

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA
DOUTORADO EM SISTEMAS DE GESTÃO SUSTENTÁVEIS

HÉCTOR NAPOLEÃO COZENDEY DA SILVA

**MODELAGEM TECNOECONÔMICA DE PROCESSOS DE CONVERSÃO DE
BIOGÁS E ETANOL EM HIDROGÊNIO PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA
RENOVÁVEL**

Niterói
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA
DOUTORADO EM SISTEMAS DE GESTÃO SUSTENTÁVEIS

HÉCTOR NAPOLEÃO COZENDEY DA SILVA

**MODELAGEM TECNOECONÔMICA DE PROCESSOS DE CONVERSÃO DE
BIOGÁS E ETANOL EM HIDROGÊNIO PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA
RENOVÁVEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Sistemas de Gestão (PPSIG) da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Sistemas de Gestão Sustentáveis.

Orientadores: Profa. Lisiane Veiga Mattos
Orientadores: Prof. Luis Pérez Zotes

Niterói
2020

Silva, Héctor Napoleão Cozendey da

Modelagem tecnoeconômica de processos de conversão de biogás e etanol em hidrogênio para produção de energia renovável / Héctor Napoleão Cozendey da Silva – Rio de Janeiro: PPSIG/UFF, 2020.

XII, 101 p.: il.; - cm.

Orientadores: Lisiane Veiga Mattos

Luís Pérez Zotes

Tese (doutorado) – UFF/ PPSIG/ Programa de doutorado em sistemas de gestão sustentáveis, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 93-99.

1. Reforma do biogás. 2. Reforma do etanol. 3. Produção de hidrogênio. 4. Produção de bio-hidrogênio. 5. Viabilidade econômica. I. Mattos, Lisiane Veiga *et al.* II. Universidade Federal Fluminense. III. Título

Héctor Napoleão Cozendey da Silva

**MODELAGEM TECNOECONÔMICA DE PROCESSOS DE CONVERSÃO DE
BIOGÁS E ETANOL EM HIDROGÊNIO PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA
RENOVÁVEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Sistemas de Gestão (PPSIG) da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Sistemas de Gestão Sustentáveis.

Examinada por:

Profa. Lisiane Veiga Mattos, D.Sc.
UFF

Prof. Luís Pérez Zotes, D.Sc.
UFF

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.
COPPE

Prof. Júlio César de Faria Alvim Wasserman, D.Sc.
UFF

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.
IME

Profa. Cristina Gomes de Souza, D.Sc.
CEFET

Niterói, RJ
2020

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Lisiane Veiga Mattos e Luís Pérez Zotes, por todo ensinamento e orientação, pela confiança e pela amizade.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Eliana e Cláudio, e ao meu irmão Humberto, por todo apoio, incentivo, ajuda, compreensão, paciência e carinho durante toda a minha vida.

Ao corpo docente e à coordenação do Programa de Pós Graduação em Sistemas de Gestão Sustentáveis e do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal Fluminense, que sempre me trataram com atenção e respeito, me auxiliando nos momentos de dúvida, sempre mostrando onde o trabalho poderia ser melhorado e pelos ensinamentos.

Aos Professores Gilson Brito Alves Lima, Osvaldo Luiz Gonçalves Quelhas, Diego Martínéz Prata e Lizandro de Sousa Santos, meu especial agradecimento pelos debates sobre o tema deste trabalho e a atenção para conversar mesmo nos momentos de aflição.

Agradeço também aos amigos João Luiz Cardia Tavares da Costa, Joana Athayde Lapagesse Correa, Gilliani Peixoto Miranda, Luciana Gomes Bonfim de Lima, Charles do Nascimento Gomes, Sarah Barbosa Brito, Breno Moraes de Andrade, Nicholas Van-Erven Ludolf e Rogger Azevedo de Souza Perazzo pelos momentos de descontração, diversão, pizza e pelo apoio.

A CAPES pelo suporte financeiro durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço pela atenção e boa vontade dos funcionários da secretaria do doutorado em sistemas de gestão sustentáveis, em especial a Liliam Espinoza, sempre prontos a nos ajudar.

*“Desconfie do destino e acredite em você.
Gaste mais horas realizando que sonhando,
fazendo que planejando,
vivendo que esperando porque,
embora quem quase morre esteja vivo,
quem quase vive já morreu.”*

SARAH WESTPHAL

RESUMO

Neste trabalho, foram realizadas avaliações tecnoeconômicas de um sistema integrado de células a combustível com um processador de combustível usando biogás e, também, de um processo para converter etanol em H₂ para ser usado como combustível para células a combustível de carros movidos a H₂. Para o estudo usando o biogás, foi utilizado o aterro Jardim Gramacho, localizado na cidade do Rio de Janeiro, Brasil, como modelo representativo de outros aterros sanitários nas cidades brasileiras. Foram avaliados o efeito da composição da alimentação do reformador (razão molar de CO₂ / CH₄ e H₂O / CH₄) e a vazão de biogás no desempenho técnico do processo, no custo de produção de hidrogênio e no preço de venda da energia gerada. Os dados simulados mostraram que o aumento da vazão de biogás aumentou a formação de H₂. Por outro lado, o efeito da composição da alimentação dos reformadores na produção de H₂ foi relativamente pequeno. A análise de sensibilidade mostrou que, dentre os parâmetros estudados, a vazão de biogás teve maior influência no preço do hidrogênio produzido e no preço de venda da energia gerada. O uso da maior vazão de biogás (70.000.000 m³ / ano) com uma vida útil de 14 anos resultou em preços de venda de energia mais baixos do que os preços de venda do mercado. Além disso, essas condições possibilitaram o fornecimento de energia para 38.400 residências. Ao passo que com o reator de membrana ao invés do processo tradicional, foi possível abastecer 49.730 residências e reduzir no consumo de água da unidade. Esses resultados, publicados na *Journal of Cleaner Production* para o processo tradicional, mostram que essa tecnologia é sustentável e economicamente viável nessas condições operacionais. Contudo, o processo com reformador de membrana de Paládio não foi economicamente viável devido o alto custo do material. Este é um resultado importante para aumentar o interesse e os investimentos na pesquisa e desenvolvimento de uma tecnologia para geração de energia a partir do hidrogênio produzido na reforma do biogás e de novos materiais para membranas seletivas ao H₂ que viabilizem o processo. Para o estudo de reforma do etanol, uma planta para a produção de H₂ foi simulada usando resultados experimentais obtidos em reatores monolíticos, recuperados a partir da literatura, para reforma do vapor de etanol e etapas *Water-gas shift*. Os catalisadores monolíticos de reforma a vapor (Rh / CeSiO₂) e *Water-gas shift* (Pt / ZrO₂) permaneceram estáveis durante os ciclos de inicialização / desligamento de longo prazo, sem deposição de carbono. O custo de produção de H₂ foi significativamente afetado pelo preço do etanol. A contribuição dos custos do catalisador monolítico foi menor que a dos reatores convencionais. O custo de produção de H₂ obtido com o preço do etanol brasileiro (0,81 US\$ / L etanol) foi de US\$ 8,87 / kg H₂, valor inferior aos preços atuais de mercado (US\$ 13,44 / kg H₂) praticados nas estações de reabastecimento de H₂ na Califórnia. Esse resultado, publicado na *International Journal of Hydrogen Energy*, mostrou que esse processo é economicamente viável para fornecer H₂ como combustível para carros movidos a H₂ a custos competitivos em estações de reabastecimento.

Palavras-chave: Reforma do biogás, Reforma do etanol, Produção de bio-hidrogênio, Viabilidade econômica.

ABSTRACT

In this work, technical-economic evaluations of an integrated fuel cell system with a fuel processor using biogas and a process for converting ethanol to H₂ to be used as fuel for fuel cells of H₂-powered cars were carried out. For the study using biogas, the Jardim Gramacho landfill, located in the city of Rio de Janeiro / Brazil, was used as a representative model of other landfills in Brazilian cities. The effect of reformer feed composition (CO₂ / CH₄ and H₂O / CH₄ molar ratio) and the biogas flow rate on the technical performance of the process, on cost of hydrogen production and the selling price of energy generated was evaluated. The simulated data showed that increasing the biogas flow rate increased H₂ formation. On the other hand, the effect of reformer feed composition on H₂ production was relatively small. The sensitivity analysis showed that, among the parameters studied, the biogas flow rate had the greatest influence on the price of hydrogen produced and on the selling price of energy generated. The use of the highest biogas flow rate (70,000,000 m³/year) with a plant life of 14 years resulted in lower energy selling prices than the market selling prices. Moreover, these conditions made possible the supply of energy for 38,400 houses. Whereas with the membrane reactor instead of the traditional process, it was possible to supply 49,730 homes and reduce the unit's water consumption. These results, published in the Journal of Cleaner Production (2018) for the traditional process, show that this technology is sustainable and economically viable under these operating conditions. However, the Palladium membrane reformer process was not economically viable due to the high cost of the material. This is an important result in increasing interest and investment in research and development of a technology for generating energy from hydrogen produced in biogas reforming and new materials for H₂-selective membranes that enable the process. For the ethanol reform study, a plant for H₂ production was simulated using experimental results obtained on monolith reactors, based on scientific and technical productions, for ethanol steam reforming and Water-gas shift steps. The steam reforming (Rh/CeSiO₂) and Water-gas shift (Pt/ZrO₂) monolith catalysts remained quite stable during long-term startup/shut down cycles, with no carbon deposition. The H₂ production cost was significantly affected by the ethanol price. The monolith catalyst costs contribution was lower than that of conventional reactors. The H₂ production cost obtained using the expensive Brazilian ethanol price (0.81 US\$/L ethanol) was US\$ 8.87 / kg H₂, which is lower than the current market prices (US\$ 13.44 / kg H₂) practiced at H₂ refueling stations in California. This result showed that this process is economically feasible to provide H₂ as a fuel for H₂-powered cars at competitive costs in refueling stations.

Keywords: Biogas reforming, Ethanol reforming, Biohydrogen production, Economic feasibility

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de produtos a partir do biogás.....	25
Figura 2 – Comparação entre a tecnologia tradicional e com reatores de membrana para a produção de H ₂	30
Figura 3 – Reformador com chamas laterais	34
Figura 4 – Esquema simplificado da reforma a vapor do biogás em um reator de membrana	35
Figura 5 – Esquema de um reator monolítico.....	37
Figura 6 – Fluxograma simplificado de um sistema de PSA	40
Figura 7 – Ciclo de um sistema de PSA	43
Figura 8 – Conceito de uma célula a combustível.....	46
Figura 9 – Estrutura de uma PEM	54
Figura 10 – Fluxograma geral da análise econômica para (a) todos os casos e (b) para o caso mais promissor	66
Figura 11 – Fluxograma do processador de combustível alimentado por biogás acoplado a uma pilha de células PEM	67
Figura 12 – Fluxograma da unidade com reformador com membrana acoplado a uma pilha de células PEM.....	73
Figura 13 – Representação esquemática do reator de membrana.....	75
Figura 14 – Fluxograma do processador de combustível para alimentação de automóveis movidos a célula a combustível.....	79
Figura 15 - Curva de biogás gerado a partir do aterro de Jardim Gramacho (90% de recuperação de biogás) e vida econômica para taxa de vazão de biogás máxima (8.000 m ³ / h) e mínima (2.000 m ³ / h).....	86
Figura 16 – Quantidade de H ₂ produzido (kg/h) para a vazão de biogás de 8.000 m ³ /h.....	94
Figura 17 – Quantidade de H ₂ produzido (kg/h) para a vazão de biogás de 2.000 m ³ /h.....	94
Figura 18 – Estimativa do custo de capital dos principais equipamentos para vazão de biogás de 8.000 m ³ /h.....	95
Figura 19 – Estimativa do custo de capital dos principais equipamentos para vazão de biogás de 2.000 m ³ /h.....	96
Figura 20 – Energia produzida nos casos com 8.000 m ³ /h de biogás alimentado.....	97
Figura 21 – Energia produzida nos casos com 2.000 m ³ /h de biogás alimentado.....	97

Figura 22 – Número de residências abastecidas para a unidade com capacidade de 8.000 m ³ /h de biogás.....	98
Figura 23 – Número de residências abastecidas para a unidade com capacidade de 2.000 m ³ /h de biogás.....	98
Figura 24 – Estimativa do preço mínimo da energia produzida para a unidade com capacidade de 8.000 m ³ /h de biogás	99
Figura 25 – Estimativa do preço mínimo da energia produzida para a unidade com capacidade de 2.000 m ³ /h de biogás	99
Figura 26 – Créditos carbono gerado na unidade alimentada por 8.000 m ³ /h de biogás ..	100
Figura 27 – Créditos carbono gerado na unidade alimentada por 2.000 m ³ /h de biogás ..	100
Figura 28 – Influência da vazão do biogás no preço de venda da energia elétrica	102
Figura 29 – Valor presente líquido <i>versus</i> taxa de desconto (razão CO ₂ / CH ₄ / H ₂ O = 0,67 / 1,0 / 2,0, vazão de 8.000 m ³ /h, T = 750 °C e P = 12,0 bar).....	103
Figura 30 – Composição do custo de produção do H ₂ (razão CO ₂ / CH ₄ / H ₂ O = 0,67 / 1,0 / 2,0, vazão de 8.000 m ³ /h, T = 750 °C e P = 12,0 bar).....	103
Figura 31 – Gráfico do <i>break even</i> da produção (razão CO ₂ / CH ₄ / H ₂ O = 0,67 / 1,0 / 2,0, vazão de biogás igual a 8.000 m ³ /h, T = 750 °C e P = 12,0 bar).....	104
Figura 32 – Gráfico do <i>payback</i> do empreendimento (razão CO ₂ / CH ₄ / H ₂ O = 0,67 / 1,0 / 2,0, vazão de 8.000 m ³ /h, T = 750 °C e P = 12,0 bar).....	105
Figura 33 – Estimativa do custo de capital dos equipamentos para o CASO05 e o CASO13	107
Figura 34 – Estimativa do preço mínimo de venda da energia produzida para o CASO05 e o CASO13.	107
Figura 35 – Gráfico do <i>break even</i> da produção para o CASO13.....	108
Figura 36 - Comparação entre o VPL do CASO05 e do CASO13	109
Figura 37 - <i>Payback</i> do empreendimento (razão CO ₂ / CH ₄ / H ₂ O = 0,67 / 1,0 / 2,0, vazão de 8.000 m ³ /h, T = 750 °C e P = 8,0 bar)	109
Figura 38 – Quantidade de H ₂ produzida em kg/h e em volume de H ₂ por volume de biogás alimentado	112
Figura 39 – Estimativa do custo de capital dos equipamentos para o CASO13, CASO14 e o CASO15.	113
Figura 40 – Energia produzida para o CASO13, CASO14 e CASO15.....	114
Figura 41 – Número de residências abastecidas para o CASO13, CASO14 e CASO15..	114

Figura 42 – Contribuição de cada equipamento no custo total dos equipamentos instalados	116
Figura 43 – Custo de produção e a contribuição dos demais custos que o compõe	117
Figura 44 – Principais contribuições dos componentes do custo direto.....	117
Figura 45 – Componentes do custo da corrente de alimentação	118
Figura 46 – Influência do preço do etanol no custo de produção.....	120
Figura 47 – Influência da vida útil da planta no custo de produção do H ₂	120
Figura 48 – Custo de produção de H ₂ em função do período de troca de catalisador.....	121
Figura 49 – Valor presente líquido <i>versus</i> taxa de desconto	123
Figura 50 – Relação entre o preço do H ₂ e a TIR.....	123
Figura 51 – <i>Payback</i> da TIR relacionado ao preço de venda do H ₂	124
Figura 52 – Período de <i>Payback</i>	124
Figura 53 – <i>Breackeven</i> , custos e receita.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação qualitativa das forças de adsorção em ordem crescente	39
Tabela 2 – Células a combustível e suas propriedades.....	49
Tabela 3 – Custo para células a combustível.....	57
Tabela 4 – Valores da vazão do biogás, condições de operação (temperatura e pressão) e de composição da carga de alimentação do reformador tradicional	69
Tabela 5 – Valores da vazão do biogás, condições de operação (temperatura e pressão) e de composição da carga de alimentação do reformador de membrana.....	74
Tabela 6 – Constante pré-exponencial e energia de ativação. $R = 8,314 \text{ J / mol.K}$	77
Tabela 7 – Memória de cálculo para o custo de capital da depreciação, custo fixo de capital e custo total de capital	82
Tabela 8 – Memória de cálculo para o custo de produção	83
Tabela 9 – Fatores para a Eq. (5.37).....	84
Tabela 10 – Valor dos parâmetros econômicos para a avaliação do VPL para os casos do biogás.....	85
Tabela 11 – Valor dos parâmetros econômicos para a avaliação do VPL para o caso do etanol	88
Tabela 12 – Conversão dos reagentes, rendimento do H_2 ou CO e razão molar H_2/CO na condição de equilíbrio termodinâmico obtido na reforma (vazão de $8.000 \text{ m}^3/\text{h}$; $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 12 \text{ bar}$).....	90
Tabela 13 – Composição da corrente de saída do reformador para a vazão de $8.000 \text{ m}^3/\text{h}$	91
Tabela 14 – Conversões de CO e H_2O de equilíbrio e rendimento de H_2 obtidos para a reação WGS, usando uma vazão de biogás de $8.000 \text{ m}^3/\text{h}$ ($T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 12 \text{ bar}$)	92
Tabela 15 – Composição da corrente de saída do reator de WGS para a vazão de $8.000 \text{ m}^3/\text{h}$	93
Tabela 16 – Conversão dos reagentes, rendimento do H_2 ou CO e razão molar do H_2/CO na condição de equilíbrio termodinâmico obtido na reforma (composição de $\text{CO}_2 / \text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O} = 0,67 / 1,0 / 2,0$ e vazão de $8.000 \text{ m}^3/\text{h}$)	106
Tabela 17 – Composição das correntes de entrada e saída do reformador e WGS obtida pela simulação	115

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. ADERÊNCIA AO PROGRAMA	20
4. REVISÃO DA LITERATURA	21
4.1. DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL.....	21
4.2. QUESTÕES AMBIENTAIS	22
4.3. BIOGÁS COMO FONTE DE ENERGIA	23
4.4. BIOETANOL COMO FONTE DE ENERGIA	31
4.5. PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE	33
4.5.1. Reatores para a reforma	33
4.5.1.1. Reator de membrana	34
4.5.1.2. Reator monolítico	36
4.6. REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DA ÁGUA (WGS)	37
4.7. MÉTODOS DE PUTRIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DO H ₂	38
4.8. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	45
4.9. AVALIAÇÃO ECONÔMICA DOS PROCESSOS DE REFORMA PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO BIOGÁS E DO BIOETANOL	57
4.9.1. Análise de viabilidade econômica para a produção de Hidrogênio a partir da reforma a vapor do biogás.	58
4.9.2. Análise de viabilidade econômica para a produção de Hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol	60
5. METODOLOGIA	64

5.1. PRODUÇÃO DE H ₂ A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO BIOGÁS USANDO A TECNOLOGIA TRADICIONAL	67
5.1.1. Descrição do processo	67
5.1.2. Corrente de alimentação do processo	68
5.1.3. Reformador	70
5.1.4. Reator de WGS e unidade de PSA	71
5.2. PRODUÇÃO DE H ₂ A PARTIR DO BIOGÁS USANDO REATOR DE MEMBRANA.....	72
5.2.1. Descrição do processo	72
5.2.2. Corrente de alimentação do processo	73
5.2.3. Reator de membrana	74
5.3. PRODUÇÃO DE H ₂ A PARTIR DO BIOETANOL USANDO REATOR MONOLÍTICO.....	78
5.3.1. Descrição do processo	78
5.3.2. Corrente de alimentação do processo	79
5.3.3. Reformador	79
5.3.4. Reator de WGS e PSA	80
5.4. ANÁLISE ECONÔMICA	81
5.4.1. Parâmetros econômicos para os casos alimentados por biogás	85
5.4.2. Parâmetros econômicos para o caso alimentado por bioetanol	87
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	90
6.1. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO BIOGÁS, USANDO A TECNOLOGIA TRADICIONAL.....	90
6.2. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO BIOGÁS, USANDO REATOR DE MEMBRANA.....	110
6.3. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO BIOETANOL, USANDO PROCESSADORES DE COMBUSTÍVEL COMPACTOS COM REATORES MONOLÍTICOS.....	115

7. CONCLUSÕES.....	127
REFERÊNCIAS	129
APÊNDICE A – PRODUTO DA TESE, ARTIGO PUBLICADO EM 2018.....	139
APÊNDICE B – PRODUTO DA TESE, ARTIGO PUBLICADO EM 2019.....	140
APÊNDICE C – CÓDIGO EM PYTHON USADO NA SIMULAÇÃO DO REATOR DE MEMBRANA	141

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as preocupações com o aquecimento global causadas pelo aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE) cresceram em todo o mundo. Um dos fatores que contribuem para este aumento é devido ao crescente consumo de energia proveniente da queima de combustíveis fósseis que, em 2016, já correspondia a mais de 80% do consumo global. Além do aquecimento global, o uso de combustíveis fósseis também causou outras questões ambientais, como poluição do solo, da água e do ar (GONZÁLEZ-GARCÍA *et al.*, 2016). O uso de alternativas mais limpas e processos mais eficientes para geração de energia pode promover o uso sustentável dos recursos naturais, bem como a redução das emissões de GEE.

O uso sustentável dos recursos naturais e a redução das emissões de GEE podem ser alcançados pelo desenvolvimento de um processo mais limpo para a geração de energia, baseado em combustíveis renováveis (DAHUNSI *et al.*, 2017).

Atualmente, de acordo com os dados fornecidos pelo *Renewables 2017 Global Status Report* (REN21, 2017), foi observado um aumento no uso de combustíveis renováveis. Em 2016, a capacidade global de geração de energia renovável aumentou quase 9% em comparação com 2015 (de 785 para 921 GW). Esses dados foram estimados considerando a capacidade de bioenergia, de energia geotérmica, solar fotovoltaica, de concentração de energia térmica solar e capacidade de energia eólica (REN 21, 2017). Além disso, os novos investimentos globais em energia e combustíveis renováveis, considerando pesquisa de tecnologia, desenvolvimento / comercialização, fabricação e projetos, aumentaram de US\$ 112 bilhões no início de 2014 para cerca de US\$ 241,6 bilhões no final de 2016 (REN 21, 2017).

Entre as várias fontes de energia renovável, os principais contribuintes para o crescimento no seu uso vieram de fontes de energia solar e eólica (HAHN *et al.*, 2014). No entanto, a energia solar e a eólica são fontes intermitentes de energia, que levam à geração variável. Por outro lado, o uso de bicompostíveis como o biogás (obtido por digestão anaeróbica de biomassa) e o bioetanol como fonte de energia renovável podem ser interessantes, pois possibilitariam o fornecimento de energia com alta disponibilidade e previsibilidade (HOLM-NIELSEN *et al.*, 2009; HAHN *et al.*, 2014; MILTNER *et al.*, 2017).

O biogás pode ser usado como combustível para geração de energia por meio de sistemas combinados de calor e energia, do inglês *combined heat and power (CHP) systems*. A maior parte do biogás produzido no mundo é usada para geração de calor, vapor e/ou eletricidade por tecnologias de CHP baseadas na combustão de biogás. Ainda, pode-se fazer a reforma do biogás para a produção de gás de síntese, mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), ou H₂ para geração de energia elétrica em células a combustível (REN 21, 2017). Essas são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica, exibindo maior eficiência energética do que os motores a combustão.

O Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD, 2010) estimou a produção de energia potencial em 56 municípios no Brasil, considerando a vazão de gás metano (gás de aterro) no decênio 2010/2020. O resultado foi que há a possibilidade de se ter uma capacidade instalada de geração de 311 MW, o que, segundo o estudo poderia abastecer uma população de 5,6 milhões de habitantes, o que equivale a praticamente a cidade do Rio de Janeiro e essa potência representaria a quantidade do combustível biogás, renovável e subproduto do modo de vida atual. Assim, a energia gerada nesses processos atenderia à crescente demanda energética regional, uma vez que o excesso de energia produzido poderia retornar para a linha de distribuição. Os gastos com o transporte, descarte e tratamento dos rejeitos se tornam nulo, ao mesmo tempo em que o custo de produção se anula.

Por sua vez, o bioetanol obtido a partir do caldo resultante da moagem da cana-de-açúcar pode ser usado como uma alternativa de combustível sustentável e de fonte renovável.

Atualmente o etanol é misturado à gasolina para abastecer automóveis. Dessa maneira, países produtores como o Brasil e os Estados Unidos da América (EUA) já possuem a infraestrutura necessária para a sua produção e distribuição, facilitando a implantação de tecnologias - que tenham o etanol como insumo - de aproveitamento energético mais eficiente (MORAES *et al.*, 2019) .

Assim como o biogás, o etanol também pode ser convertido em gás de síntese pelo processo de reforma e passar pelas mesmas etapas de purificação e separação na produção de H₂ que são aplicadas industrialmente. Esse processo é amplamente aplicado nas indústrias e possui uma tecnologia bem estabelecida alimentada por gás natural, utilizada

principalmente no hidrotreatamento e na síntese de compostos químicos de derivados do petróleo, na hidrogenação de óleos, em processos metalúrgicos, entre outros (RAMACHANDRAN *et al.*, 1998).

Portanto, cresce o interesse no uso do biogás e do bioetanol na geração de energia usando usinas de CHP baseadas em células a combustível. Porém, dada a falta de infraestrutura para distribuição de H₂, esse deve ser produzido no local de demanda, exigindo que os processadores de combustível sejam compactos e eficientes. É necessário também que sejam encontradas soluções técnicas para as limitações de transferência de massa e calor garantindo a seletividade, estabilidade e elevadas taxas de reação (MORAES *et al.*, 2019; ROSTRUP-NIELSEN, 2005).

Os reatores monolíticos podem ser usados como uma alternativa para garantir a estabilidade estrutural e térmica, reduzir a queda de pressão e evitar o bloqueio do reator. Esses reatores apresentam; maior área específica, melhorando a transferência de massa e calor, estabilidade estrutural do catalisador e diminuição das dimensões do reator (TOMASIC e JOVIC, 2006; FARRAUTO *et al.*, 2007).

No entanto, embora nos últimos anos tenha aumentado o número de estudos na literatura sobre reforma do etanol a vapor, algumas questões técnicas e econômicas precisam ser superadas para a comercialização da tecnologia. Primeiramente, pode-se dizer que o principal obstáculo é o custo associado ao processador de combustível. Portanto, antes de iniciar o desenvolvimento de um processo e executar o projeto de uma planta, é necessário realizar avaliações econômicas.

Essa avaliação determinará se o projeto é viável economicamente, se deve ser realizado, abandonado ou reformulado. Dito de outro modo, mesmo que as informações técnicas disponíveis não sejam suficientes para projetar uma planta completa, ainda assim é importante conduzir uma análise econômica e determinar se o projeto seria econômico e financeiramente viável.

A avaliação econômica de um processo passa por várias etapas: determinação do fluxograma do processo; cálculo de fluxos de massa e energia; dimensionamento do equipamento principal; estimativa de custo de capital; estimativa de custo de produção; previsão do preço de venda do produto; e estimativa do retorno dos investimentos.

Contudo, no que diz respeito ao etanol, embora existam análises detalhadas da economia envolvida na geração de H_2 através do processo de reforma a vapor do etanol por processadores de combustível, não foram encontrados estudos sobre análise econômica de processadores de combustível, usando catalisadores depositados em reatores de monólitos, tanto para o reformador de etanol quanto para o reator *water-gas shift* (WGS).

Assim, ressalta-se a importância de análises econômicas da tecnologia para geração de energia tendo em vista a comercialização competitiva e sustentável, não só do ponto de vista da sustentabilidade econômica empresarial, mas também da ambiental e social. Desse modo, faz-se necessário o estudo tecno-econômico tanto da produção energética renovável usando usinas CHP baseadas em células a combustível quanto a produção de H_2 para automóveis movidos a células a combustível como alternativas viáveis e sustentáveis sob a ótica dos três eixos da sustentabilidade.

2. OBJETIVOS

No sentido de contribuir com os esforços no campo de geração de energia renovável, bem como em processos de produção sustentáveis, esta tese apresenta as propostas do estudo.

2.1. OBJETIVO GERAL

Realizar modelagem e avaliação tecnoeconômica de processos de conversão de biogás ou etanol em hidrogênio para produção de energia renovável.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Montar a simulação dos processos usando a tecnologia tradicional e a tecnologia de reatores de membranas da reforma a vapor do biogás, para diferentes composições de alimentação e diferentes capacidades de operação;
- Montar a simulação do processo de produção de hidrogênio para as estações de reabastecimento de veículos movidos a H₂ produzido a partir da reforma a vapor do bioetanol em reformador monolítico;
- Calcular os custos fixos e variáveis dos processos;
- Calcular o valor presente líquido, taxa interna de retorno, *breakeven* e *payback* para avaliar a sustentabilidade sob a ótica econômica dos processos.

3. ADERÊNCIA AO PROGRAMA

Este estudo trata de projeto de uma unidade de produção de hidrogênio, realizando análises técnica e econômica. Sendo assim, interdisciplinar, envolve os conhecimentos adquiridos na engenharia química para a simulação do processo, modelagem de reator e dimensionamento dos equipamentos. E, de gestão, por realizar o fluxo de caixa e avaliar a atratividade econômica quanto aos indicadores específicos e determinantes, verificando o eixo da sustentabilidade econômico-financeira e ambiental quantitativamente, e o eixo social qualitativamente.

Ainda, é importante ressaltar a relevância e o ineditismo do estudo, haja vista que esse envolve a utilização de uma tecnologia tradicional de produção de hidrogênio, só que aplicada para a geração centralizada de energia elétrica por células a combustível. Envolve, também, uma análise tecnoeconômica, ainda não aprofundada pela produção científica encontrada.

O processo tradicional de produção de hidrogênio foi substituído por um inovador, que utiliza reatores estruturados do tipo de membrana. Foi realizada uma comparação entre o processo tradicional e o processo com reator de membrana sob a ótica dos mesmos indicadores econômicos, ambientais e sociais, para determinar o projeto mais atrativo sob a ótica dos três pilares da sustentabilidade.

Considerando a interdisciplinaridade, o ineditismo também está relacionado à análise tecnoeconômica da produção de hidrogênio com reatores monolíticos a partir da reforma do etanol para estações de abastecimento de forma sustentável.

4. REVISÃO DA LITERATURA

Nas últimas décadas, evidenciou-se o crescimento da demanda energética e, mesmo com alguns países adotando fontes energéticas como a eólica, solar e hídrica, os principais processos para geração de energia ainda usam combustíveis fósseis, tais como derivados do petróleo e carvão. Esses são considerados os principais contribuintes para impactos ambientais em escala global, já que são responsáveis por grande parte da emissão de gases do efeito estufa, como o CO₂ e o CH₄ (BAIRD, 2008).

4.1. DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

A contabilidade *Triple Bottom Line* (TBL), ou tripé da sustentabilidade, expande a estrutura tradicional de geração de relatórios para levar em consideração criação de riqueza social e responsabilidade ambiental, além do desempenho financeiro (SPRECKLEY, 1981).

Elkington (1997) articulou os três eixos do desenvolvimento sustentável. Segundo esse autor, o lucro ou resultado econômico lida com o valor econômico criado pela organização após dedução do custo de todos os insumos, incluindo o custo do capital vinculado. Portanto, difere das definições contábeis tradicionais de lucro. No conceito original, dentro de uma estrutura de sustentabilidade, o aspecto "lucro" precisa ser visto como o benefício econômico real desfrutado pela sociedade anfitriã. É o verdadeiro impacto econômico que a organização tem em seu ambiente econômico. Isso costuma ser confundido com o lucro interno de uma empresa ou organização que, no entanto, continua sendo um ponto de partida essencial para o cálculo. Portanto, uma abordagem original do TBL não pode ser interpretada como simplesmente o lucro contábil tradicional, mais os impactos sociais e ambientais, a menos que os "lucros" de outras entidades sejam incluídos como um benefício social.

O eixo ambiental, ou do capital natural, refere-se a práticas ambientais sustentáveis. Uma empresa TBL tem a responsabilidade de não prejudicar e minimizar o impacto ambiental reduzindo sua pegada ecológica, gerenciando cuidadosamente seu consumo de energia e insumos não renováveis, além de reduzir o desperdício de fabricação, bem como de tornar o resíduo menos tóxico antes de descartá-lo, agindo de maneira segura e legal.

O eixo social, ou do capital humano, refere-se a práticas comerciais justas e benéficas em relação ao trabalho, à comunidade e à região em que uma corporação conduz seus negócios.

4.2. QUESTÕES AMBIENTAIS

Segundo levantamento realizado em 2016 pela organização *Carbon Dioxide Information Analysis Center* (CDIAC), em 2011 os maiores emissores de CO₂ foram China, Estados Unidos e Índia. Com o Brasil ocupando a 15ª posição (CDIAC, 2016).

Dado a abertura da economia, abrupto avanço industrial e poucas legislações ambientais, a principal matriz energética da China que já dependia do carvão sofreu um aumento na demanda afetando o crescimento econômico do país. Diante desta conjuntura, fez-se necessário que aquele recorresse a novas fontes de energia para diversificá-las, de modo a diminuir a dependência de fontes fósseis e reduzir impactos ambientais e à saúde (JIANG, 2011; WANG, 2013).

A título de exemplo, em relação ao contexto apresentado, o bagaço, esterco da criação de gado, suínos e aves, além de vários tipos de resíduos orgânicos municipais, são considerados rejeitos e possíveis fontes de biomassa para a geração de energia. O governo chinês tem apoiado o desenvolvimento de energia proveniente dessas fontes, incluindo o biogás (JIANG, 2011; WANG, 2013; HAN, *et al.* 2016). Wang (2013) aponta que de 2003 para 2009 a produção de biogás na China aumentou em 175%.

De acordo com a *Interacademy Council* (2007), 81% (35% petróleo, 25% carvão e 21% gás) da demanda energética mundial é suprida por combustíveis de origem fóssil, 6% de origem nuclear, 2% de fontes hídricas, enquanto que apenas 10% são provenientes de biomassa e resíduos, 1% é relacionado a outras fontes renováveis.

Ainda, para o *Intergovernmental Pannel on Climate Change* (IPCC), a emissão contínua dos gases de efeito estufa na atmosfera causará mais aquecimento, acidificação dos oceanos e mudanças climáticas prolongadas, aumentando a probabilidade de impactos as pessoas e ao ecossistema (IPCC, 2014).

Além do desequilíbrio do ecossistema e alteração no ciclo pluviométrico, pode-se citar como efeito da poluição atmosférica o aumento do nível dos oceanos, problemas para

a saúde humana, alteração no território de vetores de doenças, intermitências na distribuição de alimentos devido à secas e inundações (BAIRD, 2008).

Por isso, um dos objetivos mundiais é alcançar o desenvolvimento sustentável. Reduzir emissões sem prejudicar o crescimento econômico e produzir energia de fontes renováveis e com maior eficiência (INTERACADEMY COUNCIL, 2007).

De acordo com Neves *et al.* (2009), o termo energia sustentável não se aplica apenas a uma alternativa eficiente, mas também não poluente, inesgotável e, a princípio, encontrada com facilidade. Algumas fontes de energia renovável são, por exemplo, o sol, os ventos, a hídrica e a biomassa, assegurando o fornecimento de energia pela diversificação da matriz energética, reduzindo a emissão de gases do efeito estufa e aumentando as oportunidades de emprego.

No entanto, ainda existe uma grande dependência de combustíveis fósseis para suprir a demanda global de energia. Além das desvantagens ambientais já citadas, essa dependência pode causar, em longo prazo, conflitos geopolíticos pela escassez dessa fonte energética não renovável.

Dessa forma, o próximo passo tecnológico consiste em reduzir a demanda com processos mais eficientes e incentivar a diversificação da matriz energética com baixo impacto ambiental. Como a energia solar, a eólica e combustíveis à base de biomassa, como o biogás e o bioetanol (INTERACADEMY COUNCIL, 2007).

4.3. BIOGÁS COMO FONTE DE ENERGIA

O biogás ou gás de aterro é uma mistura gasosa que contém principalmente metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e traços de ácido sulfídrico (H_2S) e amônia (NH_3) produzidos pela digestão anaeróbica da matéria orgânica. Similar ao gás natural, porém com composição bem distinta, já que o biogás possui um teor de CO_2 mais elevado quando comparado com o gás natural (YANG *et al.*, 2014).

Assim, devido a sua composição, o biogás também contribui para a intensificação do aquecimento global. Todavia é uma opção de combustível para substituir o gás natural devido à semelhança na composição e por este ser proveniente de uma fonte renovável. Os EUA e a Europa são os maiores produtores de biogás para aplicações de transporte (REN 21, 2017).

Em 2016, houve um aumento na produção de biogás em outras regiões, como África e Ásia. Também foi empregado em aplicações de aquecimento industrial e residencial na Europa e na Ásia (REN21, 2017). No caso do Brasil, o grande potencial de geração de energia a partir do biogás tem sido destacado por importantes agências e instituições internacionais do setor elétrico (COIMBRA-ARAÚJO *et al.*, 2014; MAIER e OLIVEIRA, 2014). Isso causou um interesse crescente em projetos voltados à produção de energia através do biogás obtido de aterros e agricultura (COIMBRA-ARAÚJO *et al.*, 2014).

Atualmente, o biogás é usado principalmente na geração de calor e energia pela combustão, injeção em linhas de gás natural, após processos de purificação e melhoramento, e como combustível, após purificação seguida de compressão ou liquefação, similar ao gás natural comprimido ou liquefeito (YANG *et al.*, 2014).

Entretanto, devido ao elevado teor de CO₂, o valor energético do biogás é menor comparado a outros gases combustíveis, já que o gás carbônico presente é inerte na reação de combustão. Se usado diretamente em um motor a gás, sem pré-tratamento, o biogás danifica o equipamento devido à presença de H₂S. Na combustão o H₂S é convertido em óxidos de enxofre (SO₂ e SO₃), podendo gerar o ácido sulfúrico (H₂SO₄), que são corrosivos e diminuem o tempo de vida útil do motor (SANZ-BOBI, 2012).

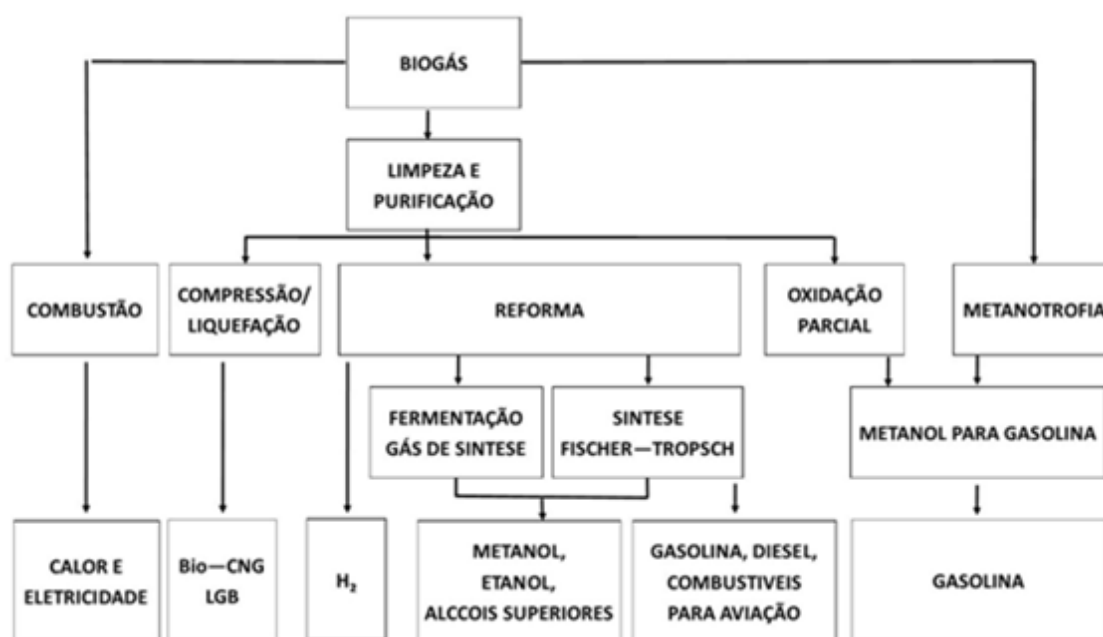
A remoção do H₂S é feita via dessulfurização biológica, transformado em H₂SO₄ e enxofre elementar pela adição de ar e da bactéria *Sulfobacter oxydans*. Ou pela passagem do biogás em uma solução ferrosa, o enxofre se liga preferencialmente ao ferro separando-o do biogás (WEILAND, 2010).

Ainda, para injeção em redes de gás natural, todos os contaminantes e o CO₂ devem ser removidos. O biogás melhorado deve conter no mínimo 95% de metano para atender as especificações dos equipamentos. Os processos de remoção de CO₂ mais comuns são remoção com água, solventes orgânicos ou adsorção em sistemas de *Pressure Swing Adsorption* (PSA) (WEILAND, 2010).

Dessa forma, novas tecnologias são propostas para geração de energia e de produtos de maior valor agregado como alternativa. O biogás também é utilizado como aplicação direta em células a combustível de óxido sólido, *solid oxide fuel cell* (SOFC), para produção de eletricidade e produção de gás de síntese. Além de metanol, nanotubos de

carbono pela conversão catalítica ou não catalítica do biogás (reforma seca, a vapor, oxidativa e oxidação parcial) e outros produtos como apresentado na Figura 1 (YANG *et al.*, 2014).

Figura 1 – Fluxograma de produtos a partir do biogás.



Fonte: Adaptado de YANG *et al.*, 2014.

Existem alguns projetos em andamento usando biogás no Brasil, como a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), que gera energia através da combustão do biogás produzido na Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri (COIMBRA-ARAÚJO *et al.*, 2014).

A ENC Energy que, de 2013 a 2016, operou uma usina de concessão, fornecimento e instalação de soluções de valorização energética de biogás de aterro, incluindo sistemas de tratamento, compressão, queima de emergência e cogeração a biogás (quatro motogeradores) com potência instalada de 5,7 MW no aterro de Guatapar, São Paulo, além de atuar em outros estados como Rio de Janeiro, Minas Gerais e Maranhão (ENC ENERGY, 2019).

Também, parte do gás combustível consumido pela Refinaria Duque de Caxias (REDUC), localizada no Estado do Rio de Janeiro, é provida pelo biogás gerado no aterro do Jardim Gramacho, no qual a Gás Verde S.A. opera (PETROBRAS, 2019). A empresa

ainda atua em outras regiões do estado como no aterro de Seropédica e em Nova Iguaçu (GÁS VERDE S.A., 2017).

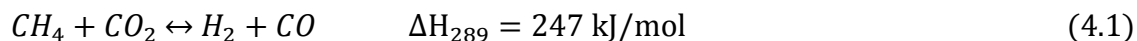
Ainda, em agosto de 2018, a prefeitura de Niterói assinou a ordem de início da construção da usina de biodigestão no aterro sanitário do Morro do Céu em Niterói – RJ. No projeto a unidade tem capacidade para tratar diariamente 120 toneladas de resíduos orgânicos que serão transformados em 48 MW de energia elétrica, 52 MW de energia térmica, 13 m³ de fertilizantes e 30 m³ de água de reuso, eliminando 2500 m³ de poluentes atmosféricos. Gerando emprego e renda para os moradores locais e, a partir do biogás gerado, abastecer 40 mil residências (PMN, 2019)

As usinas de CHP baseadas em células a combustível são uma alternativa à combustão do biogás para geração de energia elétrica. As células a combustível são compostas por um anodo, um eletrólito e um catodo. Existem diferentes tipos de células de combustível classificadas de acordo com o tipo de eletrólito. As células a combustível da membrana de troca de prótons, *proton exchange membrane* (PEM), são um dos sistemas mais utilizados, devido a vantagens, como alta densidade de potência, compactidade e resposta rápida a mudanças de carga (MAMAGHANI *et al.*, 2018). O anodo e o catodo das células de combustível PEM são alimentados por H₂ e O₂, respectivamente, que são eletroquimicamente convertidos em eletricidade e água (H₂O). Portanto, o uso de células a combustível PEM pode diminuir as emissões locais de CO₂ e óxidos de nitrogênio (NO_x) e reduzir a dependência global de combustíveis fósseis (GUAN *et al.*, 2014; SILVA, A. *et al.*, 2012; FARRAUTO, 2005).

