



Comparação entre Processos de Produção de Hidrogênio

Juliana Prata Ferreira da Silva

Monografia em Engenharia Química

Orientador

Profº Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Setembro de 2013.

COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Juliana Prata Ferreira da Silva

Monografia em Engenharia Química submetida ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Rossana Odette Mattos Folly , Doutora

Pedro Rua Rodriguez Rochedo , Mestre

Thaissa Pereira da Silva , Engenheira Química

Orientado por:

Prof^o Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, Doutor

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2013

Silva, Juliana Prata Ferreira da

Comparação entre processos de Produção de Hidrogênio/ Juliana Prata Ferreira da Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

ii, 42. p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

1. Produção de Hidrogênio 2. Reforma a Vapor 3. Gaseificação 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ)
5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa I. Comparação entre processos de Produção de Hidrogênio

***Aos meus pais e irmã, o amor e paciência foram
imprescindíveis para que eu vencesse mais esse desafio.***

***Aos amigos e familiares, muito obrigada pelo
apoio e força nos momentos difíceis .***

“Mas, terá sempre que quebrar pedras...

Para seguir seu caminho...”

Índice

1) Introdução:	1
1.1) Cenário Mundial:	2
1.2) Cenário Brasileiro:	6
1.3) Hidrogênio – Uma demanda crescente:	11
2) Descrição dos Processos:	14
2.1) Reforma a Vapor:	14
2.2) Reforma Catalítica:	17
2.3) Oxidação Parcial:	21
2.4) Reforma Autotérmica:	22
2.5) Eletrólise da Água:	23
2.6) Gaseificação:	25
3) Comparação Técnica e Econômica:	30
3.1) Reforma a Vapor e o Reformador:	30
3.2) Gaseificação e os Tipos de Gaseificadores :	33
3.2.1) Gaseificador de Leito Fixo:	33
3.2.2) Gaseificação de Leito Fluidizado:	34
3.2.3) Gaseificação de Leito de Arraste:	36
3.3) Eficiência:	40
3.4) Custo de instalação:	41
4) Considerações Finais:	42
5) Referências Bibliográficas:	43

ÍNDICE DE TABELAS:

Tabela1: Evolução dos consumos energéticos do setor industrial (10³ tep).....	9
Tabela2: Aplicações do hidrogênio na indústria.....	13
Tabela3: Produção e consumo de Hidrogênio ao longo da etapa de Reforma.....	19
Tabela4:Características relevantes de combustíveis.....	26
Tabela5: Variação da composição do Gás de Síntese com a variação do oxidante.....	28
Tabela6: Comparação entre as principais características dos tipos de Gaseificadores....	38
Tabela7: Comparação entre as principais vantagens e desvantagens dos tipos de Gaseificadores	39

ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura1: Fontes mundiais de energia primária desde 1971 até 2010	2
Figura2: Evolução do consumo mundial de derivados de petróleo de 1972 a 2008.....	3
Figura3: Distribuição do consumo mundial de Óleos* por setor	4
Figura4: Limite máximo de enxofre nas especificações vigentes de óleo diesel rodoviário em 2010, por país	5
Figura5: Produção Primária de Energia no Brasil (10 ³ tep)	6
Figura6: Consumo de derivados de petróleo no Brasil desde de 1970.....	7
Figura7: Crescimento relativo de derivados de petróleo no Brasil	7
Figura8: Participações dos setores nos consumos finais de energia entre 1970 e 2004	8
Figura9: Consumo final de diesel x PIB.....	10
Figura10: Evolução do teor de enxofre nas especificações brasileiras de diesel	11
Figura11: Foto do transporte aéreo de Graf Zeppelin no Rio de Janeiro, em maio de 1930 – sobrevoando o bairro do Flamengo	12
Figura12: Diagrama de blocos simplificado da Reforma a Vapor	14
Figura13: Esquema simplificado das reações da nafta no forno reformador.....	15
Figura14: Esquema dos principais equipamentos da Reforma Catalítica.....	20
Figura15: Representação Esquemática de um Reator de Oxidação Parcial	21
Figura16: Esquema de uma planta de Reforma Autotérmica	23
Figura17: Esquema de uma planta de EAT.....	25
Figura18: Reformador para a reforma a vapor	30
Figura19: Fluxograma de Processo de uma UGH	32
Figura20: Esquema e perfil de temperatura em gaseificadores de leito fixo (contra-corrente)	33
Figura21: Esquema e perfil de temperatura em gaseificadores de leito fluidizado	34
Figura22: Esquema e perfil de temperatura em gaseificadores de leito de arraste.....	36

COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Juliana Prata Ferreira da Silva

Setembro, 2013.

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, Doutor.

O cenário mundial e brasileiro de energia foi apresentado e, discutida a importância da produção de hidrogênio. Isso se deve principalmente ao fato de haver uma crescente preocupação e regulamentação no que diz respeito ao teor de enxofre no diesel, o principal combustível utilizado no transporte de massa no mundo. O grande crescimento da demanda desse combustível e a forte possibilidade de que seu consumo aumente nos próximos anos, leva ao aumento da demanda de hidrogênio.

Além disso, o panorama nacional e mundial atual e as discussões que envolvem a ação humana sobre o meio ambiente vêm crescendo não só na esfera política, como também vem ganhando o interesse da população mundial. Dessa forma, as restrições quanto à concentração de enxofre no diesel tende a aumentar, demandando ainda mais hidrogênio.

A produção de hidrogênio pode ser feita através de várias tecnologias. Foram descritos os seguintes processos: Reforma a Vapor, Reforma Catalítica, Oxidação Parcial, Reforma Autotérmica, Eletrólise da Água e Gaseificação. A Reforma a Vapor é a tecnologia mais utilizada para a produção de hidrogênio, responsável por 78 a 95% do total de hidrogênio produzido. Porém, sua matéria-prima normalmente é o gás natural, uma fonte não renovável de energia.

Dessa forma, a busca por um processo de obtenção de hidrogênio a partir de uma fonte renovável é de grande importância, visto que é esperada uma queda na extração de fontes não renováveis. O processo de gaseificação de biomassa é uma tecnologia em fase de desenvolvimento, porém, apresenta grandes perspectivas para a produção de hidrogênio, principalmente quando é usado o gaseificador com leito fluidizado.

A eficiência do processo de gaseificação de biomassa ainda é pequena, se comparada com a eficiência da reforma a vapor. O custo de instalação também é significativamente superior se comparadas às capacidades instaladas das respectivas plantas. No entanto, é importante ressaltar que a gaseificação de biomassa é uma tecnologia em desenvolvimento, apresentando possibilidade de redução do custo e aumento da eficiência.

