

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI

ALINE ROCHA DOS REIS
JULIANA BRUNELLI STOCO SANTOS
JULIANA FRIAS PINHEIRO
TAYRINI FERNANDA DIAS

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

São Bernardo do Campo

2021

ALINE ROCHA DOS REIS
JULIANA BRUNELLI STOCO SANTOS
JULIANA FRIAS PINHEIRO
TAYRINI FERNANDA DIAS

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

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Centro Universitário FEI, como parte dos
requisitos necessários para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química.
Orientado pelo Prof. Dr. Ricardo Belchior
Torres.

São Bernardo do Campo

2021

ESTUDO TERMODINÂMICO E OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DAS
REFORMAS A VAPOR E AUTOTÉRMICA DE ETANOL : uma análise
comparativa / Aline Rocha dos Reis...[et al.]. São Bernardo do Campo,
2021.

56 f.: il.

Trabalho de Conclusão de Curso - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres.

1. Reforma. 2. Etanol. 3. Hidrogênio. 4. Simulação. 5. Otimização. I.
Rocha dos Reis, Aline. II. Brunelli Stoco Santos, Juliana. III. Frias
Pinheiro, Juliana. IV. Dias, Tayrini Fernanda. V. Belchior Torres,
Ricardo, orient. VI. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por nos dar calma, paciência e sabedoria, nos ajudando a enfrentar obstáculos e resolver problemas. Por iluminar nossos caminhos e abrir as portas para as melhores oportunidades que poderíamos ter, fazendo com que conseguíssemos chegar até aqui.

Aos nossos pais e familiares, por todo apoio, carinho, compreensão, conselhos e por sempre estarem ao nosso lado e acreditarem na nossa capacidade, mais do que nós mesmas, no decorrer desses cinco anos.

A Joédno Júnior, que me acompanhou durante toda essa fase, obrigada por me compreender, por me apoiar, por me fazer acreditar que eu poderia superar os momentos mais difíceis com muito amor (Aline).

A Angela Teles, por com muito carinho, apoio e compreensão, não ter medido esforços para me auxiliar ao longo da realização deste trabalho (Tayrini).

Ao grupo desenvolvedor do presente trabalho, pelo acolhimento, parceria e sintonia. Por serem pessoas incríveis, compreensivas e dispostas a fazer o melhor sempre.

Ao professor, orientador e amigo, Ricardo Belchior Torres, por ter feito parte dessa jornada. Pela confiança e oportunidade no desenvolvimento desse tema e por estar sempre disponível para sanar nossas dúvidas e nos acalmar nos momentos de nervosismo.

Aos professores Luís Fernando Novazzi, João Guilherme Rocha Poço e Rodrigo Condotta, pelos conhecimentos, dicas e conselhos compartilhados, para melhoria do trabalho realizado.

A todo corpo docente que passou pelo nosso caminho e contribuiu com a formação dos profissionais que somos hoje.

Ao Centro Universitário FEI, pela oportunidade de nos graduar e poder levar o seu nome em nossa história.

*Quando a última árvore tiver caído, quando o
último rio tiver secado, quando o último peixe
for pescado, o homem vai entender que
dinheiro não se come.*

Greenpeace

RESUMO

Em 2018, aproximadamente 81% do consumo energético no mundo foi suprido por processos que utilizam combustíveis fósseis (IEA, 2020). Diante da constante preocupação em relação aos impactos ambientais gerados por tais combustíveis, principalmente pelas emissões de gases que causam o efeito estufa, fontes renováveis de energia vêm sendo estudadas e desenvolvidas. Para países com grande produção de álcool etílico, como o Brasil, o maior produtor mundial a partir da cana-de-açúcar, a produção de hidrogênio a partir da reforma de etanol é uma possibilidade técnica e economicamente viável de combustível alternativo, em razão de seu alto poder de combustão e menor impacto ambiental. A proposta deste trabalho foi realizar um estudo termodinâmico e otimização energética das reformas a vapor e autotérmica de etanol, com possibilidade de aplicação em motores de combustão interna (Ciclo Otto). Dessa forma, uma fração do etanol proveniente do tanque de combustível poderia ser direcionada ao reformador para produzir hidrogênio, o qual seria misturado ao etanol, possibilitando um aumento do poder calorífico da mistura combustível e redução na emissão de poluentes (GARCIA; LABORDE, 1990). No presente estudo foram simuladas diferentes condições em um reator de Gibbs utilizando o simulador comercial Aspen Plus®. Uma estratégia de adição de oxigênio na reação da combustão do etanol foi proposta com o objetivo de diminuir a formação de coque, para evitar contaminação no catalisador. Foi realizada a análise na faixa de temperatura de 400 K a 1200 K, com pressão de 1 a 7 bar, razão de alimentação de vapor de água/etanol (R) entre 0 e 9 e de oxigênio/etanol (R_o) entre 0 e 1,5, em condições ideais. Os resultados mostraram que a produção de hidrogênio na reforma a vapor é favorecida a pressão atmosférica, ao elevar a temperatura e a razão de alimentação de vapor de água/etanol, enquanto a formação de subprodutos é reduzida, exceto o monóxido de carbono. Já na reforma autotérmica, o aumento da razão de alimentação de oxigênio/etanol, desfavorece a formação de hidrogênio em temperaturas acima de 850 K. Entretanto, o coque também tem sua produção reduzida. Com a otimização energética foi possível indicar a região ótima de operação, definida por valores de R_o entre 0 e 0,25 e R a partir de 3 e 2, respectivamente sem formação de coque, utilizando uma temperatura de 900 K no reformador. Foi obtida, na região ótima, uma média de energia específica de mistura combustível etanol-produto de reforma de 30,85 MJ/kg de etanol no sistema, um aumento de 14,68% em relação ao poder calorífico do etanol.

Palavras-chave: Reforma. Etanol. Hidrogênio. Simulação. Otimização.

ABSTRACT

In 2018, approximately 81% of the world's energy consumption was supplied by processes that use fossil fuels (IEA, 2020). In view of the constant concern regarding the environmental impacts generated by such fuels, mainly due to the emission of gases that cause the greenhouse effect, renewable energy sources have been studied and developed. For countries with a large production of ethyl alcohol, such as Brazil, the world's largest producer from sugarcane, the production of hydrogen from ethanol reforming is a technically and economically viable alternative fuel, due to its high combustion power and less environmental impact. The purpose of this work was to perform a thermodynamic study and energy optimization of steam and autothermal reforming of ethanol, with the possibility of application in internal combustion engines (Otto cycle). Thus, a fraction of ethanol from the fuel tank could be directed to the reformer to produce hydrogen, which would be mixed with ethanol, allowing an increase in the calorific power of the fuel mixture and a reduction in the emission of pollutants (GARCIA; LABORDE, 1990). In the present study, different conditions were simulated in a Gibbs reactor using the commercial simulator Aspen Plus[®]. A strategy of adding oxygen in the reaction of combustion of ethanol was proposed with the objective of reducing the formation of coke, to avoid contamination in the catalyst. The analysis was carried out in the temperature range of 400 K to 1200 K, with pressure from 1 to 7 bar, water/ethanol (R) feed ratio between 0 and 9 and oxygen/ethanol (Ro) ratio between 0 and 1.5, under ideal conditions. The results showed that the hydrogen production in the steam reforming is favored at atmospheric pressure, by raising the temperature and the water/ethanol ratio, while the formation of by-products is reduced, except for carbon monoxide. In the autothermal reforming, however, the increase in the oxygen/ethanol feed ratio, favors the formation of hydrogen at temperatures above 850 K. However, coke also has its production reduced. With the energy optimization, it was possible to indicate the optimal operating region, defined by Ro between 0 and 0.25 and R from 3 and 2, respectively, without coke formation, using a temperature of 900 K in the reformer. In the optimal region, an average specific energy of fuel mixture ethanol-reform product of 30.85 MJ/kg of ethanol in the system was obtained, an increase of 14.68% in relation to the calorific value of ethanol.

Keywords: Reforming. Ethanol. Hydrogen. Simulation. Optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas reacionais que acontecem na reforma a vapor de etanol.	17
Figura 2 - Composição prevista dos produtos da reforma a vapor de gasolina em função da temperatura do escapamento.	21
Figura 3 - Reforma autotérmica de combustível em motor de combustão interna.....	22
Figura 4 - Gráfico da fração molar de hidrogênio em função da temperatura com valor de $R=1$ para diferentes pressões.	32
Figura 5 - Gráfico da fração molar de hidrogênio em função da temperatura com valor de $R=2$ para diferentes pressões.	32
Figura 6 - Gráfico da fração molar de coque em função da temperatura com valor de $R=1$ para diferentes pressões.	33
Figura 7 - Gráfico da fração molar de carbono em função da temperatura com valor de $R=2$ para diferentes pressões.	34
Figura 8 - Gráfico da composição dos produtos em função da temperatura com valor de $R=1$	35
Figura 9 - Gráfico da composição dos produtos em função da temperatura com valor de $R=2$	36
Figura 10 - Gráfico da composição dos produtos em função da temperatura com valor de $R=3$	37
Figura 11 - Gráfico da formação de hidrogênio em função da temperatura e do valor de R	38
Figura 12 - Gráfico da formação de monóxido carbono em função da temperatura e do valor de R	39
Figura 13 - Gráfico da formação de dióxido de carbono em função da temperatura e do valor de R	40
Figura 14 - Gráfico da formação de metano em função da temperatura e do valor de R	41
Figura 15 - Gráfico da formação do carbono em função da temperatura e do valor de R	42
Figura 16 - Gráfico da formação do hidrogênio em função da temperatura e do valor de R_0 com o valor de $R=1$	43
Figura 17 - Gráfico da formação do hidrogênio em função da temperatura e do valor de R_0 com o valor de $R=5$	44
Figura 18 - Gráfico da formação do monóxido de carbono em função da temperatura e do valor de R_0 com valor de $R=1$	45

Figura 19 - Gráfico da formação do monóxido de carbono em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=5$.	46
Figura 20 - Gráfico da formação do dióxido de carbono em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=1$.	47
Figura 21 - Gráfico da formação do dióxido de carbono em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=5$.	47
Figura 22 - Gráfico da formação do metano em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=1$.	48
Figura 23 - Gráfico da formação do metano em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=5$.	49
Figura 24 - Gráfico da formação do carbono em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=1$.	50
Figura 25 - Energia específica da mistura combustível: etanol-produto da reforma.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características das principais formas de obtenção de hidrogênio.....	16
Tabela 2 - Condições e resultados do estudo de Grashinsky et al. (2012).	20
Tabela 3 - Poder calorífico inferior e número de octanagem para diferentes combustíveis. ...	21
Tabela 4 - Substâncias utilizadas na simulação da reforma a vapor.	25
Tabela 5 - Hipóteses simplificadoras adotadas.....	28
Tabela 6 - Parâmetros para fumos da combustão.	29
Tabela 7 - Parâmetros para o etanol.	30
Tabela 8 - Entalpias de combustão padrão.	30

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVO	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	REFORMA DE ETANOL	15
3.1.1	Reforma a vapor	16
3.1.2	Oxidação parcial.....	19
3.1.3	Reforma autotérmica	19
3.2	APLICAÇÃO EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA	20
3.3	OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA.....	24
4	METODOLOGIA	25
4.1	ANÁLISE TERMODINÂMICA	25
4.1.1	Reforma a vapor de etanol.....	25
4.1.2	Reforma autotérmica de etanol.....	26
4.1.3	Reator de Gibbs.....	26
4.2	OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA.....	28
5	ANÁLISE DE RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA A VAPOR.....	31
5.1.1	Análise da influência da pressão	31
5.1.2	Análise da formação dos produtos.....	34
5.1.2.1	<i>Produção de hidrogênio</i>	<i>38</i>
5.1.2.2	<i>Produção de monóxido de carbono.....</i>	<i>38</i>
5.1.2.3	<i>Produção de dióxido de carbono.....</i>	<i>39</i>
5.1.2.4	<i>Produção de metano</i>	<i>40</i>
5.1.2.5	<i>Produção de carbono.....</i>	<i>41</i>
5.2	ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA AUTOTÉRMICA	42
5.2.1	Produção de hidrogênio	43
5.2.2	Produção de monóxido de carbono.....	45
5.2.3	Produção de dióxido de carbono	46
5.2.4	Produção de metano.....	48

5.2.5	Produção de carbono.....	49
5.3	OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA.....	50
6	CONCLUSÃO	52
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

No atual contexto do século XXI, em que os combustíveis fósseis ainda são os mais utilizados, a busca por combustíveis renováveis se torna extremamente importante. Acredita-se que até 2050, o petróleo ainda será a principal fonte energética mundial (BORGES et al., 2016). Entretanto, além dos combustíveis provenientes dessa matéria-prima emitirem gases poluentes, como dióxido de carbono (CO_2), ele é uma fonte esgotável (ROSSETTI; COMPAGNONI; TORLI, 2015). Dessa forma, torna-se necessária a busca por combustíveis renováveis e com diferentes possibilidades de obtenção, como o hidrogênio.

O hidrogênio pode ser considerado um combustível promissor, pois proporciona algumas vantagens quando comparado com outros combustíveis, como atender uma ampla gama de aplicações como fonte de energia (do transporte à geração de energia elétrica), é o menos poluente e pode ser produzido a partir de uma variedade de recursos energéticos (T-RAISSI; BLOCK, 2004), como compostos derivados de fontes fósseis (carvão, gasolina, diesel, gás natural, gás liquefeito de petróleo, propano, metano), e também de combustíveis líquidos derivados de biomassa, como o metanol, etanol e o biodiesel (BROWN, 2001).

Dentre as fontes para produção de H_2 , o etanol torna-se uma excelente alternativa devido a essa espécie química ser obtida a partir de biomassa sendo, portanto, uma fonte de energia renovável. Além disso, o etanol apresenta baixa toxicidade quando comparado com outros compostos, e é de fácil transporte, o que favorece a logística da sua distribuição (T-RAISSI; BLOCK, 2004).

O fato de o etanol ser obtido a partir de biomassa, principalmente a partir de milho e cana-de-açúcar, favorece países com grandes áreas agrícolas e resíduos florestais, já que estes podem ser matérias-primas para obtenção do bioetanol (BARROS, 2011). O Brasil é o maior produtor mundial de etanol a partir da cana-de-açúcar. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2020), foram produzidos 34 bilhões de litros na safra 2019/20. Isso torna a cadeia produtiva do etanol no Brasil praticamente independente de mercados externos. Já existe também no país toda uma infraestrutura para produção, armazenamento e distribuição do etanol.

A reforma de etanol é um processo que tem como objetivo a conversão de etanol para produção de H_2 , podendo ser realizada através de três processos termoquímicos: reforma a vapor, oxidação parcial de etanol ou reforma autotérmica (BARUAH et al., 2015).

Dessa forma, este trabalho propõe estudar e comparar a termodinâmica das reformas a vapor e autotérmica de etanol para produção de hidrogênio, e realizar uma otimização energética das condições de processo utilizadas, visando a máxima quantidade de poder calorífico sem formação de coque, para uma possível aplicação em motores de combustão interna.

2 OBJETIVO

Esta seção destina-se à definição dos objetivos geral e específicos para a execução do Trabalho de Conclusão de Curso.

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo termodinâmico e uma otimização energética das reformas a vapor e autotérmica de etanol, visando um aumento no poder calorífico da mistura combustível etanol-produto da reforma para possível aplicação em motores de combustão interna.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo deste estudo, as seguintes etapas foram necessárias:

- Realizar uma análise termodinâmica da reforma a vapor, comparando com o processo da reforma autotérmica de etanol por meio de simulação no software Aspen Plus®, utilizando um reator de Gibbs.
- Reduzir a formação de coque por meio da adição de oxigênio na reação da reforma do etanol.
- Realizar uma otimização energética da corrente de saída do reformador, visando o máximo poder calorífico sem formação de coque, já que este pode contaminar o catalisador.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em busca de estudar fontes renováveis de energia, a presente revisão bibliográfica apresenta o gás hidrogênio como alternativa de combustível, obtido a partir da reforma de etanol, bem como parâmetros que influenciam na conversão do etanol.

3.1 REFORMA DE ETANOL

Atualmente, na reforma a vapor de hidrocarbonetos, o gás natural é o composto mais usado e geralmente o mais economicamente competitivo para a produção de hidrogênio. O gás natural é um tipo de combustível fóssil e seu uso não fornece uma solução para lidar com a enorme quantidade de emissões de dióxido de carbono durante o processo de reforma. Portanto, há um interesse crescente na busca de alternativas eficazes para produzir hidrogênio renovável de forma limpa e segura (NI et al., 2007).

Países como o Brasil, com extensas plantações de cana-de-açúcar podem produzir grandes quantidades de álcool etílico. Para esses países, pode ser atraente analisar possibilidades do etanol como matéria-prima na produção de hidrogênio (GARCÍA; LABORDE, 1991).

Entre várias matérias-primas que podem ser utilizadas na produção de hidrogênio, o etanol se apresenta atraente, devido ao seu teor relativamente alto de hidrogênio, disponibilidade, não toxicidade e segurança de armazenamento e manuseio. Em contraste aos combustíveis fósseis, como metanol e gasolina, que foram propostos para a mesma aplicação, o etanol pode ser produzido de forma renovável a partir de várias biomassas, usinas de energia, resíduos de agroindústrias ou resíduos florestais, resíduos sólidos urbanos, dentre outras (LIGURAS; KONARIDES; VERYKIOS, 2003; NI et al., 2007).