O gás de síntese gerado a partir do biogás pode ser empregado em diversos processos como, por exemplo, na produção de combustíveis líquidos via síntese de *Fischer-Tropsch* (FT) e no craqueamento para gerar as frações de gasolina e diesel. A síntese de FT também pode ter como resultado compostos oxigenados de alto valor agregado, como o metanol e alcoóis de cadeia longa (YANG *et al.*, 2014). Similarmente, o gás de síntese pode ser empregado para a produção de hidrogênio.

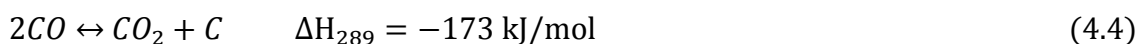
Nesta abordagem, o biogás é convertido em gás de síntese (H₂ + CO) em um reformador pela reforma de CO₂ do CH₄ (reforma seca) e reforma a vapor do CH₄ (Eq. (4.1) e Eq. (4.2)), respectivamente, seguidas pelas etapas de purificação de H₂. Como as células de combustível PEM exibem uma baixa tolerância ao CO, as etapas de purificação

de H₂ seguem o reator de reforma. Assim, a corrente que contém H₂ com alta pureza (carga de CO < 10 ppm) é alimentada no anodo da célula de combustível.



A reforma seca consiste em uma reação química (Eq. (4.1)) altamente endotérmica com $\Delta H_{289} = 247$ kJ/mol. A vantagem desta tecnologia, de um ponto de vista ambiental, é que ela usa como reagente o CH₄ e o CO₂, ambos os gases causadores do efeito estufa. Outro aspecto positivo é que o biogás já possui esses gases em sua composição, precisando apenas da etapa de purificação para remoção de impurezas como o H₂S, e de nenhum outro reagente para esta reação.

Industrialmente, a reforma seca ocorre com temperaturas elevadas, na faixa de 700°C a 900°C, e uma razão molar de CO₂/CH₄ entre 1,0 e 1,5. Paralelamente à reforma seca, ocorrem as reações secundárias de decomposição do metano (Eq. (4.3)), a reação de Boudouard (Eq. (4.4)) e a reação reversa de WGS (Eq. (4.5)) (ALVES, 2013; YANG *et al.*, 2014).

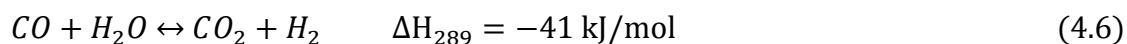


As Eq. (4.3) e Eq. (4.4) têm como produto o carbono que pode depositar na superfície dos catalisadores diminuindo o rendimento da reação até desativá-los. Elas são favorecidas a temperaturas de 600°C a 800°C e de 250°C a 300°C, respectivamente. A reação reversa da *water-gas shift* (WGS) (Eq. (4.5)) também é favorecida, reduzindo a formação de hidrogênio (FARIA *et al.*, 2014). A temperaturas superiores a 900°C, o gás de síntese produzido possui uma razão de aproximadamente 1,0 (AHMED *et al.*, 2015).

Para melhorar a seletividade ao gás de síntese, são empregados catalisadores. Os que apresentam maior atividade, reportados na literatura, são os a base de metais nobres como o Ródio (Rh), Rutênio (Ru) e Platina (Pt), possuindo baixa deposição de carbono e

boa seletividade em relação ao gás de síntese. Entretanto, devido ao custo desses metais, outros não nobres, como o Níquel (Ni) e o Cobalto (Co) suportados em alumina (Al₂O₃), são aplicados industrialmente. Porém, esses são menos eficientes, devido a promoção das reações Eq. (4.3) e Eq. (4.4) (ALVES, 2013; YANG *et al.*, 2014).

Atualmente, a maior parte do H₂ utilizado no mundo vem da reforma a vapor do gás natural, que não é uma fonte renovável. Uma alternativa é adicionar ao biogás purificado vapor d'água a uma proporção molar de 3:1 em relação ao metano para preservar o desempenho dos catalisadores. Dessa forma, no reformador, a mistura gasosa, contendo CH₄, CO₂ e H₂O, sofre, principalmente, as reações descritas nas Eq. (4.2), Eq. (4.1) e na Eq. (4.6), denominadas reforma a vapor do metano, reforma seca do metano e reação de WGS, respectivamente. As reações de reforma, por serem endotérmicas, são favorecidas a altas temperaturas, de 700°C a 1000°C (CHAUBEY *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2014; AHMED, 2015; ZIMICZ *et al.*, 2015).



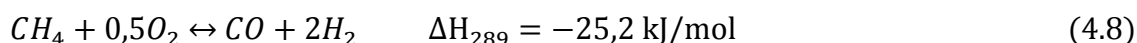
Assim como para a reforma seca, há a possibilidade da utilização de catalisadores a base de metais nobres, entretanto para desempenhar o seu papel e tornar o processo economicamente viável, o Ni é usado. As condições operacionais típicas usadas nas reações de reforma contribuem para a deposição de carbono, o que leva a perdas na atividade do catalisador (SESHAN *et al.*, 1994; LERCHER *et al.*, 1996; ROSTRUP-NIELSEN e HANSEN, 1993).

A adição de vapor extra à alimentação do reformador aumenta a produção de H₂ e evita a desativação do catalisador, promovendo a gaseificação de carbono (Eq. (4.7)) (CHOUDHARY e MONDAL, 2006; CHOUDHARY e RAJPUT, 1996; NORONHA *et al.*, 2003).

Em contrapartida, o excesso de vapor utilizado contribui para o encarecimento do processo, dado o custo para a produção de vapor, observado nos resultados deste trabalho. Segundo Alves *et al.* (2013), Chaubey *et al.* (2013) e Yang *et al.* (2014), esse excesso foi eficiente para preservar o desempenho dos catalisadores a base de Ni e consegue atingir uma conversão de CH₄ de até 98%.



Já para a condução da reforma oxidativa, uma quantidade limitada de O_2 é acrescentada como reagente para oxidar o metano, mas não totalmente de acordo com a Eq. (4.8) (CHAUBEY *et al.*, 2013).



Há dois tipos de reforma oxidativa, a térmica (não catalítica) e a reforma catalítica. Para a primeira, temperaturas na faixa de 1150°C a 1315°C são necessárias para que a reação ocorra. Na segunda, a presença de catalisadores, também a base de Ni e Co ou de metais nobres, reduz a condição operacional para 590°C (CHAUBEY *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2014).

Devido à característica exotérmica da reação, esta pode ser combinada com a reforma seca ou a vapor para fornecer energia a essas duas reações reduzindo os custos com energia. Assim, pode-se denominar como bi-reforma do biogás a combinação da reforma a vapor com a reforma seca e como tri-reforma os processos de reforma a vapor, reforma seca e reforma oxidativa ocorrendo simultaneamente (YANG *et al.*, 2014).

Outras variáveis além da condição operacional podem afetar o desempenho do processo de reforma do biogás, como: (i) flutuações na composição do biogás, que por sua vez são influenciadas pelo tipo de matéria orgânica (SHIRATORI *et al.*, 2010) e (ii) variações na vazão do biogás, dado que a geração de CH_4 em um aterro varia ao longo do tempo.

O hidrogênio possui elevada capacidade energética por unidade de massa quando comparado com qualquer outro combustível (121.000 kJ/kg), tornando-o uma excelente opção para fonte de energia (ALVES *et al.*, 2013). Para esse autor, as células a combustível transformam a energia das interações químicas em energia elétrica com uma eficiência de até 60%. Enquanto que os motores a combustão interna tradicionais atingem no máximo 30% de eficiência.

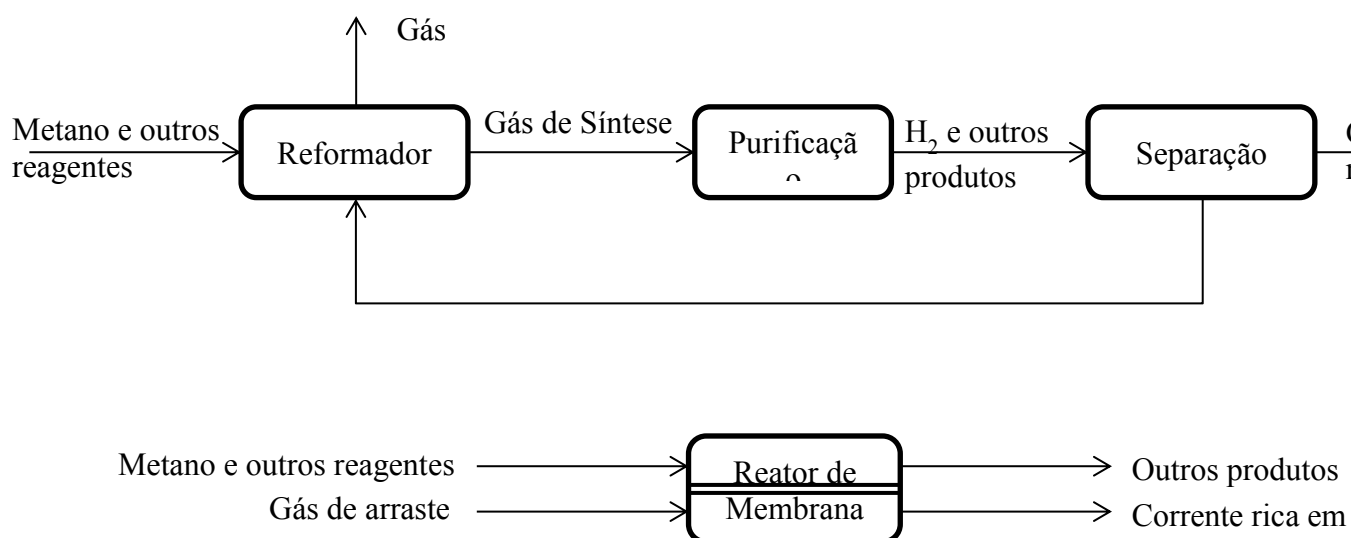
Para atingir o teor de CO permitido, é comum que, após a etapa de reforma, é realizada a reação de WGS (Eq. 4.6) de alta e baixa temperatura, na qual a concentração de CO é reduzida para 0,2 - 0,5%. Em seguida, os teores residuais de CO e CO_2 são

removidos através da hidrogenação destes compostos (metanação) ou separação em um sistema de PSA. Neste contexto, o uso de reatores de membranas visando a produção de hidrogênio a partir do metano tem atraído a atenção dos pesquisadores (SILVA, F. *et al.*, 2012; CORONEL, *et al.*, 2011; PRABHU *et al.*, 1999).

A partir dos estudos de SILVA, F. *et al.* (2012), CORONEL, *et al.* (2011) e PRABHU *et al.* (1999), pode-se observar que os sistemas combinam as etapas de reação e separação em uma única unidade, apresentando várias vantagens, quando comparados com os processos tradicionais. Dentre elas, podem ser citadas:

- Redução dos custos de investimento e custos com unidades de separação, uma vez que haveria uma redução de várias etapas do processo (como, eliminação da etapa de WGS e de metanação) (Figura 2);
- Os valores de conversão de metano e seletividade para os produtos de interesse podem ser muito superiores no reator de membrana. A remoção contínua do produto e/ou a manutenção de uma baixa concentração de reagentes pode reduzir a taxa de reações não desejadas, aumentando a seletividade do processo. Com isto, reduz-se a formação de subprodutos;
- Maior eficiência energética e menores custos de capital e de operação, além da construção de reatores mais compactos e modulares, o que facilita o *scale up*.

Figura 2 – Comparação entre a tecnologia tradicional e com reatores de membrana para a produção de H₂



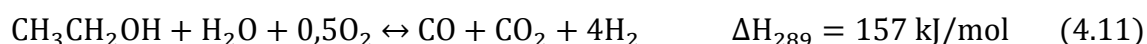
Fonte: Própria.

4.4. BIOETANOL COMO FONTE DE ENERGIA

A produção mundial de bioetanol atingiu, em 2018, um volume total de 117,7 milhões de m³, aproximadamente. Atualmente, o bioetanol é o biocombustível mais utilizado no mundo (cerca de 84% de sua produção mundial total é usada no transporte), uma vez que, comparado aos combustíveis fósseis, pode reduzir emissões de gases de efeito estufa de 30 a 85% e contribuem diminuindo a geração de material particulado na atmosfera em até 50%. Os principais países produtores e consumidores do bioetanol como combustível são os EUA e o Brasil (AGRILLO *et al.*, 2013; BARMPADIMOS *et al.*, 2012; RICCIO *et al.*, 2017).

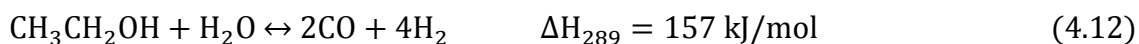
O bioetanol produzido nos EUA em 2017 atingiu os 50,6% da produção global e é usado principalmente como um aditivo à gasolina compondo 10% da mistura. No Brasil, a produção total de bioetanol em 2017 foi de aproximadamente 23,8% do total mundial. Sendo principalmente explorado como combustível puro (E100) ou como volume 20 e 25% de mistura com a gasolina. Outros países incluem Europa, Canadá e China que produziram 3,78, 1,1 e 1,9 milhão de m³ (Di DONATO *et al.*, 2019).

O processo de reforma a vapor do etanol para a produção de H₂ pode ser descrito em três reações similares à reforma do biogás: (i) Reforma a vapor (Eq. 4.9); (ii) oxidação parcial (Eq. 4.10); (iii) e a combinação das duas anteriores na reforma oxidativa (Eq. 4.11). A maior produção de H₂ se dá na reforma a vapor na qual o etanol reage com vapor d'água para formar H₂ e CO₂.



Considerando o caráter endotérmico da Eq. (4.9), maiores conversões de etanol são obtidas a altas temperaturas e baixas pressões. No entanto, está bem estabelecido que as vias de reação para a reação reforma a vapor do etanol dependem do catalisador. Portanto,

essa reação pode ser expressa também como uma combinação de duas outras reações reversíveis, reforma do vapor de etanol, vapor insuficiente (Eq. (4.12)), e reação de WGS (Eq. (4.6)) (IULIANELLI *et al.*, 2018).



Vários tipos de catalisadores, como metais nobres (Pt, Pd, Rh, Au e Ru), metais de transição (Cu, Co e Ni), bem como as combinações de ambos, foram usados para catalisar a reforma a vapor do etanol. Catalisadores de metais nobres mostram alta atividade e seletividade para a produção de hidrogênio com pouca ou nenhuma formação deposição de carbono. No entanto, devido ao preço, catalisadores de metais nobres não costumam ser rentáveis. Na tabela periódica, entre os catalisadores de metais não nobres Cu, Ni e Co são os metais mais ativos para a ESR. Esses metais têm sido amplamente estudados em vários suportes, como Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 e CeO_2 . Contudo, esses catalisadores são desativados devido à deposição de carbono na superfície formados como subproduto durante a reforma (SONG e OZKAN, 2010; SHARMA *et al.*, 2017).

Segundo Ni *et al.* (2007), dentre todos os catalisadores testados, Rh e Ni exibiram a melhor atividade de conversão e seletividade de etanol em hidrogênio. Estudos demonstraram que o etanol é adsorvido na superfície dos metais Rh e Ni como espécies de etóxido, que forma um intermediário oxametalciclo e favorece a ruptura da ligação C-C.

Comparado com outros catalisadores nobres, como Pt, Pd e Ru, Rh é mais ativo e seletivo em relação ao hidrogênio. No entanto, Rh não é muito ativo para a reação de WGS, o que é importante para a remoção de CO em presença excessiva de água. Para comparação, Pt promove a reação de WGS, mas sua atividade para a ruptura de C-C é limitada. Portanto, prevê-se que a produção de hidrogênio possa ser aprimorada usando catalisadores bi-metálicos Rh – Pt ou passando os reagentes com teor excessivo de água através do catalisador Rh suportado e do catalisador Pt, respectivamente. Além disso, com alta carga de metal, o desempenho do catalisador à base de Ru é comparável ao Rh para a produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol. No entanto, Ru também induz a desidratação do etanol para formar etileno, levando à formação de coque por polimerização.

Além dos metais nobres, o Ni é até agora a melhor escolha para a produção de hidrogênio pela reforma catalítica a vapor do etanol. O Ni possui alta atividade para quebra de ligação C-C e O-H e também possui alta atividade para hidrogenação, facilitando os átomos de H a formar H₂ molecular. A adição de espécies alcalinas pode modificar a interação entre espécies adsorvidas e o metal Ni, melhorando ainda mais sua atividade de reforma a vapor. No entanto, como Rh, o Ni é menos ativo para a reação de WGS. Como o Cu favorece a desidrogenação e a reação de WGS, a combinação de Ni e Cu mostra alta atividade de reforma a vapor e alta seletividade ao hidrogênio (MARINO *et al.*, 2003). Além disso, a mistura de Cu com metais nobres, como Rh, também pode melhorar a produção de hidrogênio devido à reação de WGS aprimorada do Cu. Como outros catalisadores, os catalisadores à base de Ni também sofrem com a formação de coque e com a sinterização de metais, levando a uma degradação considerável do desempenho durante operações de longo prazo.

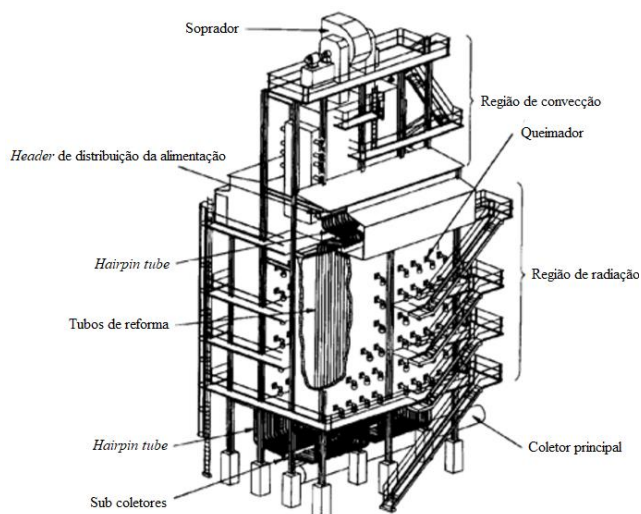
4.5. PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

Este item apresenta diferentes processos de obtenção do gás de síntese a partir do biogás ou bioetanol, para tanto, faz-se uma descrição dos principais aspectos relacionados aos reatores da reforma.

4.5.1. Reatores para a reforma

Atualmente, a produção de gás de síntese é feita pela reforma a vapor do metano em equipamentos denominados reformadores, nos quais os reagentes são alimentados na zona de convecção dos fornos industriais para pré-aquecer a mistura e depois são direcionados para a zona de radiação, mais próximo da chama, onde se atingem as temperaturas elevadas e a reação ocorre como apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Reformador com chamas laterais



Fonte: Adaptado de TOPSOE (2019).

A fim de tornar o processo mais eficiente, reduzir o consumo de combustíveis, diminuir o número de etapas do processo e, conseqüentemente, reduzir os custos de produção, outros tipos de reatores são estudados para a produção do gás de síntese.

4.5.1.1. Reator de membrana

O reator de membrana consiste em um reator tubular com uma membrana em forma de anel em seu interior. Alimenta-se o reator com a mistura gasosa, contendo os reagentes, que escoam pelo leito catalítico, produzindo o hidrogênio. Esse hidrogênio permeia pela membrana, onde é coletado por um gás de arraste (PEDERNERA *et al.*, 2007).

Neste sistema, a membrana pode ser fisicamente integrada ao reator ou ser um equipamento externo à estrutura. Segundo Sirkar *et al.* (1999), a membrana de um reator pode ser iônica ou não iônica, catalítica ou não catalíticas, polimérica ou inorgânica, e apresentar diferentes geometrias, estruturas físicas e químicas.

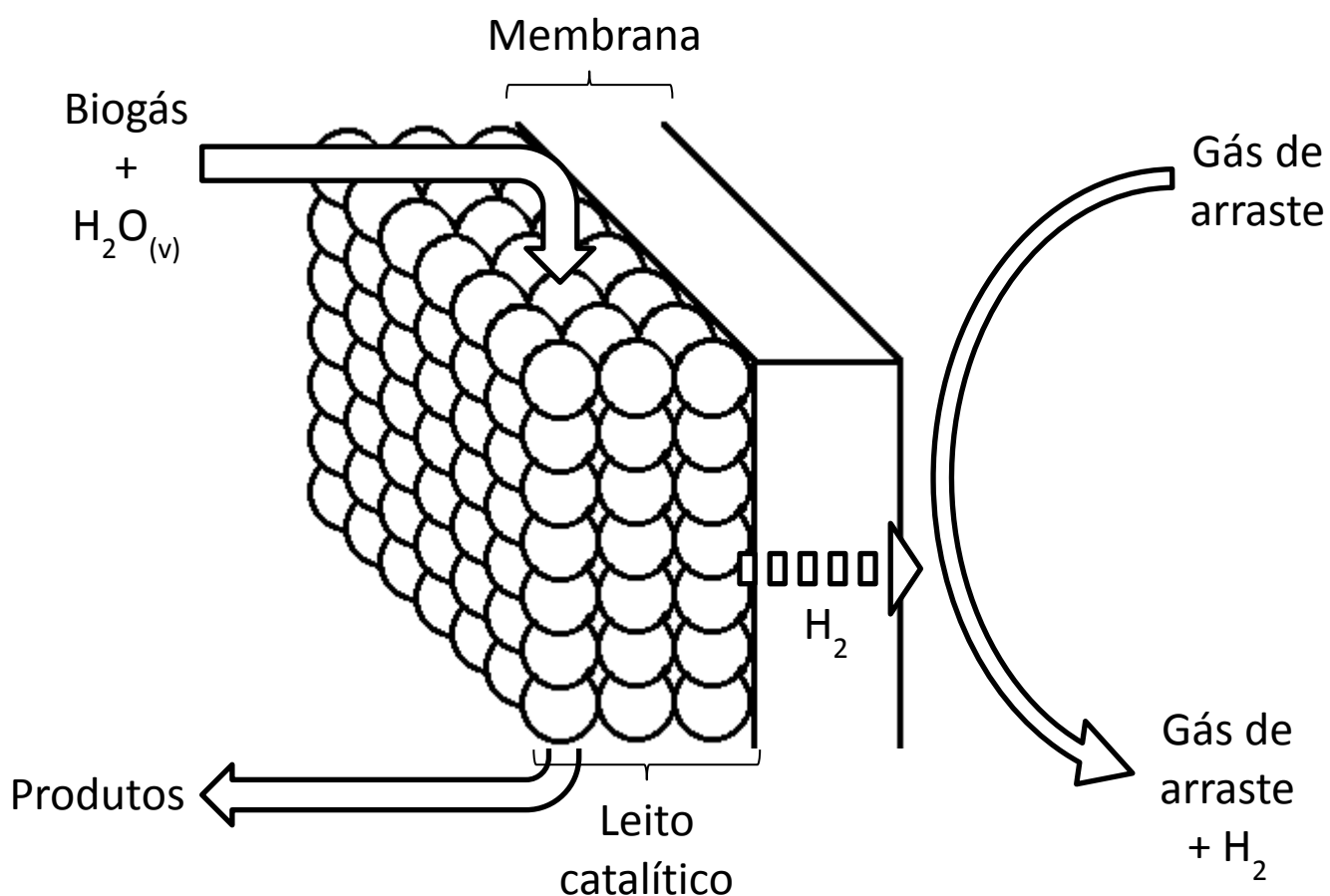
As membranas podem contribuir para a separação do produto desejado do meio reacional, controle adicional de um ou mais reagentes, separação de impurezas da corrente de alimentação, imobilização do catalisador dentro ou sobre a membrana, catalisar ou realizar a reação e exercer função eletrolítica que suporta eletrodos, conduz íons e promove reações.

A reforma a vapor do metano quando realizada em um reator com membrana apresenta vantagens de operação quando comparado com o reator tradicional para a

produção de hidrogênio. Podem-se citar algumas vantagens, tais como; um número reduzido de reações secundárias, maior faixa de pressão e temperatura de operação, menor tempo de residência e purificação mais eficiente (KUMAR *et al.*, 2006).

Enquanto a reação ocorre, o H_2 é separado conforme ilustrado na Figura 4, favorecendo a formação de produtos permitindo a redução da temperatura de reação para aproximadamente $500^\circ C$, sem quedas na conversão. Isso ocorre devido à outra característica positiva do equipamento, pois, devido à membrana, o reator também tem a função de separar o produto desejado, deslocando o equilíbrio da reação para a formação de produtos e aumentando a conversão além da estabelecida pelo equilíbrio (LIN *et al.*, 2003; OYAMA *et al.*, 2012).

Figura 4 – Esquema simplificado da reforma a vapor do biogás em um reator de membrana



Fonte: Própria

O uso de membranas para a separação de hidrogênio da corrente produzida no reator é uma alternativa para se economizar em unidades de separação. Segundo Coronas e

Santamaria (1999), as membranas devem apresentar como principais características a permeabilidade e a seletividade, sendo seletivas às moléculas desejadas e impedindo o fluxo das demais. Para a separação do H₂ as membranas podem variar de ligas metálicas, óxidos inorgânicos e polímeros orgânicos (OCKWIG *et al.*, 2007).

As membranas metálicas são camadas de um metal, ou liga metálica, com capacidade de dissolução das moléculas de H₂ promovendo uma difusão por solução. Apresentam alta seletividade ao H₂, como as moléculas do CO, CO₂, O₂, N₂, H₂O entre outras, são maiores, essas terminam sofrer maior impedimento, garantindo a pureza da corrente de H₂ (LEWIS, 1990).

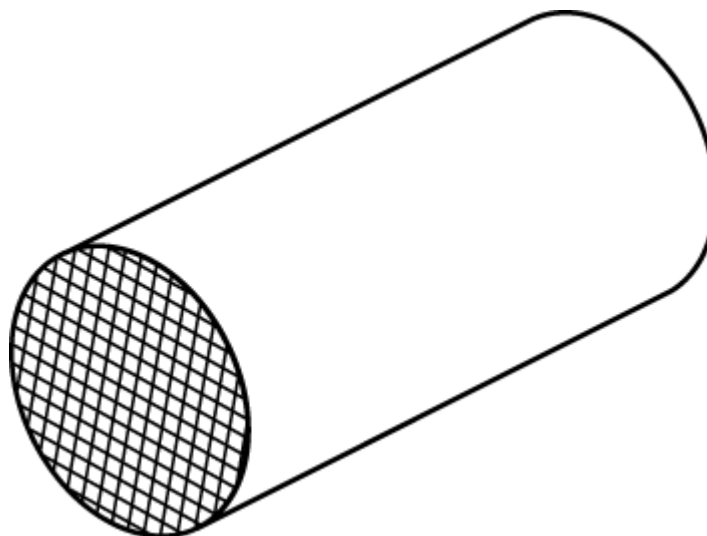
Já as membranas poliméricas podem ser porosas ou não porosas. Porém, independente do tipo de membrana polimérica, a sua aplicação não é adequada para a reforma do metano, devido à baixa eficiência do processo (OCKWIG *et al.*, 2007). Ainda, as alternativas para melhorar essa eficiência são complexas para implementar na indústria, impactando no custo de produção. Além disso, o material polimérico das membranas não suportam as temperaturas elevadas da reação de reforma (KLUITERS, 2004).

Com relação às membranas inorgânicas microporosas, como por exemplo, as zeólitas, essas apresentam alta seletividade ao hidrogênio devido ao pequeno diâmetro do poro. Quanto menor o raio molecular, melhor a mobilidade da molécula pelo poro da membrana. Nesse sentido, dando uma vantagem para o H₂, que é uma das menores moléculas existentes. Além da alta seletividade ao hidrogênio, a estrutura molecular das membranas também garante estabilidade térmica, mecânica e química (OCKWIG *et al.*, 2007).

4.5.1.2. Reator monolítico

Os reatores monolíticos, também conhecidos como reatores estruturados, são suportes constituídos por uma única estrutura com diversos canais (Figura 5). Este tipo de reator tem sido empregado em reações catalíticas heterogêneas como suporte para os catalisadores (TOMASIC e JOVIC, 2006). Uma de suas principais características é o tamanho do canal, quando empregado para reações heterogêneas com catalisadores. A densidade da célula monolítica por polegada quadrada (cpsi) é calculada pela espessura da parede, quantidade de canais e seus diâmetros (HECK *et al.*, 2001).

Figura 5 – Esquema de um reator monolítico



Fonte: Fogler, 2016.

A deposição de catalisadores nos canais dos reatores monolíticos apresenta vantagens quando comparado a reatores de leito fixo ou empacotados. Dentre elas, menciona-se a elevada área superficial, maior resistência mecânica a vibrações e atrito e são mais leves (BRACKMANN, 2012).

Os materiais que compõem os reatores monolíticos são metálicos ou cerâmicos. Segundo Geus e Van Giezen (1999), os monólitos metálicos apresentam problemas com a adesão dos catalisadores, portanto, tornando necessária a criação de uma camada de óxido em sua superfície afim de promover a adesão da fase ativa ao monólito. Já os monólitos cerâmicos possuem propriedades como, por exemplo, boa resistência mecânica, características refratárias, baixo coeficiente de expansão térmico e boa adesão ao catalisador (TOMASIC e JOVIC, 2006).

4.6. REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DA ÁGUA (WGS)

A etapa que promove a reação de WGS é realizada para diminuir a concentração de CO utilizando o vapor de água não reagido na corrente que sai do reformador, produzindo mais H_2 enquanto o CO é convertido em CO_2 (Eq. 4.6). Usualmente, essa etapa ocorre em dois estágios, chamados WGS de alta (HTS) e WGS de baixa (LTS) referidos às temperaturas utilizadas. No HTS as temperaturas são de 350 a 500 °C enquanto que na LTS as temperaturas são de 200 a 250 °C.

Devido à sua natureza exotérmica, a alta conversão de CO é termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas, enquanto que a reação é cineticamente favorecida em altas temperaturas. A reação de WGS é sensível à temperatura, com tendência a mudar para os reagentes à medida que a temperatura aumenta. Assim com o aumento da temperatura, a taxa de reação aumenta, mas a conversão de reagentes em produtos se torna menos favorável. Dessa forma, a etapa de HTS tem como objetivo aumentar a taxa de reação enquanto que a LTS tem como objetivo aumentar a conversão (RATNASAMY e WAGNER, 2009).

Industrialmente são usados catalisadores de Ferro-Cromo (FeCr) para a etapa de HTS e Cobre-Óxido de Zinco suportado em alumina (CuZnO/Al₂O₃) para a etapa de LTS. Estudos incluem o desenvolvimento de catalisadores (i) livres de cromo que podem operar com razões mais baixas de vapor para gás reformado; (ii) mais ativos que podem operar com velocidades espaciais acima de 40.000 h⁻¹; (iii) ativação mais rápida; e, (iv) com baixa intolerância a venenos (WHEELER *et al.*, 2004; QI *et al.*, 2004; RATNASAMY e WAGNER, 2009).

Usualmente, os reatores industriais multitubulares utilizados de HTS e LTS são grandes devido às velocidades espaciais do gás de 3.000 h⁻¹ e 4.000 h⁻¹, respectivamente, e a razão altura por diâmetro igual a dois. Isso dificulta o processo de produção de H₂ para células a combustível sob as óticas econômica, aumentando o investimento inicial e o custo de produção, e técnica, dificultando a aplicação em sistemas compactos de processadores de combustível (SPATH, 2005; FRANCHINI *et al.*, 2012).

Assim, um reator de estágio único, chamado de *Shift* de temperatura intermediária (MTS) cuja temperatura é de 210 a 350 °C pode ser aplicado para reduzir custos de produção e investimento. Nos desafios para desenvolver um sistema adequado para as aplicações em processadores ligados a células a combustível, catalisadores a base de metal nobre suportados e reatores estruturados são relatados como promissores para as reações de WGS de estágio único compactos (AZZAM *et al.*, 2007).

4.7. MÉTODOS DE PUTRIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DO H₂

Para processadores de combustível integrados a células a combustível, após a reação de reforma, o produto da reação de WGS rico em H₂ ainda não pode ser alimentado diretamente nas células a combustível do tipo PEM. Devido à composição do anodo das

células, parte nas quais o H_2 deve ser alimentado, esse é sensível a presença de CO superior a 10 ppm na temperatura de operação das células. Assim, essa corrente passa por uma etapa que reduza ainda mais os teores de CO.

Dos processos aplicados com essa finalidade, o mais recente usado na indústria é o sistema de PSA. Esse sistema é um processo bem estabelecido para a separação e purificação de uma ampla variedade de gases industriais. A tecnologia de PSA é bem conhecida para aplicações de purificação de H_2 , mas a técnica também pode ser usada para outros processos. Na indústria de refino de petróleo, os sistemas PSA são usados para produzir H_2 a partir de gás de síntese gerado pela reforma a vapor de metano, oxidação parcial ou gaseificação. Embora bem conhecida pela purificação de H_2 , a tecnologia PSA também pode ser usada para capturar CO_2 , gerar gases de O_2 e de N_2 de forma mais econômica que a criogenia (TOBIAS, 2016).

A tecnologia da PSA baseia-se na ligação física de moléculas do gás ao material adsorvente. A força respectiva que atua entre as moléculas de gás e o material adsorvente depende da composição do gás, tipo de material adsorvente, pressão parcial do componente do gás e temperatura de operação. Uma classificação qualitativa das forças de adsorção é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação qualitativa das forças de adsorção em ordem crescente

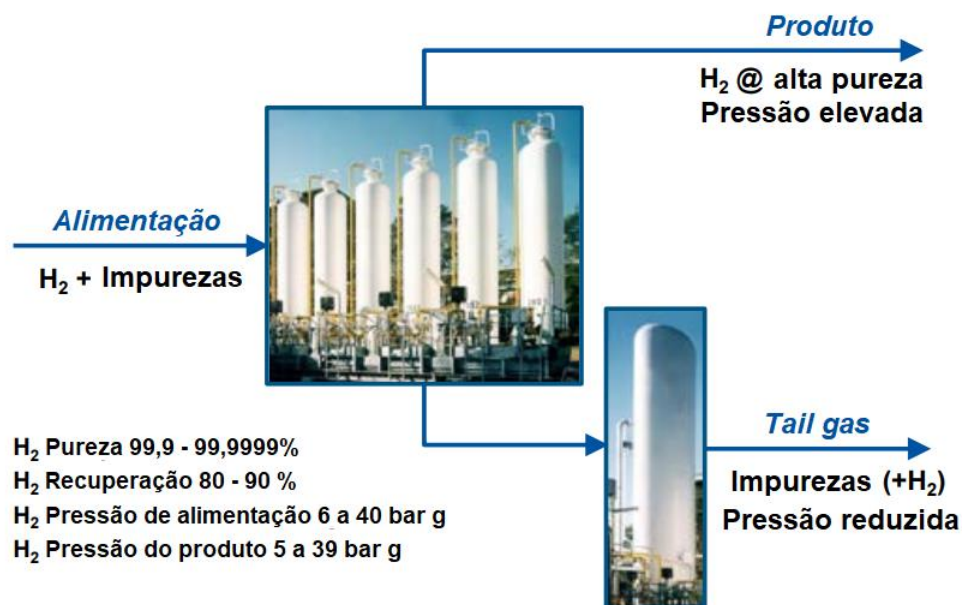
Gás adsorvido	Força de adsorção
H_2	Mais fraco
Argônio	
N_2	
CO	
CH_4	
CO_2	
Etano	
Etileno	
Propano	
Butano	
Propileno	
NH_3	
H_2S	
Mercaptanos	
Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX)	
H_2O	Mais forte

Fonte: Adaptado de Linde, 2019.

O efeito de separação é baseado em diferenças nas forças de ligação ao material adsorvente. Componentes altamente voláteis com baixa polaridade, como o hidrogênio, são praticamente não adsorvíveis em oposição a moléculas como N_2 , CO , CO_2 , hidrocarbonetos e vapor de água conforme Tabela 1. Conseqüentemente, essas impurezas podem ser adsorvidas a partir de uma corrente contendo H_2 , produzindo o H_2 de alta pureza (99,9999 % molar) que é de 80 a 90 % recuperado. A recuperação é a proporção da quantidade de hidrogênio da alimentação que é recuperada no produto. A recuperação é influenciada pela pureza do produto, composição da alimentação (natureza e quantidade de impurezas) e condições de pressão. (LINDE, 2019; HONEYWELL, 2019).

Uma planta de PSA consiste basicamente em vasos adsorventes que contêm o material adsorvente, pelo menos um tambor de *tail gas*, válvulas *skid* com tubulação de interconexão, válvulas de controle e instrumentação, bem como um sistema de controle para controle da unidade apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma simplificado de um sistema de PSA



Fonte: Honeywell, 2019

O sistema de PSA pode lidar com gás de alimentação com uma ampla variedade de impurezas, incluindo, sem limitação, H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 e hidrocarbonetos C_2^+ . Geralmente, os gases de alimentação que contêm menos de 50% em volume de H_2 não podem ser economicamente atualizados em um sistema PSA (HONEYWELL, 2019).

O processo de PSA possui quatro etapas básicas: (i) Adsorção; (ii) Despressurização; (iii) Regeneração; e, (iv) Repressurização. Para operar de forma contínua são necessários no mínimo quatro vasos de adsorção, um para cada estágio.

Na etapa de adsorção de impurezas é realizada a alta pressão, sendo determinada pela pressão do gás de alimentação. O gás de alimentação flui através dos vasos adsorventes em uma direção ascendente. Impurezas como H_2O , hidrocarbonetos pesados, hidrocarbonetos leves, CO_2 , CO e N_2 são seletivamente adsorvidas na superfície do material adsorvente. O hidrogênio altamente puro sai do vaso adsorvedor no topo (LINDE, 2019).

O tamanho de um adsorvedor de PSA é proporcional à quantidade de impurezas a serem adsorvidas por ciclo. O tamanho do adsorvedor aumentará com o aumento da taxa de fluxo de impurezas durante a etapa de adsorção e diminuirá com o tempo de adsorção (HONEYWELL, 2019). Após um tempo definido, a fase de adsorção desse vaso para e a regeneração inicia. Outro adsorvedor assume a tarefa de adsorção para garantir o fornecimento contínuo de hidrogênio.

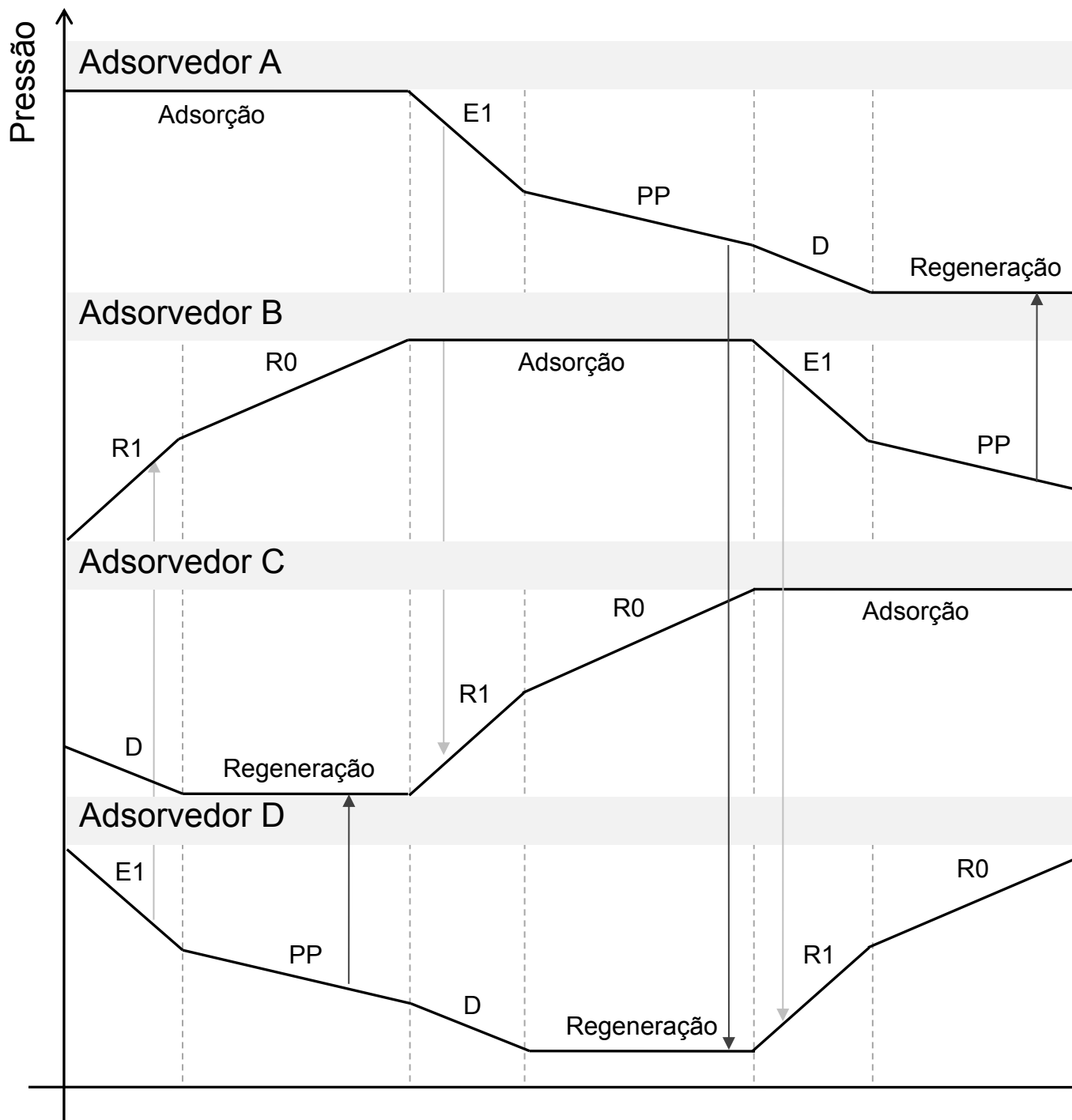
Assim, a Figura 8 explicita a etapa de regeneração que consiste de cinco estágios:

- (i) Equalização da pressão (E1), na qual a despressurização começa na direção da co-corrente, de baixo para cima. O hidrogênio ainda armazenado no material adsorvente é usado para pressurizar outro adsorvedor que acabou de encerrar sua regeneração. Dependendo do número total de adsorventes e das condições do processo, são executadas uma a quatro dessas chamadas etapas de equalização de pressão. Cada etapa adicional de equalização de pressão minimiza as perdas de H_2 e aumenta a taxa de recuperação do mesmo;
- (ii) Purga (PP), este é o passo final da despressurização na direção da co-corrente, fornecendo H_2 puro para purgar ou regenerar outro adsorvedor;
- (iii) Despejo (D), no qual a pressão restante deve ser liberada na direção contracorrente para evitar a contaminação de impurezas na parte superior do adsorvedor. Este é o primeiro passo da fase de regeneração quando as impurezas desorvidas deixam o adsorvedor no fundo e fluem para o sistema de gás residual da planta de PSA;
- (iv) Regeneração, na qual a desorção e regeneração finais são realizadas na pressão mais baixa da sequência da PSA. O H_2 altamente puro obtido de um adsorvedor na

etapa de purga de fornecimento é usado para purgar as impurezas desorvidas no sistema de gás residual. A carga residual no material adsorvente é reduzida ao mínimo para alcançar alta eficiência do ciclo PSA;

- (v) Repressurização (R1/R0), na qual antes de reiniciar a adsorção, o adsorvedor regenerado deve ser pressurizado novamente. Isso é realizado na etapa de equalização da pressão, usando H_2 puro de adsorventes atualmente sob despressurização. Como a pressão final de adsorção não pode ser alcançada com as etapas de equalização da pressão, a repressurização para a pressão de adsorção é realizada com uma corrente dividida da linha de produtos de hidrogênio. Tendo atingido novamente o nível de pressão exigido, este adsorvedor regenerado assume a tarefa de adsorção de outra carga que acabou de terminar sua fase de adsorção.

