

## Análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol

## Thermodynamic analysis of the ethanol steam reforming

### RESUMO

**Gabriel Lamino Camilo**  
[glaminocamilo@gmail.com](mailto:glaminocamilo@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Apucarana, Paraná,  
Brasil

**Daniela Fernandes da Cunha**  
[danielacunha@alunos.utfpr.edu.br](mailto:danielacunha@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Apucarana, Paraná,  
Brasil

**Fernando Alves da Silva**  
[fernandoa@utfpr.edu.br](mailto:fernandoa@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Apucarana, Paraná,  
Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



O consumo de hidrogênio tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, sendo utilizado principalmente no refino do petróleo, produção de amônia e células a combustível. Nesse cenário a produção de hidrogênio através de uma rota ecologicamente sustentável é de grande interesse para substituir parcialmente ou completamente os processos de produção atual, sendo uma das principais formas para essa produção a reforma a vapor de álcoois e mais especificamente a reforma a vapor do etanol. Nesse cenário o Brasil se destaca pela sua grande capacidade de produção de etanol oriundo da cana-de-açúcar com uma produção em larga escala. Dessa forma são necessárias análises sobre as reações envolvidas nesse processo, como: condições de alimentação, temperatura e pressão. Como ponto de partida uma análise termodinâmica do processo, selecionando diversas reações conhecidas do processo e buscando o equilíbrio químico das reações em diferentes condições é de extrema importância para análise preliminar do processo, assim a proposta desse trabalho é selecionar as principais reações envolvidas no processo e através de uma análise termodinâmica determinar as condições de equilíbrio das reações em diferentes condições, e, por meio dos resultados alcançados, discutir sobre seus significados e possibilidades para a produção de hidrogênio.

**PALAVRAS-CHAVE:** Engenharia sustentável. Cana-de-açúcar. Catálise.

### ABSTRACT

Hydrogen consumption has increased considerably in recent years, being used mainly in oil refining, ammonia production and fuel cells. In this scenario, hydrogen production through an ecologically sustainable route is of great interest to replace partially or completely the current production processes, one of the main ways for this production being the steam reform of alcohols and more specifically the steam reform of the ethanol. In this scenario, Brazil stands out for its large ethanol production capacity from sugar cane with large scale production. Thus, it is necessary to analyze the reactions involved in this process, such as: feeding conditions, temperature and pressure. As a starting point, a thermodynamic analysis of the process, selecting several known reactions of the process and seeking the chemical balance of the reactions under different conditions is extremely important for preliminary analysis of the process, so this work proposes to select the main reactions involved in the process and through a thermodynamic analysis, determine the equilibrium conditions of the reactions under different conditions, and, through these results, discuss about their meanings and possibilities for the production of hydrogen in these conditions.

**KEYWORDS:** Sustainable engineering. Sugar Cane. Catalysis.



## INTRODUÇÃO

A produção de hidrogênio através da reforma a vapor de álcoois pode favorecer o uso deste gás como uma alternativa aos atuais combustíveis de origem fóssil, além de remover a dificuldade de estocagem e distribuição do mesmo. As pesquisas sobre a reforma a vapor do etanol têm aumentado consideravelmente nos últimos anos, apresentando vantagens do ponto de vista ambiental; a utilização do etanol de origem verde, como por exemplo oriundo do processo de fermentação da cana-de-açúcar não contribui com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, tendo em vista que todo o CO<sub>2</sub> produzido ao longo do processo de geração de hidrogênio é, posteriormente, consumido na renovação da safra (MAIA, 2007). Dessa forma, o uso do etanol, obtido no Brasil através da cana-de-açúcar como matéria-prima renovável, se mostra como uma interessante possibilidade para a substituição dos processos convencionais para a produção de hidrogênio.