O etanol é uma fonte de energia renovável, que possui sua combustão considerada neutra em carbono devido ao CO₂ produzido ser absorvido na fotossíntese da biomassa que originou o combustível, portanto, não contribui com a liberação global de dióxido de carbono (PASHCHENKO, 2019).

As principais formas de produção de hidrogênio a partir do etanol são: a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma autotérmica, que pode ser chamada de reforma a vapor oxidativa. A Tabela 1 mostra as características de cada uma delas.

Tabela 1 - Características das principais formas de obtenção de hidrogênio.

Tipo	Vantagens	Desvantagens
Reforma a vapor	Maior rendimento de H ₂	Fornecimento de energia externa; Maior formação de coque.
Oxidação parcial	Temperaturas menores de reação	Difícil controle de temperatura; Fornecimento de ar/O ₂ ; Menor rendimento de H ₂ .
Reforma a vapor oxidativa	Rendimento alto de H ₂	Processo complexo de manuseio; Fornecimento de ar/O ₂ .

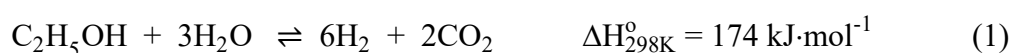
Fonte: FERREIRA, 2018.

3.1.1 Reforma a vapor

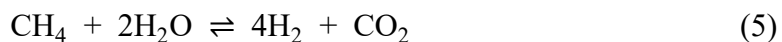
A reforma a vapor de etanol é ideal em termos de obtenção da máxima produção de hidrogênio para uma dada quantidade de álcool, mas requer um fornecimento significativo de calor devido ao caráter altamente endotérmico das reações. Portanto, este processo requer reatores extremamente eficientes, sendo capazes de transferir elevados fluxos de calor por unidade de área (IZURIETA et al., 2017).

Para a reforma a vapor de etanol, a variável do processo mais importante, além da temperatura, é a razão de alimentação de vapor de água/etanol. Seu aumento inibe fortemente a deposição de coque e reduz as frações de equilíbrio de monóxido de carbono (CO) e metano (CH₄) em favor da produção de H₂ e CO₂ (ROSSETTI; COMPAGNONI; TORLI, 2015).

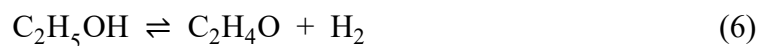
A reforma a vapor de etanol é um processo endotérmico e segue a estequiometria ideal:



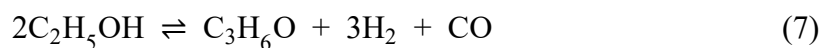
Esta técnica é viável para temperaturas superiores a 500 K e sua razão H₂/CO é superior as das reformas por oxidação parcial e autotérmica (SUN et al., 2012). Apesar da estequiometria da reação da reforma a vapor de etanol apresentar um rendimento máximo (ideal) de 6 mols de hidrogênio por mol de etanol, há reações paralelas que são termodinamicamente viáveis e levam à diminuição desse valor teórico, além de diminuir a pureza de hidrogênio.



Desidrogenação do etanol em acetaldeído:



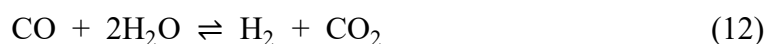
Condensação do etanol em cetona:



Em condições operacionais adequadas, os intermediários das reações anteriores podem ser completamente convertidos em outros produtos termodinamicamente estáveis.



Além disso, a reforma do vapor de metano e a reação de deslocamento água e gás podem ocorrer:



Também pode ocorrer a desidratação do etanol em eteno:



O eteno pode sofrer uma condensação de desidrociclicização, levando a produção de coque:



Outras reformas que afetam a formação de carbono são a reação de Boudourd (equação 15), a gaseificação do carvão (equação 16) e a decomposição do CH₄ (equação 17):



3.1.2 Oxidação parcial

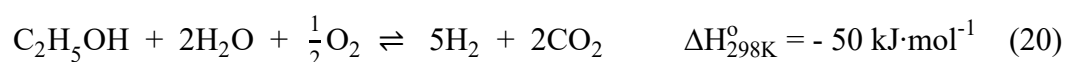
A oxidação parcial é um processo exotérmico. O etanol reage com oxigênio em razões estequiométricas acima da temperatura de chama (SUN et al., 2012), cerca de 773 K, segundo Ni (2007). Este processo possui como desvantagens principais o difícil controle do processo e menor rendimento em H₂, dentre as três reformas (FERREIRA, 2018). As equações envolvidas neste processo estão descritas a seguir:



3.1.3 Reforma autotérmica

Na reforma a vapor é obtida a maior produção de hidrogênio para certa quantidade de álcool entre as três reformas, entretanto, o processo é endotérmico e requer alta quantidade de energia para iniciar as reações. A oxidação parcial de etanol é um processo de difícil controle e como mencionado no tópico anterior, a seletividade do hidrogênio é geralmente baixa.

Todavia, ao combinar a oxidação de etanol com a reforma a vapor forma-se a reforma autotérmica que pode ser resumida pela equação 20. E inclui-se as equações de 2 a 12 que também são termodinamicamente viáveis.



Esta reação indica que a reforma autotérmica atinge uma operação autossustentada termicamente.

A reforma autotérmica foi amplamente estudada por Grashinsky et al. (2012), e os principais parâmetros envolvidos no processo podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições e resultados do estudo de Grashinsky et al. (2012).

Parâmetros	Condições	Resultados
Temperatura	600 a 1200 K	O aumento da temperatura influencia no aumento da produção de H_2 e CO e na diminuição CH_4 .
Razão vapor de água/etanol	0 a 9	Para razões água/etanol superiores a 3, a produção de hidrogênio atinge um máximo com a temperatura.
Razão molar oxigênio/etanol	0 a 1,25	A adição de oxigênio na alimentação desestimula a produção de hidrogênio e de coque.

Fonte: Autoras.

3.2 APLICAÇÃO EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA

O hidrogênio é o elemento com maior poder calorífico existente, por este motivo, ele pode ser utilizado para enriquecer outros combustíveis (ILBAS; KARYEYEN, 2015).

A reforma embarcada de etanol em motores de combustão interna é um processo que aproveita a energia termoquímica residual da corrente de exaustão (escapamento) do veículo, para favorecer a reação desejada. Ou seja, parte do combustível primário é injetado em um reator catalítico instalado dentro de um circuito de recirculação dos gases de escape, uma tecnologia amplamente utilizada em veículos convencionais, principalmente para a redução das emissões de poluentes locais (LEUNG, 2018).

O catalisador permite que a reação aconteça para produzir um reformado com alto teor de hidrogênio, que pode ser injetado no motor do automóvel, juntamente com a parcela não reformada de etanol. Isso favorece o aumento do poder calorífico do biocombustível e, conseqüentemente, maior eficiência do motor, melhoria na economia de combustível e redução na emissão de gases poluentes como CO_2 , NO_x e de material particulado (MARTIN et al, 2019).

A Tabela 3 apresenta um comparativo entre o poder calorífico inferior e o número de octanagem para diferentes combustíveis.

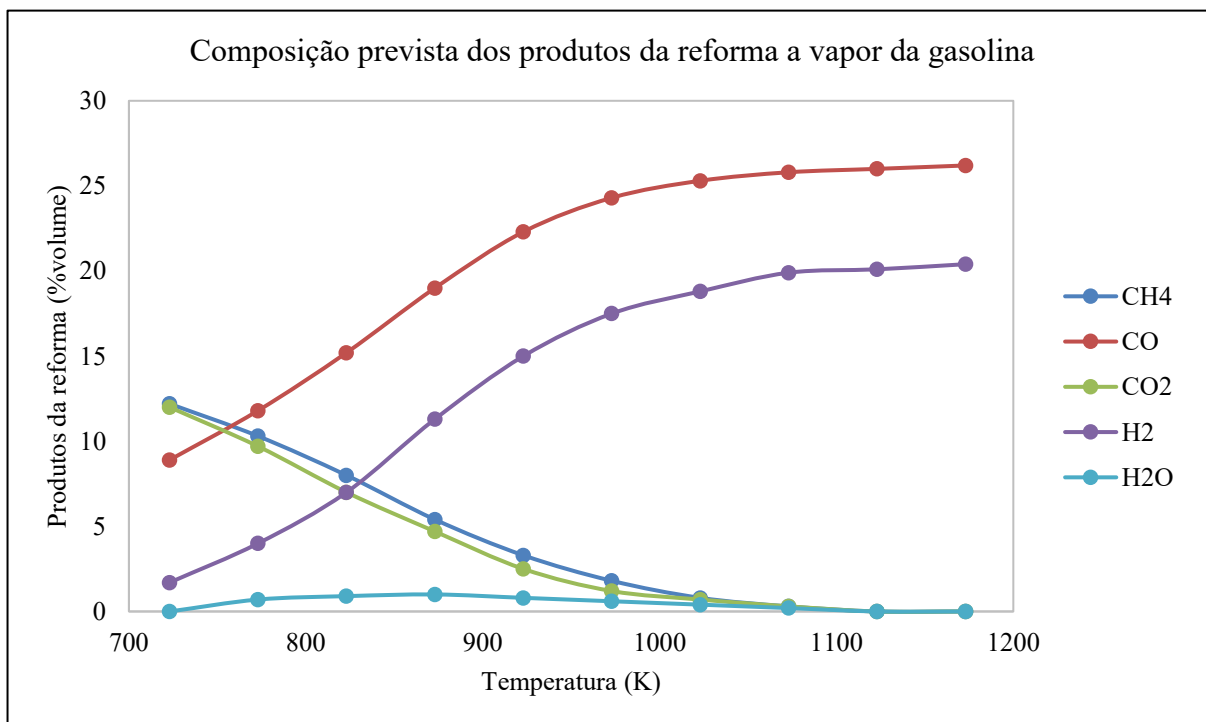
Tabela 3 - Poder calorífico inferior e número de octanagem para diferentes combustíveis.

Combustível	Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)	Número de Octanagem (RON)
Etanol	26,9	107
Gasolina	44	91-99
Hidrogênio	120,0	130
Metano	50,0	120
Monóxido de Carbono	10,1	-

Fonte: LI et al., 2013.

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas de 2014 atribuiu a responsabilidade por cerca de 14% do total de emissões de gases de efeito estufa ao setor de transporte, sendo o dióxido de carbono o mais significativo, respondendo por 80% das emissões globais desses gases. Uma grande parte do CO₂ surge da ineficiência dos motores de combustão interna que irradia calor, requer resfriamento e frenagem e libera gases de escape quentes para a atmosfera (LEUNG, 2018). Portanto, torna-se necessário o estudo e desenvolvimento de novas tecnologias que apresentem fontes de energia alternativas.

Figura 2 - Composição prevista dos produtos da reforma a vapor de gasolina em função da temperatura do escapamento.



Fonte: Autoras "adaptado de" LEUNG, 2018.

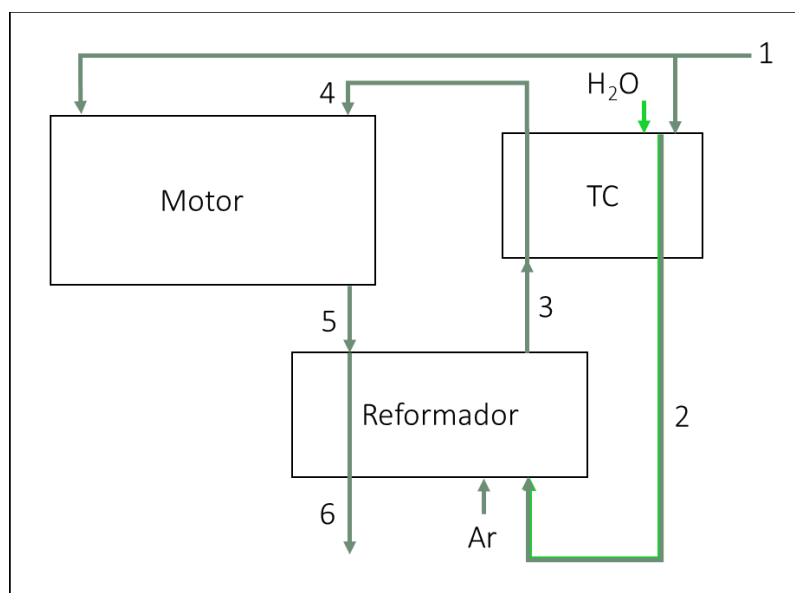
Ayad, et al. (2020) concluíram que a adição de hidrogênio em mistura combustível permitiu que os motores de ignição por centelha obtivessem menor consumo de energia específico durante a frenagem, melhor desempenho e emissões mais baixas.

Leung (2018) estudou em um reator em pequena escala o processo de reforma da gasolina. Após realizar estudos experimentais, utilizando um motor de bancada, Leung alimentou os gases de exaustão e analisou os gases de escape e da reforma e observou que uma vantagem da reforma a vapor é sua capacidade de manter alta eficiência química dentro de uma ampla faixa de operação do motor, como diferentes composições e temperaturas.

A Figura 2 apresenta o percentual volumétrico dos produtos, em função da temperatura, para a reforma a vapor da gasolina. Estudos prévios para a reforma do etanol, utilizando ródio como catalisador, apresentam comportamento análogo acima da temperatura de 1000 K (LEUNG, 2018).

Como pode ser observado na Figura 2, a produção de hidrogênio e monóxido de carbono é máxima na temperatura de 1100 K, enquanto para os demais produtos a quantidade é desprezível.

Figura 3 - Reforma autotérmica de combustível em motor de combustão interna.



Fonte: TARTAKOVSKYA; SHEINTUCH, 2018.

A Figura 3 apresenta uma sequência de etapas para a reforma autotérmica de um combustível em motor de combustão interna. Nesse arranjo, TC é trocador de calor e as correntes representam: 1: combustível primário; 2: mistura pré-aquecida de combustível

primário e água; 3: produto da reforma quente; 4: produto da reforma resfriado; 5: gases de escape do motor; 6: gases de escape do sistema.

O processo ocorre da seguinte forma: o combustível primário (etanol) da corrente 1, se mistura com água e passa por um aquecimento resultando na corrente 2. Em seguida, essa corrente reage com o oxigênio do ar no reformador resultando no produto da reforma na corrente 3, que é resfriada no mesmo trocador de calor onde a mistura de água e combustível foi aquecida. O produto resfriado da reforma, contendo alto teor de hidrogênio, é injetado no motor onde passa pela combustão com a parcela de combustível que não foi reformada (corrente 1). A corrente quente 5, proveniente do processo da combustão, passa pelo reformador no qual a energia residual é aproveitada, para favorecer a reação da reforma. Por fim, os gases de exaustão são liberados para a atmosfera na corrente 6.

O enriquecimento de combustíveis com hidrogênio para uso em motores de ignição por centelha tem sido um tema de crescente interesse na literatura, porém, a maioria desses trabalhos envolvem estudos cujo combustível líquido é a gasolina (AYAD, et al., 2020).

O etanol hidratado, apesar de ter o poder calorífico inferior ao da gasolina, tem maior octanagem (Tabela 3), portanto, o desempenho de potência de um motor de etanol reformado pode ser melhorado usando a taxa de compressão elevada (LI, et al., 2013).

Octanagem é a capacidade que o combustível possui de resistir, em mistura com o ar, dentro da câmara de combustão, ao aumento de pressão e de temperatura sem causar uma autoignição (na prática, uma série de reações podem ocorrer sem que a faísca da vela tenha sido disparada pelo sistema de ignição). Se a autoignição ocorrer, isso resultará em um aumento extremamente rápido da pressão do gás que foi expandido no interior da câmara, provocando uma perda de potência e eventualmente, um superaquecimento (MORAES, 2003).

Quanto maior a octanagem, maior será a resistência do combustível à essa autoignição. Assim, com maior octanagem é possível que os motores operem com maiores taxas de compressão, e, conseqüentemente, maiores potências (MORAES, 2003).

Caso o motor esteja utilizando um combustível de octanagem apropriada, não se obtém maior potência a partir de combustíveis com mais alta octanagem, tendo em vista que o motor já opera em condição ótima. Porém, ao utilizar um combustível abaixo da condição ótima para o motor, a troca por outro de maior octanagem, fará com que o motor opere em condição ótima, possibilitando resultados melhores como aumento de potência e melhoria na economia de combustível (MORAES, 2003).

O etanol também tem a vantagem de ter uma temperatura adiabática de chama elevada, o que poderia levar a uma maior eficiência térmica em motores de ignição por centelha (AYAD, et al., 2020).

3.3 OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA

Nas últimas décadas, vem sendo demonstrado um interesse crescente em utilizar técnicas de modelagem de análise energética, que é baseada na primeira lei da termodinâmica e expressa o princípio da conservação de energia. Pela primeira lei, a quantidade de energia que entra em qualquer reformador em estado estacionário deve ser igual à quantidade de produção do reformador. Colocando de outra forma, a quantidade de calor dos gases de combustão que é convertida em energia química de um novo combustível é determinada pela entalpia da reação de reforma (PASHCHENKO, 2018).