Figura 7 – Ciclo de um sistema de PSA



Fonte: Adaptado de Linde, 2019.

Como o sistema opera sobre a curva isotérmica de adsorção, o aquecimento ou resfriamento não é necessário, dessa forma o tempo de ciclo é na ordem de minutos. Além disso, o processo não precisa de calor para a regeneração do adsorvente. Mudanças na temperatura são causadas apenas pelo calor de adsorção e dessorção e pela

despressurização. Isso resulta em uma vida útil extremamente longa do material adsorvente.

O desempenho do sistema PSA é medido pela pureza e recuperação do produto em paralelo com sua economia. Para obter alta pureza e recuperação, a maioria dos sistemas PSA usa algumas etapas extras que envolvem acoplamentos de leito através da reciclagem e cascata de seu produto, além das etapas mais básicas de PSA de pressurização, adsorção, despressurização e dessorção (CHUNG *et al.*, 1998).

Além do sistema de PSA, a oxidação preferencial do CO (COPROX) é uma alternativa que requer um investimento menor. A oxidação seletiva de CO em uma corrente rica em H₂, conhecida como oxidação preferencial de CO em relação à reação competitiva e indesejada da oxidação de H₂ a H₂O resultando em perda de produto, é o método mais simples de reduzir o teor de monóxido de carbono em gases reformados (AVGOUROPOULOS *et al.*, 2005).

Aplicando catalisadores apropriados, é possível reduzir a concentração de CO na corrente H₂ para concentrações menores que 10 ppm com pouco consumo de H₂. Além disso, o catalisador deve ser capaz de trabalhar em uma faixa de temperatura relativamente ampla para obter altas conversões de CO, uma vez que, quando aplicado a montante de um sistema de células a combustível do tipo PEM, a unidade COPROX é a etapa entre o reator do WGS que opera em torno de 300 °C e as células PEM que operam em aproximadamente 60 °C (AYASTUY *et al.*, 2010).

Na literatura, são feitas referências a catalisadores a base de Pt, Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Irídio (Ir), Ouro (Au) e Cobre suportado em Cério (CuO/CeO₂) dentre outros metais de transição (CRUZ *et al.*, 2019; DANGLE *et al.*, 2011). O catalisador de CuO/CeO₂ apresenta propriedades como alta mobilidade de oxigênio, estabilização do catalisador e promoção da dispersão de metais e oxidação de CO.

Para a reação, uma pequena quantidade de ar (reagente limitante) é adicionada à corrente de saída do reator de WGS e a corrente combinada é enviada para o reator de COPROX. Para evitar a reação indesejada de oxidação do H₂, é preciso um controle muito eficiente para a vazão de ar e temperatura, aumentando o custo de produção. Além disso, o N₂ presente no ar diminui a eficiência energética da reação e contribui para o super dimensionamento do reator (SHIMODA *et al.*, 2018).

Ainda, a reação de metanação seletiva do CO (SMET) (Eq. 4.13) é uma abordagem viável para a remoção de CO de correntes ricas em hidrogênio a serem usados com células de combustível PEM. Os catalisadores à base de Ru e Ni estão entre os mais investigados e apresentam o desempenho mais promissor.

Os principais critérios para um bom desempenho incluem alta atividade, o que permite a operação em temperaturas mais baixas e alta seletividade, refletindo baixa atividade de metanação de CO₂ (Eq. 4.14) e reversa de WGS. Os catalisadores baseados nesses metais tendem a ser os mais seletivos nas faixas mais baixas de temperatura de operação, porque a adsorção de CO predomina e a adsorção de CO₂ é minimizada.



No entanto, para obter a conversão completa de CO, temperaturas mais altas podem ser necessárias com subsequente perda de seletividade. O desempenho desses catalisadores depende fortemente do suporte, método de preparação, carga de metal, tamanho de partícula de metal, promotor e condições de operação (DANGLE *et al.*, 2011).

Assim, dos métodos de purificação e separação do H₂ apresentados, o sistema de PSA tem sido preferencialmente empregado na indústria de diversos segmentos como, por exemplo, plantas petroquímicas, gás natural liquefeito, plantas de processamento de gás natural, plantas de gás de síntese, produção de H₂, produção de NH₃ e separação de ar, com a capacidade de operação na ordem de 100 Nm³/h a 400.000 Nm³/h. Portanto, o sistema de PSA foi o processo escolhido neste trabalho.

4.8. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

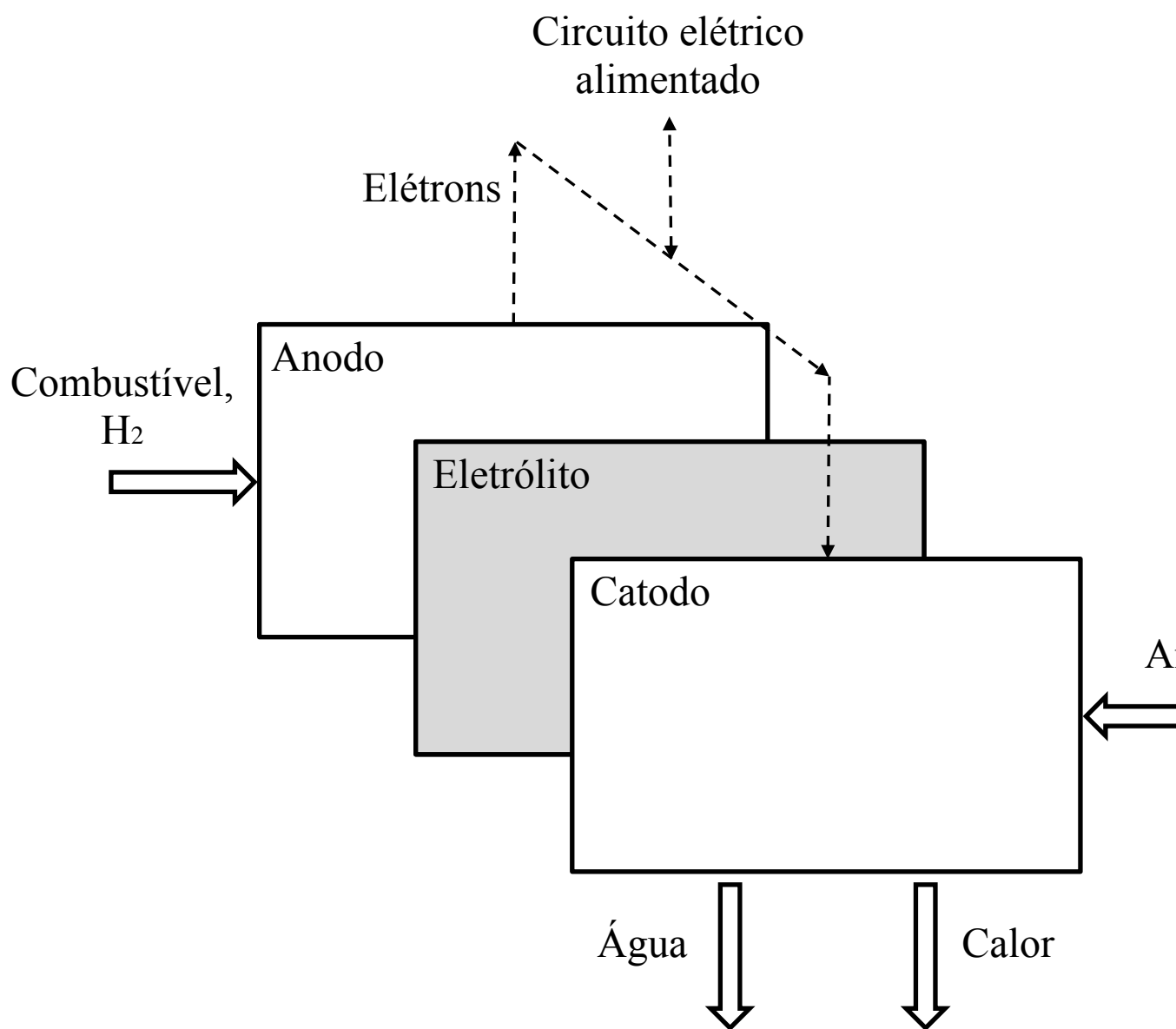
As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que usam H₂, ou combustíveis ricos em H₂, juntamente com o O₂ do ar, para produzir eletricidade e calor. No entanto, existem muitas variantes desse processo básico, dependendo do tipo de célula a combustível e do combustível utilizado (GIORGI e LECCESE, 2013).

Essa tecnologia possui diversas aplicações, como por exemplo, em microgeradores, auxiliares, geradores estacionários, distribuídos e portáteis para transporte, projetos

militares e mercado automotivo. Essas são aplicações que serão empregadas em um grande número de indústrias e ambientes em escala mundial (EG&G TECHNICAL SERVICES, INC., 2004).

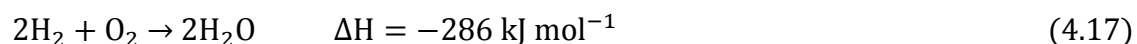
A estrutura física básica de uma única célula consiste em uma camada de eletrólito em contato com um anodo poroso e catodo em ambos os lados, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Conceito de uma célula a combustível



Fonte: Adaptado de Giorgi e Leccese, 2013.

Em uma célula a combustível típica, os combustíveis gasosos são alimentados continuamente ao anodo (eletrodo negativo) e um oxidante é alimentado continuamente ao compartimento do catodo (eletrodo positivo); as reações eletroquímicas (Eq. 4.15 e Eq. 4.16) ocorrem nos eletrodos para produzir corrente elétrica e calor, segundo a reação global (Eq. 4.17). As reações seriam modificadas para eletrólitos com diferentes íons móveis, mas o princípio geral permanece o mesmo (HAILE, 2003).



Uma célula a combustível, embora tenha componentes e características semelhantes às de uma bateria típica, difere em vários aspectos. A bateria é um dispositivo de armazenamento de energia e a energia disponível é determinada pelo reagente químico armazenado na própria bateria. A bateria deixará de produzir energia elétrica quando os reagentes químicos forem consumidos. Em uma bateria secundária (célula a combustível), os reagentes são continuamente fornecidos por uma fonte externa.

A célula a combustível, por outro lado, é um dispositivo de conversão de energia química de um combustível em energia elétrica, enquanto o combustível e o oxidante forem fornecidos aos eletrodos (GIORGI e LECCESE, 2013). A degradação, principalmente corrosão ou mau funcionamento dos componentes são os limites para a vida útil operacional das células a combustível (HAILE, 2003).

Quando comparada com geradores elétricos de combustão de combustíveis fósseis, as células a combustível apresentam vantagens, tais como: elevada eficiência volumétrica e gravimétrica, baixas emissões químicas, acústicas e térmicas, flexibilidade de localização, são modulares, baixa manutenção, flexibilidade quanto ao combustível (dependendo do tipo de célula) e não produzem poluentes (EG&G TECHNICAL SERVICES, INC., 2004).

EG&G Technical Services, Inc. (2004) e Giorgi e Leccese (2013) descrevem o funcionamento, características, estrutura e desempenho das células a combustível. Segundo esses autores, a maior eficiência das células a combustível é uma consequência da produção direta (química) de energia elétrica a partir do combustível utilizado. Dessa

forma, a tecnologia não é afetada pelas limitações derivadas do ciclo térmico de Carnot, que sobrecarrega todos os sistemas de geração elétrica baseados em combustão.

Devido à eficiência mais alta e às temperaturas mais baixas de oxidação do combustível, as células a combustível emitem menos CO_2 e NO_x por quilowatt de energia gerada. Outra característica é que, como as células de combustível não possuem partes móveis (exceto as bombas auxiliares, sopradores e transformadores), há pouco ruído e vibração.

Uma única célula a combustível produzirá menos de um volt de potencial elétrico. Para produzir tensões mais altas, as células a combustível são empilhadas umas sobre as outras e conectadas em série. As pilhas de células consistem em repetir unidades de células a combustível, cada uma composta de um ânodo, cátodo, eletrólito e uma placa separadora bipolar. O número de células em uma pilha depende da potência desejada e do desempenho individual da célula. As pilhas têm tamanhos que variam de centenas de watts a megawatts.

Pela célula a combustível dos sistemas geradores ser modular, é relativamente fácil para o mesmo tipo de células a combustível, localizar e substituir uma célula danificada ou com defeito contida dentro de uma pilha. Essa característica leva a menores custos de manutenção sem precisar trocar a unidade inteira.

O H_2 é o combustível mais utilizado, particularmente, para as tecnologias de baixa temperatura das células a combustível, que requerem gases puros para operar; no entanto, a flexibilidade do combustível foi demonstrada em muitas tecnologias usando gás natural, propano, gás de aterro, gás digestor anaeróbico, combustíveis logísticos militares e gaseificação do carvão. Essa flexibilidade depende muito da faixa de temperatura operacional do tipo de célula a combustível empregada. Em princípio, quanto maior a temperatura, menos puro é o gás que a célula a combustível requer.

Existem algumas tecnologias de células a combustível disponíveis no mercado, e cada uma delas é caracterizada por: faixa de temperatura operacional, tipo de combustível que pode ser utilizado, tipo de catalisador usado pela célula e taxa de eficiência de conversão de energia. As principais células disponíveis no mercado e suas propriedades são apresentadas na Tabela 2.

As células a combustível alcalinas (AFC) foram o primeiro tipo de célula a combustível usado dentro de geradores de energia. A AFC foi desenvolvida pelo setor espacial devido às amplas faixas de temperatura operacional; na época, o objetivo era o desenvolvimento de uma fonte de energia para a alimentação de aeronaves espaciais.

Existem muitos tipos de AFC com diferentes faixas de temperaturas operacionais, enquanto a tecnologia permite uma temperatura geral entre 30 e 250 °C, a AFC para aplicações espaciais pode iniciar mesmo em temperaturas menores que 0 °C. Os AFC usam uma solução de Hidróxido de Potássio (KOH) como eletrólito e são alimentados por H₂. O oxidante deve ser O₂ puro, não ar, devido à formação de carbonatos (CO₃²⁻) do eletrólito pelo CO₂ contido no ar, uma vez que a eficiência da célula a combustível depende da pureza da solução de KOH. Quanto ao seu potencial elétrico, cada célula gera uma tensão entre 0,5 e 0,9 V, com uma eficiência elétrica que pode ser de até 65%, dependendo do projeto.

Tabela 2 – Células a combustível e suas propriedades

Propriedade	AFC	PEM	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura de operação (°C)	<100	60 – 120	160 – 220	600 – 800	800 – 1000
Eletrólito	KOH	Membrana de Nafion	H ₃ PO ₄ estabilizado em SiC	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ imobilizado em LiAlO ₂	Ítrio estabilizado em Zircônio (YSZ)
Íon de transporte de carga	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Material dos eletrodos	Anodo: Ni Catodo: Ag	Anodo: Pt, PtRu Catodo: Pt	Anodo: Pt, PtRu Catodo: Pt	Anodo: Ni-5Cr Catodo: NiO/Li	Anodo: Ni-YSZ Catodo: LSM
Potência (kW)	5 – 150	5 – 250	50 – 11.000	100 – 2.000	100 – 250

Fonte: Adaptado de Giorgi e Leccese, 2013.

Como resultado, se comparados às células a combustível de tipo PEM, os AFC são mais baratos e mais eficientes. A razão que impede os AFC de se tornarem a tecnologia dominante de células a combustível no mercado é o envenenamento por CO₂ do eletrólito.

Enquanto a AFC foi o primeiro tipo de célula a ser usada em aplicações de energia, as células a combustível de ácido fosfórico (PAFC) foram o primeiro tipo de célula a ser comercializada.

O eletrólito usado dentro dos PAFC é o ácido fosfórico (H_3PO_4), pois é o único ácido inorgânico com a estabilidade térmica, química e eletroquímica necessária. Entretanto, devido à sua baixa condutividade iônica, requer temperaturas operacionais entre 150 °C e 220 °C para funcionar adequadamente. Como resultado, uma célula PAFC não é mais uma célula de combustível de partida rápida e baixa temperatura.

A eficiência geral da célula está entre 37% e 42%, menor dentre as células, no entanto, se a água/vapor aquecido gerado pela célula for usada dentro de um sistema CHP com reaproveitamento energético, a eficiência total poderá ultrapassar 60%.

A matriz cerâmica que contém o H_3PO_4 é composta por partículas de aproximadamente 1 μm de carboneto de silício (SiC), atingindo uma espessura da matriz de 0,1 a 0,2 mm. De modo que a matriz é espessa o suficiente para manter o H_3PO_4 dentro da camada por capilaridade.

A célula dissocia o H_2 alimentado ao anodo em prótons e elétrons. Os elétrons são coletados pelo anodo, gerando corrente elétrica. Enquanto isso, os prótons se difundem no H_3PO_4 até atingirem o catodo, onde se recombina com o O_2 que gera a água aquecida. Além disso, como H_3PO_4 requer altas faixas de temperatura operacional e não reage com o CO_2 para formar CO_3^{2-} , o envenenamento por CO e a formação de CO_3^{2-} não são problema para os PAFC.

A tecnologia PAFC, acima de todas as outras tecnologias de células a combustível, é a que possui a mais ampla experiência operacional com mais de 400 sistemas (principalmente sistemas de energia de 100 a 400 kW) instalados em todo o mundo, com destaque os EUA e Japão.

Já as células de combustível de carbonato derretido (MCFC) representam uma tecnologia de alta temperatura de células a combustível, maior que as citadas anteriormente, que estão sendo desenvolvidas como alternativa de geração de energia elétrica ou para trabalhar com outras aplicações de geração que já estão no mercado, como usinas a carvão ou algumas indústrias instalações.

Os MCFC são uma tecnologia de células a combustível que opera em temperaturas de até 650 °C usando uma solução líquida de sais de carbonato alcalino como eletrólito. Essa célula a combustível pode atingir uma eficiência de 45% que pode ser aumentada de 60% a 70% se o calor residual for reaproveitado.

Devido à alta temperatura, os MCFC podem ser abastecidos diretamente com gases como CH₄, gás natural ou produtos da reforma. No entanto, por causa da mesma alta temperatura, desvantagens como a rápida degradação da estrutura celular (devido a problemas mecânicos e de corrosão), a perda constante do eletrólito (consequência da evaporação) dentro da célula e a dissolução do cátodo dentro da matriz eletrolítica, com a possibilidade de curto-circuito da célula são apontadas pelos autores (EG&G TECHNICAL SERVICES, INC., 2004; GIORGI E LECCESE, 2013).

A estrutura básica de um MCFC é feita com uma matriz cerâmica contendo o eletrólito, que é cercado pelo anodo, alimentado por combustível rico em H₂, e pelo catodo, alimentado por O₂ (geralmente ar).

Existem duas misturas de sais de CO₃²⁻ fundido que podem ser usadas como eletrólito. As duas misturas podem ser uma combinação de carbonato de lítio (Li₂CO₃) e carbonato de potássio (K₂CO₃) ou Li₂CO₃ e carbonato de sódio (Na₂CO₃).

Esses eletrólitos são dispersos dentro de uma matriz cerâmica porosa e quimicamente inerte, feita com Aluminato de Lítio (LiAlO₂). Dentro desta estrutura, são utilizados pó e fibras de cerâmica para reforçar toda a resistência mecânica. Em relação aos eletrodos, graças à alta temperatura de operação, um catalisador a base de Ni pode ser usado em vez de outros a base de metais nobres, como a Pt, contribuindo para a redução do custo com material.

O anodo é um eletrodo poroso feito com uma liga de níquel cromo (Ni-5Cr) ou níquel alumínio (Ni-xAl) como catalisador. Essas ligas contêm uma pequena porcentagem de alumínio ou cromo, a fim de suprimir a deformação resultante da temperatura e tensão na estrutura do eletrodo. Já o catodo é composto por um catalisador poroso de Ni. Durante o início da célula, o níquel em contato com o eletrólito é convertido em óxido de níquel (NiO) dopado com lítio (Li) e altamente condutivo (Li_xNi_{1-x}O₂).

As células de combustível de óxido sólido (SOFC) são outra tecnologia de célula a combustível de alta temperatura. A temperatura operacional SOFC varia entre 800 °C e 1.000 °C. Graças às altas temperaturas, uma ampla gama de diferentes combustíveis contendo hidrogênio (gás de carvão, biogás, propano, gás natural, hidrogênio) pode ser empregada, pois a reforma do combustível ocorre diretamente dentro da célula.

A SOFC detém uma eficiência energética perto de 60%, estabilidade de desempenho a longo prazo e alta eficiência térmica. Podendo alcançar 80% quando associada a um sistema de CHP baseado em turbina a gás para aproveitar o vapor residual da célula. Outra característica derivada das altas temperaturas é a possibilidade de iniciar a reação eletroquímica simplesmente fornecendo ar e sem a ajuda de metais nobres usados como catalisadores. Isso reduz o custo relacionado aos materiais da célula a combustível.

No entanto, a desvantagem relacionada à temperatura se dá pelo fato do controle de calor dentro desse tipo de célula se tornar difícil. O resultado é que essas células dificilmente podem ser integradas em sistemas portáteis para geração elétrica.

A camada eletrolítica é composta por um material cerâmico sólido e fino, que geralmente é um Ítrio estabilizado em óxido de zircônio (YSZ), que é usado devido à sua boa condutividade iônica, estabilidade química e resistência mecânica. O problema desse eletrólito, segundo EG&G Technical Services, Inc. (2004) e Giorgi e Leccese (2013), é que ele requer altas temperaturas para atingir a condutividade necessária para que a célula funcione.

Em relação aos eletrodos, o cátodo precisa ter uma estrutura porosa para permitir a difusão do O₂ dentro da interface entre o catodo e o eletrólito da célula. Devido às altas temperaturas envolvidas existem requisitos mecânicos e químicos (estabilidade química e uma expansão térmica razoável), de modo que o material geralmente envolvido na construção é o Lantânio, Estrôncio em Manganita (LSM).

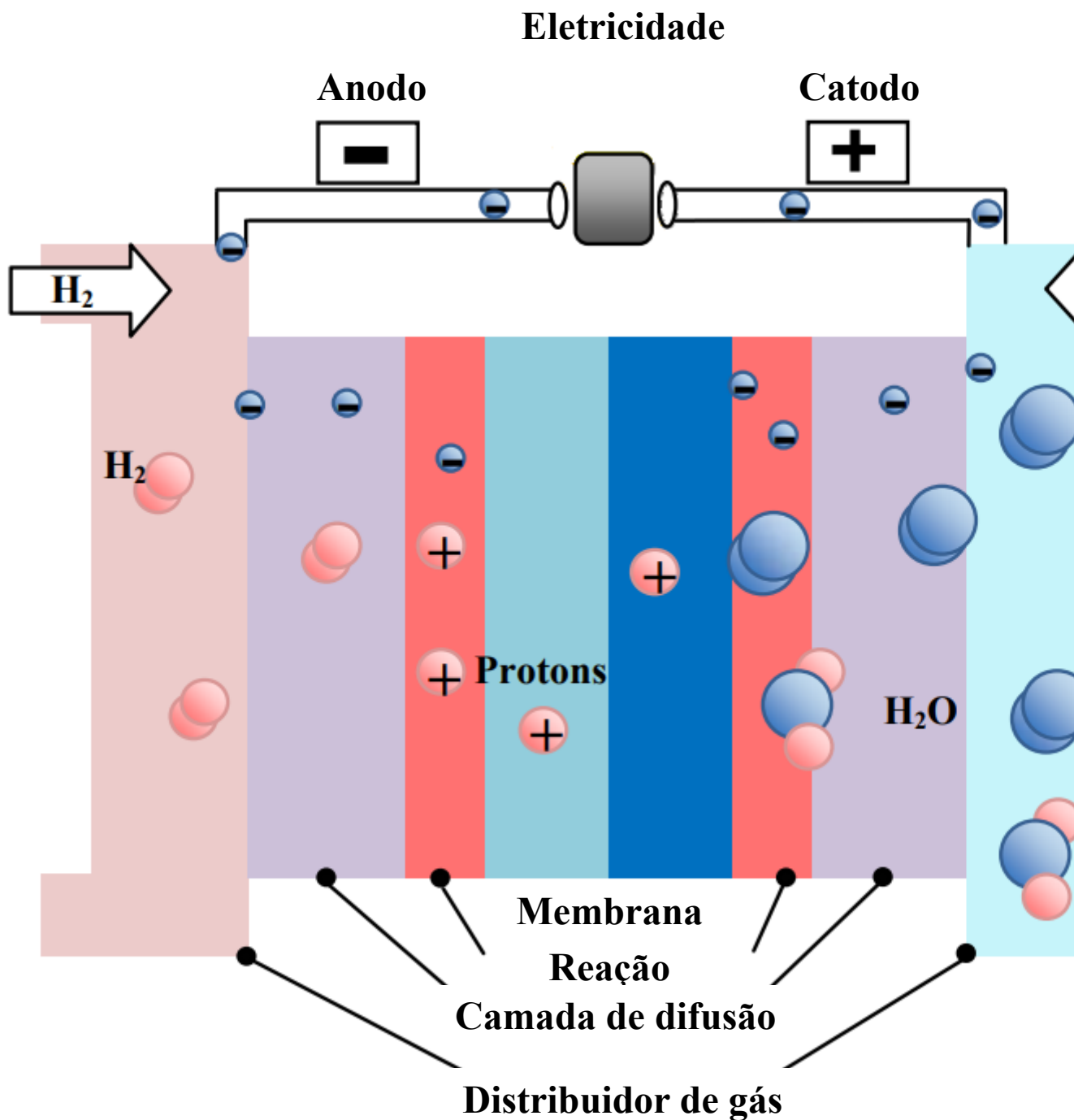
O anodo, como o catodo, precisa ter uma estrutura porosa e geralmente é feito com um composto de YSZ com Ni (Ni-YSZ). O Ni atua como catalisador para a oxidação do combustível, entretanto apresenta problemas, como a alta expansão térmica e o espessamento da microestrutura. YSZ trabalha para restringir essas características e fornece uma boa adesão do anodo à interface eletrolítica.

A célula trabalha fornecendo ar ao cátodo, onde as moléculas de O_2 são divididas em íons de oxigênio com a adição de elétrons. Os íons são transportados pelo eletrólito e, quando atingem o anodo, se recombinam com o H_2 fornecido liberando os elétrons adicionais e gerando água aquecida. Os elétrons são então coletados pelo anodo que gera a corrente elétrica.

As principais desvantagens são os longos tempos de partida (que é uma desvantagem comum entre as células de combustível de alta temperatura), necessários para atingir a temperatura operacional adequada, exigida pelo eletrólito da célula e os problemas termomecânicos devido ao acoplamento de materiais com diferentes coeficientes de expansão térmica.

A célula a combustível do tipo PEM, como todas as outras, consiste em três partes básicas; o anodo, o catodo e a membrana. O conjunto membrana eletrolítica é composta por uma membrana de troca de prótons, duas camadas de catalisador e duas camadas de difusão de gás, como ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Estrutura de uma PEM



Fonte: Adaptado de Giorgi e Leccese, 2013.

Embora diferentes tipos de membranas sejam empregados, o mais comum é o Nafion, um polímero sulfonado com a cadeia principal de Politetrafluoretileno (PTFE). O Nafion é criado através da adição de grupos ácido sulfônico na massa de uma matriz polimérica de Teflon e sua camada tem uma espessura entre 50 e 175 μm .

A membrana mais fina de Nafion permite uma maior condutividade da célula, entretanto dificulta o gerenciamento de água. É necessária água em algumas partes da célula a combustível, enquanto a água em geral é um produto de reação. Para evitar a necessidade de alimentar a água além do combustível, são necessários sistemas de gerenciamento de água na maioria dos sistemas de células de combustível. Por outro lado, uma membrana mais grossa diminui a condutividade.

A camada de catalisador está em contato direto tanto com a membrana quanto com a camada de difusão de gás. É também chamada de camada ativa. No anodo assim como no catodo, a camada de catalisador é o local da reação interior de uma célula a combustível PEM.

A camada de catalisador é aplicada à membrana ou à camada de difusão de gás. Em ambas o objetivo é colocar nanopartículas de catalisador próximo da membrana, geralmente Pt de 5 a 15 nm ou ligas de Platina e Rutênio (Pt_xRu_y). Tendo em vista gerar um contato triplo gás/sólido/membrana para permitir que ocorram as reações eletroquímicas.

A camada de difusão de gás poroso nas células de combustível PEM garante que os reagentes se difundam efetivamente na camada de catalisador. Além disso, a camada de difusão de gás é o condutor elétrico que transporta elétrons de/e para a camada de catalisador. As funções da camada de suporte são: (i) atuar como difusor de gás; (ii) fornecem suporte mecânico, (iii) fornecem um caminho elétrico para elétrons; e, (iv) canalizam a água do produto para longe dos eletrodos.

Normalmente, as camadas de difusão de gás são construídas a partir de papel carbono poroso, ou tecido de carbono, com uma espessura na faixa de 100 a 300 μm , revestidos com uma camada de pó de carbono microporoso/PTFE. A função do PTFE é impedir que a água se acumule dentro do volume de poros da camada de suporte, para que os gases entrem em contato livremente com os locais do catalisador. Ademais, facilita a remoção da água do produto no catodo, pois cria uma superfície não-umectante dentro das passagens do material de apoio.

A camada de difusão de gás também auxilia no gerenciamento da água, permitindo que uma quantidade adequada de água alcance e seja mantida na membrana para hidratação. Ainda, essas são tipicamente à prova de umidade com um revestimento de

dispersão de PTFE para garantir que os poros da camada não fiquem congestionados com água líquida.

Essas partes e suas características permitem o processo geral das células a combustível. O H_2 no anodo se separa em elétrons e prótons. A membrana permite a passagem de apenas prótons para que o elétron viaje externamente, gerando uma corrente elétrica. Enquanto isso, os prótons viajam através da membrana condutora iônica até o catodo. Os prótons H^+ atingem o catodo, onde geram água através da combinação com o O_2 .

Como não são necessárias altas temperaturas para hidratar a membrana, a PEM pode funcionar em temperaturas de, em média, $80\text{ }^\circ\text{C}$. Uma célula a combustível típica fornece uma tensão entre 0,6 e 0,7 V a $0,5\text{ A / cm}^2$, de modo que, para fornecer maior tensão e potência, um grande número de células é colocado em série, criando uma pilha de células.

As células do tipo PEM apresentam vantagens como: Alta densidade de potência da pilha de células; Suporta uma diferença de pressão entre os eletrodos devido às propriedades mecânicas do eletrólito; e, a temperatura de operação contribui para reduzir o custo de produção das células.

Por outro lado, os catalisadores da célula PEM são suscetíveis ao envenenamento por CO devido à sua baixa temperatura de operação. Portanto, a concentração de CO deve ser reduzida abaixo de 10 ppm com remoção de CO se o reformado de hidrocarbonetos ou álcoois for usado como combustível para a célula PEM.

Quanto às suas aplicações, por ser um equipamento modular e possuir flexibilidade no fornecimento de energia, as células PEM podem gerar energia para automóveis e também em sistemas para geração de energia distribuída em residências, se combinada com processadores de combustível de gás natural em pequena escala. Como resultado, parte das cargas da rede pode ser gerenciada diretamente por muitos sistemas de energia que são distribuídos dentro de diferentes tipos de edifícios e estruturas, reduzindo assim o ônus colocado nas usinas de energia.

O custo de capital para células a combustível é um dos fatores que contribuem para a inserção limitada no mercado. Para que as células a combustível possam competir com

outras tecnologias de geração de energia, elas devem se tornar mais competitivas do ponto de vista do capital e do custo instalado (o custo por quilowatt necessário para comprar e instalar um sistema de energia). A Tabela 3 expõe o custo por quilowatt para as células a combustível comerciais descritas neste item.

Este item descreveu a estrutura, o material e o funcionamento assim como apresentou os custos das células. Observou-se que as células MCFC são as mais baratas tanto no custo do sistema instalado, como para a operação e manutenção dentre todas. Contudo essas células apresentam dificuldades técnicas e operacionais relacionadas ao material do eletrólito e da temperatura de operação, como apontado anteriormente.

Tabela 3 – Custo para células a combustível

Tipo	Custo total do sistema instalado (US\$ / kW)	Custo de operação e manutenção (US\$ / 100 kW)
PEM	19,00 a 550,00	0,115 a 3,3
PAFC	26,00	0,145
MCFC	1,63	0,0165
SOFC	36,20	0,24

Fonte: Adaptado de Giorgi e Leccese, 2013.

Já as células PAFC apresentam a menor eficiência quando comparadas com as outras células comerciais e, quando comparada com a PEM ou a SOFC, não possuem vantagens com relação ao custo de capital e o de operação e manutenção. Restando como opções para a análise de viabilidade realizada neste trabalho as células PEM e SOFC. Foi escolhida a PEM pelo menor custo por quilowatt (valor reafirmado pela *Battelle Memorial Institute*, 2016), pela modularidade e para acoplar a saída de uma PSA em um processador de combustível para realizar a comparação com um processador convencional e outro com um reator de membrana para a etapa da reforma.

4.9. AVALIAÇÃO ECONÔMICA DOS PROCESSOS DE REFORMA PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO BIOGÁS E DO BIOETANOL

Para realizar a análise de viabilidade financeira do investimento em projetos foram utilizados conceitos essenciais como custo de produção, fluxo de caixa, taxa de desconto, juros, depreciação, amortização, valor presente líquido (VPL), taxa interna de retorno

(TIR), *breakeven* (ponto de equilíbrio) e *payback* (período de retorno) (BORDEUX-RÊGO *et al.*, 2013).

O fluxo de caixa de um empreendimento apresenta uma série de pagamentos ou receitas que se estima no decorrer da vida econômica, tempo determinado de operação do empreendimento (ASSAF NETO, 2012).

Existem três modalidades de investimento. A que envolve apenas capital próprio dos acionistas; a que envolve, também, capital de terceiros em empréstimos, como bancos (capital misto); e, *Leasing*, na qual há arrendamento de ativos.

Em projetos com longa vida econômica o *Leasing* não se justifica frente ao capital próprio ou misto. Como todo financiamento que exige uma contrapartida do comprador, não existe pleno financiamento com capital de terceiros. Para projetos do setor energético de infraestrutura e de indústria, comércio e serviços, o Banco Nacional de Desenvolvimento (BNDES) estipula uma participação de 80% do investimento do empreendimento, com juros de até 1,05% ao ano. Devido ao baixo valor de juros, justifica-se a adoção do capital misto em detrimento ao capital próprio.

Na busca por estudos que tratam de processos e tecnologias de transformação do biogás em H₂ para células a combustível do tipo PEM e do bioetanol em H₂ para estações de reabastecimento, foram utilizados termos indexados na base *Scopus* nos últimos dez anos. Visando reduzir a limitação da estratégia de busca, dar-se-á também a pesquisa nas referências dos artigos encontrados e as produções científicas de autores que estudam o tema.

4.9.1. Análise de viabilidade econômica para a produção de Hidrogênio a partir da reforma a vapor do biogás

Os autores Braga *et al.* (2013) estudaram os aspectos técnicos, econômicos e ecológicos da produção de hidrogênio para células a combustível pela reforma a vapor do biogás. Foi empregado o reformador tradicional para o estudo, porém a origem do biogás não é de aterro sanitário. Os autores realizaram cálculo da viabilidade econômica para determinar a atratividade financeira do processo, analisando os custos de investimento, operação e manutenção do reformador. Eles determinaram o custo de produção de hidrogênio de 0,27 US\$ / kWh com um *payback* de 8 anos. Entretanto, não foram

calculados parâmetros determinantes para a viabilidade econômica de um processo como, por exemplo, o VPL, TIR e *break even*. A eficiência ecológica é um indicador que permite avaliar o desempenho dos sistemas, de acordo com as emissões de poluentes, comparando as emissões integradas de poluentes com os padrões de qualidade do ar existentes. Foi obtida uma eficiência ecológica de 94,95%, que é próximo do cenário ideal do ponto de vista ambiental. Braga *et al.* (2013) concluíram que os resultados obtidos por essas análises mostraram que esse tipo de produção de hidrogênio é uma rota ambientalmente atrativa.

A fim de buscar por estudos de viabilidade econômica da produção de H₂ a partir do biogás de aterro (objeto de estudo desta tese), foi realizada busca na base de dados *Scopus* usando a estratégia de busca “*biogas AND landfill AND reform* AND (energy OR power OR electricity OR fuel OR heat) AND (econom* OR feasibility OR "production cost")*” que obteve como resultado doze artigos. Destes, apenas três determinaram o custo de produção ou fizeram a viabilidade econômica do processo. Como um destes artigos é fruto de trabalho desenvolvido nesta tese (COZENDEY DA SILVA *et al.*, 2018), apenas os demais são descritos a seguir.

Muradov *et al.* (2008) avaliaram a viabilidade técnica e econômica da produção de H₂ pela reforma catalítica do biogás de aterro sanitário. Foram realizados os cálculos de equilíbrio termodinâmico e as medições experimentais da reforma de misturas de CH₄ – CO₂ ricas em metano sobre catalisador à base de Níquel. Os problemas associados à desativação do catalisador devido à deposição de carbono e os efeitos do vapor e do oxigênio na sustentabilidade do processo foram explorados. Os autores também estudaram duas abordagens tecnológicas diferenciadas pelo modo de entrada de calor no processo endotérmico (isto é, externo e autotérmico). Os processos foram simulados e validados experimentalmente por uma unidade piloto com capacidade de geração de 5 kWh / h. Uma avaliação tecnoeconômica preliminar indicaram que os custos de produção de H₂ líquido estão na faixa de US\$ 3,00 / kg a US\$ 7,00 / kg, dependendo da capacidade da planta, da opção de entrada de calor do processo e se o seqüestro de carbono está ou não incluído no processo.

Di Marcoberardino *et al.*, (2019) investigaram o desempenho ambiental e econômico de um reator de membrana para a produção de H₂ a partir de biogás. Os benefícios do processo com reformador de membrana são comparados com processadores de combustível tradicionais de produção de H₂ (baseados na reforma a vapor, reatores de

WGS e uma unidade de PSA). O biogás produzido pelo aterro e a digestão anaeróbica são considerados para avaliar o impacto da composição do biogás. A partir dos resultados termodinâmicos, a análise ambiental é realizada pela avaliação do ciclo de vida (ACV). Os resultados mostram que a adoção do reator de membrana aumenta a eficiência do sistema em mais de 20% em relação aos casos com reformadores tradicionais. A análise da ACV mostra que o reformador com membrana separadora de H₂ tem desempenho melhor que os sistemas com processadores de combustível tradicionais quando o biogás se torna um fator limitante para a produção de H₂ para satisfazer a demanda do mercado, pois uma maior conversão do biogás pode, potencialmente, substituir mais combustíveis fósseis na produção de H₂. No entanto, quando o biogás não é um fator limitante para a produção de hidrogênio, o sistema inovador pode ter desempenho semelhante ou pior que os sistemas de referência, pois nesse caso os impactos são amplamente dominados pela demanda de energia elétrica da rede. Nos resultados econômicos, o custo de produção de H₂ mostra um valor mais baixo para os casos com o reformador tradicional (4 € / kg H₂ contra 4,2 € / kg H₂), para a mesma pressão de 20 bar de H₂. Entre os casos de aterro e digestão anaeróbica, o último apresenta os custos mais baixos, como consequência do maior teor de metano. É importante ressaltar que a membrana separadora empregada no estudo foi de Pd-Ag suportada em cerâmica, em uma escala semi-industrial e com vida útil de 5 anos. A opção da membrana não suportada de Pd-Ag é mais cara que a membrana suportada, pois tem o custo com material maior relativo à maior quantidade de Pd e ao custo deste metal.

Contudo, ambos os artigos (MURADOV *et al.*, 2008; Di MARCOBERARDINO *et al.*, 2019) não determinaram a viabilidade e a atratividade financeira do processo, apenas calcularam o custo de produção. Destaca-se, para determinar se um investimento é economicamente sustentável é preciso calcular o VPL e determinar a TIR. Além disso, quanto menor for o *payback* ou o *break even*, mais interessante, sob a ótica econômica, é o empreendimento.

4.9.2. Análise de viabilidade econômica para a produção de Hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol

Song e Ozkan (2010) estimaram o preço de venda de hidrogênio da reforma a vapor de etanol para dois cenários de produção diferentes nos Estados Unidos, produção centralizada (com produção diária de 150.000 kg H₂) e produção distribuída (1.500 kg H₂ / dia). Foi realizada a simulação incluindo etapas de purificação a jusante e o modelo de

análise econômica publicado pelo Departamento de Energia dos EUA (DOE). Foram estudados os efeitos da temperatura de reação, da velocidade espacial dos reagentes na reforma, do custo do etanol e do custo do catalisador, bem como as propriedades do catalisador, sobre o preço de venda do hidrogênio. Esses autores concluíram que o preço de venda do H₂ não é sensível a mudanças na temperatura da reforma. Eles também afirmaram que o uso de um catalisador de metal precioso, que pode custar US\$ 1.000 / kg, exigiria um preço de venda de H₂ de US\$ 22,34 / kg, em oposição a US \$ 4,27 / kg para um catalisador de metal de transição. No entanto, essa análise pressupõe que as velocidades espaciais e os tempos de vida útil do catalisador de metal nobre sejam idênticos aos de metais de transição, o que pode não ser uma suposição realista, pois esses apresentam maior atividade e estabilidade, necessitando de uma carga menor de metal e maior tempo de utilização.

Gregorini *et al.* (2010) também usaram o modelo desenvolvido pelo DOE para simular e estimar o custo de produção de uma unidade produtora de H₂ a partir da reforma a vapor de etanol. Porém, a unidade proposta por eles foi projetada com a capacidade de produção reduzida (11 kg de H₂ / dia contra 1.500 kg de H₂ / dia) por se tratar de uma geração *in situ* que exigisse o armazenamento de, apenas, etanol e água, diferentemente do proposto pelo DOE que armazena o H₂ e o distribui em cilindros para os postos de abastecimento. A unidade projetada por Gregorini *et al.* (2010) consistiu em um reformador, um reator de WGS e um reator de COPROX. Por essa diferença de capacidade da planta, o custo de produção foi consideravelmente maior que o proposto pelo DOE, US\$ 31,06 / kg de H₂ contra US\$ 3,10 / kg de H₂. Mesmo com o custo de capital total inferior (de aproximadamente 408 mil em comparação com 1,2 milhões de dólares), a unidade projetada por esses pesquisadores obteve um custo de produção maior, pois produziu até 100 vezes menos H₂ por dia. Com uma unidade menor, o investimento com custos de capital total tiveram maior contribuição no custo de produção (57%), enquanto que o custo da matéria prima representou apenas 14% do custo de produção.

No estudo desenvolvido por Lopes *et al.* (2012), uma análise técnica e econômica de um sistema de fornecimento de energia baseado em uma célula a combustível do tipo PEM de 5 kW alimentada com H₂ produzido pela reforma auto-térmica do etanol, foi realizada. A análise técnica foi baseada em dados experimentais, obtidos a partir do protótipo de um reformador de etanol desenvolvido pelo Laboratório de Hidrogênio da

Unicamp e pela Hytron. O processador de combustível proposto era composto por um reformador, reator de WGS e um sistema de PSA. O estudo determinou o preço mínimo de venda do H₂ produzido (US\$ 14,11 / kg de H₂) para que o VPL desse zero. Nessa análise econômica, foram considerados o custo com reposição de materiais, equipamentos, mão de obra e matéria prima. O preço do etanol considerado foi de US\$ 0,371 / L. Assim, o custo do reformador representou 54% do custo de produção, enquanto que o etanol representou 32,9%. Os autores concluem que o preço do H₂, da unidade proposta por eles, é menor que os preços de H₂ no mercado brasileiro e que o custo da eletricidade produzida na célula PEM é menor que outras fontes alternativas de energia, contudo, não analisam a atratividade financeira do projeto para o preço praticado no mercado.