A captura de dióxido de carbono é uma etapa importante e que deve ser avaliada com maior extensão no caso do projeto de uma planta de gaseificação, pois há limitações quanto à emissão deste gás de efeito estufa. Hoje existem várias tecnologias para a captura de carbono e sua utilização da maioria delas em unidades de grande porte se mostrou mais efetiva.

1) Introdução

O mundo tem seu modelo socioeconômico baseado no consumo de bens e serviços. A produção desses bens e a execução desses serviços dependem fortemente da disponibilidade de energia. Portanto, a produção de energia utilizando insumos renováveis e que apresentem menor emissão é um ponto relevante.

Os cenários mundiais e brasileiros de fontes e consumo de energia serão apresentados no Capítulo 1, assim como as limitações com relação ao teor de enxofre presente no diesel. Essas limitações acarretam em uma maior demanda de hidrogênio, principalmente em refinarias.

Dessa forma, os principais processos de obtenção de hidrogênio são apresentados no Capítulo 2. É dado um maior destaque aos processos de Reforma a vapor de metano (Gás natural) e Gaseificação, visto que o primeiro é a tecnologia responsável pela maior parte da produção de hidrogênio no mundo hoje. O segundo apresenta-se como uma possível opção sustentável para substituir a Reforma a vapor de metano, principalmente quando utiliza-se biomassa como combustível para a Gaseificação.

Uma comparação entre os processos de Reforma a vapor de metano e a Gaseificação é feita no Capítulo 3. As principais características dos processos são avaliadas. Uma breve comparação econômica é feita com o objetivo de entender as principais dificuldades que a instalação da Gaseificação, tecnologia em avaliação para substituir a Reforma a vapor de metano, irá enfrentar.

O Capítulo 4 apresenta as considerações finais referentes a este estudo. As referências bibliográficas utilizadas estão presentes no Capítulo 5.

1.1) Cenário Mundial

Nesse contexto, a origem da energia utilizada e o impacto que seu uso tem no meio ambiente é um assunto de extrema importância. A maior parte da energia que utilizamos é proveniente de fontes não renováveis, como mostra a Figura1. Além disso, a participação dessas fontes como carvão, petróleo (gasolina, querosene, óleo combustível e diesel) e gás natural vem crescendo na oferta mundial de energia nos últimos anos, aumentando a demanda sobre os setores da indústria que os produzem ou processam, no caso de derivados de petróleo, as refinarias.

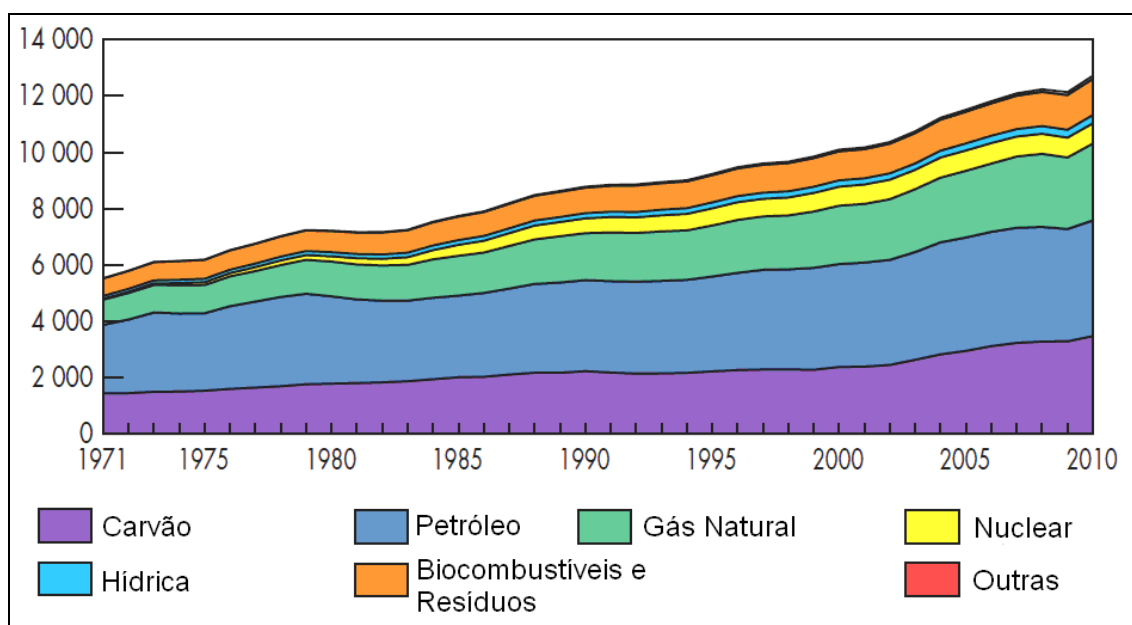


Figura1: Fontes mundiais de energia primária desde 1971 até 2010 em Mtep* (IEA, 2012).

*Milhões de toneladas equivalente de petróleo.

Uma análise mais profunda sobre a demanda dos derivados de petróleo, umas das principais fontes não-renováveis de energia, é apresentada na Figura2. Nesta é possível perceber a crescente demanda mundial por óleo diesel. Isso se deve principalmente ao crescimento do número de veículos pesados nas economias emergentes como China, Índia e Oriente Médio (WEO, 2012).

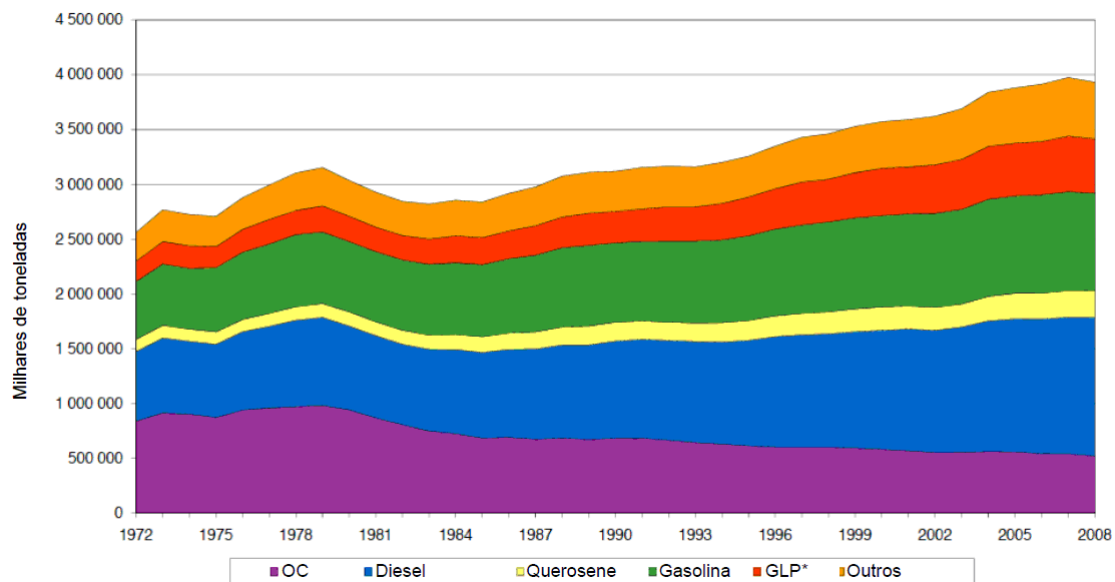


Figura2: Evolução do consumo mundial de derivados de petróleo de 1972 a 2008 (Bonfá, 2011).