Uma das principais vantagens do processo de reforma autotérmica é sua operação térmica autossustentável. Nesse processo, o oxigênio fornece o calor necessário por meio da reação de oxidação sustentando a reforma a vapor (endotérmica). Portanto, aumentar a proporção de alimentação de oxigênio para etanol diminui a necessidade de calor externo. Como resultado, é possível operar o reformador sem energia externa para resfriamento ou aquecimento, o que o torna valioso do ponto de vista do consumo de energia (KHILA, 2016).

Dessa forma, se faz necessária uma análise energética do processo de reforma autotérmica frente a reforma a vapor, visando a implantação desse sistema em motores de combustão interna.

4 METODOLOGIA

A metodologia para a realização do presente estudo se iniciou com uma revisão permanente na literatura sobre o tema reforma de etanol. As palavras-chaves utilizadas foram: reforma, etanol, hidrogênio, simulação, termodinâmica e otimização.

Foram selecionados diversos artigos publicados na literatura, retirados do Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). A base principal escolhida foi a *Web of Science*.

4.1 ANÁLISE TERMODINÂMICA

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

Para a realização das simulações foi utilizado o modelo termodinâmico ideal e uma análise em relação a influência da pressão utilizada foi feita a fim de definir a melhor condição. Além disso, em toda a faixa de temperatura estudada, a conversão foi maior que 99,9%, podendo considerar que a conversão do etanol foi total, independente da temperatura utilizada.

4.1.1 Reforma a vapor de etanol

Foi realizada uma simulação utilizando o reator de Gibbs no software Aspen Plus[®], assumindo a hipótese simplificadora de um modelo ideal, variando a temperatura entre 400 K e 1200 K, a razão molar de água/etanol (R) de 0 a 9 e a pressão de 1 a 7 bar.

Os cálculos para a análise do equilíbrio termodinâmico foram realizados empregando o método de minimização de energia de Gibbs, utilizando o reator de Gibbs do simulador Aspen Plus[®].

A Tabela 4 apresenta todas as substâncias utilizadas na simulação da reforma a vapor.

Tabela 4 - Substâncias utilizadas na simulação da reforma a vapor.

(Continua)

Substâncias	Fórmula
Etanol	C ₂ H ₅ OH
Água	H ₂ O

Tabela 4 - Substâncias utilizadas na simulação da reforma a vapor.

(Conclusão)

Substâncias	Fórmula
Dióxido de Carbono	CO ₂
Hidrogênio	H ₂
Metano	CH ₄
Monóxido de carbono	CO
Acetaldeído	CH ₃ CHO
Etileno	C ₂ H ₄
Carbono	C

Fonte: Autoras.

4.1.2 Reforma autotérmica de etanol

Com o intuito de reduzir a formação de coque, foi proposto o estudo da reforma autotérmica, nas mesmas condições utilizadas na reforma a vapor, com exceção dos valores da pressão, que foi mantida constante em 1 bar e com acréscimo da razão molar de oxigênio/etanol (Ro) de 0 a 1,5.

Os cálculos para a análise do equilíbrio termodinâmico também foram realizados empregando o método de minimização de energia de Gibbs, com o reator de Gibbs do simulador Aspen Plus®.

As substâncias utilizadas na simulação da reforma autotérmica são as mesmas da reforma a vapor (Tabela 4) com acréscimo de oxigênio (O₂) e nitrogênio (N₂) nas proporções de 21% e 79%, respectivamente, visto que o oxigênio utilizado é proveniente do ar.

4.1.3 Reator de Gibbs

O Aspen Plus® é um dos simuladores de processo mais importantes da indústria química, e inclui operações unitárias padrão e ideais, como o modelo de reação de Gibbs. Como as equações químicas da reforma a vapor de etanol atingem o equilíbrio termodinâmico, o modelo de reator de Gibbs é empregado no software para simular o processo de produção de gás hidrogênio no reformador (YE et al., 2009).

A minimização da energia é realizada no modelo do reator de Gibbs para determinar a composição na qual a energia de Gibbs dos produtos é mínima. Este procedimento é útil quando

todas as reações que ocorrem são desconhecidas ou são em grande número devido a muitos componentes que participam nas reações (YE et al., 2009).

Ao contrário dos modelos cinéticos, no reator de Gibbs, a cinética de reação não é necessária. No entanto, as espécies dos produtos devem ser especificadas (YE et al., 2009), como mostra a Tabela 4.

O reator de Gibbs utiliza como princípio o método de minimização de energia de Gibbs, baseado no fato de que o sistema é termodinamicamente favorável quando sua energia de Gibbs total atinge o seu valor mínimo e seu diferencial é zero para uma determinada temperatura e pressão (PASHCHENKO, 2019).

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (21)$$

A energia de Gibbs total de um sistema é dada pela soma de o potencial químico de todos os componentes:

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (22)$$

O potencial químico de um componente i é dado pela equação 23:

$$\mu_i = \Delta G_{fi}^o + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right) \quad (23)$$

A combinação das equações acima resulta na seguinte expressão para a energia total de Gibbs do sistema, que será minimizado na alimentação de pressão, temperatura e composição especificadas.

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \Delta G_{fi}^o = \sum_{i=1}^N n_i RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right) \quad (24)$$

O programa é capaz de simular uma única fase ou multifase de multicomponentes em equilíbrio. Assim, para a realização da simulação no software, foram selecionadas todas as substâncias envolvidas no processo, incluindo os subprodutos formados durante a reação encontrados nos estudos realizados por Pashchenko (2019) e Graschinsky et al. (2012).

4.2 OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA

A otimização energética foi aplicada visando definir a condição na qual a mistura combustível etanol-produto da reforma apresentasse a maior energia específica, já que, como mencionado no tópico 3.2, este promove maior eficiência do motor, melhoria na economia de combustível e redução na emissão de gases poluentes como CO₂, NO_x e de material particulado (MARTIN et al, 2019).

Os componentes obtidos na saída do reformador são todos inflamáveis e podem ser usados como combustíveis, portanto, não há necessidade de purificar essa corrente (LI, et al., 2013).

A otimização foi analisada a temperatura de 900 K, respeitando a restrição quanto a força motriz necessária para que a reação ocorra, pois, segundo Silvio Sizuo Sumioshi, professor do departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário FEI, “A temperatura dos fumos da combustão, varia com a carga do motor. Em marcha lenta, a temperatura varia entre 573 e 673 K, em marchas moderadas, entre 673 e 973 K, e em alta potência, 1173 K.” Portanto, adota-se a hipótese de que os fumos são liberados a 973 K e saem para a atmosfera a 923 K, após fornecerem energia ao reformador. Além disso, na temperatura analisada, observou-se uma boa produção de hidrogênio, que é o componente com maior poder calorífico entre os envolvidos.

Para a análise, como restrição, as condições que haviam formação de coque foram desprezadas, visto que este contamina o catalisador utilizado, essencial no bom desempenho do processo.

Como hipóteses simplificadoras, foram adotados, para a performance de um veículo, os valores da tabela que segue. O consumo foi definido através da média entre os dez carros mais econômicos de 2020, segundo o INMETRO.

Tabela 5 - Hipóteses simplificadoras adotadas.

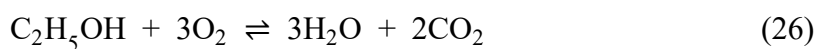
Hipóteses simplificadoras	
Consumo (km/L)	11,06
Velocidade (km/h)	80

Fonte: Autoras.

Com essas hipóteses, foi calculada a vazão molar, em kmol/s, de etanol consumido em um veículo ($F_{C_{etanol}}$), considerando densidade de 0,789 kg/L e massa molar de 46,07 kg/kmol, através da equação com as devidas análises dimensionais.

$$F_{C_{etanol}} = \frac{\text{velocidade}}{\text{consumo}} \cdot \frac{\text{densidade}}{\text{massa molar}} \quad (25)$$

As vazões molares dos outros componentes (F_i) envolvidos na combustão foram calculadas com base na proporção estequiométrica presente na reação de queima:



A taxa de calor presente nos fumos (q) foi calculado com a expressão que segue, considerando temperatura (T) em celsius:

$$q = \sum_i (F_i \cdot \int_{700}^{650} C_{p_i} dT) \quad (27)$$

Sendo i os componentes presentes nos fumos da combustão (CO_2 , N_2 e H_2O) e calor específico (C_p) calculado com os parâmetros presentes na Tabela 6, através da seguinte equação:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (28)$$

Tabela 6 - Parâmetros para fumos da combustão.

Componente	a.10 ³	b.10 ⁵	c.10 ⁸	d.10 ¹²
N ₂	29,00	0,22	0,57	-2,87
CO ₂	36,11	4,23	-2,89	7,46
H ₂ O	33,46	0,69	0,76	-3,59

Fonte: FELDER; ROUSSEAU, 2008.

Para determinar a vazão molar de etanol (F_{etanol}) no reformador, deve-se calcular a entalpia específica do etanol, com os dados fornecidos pela tabela abaixo e com as equações a seguir, considerando temperatura (T) em celsius:

Tabela 7 - Parâmetros para o etanol.

a.10 ³	b.10 ⁵	c.10 ⁸	d.10 ¹²	ΔH vaporização (kJ/mol)
103,1	-	-	-	38,58

Fonte: FELDER; ROUSSEAU, 2008.

$$\Delta H_{etanol} = \Delta H_{vap} + \int_{25}^{627} C_p dT \quad (29)$$

$$F_{etanol} = \frac{q}{Q + \Delta H_{etanol}} \quad (30)$$

O calor no reformador foi determinado pelas simulações do software Aspen Plus[®], sendo representado pela letra Q . Desta forma, é possível determinar a taxa energética (TE) da mistura combustível, com os dados da Tabela 8 e com as equações abaixo.

Tabela 8 - Entalpias de combustão padrão.

Componente	ΔH combustão (kJ/mol)
H ₂	-285,84
CO	-282,99
CH ₄	-890,36
C ₂ H ₅ OH	-1366,91

Fonte: FELDER; ROUSSEAU, 2008.

Considera-se que as correntes dos produtos da reforma e do etanol não desviado (correntes 4 e 1, respectivamente, da Figura 3), são injetadas no motor a temperatura de 298 K.

$$TE_{Produto da reforma} = F_{etanol} (F_{H_2} \cdot \Delta H_{CH_2} + F_{CO} \cdot \Delta H_{CO} + F_{CH_4} \cdot \Delta H_{CH_4}) \quad (31)$$

$$TE_{etanol} = - (1 - \text{fração desviada}_{etanol}) \cdot (F_{C_{etanol}} \cdot \Delta H_{C_{etanol}}) \quad (32)$$

$$\text{fração desviada}_{etanol} = \frac{F_{etanol}}{F_{C_{etanol}}} \quad (33)$$

$$TE_{mistura} = TE_{Produto da reforma} + TE_{etanol} \quad (34)$$

A energia específica da mistura por massa de etanol no sistema (e) foi definida por:

$$e = \frac{TE_{mistura}}{F_{C_{etanol}}} \quad (35)$$

5 ANÁLISE DE RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção destina-se à apresentação dos resultados do presente Trabalho de Conclusão de Curso.

5.1 ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA A VAPOR

Foi avaliada a influência da temperatura, da pressão e da razão de entrada no reator de vapor de água/etanol (R) na formação dos produtos principais como o hidrogênio, assim como a análise de formação de carbono, a qual é indesejada do ponto de vista de contaminação do catalisador.

5.1.1 Análise da influência da pressão

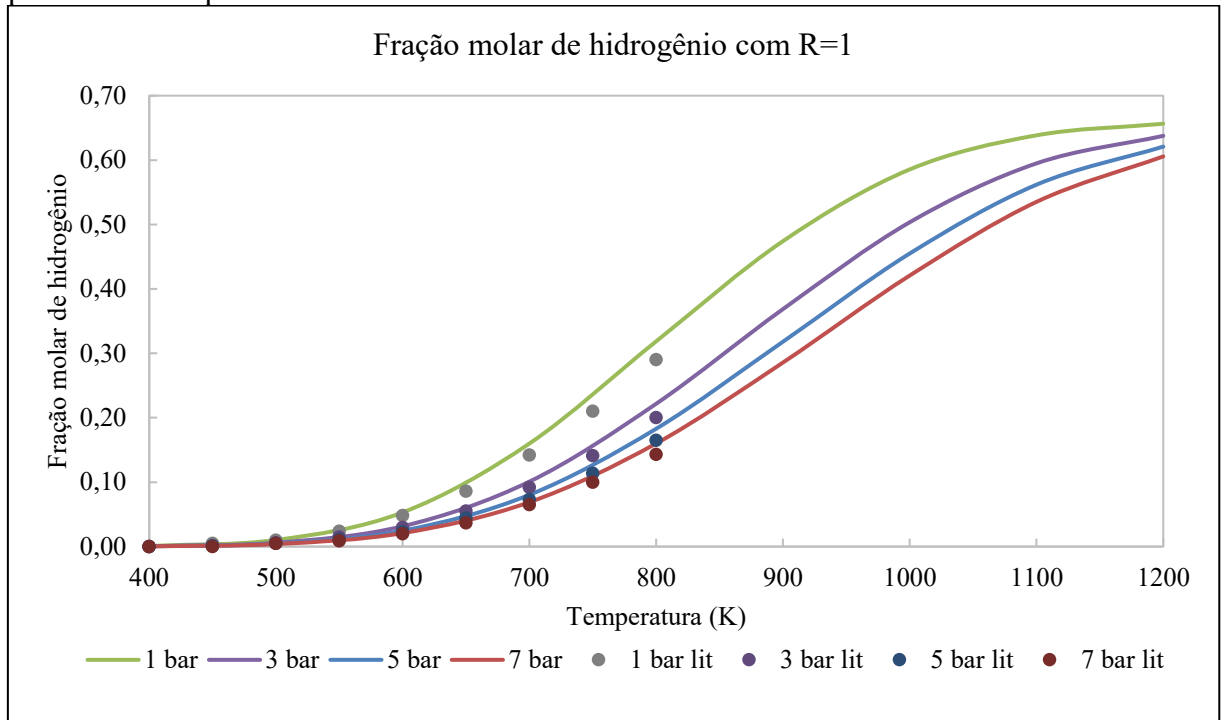
Segundo Garcia e Laborde (1990), a melhor condição para a produção de hidrogênio acontece a temperaturas superiores a 650 K, com água em excesso na alimentação e pressão atmosférica. Entretanto, o estudo em questão baseou-se em um sistema não linear de equações algébricas que foram resolvidas utilizando IMSL, um programa computacional que contém uma coleção comercial de bibliotecas de software para análises numéricas.

Para verificação dos dados, foram realizadas simulações no Software Aspen Plus®, e os resultados mostraram bom desempenho do simulador para a reação a pressão de 1 bar, analisando apenas para as razões de vapor com valores de R=1 e R=2.

A Figura 4 mostra a fração molar de hidrogênio na saída do reformador em função da temperatura, com valor de R igual a 1 e diferentes pressões de operação. Os resultados provenientes dos estudos de Garcia e Laborde (1990) foram citados com a abreviação “lit” de literatura, e a faixa de temperatura utilizada pelos autores foi de 400 a 800 K, diferente do presente estudo, onde foram analisadas as temperaturas de 400 a 1200 K.

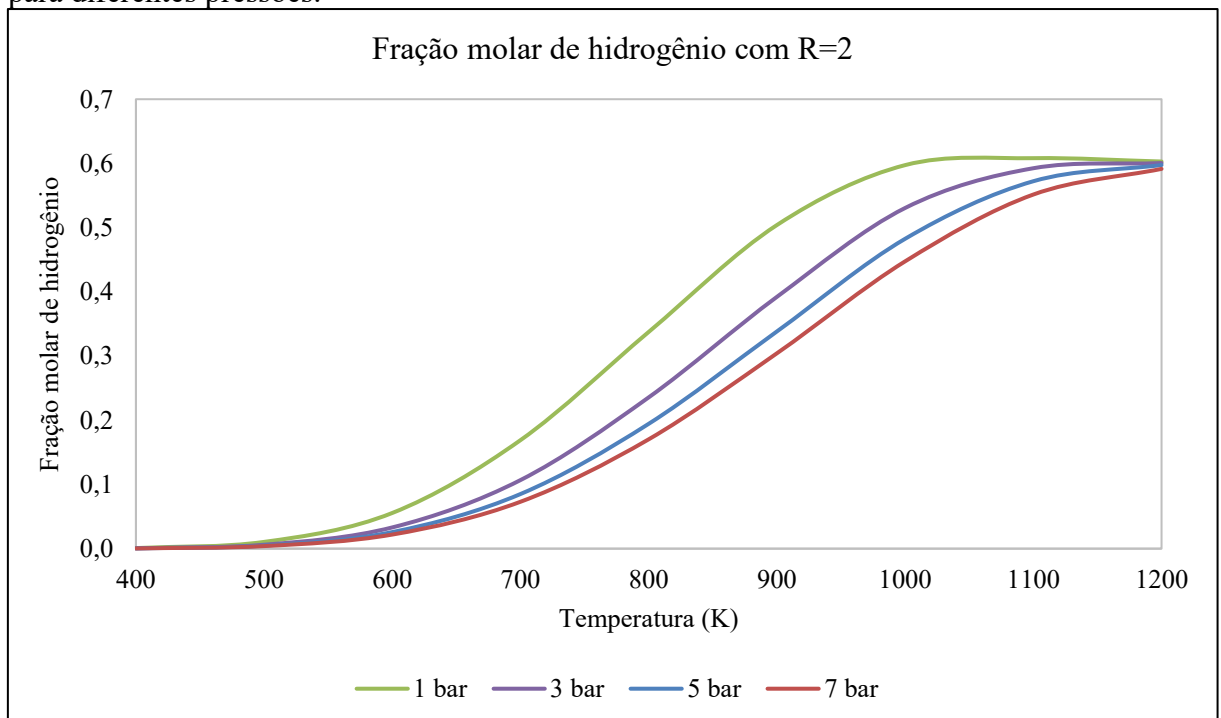
Os resultados obtidos na simulação foram razoáveis quando confrontados com o estudo de Garcia e Laborde (1990), elas possuem comportamento similar. Pode-se observar que em ambos os estudos, com o aumento da pressão, há redução na fração molar de hidrogênio em toda a faixa de temperatura analisada. Isso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

Figura 4 - Gráfico da fração molar de hidrogênio em função da temperatura com valor de $R=1$ para diferentes pressões.