Tendo em vista esse cenário, são necessárias análises sobre condições termodinâmicas de temperatura, pressão e composição do processo da reforma a vapor do etanol. Para isso, é possível realizar um estudo completamente termodinâmico do processo através da proposição de uma série de reações químicas presentes na reforma a vapor do etanol, condições de alimentação e operação do sistema, determinando em seguida o equilíbrio químico do processo e possibilitando analisar quais seriam as melhores condições para a produção do hidrogênio combustível.

## MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização da análise termodinâmica e determinação das variáveis do processo foram propostas cinco reações que, de acordo com a literatura, ocorrem simultaneamente à reforma do etanol. A reação global da reforma a vapor do etanol é ilustrada na equação (1).



Esta reação pode ocorrer em etapas. Uma proposta é que a primeira reforme parcialmente o etanol para a obtenção de gás de síntese, conforme apresentado na equação 2.



Por se tratar de um subproduto intermediário da reação global, o monóxido de carbono obtido na reforma parcial pode sofrer deslocamento a dióxido de carbono, na presença de água. Esta reação, conhecido como deslocamento gás-água (*shift reaction*) é favorecida na presença de grande quantidade de água e contribui para aumentar a seletividade ao hidrogênio.



A terceira reação considerada foi a reforma a vapor do metano, que pode ser um composto químico presente no meio, obtido a partir da hidrogenação de CO; esta reação também é conhecida como metanação, e é representada pela reação reversível da equação (4). Foi também considerada a reforma seca do metano, representada pela equação (5).



A última reação considerada foi a formação de Acetaldeído, um subproduto geralmente presente na Reforma a Vapor do Etanol. A reação é representada pela equação (6).



Todas as reações foram selecionadas para estudar o comportamento de um catalisador ligeiramente mais básico, e por isso não há espécies obtidas a partir de reações de desidratação catalítica. Além disso, todas as análises foram realizadas por meio de simulações computacionais, devido à grande complexidade na resolução do sistema que teria origem a partir de todas essas reações químicas.

O programa utilizado foi o COCO® (Cape Open to Caoe Open), utilizando a ferramenta reator de Gibbs, que realiza o cálculo do equilíbrio químico; esse processo pode ser realizado fornecendo apenas as espécies envolvidas nas reações ou com a opção de fornecer todas as reações para o mesmo realizar os cálculos de equilíbrio químico.

Para a utilização do programa inicialmente foi necessária a escolha do pacote de propriedades termodinâmicas. Nesse caso, foi selecionado um pacote já presente no simulador e em seguida foram realizadas modificações para atender às necessidades deste trabalho; foram adicionadas as propriedades de entalpia e entropia de formação, e buscou-se a condição de equilíbrio pela minimização da Energia livre de Gibbs; além destas, foram inseridas as propriedades de pressão de vapor dos componentes presentes para avaliar possíveis formações de fases condensadas; as fases líquida e vapor foram avaliadas pela equação de estado de Peng Robinson (PR) e todas as propriedades residuais foram calculadas utilizando a mesma equação de estado.

Em seguida foi necessário a criação de um pacote de reações. foram adicionadas as reações apresentadas nas equações (1) a (6), e não foi necessário a adição de mais nenhum dado devido à utilização da ferramenta reator de Gibbs. Em seguida, foram realizadas análises termodinâmicas buscando o equilíbrio químico de todas as reações em diversas condições, variando pressão do sistema, temperatura do sistema, razão Água/Etanol e razão Inerte/Total.

Na primeira análise foi realizada uma variação da temperatura na faixa de 400-800 °C, com um  $\Delta T$  de 50 °C, mantendo fixos a pressão de 1 atm, razão Água/Etanol de 10 e Inerte/Total de 0,5, com alimentação de 100 mol/h de etanol.

A segunda análise consistiu da variação da pressão de 1 atm a 10 atm, juntamente com a variação da temperatura de 200-700 °C com um  $\Delta T$  de 25 °C mantendo fixos a razão Água/Etanol de 10 e Inerte/Total de 0,5 com alimentação de 100 mol/h de etanol.