A demanda mundial do setor transportes por petróleo vem crescendo fortemente nas últimas décadas, como mostra a Figura3. Com esse crescimento, aumenta também o impacto do uso dessa fonte sobre o meio ambiente como a emissão de gases do efeito estufa e outros gases, como os compostos a base de enxofre, que dentre outros provocam a chuva ácida.

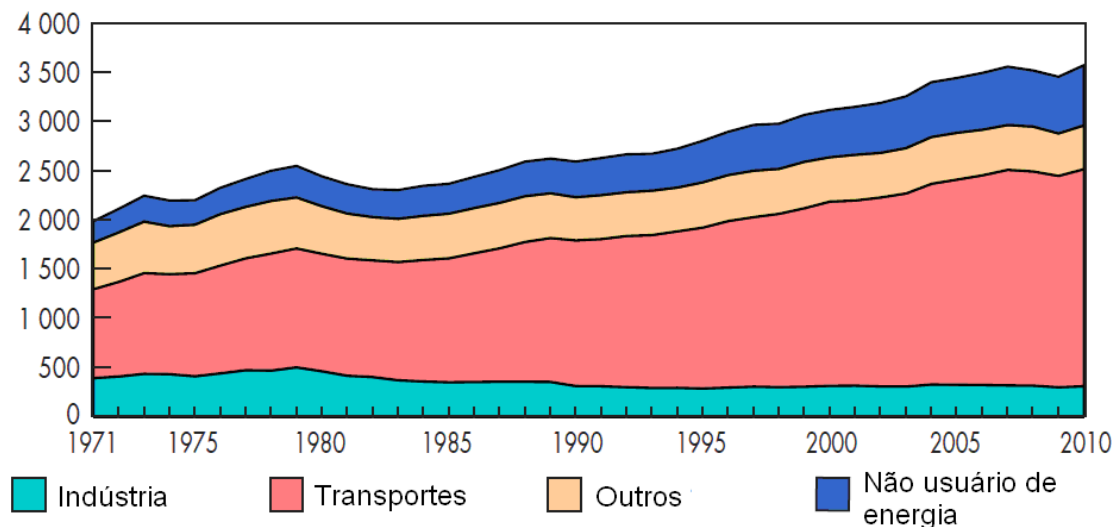


Figura3: Distribuição do consumo mundial de petróleo por setor em Mtep(IEA, 2012).

A preocupação mundial com os efeitos das atividades humanas sobre o meio ambiente vem crescendo desde a década de 60, quando surgiram os primeiros movimentos ambientalistas. Na década de 70, essa movimentação continuou e teve como ponto alto a Conferência de Estocolmo da Organização das Nações Unidas em 1972. O relatório *Nosso Futuro Comum* (Relatório Brundtland) da Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento disseminou o conceito de desenvolvimento sustentável. Este relatório foi o marco para o fim da oposição entre meio ambiente e desenvolvimento econômico das sociedades. Desde então, os impactos sócio-ambientais das atividades produtivas são avaliados (Borges, 2009).

Uma consequência dessa mudança de pensamento foram os vários tratados mundiais e regulamentações de diversos países e blocos, como a União Européia, sobre limites de emissão e/ou teores de contaminantes nos diversos combustíveis.

As especificações sobre o diesel também vem sendo cada vez mais restritivas em termos mundiais, pois dizem respeito à poluição ligada aos veículos em circulação, uma participação cada vez maior, visto os dados apresentados. A União Européia (UE) estabeleceu uma especificação de diesel comercial automotivo, que entrou em vigor em 1994, limitando o teor de enxofre em 2.000 ppm e o número mínimo de cetano em 49. Hoje em dia o teor de enxofre no diesel vendido em toda UE é de 10 ppm (Bonfá, 2011).

Nos Estados Unidos (EUA), a especificação de óleo diesel inicialmente foi dada pela ASTM D975. Em 1993 foi definido para todos os Estados o limite máximo de 500 ppm de enxofre. Contudo, a partir de 2006, um novo limite de 15 ppm entrou em vigor

(Bonfá, 2011). O comportamento mundial vem seguindo a tendência apresentada pela UE e pelos EUA de diminuição do limite de enxofre do diesel. A Figura4 apresenta as especificações vigentes para teor de enxofre no diesel.