Fonte: Autoras.

Figura 5 - Gráfico da fração molar de hidrogênio em função da temperatura com valor de $R=2$ para diferentes pressões.

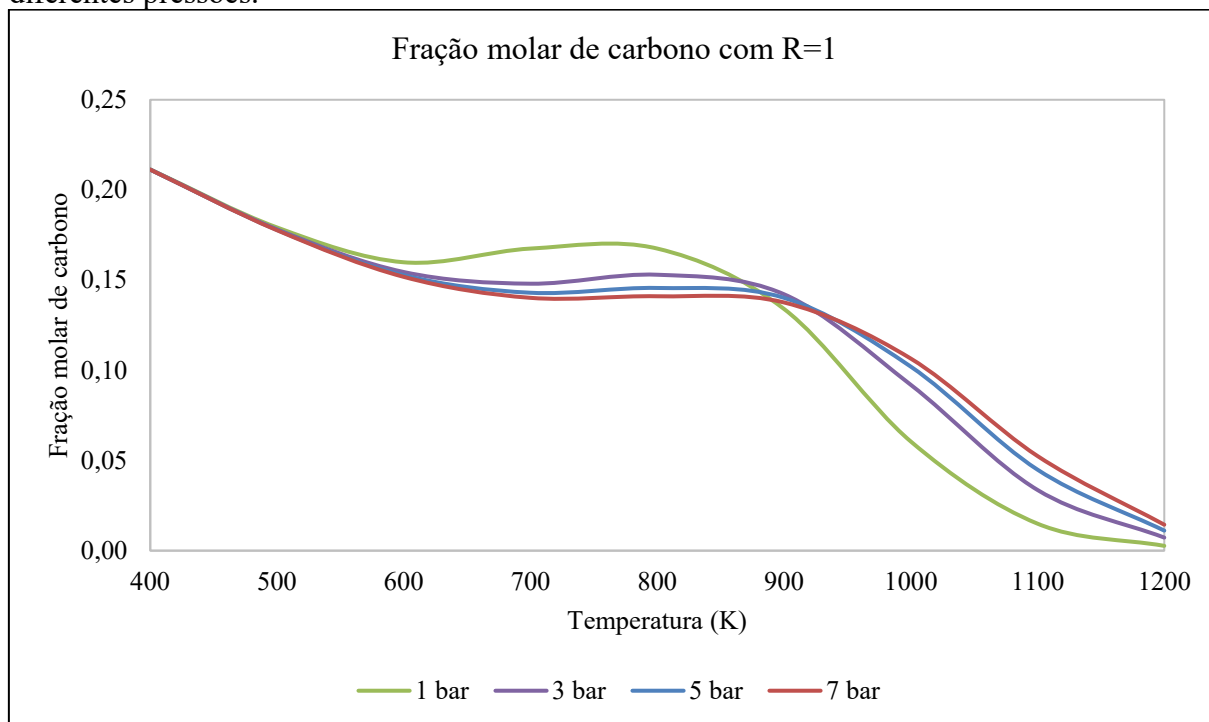


Fonte: Autoras.

Um comportamento similar para o hidrogênio pode ser observado comparando a figura 4 ($R=1$) com a figura 5 ($R=2$).

A Figura 6 mostra a fração molar de coque entre os produtos de saída do reformador em função da temperatura, com valor de R igual a 1 em diferentes pressões de operação.

Figura 6 - Gráfico da fração molar de coque em função da temperatura com valor de $R=1$ para diferentes pressões.

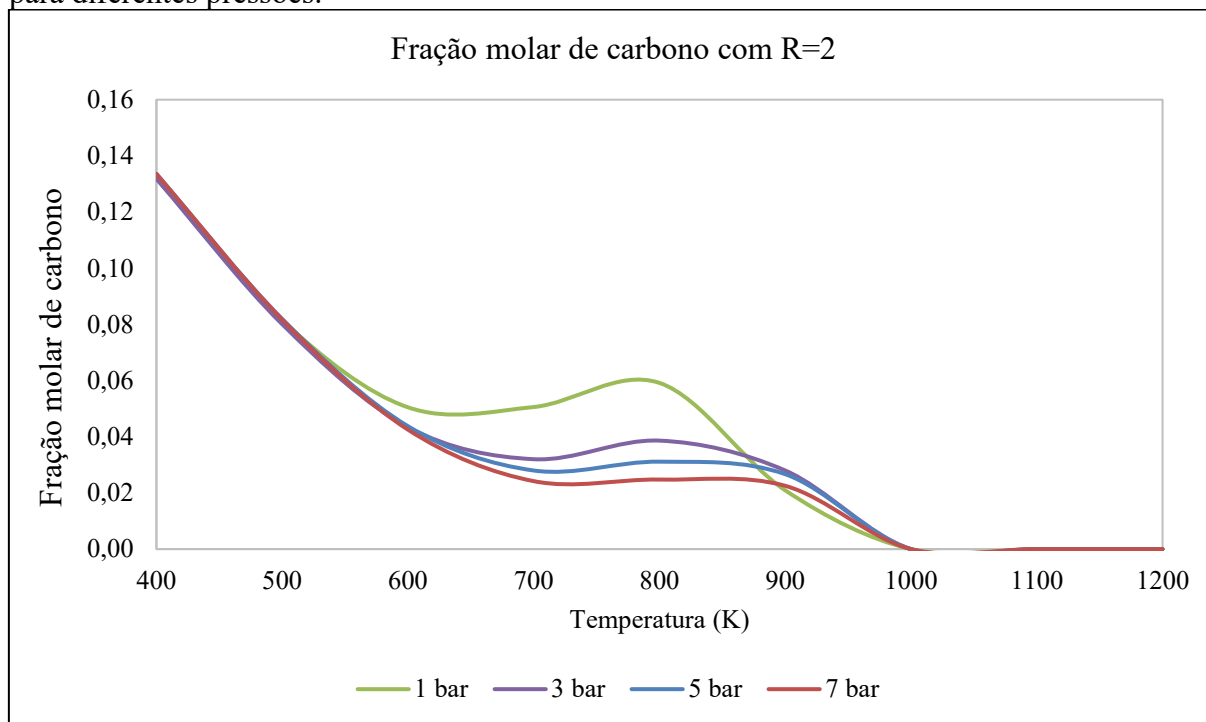


Fonte: Autoras.

Percebe-se que nas temperaturas de 800 e 1000 K, onde existem as maiores diferenças nas frações molares de coque entre as pressões de 1 e 7 bar, o impacto da pressão é razoável. Já até 550 e a 900 K, a variação da fração molar é desprezível.

Na Figura 7, as maiores variações de fração molar entre as pressões de 1 e 7 bar ocorrem a 800 K. Até 550 K e a partir de 950 K, as variações podem ser consideradas desprezíveis.

Figura 7 - Gráfico da fração molar de carbono em função da temperatura com valor de $R=2$ para diferentes pressões.



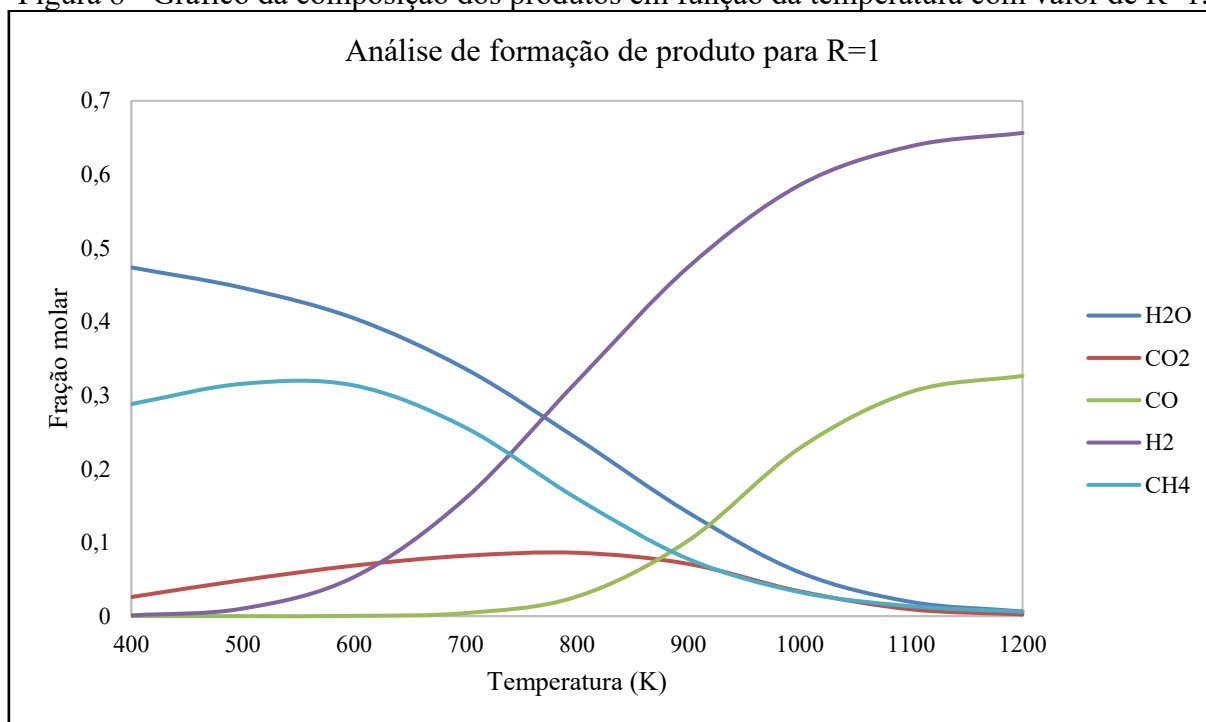
Fonte: Autoras.

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

5.1.2 Análise da formação dos produtos

As Figuras 8, 9 e 10 mostram a composição dos produtos provenientes da reforma em função da temperatura e para os valores de R de 1 a 3. Como os valores obtidos na produção de acetaldeído e etileno foram muito baixos (aproximadamente zero), eles foram desprezados para a análise destes resultados. Nas figuras que seguem, pode-se observar que com o aumento da temperatura, a fração molar de vapor nos produtos diminui, enquanto a de hidrogênio aumenta. Isso se deve ao fato da diminuição da variação da energia de Gibbs para reações em que o vapor é consumido e o hidrogênio é gerado (PASHCHENKO, 2019). Nota-se que além do aumento da fração molar de hidrogênio, há também um aumento na fração do monóxido de carbono.

Figura 8 - Gráfico da composição dos produtos em função da temperatura com valor de $R=1$.

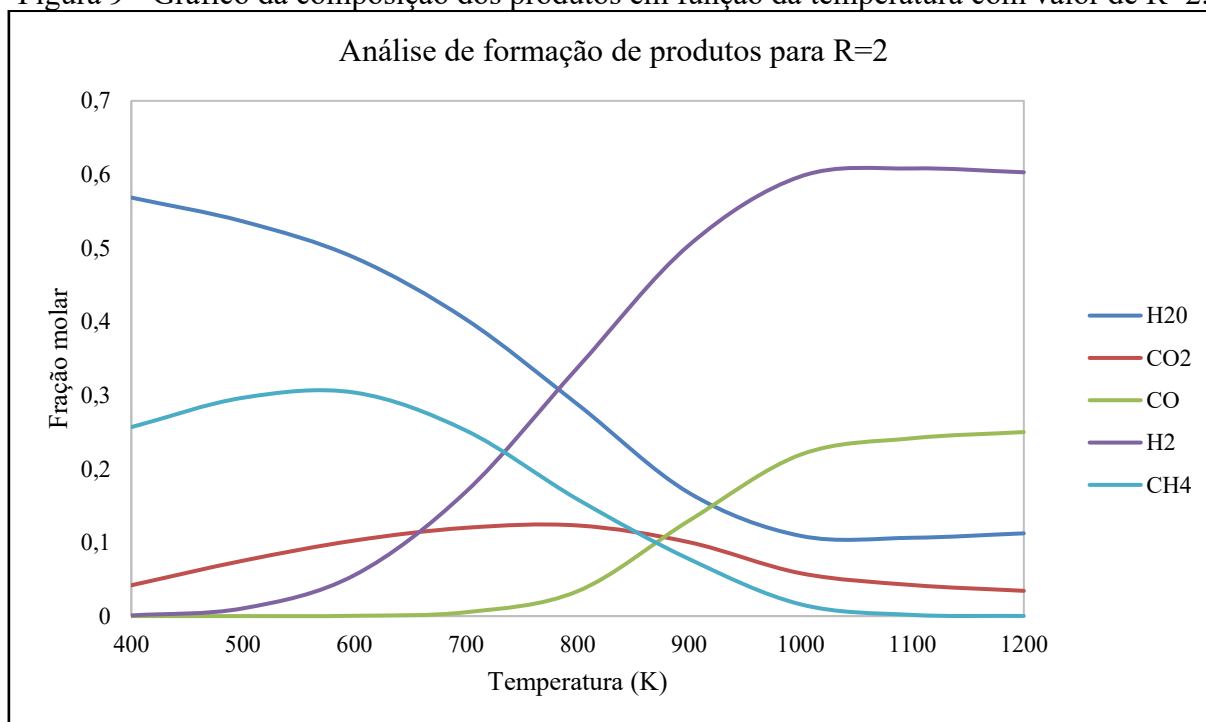


Fonte: Autoras.

Na Figura 8 pode-se verificar que a fração molar máxima de hidrogênio e monóxido de carbono ocorre na temperatura de 1200 K e correspondem, respectivamente, aos valores de aproximadamente 0,66 e 0,33. Já os valores máximos das frações molares para a água e o metano são, respectivamente, 0,47 à temperatura de 400 K e 0,31 a 500 K. O dióxido de carbono é o único composto que apresenta um valor máximo de fração molar a 800 K, com o valor de aproximadamente 0,09.

A partir dos resultados obtidos na Figura 9, percebe-se que a fração molar máxima da água é aproximadamente 0,57 mostrando um aumento quando comparada com a Figura 8. Além disso, o dióxido de carbono continua tendo sua fração molar máxima a 800 K, mas com o valor de 0,12. Ao analisar o comportamento do metano nas duas figuras, nota-se que a 1200 K ele ainda continua sendo produzido, mas com o aumento do valor de R para 2, é possível verificar que a formação desse composto é praticamente desprezível na temperatura próxima de 1050 K. Observa-se também que o metano apresenta praticamente a mesma fração molar máxima com valores de R igual a 1 e 2, nas temperaturas de 500 K e 600 K, respectivamente.

Figura 9 - Gráfico da composição dos produtos em função da temperatura com valor de $R=2$.