A terceira análise consistiu na variação de razão Inerte/Total de 0,27 a 0,65, mantendo fixos a pressão de 1 atm, razão Água/Etanol de 10 e temperatura de 450 °C com alimentação de 100 mol/h de etanol.

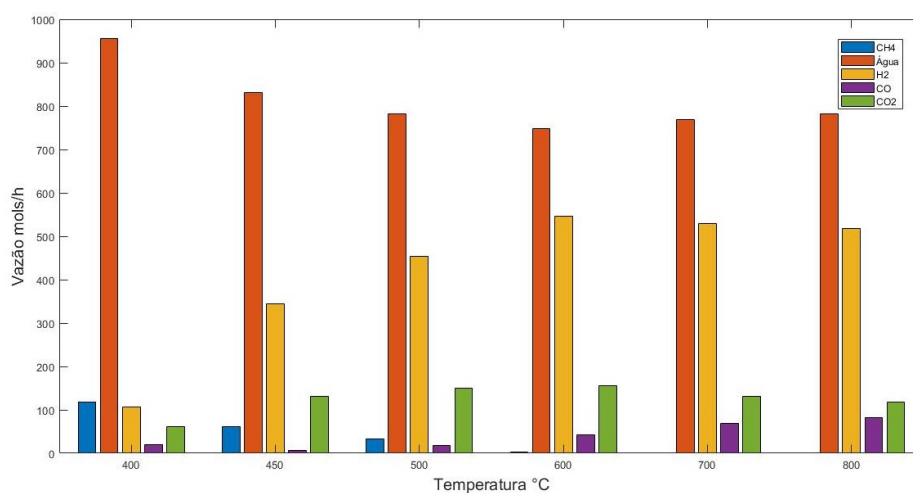
A quarta análise consistiu na variação da razão Água/Etanol de 1 a 15 mantendo fixos a pressão de 1 atm, razão Inerte/Total de 0,5 e temperatura de 450 °C com alimentação de 100 mol/h de etanol.

A última análise foi a observação da produção de hidrogênio de 200 a 800 °C, variando também a razão de Água/Etanol.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para todas as análises houve conversão completa do etanol e não houve formação de acetaldeído. Os resultados da primeira análise estão apresentados na Figura 1, na qual pode-se observar a produção de cada componente em função da temperatura.

Figura 1 – Análise de temperatura no equilíbrio do sistema multirreação. P = 1 atm, H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 10, Inerte/Total = 0,5.



Fonte: Próprio autor (2020).

Como pode ser observado, a temperatura tem forte influência na produção de Hidrogênio, ao contribuir na redução da produção de metano e para o aumento da produção de monóxido de carbono. O aumento da quantidade de CO, além de reduzir a seletividade a hidrogênio, pode participar de uma reação subsequente, que é responsável em parte pela desativação catalítica; trata-se da formação de coque na superfície do catalisador, através da reação de Boudouard, que pode ser descrita pela equação (7).