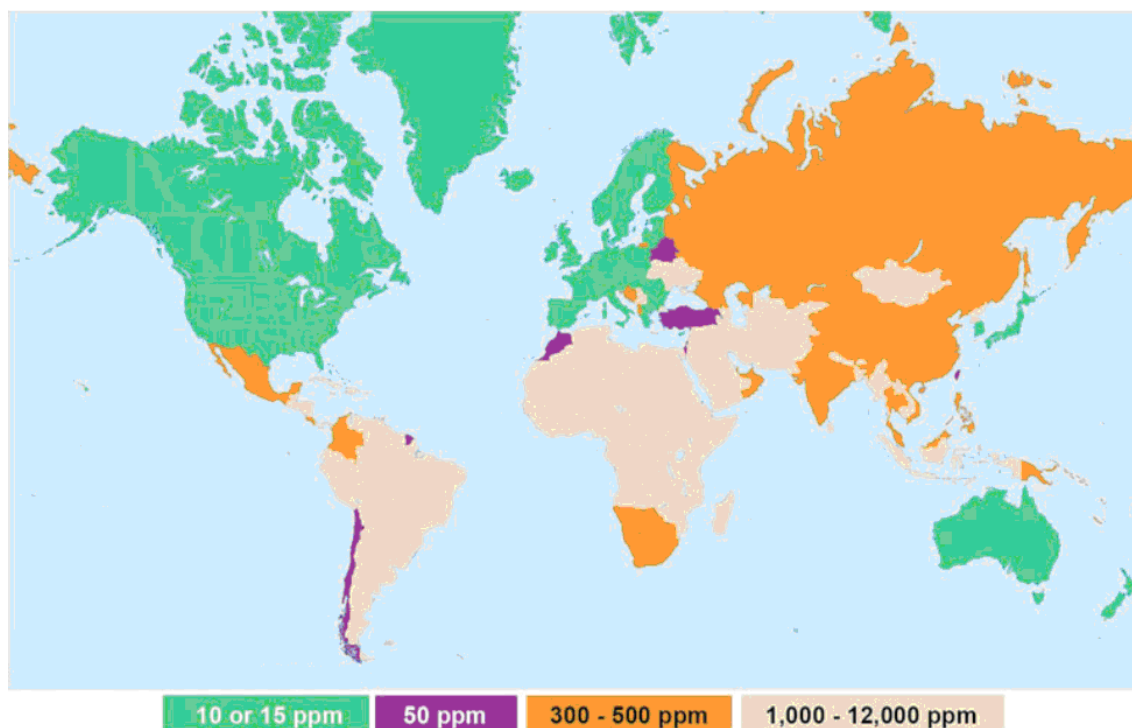


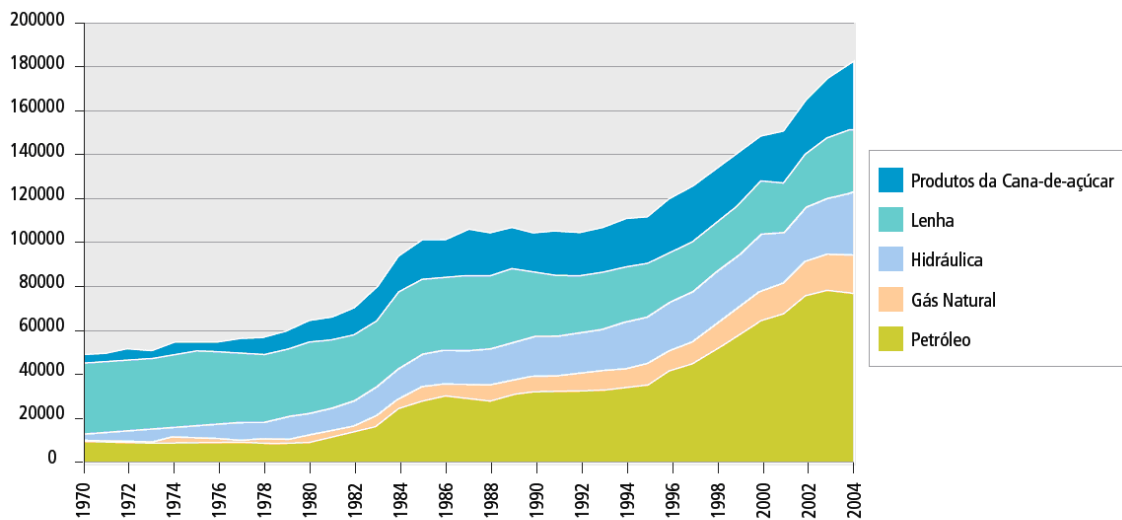
Figura4: Limite máximo de enxofre nas especificações vigentes de óleo diesel rodoviário em 2010, por país (Bonfá, 2011).

As refinarias de petróleo têm que se adaptar a esse novo cenário, aumentando sua capacidade de tratamento de diesel. Dentre as adaptações possíveis, modificações nas condições de operação das unidades instaladas podem ser feitas, novas unidades podem ser construídas e até mesmo o perfil de refino pode ser modificado. Porém, no que diz respeito a adequação às novas imposições quanto ao limite máximo de enxofre, a incorporação de unidades de hidrorrefino torna-se necessária para, através de reações de hidrodessulfurização, remover o enxofre e enquadrar o diesel nas especificações requeridas.

As reações de hidrodessulfurização, apresentadas melhor no Capítulo 2, são grandes consumidoras de hidrogênio. Dessa forma, a demanda de hidrogênio também é uma crescente no cenário mundial e seus processos de obtenção vêm cada vez mais sendo estudados e aprimorados.

1.2) Cenário Brasileiro

A distribuição das fontes de energia no mercado brasileiro pode ser considerada bem diferente do padrão mundial, visto que a origem renovável - hidráulica, produtos da cana-de-açúcar e lenha é mais significativa, como mostrado na Figura5. Porém, a participação do petróleo é muito representativa e é a principal fonte de energia no Brasil, se for feita uma análise das origens de energia de forma individual.



Fonte: BEN 2004 / MME. Compilado pela EPE.

Figura5: Produção Primária de Energia no Brasil (10^3 tep) (PNE, 2007).

Se for analisada a distribuição do consumo dos derivados de petróleo apresentada na Figura6, é possível perceber que o diesel é o derivado com maior representatividade. Além disso, este produto também é o que vem apresentando maior crescimento relativo nas últimas décadas, como mostra a Figura7.

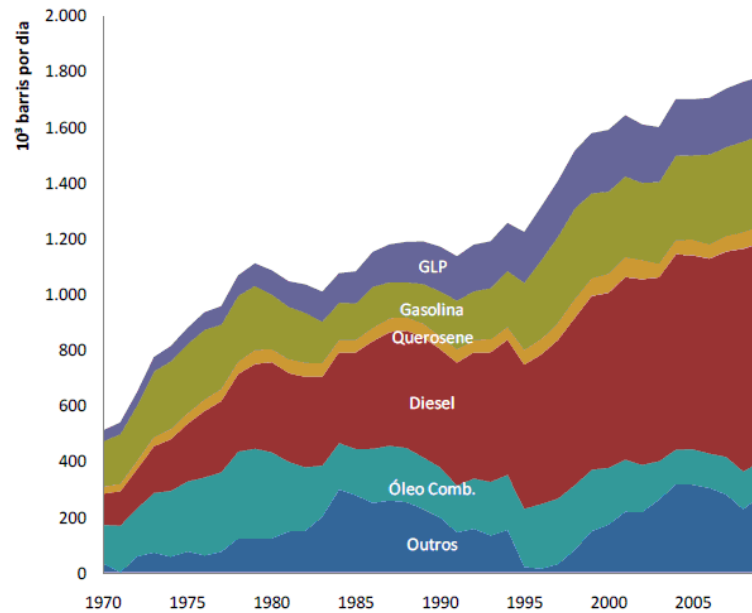


Figura6: Consumo de derivados de petróleo no Brasil desde de 1970 (Bonfá, 2011).