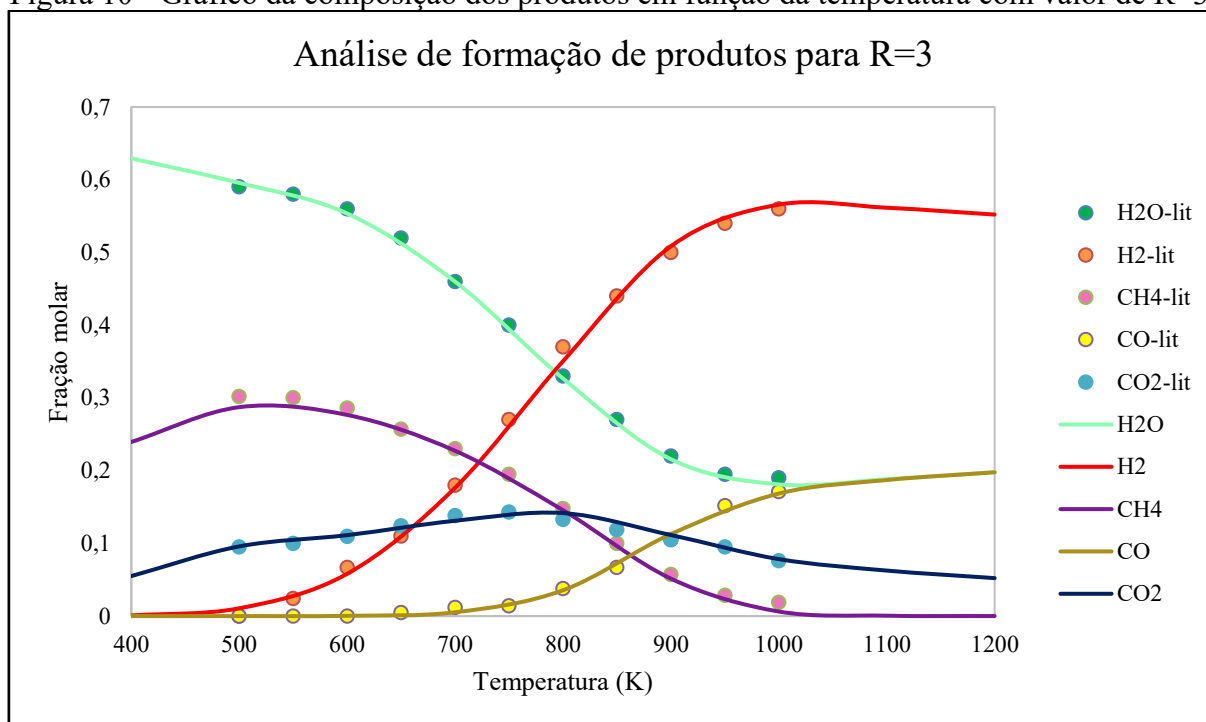
Fonte: Autoras.

Com relação aos outros componentes, hidrogênio e monóxido de carbono, o comportamento da fração molar em função da temperatura segue a mesma tendência do que as encontradas na Figura 8. Todavia, ocorreu uma pequena diminuição nos valores para esses compostos. Na Figura 9 o hidrogênio possui valor máximo de fração molar de 0,6 e o monóxido de carbono de 0,25.

A Figura 10 mostra a influência da temperatura com valor de $R=3$ nas frações molares dos componentes e, compara os resultados apresentados no presente estudo com os estudos de Pashchenko (2019), citado com a abreviação “lit” de literatura.

Ao aumentar o valor de R para 3, percebe-se que tanto a fração de H_2 quanto a de CO diminuem na temperatura de 1200 K, quando comparada com valores de R igual a 1 e 2 (Figuras 8 e 9). Na Figura 10, a fração molar do hidrogênio é de aproximadamente 0,55 e a do monóxido de carbono de 0,19. Continuando a análise do H_2 , é perceptível que o valor máximo da fração molar deste composto acontece a 1000 K com o valor de 0,57 e em seguida há uma pequena diminuição da concentração. Esse comportamento é diferente da Figura 9, na qual a concentração se mantém praticamente constante e da Figura 8, que tende a aumentar com a elevação da temperatura.

Figura 10 - Gráfico da composição dos produtos em função da temperatura com valor de $R=3$.



Fonte: Autoras.

Entretanto, para os compostos CO_2 e H_2O , nota-se um pequeno aumento da fração molar, com valores de 0,14 e 0,63, respectivamente. Outra diferença que há na Figura 10, em relação as Figuras 8 e 9 é a composição do metano a 1000 K, nesta temperatura, a composição é praticamente zero e tanto a água quanto o monóxido de carbono possuem aproximadamente a mesma composição.

As figuras anteriores também mostram que mesmo a altas temperaturas, o vapor residual está nos produtos de reforma. Para o sistema termoquímico de recuperação de calor é um fato negativo, uma vez que isso leva ao desperdício de calor no vapor produção no gerador de vapor (PASHCHENKO, 2019).

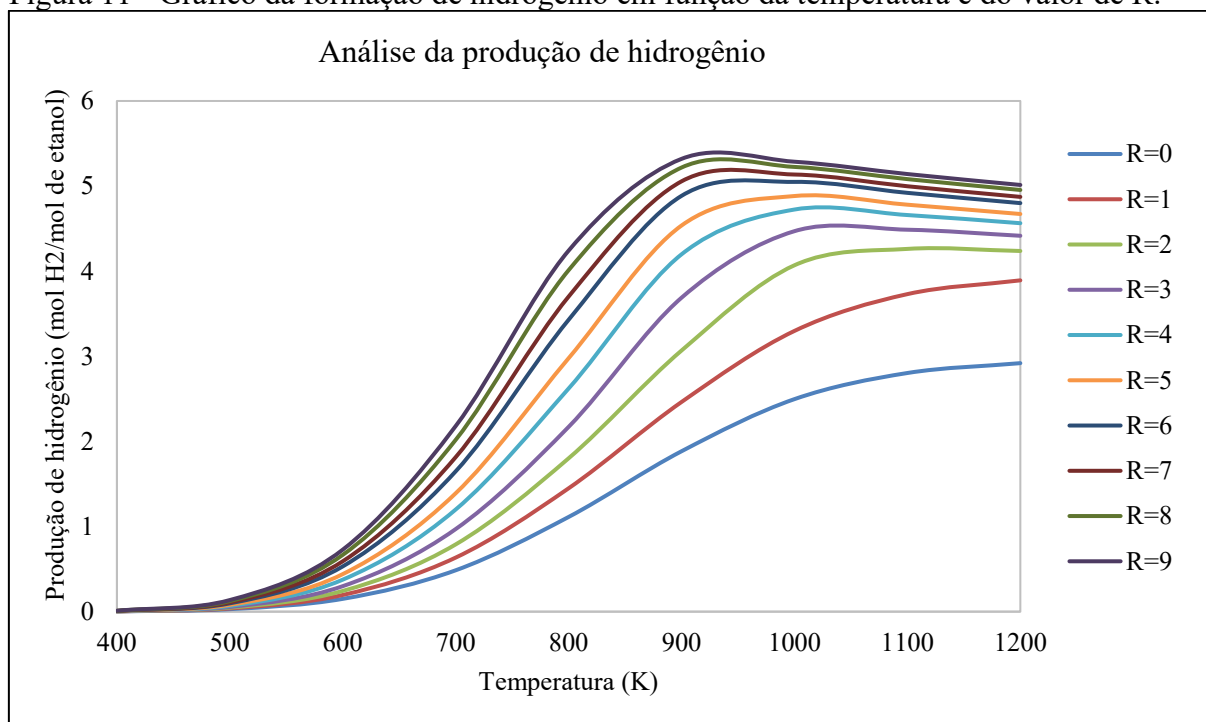
Também é possível verificar na Figura 10 que os resultados obtidos experimentalmente nesta pesquisa coincidem com os apresentados no estudo de Pashchenko (2019).

Com a finalidade de aprofundar a análise, cada composto foi analisado separadamente com diferentes temperaturas e razões molares de alimentação de vapor/etanol.

5.1.2.1 Produção de hidrogênio

A Figura 11 apresenta a influência da razão de vapor de água/etanol e da temperatura na formação do produto desejado hidrogênio.

Figura 11 - Gráfico da formação de hidrogênio em função da temperatura e do valor de R.



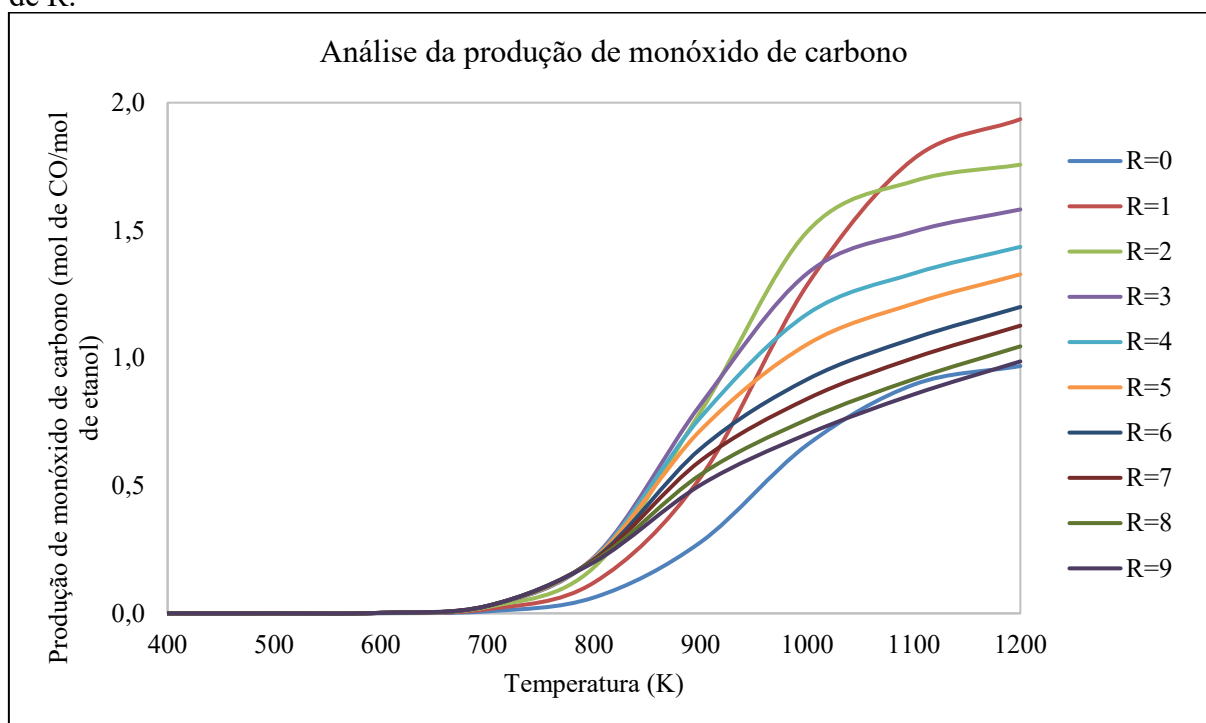
Fonte: Autoras.

A 600 K a produção de hidrogênio começa a crescer com mais relevância, sendo o maior valor obtido de 5,3 mol de H₂/mol de etanol, com uma temperatura de 900 K e uma razão de entrada de vapor de água e etanol igual a 9. Além disso, é possível perceber que ao aumentar o valor de R, a temperatura de maior formação de hidrogênio diminui.

5.1.2.2 Produção de monóxido de carbono

O monóxido de carbono é um dos subprodutos da reação. O ideal para se obter hidrogênio na reforma a vapor de etanol é que o teor de CO seja baixo. Portanto, foi realizado uma análise da produção de CO em função da temperatura e da razão, como mostra na Figura 12.

Figura 12 - Gráfico da formação de monóxido carbono em função da temperatura e do valor de R.



Fonte: Autoras.

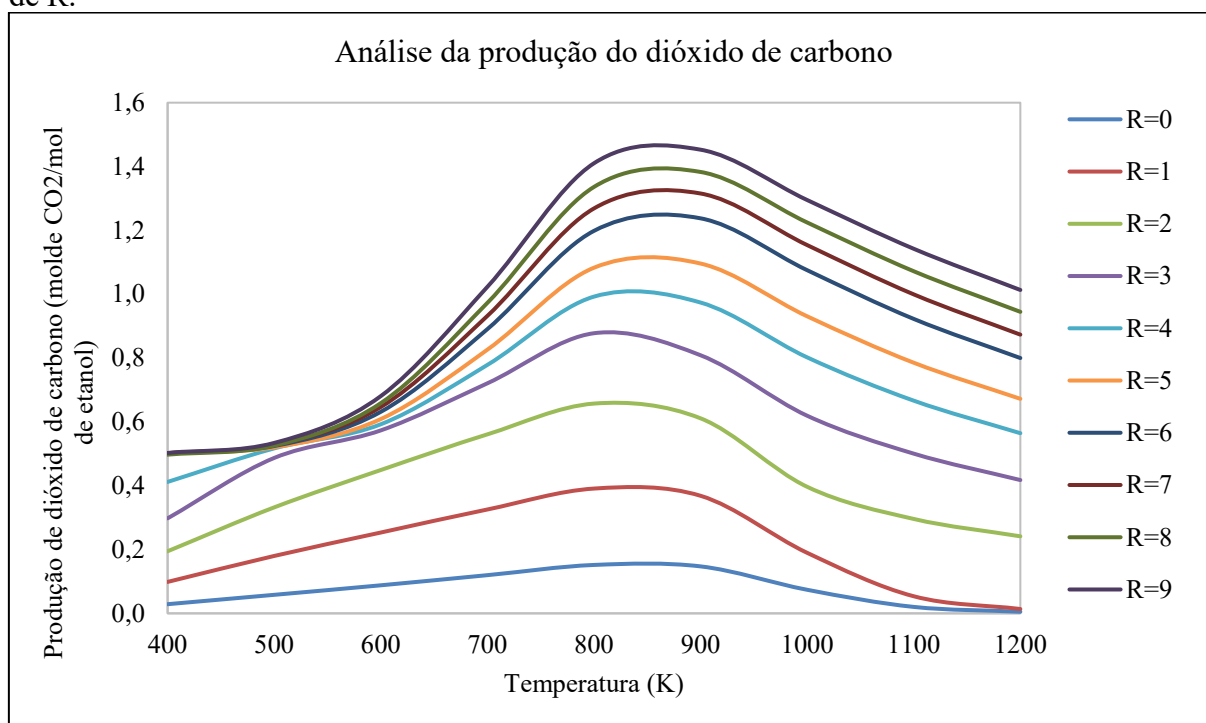
Observa-se que a partir de 700 K a produção de monóxido de carbono passa a ser significativa. Conforme a temperatura aumenta, a formação de CO também cresce. Com relação a razão de vapor e etanol nota-se que ao aumentar o valor de R (exceto R=0), a produção de CO diminui.

5.1.2.3 Produção de dióxido de carbono

O dióxido de carbono é outro produto importante para ser analisado. A Figura 13 relaciona a formação de gás carbônico em função da temperatura e da razão de alimentação do vapor e etanol.

É possível concluir que a formação de dióxido de carbono eleva-se ao aumentar a quantidade de vapor de água na alimentação. Além disso, para todas os valores de R estudados, a produção do dióxido de carbônico alcança valores máximos entre as temperaturas de 800 K e 900 K.

Figura 13 - Gráfico da formação de dióxido de carbono em função da temperatura e do valor de R.



Fonte: Autoras.

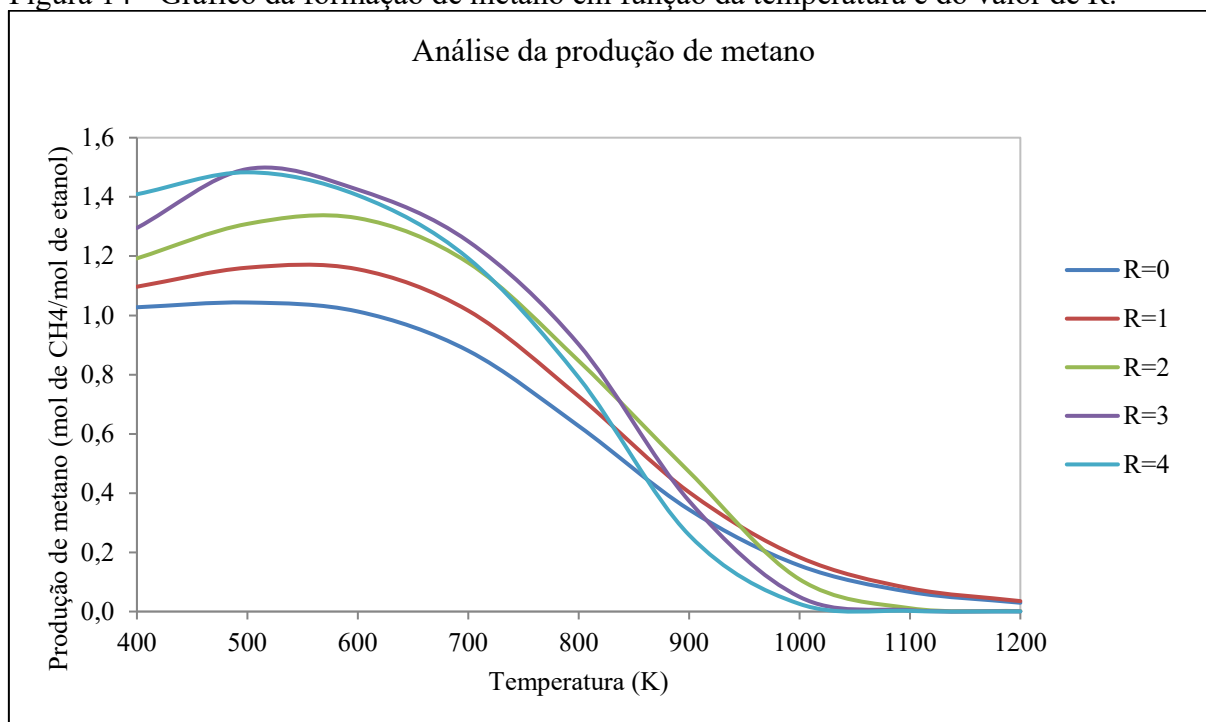
5.1.2.4 Produção de metano

De acordo com Grashinsky et al. (2012), o único produto que compete com o H₂ por átomos de hidrogênio é o metano. Assim, espera-se que suas produções apresentem comportamentos opostos. A análise da produção de CH₄ em função da temperatura e do valor de R pode ser observada na Figura 14.