O trabalho de Silveira *et al.* (2014) estudou os aspectos técnicos e econômicos do processo de incorporação da produção de H₂ pela reforma a vapor do etanol e a aplicação de células MCFC na indústria da cana de açúcar para gerar energia elétrica. Assim, foi proposta uma modificação no processo tradicional da indústria da cana, para incorporar a produção de H₂, além dos produtos tradicionais (açúcar, álcool etílico, hidratado e anidro). Nesse trabalho, foi realizada uma análise termodinâmica, técnica e econômica comparando a indústria tradicional de cana de açúcar com a indústria integrada à produção de H₂. Na indústria tradicional foram considerados um sistema de cogeração, produção de açúcar, etanol anidro e etanol hidratado, enquanto que, na indústria integrada à produção de H₂, foi considerado a produção de energia pela célula MCFC alimentada por H₂ produzido em um processador composto por um reformador e um reator de WGS.

Silveira *et al.* (2014) mostraram que a unidade proposta tem capacidade para produzir até 5.100 Nm³ / h de H₂ e demanda uma vazão de alimentação de 4.000 L / h de etanol anidro ou de 4.400 L / h de etanol hidratado. Como o custo de produção do etanol hidratado é menos que o anidro, o sistema alimentado por ele apresentou o H₂ com menor custo de produção. Para a análise econômica os autores calcularam o custo de produção em função da taxa de desconto, do *payback*, do número de horas de operação da planta por ano e do custo de operação e manutenção. Apenas os parâmetros taxa de desconto, *payback* e número de horas de operação foram variados para estudar o comportamento do custo de produção, mostrando que: (i) quanto maior o número de horas de operação anual, menor o custo de produção de H₂; (ii) quanto maior a taxa de desconto, maior o custo de produção; e, (iii) para ter um *payback* menor, o custo de produção tem que ser maior. Ainda, o

trabalho apresenta a comparação do sistema integrado ao processador de combustível com o tradicional, concluindo que apesar da energia gerada pelo processador de combustível ser ambientalmente mais benéfica, o sistema tradicional com cogeração tem a capacidade de produzir mais energia.

Compagnoni *et al.* (2017) projetaram e simularam o processo de produção centralizada de uma unidade de geração de H₂ a partir da reforma a vapor do etanol. O processador de combustível consiste em um reformador tradicional de leito empacotado, dois reatores de WGS (um de alta e outro de baixa temperatura), um metanador e um sistema de PSA. Os catalisadores empregados na reforma, nas etapas de WGS e no metanador, foram os comerciais de Ni/Al₂O₃, Fe₂O₃/Cr₂O₃/CuO e Cu/ZnO/Al₂O₃.

Foram realizadas a avaliação econômica e a análise de sensibilidade, avaliando indicadores econômicos convencionais, como VPL, TIR, e *payback* da planta. Em particular, três cenários foram estudados alterando o combustível do reformador, ou seja, usando metano, etanol ou parte do H₂ produzido. A análise de sensibilidade foi aplicada para investigar o desempenho econômico da reforma a vapor do bioetanol sob diferentes circunstâncias, alterando o custo da matéria-prima, o preço de venda do hidrogênio, os impostos e os custos de capital. Nos resultados destacam-se a produção de 877,3 kg / h de H₂ do processo em larga escala (vazão de alimentação de 4567 kg / h, aproximadamente 40.000 ton / ano, de bioetanol). O maior retorno é alcançado ao usar o metano como combustível auxiliar. O VPL e a TIR foram mais sensíveis aos custos de operação (OPEX), que inclui mão de obra, matéria prima, utilidades e custos gerais e administrativos, ao custo do etanol e ao preço de venda do H₂. O preço mínimo de venda de H₂ foi de US\$ 1,91 / kg, determinado com uma taxa de desconto de 10% e 30 anos de operação para que resultasse em VPL igual a zero. Com preço de venda de US\$ 2,69 / kg de H₂ o processo foi economicamente viável apresentando um VPL de 50,6 milhões de dólares, TIR de 24,9% e o *payback* em 7,3 anos.

Os estudos encontrados na literatura não apresentam uma avaliação detalhada sobre a análise econômica de processadores de combustível alimentados por bioetanol para geração de H₂. Foi encontrado o estudo desenvolvido por Compagnoni *et al.* (2017) que também ressalta essa lacuna. Entretanto, o trabalho desenvolvido por estes autores (COMPAGNONI *et al.*, 2017) analisa uma unidade de produção centralizada de H₂, e não local para atender a demanda de estações de reabastecimento, objeto estudado nesta tese.

5. METODOLOGIA

Nesta seção, serão descritas as premissas, condições operacionais e metodologias usadas para a simulação dos principais componentes das plantas e para a obtenção da análise econômica dos seguintes processos:

- a. Produção de hidrogênio através da reforma a vapor do biogás proveniente de aterro sanitário. O hidrogênio obtido nesse processo foi utilizado para a geração de energia a partir de células PEM. A energia gerada nesse processo foi utilizada para o abastecimento de residências localizadas na região próxima ao aterro sanitário. Nesse caso, foram estudados dois processos diferentes: (a.1) a tecnologia tradicional, envolvendo a unidade de reforma e as unidades de purificação (WGS e PSA) e (a.2) a tecnologia com reatores de membranas, na qual as etapas de reforma e purificação ocorrem em um único estágio.
- b. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do bioetanol, usando processadores de combustível compactos com reatores monolíticos. O hidrogênio obtido foi utilizado em postos de abastecimento de carros movidos a hidrogênio.

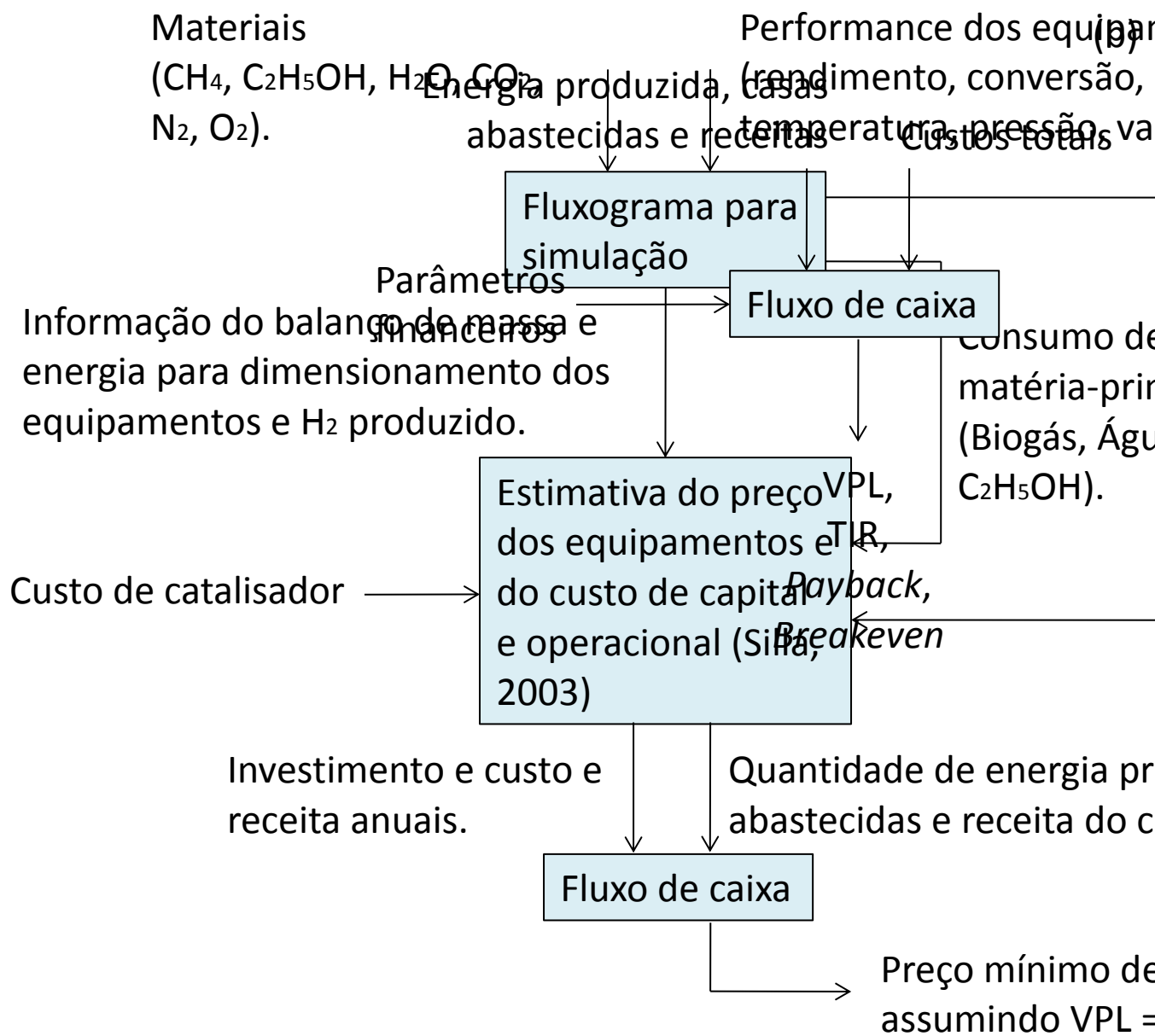
Para a realização das simulações, foi utilizado o *software* Unisim[®]. Primeiramente, os elementos químicos e parâmetros operacionais (como vazão, temperatura e pressão de operação dos equipamentos, composição, reações e rendimentos) foram inseridos no *software*, possibilitando, então, a realização dos balanços de massa e energia. Em seguida, a análise econômica foi realizada, usando-se um arquivo Excel. Para isso, as informações obtidas nos balanços de massa e energia foram utilizadas nos cálculos de custo de capital e de operação para a produção do H₂ ou da energia segundo a metodologia apresentada por Silla, 2003.

Uma vez informados os custos de capital e de operação e o H₂ produzido ou a energia gerada, foi construído o fluxo de caixa considerando os parâmetros financeiros (vida econômica, investimento, custos, receitas, taxa de desconto, custo de capital de terceiros, vida contábil e IR) para cada caso. Com isso, foi determinado o VPL, TIR, *breakeven* e o *payback* dos casos estudados. O preço mínimo de venda de energia ou hidrogênio foi calculado de forma a obter um valor de VPL igual a zero.

As Figura 10a e 10b apresentam um esquema da metodologia utilizada para o desenvolvimento da análise econômica do processo de produção de hidrogênio através da

reforma a vapor do biogás proveniente de aterro sanitário. Nesse caso, além da quantidade de energia e os créditos de carbono, foi determinada também a quantidade de residências que poderiam ser abastecidas com a energia gerada no processo. O número de residências atendidas pela energia produzida foi calculado usando a quantidade de energia gerada e o consumo médio de energia de uma residência brasileira. Em seguida, o efeito da vazão de biogás e da composição da carga de alimentação nos custos dos equipamentos, preço da energia produzida e número de residências atendidas foi avaliado para diferentes condições operacionais. Foi realizada, então, uma análise de sensibilidade da vazão de biogás sobre o desempenho econômico da planta para as condições operacionais que resultaram em uma maior quantidade de domicílios atendidos e menor consumo de água. Depois disso, também foi realizada uma análise da rentabilidade anual dessas condições operacionais, utilizando a quantidade de energia produzida, as casas atendidas, o custo total e os parâmetros financeiros (Figura 10b).

Figura 10 – Fluxograma geral da análise econômica para (a) todos os casos e (b) para o caso mais promissor



Fonte: Própria.

A Figura 10a também mostra o esquema da metodologia usada para a análise econômica do processo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do bioetanol, usando processadores de combustível compactos com reatores monolíticos. Para isso, foi determinada a vazão para abastecer 600 carros movidos a H_2 por dia, o custo de produção e a rentabilidade do projeto. Posteriormente, foi feita a análise de sensibilidade do preço do etanol, da variação da vida útil da planta e do período de troca do catalisador

sobre o custo de produção. Por fim, foi analisada a rentabilidade anual do projeto para abastecer os 600 carros usando o custo total e os parâmetros financeiros.

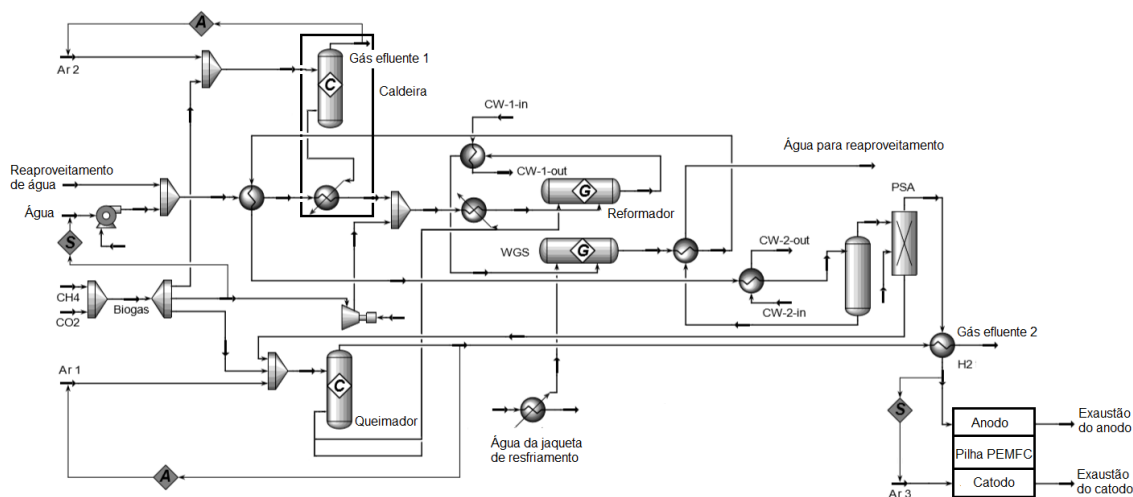
Nas sessões seguintes são apresentadas as metodologias aplicadas especificamente para cada caso, descrevendo o processo e explicitando as condições operacionais e os parâmetros empregados.

5.1. PRODUÇÃO DE H₂ A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO BIOGÁS USANDO A TECNOLOGIA TRADICIONAL

5.1.1. Descrição do processo

A Figura 11 apresenta o fluxograma do processo usado na simulação da planta para geração de energia em uma célula do tipo PEM utilizando H₂ produzido pela reforma a vapor do biogás. Foi considerado um processo contínuo de produção de H₂. A unidade consiste em um processador de combustível integrado a uma pilha de células a combustível do tipo PEM.

Figura 11 – Fluxograma do processador de combustível alimentado por biogás acoplado a uma pilha de células PEM



Fonte: Própria

O processador de combustível envolve o reformador, o reator de WGS e o sistema de PSA. A conversão do biogás em gás de síntese ocorreu no reformador. Posteriormente, o H₂ foi purificado nas unidades de WGS e PSA. A corrente contendo alta pureza de H₂ foi então alimentada nas células a combustível para geração de energia.

A alimentação do biogás foi primeiramente dividida em três correntes. A corrente de cima foi usada como combustível na caldeira, a do meio alimenta o reformador e a de baixo foi usada como combustível no queimador do reformador. A razão de separação molar escolhida foi ajustada para que a quantidade de energia necessária para o processo na caldeira e reformador (Queimador + Reformador) também fosse fornecida pelo biogás. Ainda, foi adicionado vapor à alimentação do reformador para evitar a desativação catalítica e baixo rendimento de H_2 . As taxas das correntes Ar 1 e Ar 2 foram determinadas para garantir que a combustão do biogás fosse completa.

O gás de síntese obtido pela reforma seca e a vapor combinada do CH_4 foi usado como alimentação do reator WGS, onde foi convertido em CO_2 e H_2 . A corrente de saída do reator WGS foi resfriada em uma série de trocadores de calor. Em seguida, os produtos líquidos foram separados da corrente usando um vaso de *knock-out*.

Após a separação dos líquidos, a fração gasosa do fluxo foi enviada à unidade PSA para purificação de H_2 com recuperação de 85% (SONG e OZKAN, 2010). O H_2 assim obtido pode ter uma pureza de até 99,999%. A corrente de gás residual da unidade de PSA incluiu H_2 não recuperado, CH_4 , CO_2 e CO , que foram enviados para a linha de combustível do reformador para fornecer a energia e diminuir o impacto ambiental do CH_4 . A água condensada dos vasos de *knock-out* foi reciclada e usada como água de processo para minimizar o consumo de água.

O H_2 puro produzido foi despressurizado e resfriado a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e 1,013 bar. Em seguida, essas correntes de H_2 e uma corrente de ar foram alimentadas em proporções estequiométricas em um anodo e em um catodo de uma pilha de células a combustível do tipo PEM, respectivamente. O H_2 e o O_2 alimentados na célula a combustível foram convertidos eletroquimicamente em energia elétrica e H_2O . A energia gerada pela pilha de células a combustível também foi usada para alimentar as bombas e o compressor. A energia excedente foi vendida juntamente com os créditos carbono. A energia vendida foi usada para fornecer eletricidade às comunidades próximas ao aterro.

5.1.2. Corrente de alimentação do processo

Para esta análise, foi considerado o aterro sanitário de Jardim Gramacho (Rio de Janeiro – Brasil) como referência para o fornecimento de biogás. Foram utilizadas duas vazões de alimentação do biogás na unidade, $8.000\text{ m}^3/\text{h}$ (GÁS VERDE SA, 2019) e 2.000

m³/h (PETROBRAS, 2019). Além disso, diferentes composições de carga de alimentação foram avaliadas (razão molar CO₂/CH₄ = 0,67 – 1,00 e razão molar H₂O/CH₄ = 2,0 – 3,0). De acordo com a literatura (TCHOBANGLIOUS, 1994), a composição molar típica (razão molar CO₂/CH₄) do biogás em um aterro sanitário varia entre 0,89 e 1,0. Entretanto, devido às características dos resíduos sólidos, o biogás produzido em aterros sanitários no Brasil contém um teor maior de CH₄, fazendo com que a razão molar CO₂/CH₄ seja mais baixa (entre 0,67 e 0,82) (BRITO FILHO, 2005). Assim, neste trabalho foram avaliadas razões molares CO₂/CH₄ de 0,67 a 1,0.

Com relação ao vapor alimentado no reformador, a razão molar H₂O/CH₄ usada está na faixa de valores empregados usualmente nos processos de produção de H₂ a partir do gás natural a fim de evitar a deposição de carbono e preservar o desempenho do catalisador (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006).

Na Tabela 4 são apresentados os valores da vazão de biogás e da composição da carga (razão molar CO₂/CH₄/H₂O) usados na alimentação do reformador, o que resultou em doze estudos de caso.

Tabela 4 – Valores da vazão do biogás, condições de operação (temperatura e pressão) e de composição da carga de alimentação do reformador tradicional

Nome do estudo de caso	Vazão de biogás (m ³ /h)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Razão molar de CO ₂ /CH ₄ /H ₂ O
CASO 01	8.000	750	12	1,0/1,0/2,0
CASO 02	8.000	750	12	1,0/1,0/3,0
CASO 03	8.000	750	12	0,82/1,0/2,0
CASO 04	8.000	750	12	0,82/1,0/3,0
CASO 05	8.000	750	12	0,67/1,0/2,0
CASO 06	8.000	750	12	0,67/1,0/3,0
CASO 07	2.000	750	12	1,0/1,0/2,0
CASO 08	2.000	750	12	1,0/1,0/3,0
CASO 09	2.000	750	12	0,82/1,0/2,0
CASO 10	2.000	750	12	0,82/1,0/3,0
CASO 11	2.000	750	12	0,67/1,0/2,0
CASO 12	2.000	750	12	0,67/1,0/3,0
CASO 13	8.000	750	8	0,67/1,0/2,0

Fonte: Própria

5.1.3. Reformador

O reformador foi simulado como um reator de Gibbs, para atingir as conversões termodinâmicas de equilíbrio do CH_4 e CO_2 , na temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$, pressão de 12 bar (Tabela 4) e velocidade espacial (GHSV) igual a 2.000 h^{-1} (SPATH, 2005). A quantidade de catalisador no reformador foi obtida através do valor de GHSV. O reformador foi alimentado com o biogás e o vapor d'água, cujos valores de vazão e composição foram descritos na Tabela 4.

Para a simulação do reformador, foram consideradas as reações de reforma a vapor do metano (Eq. (4.2)) e reforma seca do metano (Eq. (4.1)), devido à presença de CO_2 e água na corrente de alimentação. Foi levada em conta, também a reação reversa de WGS (Eq. (4.5)).

Como a razão molar O/C obtida nos doze casos estudados está entre 2,0 e 2,6, a quantidade de oxigênio presente no meio reacional seria suficiente para oxidar todo o carbono formado (OZKARA-AYDINOGLU, 2010). Portanto, as reações de deposição de carbono não foram consideradas.

A conversão dos reagentes e o rendimento do H_2 e CO obtidos para a reforma combinada do CH_4 foram calculadas segundo as Eq. 5.1 a 5.5. Nessas equações, os elementos entre colchetes representam a composição molar de cada espécie e os subscritos “ent” e “saída” se referem às correntes de alimentação e saída do reformador (OZKARA-AYDINOGLU, 2010).

$$\text{CH}_4 \text{ conversão}(\%) = \frac{[\text{CH}_4]_{ent} - [\text{CH}_4]_{saida}}{[\text{CH}_4]_{ent}} 100 \quad (5.1)$$

$$\text{CO}_2 \text{ conversão}(\%) = \frac{[\text{CO}_2]_{ent} - [\text{CO}_2]_{saida}}{[\text{CO}_2]_{ent}} 100 \quad (5.2)$$

$$\text{H}_2\text{O conversão}(\%) = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{ent} - [\text{H}_2\text{O}]_{saida}}{[\text{H}_2\text{O}]_{ent}} 100 \quad (5.3)$$

$$\text{CO rendimento}(\%) = \frac{[\text{CO}]_{saida}}{[\text{CH}_4]_{ent} + [\text{CO}_2]_{ent}} 100 \quad (5.4)$$

$$H_2 \text{ rendimento}(\%) = \frac{2[H_2]_{saida}}{4[CH_4]_{ent} + 2[H_2O]_{ent}} 100 \quad (5.5)$$

5.1.4. Reator de WGS e unidade de PSA

O reator de WGS também foi simulado como um reator de Gibbs a 350 °C, 12 bar e 3.000 h⁻¹ GHSV para determinar a área de troca térmica e a quantidade de catalisador (SPATH, 2015). A corrente de saída do reformador possui vapor suficiente para alimentar diretamente o reator de WGS. As conversões de CO e H₂O em CO₂ e H₂ foram consideradas. De forma análoga ao reformador, a conversão dos reagentes e o rendimento dos produtos foram calculados pelas Eq. (5.6) a Eq. (5.9) (OZKARA-AYDINOGLU, 2010).

$$CO \text{ conversão}(\%) = \frac{[CO]_{ent} - [CO]_{saida}}{[CO]_{ent}} 100 \quad (5.6)$$

$$H_2O \text{ conversão}(\%) = \frac{[H_2O]_{ent} - [H_2O]_{saida}}{[H_2O]_{ent}} 100 \quad (5.7)$$

$$CO_2 \text{ rendimento}(\%) = \frac{[CO_2]_{ent} - [CO_2]_{saida}}{[CO_2]_{ent}} 100 \quad (5.8)$$

$$H_2 \text{ rendimento}(\%) = \frac{[H_2]_{ent} - [H_2]_{saida}}{[H_2O]_{ent}} 100 \quad (5.9)$$

A corrente de saída, depois de resfriada em uma série de trocadores de calor, foi enviada a unidade de PSA que foi simulada operando a 38 °C e 12 bar (LOPEZ e MONOUSIOUTHKIS, 2011) para que a corrente rica em H₂ atinja uma pureza de 99,9999 %. Essa corrente foi, então, encaminhada para as células a combustível do tipo PEM (SONG e OZKAN, 2010).

A energia foi gerada em um sistema de células PEM a 60 °C e 1,013 bar. Segundo a literatura, (WOO e BENZIGER, 2007) quando a célula PEM é alimentada com H₂ puro e ar nas condições estequiométricas, o grau de utilização (μ_{H_2}) do H₂ é de 100 %. A eficiência da célula PEM (η_{PEMFC}), nessas condições, varia de 40 a 60 %. Então, como o H₂ fornecido ao anodo das células é proveniente de um sistema de PSA e o ar alimentado ao catodo está em condições estequiométricas, foi considerado o grau de utilização de 100 %

e a eficiência da célula de 40 %. O grau de utilização e a potência gerada na célula (P_e) foram calculados a partir das Eq. 5.10 e Eq. 5.11, respectivamente (GUAN *et al.*, 2014).

$$\mu_{H_2} = \frac{n_{H_2 \text{ utilizado}}}{n_{H_2}} 100 \quad (5.10)$$

$$P_e = \frac{\eta_{PEMFC} n_{H_2} LHV_{H_2} \mu_{H_2}}{100} \quad (5.11)$$

Sendo, $n_{H_2 \text{ utilizado}}$ a vazão molar de H_2 utilizada no anodo, n_{H_2} a vazão molar de H_2 alimentada na célula proveniente do processador de combustível e LHV_{H_2} o poder calorífico inferior do H_2 . Foi determinado o número de residências atendidas pela energia gerada, considerando que a residência brasileira consome 0,25 kWh durante 1 h (ELETROBRAS: PROCEL, 2005).

Além disso, para reduzir os custos do processo, a energia gerada nas células a combustível é usada para alimentar as bombas, o compressor e o sistema de PSA. A energia excedente é então vendida junto com os créditos carbono. A energia vendida é usada para fornecer eletricidade para as comunidades próximas ao aterro. Com a potência produzida e o balanço de massa e a energia, foi possível calcular todos os custos envolvidos no processo, a receita proveniente da venda do crédito carbono e da energia para a análise de atratividade financeira.

O caso que apresentou melhores indicadores econômicos (VPL, TIR, *Payback* e *Break even*), ambientais (créditos carbono) e sociais (residências abastecidas) foi simulado novamente a uma pressão menor (8,0 bar) para favorecer a formação de produtos na reforma (CASO 13). Depois disso, esse caso foi escolhido para comparar com o processo que possui o reformador com membrana separadora de H_2 .

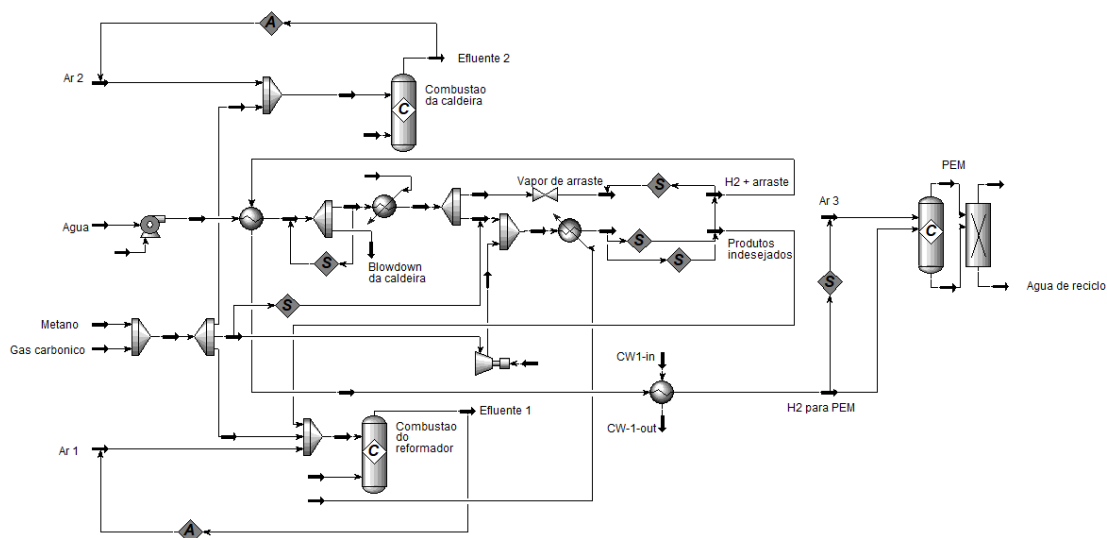
5.2. PRODUÇÃO DE H_2 A PARTIR DO BIOGÁS USANDO REATOR DE MEMBRANA

5.2.1. Descrição do processo

A Figura 12 ilustra o fluxograma do processo de reforma a vapor do biogás para produção de energia em uma célula do tipo PEM usando H_2 gerado em um reformador com membrana para separação do H_2 . Também foi considerado um processo contínuo de

produção de H_2 . A unidade consiste em um reformador integrado a uma pilha de células a combustível PEM.

Figura 12 – Fluxograma da unidade com reformador com membrana acoplado a uma pilha de células PEM



Fonte: Própria

Nesta unidade a estrutura foi similar ao processo tradicional, com o biogás atuando como reagente no reformador e como combustível na caldeira e reformador. Entretanto, o reformador tradicional, o reator de WGS e a PSA foram substituídos pelo reformador com membrana. Após a reforma e separação de H_2 no reator de membrana, a corrente rica em H_2 foi resfriada e enviada para as células a combustível a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e 1,013 bar. Enquanto que a corrente com as substâncias não reagidas, os produtos indesejados e o H_2 não permeado foi enviada para o queimador do reformador.

5.2.2. Corrente de alimentação do processo

Ressalta-se que, para a corrente de alimentação do processo, também foi considerado o aterro sanitário de Jardim Gramacho como referência para o fornecimento de biogás. Ainda, como explicitado anteriormente, o CASO 13 foi identificado como melhor condição para os parâmetros avaliados, assim foi usado como modelo para a análise do processo com o reformador com membrana separadora de H_2 .

Portanto, a partir do CASO 13, que apresenta a vazão de $8.000\text{ m}^3/\text{h}$, pressão de 8,0 bar e a razão molar de 0,67/1,0/2,0 ($CO_2/CH_4/H_2O$), foi feita a simulação do processo a

750 °C (CASO 14) para manter as mesmas condições operacionais do processo com reformador tradicional. Também foi feita a simulação a 460 °C (CASO 15) para que a reforma obtenha o mesmo rendimento de H₂ que o CASO 13. Tal contexto se deu devido à necessidade de investigar qual condição apresenta maior rentabilidade. A vazão da corrente de alimentação e a composição da carga são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores da vazão do biogás, condições de operação (temperatura e pressão) e de composição da carga de alimentação do reformador de membrana.

Nome do estudo de caso	Vazão de biogás (m ³ /h)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Razão molar de CO ₂ /CH ₄ /H ₂ O
CASO 14	8.000	460	8	0,67/1,0/2,0
CASO 15	8.000	750	8	0,67/1,0/2,0

Fonte: Própria

5.2.3. Reator de membrana

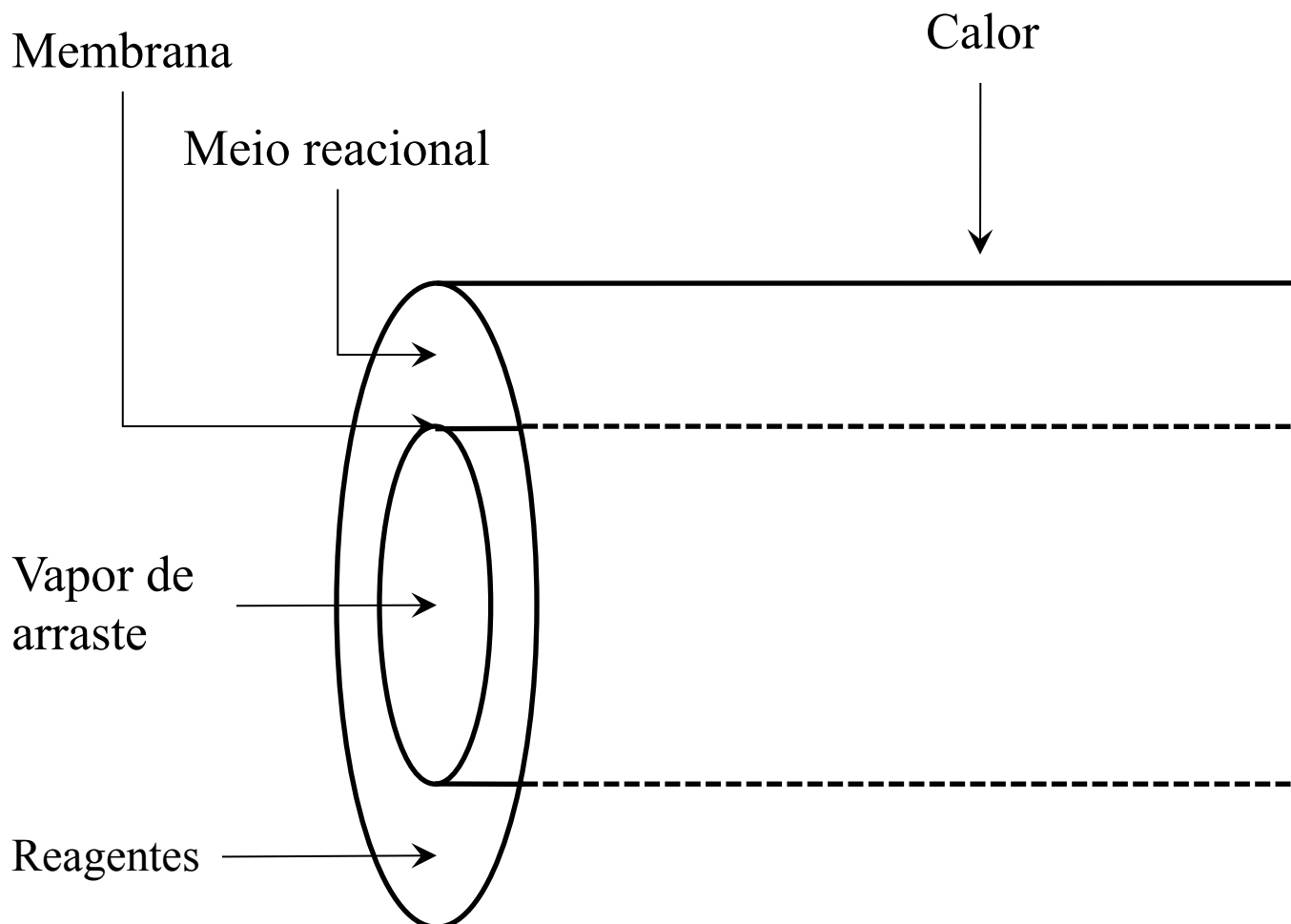
Como o *software* de simulação não possui o módulo do reator de membrana, este foi modelado separadamente para poder determinar as composições das correntes de produto do meio reacional e de produto do permeado. Como a célula do tipo PEM trabalha com o H₂ umidificado e o processo já possui uma caldeira pra gerar vapor pra reação, este foi usado como gás de arraste do H₂ a 1,013 bar na condição de saturação.

O reator foi considerado como dois tubos concêntricos, no qual o espaço entre os tubos é o meio reacional, a superfície do tubo interior é a membrana e espaço interior do tubo interno é por onde o H₂ foi coletado pelo vapor de arraste como apresentado na Figura 13. O modelo formulado é pseudo-homogêneo e está em coordenadas cilíndricas unidimensional como o de um reator tubular de fluxo pistonado (PFR) e abrange as seguintes premissas (VAFERI *et al.*, 2014; CASTILLO *et al.*, 2015):

- Estado estacionário;
- Difusão de massa radial desprezível;
- Apenas o H₂ permeia a membrana;
- Porosidade constante do leito;
- Cinco espécies reativas (CH₄, H₂O, CO₂, H₂ e CO);
- A deposição de carbono foi desconsiderada, pois a razão O/C é maior que 1,0;
- Isotérmico;

- Sem variação de pressão ao longo do reator.

Figura 13 – Representação esquemática do reator de membrana



Fonte: Própria

Como a temperatura não varia ao longo do reator e as composições variam apenas ao longo do eixo do reator, temos que o balanço de massa por espécie se resume as Eq. (5.12) a Eq. (5.17).

$$\frac{dF_{CH_4}}{dz} = -\pi\rho_c(1 - \varepsilon)(r_{ext}^2 - r_m^2)(R1 + R3) \quad (5.12)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = -\pi\rho_c(1 - \varepsilon)(r_{ext}^2 - r_m^2)(R1 + R2 + 2R3) \quad (5.13)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = \pi\rho_c(1 - \varepsilon)(r_{ext}^2 - r_m^2)(R1 - R2) \quad (5.14)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = \pi\rho_c(1 - \varepsilon)(r_{ext}^2 - r_m^2)(R2 + R3) \quad (5.15)$$

$$\frac{dF_{H_2}^m}{dz} = \pm \frac{2\pi r_m \beta L}{\delta} \left(\sqrt{P_{H_2}^R} - \sqrt{P_{H_2}^m} \right) \quad (5.16)$$

$$\frac{dF_{H_2}^R}{dz} = -\pi\rho_c(1 - \varepsilon)(r_{ext}^2 - r_m^2)(3R1 + R2 + 4R3) - \frac{2\pi r_m \beta L}{\delta} \left(\sqrt{P_{H_2}^R} - \sqrt{P_{H_2}^m} \right) \quad (5.17)$$

Sendo, ρ_c a densidade do catalisador; ε a fração de vazios do leito catalítico, r_{ext} e r_m os raios externos e internos, respectivamente; β o coeficiente de permeabilidade da membrana; F_i a vazão molar da substância i ; P_i a pressão parcial da substância i ; e, R_j a taxa de reação j . Segundo Xu e Froment (1989) a taxa da reação é dada pelas Eq. (5.18) a Eq. (5.20), que correspondem às reações apresentadas nas Eq. (4.2), Eq. (4.3) e Eq. (5.23):

$$R1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2,5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) \frac{1}{DEN^2} \quad (5.18)$$

$$R2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) \frac{1}{DEN^2} \quad (5.19)$$

$$R3 = \frac{k_3}{P_{H_3}^{3,5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3} \right) \frac{1}{DEN^2} \quad (5.20)$$

Em que k_j é a constante cinética da reação j (Eq. (5.21); E_a a energia de ativação; k_{0j} é o fator pré-exponencial; K_i é a constante de adsorção da substância i ; K_j é a constante de equilíbrio da reação j e DEN é dado pela Eq. (5.22).

$$k_j = k_{0j} e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.21)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (5.22)$$



A Tabela 6 apresenta os valores dos k_{0j} e das E_a para o cálculo das constantes que seguem a expressão de Arrhenius.

Com isso, a modelagem matemática do reator de membrana mencionado é um conjunto de equações diferenciais ordinárias. Para uma análise abrangente do processo, essas equações de acoplamento devem ser resolvidas simultaneamente. Com as composições das correntes de saída calculadas e a vazão de vapor de arraste de 0,1302 kmol / h para cada 1,0 kmol / h alimentado (VAFERI *et al.*, 2014), é possível determinar a vazão dos produtos nas condições operacionais e a demanda total de vapor.

Tabela 6 – Constante pré-exponencial e energia de ativação. $R = 8,314 \text{ J / mol.K}$

Constante	k_0	Unidade	E_a	Unidade
k_1	$3,2573 \cdot 10^9$	$\text{mol.bar}^{0,5} / (\text{g}_{\text{cat}} \text{ s})$	209500	J / mol
k_2	1954,8	$\text{mol.bar} / (\text{g}_{\text{cat}} \text{ s})$	70200	J / mol
k_3	$7,7040 \cdot 10^6$	$\text{mol.bar}^{0,5} / (\text{g}_{\text{cat}} \text{ s})$	211500	J / mol
K_{CO}	$8,11 \cdot 10^{-5}$	bar^{-1}	- 70230	J / mol
K_{H_2}	$7.05 \cdot 10^{-9}$	bar^{-1}	-82550	J / mol
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$1.68 \cdot 10^4$	-	85770	J / mol
K_{CH_4}	$1.995 \cdot 10^{-3}$	bar^{-1}	- 36650	J / mol
K_1	$5.754 \cdot 10^{12}$	bar^2	11500 R	J / mol
K_2	$1.26 \cdot 10^{-2}$	-	- 4600 R	J / mol
K_3	$7.24 \cdot 10^{10}$	bar^2	21600 R	J / mol
β	12.7503	$\text{mol} / (\text{m.hr.bar}^{0,5})$	3507,33 R	J / mol

Fonte: Vaferi *et al.*, 2014.

Com isso, a modelagem matemática do reator de membrana mencionado é um conjunto de equações diferenciais ordinárias. Para uma análise abrangente do processo, essas equações de acoplamento devem ser resolvidas simultaneamente. Com as composições das correntes de saída calculadas e a vazão de vapor de arraste de 0,1302 kmol / h para cada 1,0 kmol / h alimentado (VAFERI *et al.*, 2014), é possível determinar a vazão dos produtos nas condições operacionais e a demanda total de vapor.

Conforme apresentado na Tabela 5 a unidade foi simulada a 750 °C e 8,0 bar (CASO 15) para comparar a produção e a viabilidade econômica da unidade nas mesmas condições operacionais de pressão e temperatura do processo tradicional estudado no CASO 13. Também foi feita a simulação a 460 °C e 8,0 bar (CASO 14) para atingir um rendimento de H₂ próximo ao processo tradicional.

A energia necessária fornecida ao reformador foi determinada pela soma do calor para aquecer a corrente de alimentação na região de convecção do forno (calculada pelo *software* de simulação) mais o calor de reação. Este foi determinado pela diferença das entalpias das correntes de saída menos as de entrada do reformador, tanto do meio reacional quanto do meio permeado. Isso foi possível devido à premissa de que a pressão é constante ao longo do reator.

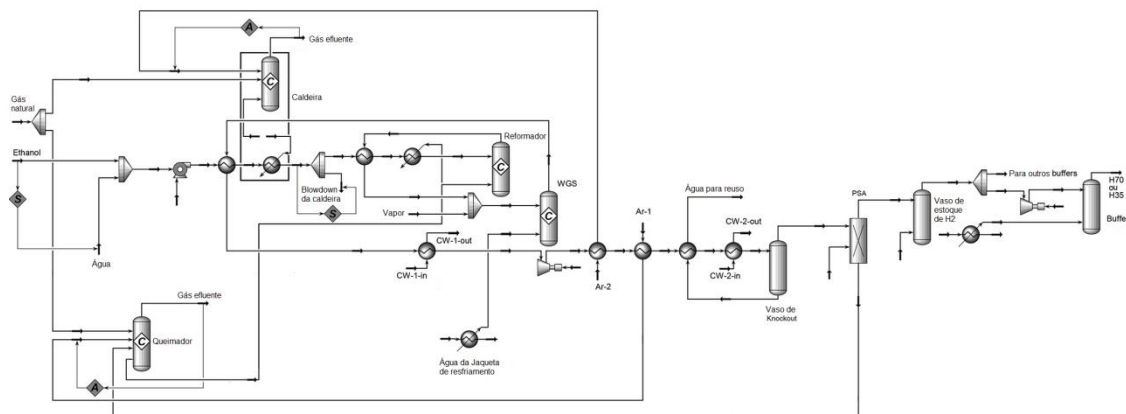
Então, com o balanço de massa e energia de toda unidade foi possível calcular o custo de capital e o de produção de todo o processo e, conseqüentemente, a atratividade econômica do negócio.

5.3. PRODUÇÃO DE H₂ A PARTIR DO BIOETANOL USANDO REATOR MONOLÍTICO

5.3.1. Descrição do processo

A simulação da planta de produção de H₂ foi baseada no fluxograma mostrado na Figura 14. Foi considerado um processo contínuo de produção de H₂ com um processador de combustível e tanques de armazenamento de H₂. O processador de combustível é composto pelo reformador, o reator de WGS e o sistema de PSA. Foi considerada a reação de reforma a vapor do etanol no reformador, enquanto a purificação da corrente de hidrogênio ocorre no reator de WGS e na PSA. O fluxo de H₂ de alta pureza foi armazenado em tanques que serão usados para fornecer hidrogênio aos carros movidos a células a combustível.

Figura 14 – Fluxograma do processador de combustível para alimentação de automóveis movidos a célula a combustível



Fonte: Própria

5.3.2. Corrente de alimentação do processo

Etanol e vapor foram alimentados ao reformador a uma vazão de 50,79 kmol/h (1232 kg/h ou 660 L/h suficiente para abastecer 600 automóveis por dia), composição molar de 3,5 H₂O / C₂H₅OH, a 755 °C, 1,013 bar e velocidade espacial mássica (WHSV) de 12,5 h⁻¹, enquanto o gás natural foi usado como combustível na caldeira e no reformador.