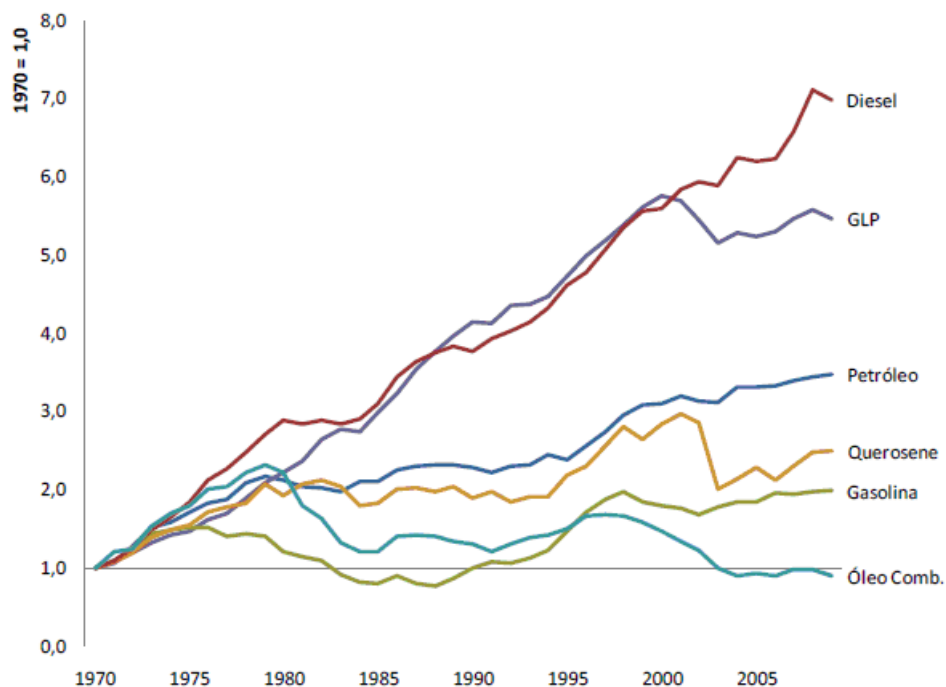


Figura7: Crescimento relativo de derivados de petróleo no Brasil (Bonfá, 2011).

De acordo com o Plano Nacional de Energia 2030, os setores da economia brasileira que apresentaram maiores índices de crescimento do consumo de energia foram Indústria e Transportes, Figura8.

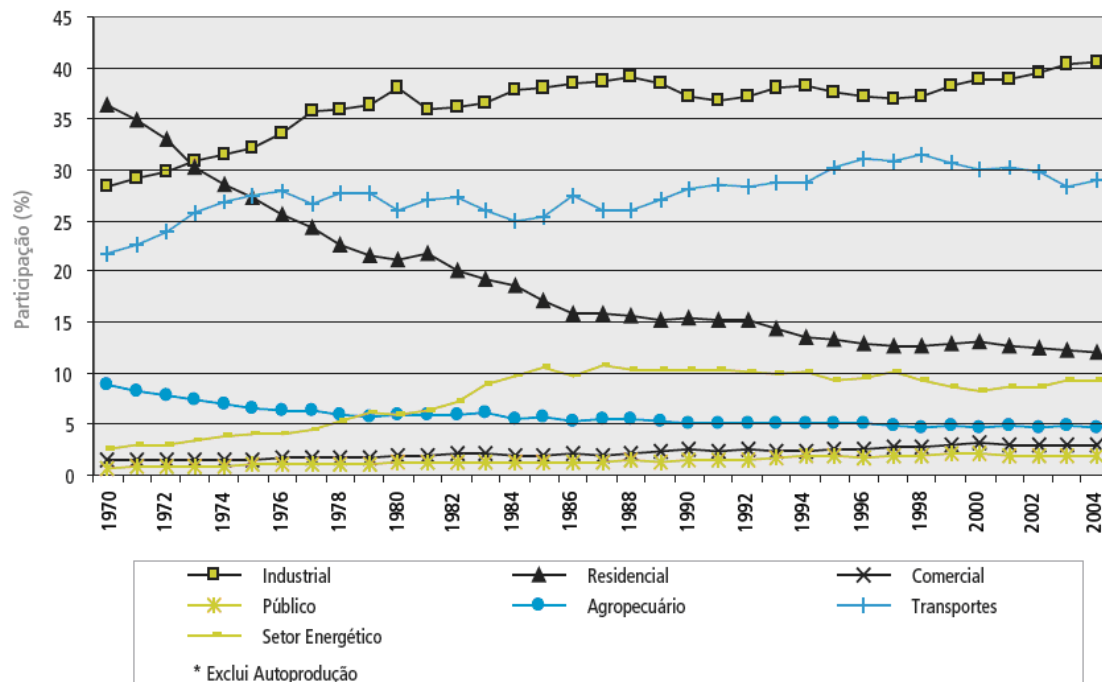


Figura8: Participações dos setores nos consumos finais de energia entre 1970 e 2004 (PNE, 2007).

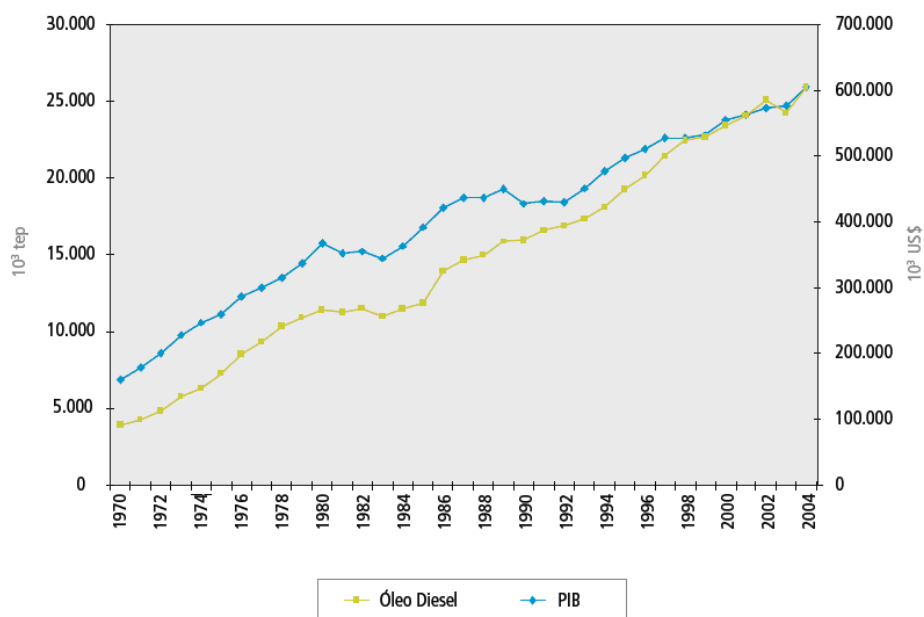
O setor industrial apresentou um crescimento equivalente a 4,3% a.a. e sua participação passou de 28% na década de 70 para 38% em 2004, um reflexo do processo de industrialização do país ao longo desse período. O óleo combustível era o principal energético utilizado pela indústria na década de 70. Sua substituição foi feita pela energia elétrica e o gás natural, os responsáveis pelos maiores crescimentos individuais no setor industrial. Isso se deve ao incentivo à eletrotermia no início da década de 80 e ao aumento da produção nacional de gás natural, bem como o início das importações da Bolívia. A Tabela 1 abaixo apresenta os dados de consumo do setor industrial brasileiro desde 1970.