Nota-se que a produção de metano tende a aumentar levemente e depois diminuir até não obter mais metano. Para valores de R=0 e R=1, as curvas apresentam um comportamento similar, com produção de CH₄ desprezível na temperatura de 1200 K. Ao aumentar a quantidade de vapor de água na alimentação, percebe-se que a formação de metano tende a cessar em temperaturas menores.

A análise dos resultados foi realizada com uma faixa de valores de R de 0 a 4, para uma melhor visualização da figura. Para R>4 as curvas apresentam comportamentos similares, de modo que quanto maior a quantidade de água na alimentação, menor será a temperatura para que a formação de metano seja nula.

Figura 14 - Gráfico da formação de metano em função da temperatura e do valor de R.



Fonte: Autoras.

5.1.2.5 Produção de carbono

Segundo Rosseti, Compagnoni e Torli (2015), o carbono é um componente com uma certa estabilidade termodinâmica nas condições de operação da reforma a vapor de etanol e pode induzir a desativação do catalisador.

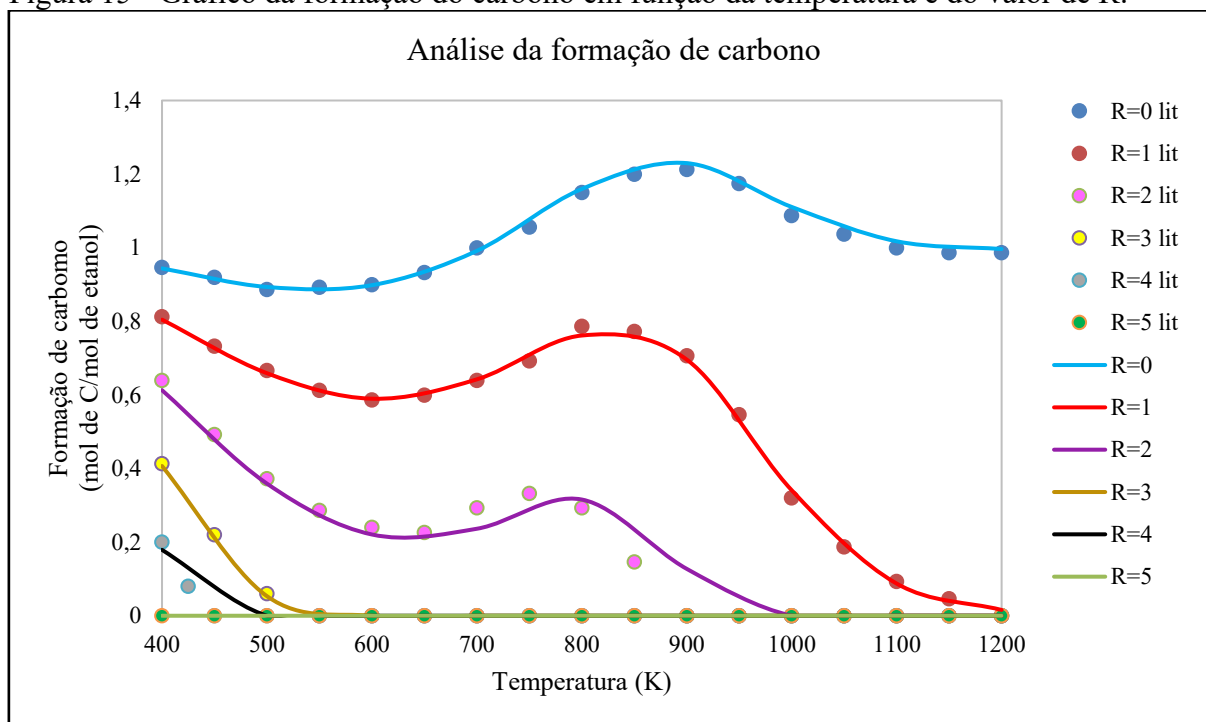
Logo, a obtenção de carbono nos reformadores a vapor de etanol é outro fator que precisa ser considerado. Há estudos na literatura que mostram que esta produção que esta produção pode ser controlada melhorando a resistência à formação de coque dos catalisadores (ÖZKARA-AYDINOĞLU, 2010).

Na Figura 15 é apresentado o comportamento da formação do carbono em função da temperatura e do valor de R. Além disso, a figura compara os resultados apresentados no presente estudo com os estudos de Grashinsky et al. (2012), citado com a abreviação “lit” de literatura.

É possível notar que à medida que a razão de alimentação aumenta, a produção de carbono diminui, e que a partir de R=5 não há mais formação de carbono para a faixa de temperatura estudada. Além disso, observa-se que somente para R=0 a formação de carbono continua acontecendo a altas temperaturas. Esse comportamento não é observado para outros

valores de R, o que mostra que o valor da razão de alimentação influencia diretamente na diminuição da formação de carbono.

Figura 15 - Gráfico da formação do carbono em função da temperatura e do valor de R.



Fonte: Autoras.

Ao comparar os resultados obtidos nas simulações com aqueles publicados no estudo de Grashinsky et al. (2012), é possível observar que a formação de carbono, em função da temperatura, apresenta comportamento semelhante em todas as razões molares, exceto para $R=2$. Esta diferença possivelmente se deve ao fato de os autores não apresentarem as condições nas quais as simulações foram realizadas.

Vale ressaltar também, que as análises realizadas para os compostos hidrogênio, monóxido de carbono e metano são comparáveis aos valores obtidos por Grashinsky et al. (2012). O dióxido de carbono foi o único componente que não foi analisado nas mesmas condições da pesquisa mencionada.

5.2 ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA AUTOTÉRMICA

Para a análise da reforma autotérmica foram comparadas a influência do vapor de água apenas para valores de $R=1$ e $R=5$.

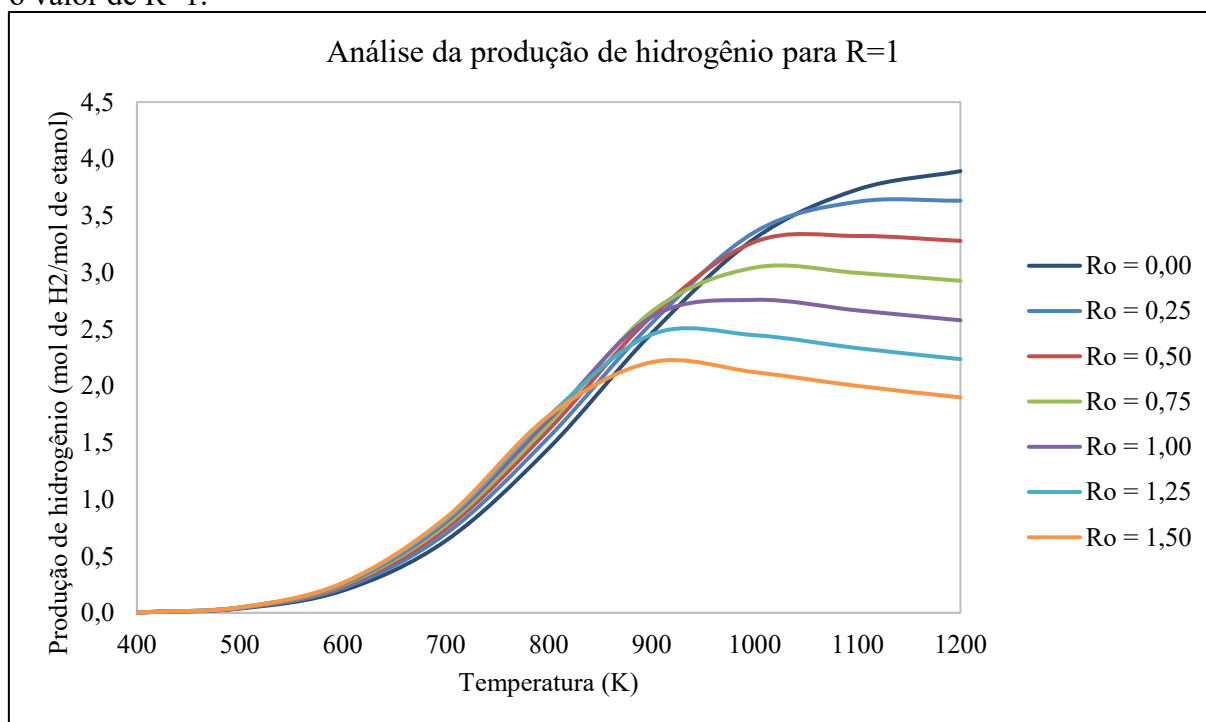
Foi realizada uma comparação com os resultados obtidos na literatura, apresentados no estudo de Grashinsky et al. (2012), que estão citados na figura com a abreviação “lit” de literatura.

5.2.1 Produção de hidrogênio

A Figura 16 apresenta a influência das razões de oxigênio/etanol e da temperatura na formação de hidrogênio.

A produção de hidrogênio aumenta até uma determinada temperatura na qual a formação se estabiliza e depois parece diminuir com o aumento da temperatura. À medida que o valor de R_o aumenta, a temperatura para obter a maior formação de hidrogênio diminui. Por exemplo, a produção máxima de H_2 para $R_o=0,75$ acontece na temperatura de 1000 K, enquanto para $R_o=1,5$ ocorre em 900 K. Vale notar que em temperaturas abaixo de 850 K, a influência de oxigênio é pequena, favorecendo a produção. Acima dessa temperatura, quanto maior R_o , menor a formação de hidrogênio.

Figura 16 - Gráfico da formação do hidrogênio em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=1$.



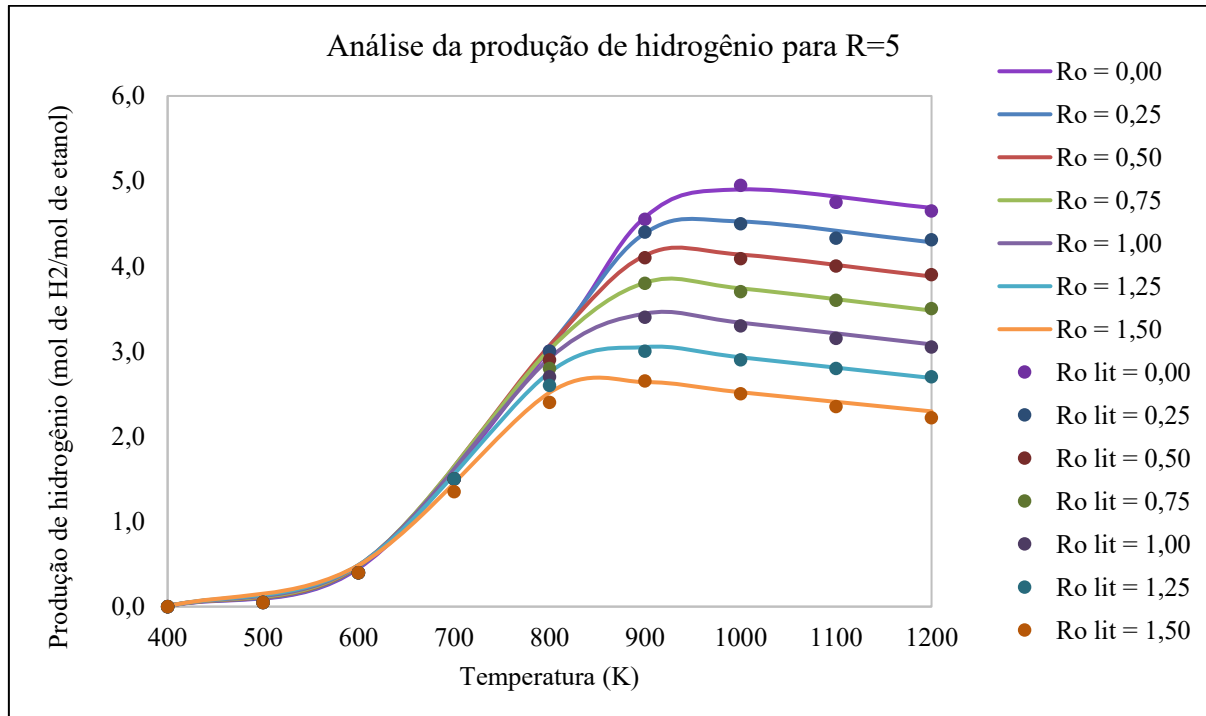
Fonte: Autoras.

Observa-se que a curva de $R_o=0$ (reforma a vapor) tende a formar mais hidrogênio em relação a injeção de oxigênio nas temperaturas acima de 1050 K. Contudo, é visível que até 850 K esta curva produz menos quantidade de H_2 , mas quando uma curva com O_2 se estabiliza, ela tende a formar mais H_2 . Por exemplo, na temperatura de 900 K, com $R_o=0$ forma-se mais H_2 do que em $R_o=1,25$, sendo os respectivos valores de 2,5 e 2,2 mol de H_2 /mol de etanol.

A Figura 17 apresenta a influência das razões de oxigênio/etanol de 0 a 1,5 e das temperaturas de 400 K a 1200 K na formação de hidrogênio para $R=5$.

É possível concluir que para $R=5$ o aumento da razão oxigênio/etanol também faz com que a formação de hidrogênio diminua, mostrando que, neste caso, a reforma a vapor é melhor do que a autotérmica. As curvas são semelhantes, apresentam um ponto máximo de formação de hidrogênio e tendem a diminuir uniformemente entre as temperaturas de 900 K e 1200 K. Além disso, em comparação com a produção de hidrogênio para o valor de $R=1$, percebe-se que para o valor de $R=5$, foi obtida uma maior formação de hidrogênio para uma mesma temperatura.

Figura 17 - Gráfico da formação do hidrogênio em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=5$.



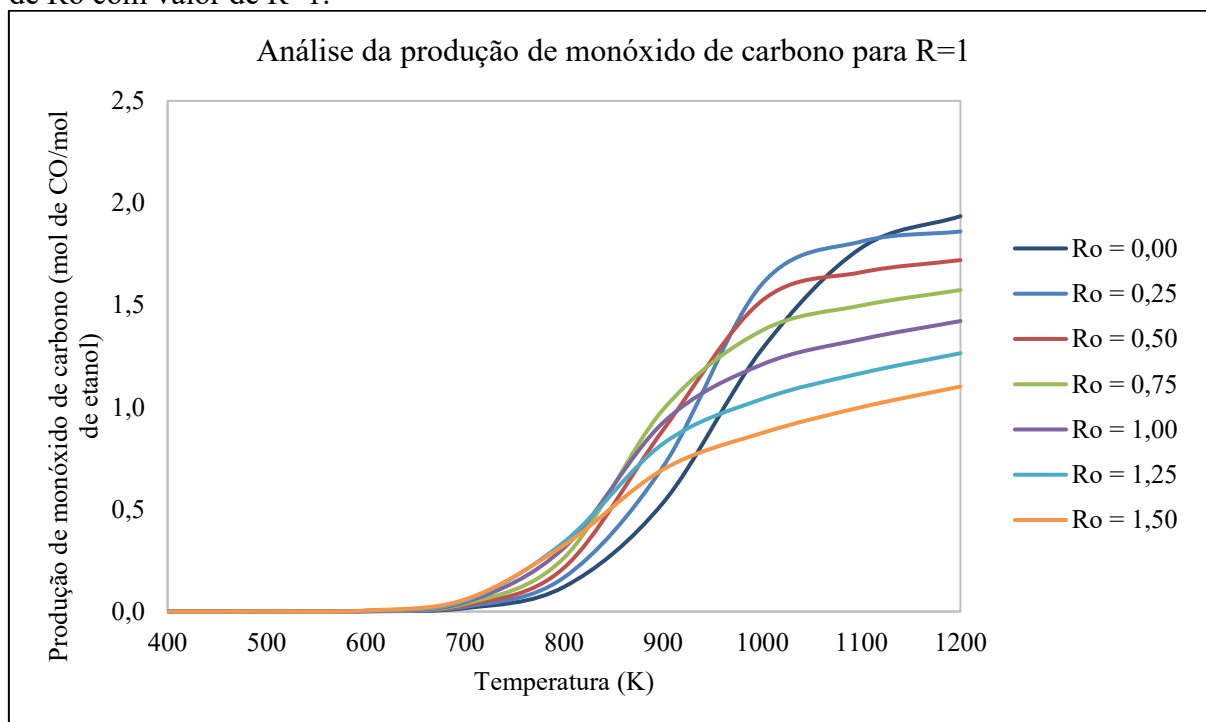
Fonte: Autoras.

5.2.2 Produção de monóxido de carbono

A Figura 18 mostra a análise realizada da produção de monóxido de carbono em função da temperatura e da razão de oxigênio para $R=1$.

A produção de monóxido de carbono começa a ser significativa a partir da temperatura de 700 K. É possível observar, que o aumento da temperatura favorece a produção de monóxido de carbono. A curva de $R_o=0$ tende a formar mais monóxido de carbono em relação $R_o>0$ nas temperaturas acima de 1100 K. Porém é visível que até 800 K a curva da reforma a vapor produz menor quantidade de CO.

Figura 18 - Gráfico da formação do monóxido de carbono em função da temperatura e do valor de R_o com valor de $R=1$.



