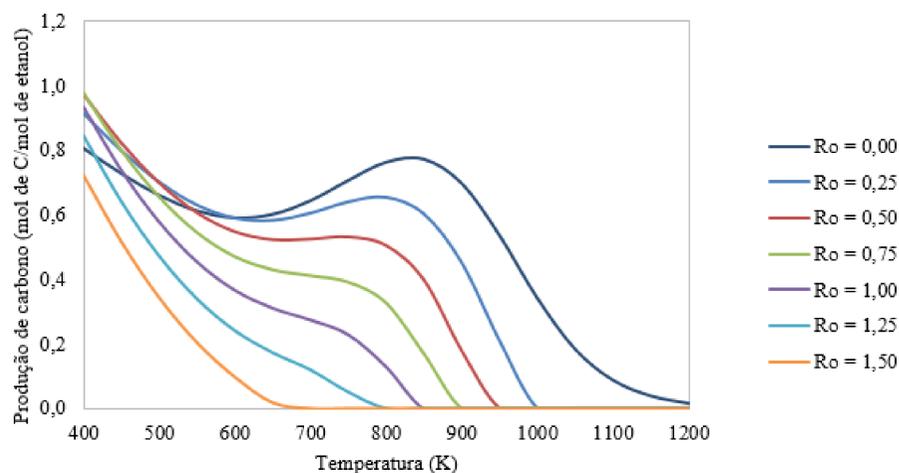
## ESTUDO TERMODINÂMICO E OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DAS REFORMAS A VAPOR E AUTOTÉRMICA DE ETANOL: uma análise comparativa

**Alunas:** Aline Rocha dos Reis - alinerdreis@gmail.com; Juliana Brunelli Stoco Santos – juliana.bstoco@gmail.com; Juliana Frias Pinheiro – jufpinheiro@hotmail.com; Tayrini Fernanda Dias – tayrini.fernanda@gmail.com.

**Orientador:** Ricardo Belchior Torres – belchior@fei.edu.br

Na Figura 8 é possível verificar que a adição de oxigênio na alimentação influencia diretamente na diminuição da produção de carbono, pois quanto maior o  $R_o$ , menor a quantidade de produto gerado, comprovando que a reforma autotérmica colabora para a não formação de coque.

**Figura 8 – Gráfico da formação de carbono em função da temperatura e do valor de  $R_o$  com o valor de  $R=1$ .**



Fonte: Autoras.

A Tabela 2 apresenta os resultados da formação dos principais subprodutos presentes na reforma autotérmica.

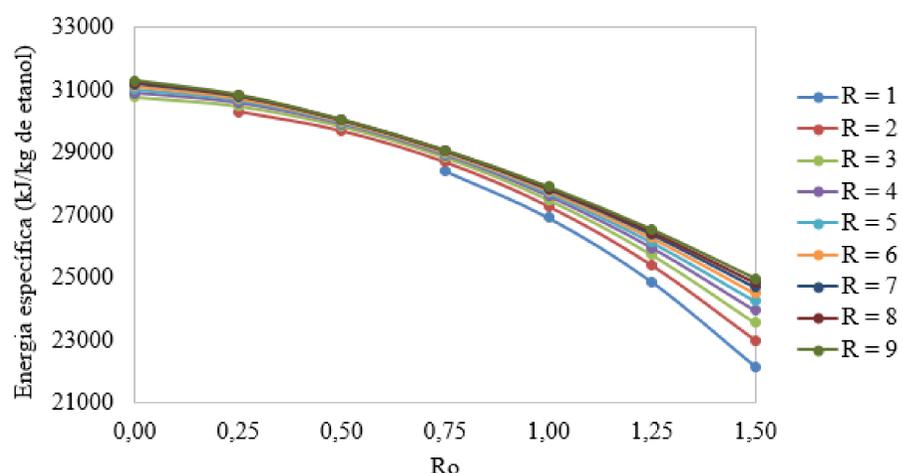
**Tabela 2 – Resultados dos subprodutos na simulação da reforma autotérmica.**

Componente	Aumento da temperatura (400 K a 1200 K)	Aumento da razão de alimentação vapor de água/etanol R (1 e 5)	Aumento da razão de alimentação oxigênio/etanol $R_o$ (0 a 1,5)
Monóxido de Carbono (CO)	Elevação	Redução	Redução
Metano (CH <sub>4</sub> )	Para $R=1$ , elevação até 600 K seguida de redução. Para $R=5$ , redução.	Elevação até 600 K, seguida de redução	Redução
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	Elevação até 850 K seguida de redução	Elevação	Elevação

Fonte: Autoras.