Tabela 1: Evolução dos consumos energéticos do setor industrial (10³ tep)

Energéticos	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2004	Crescimento (%)	
									Período	Anual
Gás Natural	3	152	319	598	1376	2070	3867	6663	252401,0	25,9
Carvão Mineral	72	93	491	1508	986	1273	2841	3594	4902,9	12,2
Lenha	4124	3678	3493	6356	5388	4963	5344	5478	32,8	0,8
Bagaço de Cana	3060	3581	4799	5016	4560	7175	7858	12812	318,8	4,3
Outras Fontes prim, Renováveis	142	269	738	1168	1494	2136	3000	4018	2727,7	10,3
Óleo Diesel	327	358	381	257	319	490	524	706	116,0	2,3
Óleo Combustível	5205	9637	13003	5496	6771	7899	7077	4426	-15,0	-0,5
Gás Liquefeito de Petróleo	44	120	197	157	162	401	871	544	1130,8	7,7
Nafta	0	52	33	0	0	0	0	0	-	-
Querosene	33	98	138	83	58	30	19	11	-66,6	-3,2
Gás de Coqueria	164	253	502	780	890	1047	932	1037	531,7	5,6
Gás Canalizado	3	4	11	18	27	4	1	0	-	-
Coque de Carvão Mineral	1173	1602	3197	4941	5132	6808	6506	6817	481,4	5,3
Eletricidade	1679	3176	5865	8273	9657	10932	12614	14797	781,1	6,6
Carvão Vegetal	1101	2611	3362	5241	5430	4416	4337	5778	424,8	5,0
Outras Secundárias de Petróleo	45	98	853	958	1112	1659	5337	5487	11995,6	15,1
Outras Secundárias - alcatrão	18	22	58	57	115	185	77	50	176,3	3,0
Total	17192	26805	37441	40907	43478	51488	61204	72217	320,1	4,3

(PNE, 2007).

O segundo setor com maior crescimento do consumo de energia foi o de transportes. No Plano Nacional de Energia de 2030, este setor foi dividido em quatro sub-setores: rodoviário, ferroviário, hidroviário e aéreo. A base do transporte urbano e de carga no Brasil é o modal rodoviário, representando 92% do consumo de energia do setor. Atrelado a esse fato está o consumo de diesel, que é responsável por 52% do consumo final de energia do setor. O óleo diesel é basicamente utilizado na frota de ônibus e caminhões e uma pequena parcela de utilitários (PNE, 2007). A evolução do consumo de diesel encontra-se na Figura9 e pode-se perceber que a demanda deste combustível de uma forma geral acompanhou o PIB.



Fonte: BEN, 2005.

Figura9: Consumo final de diesel x PIB (PNE,2007)

Dessa forma, o óleo diesel, assim como no cenário mundial, representa uma grande parcela da poluição atrelada ao setor de transportes. Logo, no Brasil também foram elaboradas pelo órgão regulador, hoje a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (AnP), resoluções para definir as especificações do diesel no país. Essas especificações variaram bastante ao longo do tempo, diminuindo e, posteriormente aumentando as restrições não só com relação ao teor de enxofre, mas também com relação às demais propriedades do diesel como densidade, número de cetano, ponto de fulgor, etc (Bonfá, 2011). A evolução das especificações de enxofre no diesel são apresentadas na Figura10 abaixo.

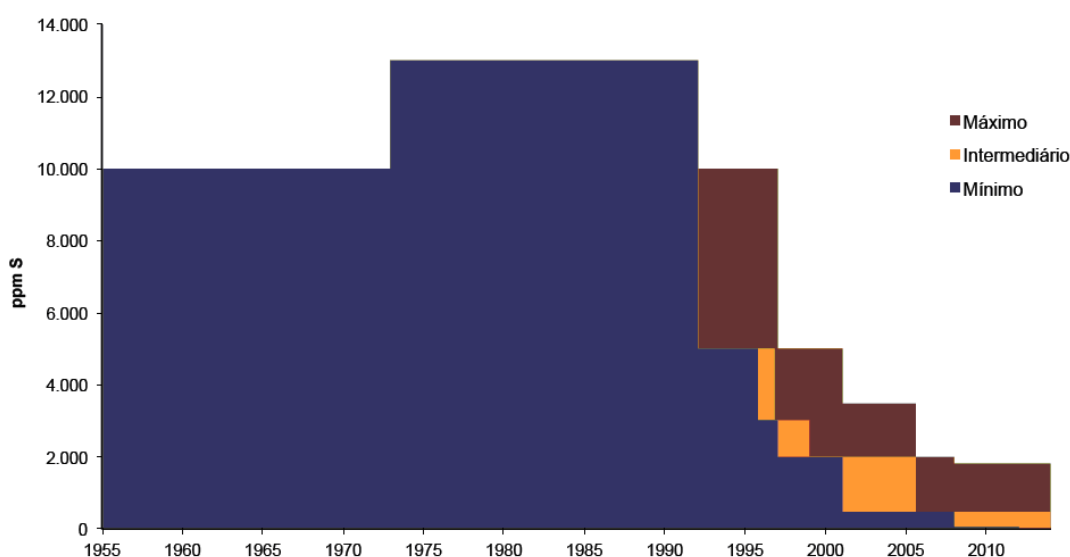


Figura10: Evolução do teor de enxofre nas especificações brasileiras de diesel

(Bonfá, 2011).

As restrições cada vez maiores, impostas nas últimas duas décadas principalmente, trazem às refinarias brasileiras a necessidade de ampliação de sua capacidade de realizar hidrotreatamentos no diesel. No caso do tratamento do diesel para a adequação aos limites de enxofre, reações de hidrodessulfurização são necessárias, aumentando a demanda brasileira por hidrogênio, uma das matérias-primas para essas reações.

1.3) Hidrogênio – Uma Demanda Crescente

O hidrogênio é o elemento químico mais leve possuindo apenas um próton, um elétron e nenhum nêutron na sua forma estável mais comum. A produção de hidrogênio ocorreu antes mesmo de este ser reconhecido como um elemento químico. Em 1671, registros indicam que Robert Boyle produziu hidrogênio enquanto fazia experimentos com ferro e ácidos. Porém, apenas em 1766, o hidrogênio foi reconhecido como um elemento por Henry Cavendish (Cruz, 2010).