5.3.3. Reformador

O reformador de foi simulado como um reator de conversão. As conversões de etanol e água utilizadas foram 100% e 67,2%, respectivamente, obtidas a partir de resultados experimentais segundo (MORAES *et al.*, 2019).

A formação de carbono não foi considerada, uma vez que segundo os resultados experimentais, não foi observado a deposição de carbono após longo tempo de operação. As conversões de etanol e H₂O foram calculadas a partir das Eq. (5.24) e Eq. (5.25). Os elementos entre colchetes representam a composição molar de cada espécie e os subscritos “ent” e “saída” se referem às correntes de alimentação e saída do reformador, respectivamente.

$$C_2H_5OH \text{ convers\~{a}o}(\%) = \frac{[C_2H_5OH]_{ent} - [C_2H_5OH]_{saida}}{[C_2H_5OH]_{ent}} 100 \quad (5.24)$$

$$H_2O \text{ convers\~{a}o}(\%) = \frac{[H_2O]_{ent} - [H_2O]_{saida}}{[H_2O]_{ent}} 100 \quad (5.25)$$

Foi considerada a combust\~{a}o completa do g\~{a}s natural pelo controle das vaz\~{o}es das correntes de ar Ar 1 e Ar 2. Dessa forma, mais vapor foi adicionado ao g\~{a}s de s\~{i}ntese produzido para atender \~{a} composi\~{c}\~{a}o molar (3,75 H₂O/CO) usada nos testes de desempenho do catalisador (MORAES *et al.*, 2019). Essa corrente foi usada na alimenta\~{c}\~{a}o para o reator de WGS a 350 °C, 1,013 bar e WHSV de 1,9 h⁻¹, no qual CO e H₂O foram convertidos em CO₂ e H₂.

5.3.4. Reator de WGS e PSA

O reator WGS tamb\~{e}m foi simulado como um reator de convers\~{a}o. Foi considerada a convers\~{a}o de CO e H₂O em CO₂ e H₂ de 91,8% e 25,5%, respectivamente, segundo os dados experimentais (MORAES *et al.*, 2019). As convers\~{o}es dos reagentes foram calculadas nas Eq. 5.25 e 5.26.

$$CO \text{ convers\~{a}o}(\%) = \frac{[CO]_{ent} - [CO]_{saida}}{[CO]_{ent}} 100 \quad (5.26)$$

A corrente de s\~{a}ida do reator WGS foi pressurizada at\~{e} 10,0 bar para obter a press\~{a}o operacional necess\~{a}ria para a PSA (SONG e OZKAN, 2010) e depois resfriada em uma s\~{e}rie de trocadores de calor at\~{e} atingir 43 °C. Um vaso de *knock-out* foi usado para separar o condensado da corrente. A fra\~{c}\~{a}o de g\~{a}s, ap\~{o}s a separa\~{c}\~{a}o dos l\~{i}quidos, passa pela unidade PSA para a purifica\~{c}\~{a}o de H₂. O fluxo de g\~{a}s residual da PSA contendo CO, CO₂, e H₂ n\~{a}o recuperado \~{e} queimado para garantir que apenas CO₂ e H₂O sejam liberados na atmosfera. A \~{a}gua condensada nos vasos *knock-out* foi enviada para uma unidade de tratamento de \~{a}gua simulada como descrito por Junqueira *et al.* (2018) para reutiliza\~{c}\~{a}o, reduzindo o custo de consumo de \~{a}gua.

O H₂ puro produzido foi resfriado e enviado para um sistema *buffer* para compress\~{a}o a 800 bar, conforme necess\~{a}rio para as esta\~{c}\~{o}es de reabastecimento. A vaz\~{a}o de etanol escolhida, equivalente a 660 L/h, foi necess\~{a}ria para obter produ\~{c}\~{a}o suficiente de H₂ para alimentar 600 autom\~{o}veis por dia.

5.4. ANÁLISE ECONÔMICA

Para determinar a atratividade financeira do processo, a gestão requer tanto o custo total de capital (C_T) quanto o custo de produção. Calcular o custo de produção requer estimar o custo de capital depreciativo (C_D) e o custo do capital fixo (C_F). Para isso, foi utilizado o balanço de massa e energia das unidades simuladas para dimensionar os equipamentos e determinar as demandas dos processos.

O autor Silla (2003) esclarece dois métodos para estimar os custos de capital: o método dos fatores médios e o método dos fatores individuais. Para projetos básicos de engenharia é possível usar esses métodos. Como o autor afirma que o método dos fatores individuais é mais preciso que o outro, esse foi usado para determinar os custos do processo.

A Tabela 7 apresenta a sequência de equações do método de fatores individuais para estimar o C_D e o C_F . Para isso, a Eq. (5.27) realiza a correção com relação à capacidade do equipamento, sendo C_{PB1i} o custo para um equipamento i de capacidade Q_{1i} tabelada em um determinado ano e C_{PB2i} o custo para a capacidade desejada Q_{2i} .

Depois, a Eq. (5.28) faz a correção do preço com relação à inflação do ano de referência (I_{1i}) para o ano atual (I_{2i}) com os valores atualizados mensalmente pela *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI). Com o valor do custo corrigido para a capacidade e inflação (C_{PBi}), é feita a correção para a temperatura, pressão, material e *design* especial pelos fatores f_{Ti} , f_{Pi} , f_{Mi} e f_{Di} , respectivamente, na Eq. (5.29) ou Eq. (5.30).

Em seguida, é feita a correção pelo fator de custo direto para a instalação do equipamento (f_{DCi}). Essa correção inclui a instalação do equipamento, pintura, fundação, isolamento, estrutura, instrumentação, tubulação e sistema elétrico; fator de custo indireto ($f_{ICi} = 1,34$ para processos líquidos ou gasosos); e, fator de contingência de 15% (para despesas eventuais de um evento ou circunstância futura que é possível, mas não pode ser prevista com certeza) e taxa do contratante de 3% ($f_{CFi} = 1,18$) na Eq. (5.31), resultando no fator de instalação (f_{fi}).

Finalmente, com o custo real dos equipamentos instalados (C_{AI}) e o custo base dos equipamentos instalados (C_{BI}), que considera apenas as correções para a capacidade e inflação, Eq. (5.32) e Eq. (5.33), torna-se possível calcular o C_D pela Eq. (5.34) dado o f_{AB}

(fator de instalações auxiliares e fator de construção). Este fator é 0,25 (4% do custo base dos equipamentos instalados para edifícios e 21% instalações auxiliares) para a construção de uma nova unidade ou zero para a ampliação de uma existente.

Para o cálculo do C_F na Eq. (5.35), é preciso conhecer o valor do fator de desenvolvimento do terreno (f_L) que pode ser 0,0285 para uma planta que processa sólidos, 0,0249 para uma que processa sólidos e fluidos e 0,0211 para uma que processa apenas fluidos.

Tabela 7 – Memória de cálculo para o custo de capital da depreciação, custo fixo de capital e custo total de capital

$$C_{PB2i} = C_{PB1i} \left(\frac{Q_{2i}}{Q_{1i}} \right)^{n2} \quad (5.27)$$

$$C_{PBi} = C_{PB2i} \frac{I_{2i}}{I_{1i}} \quad (5.28)$$

$$C_{PAi} = f_{Ti} f_{Pi} f_{Mi} f_{Di} C_{PBi} \quad (5.29)$$

$$C_{PAi} = f_{Ti} (f_{Pi} + f_{Di}) f_{Mi} C_{PBi} - \text{para trocadores de calor} \quad (5.30)$$

$$f_{ii} = f_{DCi} f_{ICi} f_{CFi} \quad (5.31)$$

$$C_{AI} = \sum_i f_{ii} C_{PAi} \quad (5.32)$$

$$C_{BI} = \sum_i f_{ii} C_{PBi} \quad (5.33)$$

$$C_D = C_{AI} + f_{AB} C_{BI} \quad (5.34)$$

$$C_F = C_D + 0,015C_D + f_L C_D \quad (5.35)$$

$$C_T = C_D + 0,015C_D + f_L C_D + 0,20C_F \quad (5.36)$$

Fonte: Silla, 2003.

A Tabela 8 descreve um método rápido para estimar o custo de produção de um produto no qual f_s é a fração do custo de capital depreciativo. Esses fatores são apenas aproximados e variam de acordo com o tipo de processo considerado. Eles são úteis, no entanto, para estimativas preliminares. A maioria das empresas terá seus próprios fatores específicos para seus processos (SILLA, 2003).

Tabela 8 – Memória de cálculo para o custo de produção

Custos Diretos	
Matérias primas	Quantidade da corrente x Custo
Catalisadores e Solventes	Quantidade x Custo
Utilidades	
Eletricidade	Quantidade consumida x Custo
Combustível	Quantidade consumida x Custo
Vapor	Vapor usado x Custo
Água	Água usada x Custo
Refrigeração	Calor removido x Custo
Mão-de-obra (MdO) operacional	L x Custo
Supervisão operacional	0,20 x Custo de mão-de-obra operacional
Controle de qualidade	0,20 x Custo de mão-de-obra operacional
MdO de manutenção	0,027 x Custo fixo de capital
Material de manutenção	0,018 x Custo fixo de capital
Suprimentos operacionais	0,0075 x Custo fixo de capital
Custos Indiretos	
Custos fixos	
Depreciação	$(1 - f_s)(C_D) / (\text{Vida econômica})$
Impostos sobre propriedades	0,02 x Custo fixo de capital
Seguro	0,01 x Custo fixo de capital

Custo indireto da planta	
Benefícios adicionais (BA)	0,22 x (MdO operacional + MdO manutenção + supervisão)
Despesas gerais (menos BA)	0,50 x (MdO operacional + MdO manutenção + supervisão)
Custos Gerais	
Administrativo	0,045 x Custo de produção
Marketing	0,135 x Custo de produção
Financiamento	i x (Custo fixo de capital + Capital de giro)
Pesquisa e desenvolvimento	0,0575 x Custo de produção
Custo de Produção	Soma de todos os itens

Fonte: Silla, 2003.

Para isso, fez-se necessário o cálculo do custo de mão-de-obra operacional e de manutenção, supervisão e controle de qualidade. Ao desenvolver um novo processo, podemos estimar o número de operadores visualizando as operações para as várias unidades de processo. Silla (2003) propõem o uso da Eq. (5.37).

$$L = \frac{K}{(1+p)^n} \frac{N}{m^b} \quad (5.37)$$

Na qual o L é o número de horas necessárias para produzir 1,0 kg de H₂. O fator de produtividade do processo, K, é apresentado na Tabela 9, que lista três tipos de processos: lote, contínuo (normalmente automatizado) e contínuo (altamente automatizado). De acordo com a Tabela 8, um processo contínuo e altamente automatizado é o mais eficiente. Espera-se que a eficiência operacional do processo melhore à medida que engenheiros e técnicos se tornam mais experientes na operação da planta. A melhoria na eficiência operacional é o aumento fracionado anual da produtividade, p. O ano base para calcular o trabalho operacional é 1952. Portanto, n é o número de anos desde 1952.

O trabalho operacional também depende da capacidade da planta, m, em kg / h. A Tabela 9 mostra que o expoente, b, na Eq. (5.37) depende da capacidade da planta. O expoente é 0,76, se a capacidade da planta for menor que 5670 kg / h e 0,84, se for maior que 5670 kg / h.

Tabela 9 – Fatores para a Eq. (5.37)

Tipo do processo	Fator de capacidade b		Fator de produtividade do processo K	
	<5670 kg/h	>5670 kg/h	b = 0,76	b = 0,84
Batelada	0,76	0,84	0,401	0,536

Contínuo (automatizado)	0,76	0,84	0,296	0,396
Contínuo (Altamente automatizado)	0,76	0,84	0,174	0,233

Fonte: Silla, 2003.

A economia de escala é evidente na Eq. (5.37), porque o trabalho operacional necessário para produzir um quilograma de produto diminui à medida que a capacidade da planta aumenta. Conforme mostrado na Tabela 8, uma vez calculado o trabalho operacional, podemos calcular a supervisão operacional e a mão-de-obra de manutenção.

5.4.1. Parâmetros econômicos para os casos alimentados por biogás

Inicialmente, o preço da energia para cada caso foi de R\$ 0,864 / kWh, preço da energia elétrica na cidade do Rio de Janeiro sem encargos, para verificar a rentabilidade do processo com o VPL. Os valores dos parâmetros econômicos para determinar a viabilidade e a rentabilidade são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valor dos parâmetros econômicos para a avaliação do VPL para os casos do biogás

Item	Valor
Tempo de depreciação	7 anos (SONG e OZKAN, 2010)
Taxa de desconto/atratividade	10%
Vida útil da unidade	14 anos para vazão de 8.000 m ³ /h 20 anos para vazão de 2.000 m ³ /h
Tempo de operação da unidade	333 dias / ano
Custo do biogás	US\$ 0,0581 / kWh (BRAGA <i>et al.</i> , 2013)
Custo de capital de terceiros	1,05% (BNDES, 2019)
Porcentagem de capital de terceiros	80% (BNDES, 2019)
Período de amortização (SAC)	10 anos
Imposto de renda (IR)	38%
Custo de capital para instalação do sistema de PSA	US\$ 7.164 / 1,000 Nm ³ /d (SPATH <i>et al.</i> , 2005)

Custo de operação do sistema de US\$ 0.184 / 1,000 Nm³/d (SPATH *et al*, 2005)

PSA

Crédito de carbono US\$ 15.00 / tCO₂eq (ABREU *et al*, 2014)

Preço dos catalisadores para a US\$ 4.67/lb (SPATH *et al*, 2005)

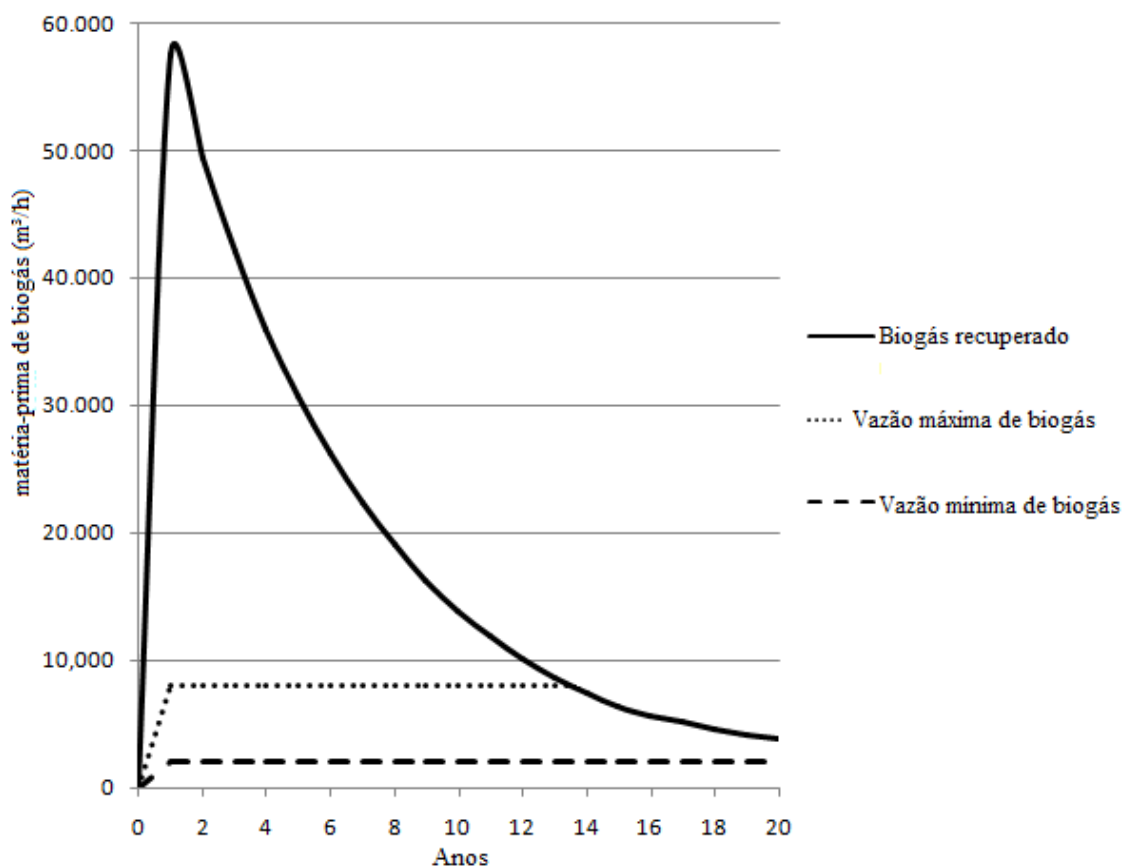
reforma e para o WGS

Performance do catalisador 5 anos de vida útil (SPATH *et al*, 2005)

Fonte: Própria.

Para determinar a vida útil das unidades que processam o biogás, foi utilizada a curva de geração do biogás no aterro sanitário de Jardim Gramacho (Figura 15). Essa curva foi obtida a partir de dados da literatura (Silva, 2015), considerando uma recuperação de 90 % do biogás produzido no aterro. Levando em conta essa curva, para as vazões de 8000 e 2000 m³/h, a vida econômica é de 14 e 20 anos, respectivamente.

Figura 15 - Curva de biogás gerado a partir do aterro de Jardim Gramacho (90% de recuperação de biogás) e vida econômica para taxa de vazão de biogás máxima (8.000 m³ / h) e mínima (2.000 m³ / h)



Fonte: adaptado de Silva, 2015.

Para o estudo de viabilidade do processo com reator de membrana, o preço do paládio para a construção da membrana foi de US\$ 63 / g (KITCO, 2020). Além disso, como o paládio é caro, e como o fluxo de permeação diminui com o aumento da espessura da membrana (ou seja, é necessária mais área da membrana para o mesmo fluxo de hidrogênio para membranas mais espessas) os custos da separação da membrana aumentam acentuadamente (FERNANDEZ, 2016). Foi considerado o mesmo catalisador dos casos com o reformador tradicional para os casos com o reformador com membrana separadora, com a mesma GHSV.

O número de residências a serem abastecidas pela energia gerada pela unidade foi calculado utilizando a quantidade de energia produzida e o consumo médio de energia de uma residência do sudeste brasileiro. Segundo o relatório descritivo do perfil de consumo de energia nas residências da ELETROBRAS: PROCEL (2005), a maior parte da população (aproximadamente 70%) consome de 0 a 200 kWh / mês. Assim, foi determinado o número de residências atendidas pelo processo, considerando que as residências do sudeste brasileiro consomem, em média, 0,25 kWh durante 1 h, equivalente a 180 kWh / mês.

Para todos os casos, foi determinado o preço mínimo de venda do H₂, para que o valor do VPL fosse igual a zero, e o VPL do empreendimento para o preço de venda da energia no Rio de Janeiro de R\$ 0,864 / kWh. O caso que apresentou maior atratividade financeira foi comparado com o processo com reator de membrana nas mesmas condições para determinar aquele que foi mais rentável.

5.4.2. Parâmetros econômicos para o caso alimentado por bioetanol

A Tabela 11 mostra todos os custos e parâmetros financeiros que foram levados em consideração na construção do fluxo de caixa para a unidade alimentada por bioetanol. Os dados experimentais para a reforma a vapor e para a reação de WGS mostraram que os catalisadores usados nas duas reações da apresentaram alta estabilidade (MORAES *et al.*, 2019). Além disso, foi mostrado que os catalisadores de reforma podem ser completamente regenerados (MORAES *et al.*, 2019). Assim, a troca dos catalisadores não foi levada em consideração na avaliação econômica. No entanto, se for necessária a regeneração do catalisador, isso poderá ser realizado durante a manutenção considerada na análise econômica, uma vez que todas as plantas foram projetadas para operar por 333 dias / ano, o

que corresponde a 8.000 h de operação. Portanto, o restante dos dias do ano são reservados para manutenção programada.

Os custos relativos às utilidades foram os custos com água e gás natural. A água foi usada tanto como refrigerante quanto como fluido de processo para geração de vapor para a reforma. O gás natural foi usado como combustível para a caldeira e reformador. Os valores utilizados para a água e para o gás natural foram obtidos com base nos fornecedores locais (CEDAE, 2018; CEG RIO, 2018).

Tabela 11 – Valor dos parâmetros econômicos para a avaliação do VPL para o caso do etanol

Item	Valor
Tempo de depreciação	10 anos (SILLA, 2003)
Taxa de desconto/atratividade	10%
Vida útil da unidade	25 anos
Tempo de operação da unidade	333 dias / ano
Preço do etanol	US\$ 0,81 / m ³ (ANP, 2018)
Custo de capital de terceiros	1,05% (BNDES, 2019)
Período de amortização (SAC)	10 anos
Imposto de renda (IR)	38%
Porcentagem do capital de terceiros	80%
Custo de capital para instalação do sistema de PSA	US\$ 100.000,00
Custo de operação do sistema de PSA	US\$ 0.184 / 1,000 Nm ³ /d (SPATH <i>et al.</i> , 2005)
Crédito de carbono	US\$ 15.00 / tCO ₂ eq (ABREU <i>et al.</i> , 2014)
Energia elétrica	US\$ 0,24 / kWh
Gás natural	US\$ 0,60 / m ³
Suprimento de água	US\$ 5,64 / m ³

Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019.

Todos os custos foram determinados usando informações obtidas de Silla (2003), com exceção dos custos da caldeira fornecidos por Turton *et al.* (2012), o custo operacional do sistema PSA obtido do trabalho de Spath *et al.*, (2005) e o preço dos catalisadores de reforma e WGS foram assumidos como 100 vezes o preço de um catalisador comercial (US\$ 10,3 / kg) (SONG e OZKAN, 2010).

Para determinar o preço mínimo de venda do H₂ foi feito o cálculo do preço de venda para que o VPL desse zero, configurando equilíbrio entre as receitas e as despesas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados simulados e as análises econômicas de todos os casos serão apresentados e discutidos nas sessões a seguir.

6.1. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO BIOGÁS, USANDO A TECNOLOGIA TRADICIONAL

A Tabela 12 mostra a razão vapor / carbono (S/C), as conversões de reagentes, o rendimento de H₂ ou CO e a razão molar de H₂ / CO no equilíbrio termodinâmico obtido para a reforma combinada a seco e a vapor de CH₄ para diferentes composições de corrente de alimentação e vazão de biogás de 8.000 m³ / h.

Tabela 12 – Conversão dos reagentes, rendimento do H₂ ou CO e razão molar H₂/CO na condição de equilíbrio termodinâmico obtido na reforma (vazão de 8.000 m³/h; T = 750 °C; P = 12 bar)

Estudo de caso	Razão molar CO ₂ /CH ₄ /H ₂ O	S/C	Conversão (%)			Rendimento (%)		Razão molar H ₂ / CO
			CH ₄	CO ₂	H ₂ O	CO	H ₂	
CASO01	1,00/1,0/2,0	1,00	64,36	14,05	25,15	39,19	44,76	2,28
CASO02	1,00/1,0/3,0	1,50	73,08	0,31	24,26	36,65	43,79	2,98
CASO03	0,82/1,0/2,0	1,10	62,86	9,43	27,58	38,81	45,23	2,56
CASO04	0,82/1,0/3,0	1,65	72,18	-6,74	25,91	36,64	44,43	3,33
CASO05	0,67/1,0/2,0	1,20	61,68	3,37	29,71	38,33	45,69	2,86
CASO06	0,67/1,0/3,0	1,80	71,52	-15,78	27,36	36,54	45,02	3,69

Fonte: Própria

A composição da corrente de saída do reformador é relatada na Tabela 13. Os mesmos resultados foram obtidos usando uma vazão de biogás de 2.000 m³ / h, uma vez que esses resultados dependem exclusivamente da temperatura, pressão e composição da corrente.

Tabela 13 – Composição da corrente de saída do reformador para a vazão de 8.000 m³/h

Componente	Composição (%)					
	CASO 01	CASO 02	CASO 03	CASO 04	CASO 05	CASO 06
CH ₄	6,74	4,16	7,32	4,44	7,82	4,67
CO	14,8	11,4	13,9	10,6	13,0	10,0
CO ₂	16,3	15,5	14,6	14,0	13,6	12,7
H ₂	33,9	33,9	35,6	35,5	37,3	36,9
H ₂ O	28,3	35,1	28,5	35,5	28,7	35,7

Fonte: Própria

Os valores de conversão de CH₄ ficaram em torno de 62 – 73 % para todas as condições operacionais estudadas. O Aumento da quantidade de H₂O na alimentação levou a um aumento da conversão de CH₄, independentemente da razão molar CO₂ / CH₄. Esse resultado está de acordo com os relatados por Ozkara-Aydinoglu (2010) para a reforma seca combinada com a reforma a vapor do CH₄. Ele observou que a adição de H₂O na entrada do reformador favoreceu a reação de reforma a vapor, aumentando a conversão de CH₄.

No caso da conversão de H₂O, foram obtidos valores entre 25% e 30%. Foi observado também que, a adição de mais vapor na alimentação não teve um efeito positivo na conversão de H₂O. Esse fato pode ser explicado pelo vapor extra produzido na reação reversa de WGS (OZKARA-AYDINOGLU, 2010).

Além disso, para maiores quantidades de H₂O e menores quantidades de CO₂, foi detectada uma diminuição na conversão de CO₂, atingindo valores negativos para razões molares CO₂ / CH₄ = 0,67 e 0,82 e S/C = 1,6 e 1,8. Os valores da razão molar H₂ / CO foram superiores a 2,0 (2,28 – 3,69) para todos os casos estudados. A adição de H₂O ou a diminuição do CO₂ aumentaram a razão molar de H₂ / CO. De fato, como mostrado na Tabela 5, a diminuição na formação de CO foi mais significativa do que o aumento de H₂ produzido. Este resultado indica que o aumento na razão molar H₂ / CO foi provavelmente devido a uma diminuição na formação de CO. O maior valor da razão molar H₂ / CO foi obtido no CASO 06 (CO₂ / CH₄ / H₂O = 0,67 / 1,0 / 3,0).

As mudanças nos rendimentos de CO e H₂ também foram relativamente pequenas. Apenas pequenas diminuições nos rendimentos de CO e H₂ foram detectadas para maiores quantidades de H₂O. Os dados simulados relatados na literatura (OZKARA-

AYDINOGLU, 2010) para reforma seca combinada com reforma a vapor de CH_4 apresentaram o mesmo comportamento observado neste trabalho. Verificou-se também que a adição de vapor na alimentação diminuiu a conversão de CO_2 em temperaturas abaixo de $800\text{ }^\circ\text{C}$. Valores negativos para as conversões de CO_2 também foram observados nessas condições. A diminuição dos valores de conversão de CO_2 foi explicada pelo equilíbrio termodinâmico da reação de WGS (FREITAS e GUIRARDELLO, 2014). O CO_2 pode ser produzido pela reação de WGS ou consumido pela reação WGS reversa. A adição de H_2O ou a diminuição da quantidade de CO_2 altera o equilíbrio termodinâmico da reação de WGS em direção à formação de H_2 e CO_2 , o que leva a uma diminuição na conversão de CO_2 , atingindo valores negativos. Além disso, o consumo de CO aumenta, o que resulta em uma diminuição da quantidade de CO , contribuindo para o aumento da relação H_2 / CO .

A pequena redução no rendimento de CO pode ser atribuída ao consumo de CO devido à reação de WGS. No caso do rendimento de H_2 , a ligeira diminuição observada, quando a H_2O foi adicionado à reação, pode ser atribuída à presença de H_2O extra no denominador da equação do rendimento de H_2 (Eq. (5.9)) (OZKARA-AYDINOGLU, 2010).

A Tabela 14 mostra a razão molar $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ da corrente de alimentação do reator de WGS, as conversões de reagentes e o rendimento de H_2 no equilíbrio termodinâmico obtido para a reação WGS usando uma vazão de biogás de $8.000\text{ m}^3/\text{h}$. Os mesmos resultados foram obtidos usando uma vazão de biogás de $2.000\text{ m}^3/\text{h}$.

Tabela 14 – Conversões de CO e H_2O de equilíbrio e rendimento de H_2 obtidos para a reação WGS, usando uma vazão de biogás de $8.000\text{ m}^3/\text{h}$ ($T = 350\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 12\text{ bar}$)

Estudo de caso	Razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$	Razão molar $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$	Conversão (%)		Rendimento de H_2 (%)
			CO	H_2O	
CASO 01	1,0/1,0/2,0	0,52	77	41	41
CASO 02	1,0/1,0/3,0	0,32	83	27	27
CASO 03	0,82/1,0/2,0	0,49	78	38	38
CASO 04	0,82/1,0/3,0	0,30	84	25	25
CASO 05	0,67/1,0/2,0	0,45	79	36	36
CASO 06	0,67/1,0/3,0	0,28	84	24	24

Fonte: Própria

Os resultados mostraram que o efeito da razão molar CO / H₂O da corrente de entrada do reator WGS na conversão de CO foi relativamente pequeno. Esse resultado está de acordo com os dados de equilíbrio termodinâmico da reação de WGS encontrados na literatura (HARYANTO *et al.*, 2009). Por outro lado, a diminuição da razão CO / H₂O causou a redução da conversão de H₂O e do rendimento de H₂. Esse efeito já era esperado, uma vez que quantidades menores de H₂ serão produzidas na presença de quantidades menores de CO devido à estequiometria da reação.

A composição da corrente de saída do reator WGS é apresentada na Tabela 15. O efeito da composição da alimentação do reformador na produção de H₂ foi relativamente pequeno. Foi detectada uma diminuição na formação de CO e um ligeiro aumento na formação de H₂ para a composição da alimentação do reformador contendo quantidades menores de H₂O e CO₂, o que está de acordo com os resultados obtidos para os reatores de reforma e WGS.

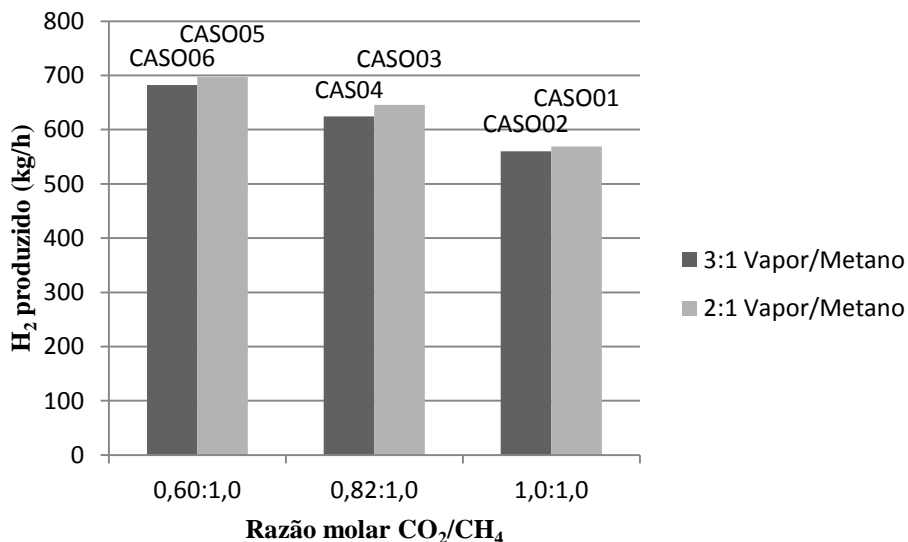
Tabela 15 – Composição da corrente de saída do reator de WGS para a vazão de 8.000 m³/h.

Componente	Composição (%)					
	CASO 01	CASO 02	CASO 03	CASO 04	CASO 05	CASO 06
CH ₄	6,74	4,16	7,32	4,44	7,82	4,67
CO	3,35	1,89	3,01	1,72	2,72	1,57
CO ₂	27,8	24,9	25,5	22,9	23,5	21,1
H ₂	45,3	43,3	46,5	44,4	47,6	45,3
H ₂ O	16,8	25,7	17,6	26,6	18,4	27,3

Fonte: Própria

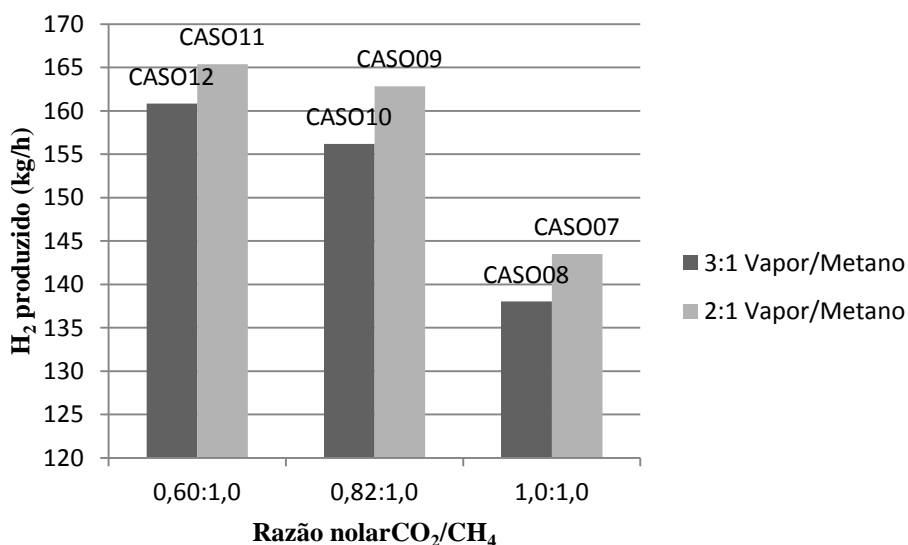
A Figura 16 e a Figura 17 mostram a quantidade de H₂ produzido (kg / h) no processador de combustível para as vazões de biogás de 8.000 e 2.000 m³ / h. Foi observado um aumento da formação de H₂ com o aumento da vazão de biogás. A quantidade de H₂ produzida foi de 640 – 510 kg de H₂ / h e 150 – 130 kg de H₂ / h, dependendo da composição da reação, para vazões de biogás de 8.000 e 2.000 m³ / h, respectivamente.

Figura 16 – Quantidade de H₂ produzido (kg/h) para a vazão de biogás de 8.000 m³/h



Fonte: Própria

Figura 17 – Quantidade de H₂ produzido (kg/h) para a vazão de biogás de 2.000 m³/h



Fonte: Própria

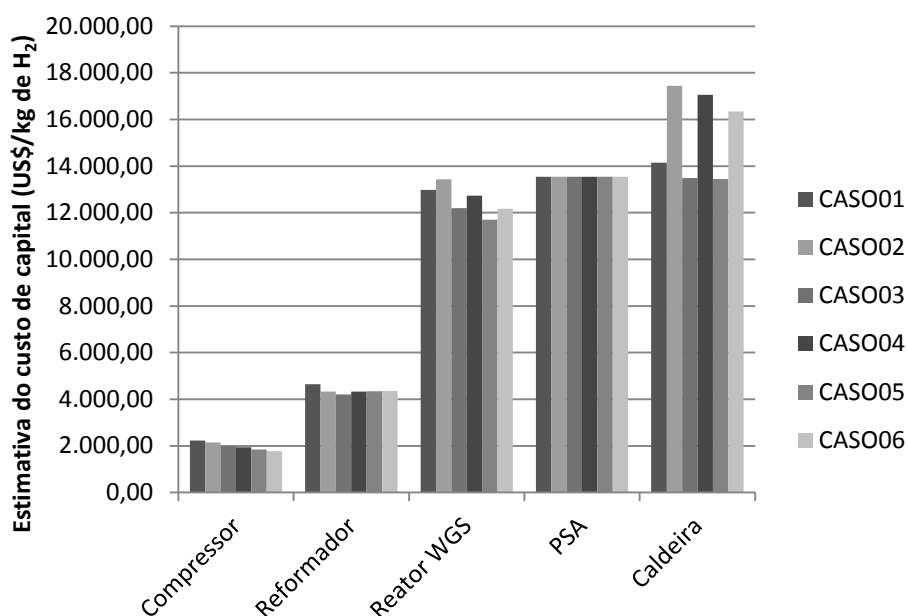
Por outro lado, a composição da alimentação do reformador não afetou significativamente a quantidade de H₂ produzida. Quando as quantidades de CO₂ e H₂O na alimentação são reduzidas, houve apenas um pequeno aumento na produção de H₂, independentemente da vazão de biogás. Esses resultados estão de acordo com os obtidos para os reatores de reforma e WGS. Além disso, a presença de menores quantidades de

CO₂ e H₂O também resultou em um ligeiro aumento na quantidade de H₂ produzida. Os valores do volume de H₂ produzido por volume de biogás alimentado variaram de 0,8518 a 1,0757 m³ de H₂ produzido por m³ de biogás (a 30 °C e 1,013 bar) para ambas vazões de biogás.

A análise econômica foi realizada para determinar como a vazão de biogás e a composição da alimentação do reformador afetaram os custos do equipamento, o preço da energia produzida e o número de residências atendidas. Além disso, foi determinada a análise da rentabilidade anual para as condições operacionais que resultaram em preços de venda de energia mais baixos do que os preços de venda no mercado. Isso foi feito para verificar a flexibilidade econômica do processo utilizando o preço de mercado da energia.

A Figura 18 apresenta a estimativa do custo de capital (US\$ / kg de H₂) dos principais equipamentos de processo obtida para os casos de vazão igual a 8.000 m³/h, enquanto que a Figura 19 apresentam o custo de capital para a aquisição dos equipamentos para a vazão de 2.000 m³/h de biogás.

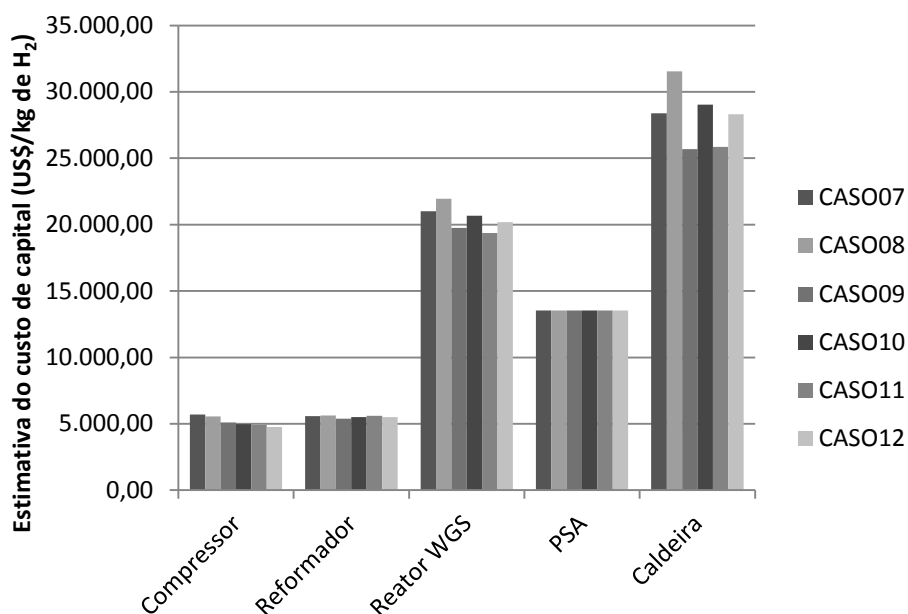
Figura 18 – Estimativa do custo de capital dos principais equipamentos para vazão de biogás de 8.000 m³/h



Fonte: Própria

Os custos mais altos foram obtidos para a caldeira, o sistema PSA e o reator de WGS. Além disso, a vazão do biogás afetou significativamente os custos de todos os equipamentos.

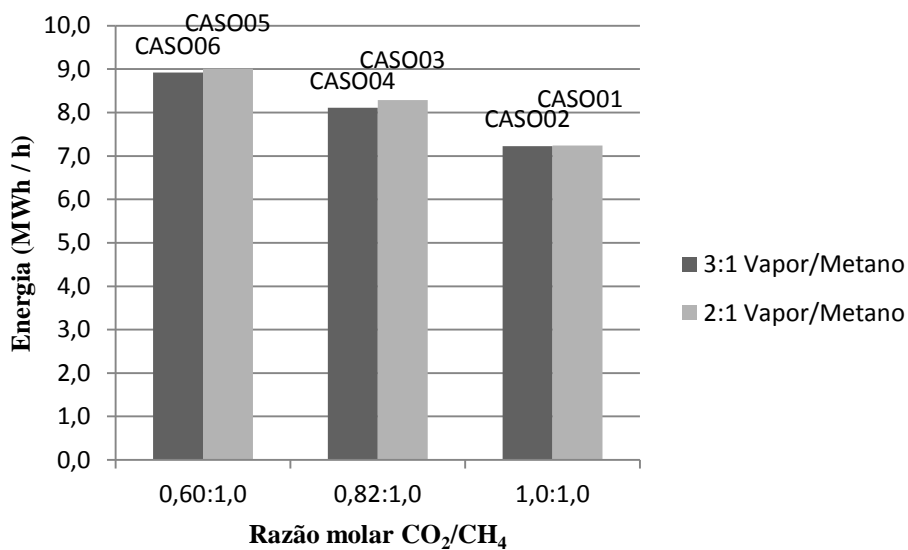
Figura 19 – Estimativa do custo de capital dos principais equipamentos para vazão de biogás de 2.000 m³/h



Fonte: Própria

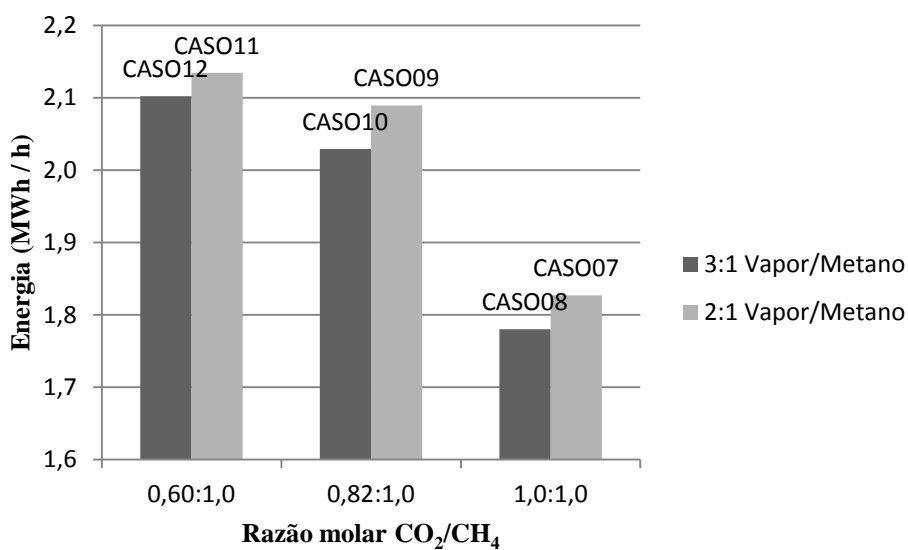
O uso da maior vazão de biogás resultou nos menores custos de equipamento por H₂ produzido. Além disso, o aumento da vazão de biogás aumentou a quantidade de energia produzida, conforme ilustrado na Figura 20 e na Figura 21.