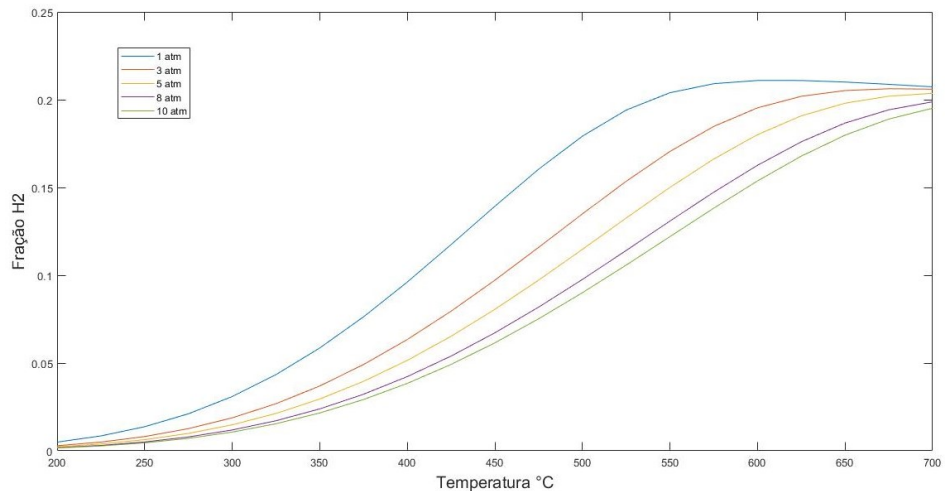


A segunda análise está representada pela Figura 2. Observa-se que a produção de hidrogênio é desfavorecida com o aumento de pressão do sistema; dessa forma a reação é favorecida em menores pressões e deve ser realizada nessas pressões para se alcançar maiores rendimentos no processo.

A influência da pressão pode ser explicada pelo princípio de Le Chatelier. A reforma global (equação 1), reforma parcial (equação 2), reforma direta do metano (equação 3) e reforma a seco do metano (equação 4) são reações químicas que ocorrem com expansão do número de mol. Portanto, um aumento da pressão tende a levar o sistema para o sentido em que há menor número de mol das espécies químicas que o compõem. Este efeito da pressão não ocorre, em particular, para a reação shift, na qual não há variação do número total de mol

antes e após a reação. Logo, o efeito da P não desloca a influência à produção de hidrogênio a partir do deslocamento de CO.

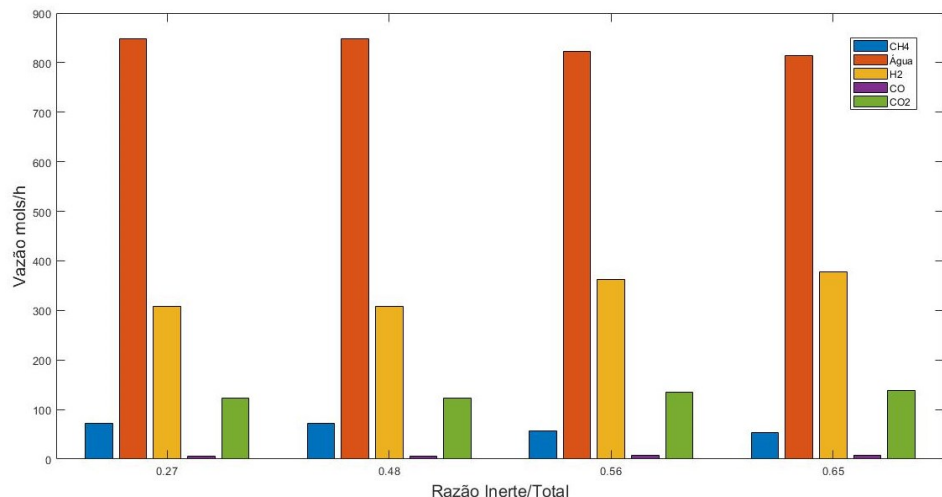
Figura 2 – Análise de pressão e temperatura na fração molar média de hidrogênio produzida.  $H_2O/C_2H_5OH = 10$ , Inerte/Total = 0,5



Fonte: Próprio autor (2020).

A terceira análise é apresentada na Figura 3. Observa-se que a presença de maiores quantidades de inerte favorece ligeiramente a produção de hidrogênio; um dos possíveis motivos para essa situação seria uma diluição do sistema como um todo pela presença do inerte, e portanto, a variação total do número de mol do sistema não se modifica quando do aumento de inerte. Logo, para uma dada alimentação fixa de etanol e água, a produção de hidrogênio e dos demais componentes sofre pouca variação.