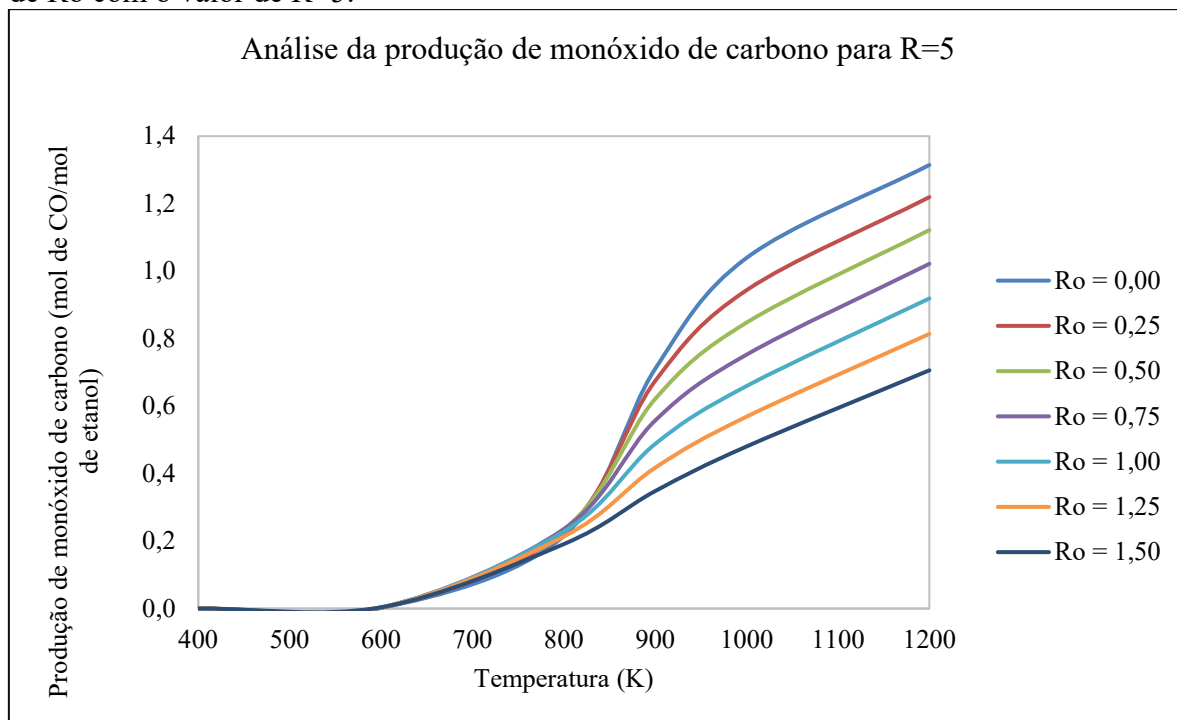
Fonte: Autoras.

A Figura 19 mostra a análise realizada da produção de monóxido de carbono em função da temperatura e da razão de oxigênio para $R=5$.

O aumento de oxigênio no processo diminui a formação de monóxido de carbono, um produto indesejado, viabilizando nessa condição a reforma autotérmica. Com o aumento da temperatura, o comportamento das curvas tende a ser semelhante até a temperatura de 800 K. A partir desse valor, há uma formação significativa de CO, principalmente para baixos valores

de R_o . Com valores de $R=1$, a formação de monóxido carbono é significativamente menor para uma mesma temperatura.

Figura 19 - Gráfico da formação do monóxido de carbono em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=5$.

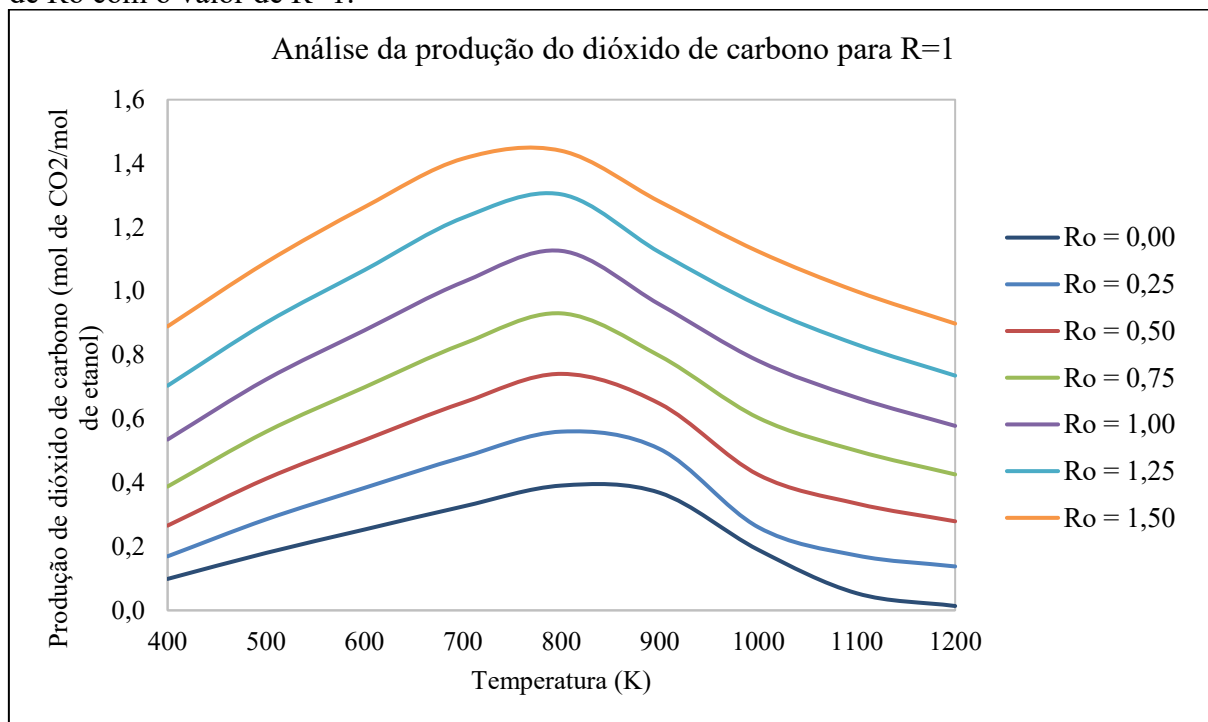


Fonte: Autoras.

5.2.3 Produção de dióxido de carbono

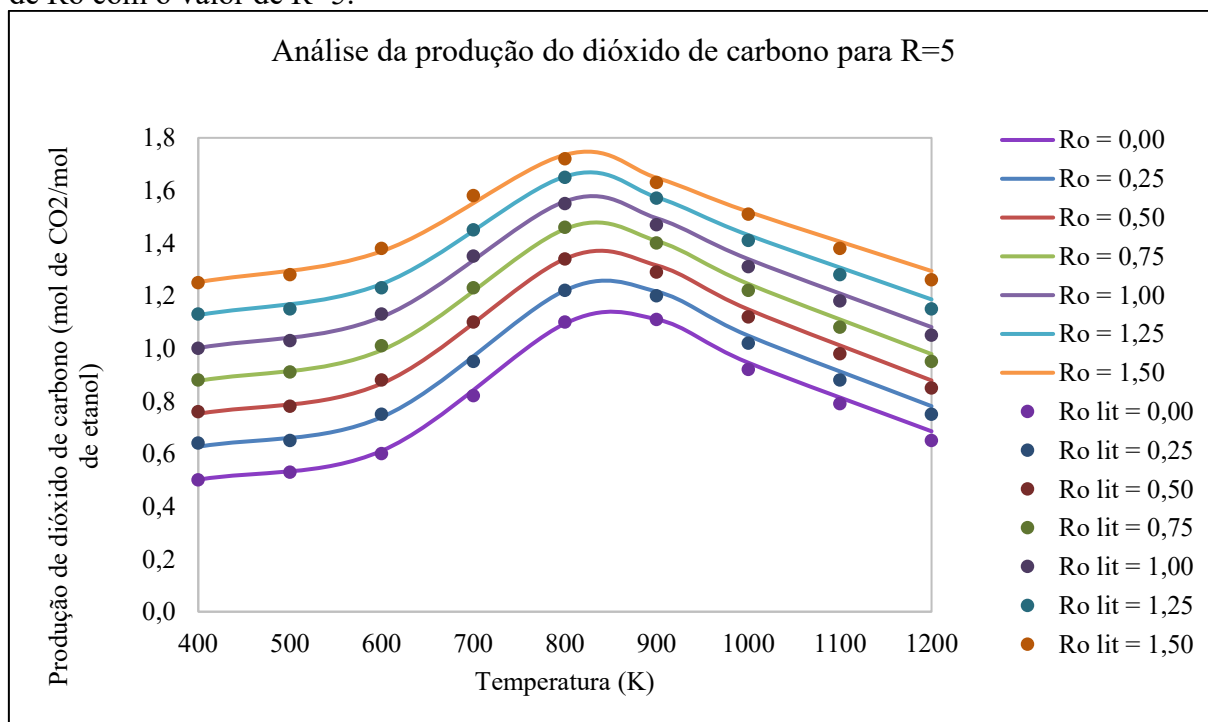
Como mencionado anteriormente, o dióxido de carbono é um produto indesejável da reação estudada. Por conta disso, foi realizada uma análise da influência da temperatura e da razão de oxigênio e etanol na produção de CO_2 , em diferentes razões de vapor de água e etanol, a fim de comparar o efeito da razão vapor de água/etanol sobre o processo. Os resultados dessa análise são apresentados na Figura 20, com valor de $R=1$, e na Figura 21, com valor de $R=5$.

Figura 20 - Gráfico da formação do dióxido de carbono em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=1$.



Fonte: Autoras.

Figura 21 - Gráfico da formação do dióxido de carbono em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=5$.



Fonte: Autoras.

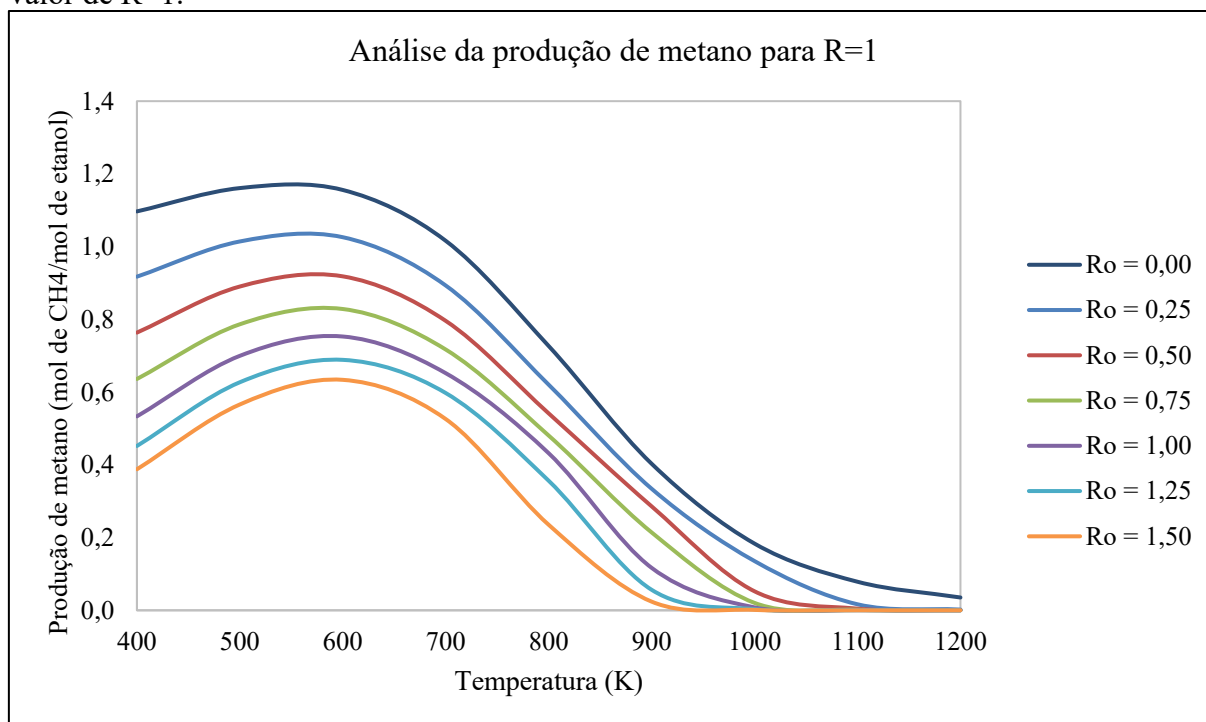
As figuras mostram que quanto maior a quantidade de oxigênio na alimentação do reator, maior é a formação de dióxido de carbono, concluindo que a reforma a vapor é adequada para produção deste composto. Nessas figuras, é possível notar que o CO_2 apresenta um valor de produção máximo em temperaturas entre 800 K e 900 K, similar ao comportamento da reforma à vapor. Além disso, pode-se observar que o aumento da quantidade de vapor, eleva a produção de dióxido de carbono.

5.2.4 Produção de metano

A fim de analisar a formação de metano na reforma autotérmica, foi estudada a influência da temperatura e da razão de oxigênio e etanol em diferentes razões de vapor de água e etanol. Os resultados dessa análise são apresentados na Figura 22, com valor de $R=1$, e na Figura 23, com valor de $R=5$.

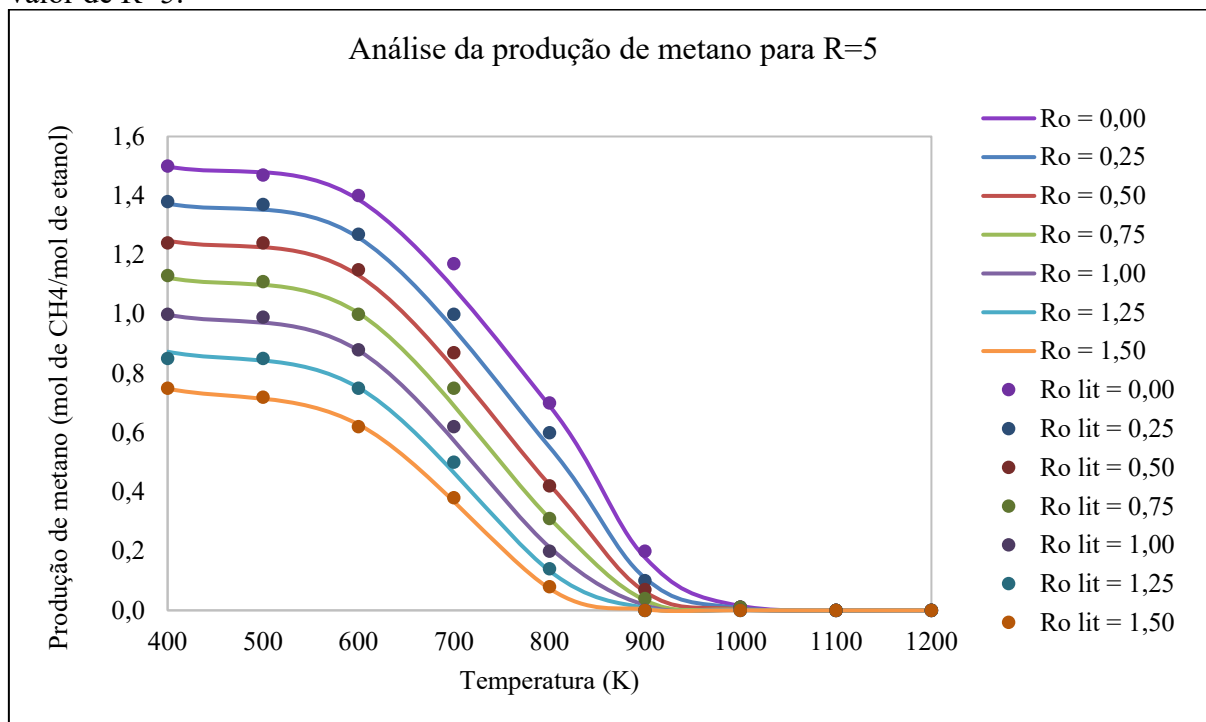
Conforme mostra a Figura 22, a produção do metano aumenta com a temperatura até aproximadamente 600 K. A partir desta temperatura, é clara a diminuição da produção de metano com o aumento da temperatura alcançando valores desprezíveis a partir de 900 K.

Figura 22 - Gráfico da formação do metano em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=1$.



Fonte: Autoras.

Figura 23 - Gráfico da formação do metano em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=5$.



Fonte: Autoras.

Com relação a razão de oxigênio/etanol, percebe-se que aumentando o valor de R_o , diminui-se a produção de metano e sua formação tende a cessar em temperaturas menores.

Comparando com a Figura 23, na faixa de temperatura estudada, a produção de metano para $R=5$ apresenta um valor máximo de formação a 400 K. O aumento do valor de R_o , também diminui a produção de metano, sendo a reforma a vapor favorável à produção deste componente, nos dois casos. Exemplificando, para $R_o=0,25$, a produção de metano é interrompida a $T=1100$ K para $R=1$, já em $R=5$ isso acontece a $T=1000$ K. Dessa forma, a faixa de temperatura para interromper a produção do metano é menor para uma maior razão de vapor de água/etanol.