Figura 20 – Energia produzida nos casos com 8.000 m³/h de biogás alimentado



Fonte: Própria

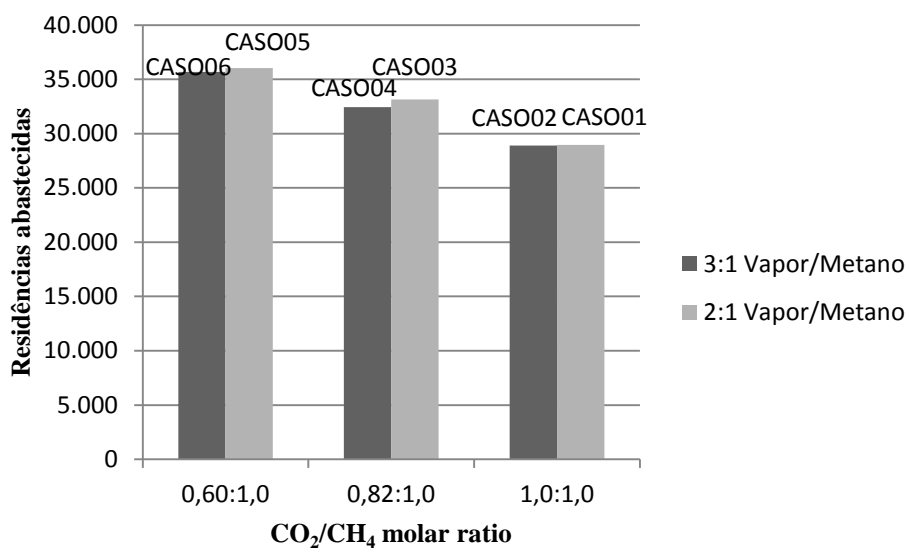
Figura 21 – Energia produzida nos casos com 2.000 m³/h de biogás alimentado



Fonte: Própria

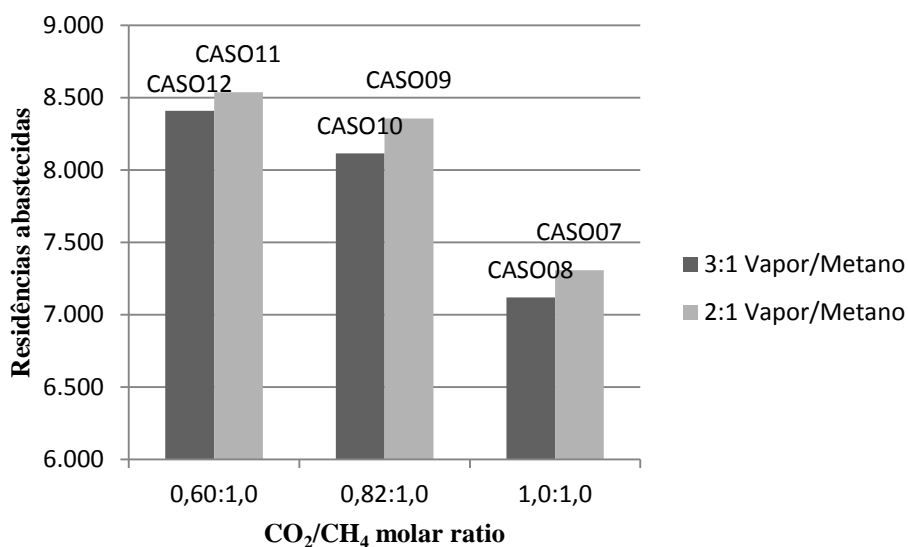
O número de residências atendidas também foi maior para os casos com maior vazão (Figura 22 e Figura 23). Isso ocorreu porque foi considerado um valor médio de consumo para as residências de 0,25 kWh / h.

Figura 22 – Número de residências abastecidas para a unidade com capacidade de 8.000 m³/h de biogás



Fonte: Própria

Figura 23 – Número de residências abastecidas para a unidade com capacidade de 2.000 m³/h de biogás

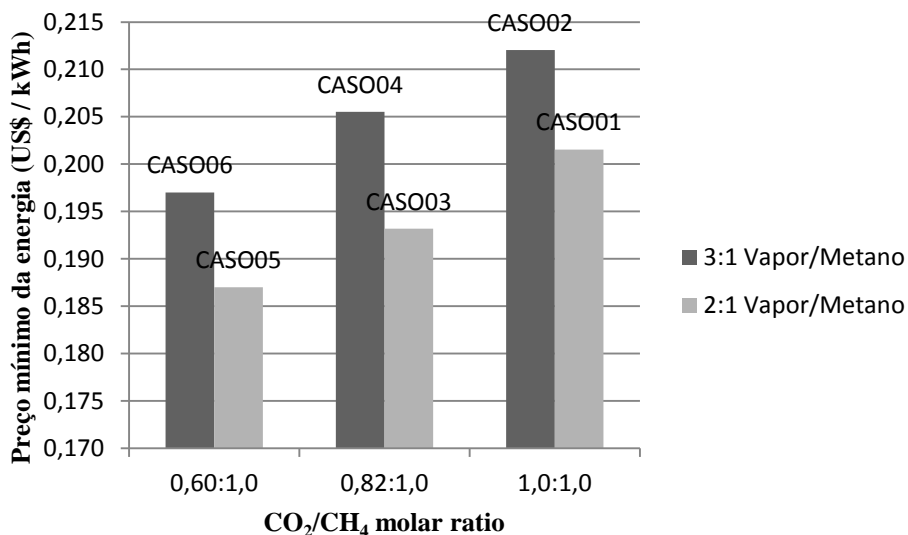


Fonte: Própria

A Figura 24 e a Figura 25 apresentam a estimativa do preço mínimo de venda de energia (calculado para obter um VPL igual a zero) em função da vazão de biogás e da composição da alimentação. O preço mínimo de venda de energia também foi influenciado

pela vazão. Os valores mais baixos dos preços de venda de energia foram obtidos para a maior vazão de biogás.

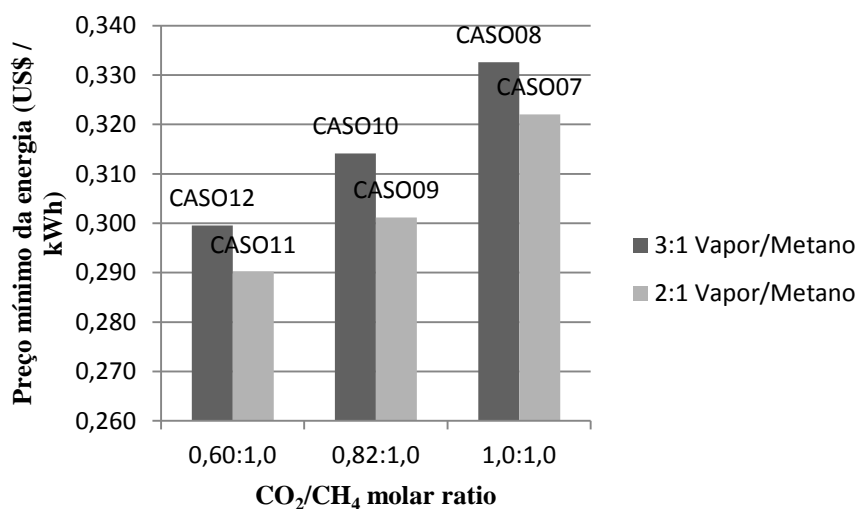
Figura 24 – Estimativa do preço mínimo da energia produzida para a unidade com capacidade de 8.000 m³/h de biogás



Fonte: Própria.

Provavelmente, isso ocorreu devido às maiores quantidades de H₂ produzidas nessas condições operacionais. Diluindo o custo de capital e de produção pela maior quantidade de produto produzido.

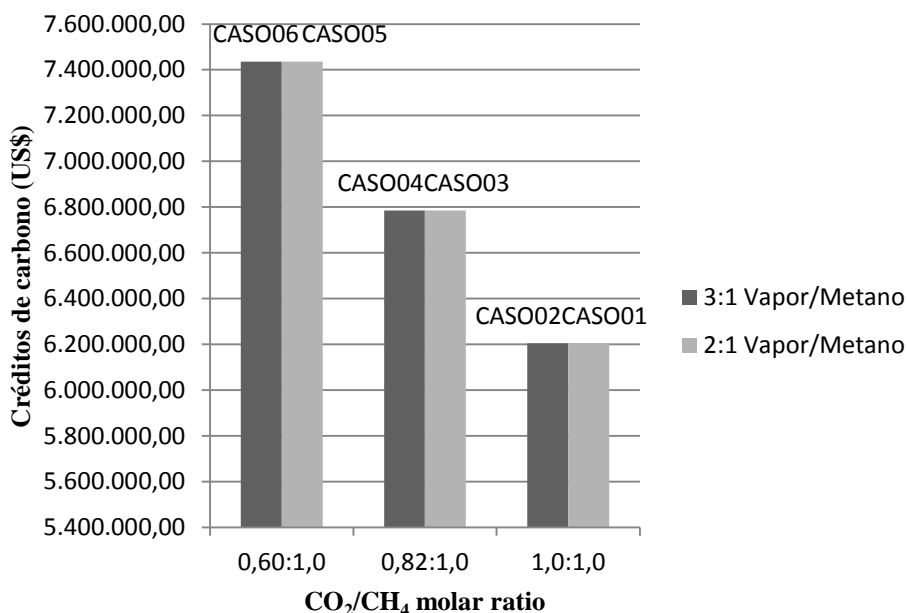
Figura 25 – Estimativa do preço mínimo da energia produzida para a unidade com capacidade de 2.000 m³/h de biogás



Fonte: Própria

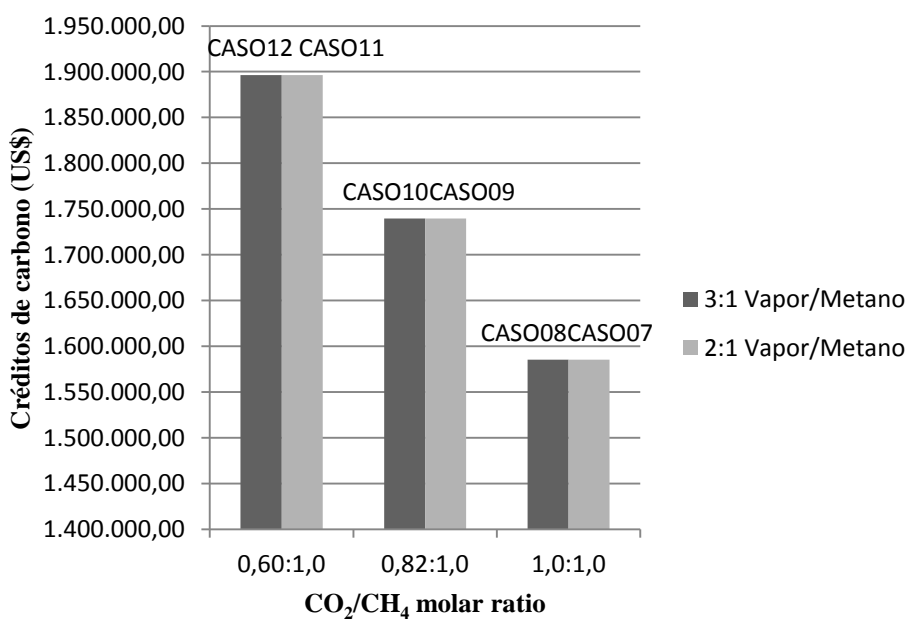
A vazão de alimentação de biogás também afetou a renda dos créditos de carbono (Figura 26 e Figura 27). O aumento da vazão de biogás levou a um aumento no crédito de carbono devido à maior quantidade de CH_4 convertido em CO_2 .

Figura 26 – Créditos carbono gerado na unidade alimentada por 8.000 m³/h de biogás



Fonte: Própria

Figura 27 – Créditos carbono gerado na unidade alimentada por 2.000 m³/h de biogás



Fonte: Própria

As mudanças na vazão de biogás têm um efeito pronunciado nos custos de equipamentos, quantidade de energia produzida, número de residências atendidas e preço mínimo de venda de energia. No entanto, a influência da composição do biogás foi relativamente pequena. Quando a concentração de H₂O e CO₂ diminuiu, a quantidade de energia produzida e o número de residências atendidas aumentaram apenas ligeiramente, resultando em uma pequena diminuição no preço da energia. Isso provavelmente ocorreu devido ao pequeno aumento na produção de H₂ para essas condições operacionais, conforme revelado pelos dados obtidos para o processador de combustível com a tecnologia tradicional de reforma.

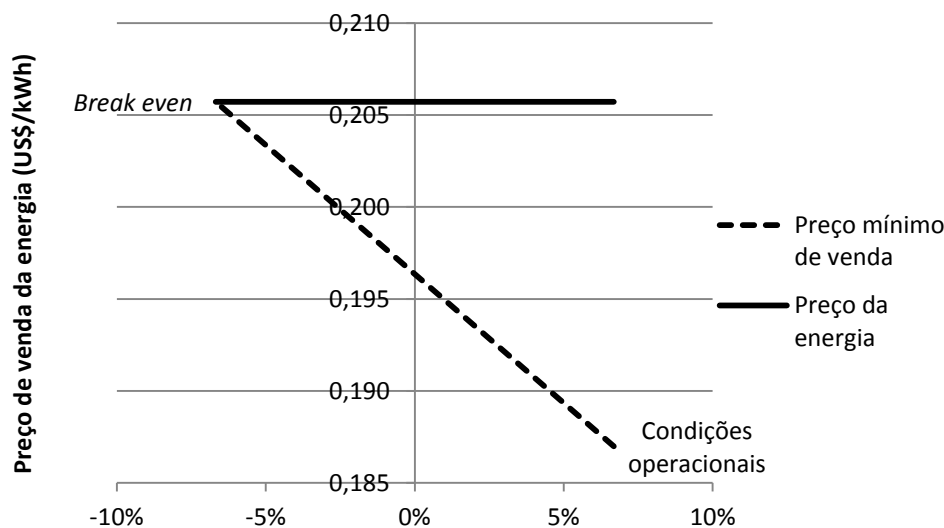
No caso de créditos carbono, há uma diminuição significativa para quantidades maiores de CO₂. Como 1,0 t de CH₄ é equivalente a 21,0 t de CO₂, quando a composição do biogás tem mais CO₂, ocorre a diminuição da quantidade de CH₄ convertida durante o processo, reduzindo a receita com créditos de carbono.

Considerando que o preço da energia está em torno de US\$ 0,206 / kWh (R\$ 0,864 / kWh assumindo R\$ 4,20 = US \$ 1,00, taxa de câmbio em dezembro de 2019) na região do aterro, as condições operacionais mais promissoras são as utilizadas no caso 05 e caso 06 que produzem energia com o preço mínimo de venda de US\$ 0,208 / kWh e US\$ 0,200 / kWh, respectivamente.

No entanto, as condições operacionais utilizadas no CASO 05 resultaram em maior quantidade de domicílios atendidos e menor consumo de H₂O. Portanto, considerando os aspectos ambientais e sociais da sustentabilidade, uma análise econômica mais detalhada foi realizada para a composição da corrente de alimentação do reformador utilizada no CASO 05 (CO₂ / CH₄ / H₂O = 0,67 / 1,0 / 2,0).

Em seguida, foi realizada uma análise de sensibilidade da vazão de biogás sobre o desempenho econômico da planta, uma vez que essa variável teve um efeito pronunciado na produção de H₂ (Figura 28). A vazão de biogás variou de 8.000 a 7.000 m³ / h.

Figura 28 – Influência da vazão do biogás no preço de venda da energia elétrica



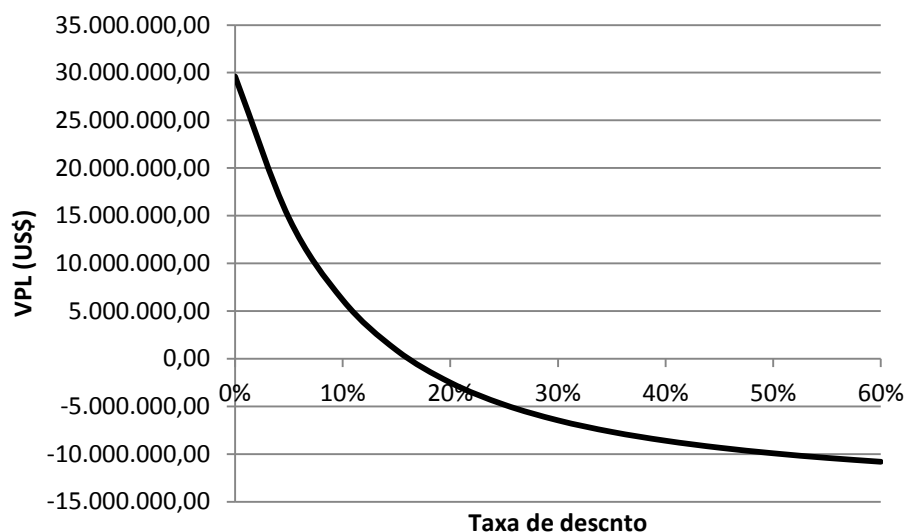
Fonte: Própria

Os resultados mostraram que os custos do preço da energia variaram de 0,187 a 0,206 US\$ / kWh, quando a vazão de biogás foi alterada de 8.000 para 7.000 m³ / h, respectivamente. Essa variação corresponde a um aumento de 10% no preço da energia, atingindo o preço da energia de mercado e, portanto, determinando o *break even*.

Isso sugere que a vazão de biogás é um parâmetro importante para a determinação do preço final da energia para uma usina que gera energia usando células a combustível PEM e biogás como recurso.

Para a análise da rentabilidade anual, foram considerados um plano de financiamento taxa de desconto de 10%, juros de 1,05% e financiamento de aproximadamente US\$ 33,5 milhões (80% do valor total do investimento). A Figura 29 mostra o VPL *versus* taxa de desconto, considerando um período de financiamento de 14 anos. Os resultados revelaram que o processo nas condições do caso 05 exibe um VPL em torno de US\$ 6,2 milhões. Além disso, a TIR é de 16,13%, o que destaca a flexibilidade econômica do processo.

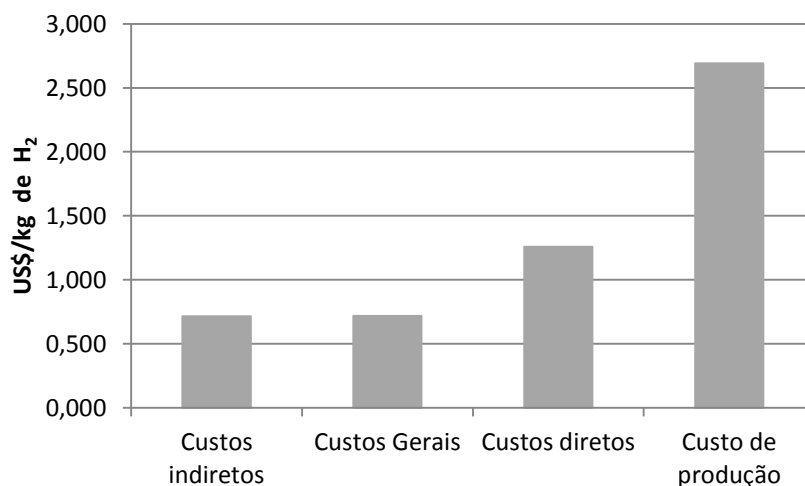
Figura 29 – Valor presente líquido *versus* taxa de desconto (razão $\text{CO}_2 / \text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O} = 0,67 / 1,0 / 2,0$, vazão de $8.000 \text{ m}^3/\text{h}$, $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 12,0 \text{ bar}$)



Fonte: Própria

A Figura 30 apresenta o custo de produção de H_2 e a contribuição de diferentes componentes para uma planta que opera com uma composição de alimentação de $\text{CO}_2 / \text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O} = 0,67 / 1,0 / 2,0$ e uma vazão de biogás de $8.000 \text{ m}^3 / \text{h}$. Os resultados mostraram que a contribuição dos custos diretos foi mais significativa quando comparada aos demais. É importante ressaltar que 60% dos custos diretos correspondem ao custo de geração de biogás.

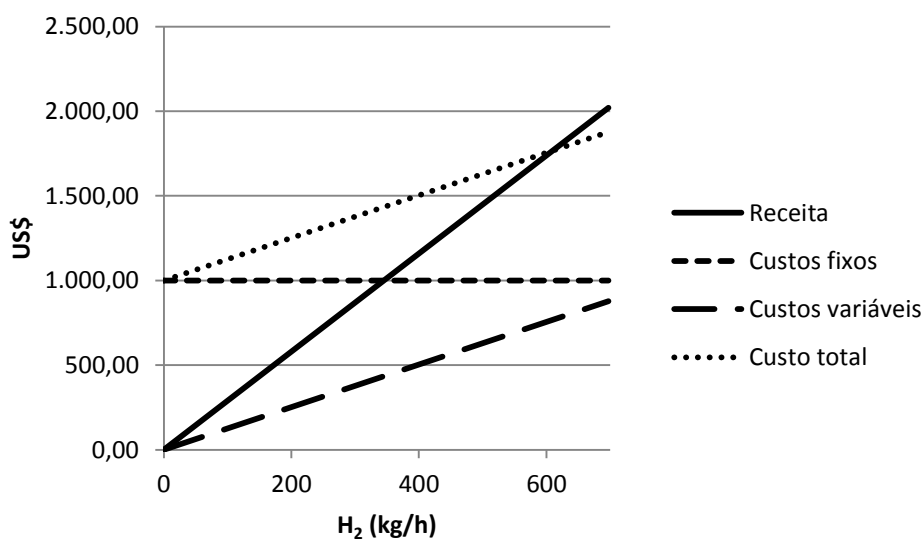
Figura 30 – Composição do custo de produção do H_2 (razão $\text{CO}_2 / \text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O} = 0,67 / 1,0 / 2,0$, vazão de $8.000 \text{ m}^3/\text{h}$, $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 12,0 \text{ bar}$)



Fonte: Própria

A Figura 31 mostra o valor da receita em relação à quantidade de H₂ produzida. Considerou-se que: (i) custos diretos são os custos variáveis e (ii) custos indiretos e custos gerais são os custos fixos. Os resultados mostraram que a planta obteve lucro quando a produção de H₂ foi superior a 609,9 kg / h (0,94 m³ de H₂ produzido por m³ de biogás alimentado a 30 ° C e 1,013 bar).

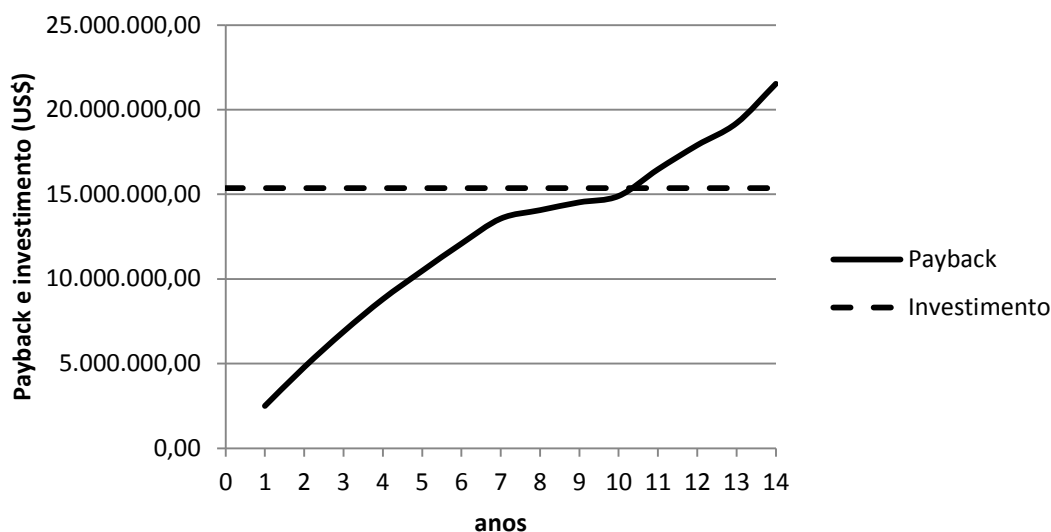
Figura 31 – Gráfico do *break even* da produção (razão CO₂ / CH₄ / H₂O = 0,67 / 1,0 / 2,0, vazão de biogás igual a 8.000 m³/h, T = 750 °C e P = 12,0 bar)



Fonte: Própria

A curva de *payback* que ilustra o retorno em função do tempo é apresentada na Figura 32. O resultado indica que o projeto pagaria o custo do investimento após 11 anos de operação.

Figura 32 – Gráfico do *payback* do empreendimento (razão $\text{CO}_2 / \text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O} = 0,67 / 1,0 / 2,0$, vazão de $8.000 \text{ m}^3/\text{h}$, $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 12,0 \text{ bar}$)



Fonte: Própria

A mudança de comportamento da curva do *payback* observada entre o 7º e 10º ano é devido o término do período de recolhimento de caixa para gerar o fundo depreciativo no 7º ano. Como a depreciação é retirada antes do cálculo do imposto de renda, isso resulta em um lucro tributável maior, aumentando o montante destinado aos impostos e ainda há parcelas do empréstimo a pagar. Após o 10º ano não há mais pagamento da dívida a terceiros, recuperando o desempenho com que o empreendimento agrega valor.

Devido ao favorecimento da formação de produtos na reação de reforma em pressões reduzidas, a mesma análise econômico-financeira do processo a 8,0 bar foi feita para determinar o ganho de produção apenas reduzindo a pressão da operação (CASO 13).

A Tabela 16 apresenta as conversões dos reagentes, os rendimentos de CO e H_2 para a tecnologia tradicional tanto a 12,0 bar (CASO 05) quanto a 8,0 bar (CASO 13) e para a tecnologia usando um reformador com membrana a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (CASO 15) e a $460 \text{ }^\circ\text{C}$ (CASO 14).

Tabela 16 – Conversão dos reagentes, rendimento do H₂ ou CO e razão molar do H₂/CO na condição de equilíbrio termodinâmico obtido na reforma (composição de CO₂ / CH₄ / H₂O = 0,67 / 1,0 / 2,0 e vazão de 8.000 m³/h)

Estudo de caso	P (bar)	T (°C)	Conversão (%)			Rendimento (%)		Razão molar H ₂ / CO
			CH ₄	CO ₂	H ₂ O	CO	H ₂	
CASO05	12,0	750	61,68	3,37	29,71	38,33	45,69	2,86
CASO13	8,0	750	70,90	6,01	33,48	44,94	52,19	2,79
CASO14	8,0	460	86,60	-110,34	80,13	7,88	55,00	16,75
CASO15	8,0	750	100,00	-71,89	74,02	38,81	60,57	4,65

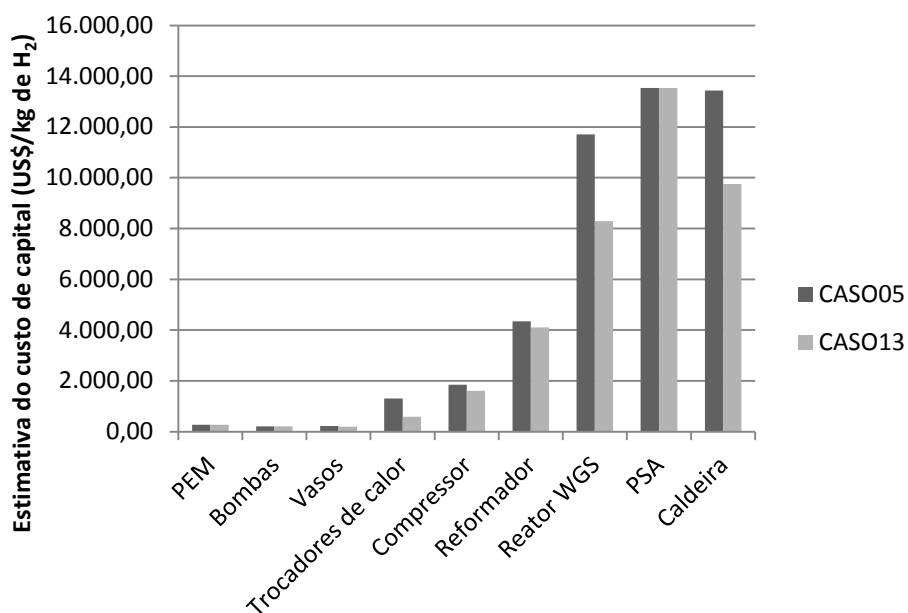
Fonte: Própria

Assim, o efeito da pressão no desempenho do processo tradicional foi avaliado através da comparação dos resultados obtidos para o CASO 05 e o CASO 13. Observou-se que os valores de conversão dos reagentes (metano, CO₂ e H₂O) e o rendimento dos produtos (H₂ e CO) aumentaram com a redução da pressão no reformador. Esse resultado já era esperado, pois a reação de reforma do biogás é uma reação de expansão.

Foi observado um aumento de 14,22 % no rendimento de H₂, o que proporcionou um aumento de, aproximadamente, 7 % (9,61 MWh / h) da produção de energia. A maior quantidade de energia gerada levou a um aumento de residências abastecidas (38.431 residências abastecidas). A razão do volume de H₂ produzido pelo volume de biogás alimentado (a 30 °C e 1,013 bar) passou de 1,0757 para 1,1185, representando um aumento de 3,98 %.

A Figura 33 apresenta a comparação entre as estimativas do custo de capital (US\$ / kg de H₂) dos equipamentos do CASO 05 e do CASO 13. Observou-se que com a redução da pressão e aumento da produção de H₂ o custo de capital dos principais equipamentos reduziu. A redução do custo dos equipamentos por kg H₂ não se deu apenas pelo aumento de produção. Equipamentos como a caldeira, reator de WGS, reformador, compressor, trocadores de calor e vasos tiveram suas capacidades (Q_{2i} da Eq. (5.27)) reduzidas, diminuindo o custo dos equipamentos instalados (C_{AI} e C_{BI}).

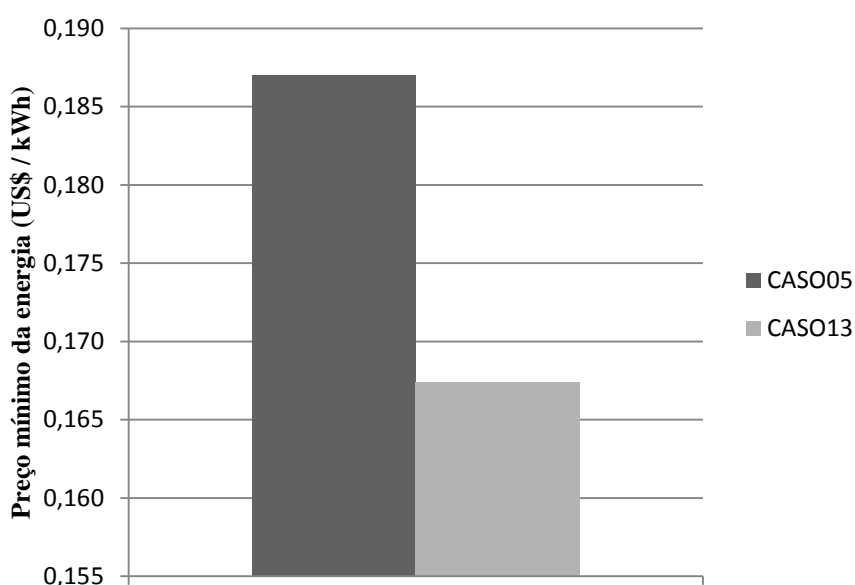
Figura 33 – Estimativa do custo de capital dos equipamentos para o CASO05 e o CASO13



Fonte: Própria

O impacto da redução dos custos e aumento da produção de H₂ pela diminuição da pressão também pode ser observado no preço mínimo da energia. O preço abaixou de US\$ 0,187 / kWh para US\$ 0,167 / kWh, representando uma queda de 10,48 %, como ilustrado na Figura 34.

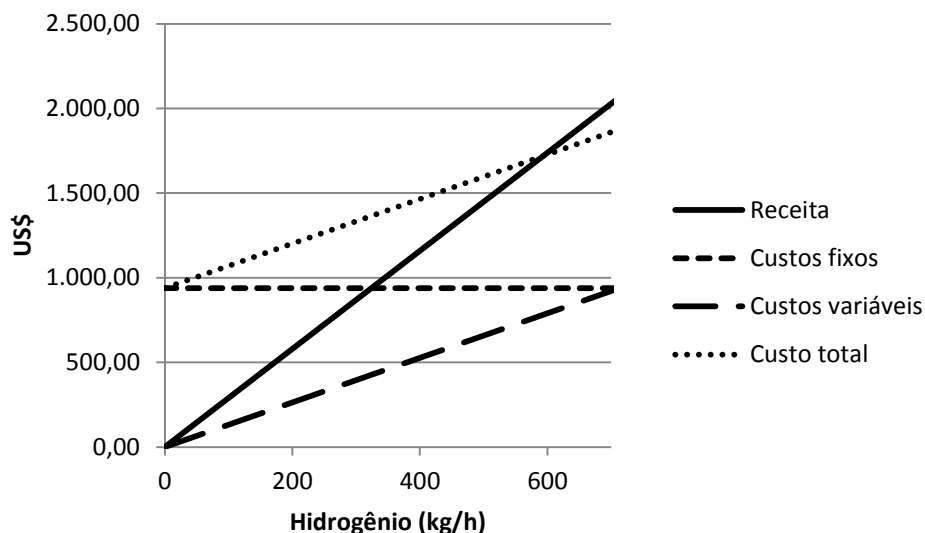
Figura 34 – Estimativa do preço mínimo de venda da energia produzida para o CASO05 e o CASO13.



Fonte: Própria

A redução dos custos dos equipamentos e o aumento de produção proporcionaram uma diminuição no custo de produção da energia diminuindo a quantidade mínima de H_2 produzido para que a unidade tenha lucro de 609,9 kg de H_2 / h, do CASO05, para 593,5 kg de H_2 / h (0,9157 m³ de H_2 por m³ de biogás alimentado a 30 °C e 1,013 bar). As curvas da receita e dos custos foram apresentadas na Figura 35.

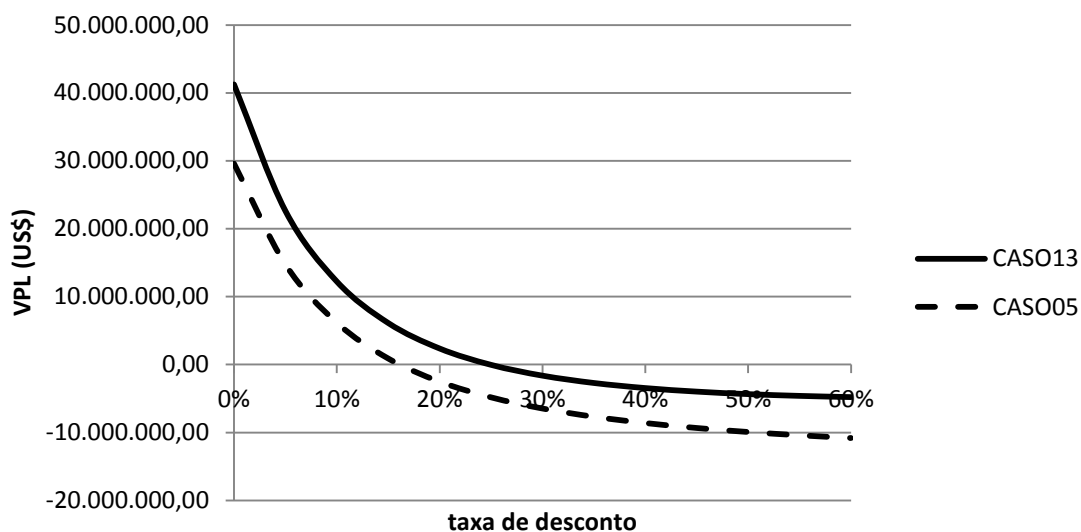
Figura 35 – Gráfico do *break even* da produção para o CASO13.



Fonte: Própria

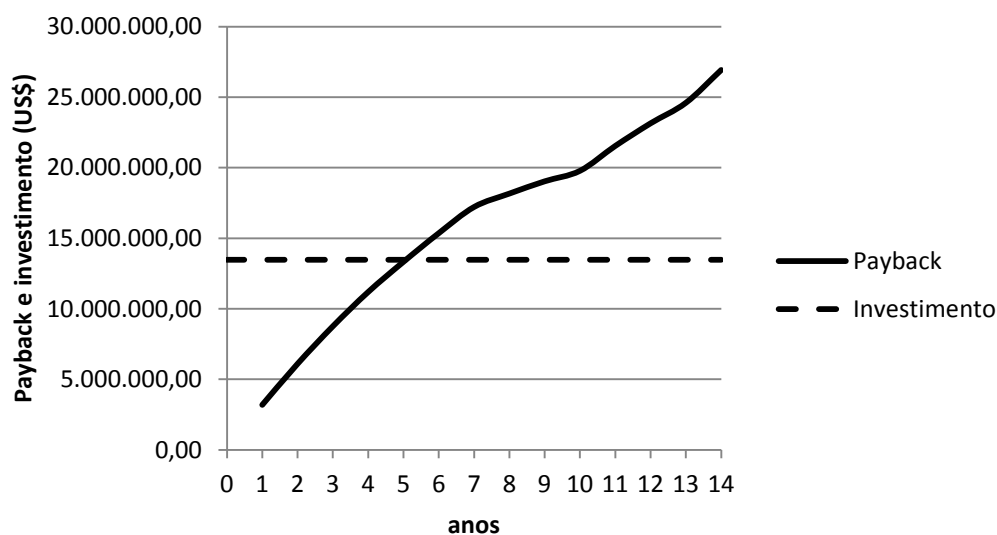
Esse aumento de produção resultou em lucro superior a US\$ 11,5 milhões, para os mesmos parâmetros financeiros dos casos com a pressão a 12,0 bar, causando um aumento de 118,35 % no VPL, atingindo a nova TIR de 24,90 %, estendendo mais a flexibilidade econômica do processo. A Figura 36 mostra, comparativamente, o VPL do CASO05 e do CASO13.

Figura 36 - Comparação entre o VPL do CASO05 e do CASO13



Fonte: Própria

A curva de *payback* (Figura 37) mostra que o projeto se pagaria em menos tempo que o processo com reforma a 12,0 bar. Reduzindo o *payback* de 11 para 6 anos, tornando-o mais atrativo para investidores.

Figura 37 - *Payback* do empreendimento (razão $\text{CO}_2 / \text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O} = 0,67 / 1,0 / 2,0$, vazão de $8.000 \text{ m}^3/\text{h}$, $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 8,0 \text{ bar}$)

Fonte: Própria

6.2. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO BIOGÁS, USANDO REATOR DE MEMBRANA

A conversão de metano obtida a partir da simulação do reator de membrana a 750°C e 8 bar (Tabela 16, CASO 15) foi completa. Comparando-se esses resultados com os obtidos para o processo tradicional, nas mesmas condições de operação (CASO 13), observou-se que a utilização do reator de membrana provocou um aumento da conversão de metano e de água. Além disso, ocorreu uma diminuição no rendimento de CO, um aumento no rendimento de H₂ e na razão H₂/CO. Vaferi *et al.*, (2014) obtiveram resultados semelhantes para a reação de reforma a vapor do metano, usando um reator de membrana a base de Pd-Ag e catalisador de Ni. Eles observaram maiores valores de conversão e de rendimento de H₂ para o reator com membrana, quando comparado a um reator de leito fixo, operando nas mesmas condições (700 °C, 10,13 bar e composição molar da corrente de alimentação do reformador igual a 24,94 % de CH₄, 74,81 % de H₂O e 0,25 % de H₂).

Além disso, foram observados valores negativos de conversão de CO₂ para o reator de membrana a 750°C e 8 bar. Ozkara-Aydinoglu (2010) realizou uma análise do equilíbrio termodinâmico da reforma seca combinada com a reforma a vapor do metano a 1 bar, usando razão CH₄/CO₂ = 1,0 e diferentes razões H₂O/CH₄ (1,0-3,0). Ele também observou valores negativos de conversão de CO₂ entre 300 e 700°C, aproximadamente, dependendo da razão H₂O/CH₄. Conforme explicado anteriormente, os valores negativos podem estar relacionados ao equilíbrio termodinâmico da reação de WGS (FREITAS e GUIRARDELLO, 2014), que pode ser alterado, dependendo da temperatura de operação e da composição do meio reacional. No caso do reator de membrana, a retirada constante de H₂ do meio reacional, devido à sua difusão através da membrana, provoca o deslocamento do equilíbrio da reação de WGS, na direção de formação de H₂ e CO₂, levando à obtenção de valores negativos de conversão de CO₂. Esse fato provoca também um aumento na formação de H₂ e uma redução na produção de CO. O mesmo acontece com a reação de reforma do metano, cujo equilíbrio também é deslocado no sentido de formação de produtos, aumentando, então, a conversão de metano.

Com relação ao efeito da temperatura de operação no desempenho do processo com o reator de membrana, este foi avaliado, através da comparação entre o CASO 14 e o CASO 15. A diminuição da temperatura de reação de 750 para 460°C levou a uma diminuição da conversão de metano. No caso da conversão de CO₂, observaram-se valores

ainda mais negativos, quando a temperatura de reação foi reduzida. Com relação à formação de produtos, foi detectada uma queda acentuada do rendimento de CO, uma pequena redução no rendimento de H₂ e um aumento significativo da razão H₂/CO.

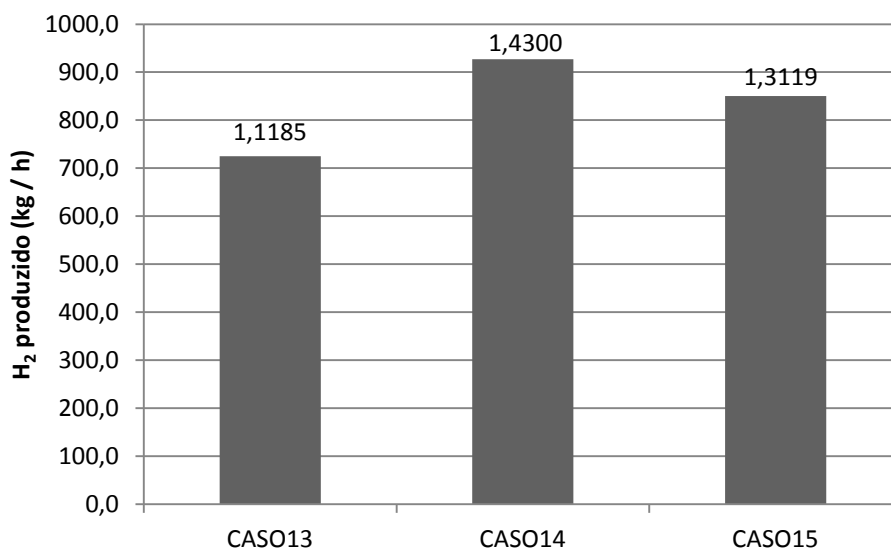
A reação de WGS é favorecida em menores temperaturas. Portanto, a diminuição da temperatura de reação promove a conversão de CO e H₂O em H₂ e CO₂. Assim, a redução de temperatura juntamente com a retirada constante de H₂ do meio reacional contribuiu ainda mais para o aumento da quantidade de CO₂ no meio reacional, o que levou ao aumento dos valores negativos de conversão de CO₂. Além disso, o consumo de CO também aumentou, justificando a queda acentuada na quantidade de CO e, conseqüentemente, o aumento significativo na razão H₂/CO.

É importante ressaltar também que, quando os resultados obtidos a 460°C e 8,0 bar no reator de membrana (CASO 14) são comparados com aqueles obtidos para o reformador tradicional a 750°C e 8,0 bar (CASO 13), observou-se que foi possível alcançar valores de conversão de metano e rendimento de H₂ no reator de membrana a 460°C próximos aos valores obtidos para o reator tradicional a 750°C. Estudos sobre a reação de reforma do metano, usando reator de membrana (VAFERI *et al.*, 2014), mostraram que a conversão de metano (60,24% a 10,13 bar) pode atingir valores semelhantes aos de um reator tradicional (61,21% a 10,13 bar e 700 °C) a temperaturas significativamente mais baixas (550 °C).

A Figura 38 apresenta a quantidade de H₂ produzido (kg / h) no processador de combustível para o processo com reformador tradicional simulado a 750 °C e 8,0 bar (CASO13), para o processo com reformador com membrana simulado a 460 °C e 8,0 bar (CASO14) e a 750 °C e 8,0 bar (CASO15). Nela é possível observar que houve um aumento de H₂ produzido dos casos com reformador com membrana em relação ao caso com reformador tradicional. Mesmo o CASO14, que possui o rendimento de H₂ próximo ao do CASO13, produziu mais que o CASO13 porque, devido à baixa temperatura de reforma, menos biogás foi usado como combustível do reformador, aumentando a quantidade de biogás alimentado ao reformador de 6.154 kg/h (CASO13) para 6.971 kg/h (CASO14). De forma análoga, o CASO14 produziu mais H₂ que o CASO15, pois este alimentou 5.827 kg/h de biogás ao reformador devido a temperatura mais elevada. Mesmo com a menor vazão de biogás alimentado ao reformador dentre os três casos estudados, o CASO15 produziu mais H₂ que o CASO13 porque possui o maior rendimento. Assim, o

CASO14 apresentou a maior razão de H_2 produzido pelo processador de combustível por biogás alimentado de $1,4300 \text{ m}^3$ de H_2 / m^3 de biogás, em comparação ao CASO15 de $1,3119 \text{ m}^3$ de H_2 / m^3 de biogás, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1,013 \text{ bar}$ (Figura 38).