Figura 3 – Análise de Razão Inerte/Total.  $H_2O/C_2H_5OH = 10$ ,  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

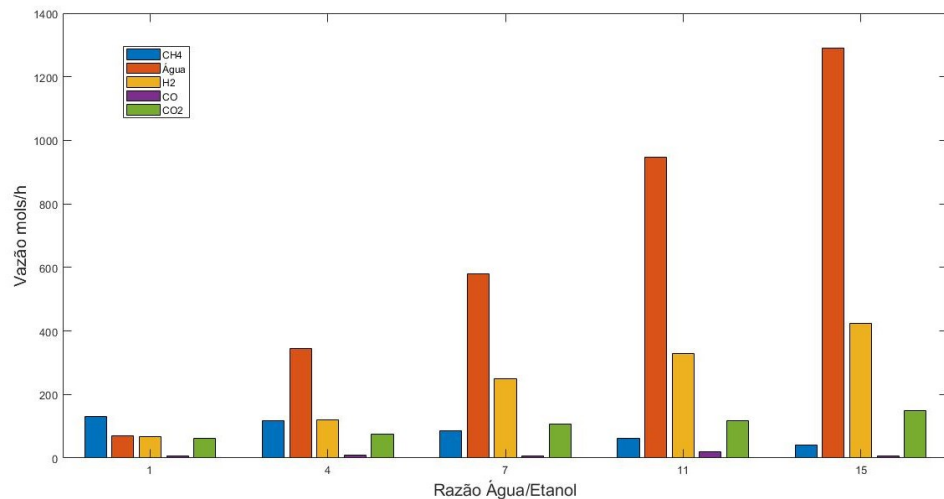


Fonte: Próprio autor (2020).

Entretanto, vale destacar que a presença de inerte em sistemas reacionais contribui para evitar a formação de pontos quentes, reduzindo os efeitos de transferência de calor e de massa, além de contribuir para evitar efeitos de desativação catalítica.

A quarta análise pode ser visualizada na Figura 4, onde é possível visualizar a influência da presença de água na geração de hidrogênio. A maior presença de água também influencia a produção de metano, diminuindo a presença do mesmo quanto maior for a razão de água no sistema; a presença de monóxido de carbono nesse cenário é praticamente nula por conta da baixa temperatura da análise, 450 °C. Vale ressaltar que a maior presença de água também reduz a formação de coque, o que seria mais um fator positivo para uma alta razão de água/etanol.

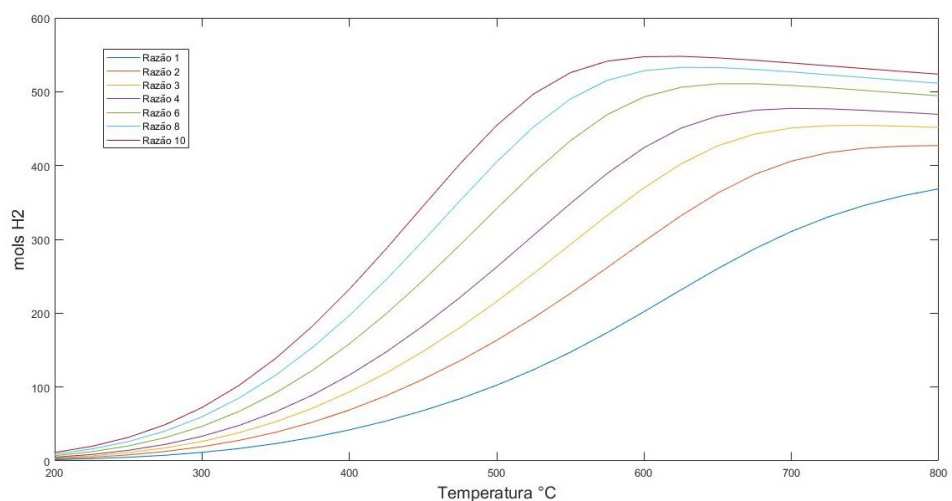
Figura 4 – Análise de Razão H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Inerte/Total = 0,5, T =450 °C.



Fonte: Próprio autor (2020).

Como última análise foi observada a geração de hidrogênio nas temperaturas de 200 a 800 °C em perfis de razão Água/Etanol, mantendo a pressão constante a 1 atm e razão Inerte/Total igual a 0,5; tal análise é representada na Figura 5.