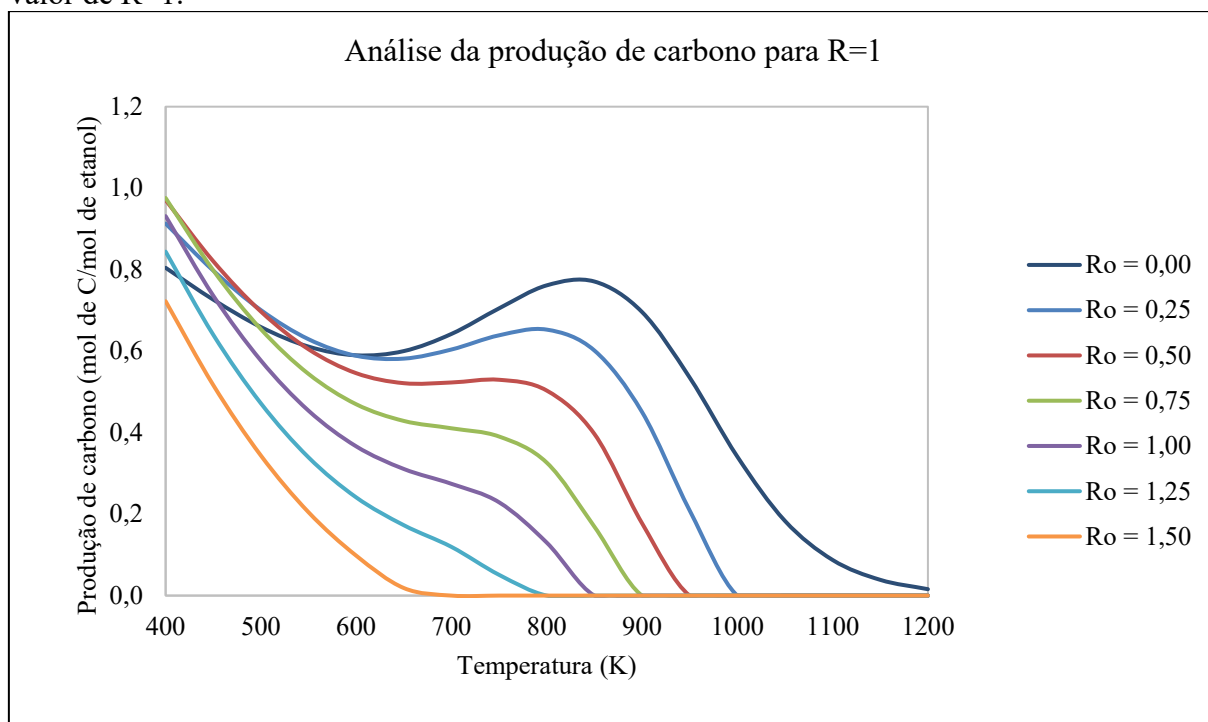
5.2.5 Produção de carbono

Na Figura 24 foi analisada a influência da temperatura e da adição de oxigênio na alimentação para a formação de carbono.

A adição de oxigênio na alimentação influencia diretamente na diminuição da produção de carbono, pois quanto maior o R_o , menor a quantidade de produto gerado, comprovando que a reforma autotérmica colabora para a não formação de coque. Além disso, observa-se que à

medida que a razão de oxigênio e etanol aumenta, a formação de carbono tende a cessar em temperaturas menores.

Figura 24 - Gráfico da formação do carbono em função da temperatura e do valor de R_o com o valor de $R=1$.



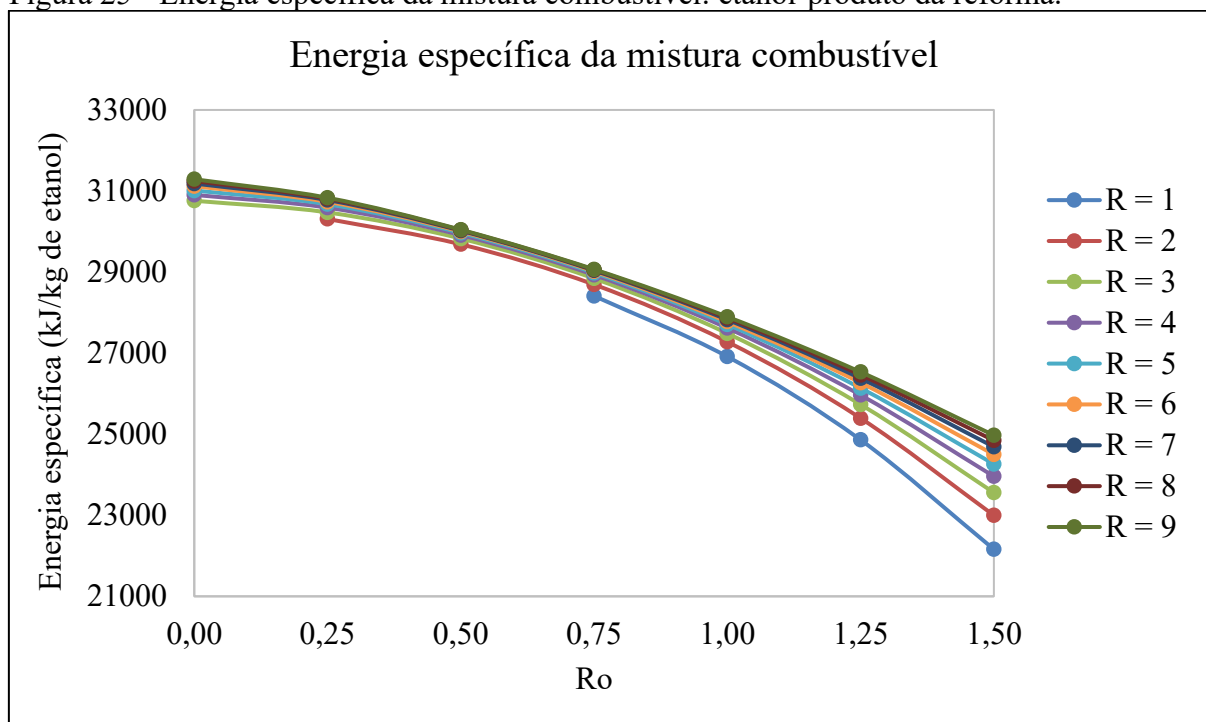
Fonte: Autoras.

Foi realizada uma simulação no Aspen Plus[®] para $R=5$, variando R_o e adotando uma faixa de temperatura de 400 K a 1200 K a fim de verificar o comportamento da formação de carbono. Foi observado que nesta razão de vapor não há nenhuma formação de carbono.

5.3 OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA

A Figura 25 apresenta uma análise da energia específica da mistura combustível etanol-produto da reforma em função da razão de alimentação oxigênio/etanol, em diferentes razões de alimentação vapor/etanol.

Figura 25 - Energia específica da mistura combustível: etanol-produto da reforma.



Fonte: Autoras.

Observa-se que a razão de alimentação vapor de água/etanol não influencia significativamente na energia específica obtida para valores de R_o inferiores a 0,75, visto que as curvas estão muito próximas umas das outras.

Em relação a razão de alimentação oxigênio/etanol, quanto menor seu valor, maior a energia específica relacionada. Nota-se que para $R_o \leq 1$, as energias específicas obtidas são superiores à 26,9 MJ/kg (valor do poder calorífico do etanol, mostrado na Tabela 3). Ou seja, nessa região, considera-se vantajosa a aplicação da reforma do ponto de vista termodinâmico.

As curvas com razão vapor/etanol de valores igual $R=1$ e $R=2$ são representadas na figura a partir dos pontos de razão oxigênio/etanol de valores $R_o=0,75$ e $R_o=0,25$, respectivamente, pois com razões inferiores a estas havia a formação de coque no processo, restrição adotada para evitar a contaminação do catalisador.

Devido à proximidade das curvas, considera-se que existe uma região ótima de operação, sendo esta a partir de $R=3$, sem adição de oxigênio ($R_o=0$) e a partir de $R=2$, com adição de oxigênio de razão $R_o=0,25$. O valor médio de energia específica nessa região é de 30,85 MJ/kg de etanol no sistema, um aumento de 14,68% em relação ao poder calorífico do etanol não reformado.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho propôs uma análise termodinâmica e energética das reformas a vapor e autotérmica de etanol para avaliar as melhores condições das reações. As análises foram realizadas a partir de simulações no software Aspen Plus®, utilizando o reator de Gibbs. Os resultados mostram que a produção de hidrogênio é influenciada pelos fatores relação água/etanol, oxigênio/etanol, pressão e temperatura. Evidentemente que condições operacionais impõem limites a esses fatores.

Na reforma a vapor, na faixa de temperatura de 400 K a 1200 K, a formação do H_2 aumenta ao elevar a temperatura, assim como o subproduto CO em menor proporção. Também com o aumento da temperatura, as frações molares dos produtos CH_4 e H_2O diminuem, enquanto a do CO_2 tem uma pequena elevação até aproximadamente 800 K. A partir dessa temperatura, nota-se uma queda na sua produção.

Além disso, os resultados mostraram que o aumento da razão de alimentação de vapor/etanol favorece a produção de hidrogênio, alcançando valores máximos na faixa de 900 K a 1000 K. Há também um aumento na formação de dióxido de carbono, principalmente nas temperaturas entre 800 K e 900 K. Entretanto, com o aumento de valores de R, a formação de monóxido de carbono, metano e carbono diminuem.

Os resultados apresentados nesta pesquisa reforçam a afirmação de Garcia e Laborde (1990) de que a produção de hidrogênio é favorecida quando a reação de reforma ocorre a temperaturas superiores a 650 K, excesso de água na alimentação e pressão atmosférica. Nessas condições, foram obtidas as maiores frações molares de hidrogênio e as menores de coque para a temperatura analisada (900 K) na otimização energética do presente estudo.

Na reforma autotérmica, nas mesmas condições de operação simuladas na reforma a vapor, o aumento da temperatura para as razões de vapor de água/etanol de 1 e 5, favorece a formação de H_2 e de CO. Com relação ao CO_2 , a produção máxima ocorre na faixa de temperatura de 800 a 900 K. Para o metano, na menor razão estudada, a produção máxima ocorre próxima a 600 K, sendo que após esta temperatura sua produção diminui, mas para $R=5$, a elevação da temperatura desfavorece sua formação.

O aumento da razão de oxigênio/etanol favorece pouco a produção de hidrogênio até a temperatura de 600 K, para $R=5$, e de 850 K, para $R=1$. Acima destas temperaturas, há uma tendência de ocorrer o inverso. Ao analisar os outros componentes, nota-se que a injeção de oxigênio desfavorece a formação de metano, carbono e monóxido de carbono, sendo que para

este último, em $R=1$, apenas para temperaturas superiores a 1100 K. O dióxido de carbono é o único composto favorecido pelo aumento de R_o .

A otimização energética foi realizada a 900 K, respeitando a restrição quanto a força motriz necessária para que a reação ocorra, uma vez que, segundo Silvio Sizuo Sumioshi, professor do departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário FEI, “A temperatura dos fumos da combustão, em marchas moderadas, varia entre 673 e 973 K”. Portanto, adota-se a hipótese de que os fumos são liberados a 973 K, fornecendo energia ao reformador que opera a 900 K.

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

Termodinamicamente, foi possível obter elevados valores de energia específica da mistura combustível por unidade mássica de etanol no sistema. Entretanto, análises mecânica e econômica são necessárias para verificar a viabilidade de aplicação da região definida como ótima em motores de combustão interna.

REFERÊNCIAS

- AKANSU, S. O. et al. Experimental study of gasoline-ethanol-hydrogen blends combustion in an SI engine. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 25781-25790, 2017.
- AYAD, S. M. M. E. et al. Analysis of performance parameters of an ethanol fueled spark ignition engine operating with hydrogen enrichment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 5588-5606, 2020.
- BARROS, T. D. **Etanol lignocelulósico**. EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2011. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000g63ym1ge02wx5ok0o71pxtm0b852y.html>>. Acesso em: 16 nov. 2020.
- BARUAH, R. et al. Advances in ethanol autothermal reforming. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 1345-1353, 2015.
- BORGES, A. et al. Energias renováveis: uma contextualização da biomassa como fonte de energia. **REDE – Revista Eletrônica do PRODEMA**, v. 10, n. 2, p. 23-36, 2016.
- BROWN, F. L. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 381-397, 2001.
- CATAPANA, R. C. et al. Potential for onboard hydrogen production in an direct injection ethanol fueled spark ignition engine with EGR. **Fuel**, v. 234, p. 441–446, 2018.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Emergências Químicas**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/aspectos-gerais/perigos-associados-as-substancias-quimicas/liquidos-inflamaveis/>>. Acesso em: 15 mar. 2021.
- Conab – Companhia Nacional de Abastecimento. **País confirma recorde na produção de etanol: 35,6 bilhões de litros na safra 2019/20**. 2020. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/3342-pais-confirma-recorde-historico-na-producao-de-etanol-35-6-bilhoes-de-litros-na-safra-2019-20>>. Acesso em: 16 out. 2020.
- FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. **Princípios Elementares dos Processos Químicos**. 3. ed. LTC Editora. 2008.
- FERREIRA, G. R. **Catalisador de Níquel Suportado em Céria Dopada com as Terras Raras Gd, Sm e Nd para Reforma a Vapor de Etanol**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2018. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-10052018-155237/pt-br.php>>. Acesso em: 25 set. 2020.
- GARCÍA, E. Y.; LABORDE, M. A. Hydrogen Production by the Steam Reforming of Ethanol: Thermodynamic Analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, p. 307-312, 1991.

GRASCHINSKY, C. et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production by autothermal reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 10118-10124, 2012.

HARYANTO, A. et al. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 2098-2106, 2005.

HE, Z. et al. Effects of ethanol enrichment on in-cylinder thermochemical fuel reforming (TFR) spark ignition natural gas engine. **Fuel**, v. 197, p. 334–342, 2017.

IEA - International Energy Agency. **World Energy Balances: Overview**. 2020. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview>>. Acesso em: 16 nov. 2020.

ILBAS, M.; KARYEYEN, S. A numerical study on combustion behaviours of hydrogen-enriched low calorific value coal gases. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 15218-15226, 2015.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Programa Brasileiro de Etiquetagem (PBE): Veículos leves 2020**. 2020. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/pbe/veiculos_leves_2020.pdf>. Acesso em: 11 mai. 2021.

IZURIETA, E. M. et al. Parallel plates reactor simulation: Ethanol steam reforming thermally coupled with ethanol combustion. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 18794-18804, julho 2017.

KHILA, Z. et al. Energetic, exergetic and environmental life cycle assessment analyses as tools for optimization of hydrogen production by autothermal reforming of bioethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 17723-17739, 2016.

LEUNG, P. et al. Using Catalytic Heat Recovery to Improve Efficiency of Gasoline Spark Ignition Engines. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 64 (4), p. 407-416, 2018.

LI, G. et al. A novel strategy for hydrous-ethanol utilization: Demonstration of a spark-ignition engine fueled with hydrogen-rich fuel from an onboard ethanol/steam reformer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 5936-5948, 2013.

LIGURAS, D. K., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, p. 345–354, 2003.

MARTIN, J. C. et al. On-board generation of hydrogen to improve in-cylinder combustion and after-treatment efficiency and emissions performance of a hybrid hydrogenegasoline engine. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 1288-2889, 2019.

MORAES, J. E. B. **Módulo experimental para determinação da octanagem de combustíveis**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

NI, M. et al. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3238-3247, 2007.

ÖZKARA-AYDINOĞLU, Ş. Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to syntheses gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.12821-12828, 2010.

PALMA, V. et al. Sustainable Hydrogen Production by Catalytic Bio-ethanol Steam Reforming. **Greenhouse Gases – Capturing, Utilization and Reduction**. Edited by Guoxiang Liu. p. 137. 2012.

PASHCHENKO, D. First law energy analysis of thermochemical waste-heat recuperation by steam methane reforming. **Energy**, v. 143, p. 478-487, 2018.

PASHCHENKO, D. Thermochemical recuperation by ethanol steam reforming: Thermodynamic analysis and heat balance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 30865-30875, 2019.

ROSSETTI, I.; COMPAGNONI, M.; TORLI, M. Process simulation and optimisation of H₂ production from ethanol steam reforming and its use in fuel cells. 1. Thermodynamic and kinetic analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 1024-1035, 2015.

SILVA, G. S. **Estudo do efeito do suporte em catalisadores de Cobalto e Níquel para obtenção de Hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-03042013-092110/pt-br.php>>. Acesso em: 12 set. 2020.

SUN, S. et al. Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production. **Energy**, v. 44, p. 911-924, 2012.

TARTAKOVSKYA, L.; SHEINTUCH, M. Fuel reforming in internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 67, p. 88-114, 2018.

T-RAISSI, A., BLOCK, D. L. Hydrogen: automotive fuel of the future. **IEEE - Power and Energy Magazine**, v. 2, no. 6, p. 40-45, Nov.-Dec. 2004.

VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, p. 39–49, 2006.

VASUDEVA, K. et al. Steam Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Thermodynamic Analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 21, p. 13-18, 1996.

YE, G. et al. Modeling of fluidized bed membrane reactors for hydrogen production from steam methane reforming with Aspen Plus. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4755-4762, 2009.