Figura 38 – Quantidade de H_2 produzida em kg/h e em volume de H_2 por volume de biogás alimentado



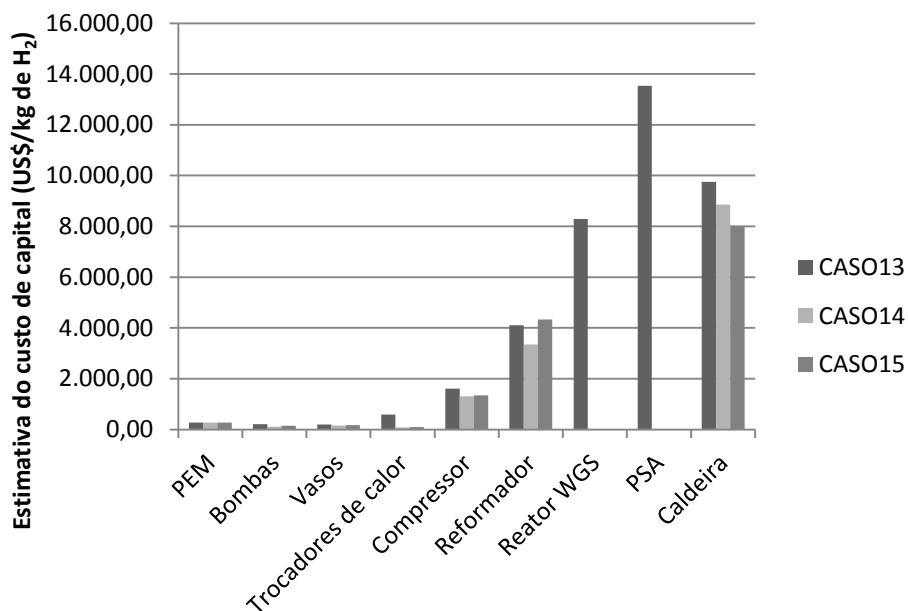
Fonte: Própria

Com a substituição do reformador tradicional, reator de WGS e sistema de PSA pelo reformador de membrana, o custo total de capital da unidade com os equipamentos instalados (exceto a membrana) sofreu uma redução de 53 a 56 %, dependendo da temperatura de operação, em comparação com o caso com reformador tradicional (CASO13). Esse impacto era esperado uma vez que os principais equipamentos da unidade com reformador tradicional que mais contribuía para o encarecimento da unidade e da produção foram substituídos por apenas um.

A Figura 39 apresenta a estimativa de custo dos principais equipamentos (US\$ / kg de H_2) para os casos com reformador com membrana. Foi observado que com a reforma a $460 \text{ }^\circ\text{C}$ a capacidade (Q_{2i} da Eq. (5.27)) do reformador, que é o calor fornecido, foi menor que a capacidade do reformador com membrana a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, resultando em um custo de capital para o reformador (sem considerar o custo do material da membrana) menor para o CASO14. Porém, como a vazão de alimentação do reformador com membrana a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (CASO15) foi menor, a demanda por vapor para a reação também foi menor. Por isso o

CASO15 apresentou menor custo de capital para a caldeira em comparação com os outros casos.

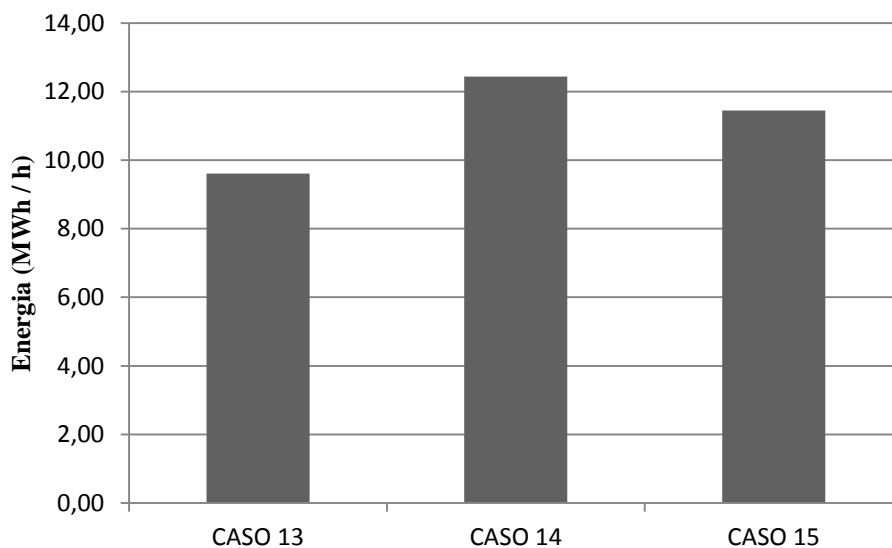
Figura 39 – Estimativa do custo de capital dos equipamentos para o CASO13, CASO14 e o CASO15.



Fonte: Própria

A Figura 40 mostra que com a substituição do reformador tradicional, do reator de WGS e da unidade de PSA pelo reformador com membrana, houve um aumento na quantidade de energia produzida pelo processador de combustível. Enquanto o reformador tradicional operando a 750 °C e 8,0 bar, alimentado por 8.000 m³/h de biogás com razão molar CO₂ / CH₄ / H₂O = 0,67 / 0,1 / 2,0 (CASO13), produziu 9,61 MWh / h, o caso do reformador com membrana operando a 460 °C (CASO14) gerou 12,43 MWh / h, maior geração de energia, pois produz mais H₂ que o CASO15, que gerou 11,44 MWh / h.

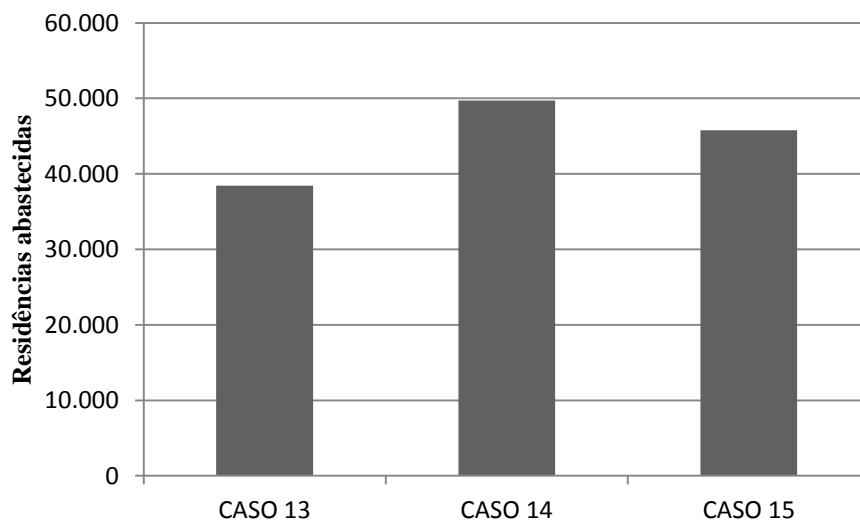
Figura 40 – Energia produzida para o CASO13, CASO14 e CASO15



Fonte: Própria

Comparando-se o processo no reformador de membrana a 750 °C com o mesmo a 460 °C, este apresentou melhores resultados quanto ao VPL (US\$ 2,64 milhões incremental), quantidade de água fornecida à unidade (redução de aproximadamente 98%) e número de residências abastecidas (aumento de 45.770 para 49.730 residências, Figura 41). Isso se deu devido à redução da demanda energética pela reação a 460 °C, fazendo com que menos biogás fosse usado como combustível. Assim, uma vazão maior de biogás ficou disponível para ser convertido em H₂, compensando o rendimento menor pela baixa temperatura.

Figura 41 – Número de residências abastecidas para o CASO13, CASO14 e CASO15.



Fonte: Própria

Entretanto, devido ao preço do Pd de aproximadamente US\$ 63.000,00 / kg (KITCO, 2020), a unidade não é economicamente viável. Ao incluir o investimento da aquisição da membrana, o custo de capital total e o custo de produção aumentam significativamente, ficando até 20 vezes mais caro que o preço de mercado adotado. Dessa forma, é sugerido que a membrana de Pd seja substituída por um material mais econômico.

6.3. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO BIOETANOL, USANDO PROCESSADORES DE COMBUSTÍVEL COMPACTOS COM REATORES MONOLÍTICOS.

Os dados simulados obtidos para a composição da vazão de entrada e saída dos reformadores e dos reatores WGS (Tabela 17) mostram que os valores das composições encontrados foram muito próximos dos valores obtidos experimentalmente.

Tabela 17 – Composição das correntes de entrada e saída do reformador e WGS obtida pela simulação

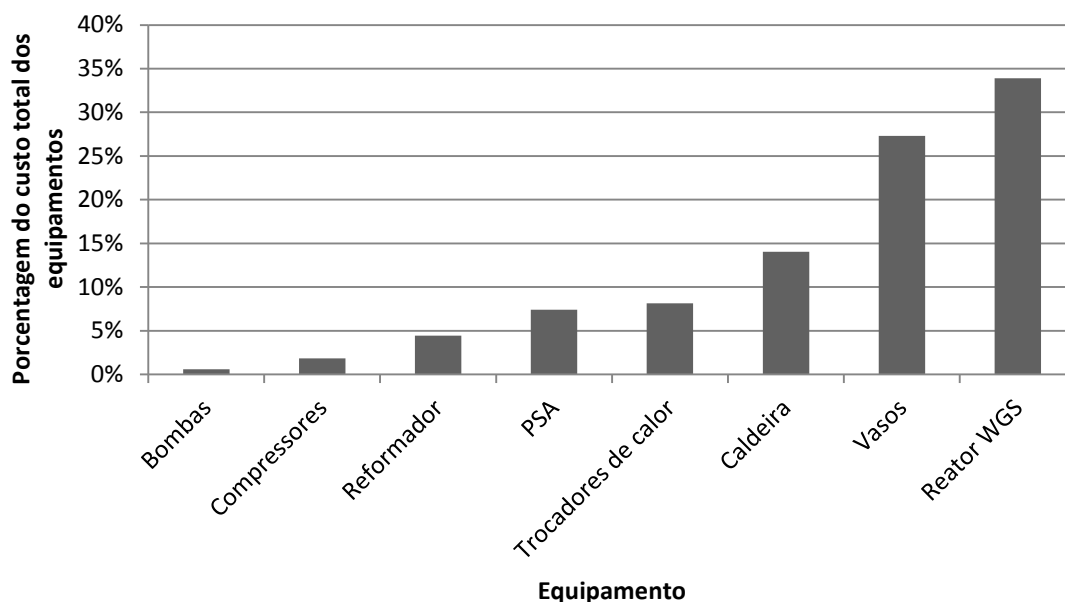
Componente	Composição molar (%)			
	Reformador		Reator WGS	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Etanol	22,2	0,0	0,0	0,0
H ₂	-	54,4	39,8	50,8
H ₂ O	77,8	22,1	43,0	32,0
CO	-	16,2	11,9	0,9
CO ₂	-	7,3	5,3	16,3

Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019.

Após projetar o fluxograma da planta para a produção de H₂, a contribuição de cada tipo de equipamento, no custo total do equipamento, foi calculada e é apresentada na Figura 42. A contribuição do reator WGS foi mais significativa, representando aproximadamente 35% do total do custo dos equipamentos. Os reatores WGS geralmente são caros devido ao grande tamanho necessário para manter a temperatura da reação e o grande volume de monólitos necessário. Como o gradiente de temperatura ao longo do reator WGS pode ser muito grande e o catalisador só pode atingir uma atividade alta em

determinadas faixas de temperatura, é necessário um controle eficaz da temperatura do reator.

Figura 42 – Contribuição de cada equipamento no custo total dos equipamentos instalados

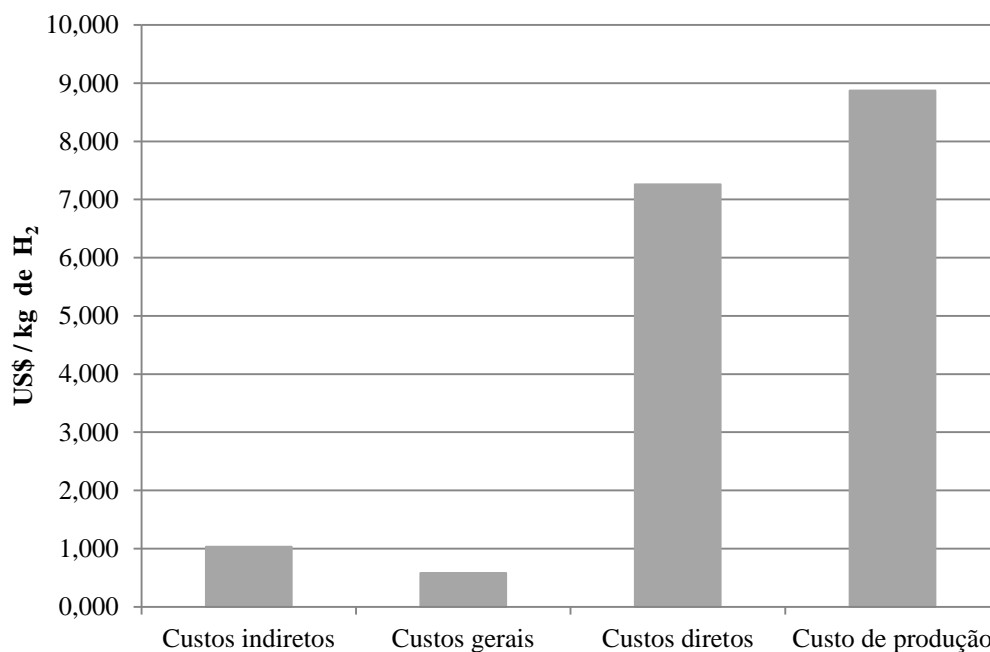


Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019.

Os custos com os vasos incluem o vaso de armazenamento de H₂, o vaso de *knockout*, deaerador, leitos de separação de íons, tanques de água e filtro (JUNQUEIRA *et al.*, 2018). A maior contribuição deve-se principalmente à quantidade de equipamentos considerados e aos fatores especiais de material e pressão para o tanque de armazenamento de H₂.

Para as condições operacionais, foi obtido um custo de produção de hidrogênio de US\$ 8,87 / kg H₂. A Figura 43 mostra o custo da produção de H₂ e a contribuição dos diferentes custos dos componentes. As contribuições dos custos diretos foram mais significativas, correspondendo a 82% do custo total da produção de H₂.

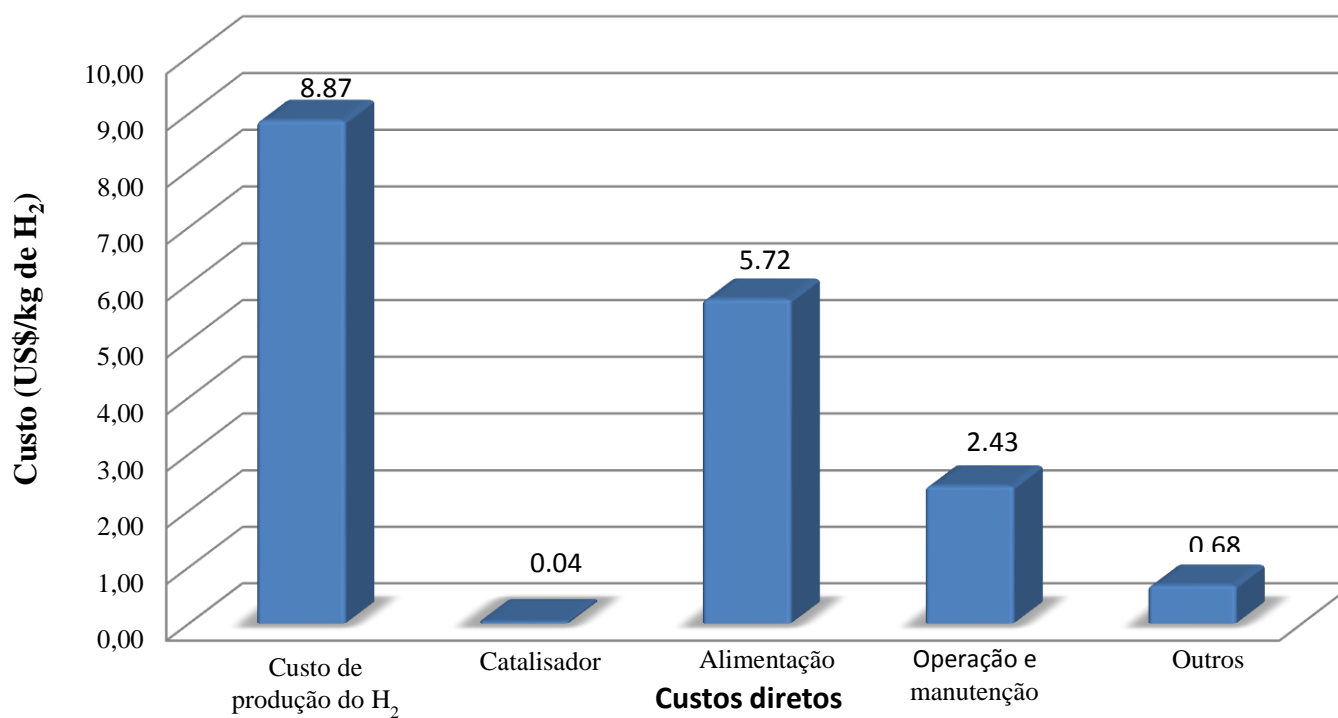
Figura 43 – Custo de produção e a contribuição dos demais custos que o compõe



Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019.

O custo da produção de H₂ e as contribuições das principais categorias relacionadas aos custos diretos são apresentados na Figura 44. Os custos da matéria-prima e, conseqüentemente, os custos do etanol contribuem significativamente para o custo total da produção de H₂, principalmente devido ao preço mais alto do etanol (Figura 45).

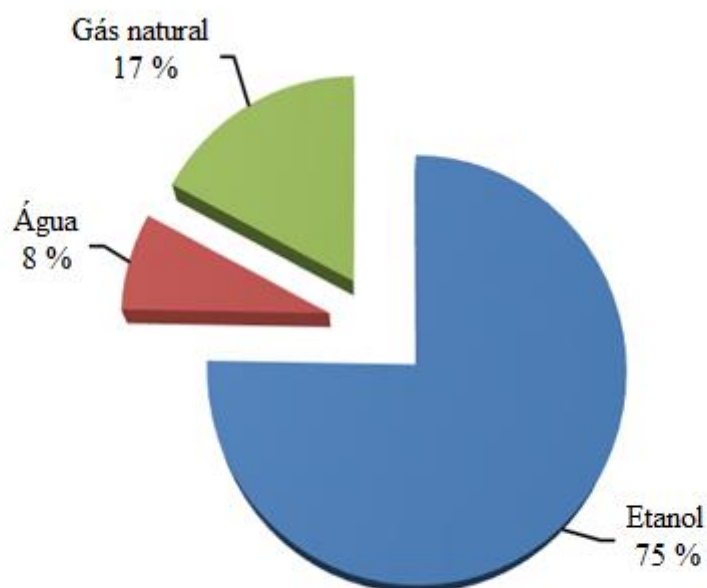
Figura 44 – Principais contribuições dos componentes do custo direto



Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019.

Esses resultados mostraram que o custo da produção de hidrogênio foi fortemente influenciado pelo preço do etanol para um processador de combustível, que produz hidrogênio para uma estação de reabastecimento usando o etanol como recurso.

Figura 45 – Componentes do custo da corrente de alimentação



Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019.

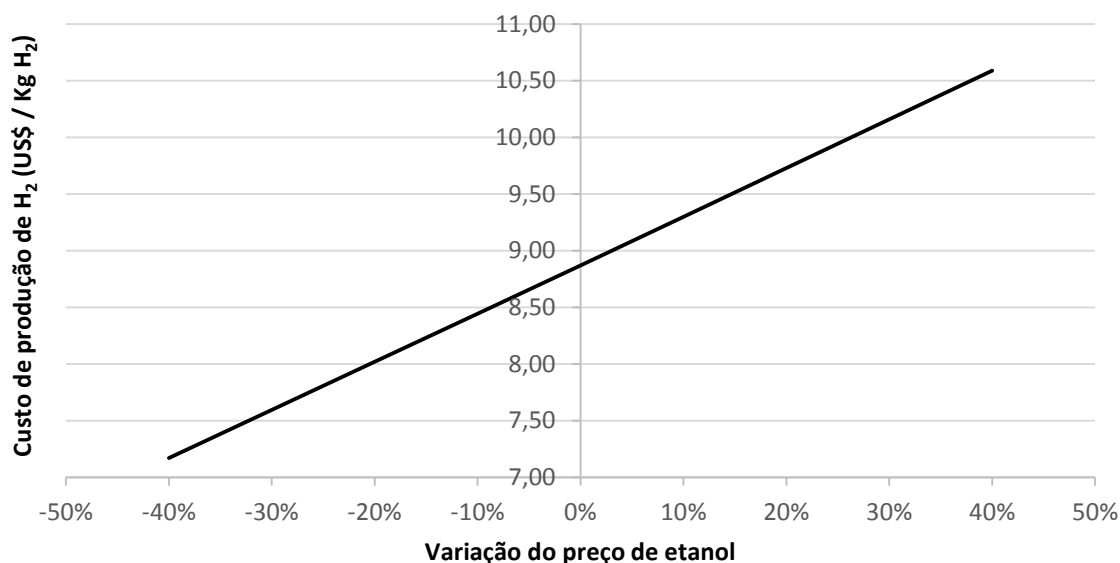
A relevância da contribuição do preço do etanol na viabilidade econômica de uma unidade industrial de reforma a vapor para a produção de hidrogênio a partir de etanol foi relatada por Roldán (2015). Song e Ozkan (2010) também mostraram que o preço do etanol contribui significativamente para o preço de venda do hidrogênio produzido a partir da reforma a vapor em dois cenários de produção nos Estados Unidos: (i) escala de produção distribuída (1.500 kg H₂ / dia) e (ii) escala de produção centralizada (150.000 kg de H₂ / dia).

Além disso, ao contrário do que foi relatado por Song e Ozkan (2010), os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a contribuição do preço do catalisador para os custos de produção de hidrogênio foi muito baixa, mesmo sendo utilizados catalisadores de metais nobres de ródio e platina. Isso provavelmente ocorreu devido ao uso de quantidades menores de catalisadores em reatores monolíticos em comparação com reatores convencionais (reatores de leito fixo e *pellets*).

Ainda, neste trabalho, os custos dos catalisadores representam cerca de 20% dos custos da seção de reforma. Portanto, os custos da seção de reforma usando reatores monolíticos são inferiores aos obtidos quando reatores convencionais são usados.

Como o preço do etanol foi a principal contribuição para o custo final de produção de H_2 , foi realizada uma análise de sensibilidade de seu preço no custo de produção de H_2 que está apresentada na Figura 46. O preço do etanol brasileiro (0,81 US\$ / L etanol) foi utilizado como valor base e a análise de sensibilidade foi realizada com uma variação de \pm 40%.

Figura 46 – Influência do preço do etanol no custo de produção

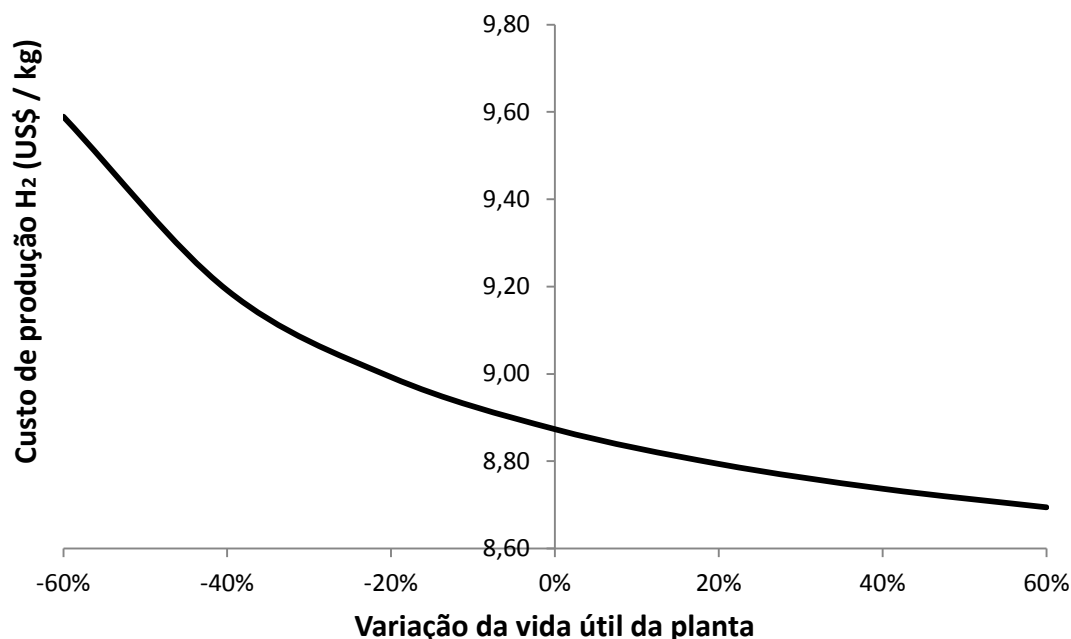


Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019

Os resultados mostraram que o custo de produção de hidrogênio variou de 10,59 a 7,17 US\$ / kg H_2 , quando o preço do etanol diminuiu de 1,13 para 0,48 US\$ / L etanol, respectivamente. Usando o preço de mercado do E85 (mistura de etanol a 85% e 15% a gasolina) de 0,74 US\$ / L de etanol relatado na literatura para os postos de combustível da Califórnia (E85 MARKET PRICE, 2018), o custo de produção de H_2 obtido foi de 8,52 US\$ / kg de H_2 .

Também foi realizada uma análise de sensibilidade da vida útil da planta do custo de produção de H_2 (Figura 47). Foi considerado um intervalo de variação de \pm 60%, utilizando como valor base uma vida útil da planta de 25 anos (US\$ 8,87 / kg H_2). Aumentando a vida útil da planta de 10 para 40 anos, o custo de produção de hidrogênio diminuiu de 9,59 para 8,69 US\$ / kg, respectivamente. Esse efeito ocorre porque há mais tempo de recuperação financeira conforme o tempo de vida da planta aumenta.

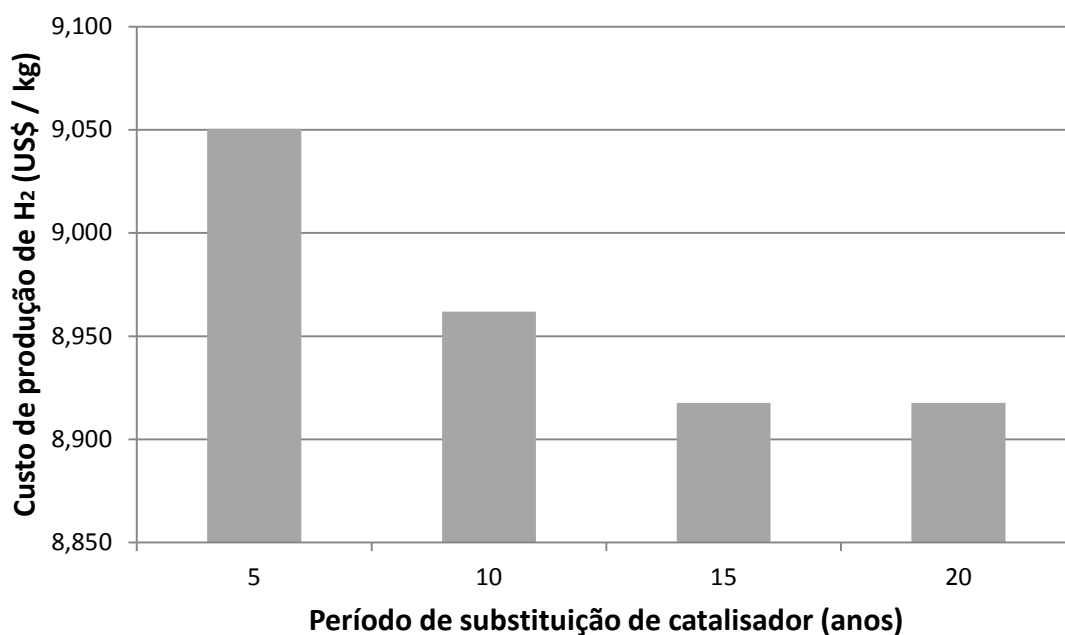
Figura 47 – Influência da vida útil da planta no custo de produção do H_2



Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019

Considerando a necessidade de troca de catalisadores durante 25 anos de operação da planta, também foi avaliado o efeito dessa substituição no custo de produção de hidrogênio. Nesse caso, uma análise de sensibilidade foi realizada considerando que a substituição do catalisador variará dependendo do tempo de operação. A Figura 48 mostra os custos de produção de H₂ devido à substituição do catalisador a cada 5, 10, 15 e 20 anos de operação da planta. Portanto, o catalisador será substituído 4, 2, 1 e 1 vezes, respectivamente. Os resultados demonstraram que os custos de produção de H₂ diminuíram de 9,05 para 8,92 US\$ / kg, quando o período de substituição do catalisador aumentou de 5 para 20 anos de operação da planta.

Figura 48 – Custo de produção de H₂ em função do período de troca de catalisador



Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019

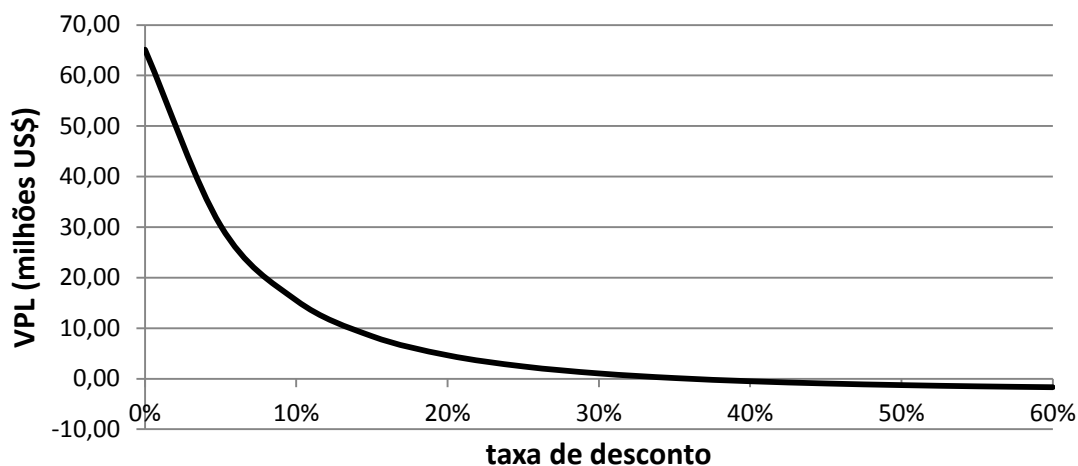
O preço mínimo de venda de H₂ foi obtido considerando um VPL de zero (US\$ 10,04 / kg H₂). A análise econômica foi realizada para avaliar a viabilidade de uma planta distribuída de produção de H₂, considerando um preço médio de mercado de hidrogênio de US\$ 13,44 / kg H₂. Este preço médio do H₂ foi obtido usando os preços mínimo e máximo do H70 de venda no mercado, segundo o relatório anual, para estações de reabastecimento de H₂ na Califórnia para o terceiro trimestre de 2017 (COMISSÃO DE ENERGIA DO ESTADO DA CALIFÓRNIA, 2018).

Este relatório é renovado anualmente pela Comissão de Energia do Estado da Califórnia e pelo Conselho de Recursos Aéreos da Califórnia, a fim de estabelecer uma rede de estações de reabastecimento de H₂ disponíveis ao público para apoiar o mercado de veículos elétricos com células a combustível.

Para a análise da rentabilidade anual, foram consideradas as seguintes premissas: plano de financiamento com taxa de desconto de 10%, juros de 1,05% e financiamento de aproximadamente US\$ 11,9 milhões (80% do valor total do custo de capital total). A Figura 49 mostra o VPL contra a taxa de desconto, considerando um período de financiamento de 10 anos para um preço de venda de hidrogênio de US\$ 13,44 / kg H₂. Os resultados revelaram que os processos exibiram um VPL em torno de US\$ 17,0 milhões,

com uma taxa de desconto de 10%. O valor da TIR foi de 35,92%. Esses resultados asseguram a viabilidade econômica do processo.

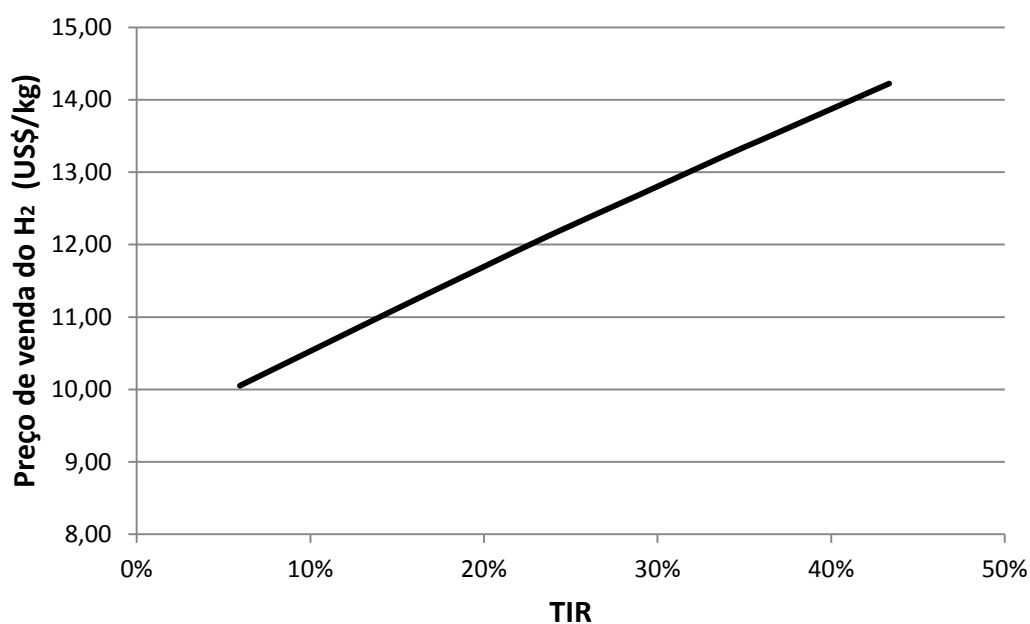
Figura 49 – Valor presente líquido *versus* taxa de desconto



Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019

Uma análise de sensibilidade do preço de venda do H₂ para a respectiva TIR e para o *payback* foi calculada (Figura 50 e Figura 51). A partir da Figura 50, observa-se que o preço do hidrogênio no mercado (US\$ 13,44 / kg H₂) corresponde a uma TIR maior que a taxa de desconto, indicando a viabilidade econômica do processo.

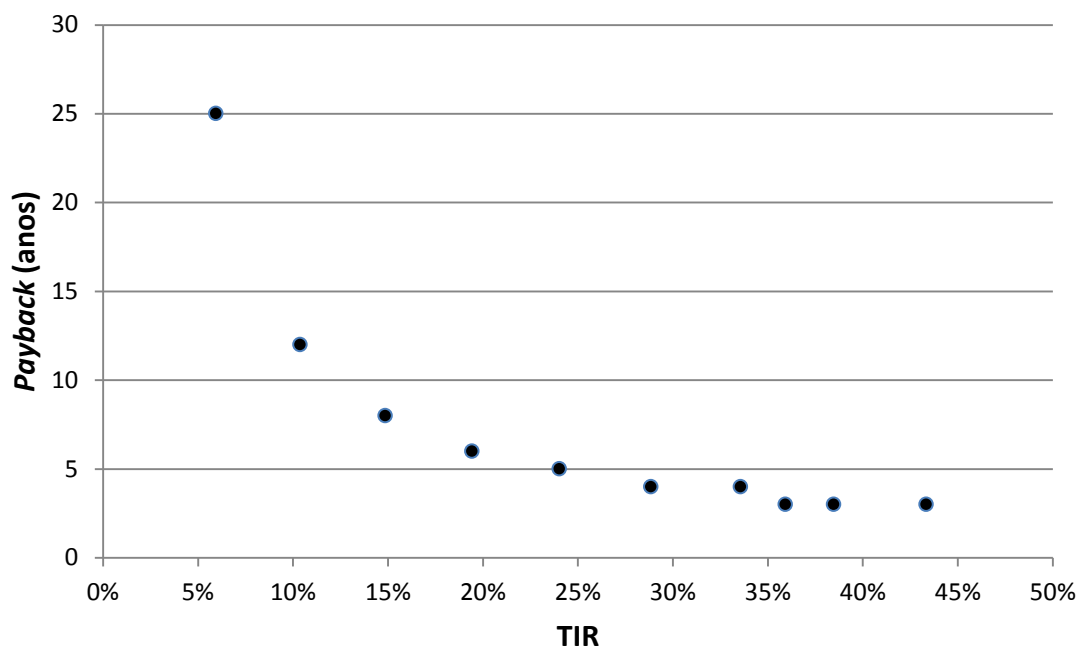
Figura 50 – Relação entre o preço do H₂ e a TIR



Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019

Além disso, a variação da TIR causa uma redução no retorno do investimento (Figura 51). Para a TIR = 35,92%, o retorno é de 4 anos.

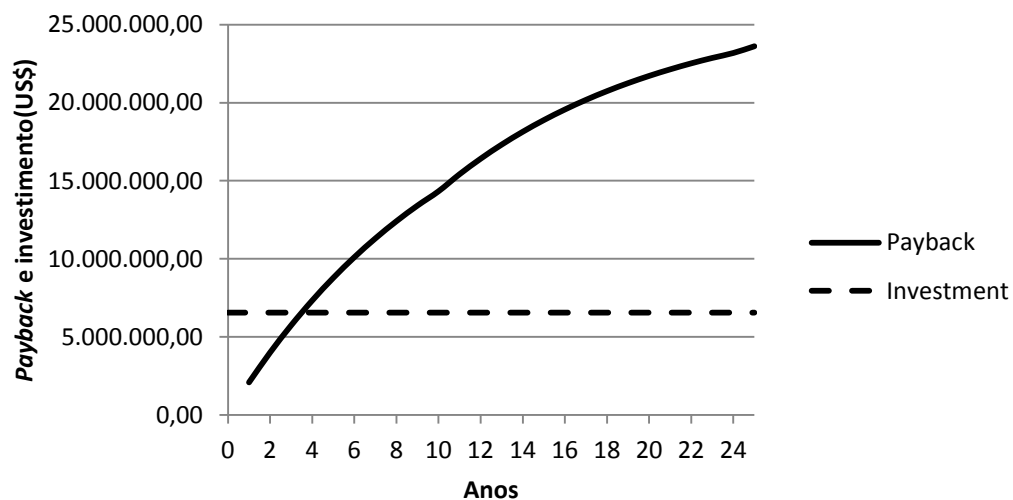
Figura 51 – *Payback* da TIR relacionado ao preço de venda do H₂



Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019

A Figura 52 mostra a curva de retorno em função do tempo. Os resultados mostram que o custo do investimento pode ser pago após 2 anos de operação.

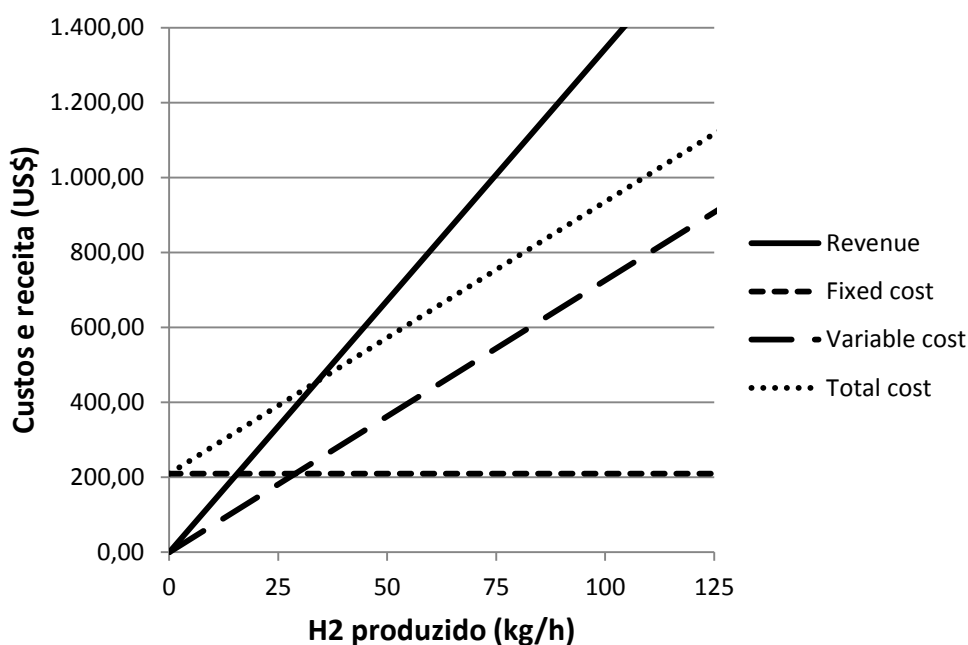
Figura 52 – Período de *Payback*



Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019

O valor da receita em função da quantidade de H₂ produzida é apresentado na Figura 53. Os custos variáveis são os custos diretos e os custos fixos envolvem os custos indiretos e os custos gerais. É possível determinar o *breakeven*, ou seja, a unidade obteve lucro quando a produção de H₂ é superior a 34,0 kg / h (421,0 m³ H₂ produzido por 170,17 L de etanol).

Figura 53 – *Breackeven*, custos e receita



Fonte: Adaptado de Moraes *et al.*, 2019

A demanda por H₂ está crescendo ao longo dos anos, mas o crescimento da capacidade das estações existentes para o fornecimento de H₂ não está acompanhando essa demanda (COMISSÃO DE ENERGIA DO ESTADO DA CALIFÓRNIA, 2018). Por exemplo, no primeiro trimestre de 2017, a capacidade das estações na Califórnia era de 4.800 kg H₂ / dia, enquanto a taxa de utilização era de aproximadamente 15%. Por outro lado, no terceiro trimestre de 2017, a capacidade era de 5.750 kg H₂ / dia e a taxa de utilização era de aproximadamente 27%. Se essa tendência continuar, a demanda por H₂ poderá exceder a capacidade instalada e resultar na limitação do crescimento da tecnologia dos carros elétricos acionados por células a combustível e, portanto, sua inserção no mercado. Portanto, é necessário investir em meios de produção compactos e locais.

Considerando a demanda crescente, uma taxa de utilização superior a aproximadamente 25% (referente ao valor de equilíbrio de 34,0 kg / h com capacidade de

produção de 130,0 kg / h) garante um VPL positivo para a implementação dessa tecnologia na produção local de H₂ em postos de combustível. Assim, esses resultados sugerem que o preço do hidrogênio produzido a partir do processador de combustível com base na reforma a vapor do etanol para uma estação de reabastecimento usando reatores monolíticos é bastante competitivo em comparação com o preço de mercado do hidrogênio praticado nas estações de reabastecimento de H₂ na Califórnia.

Na literatura, existem vários estudos sobre as análises tecnoeconômicas da produção de H₂ usando outras fontes renováveis, como solar e eólica. Zhao e Brouwer (2015) relataram uma análise econômica para estações de reabastecimento de H₂ auto-sustentável, usando eletrólise no local, integrada a fontes de energia solar e eólica e considerando uma produção de H₂ de 25 kg H₂ / dia. Eles obtiveram um custo de produção de H₂ de 6,71 e 9,14 US\$ / kg H₂ para as estações de energia eólica e solar, respectivamente.

Yadav e Banerjee (2018) relataram uma avaliação econômica da produção de hidrogênio a partir do processo de eletrólise a vapor de alta temperatura movido a energia solar, com uma escala de planta de 0,2 kg H₂ / s (17.280 kg H₂ / dia). Para usinas fotovoltaicas, elas obtiveram um custo nivelado de produção de H₂ entre 16 e 22 US\$ / kg H₂, dependendo das condições de operação.