Figura 5 – Análise de Razão H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH e temperatura na produção média de hidrogênio. Inerte/Total = 0,5, P=1atm.



Fonte: Próprio autor (2020).

Como é possível observar a produção de hidrogênio sempre é favorecida com o aumento da quantidade de água no sistema, o que corrobora o encontrado na literatura e em dados experimentais como os apresentados por Cambaúva et al.

(2017). Entretanto, observa-se, mais claramente a partir do perfil da razão igual a 4, que existe uma temperatura limite, na qual se o processo estiver acima desse ponto, a produção do hidrogênio começa a diminuir. Isto pode ser observado claramente pelo perfil mais diluído, com razão de 10, quando se atinge o valor máximo de produção de hidrogênio em uma temperatura próxima a 600 °C, em seguida essa produção começa a diminuir com o aumento da temperatura.

Esse ponto máximo de produção se desloca para temperaturas maiores com a redução da razão água/etanol. A redução na produção de hidrogênio em função do aumento da temperatura pode ser justificada pela reação de deslocamento gás-água ocorrer no sentido reverso (equação 3). Por se tratar de uma reação exotérmica, o aumento da temperatura desfavorece a reação no sentido de produção de hidrogênio. Mesmo para elevadas concentrações de água (que favorecem a reação direta), há redução na produção de hidrogênio, mostrando que, para a reação de deslocamento de CO, o efeito da temperatura é mais sensível que o da concentração.

Para todas as análises realizadas, verificou-se que não há formação de fases condensadas. Portanto, para a faixa de temperatura, pressão e composição avaliadas, todas as espécies do sistema se encontram em equilíbrio, na fase gasosa. A não formação de condensados também contribui para garantir elevada produção de hidrogênio, uma vez que não há deslocamentos químicos no sentido de formação das espécies mais voláteis, como etanol e acetaldeído.

## CONCLUSÃO

Foi possível através deste estudo visualizar o comportamento para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol, considerando a idealidade do sistema e o equilíbrio químico sendo alcançado em todos os cenários. Através das análises foi possível observar a influência da temperatura sobre o sistema, concluindo-se que o aumento da temperatura favorece a produção de hidrogênio principalmente acima de 400 °C; a partir dessa temperatura também é observada a diminuição na concentração de metano no sistema e o aumento da quantidade de monóxido de carbono produzido. Foi observada também a diminuição da quantidade de hidrogênio produzido a partir de temperaturas mais elevadas.

O aumento da pressão do sistema foi observado como um parâmetro que reduz a produção de hidrogênio, sendo que a operação a 1 atm pareceu mais vantajosa a partir dessas análises. Para a razão Inerte/Total, também foi observado que seu aumento favorece a produção de hidrogênio

Foi também observado o comportamento de diferentes razões de Água/Etanol no sistema, em todas as condições avaliadas, uma maior razão de água proporcionou uma maior geração de hidrogênio. Entretanto, foi observado que existe um ponto de temperatura limite, mesmo para elevadas concentrações de água, em que a produção de hidrogênio é prejudicada.

Em suma, os valores encontrados pelas análises realizadas estão de acordo com dados encontrados na literatura e demonstram que a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol apresenta um potencial de utilização devido às suas altas conversões e à ótima geração de hidrogênio, ecologicamente sustentável, para as condições adequadas.

## REFERÊNCIAS

CAMBAÚVA, G.; MIZUNO, S. C. M.; SANTOS, J. B. O. **PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA REFORMA A VAPOR DO ETANOL: ANÁLISE TERMODINÂMICA**. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, UFSCar – São Carlos – SP, p. 1-6, 16 jul. 2017. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobegic2017/280.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2020.

THAÍSA, A. M.; JORGE, D. A. B.; ELISABETE, M. A.; JOSÉ, M. A. **Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Química Nova, [S. l.], p. 1-7, 10 jan. 2007. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422007000200019](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200019). Acesso em: 30 ago. 2020.