Dentre suas aplicações iniciais destacam-se a lâmpada de Döbereiner e a utilização no setor de transporte aéreo. A lâmpada foi inventada pelo químico Johann Wolfgang Döbereiner e baseava-se na reação entre o zinco e o ácido sulfúrico, usando a platina como catalisador. Esta reação produzia hidrogênio, que era queimado, iluminando o ambiente. Esta lâmpada foi inventada em 1823 e foi produzida até 1880 (Cruz, 2010).

A utilização do hidrogênio no setor de transporte aéreo era como gás de levantamento de balões. A invenção do primeiro dirigível e, posteriormente, do Zeppelin estão, assim, ligadas ao uso de hidrogênio. O desenvolvimento do transporte aéreo utilizando Zeppelins teve serviços regulares de transporte de passageiros, chegando a realizar rotas desde Frankfurt até o Rio de Janeiro, Figura11. Essa rota funcionou até meados dos anos 30 sem a ocorrência de nenhum acidente (Cruz, 2010).



Figura11: Foto do transporte aéreo de Graf Zeppelin no Rio de Janeiro, em maio de 1930 – sobrevoando o bairro do Flamengo (Sitio Brasilcult em 10/09/2013).

Porém, a era dos dirigíveis terminou com o acidente do dirigível Hidenburg em Nova Jersey em maio de 1937, em que o mesmo foi destruído em pleno vôo. Além disso, também ocorreu paralelamente o desenvolvimento de aviões mais robustos, rápidos e confiáveis, que acabaram por substituir os dirigíveis (Cruz, 2010).

Hoje em dia, o hidrogênio possui diversas aplicações. Na indústria, possui um papel importante, sendo aplicado em diversos segmentos como insumo químico ou energético. As aplicações mais comuns do hidrogênio na indústria se encontram na Tabela2 abaixo. Outros usos como fabricação de combustível espacial, aplicações

criogênicas e processos de soldagem representam nichos de mercado, ou seja, pequenas demandas de hidrogênio.

Tabela2: Aplicações do hidrogênio na indústria

Segmento	Aplicação
Refino de Petróleo	Remoção de enxofre de combustíveis (dessulfurização) e hidrocrackeamento
Processos Químicos	Fabricação de amônia, metanol, cloro e soda cáustica
Indústria Farmacêutica	Fabricação de Sorbitol, utilizado em cosméticos, vitaminas, surfactantes e adesivos
Indústria Alimentícia	Utilizado na hidrogenação de óleos e no aumento da saturação de gorduras
Processos Metalúrgicos	Agente redutor de minérios metálicos
Indústria Eletrônica	Utilizado no processo de fabricação de semicondutores
Geração de Energia	Utilizado como fonte de energia térmica em queimadores ou como insumo de células a combustível.

(Cruz, 2010).

A utilização de hidrogênio pelas refinarias é uma das maiores contribuições para a construção de novas plantas de hidrogênio com grandes capacidades. A capacidade típica de uma planta para a produção de hidrogênio varia entre 10.000 a 100.000 Nm³/h ou mais. A produção de hidrogênio para a utilização em células a combustível é um mercado ainda em crescimento (Rostrup-Nielsen, 2005).

No Capítulo 2 veremos a descrição dos principais processos para a obtenção de hidrogênio, entendendo suas principais matérias-primas e características dos processos.

2) Descrição dos Processos

O hidrogênio possui diversas tecnologias para sua produção. Atualmente algumas já estão maduras o suficiente ao ponto de possuírem unidades industriais de grande porte. Outras, no entanto, estão em fase experimental, piloto ou em unidades de pequena capacidade. Os processos abaixo são os mais estabelecidos e estudados.

1. Reforma a Vapor
2. Reforma Catalítica
3. Oxidação Parcial
4. Reforma Autotérmica
5. Eletrólise da Água
6. Gaseificação

2.1) Reforma a Vapor

A reforma a vapor é o principal processo de produção de hidrogênio no mundo. Há uma divergência em relação a sua representatividade em termos de produção mundial, porém, varia entre 78% a 95% dependendo da origem dos dados (Borges, 2009). O processo é dividido basicamente em quatro etapas, como mostrado na Figura12 (Brasil *et. al*, 2012).

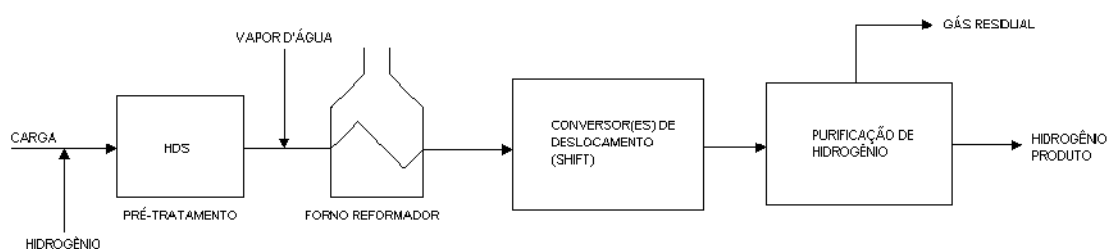
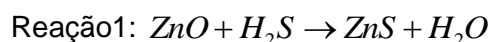


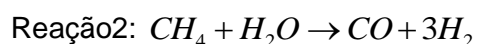
Figura12: Diagrama de blocos simplificado da Reforma a Vapor (Brasil *et. al*, 2012).

A primeira etapa é o pré-tratamento da carga, onde ocorre a remoção dos contaminantes. Ela é chamada de Hidrodessulfurização (HDS). O principal contaminante é o enxofre e apresenta-se na forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S), mercaptanos, sulfetos, dissulfetos e tiosulfetos. Normalmente a origem deste contaminante encontra-se no gás natural. Após esta etapa, o enxofre reage com o

óxido de zinco (ZnO), formando ZnS, e assim, retirando o enxofre da corrente. Como o ZnO não é um catalisador, ele deve ser trocado após certo período de tempo.



A segunda etapa é a reforma a vapor propriamente dita, onde o hidrogênio é gerado através da reação do vapor d'água com os hidrocarbonetos na presença do catalisador, gerando o gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$). Grande parte do monóxido de carbono reage com o vapor ainda no forno reformador, gerando dióxido de carbono e mais hidrogênio, Reação2. Esta etapa ocorre à alta temperatura.



No caso da carga ser nafta, as reações no forno reformador podem ser bem complexas como apresentado na Figura13.