A Figura 9 apresenta uma análise da energia específica da mistura combustível etanol-produto da reforma em função da razão de alimentação oxigênio/etanol, em diferentes razões de alimentação vapor/etanol.

**Figura 9 – Energia específica da mistura combustível.**



Fonte: Autoras.

As curvas com razão vapor/etanol de valores igual  $R=1$  e  $R=2$  são representadas na figura a partir dos pontos de razão oxigênio/etanol de valores  $R_o=0,75$  e  $R_o=0,25$ , respectivamente, pois com razões inferiores a estas havia a formação de coque no processo, restrição adotada para evitar a contaminação do catalisador. Devido à proximidade das curvas, considera-se que existe uma região ótima de operação, sendo esta a partir de  $R=3$ , sem adição de oxigênio ( $R_o=0$ ) e a partir de  $R=2$ , com adição de oxigênio de razão  $R_o=0,25$ .

### Conclusões

Os resultados mostram que a produção de hidrogênio é influenciada pelos fatores relação água/etanol, oxigênio/etanol, pela pressão e temperatura. Evidentemente que condições operacionais impõem limites a esses fatores. Na reforma a vapor, na faixa de temperatura de 400 K a 1200 K, a formação do H<sub>2</sub> aumenta ao elevar a temperatura, assim como o subproduto CO em menor proporção. Também com o aumento da temperatura, as frações molares dos produtos CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O diminuem, enquanto a do CO<sub>2</sub> tem uma pequena elevação até aproximadamente 800 K. A partir dessa temperatura, nota-se uma queda na sua produção. Além disso, os resultados mostram que o aumento da razão de alimentação de vapor/etanol favorece a produção de hidrogênio, alcançando valores máximos na faixa de 900 K a 1000 K. Há também um aumento na formação de dióxido de carbono, principalmente nas temperaturas entre 800 K e 900 K. Entretanto, com o aumento de valores de  $R$ , a formação de monóxido de carbono, metano e carbono diminuem.

A reforma autotérmica, nas mesmas condições de operação simuladas na reforma a vapor, o aumento da temperatura para as razões de vapor de água/etanol de 1 e 5, favorece a formação de H<sub>2</sub> e de CO. Com relação ao CO<sub>2</sub>, a produção máxima ocorre na faixa de temperatura de 800 a 900 K. Para o metano, para  $R=1$ , a produção máxima ocorre próxima a 600 K, sendo que após esta temperatura sua produção diminui, mas para  $R=5$ , a elevação da temperatura desfavorece sua formação. O aumento da razão de oxigênio/etanol favorece pouco a produção de hidrogênio até a temperatura de 600 K, para  $R=5$ , e de 850 K, para  $R=1$ . O dióxido de carbono é o único composto favorecido pelo aumento de  $R_o$ .

Ao realizar a otimização energética, verificou-se que para razões de oxigênio/etanol menores que 0,75, a razão de vapor/etanol não influencia significativamente na energia específica da mistura combustível etanol-produto da reforma obtida. Em relação ao  $R_o$ , quanto menor o seu valor, maior a energia específica relacionada. Desta forma, define-se como região ótima as condições entre  $R_o=0$  e  $R_o=0,25$ , com valores de razão molar vapor/etanol a partir de 3 e 2, respectivamente, tendo um valor médio de energia específica nesta região de 30,85 MJ/kg etanol, um aumento de 14,68% em relação ao poder calorífico do etanol não reformado.

### Referências

- [1] ROSSETTI, I.; COMPAGNONI, M.; TORLI, M. Process simulation and optimisation of H<sub>2</sub> production from ethanol steam reforming and its use in fuel cells. 1. Thermodynamic and kinetic analysis. Chemical Engineering Journal, v. 281, p. 1024-1035, 2015.
- [2] T-RAISSI, A., BLOCK, D. L. Hydrogen: automotive fuel of the future. IEEE - Power and Energy Magazine, v. 2, no. 6, p. 40-45, Nov.-Dec. 2004.
- [3] BARUAH, R. et al. Advances in ethanol autothermal reforming. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 51, p. 1345-1353, 2015.
- [4] MARTIN, J. C. et al. On-board generation of hydrogen to improve in-cylinder combustion and after-treatment efficiency and emissions performance of a hybrid hydrogen-gasoline engine. International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, p. 1288-2889, 2019.