Shaner *et al.*, (2016) relataram uma análise tecnoeconômica da produção de hidrogênio solar fotoeletroquímico e fotovoltaico-eletrolítico de 10.000 kg H₂ / dia. Os custos nivelados para a produção de hidrogênio foram de 11,4 e 12,1 US\$ / kg H₂ para os sistemas PEC e PV-E, respectivamente.

No caso da eletrólise eólica, para um tamanho de planta de 1.000 kg / dia a 50.000 kg / dia e considerando as classes de vento 3 – 6 nos EUA, os custos de produção de hidrogênio variaram de 3,74 a 5,86 US\$ / kg H₂ (SAUR e AINSCOUGH, 2011). Uma comparação entre esses resultados e os obtidos neste trabalho mostrou que os custos nivelados de produção de H₂ a partir de bioetanol (US\$ 8,87 / kg H₂) foram menores aos observados para eletrólise solar, mas ainda são maiores que os obtidos para eletrólise eólica. No entanto, para todas as fontes renováveis, os custos não são competitivos com os da produção de H₂ a partir da reforma a vapor do gás natural (1,39 US\$ / kg H₂) (SHANER *et al.*, 2016).

7. CONCLUSÕES

Os dados simulados obtidos para uma unidade, que gera energia usando células a combustível do tipo PEM e biogás como matéria-prima, mostraram que o aumento da vazão de biogás resultou em um aumento na produção de H₂. No entanto, a composição da alimentação do reformador não teve um efeito significativo na formação de H₂. A avaliação tecnoeconômica mostrou que a vazão de biogás é o principal parâmetro para a determinação do preço final da energia.

Neste estudo, a partir da modelagem e avaliação tecnoeconômica de processos de conversão de biogás ou etanol em hidrogênio para a produção de energia renovável, aponta-se que as condições ideais de operação foram: (i) vazão de biogás de 8.000 m³ / h; (ii) razão molar de CO₂ / CH₄ / H₂O de 0,67 / 1,0 / 2,0; (iii) vida econômica de 14 anos e (iv) pressão de 8,0bar. Nessas condições, o preço da energia (US\$ 0,173 / kWh) foi inferior ao preço de mercado (US \$ 0,206 / kWh), fornecendo energia para 38.431 residências. Além disso, essas condições operacionais resultaram em uma diminuição do consumo de água (17,9 m³ / h de H₂O) pela reutilização da água do processo.

Assim, dependendo das condições operacionais, a geração de energia pelas células a combustível do tipo PEM, utilizando a reforma do biogás produzido em aterros sanitários, pode ser considerada como um processo sustentável. Por meio dos resultados deste estudo podem ser observados os aspectos positivos alinhados à teoria do *triple bottom line*, ao agregar para a extensão contábil, ambiental e social do desempenho organizacional: (1) economicamente sustentável com um VPL de US\$ 11,6 milhões, TIR de 22,51% e *payback* após o 4º ano; (2) Ambientalmente sustentável devido ao uso de uma fonte renovável, à redução da quantidade de água consumida pelo processo e à geração de créditos de carbono; (3) Socialmente sustentável, pois o processo pode fornecer energia para a comunidade local e treinamento de mão-de-obra. Também pode reduzir a proliferação de vetores de doenças.

A substituição da tecnologia tradicional pela com membrana favoreceu o aspecto técnico da operação, produzindo mais H₂ e abastecendo mais residências (49.730), consumindo menos água (0,1 m³ / h) com um custo total de capital menor. Entretanto, ao se considerar o custo de aquisição da membrana de Pd-Ag, o processo se torna economicamente inviável.

O preço de venda do H₂ para as estações de reabastecimento de carros movidos a H₂ foi avaliado a partir dos dados experimentais obtidos usando catalisadores monolíticos para simular um processador de combustível compacto. A contribuição dos custos de diferentes componentes para o custo de produção de H₂ foi determinada. Uma análise de sensibilidade também foi realizada examinando o efeito do custo do etanol.

Os custos com catalisadores representaram apenas 0,5% do custo de produção de H₂, mesmo usando catalisadores de metais nobres. Além disso, os custos da seção de reforma usando reatores monolíticos devem ser inferiores aos obtidos com reatores convencionais, uma vez que os catalisadores representam cerca de 20% dos custos da seção de reforma. Por outro lado, o custo do etanol contribuiu para 46,1% do custo de produção de hidrogênio. Mesmo usando o preço do etanol brasileiro (0,81 US\$ / L etanol) que é mais caro, o custo de produção do H₂ obtido neste trabalho foi de US\$ 8,87 / kg H₂, valor inferior aos preços atuais de mercado (US\$ 13,44 / kg H₂) praticados em estações de reabastecimento de H₂ na Califórnia.

Nesse sentido, a análise econômica indica um VPL de US\$ 17,0 milhões, uma TIR de 35,92% e um *payback* após 4 anos, usando o preço de venda de H₂ de US\$ 13,44 / kg H₂. Este resultado mostrou que o desenvolvimento de processadores de combustível compactos usando catalisadores monolíticos pode ser economicamente viável para fornecer hidrogênio a carros movidos a H₂ a custos competitivos em estações de reabastecimento.

Por fim, considerando o preço do material da membrana, o paládio, sugere-se, para trabalhos futuros, a investigação de novos materiais que tornem a análise e o desenvolvimento de processo viável sob a ótica econômica e com desempenho técnico mais eficiente.

REFERÊNCIAS

ABREU, F. V. *et al.* Avaliação técnica e econômica da geração de energia do biogás nos aterros de gramacho e seropédica. **Acta Scientiae & Technicae**, v. 2, n. 1, p. 29–36, 2014.

AGRILLO G. *et al.* Modeling and characterization of air pollution: perspectives and recent developments with a focus on the campania region (southern Italy). **Int. J. Environ. Res.**, v. 7, p. 909-916, 2013.

AHMED, S.; LEE, S. H. D., FERRANDON, M. S. F. Catalytic steam reforming of biogas - Effects of feed composition and operating conditions. **Int J Hydrogen Energy**, v. 40, p. 1005–1015, 2015.

ALVES, H. J. *et al.* Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **Int J Hydrogen Energy**, v. 38, p. 5215–5225, 2013.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <http://www.anp.gov.br/precos-e-defesa/234-precos/levantamento-de-precos/868-serie-historica-do-levantamento-de-precos-e-de-margens-de-comercializacao-de-combustiveis> Acesso em: 3 nov. 2018.

ASSAF NETO, A. **Matemática financeira e suas aplicações**, 12. Ed., São Paulo: Atlas, 2012

AVGOUROPOULOSA, G.; IOANNIDES, T.; MATRALISAB, H. Influence of the preparation method on the performance of CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO. **Appl Catal B**, v. 56, p. 87-93, 2005.

AYASTUY, J.L., GURBANI, A., GONZÁLEZ-MARCOS, M.P., GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A. Effect of copper loading on copper-ceria catalysts performance in CO selective oxidation for fuel cell applications. **Int J Hydrogen Energy**, v. 35, p. 1232-1244, 2010.

AZZAM, K. G., BABICH, I. V., SESHAN, K., LEFFERTS, L. Bifunctional catalysts for single-stage water–gas shift reaction in fuel cell applications: Part 1. Effect of the support on the reaction sequence. **J. Catal.**, v. 251, p. 153, 2007.

BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company. 4^a ed., 2008.

BARMPADIMOS, I. *et al.* One decade of parallel fine (PM_{2.5}) and coarse (PM₁₀-PM_{2.5}) particulate matter measurements in Europe: Trends and variability. **Atmos. Chem. Phys**, v. 12, p. 3189-3203, 2012.

BARTHOLOMEW, C.H.; FARRAUTO, R.J. **Fundamentals of Industrial Catalytic Processes**. 2. Ed. New Jersey, 2006

BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, **Manufacturing Cost Analysis of PEM Fuel Cell Systems for 5- and 10-kW Backup Power Applications**. Columbus. 2016.
Disponível em:

https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/12/f34/fcto_cost_analysis_pem_fc_5-10kw_backup_power_0.pdf Acesso em: 14 dez. 2019

BNDES – BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO. Disponível em: <https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/financiamento/produto/bndes-finem-eficiencia-energetica> Acesso em: 13 dez. 2019.

BRACKMANN, R. **Estudo da preparação e estabilidade de perovskita LaCoO_3 suportada em monolito e oxidação parcial do metano.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

BRAGA, L. B. *et al.* Hydrogen production by biogas steam reforming: A technical, economic and ecological analysis. **Renovar. Sust. Energ. Rev.**, v. 28, p. 166–173, 2013.

BRITO FILHO, L. F. **Estudo de gases em aterros de resíduos sólidos urbanos.** 2005.218f. Dissertação (Mestrado Ciências em Engenharia Civil)-Universidade federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2005

BORDEAUX-RÊGO, R. *et al.* **Viabilidade econômico-financeira de projetos.** Rio de Janeiro: FGV editora. 4^a ed., 2013.

CASTILLO, J.M.V.; SATO, T.; ITOH, N. Effect of temperature and pressure on hydrogen production from steam reforming of biogas with Pd-Ag membrane reactor. **Int J Hydrogen Energy**, v. 40, p. 3582-3591, 2015.

CDIAC - CARBON DIOXIDE INFORMATION ANALYSIS CENTER . Disponível em: <http://cdiac.ornl.gov/>. Acesso em: 16 abr. 2016.

CEDAE - Companhia Estadual de Águas e Esgotos, Disponível em: http://www.cedae.com.br/Portals/0/ESTRUTURA_TARIFARIA_AGO_2018.pdf Acesso em: 3 nov. 2018.

CEG RIO - Companhia Distribuidora de Gas do Rio de janeiro - Gas Natural Fenosa, Disponível em: [https://www.gasnaturalfenosa.com.br/servlet/ficheros/1297161703743/TabelaCEGRIO\(Site\)01-11-18.pdf](https://www.gasnaturalfenosa.com.br/servlet/ficheros/1297161703743/TabelaCEGRIO(Site)01-11-18.pdf) Acesso em: 3 nov. 2018.

CHAUBEY, R. *et al.* A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. **Renovar . Sust . Energ. Rev.**, v. 23, p. 443–462, 2013.

CHOUDHARY, V. R.; MONDAL, K. C. CO_2 reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO_3 perovskite-type mixed metal-oxide catalyst. **Applied Energy**, v. 83, p. 1024–1032, 2006.

CHOUDHARY, V. R.; RAJPUT, A. M. Simultaneous carbon dioxide and steam reforming of methane to syngas over NiO-CaO catalyst. **Ind Eng Chem Res**, v. 35, p. 3934–3939, 1996.

- CHUNG, Y.; NA, B.; SONG, H.K. Short-cut evaluation of pressure swing adsorption systems. **Computers chem. Engng**, v. 22, p. S637-S640, 1998.
- COIMBRA-ARAÚJO, C. H. *et al.* Brazilian case study for biogas energy: Production of electric power, heat and automotive energy in condominiums of agroenergy. **Renovar. Sust. Energ. Rev.**, v. 40, p. 826–839, 2014.
- COMISSÃO DE ENERGIA DO ESTADO DA CALIFÓRNIA. **Joint Agency Staff Report on Assembly Bill 8: Annual Assessment of Time and Cost Needed to Attain 100 Hydrogen Refueling Stations in California. 2017.** Disponível em: <https://www.energy.ca.gov/2017publications/CEC-600-2017-011/CEC-600-2017-011.pdf> Acesso em 5 de nov. 2018.
- COMPAGNONI, M.; MOSTAFAVI, E.; TRIPODI, A.; MAHINPEY, N.; ROSSETTI, I. Techno-economic Analysis of a Bioethanol to Hydrogen Centralized Plant. **Energy Fuels**, v. 31, p. 12988-12996, 2017.
- CORONAS, J.; SANTAMARÍA, J. Catalytic reactors based on porous ceramic membranes. **Catalysis Today**, v. 51, p. 377–389, 1999.
- CORONEL, L. *et al.* Pd based membrane reactor for ultra pure hydrogen production through the dry reforming of methane. Experimental and modeling studies. **Appl Catal A-Gen**, v. 400, p. 185–194, 2011.
- COZENDEY DA SILVA, *et al.* A techno-economic evaluation of the energy generation by proton exchange membrane fuel cell using biogas. **J. Clean. Prod.**, v. 200, p. 598-608, 2018.
- CRUZ, A.R.M. *et al.* New insights about the effect of the synthesis method on the CuOeCeO₂ redox properties and catalytic performance towards CO-PROX reaction for fuel cell applications. **J. Environ. Manage**, v. 242, p. 272-278, 2019.
- DAHUNSI, S.O.; ORANUSI, S.; EFEOVBOKHAN, V.E. Cleaner energy for cleaner production: Modeling and optimization of biogas generation from Carica papayas (Pawpaw) fruit peels. **J. Environ. Manage**, v. 156, p. 19-29, 2017.
- DAGLE, R.A. *et al.* Syngas Conditioning. p. 361–408, 2018. In: SHEKHAWAT, D. SPIVEY, J.J.; BERRY, S.D. **Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing**. 2011.
- DI DONATO, P. *et al.* The production of second generation bioethanol: The biotechnology potential of thermophilic bacteria. **J. Clean. Prod.**, v. 233, p. 1410-1417, 2019.
- DI MARCOBERARDINO, G.; XUN, L.; ARNAUD, D.; MARCO, B.; GIAMPAOLO, M. Life cycle assessment and economic analysis of an innovative biogas membrane reformer for hydrogen production. **Processes**, v. 7, 2019.
- ELKINGTON, J. **Cannibals with forks**. Oxford: Capstone Publishing Limited, 1997.
- EG&G TECHNICAL SERVICES, INC. **Fuel Cell Handbook**, 7. Ed. West Virginia, 2004.

ELETROBRAS: PROCEL. Avaliação do mercado de eficiência energética no Brasil. Pesquisa de posse de equipamentos e hábitos de uso – Classe residencial relatório sudeste. Disponível em: <http://www.procelinfo.com.br/main.asp?ViewID=%7B5A08CAF0-06D1-4FFE-B335-95D83F8DFB98%7D%26params=itemID=%7B528C16AF-3ECF-4898-A599-D9251D2D4654%7D;%26UIPartUID=%7B05734935-6950-4E3F-A182-629352E9EB18%7D> Acesso em: 8 nov. 2018.

ENC ENERGY. Soluções para aterros sanitários e valorização de biogás. Disponível em: <https://www.encyenergy.com/pt/tecnologias-e-solucoes/solucoes-aterros-sanitarios-biogas/> Acesso em: 17 dez. 2019.

FARIA, E. C. *et al.* Hydrogen production through CO₂ reforming of methane over Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 22, p. 138–144, 2014.

FARRAUTO, R.J. Introduction to solid polymer membrane fuel cells and reforming natural gas for production of hydrogen. **Appl Catal B-Environ**, v. 56, p. 3-7, 2005.

FARRAUTO, R. J. F., LIU, Y., RUETTINGER, W., ILINICH, O., SHORE, L., GIROUX, T. Precious metal catalysts supported on ceramic and metal monolithic structures for the hydrogen economy. **Catal. Rev.**, v. 49, p. 141-196, 2007.

FERNANDEZ, G.E. Palladium-based supported membranes for membrane reactors for hydrogen production. **Eindhoven**: Technische Universiteit Eindhoven. 2016.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction**. 5. Ed. Upper Saddle River: Prentice Hall: 2016.

FRANCHINI, C. A., DE FARIAS, A. M. D., ALBUQUERQUE, E. M., DOS SANTOS, R., FRAGA, M. A. Single-stage medium temperature water-gas shift reaction over Pt/ZrO₂ – Support structural polymorphism and catalyst deactivation. **Appl Catal B-Environ**, v. 117–118, p. 302-309, 2012.

FREITAS, A.C.D.; GUIRARDELLO, R. Thermodynamic analysis of methane reforming with CO₂, CO₂ + H₂O, CO₂ + O₂ and CO₂ + air for hydrogen and synthesis gas production. **J. CO₂ Util.**, v. 7, p. 30-38, 2014.

GÁS VERDE S.A. O empreendimento, Referência mundial em geração de biogás. Disponível em: www.gasverde.com.br/empreendimento-gas-verde.php Acesso em: 5 nov. 2017.

GEUS, J. W., VAN GIEZEN, J. C. Monoliths in catalytic oxidation. **Catalysis Today**, v. 47, p.169-180, 1999

GIORGI, L.; LECCESE, F. Fuel Cells: Technologies and Applications. **Fuel Cells**, v. 6, p. 1-20, 2013.

GONZÁLEZ-GARCÍA, S. *et al.* Environmental sustainability of bark valorisation into biofoam and syngas. **J. Clean. Prod.**, v. 125, p. 33-43, 2016.

GREGORINI, V. A., PASQUEVICH, D., LABORDE, M. Price determination for hydrogen produced from bio-ethanol in Argentina. **Int J Hydrogen Energ**, v. 35, p. 5844–5848, 2010

GUAN, T.; ALVFORS, P.; LINDBERGH, G. Investigation of the prospect of energy self-sufficiency and technical performance of an integrated PEMFC (proton exchange membrane fuel cell), dairy farm and biogas plant system. **Applied Energy**, v. 130, p. 685–691, 2014.

HAHN, H. *et al.* Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 29, p. 383–393, 2014.

HAILE, S.M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, p. 5981-6000, 2003.

HAN, W. *et al.* Techno-economic evaluation of a combined bioprocess for fermentative hydrogen production from food waste. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 107–112, 2016.

HARIANTO, A. *et al.* Hydrogen Production through the Water-Gas Shift Reaction: Thermodynamic Equilibrium versus Experimental Results over Supported Ni Catalysts. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 3097-3102, 2009.

HECK, R. M., GULATI, S., FARRAUTO, R. J. The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 82, p. 149-156, 2001.

HOLM-NIELSEN, J. B.; SEADI, T. AL; OLESKOWICZ-POPIEL, P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 22, p. 5478–5484, 2009.

INTERACADEMY COUNCIL. **Lighting the way: Toward a sustainable energy future**, IAC Secretariat, Amsterdam, The Netherlands, 2007.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Geneva, Switzerland, p. 151, 2014.

IULIANELLI, A. *et al.* From bioethanol exploitation to high grade hydrogen generation: Steam reforming promoted by a Co-Pt catalyst in a Pd-based membrane reactor. **Renewable Energy**, v. 119, p. 834-843, 2018.

JIANG, X.; SOMME, S. G.; CHRISTENSEN, K. V. A review of the biogas industry in China. **Energy Policy**, v. 39, p. 6073–6081, 2011.

KITCO. Cotação do preço de metais nobres - Paládio. Disponível em: <https://www.kitco.com/charts/livepalladium.html> Acesso em: 03 jan. 2020.

KLUITERS, S.C.A.; **Status review on membrane systems for hydrogen separation.** ECN-C-04-102, Intermediate report of the EU Project MIGREYD NNE5-2001-670, 2004.

KUMAR, S. *et al.* A comprehensive model of catalytic membrane reactor. **Int J Chem React Eng**, v. 4, p. 1–27, 2006.

LERCHER, J. A. *et al.* Design of stable catalysts for methane-carbon dioxide reforming. **Stud Surf Sci Catal.**, v. 101, p. 463–472, 1996.

LEWIS, F. A. Solubility of hydrogen in metals. **Pure & Applied Chemistry**, v. 62, n. 11, p. 2091–2096, 1990.

LIN, Y-M. *et al.* Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming Experimental and modeling. **Catalysis Today**, v. 82, p. 127–139, 2003.

LINDE Hydrogen Recovery by Pressure Swing Adsorption. Disponível em: https://www.linde-engineering.com/en/images/HA_H_1_1_e_09_150dpi_NB_tcm19-6130.pdf Acesso em: 14 dez. 2019.

LOPEZ J. A. P.; MANOUSIOUTHAKIS, V. I. Natural gas based hydrogen production with zero carbon dioxide emissions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 12853–12868, 2011.

LOPES, D. G., DA SILVA, E. P., PINTO, C. S., NEVES JR., N. P., CAMARGO, J. C., FERREIRA, P. F. P., FURLAN, A. L., LOPES, D. G. Technical and economic analysis of a power supply system based on ethanol reforming and PEMFC. **Renewable Energy**, v. 45, p. 205-212, 2012.

MAIER, S.; OLIVEIRA, L.B. Economic feasibility of energy recovery from solid waste in the light of Brazil's waste policy: The case of Rio de Janeiro. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 35, p. 484-498, 2014.

MAMAGHANI, A.H. *et al.* Optimization of an HT-PEM fuel cell based residential micro combined heat and power system: A multi-objective approach. **J. Clean. Prod.**, v. 180, p. 126-138, 2018.

JUNQUEIRA, P.G. *et al.* Economic and environmental analysis of the cumene production process using computational simulation. **Chem Eng Process**, v. 132, p. 309-325, 2018.

MARINO, F. *et al.* Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. **Appl Catal A-Gen**, v. 238, p. 41-54, 2003.

MILTNER, M.; MAKARUK, A.; HARASEK, M. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. **J. Clean. Prod.**, v. 161, p. 1329-1337, 2017.

- MORAES, S.M. *et al.* A techno-economic evaluation of the hydrogen production for energy generation using an ethanol fuel processor. **Int J Hydrogen Energ**, v. 44, p. 21205-21219, 2019.
- MURADOV, N.; SMITH, F.; T-RAISSI, A. Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases. **Int J Hydrogen Energ**, v. 33, p. 2023-2035, 2008.
- NEVES, L. C. M.; CONVERTI, A.; PENNA, T.C.V. Biogas production: New trends for alternative energy sources in rural and urban zones. **Chemical Engineering and Technology**, v. 32, p. 1147–1153, 2009.
- NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **Int J Hydrogen Energ**, v. 32, p. 3238-3247, 2007.
- NORONHA, F. B. *et al.* Catalytic performance of Pt/ZrO₂ and Pt/Ce-ZrO₂ catalysts on CO₂ reforming of CH₄ coupled with steam reforming or under high pressure. **Catalysis Letters**, v. 90, p. 13–21, 2003.
- OCKWIG, N.W.; NENOFF, T.M. Membranes for hydrogen separation. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 4078–4110, 2007.
- OYAMA, S. T. *et al.* Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors. **Int J Hydrogen Energ**, v. 37, p. 10444–10450, 2012.
- ÖZKARA-AYDINOGLU, S. Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to synthesis gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 12821–12828, 2010.
- PEDERNERA, M. N.; PIÑA, J.; BORIO, D. O. Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, p. 138–144, 2007.
- PETROBRAS. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/refinaria-gera-energia-com-biogas-do-aterro-de-gramacho.html>. Acesso em: 15 dez. 2019.
- PMN – PREFEITURA MUNICIPAL DE NITERÓI. Disponível em: http://www.niteroi.rj.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=6014:2019-08-23-21-13-24 Acesso em: 16 dez. 2019.
- PNUD - PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO, **Atlas do Desenvolvimento Humano no Brasil**. 2010. Disponível em: http://www.pnud.org.br/IDH/Atlas2013.aspx?indiceAccordion=1&li=li_Atlas2010. Acesso em: 28 ago. 2013.
- PRABHU, A. K.; RADHAKRISHNAN, R.; OYAMA, S. T. **Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors**. **Appl Catal A-Gen**, v. 183, p. 241–252, 1999.

QI, A., PEPPLEY, B., KARA, K. Integrated fuel processors for fuel cell application: a review. **Fuel Process Technol**, v. 88, p. 3-22, 2004.

RAMACHANDRAN, R.; MENON, R. K. An overview of industrial uses of hydrogen. **Int J Hydrogen Energ**, v. 23, p. 593, 1998.

RATNASAMY, C.; WAGNER, J.P. Water gas shift catalysis. *Catalysis Reviews*, v. 51, p. 325-440, 2009.

REN21, **Renewables 2017 Global status report**. Disponível em: ren21.net/. Acesso em: 5 nov. 2017, 2017.

RICCIO, A. *et al.* Emission factors of inorganic ions from road traffic: A case study from the city of Naples (Italy). **Transport Res D-Tr E**, v. 54, p. 239-249, 2017.

ROLDÁN, R. Technical and economic feasibility of adapting an industrial steam reforming unit for production of hydrogen from renewable ethanol. **Int J Hydrogen Energ**, v. 40, p. 2035-2046, 2015.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; HANSEN, J-H. B. CO₂-Reforming of methane over transition metals. **Journal of Catalysis**, v. 144, p. 38-49, 1993.

ROSTRUP-NIELSEN, T. **Manufacture of hydrogen**. *Catalysis Today*, v. 106, p. 293, 2005.

SANZ-BOBI, M.A.; CUADRA, F.; BATLLE, C. **A review of Key Points of an Industrial Biogas Bioplant. A European Perspective**. In: Conference: Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), 2012.

SAUR, G.; AINSCOUGH, C.U.S. Geographic analysis of the cost of hydrogen from electrolysis. Technical report NREL/TP-5600-52640 December, 2011.

SESHAN, K. *et al.* Carbon dioxide reforming of methane in the presence of nickel and platinum catalysts supported on ZrO₂. **Natural Gas Conversion II**, p. 285-290, 1994.

SHANER, N.R. *et al.* A comparative technoeconomic analysis of renewable hydrogen production using solar energy. **Energy Environ Sci**, v. 9, p. 2354-2371, 2016.

SHARMA, Y.C. *et al.* Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 74, p. 89-103, 2017.

SHIMODA, N., FUJIWARA, M., TANI, K., SHOJI, D., TAKAHASHI, M., AKIYAMA, K., SATOKAWA, S. Durability of Ni/TiO₂ catalyst containing trace chlorine for CO selective methanation. **App Catal A-Gen**, v. 557, p. 7-14, 2018

SHIRATORI, Y. *et al.*, Internal reforming SOFC running on biogas. **Int J Hydrogen Energ**, v. 35, p. 7905-7912, 2010.

SILLA, H. **Chemical process engineering. Design and economics**. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.

SILVA, A. L.; DICK, L. F. P.; MÜLLER, I. L. Performance of a PEMFC system integrated with a biogas chemical looping reforming processor: A theoretical analysis and comparison with other fuel processors (steam reforming, partial oxidation and auto-thermal reforming). **Int J Hydrogen Energ**, v. 37, p. 6580–6600, 2012.

SILVA, F. A. *et al.* Hydrogen production through CO₂ reforming of CH₄ over Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts using a Pd-Ag membrane reactor. **Catalysis Today**, v. 193, p. 64–73, 2012.

SILVA, F.M. Biogás de Lixo no Aterro Sanitário de Gramacho. Engenharia mecânica da escola politécnica – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015

SILVEIRA, J. L., TUNA, S. E., LAMAS, W. Q., DA SILVA, M. E., MARTINELLI, V. J. Thermodynamic and economic analysis of hydrogen production integration in the Brazilian sugar and alcohol industry. **Renew. Sust. Energ. Rev**, v. 30, p. 869–876, 2014

SIRKAR, K.K.; SHANBHAG, P.V.; KOVVALI, A.S. Membrane in a reactor: A functional perspective. **Ind. Eng. Chem.**, v. 38, p. 3715–3737, 1999.

SONG, H.; OZKAN, U. S. Economic analysis of hydrogen production through a bio-ethanol steam reforming process: Sensitivity analysis and cost estimation. **Int J Hydrogen Energ**, v. 35, n. 1, p. 127–134, 2010.

SPATH, P. *et al.* **Biomass to hydrogen production detailed design an economics utilizing the Battelle Columbus Laboratory indirectly-heated gasifier**. Technical Report of the National Renewable Energy Laboratory NREL/TP-510-37408, 2005.

SPRECKLEY, F. **Social Audit: a Management Tool for Co-operative Working**. Beechwood College Ltd: Leeds UK. 1981.

TCHOBANOGLIOUS, G. THEISEN, H. VIGIL, S.A. **Integrated Solid Waste Management: Engineering Principle and Management Issue**. McGraw Hill Inc., New York. 1994.

TOBIAS, K. **PSA Technology: Beyond Hydrogen Purification**, Linde Engineering & Goutam Shahani, Shure-Line Construction, 2016

TOMASIC, V.; JOVIC, F. State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors. **Applied Appl Catal A-Gen**, v. 311, p. 112–121, 2006.

TOPSOE, Large-scale Hydrogen Production. Disponível em:
https://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_large_scale_hydrogen_produc.pdf
Acesso em: 14 dez. 2019.

TURTON, R. *et al.* **Analysis, synthesis, and design of chemical processes**. Prentice Hall. 4^a ed., 2012.

- VAFERI, B.; KARAMI, H.R.; DARVISHI, P. Modeling of methane steam reforming reaction in tubular hydrogen permselective membrane reactor. **Chemical Technology**, v. 9, p. 170-181, 2014.
- WANG, Y. *et al.* Energy Analysis of biogas systems based on different raw materials. **Sci. World J.**, v. 2013, p. 1–9, 2013.
- WEILAND, P. Biogas production: Current state and perspectives. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 85, p. 849–860, 2010.
- WHEELER, C., JHALANI, A., KLEIN, E. J., TUMMALA, S., SCHMIDT, L. D. The watergas-shift reaction at short contact times. **J. Catal.**, v. 223, p. 191-199, 2004
- WOO, C.H.; BENZIGER, J.B. PEM fuel cell current regulation by fuel feed control. **Chem. Eng. Sci.**, v. 62, p. 957-968, 2007.
- XU, J.; FROMENT, G. F. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics. **AIChE Journal**, v. 35, n. 1, p. 88–96, 1989.
- YADAV D. BANERJEE, R. Economic assessment of hydrogen production from solar driven high-temperature steam electrolysis process. **J. Clean. Prod.**, v. 183, p. 1131-1135, 2018.
- YANG, L. *et al.* Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 40, p. 1133–1152, 2014.
- ZHAO, L.; BROWER, J. Dynamic operation and feasibility study of a self-sustainable hydrogen fueling station using renewable energy sources. **Int J Hydrogen Energ.**, v. 40 p. 3822-3877, 2015.
- ZIMICZ, M. G.; REZNIK, B. A.; LARRONDO, S. A. Conversion of biogas to synthesis gas over NiO/CeO₂–Sm₂O₃ catalysts. **Fuel**, v. 149, p. 95–99, 2015.

APÊNDICE A – PRODUTO DA TESE, ARTIGO PUBLICADO EM 2018



A techno-economic evaluation of the energy generation by proton exchange membrane fuel cell using biogas reforming

Héctor Napoleão Cozendey da Silva^b, Diego Martinez Prata^a, Gilson Brito Alves Lima^b, Luis Perez Zotes^b, Lisiane Veiga Mattos^{a,*}

^a Fluminense Federal University, Petroleum and Chemical Engineering Department, Rua Passos da Pátria, 156, Niterói 24210-240, Brazil

^b Fluminense Federal University, Post Graduate Program in Sustainable Management Systems, Rua Passos da Pátria, 156, Niterói 24210-240, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 30 November 2017
Received in revised form
10 July 2018
Accepted 11 July 2018
Available online 12 July 2018

Keywords:
Biogas
dry reforming
Methane steam reforming
Hydrogen production
Fuel cell
Economic feasibility

ABSTRACT

The development of more efficient processes for energy generation and the use of renewable energy sources, such as biogas, can promote the sustainable use of natural resources as well as the reduction of greenhouse gases emissions. The H₂ production through biogas reforming for energy generation by fuel cells has been considered as an interesting alternative, since fuel cell systems exhibit higher energy efficiency than combustion engines. Thus, the aim of this work is to perform a techno-economic evaluation of a process for energy production by proton exchange membrane fuel cell using biogas reforming. For this, a plant for energy production was simulated. Next, the effect of important parameters such as composition of inlet stream of reforming reactor and biogas flow rate on the technical performance of the process, on cost of H₂ production and on the selling price of energy generated was evaluated. The Jardim Gramacho landfill, located in the city of Rio de Janeiro/Brazil was used as a representative model of other landfills in Brazilian cities. The sensitivity analysis showed that the biogas flow rate had the greatest influence on the price of H₂ produced and on the selling price of energy generated. The use of the highest biogas flow rate with a plant life of 14 y resulted in a high H₂ production, a lower amount of H₂O consumed and lower energy selling prices than the market selling prices. Moreover, these conditions made possible the supply of energy for 36,000 houses. These results showed that this technology is sustainable and economically feasible under these operating conditions. It may promote the widespread use of H₂ and fuel cell technologies, which could ensure environmental sustainability.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The sustainable use of natural resources and the reduction of greenhouse gases emissions can be achieved by the development of cleaner process for energy generation, based on renewable fuels (Dahunsi et al., 2017). Nowadays, according to the data provided by Renewables 2017 Global Status Report (Ren21, 2017), an increase in the use of renewable fuels has been observed. In 2016, global renewable power generating capacity increased up to nearly 9% compared to 2015 (from 785 to 921 GW). These data were estimated taking into account bio-power capacity, geothermal power capacity, solar photovoltaic capacity, concentrating solar thermal power capacity and wind power capacity (Ren21, 2017).

Among the various sources of renewable energy, biogas is a climate-neutral and sustainable source (Miltner et al., 2017), and it may supply energy with high availability and predictability (Hahn et al., 2014).

Biogas or landfill gas is a gaseous mixture containing, mainly, CH₄ and CO₂ produced by the anaerobic digestion of organic matter. In the last decade, the interest in the production of biogas from biomass has increased in the Europe (Maroušek, 2013) and in the United States of America (Ren21, 2017), which are the largest producers of biogas for transport applications (Ren21, 2017). In 2016, there was an increase in biogas production in other regions such as Africa and Asia. In the case of Brazil, the great potential for energy generation from biogas has been highlighted by important agencies and international institutions of the power sector (Maier and Oliveira, 2014). This has caused a growing interest in projects aimed at producing energy through biogas obtained from landfills

* Corresponding author.
E-mail addresses: lisiane@vm.uff.br, lisianemattos@id.uff.br (L.V. Mattos).

APÊNDICE B – PRODUTO DA TESE, ARTIGO PUBLICADO EM 2019

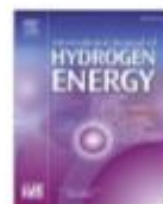
INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 44 (2019) 31205–31219



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijhe



A techno-economic evaluation of the hydrogen production for energy generation using an ethanol fuel processor



Tamara Siqueira Moraes ^{a,b}, Hector Napoleão Cozendey da Silva ^c, Luiz Perez Zotes ^c, Lisiane Veiga Mattos ^d, Luiz Eduardo Pizarro Borges ^b, Robert Farrauto ^e, Fabio Bellot Noronha ^{a,b,*}

^a Catalysis Division, National Institute of Technology, Av. Venezuela 82, Rio de Janeiro, RJ, 20081-312, Brazil

^b Chemical Engineering Department, Military Institute of Engineering, Praça Gal. Tibúrcio 80, Rio de Janeiro, RJ, 22290-270, Brazil

^c Fluminense Federal University, Petroleum and Chemical Engineering Department, Rua Passos da Pátria, 156, Niterói, 24210-240, Brazil

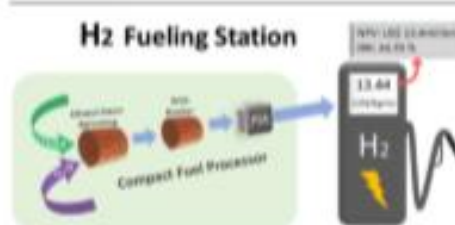
^d Fluminense Federal University, Post Graduate Program in Sustainable Management Systems, Rua Passos da Pátria, 156, Niterói, 24210-240, Brazil

^e Earth and Environmental Engineering Department, Columbia University in the City of New York, 500 West 120th Street, New York, NY, 10027, USA

HIGHLIGHTS

- Techno-economic evaluation of the hydrogen production was performed.
- Fuel processor used monolith catalysts for the ethanol reformer and WGS reactor.
- H₂ production price was competitive with H₂ from refueling stations in California.
- The H₂ production cost was significantly affected by the ethanol price.
- The use of compact fuel processor using monolith catalysts is economically feasible.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 25 January 2019
Received in revised form
19 June 2019

ABSTRACT

The techno-economic analysis of a process to convert ethanol into H₂ to be used as a fuel for PEM fuel cells of H₂-powered cars was done. A plant for H₂ production was simulated using experimental results obtained on monolith reactors for ethanol steam reforming and WGS steps. The steam reforming (Rh/CeSiO₃) and WGS (Pt/ZrO₂) monolith catalysts

* Corresponding author. Catalysis Division, National Institute of Technology, Av. Venezuela 82, Rio de Janeiro, RJ, 20081-312, Brazil.

E-mail address: fabio.bellot@int.gov.br (F.B. Noronha).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.182>

0360-3199/© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

APÊNDICE C – CÓDIGO EM PYTHON USADO NA SIMULAÇÃO DO REATOR DE MEMBRANA

```

#-----
# Autores: Héctor N. C. da Silva e Lizandro S. Santos.
#-----
#-----
# Pacotes empregados
#-----
import os
import win32com.client as win32
import numpy as np
from scipy.integrate import odeint
import matplotlib.pyplot as plt
#-----
# Definição das funções que representam o modelo do reator de      #
membrana
#-----
#Constantes:
R = 8.314 #Constante dos gases ideais (J/mol.K)
T = 750+273.15 #Temperatura (K) 458.5 para dar o mesmo rendimento
.           # de H2
rho = 0.5*3950 #Densidade do leito catalítico (g/m^3)
L = 2000 #Comprimento do reator para atingir o equilíbrio (m)
Rext = 0.0508*8/2;
din = 0.0266*1.2 #Diâmetro interno (m)
dout = 0.0334*1.2 #Diâmetro externo (m)
thick = 0.0068*0.5 #Espessura da membrana (m)
rm = din/2 #Raio da membrana (m)
def f(y,z):
#Fatores pre exponenciais
    k = np.array([3.2573e9, 1954.8, 7.7040e6, 8.11e-5, 7.05e-9,
1.68e4, 1.995e-3, 5.754e12, 1.26e-2, 7.24e10, 12.7503])
    #Energias de ativação
    Ea = np.array([209500, 70200, 211500, -70230, -82550, 85770, -
36650, 11500, -4600, 21600, 3507.33])

    #Equações da constante cinética e de adsorção
    k1=k[0]*np.exp(-Ea[0]/R/T)
    k2=k[1]*np.exp(-Ea[1]/R/T)
    k3=k[2]*np.exp(-Ea[2]/R/T)
    Kco = k[3]*np.exp(-Ea[3]/R/T)
    Kh2 = k[4]*np.exp(-Ea[4]/R/T)
    Kh2o = k[5]*np.exp(-Ea[5]/R/T)
    Kch4 = k[6]*np.exp(-Ea[6]/R/T)
    K_1 = k[7]*np.exp(-Ea[7]/T)
    K_2 = k[8]*np.exp(-Ea[8]/T)
    K_3 = k[9]*np.exp(-Ea[9]/T)
    Beta = k[10]*np.exp(-Ea[10]/T)

#Vazões molares
Fch4 = y[0] #Fch4 = vazão molar do metano
Fco = y[1] #Fco = vazão molar do CO
Fco2 = y[2] #Fco2 = vazão molar do CO2

```

```

Fh2 = y[3] #Fh2 = vazão molar do H2
Fh2o = y[4] #Fh2o = vazão molar da agua

#Pressão
P = 8 #bar
#alpha
alpha = P/(Fch4+Fh2o+Fh2+Fco+Fco2)
#Pressão parcial (bar)
Pch4 = Fch4*alpha
Ph2o = Fh2o*alpha
Ph2 = Fh2*alpha
Pco = Fco*alpha
Pco2 = Fco2*alpha
#Denominador
DEN = 1+Kch4*Pch4+Kco*Pco+Kh2*Ph2+Kh2o*Ph2o/Ph2
#Equação 1:
#CH4 + H2O <-> CO + 3H2
#deltaH (298K) = 206 kJ/mol
r1 = (k1/Ph2**2.5)*(Pch4*Ph2o-(Ph2**3)*(Pco/K_1))/(DEN**2)
#Equação 2:
#CO + H2O <-> CO2 + H2
#deltaH (298K) = -41 kJ/mol
r2 = (k2/Ph2)*(Pco*Ph2o-Ph2*(Pco2/K_2))/(DEN**2)
#Equation 3:
#CH4 + 2H2O <-> CO2 + 4H2
#deltaH (298K) = 165 kJ/mol
r3 = (k3/Ph2**3.5)*(Pch4*(Ph2o**2)-(Ph2**4)*(Pco2/K_3))/(DEN**2)

dfdz_ch4 = -np.pi*rho*(Rext**2-rm**2)*(r1+r3)
dfdz_co = np.pi*rho*(Rext**2-rm**2)*(r1-r2)
dfdz_co2 = np.pi*rho*(Rext**2-rm**2)*(r2+r3)
dfdz_h2r = np.pi*rho*(Rext**2-rm**2)*(3*r1+r2+4*r3)-
Betha*(Ph2**0.5-(Ph2m)**0.5)*np.pi*din
dfdz_h2o = -np.pi*rho*(Rext**2-rm**2)*(r1+r2+2*r3)
dfdz_h2m = Betha*(Ph2**0.5-(Ph2m)**0.5)*np.pi*din
# dfdz_co = np.pi*rho*(Rext**2-rm**2)*(r1-r2)
# dfdz_co2 = np.pi*rho*(Rext**2-rm**2)*(r2+r3)
dydz = [dfdz_ch4,dfdz_co,dfdz_co2,dfdz_h2r,dfdz_h2o,dfdz_h2m]
return dydz

#-----
# Obtendo as condições iniciais do UniSim
#-----
unis = win32.Dispatch('UniSimDesign.Application')
# Direcionando para as pastas que contem os casos do UniSim
diract = os.path.abspath('.')
# Abrindo o caso de interesse
Reform_Plant = unis.SimulationCases.Open(diract+'\\Planta3.usc')
Reform_Plant.Visible = 1
# Reconhecimento das correntes
Stream = Reform_Plant.Flowsheet.MaterialStreams
# Obtendo as condições operacionais
Feed = Stream.Item('Entrada')
Feed_Comp = np.asarray(Feed.ComponentMolarFraction.Values)
Feed_flow = Feed.MolarFlow.GetValue('kmol/h')
Feed_temp = Feed.Temperature.GetValue('C')
Feed_pres = Feed.Pressure.GetValue('bar')

```

```

#-----
# Condições iniciais:
#-----
Cch4 = Feed_Comp[0] #CH4 mol fraction at feed
Cco = Feed_Comp[1] #CO mol fraction at feed
Cco2 = Feed_Comp[2] #CO2 mol fraction at feed
Ch2 = Feed_Comp[3] #H2 mol fraction at feed
Ch2o = Feed_Comp[4] #H2O mol fraction at feed
F_in = Feed_flow #Feed flow (kmol/h)
C0 = [Cch4,Cco,Cco2,Ch2,Ch2o]
y0 = [F_in*C0[0],F_in*C0[1],F_in*C0[2],F_in*C0[3],F_in*C0[4], 0]

#-----
# Solução
#-----
Ph2m = 0.00001
ns=100
z = np.linspace(0,L,ns+1)
yy=y0
for ks in range(0, ns):
#       sol = odeint(state,y0,np.linspace(t[ks],t[ks+1],2),
args=(w0[ks],))
    y = odeint(f,y0,np.linspace(z[ks],z[ks+1],2))
    y0=y[-1]
    h2m = y[len(y)-1][5]
    Ph2m = h2m/(h2m+0.00217*60)

    yy = np.vstack((yy, y[-1]))

#y = odeint(f,y0,z)

Pr=1
H2_stream = Stream.Item('H2_tubo')
H2_stream_temp = H2_stream.Temperature.SetValue(T,'K')
H2_stream_pres = H2_stream.Pressure.SetValue(Pr,'bar')
flowH2 = yy[-1,5]/1000+0.00217*60
H2_stream_flow = H2_stream.MolarFlow.SetValue(flowH2)

#plt.plot(z,yy[:,:])
#plt.xlabel('Reactor length (m)', fontsize=12, fontweight='bold')
#plt.ylabel('Component molar flow (kmol/h)', fontsize=12,
#fontweight='bold')
#plt.gca().legend(('CH4','CO','CO2','H2','H2O','H2_tube'))
#plt.show()

```