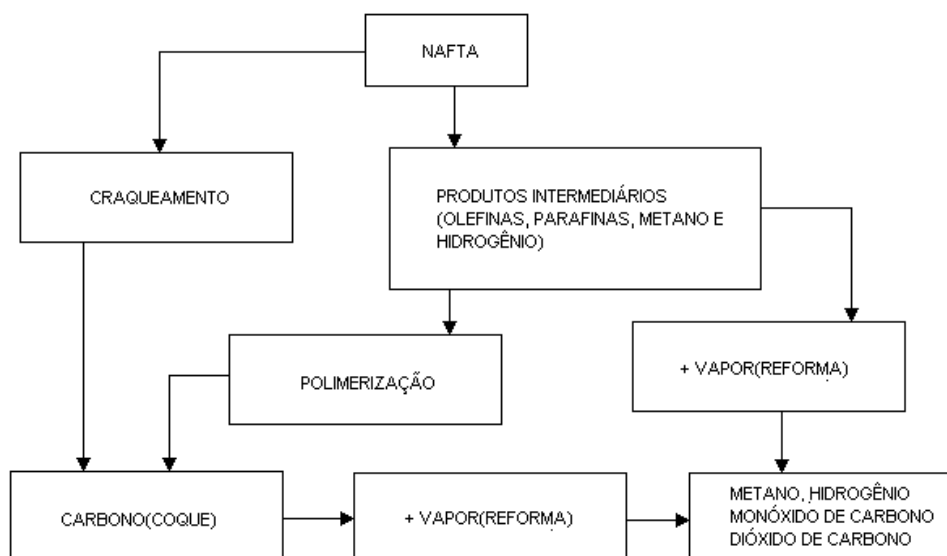
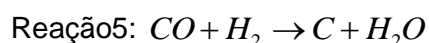


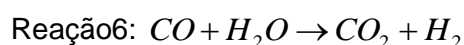
Figura13: Esquema simplificado das reações da nafta no forno reformador(Brasil *et. al*, 2012).

A formação de coque (Reação 3, 4 e 5) não reduz a conversão da reação no forno reformador, que é endotérmica (Vasconcelos, 2006). Porém, pode causar um superaquecimento nos tubos do forno, o que diminui sua vida útil. A fim de diminuir a formação de coque, tem-se que deslocar o equilíbrio da reação para a fase vapor.

Dessa forma, a razão vapor carbono (RVC) deve ser alta entre 2,0 e 2,5, principalmente quando a carga é de nafta.



A terceira etapa ajusta a razão H_2/CO , fazendo a conversão de monóxido de carbono em dióxido de carbono, também chamada de reação *shift* ou deslocamento, Reação6. A parcela de monóxido de carbono presente na corrente de saída do forno reformador reage com vapor d'água em temperatura mais baixa e também na presença de catalisador, gerando mais dióxido de carbono e hidrogênio. Essa etapa pode ocorrer em um ou dois conversores, chamados de reatores de *shift*. Dependendo da tecnologia aplicada, pode ser utilizado um reator à alta temperatura e outro à baixa temperatura, ou único reator/conversor de alta ou média temperatura e sem catalisador de cobre.



A quarta e última etapa é a purificação do hidrogênio, ela pode ser feita de duas formas: tratamento com aminas (MEA) ou adsorção em peneiras moleculares (PSA). A primeira opção normalmente é utilizada para unidades que tenham dois conversores (unidades mais antigas). Já a segunda opção é utilizada para unidades mais novas, pois substitui o segundo conversor - o de baixa temperatura. A PSA purifica o H_2 até 99,9%, enquanto o tratamento com aminas chega no máximo a 98% de H_2 na corrente de produto, (Brasil *et. al*, 2012).

As principais variáveis de processo são:

- Temperatura de saída do forno reformador - quanto maior a temperatura, maior a conversão da reação e maior o balanço energético da UGH, já que o calor da corrente de saída é aproveitado na geração de vapor na caldeira.
- Temperatura do Conversor de CO - deve ser baixa, visto que a reação é exotérmica. Porém, deve ser mantida na faixa em que a reação é controlada pelo equilíbrio termodinâmico e não pela cinética. Essa variável é ajustada ao

longo da campanha. Ela aumenta conforme a campanha chega ao fim da para compensar a desativação do catalisador.

- Pressão - quanto menor a pressão maior a vazão molar dos reagentes nos tubos do forno reformador. Esta, em geral, não é uma variável manipulada pelo operador, pois depende do uso de equipamentos caros como compressor e envolve a dimensão do reator.
- Razão molar do vapor de água e carbono (RVC) - favorece a reação principal, a reação de deslocamento e evita a formação de coque.

2.2) Reforma Catalítica

A obtenção de compostos aromáticos a partir de alifáticos em uma refinaria pode-se dar através de um processo de Reforma Catalítica. Este processo consiste basicamente na reação de uma mistura de hidrocarbonetos (alifáticos) com gás hidrogênio na presença de catalisador. O processo pode ser dividido em três etapas: o pré-tratamento, a reforma e a estabilização.

No pré-tratamento são retirados os compostos que representam risco de envenenamento do catalisador da reforma. Nesta etapa são retirados compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e as olefinas, que são convertidas à parafina. Os metais que possam estar presentes na corrente de alimentação ficam retidos na superfície do catalisador da etapa de pré-tratamento. Este catalisador é composto de óxidos de cobalto e molibidênio suportados em alumina (Borges, 2009).

O Pré-tratamento é uma etapa que ocorre entre 260 e 340°C e possui grande consumo de hidrogênio, como mostram as reações do Quadro 1.

Quadro1: Reações do Pré-tratamento

<p>Reações com Compostos Sulfurados</p> $R-SH + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
<p>Reações com Compostos Nitrogenados</p> $R-NH_2 + H_2 \rightarrow R-H + NH_3$
<p>Reações com Compostos Oxigenados</p> $R-OH + H_2 \rightarrow R-H + H_2O$
<p>Conversão de Olefinas à Parafinas</p> $C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$
<p>Adsorção de metais na superfície do catalisador</p>

(Borges, 2009)

A Reforma é a etapa seguinte e nela ocorrem diversos tipos de reação ao longo dos reatores que a compõem. As reações principais são as apresentadas na Tabela3 abaixo.

Tabela3: Produção e consumo de Hidrogênio ao longo da etapa de Reforma

Reação	Característica da Reação	Produção de H₂	Local de ocorrência
Desidrogenação de Naftênicos	Muito rápida e fortemente endotérmica	Produz	Principalmente primeiro reator
Isomerização de Naftênicos	Menos rápida e ligeiramente exotérmica	Produz	Principalmente segundo reator
Desidrociclicização de Parafínicos	Lenta e fortemente exotérmica	Produz	Principalmente segundo reator
Isomerização de Parafínicos	Rápida e levemente exotérmica	-	Normalmente primeiro e segundo reatores
Hidrocraqueamento de Naftênicos	Muito lenta e fortemente exotérmica	Consome	Principalmente terceiro reator
Hidrocraqueamento de Parafínicas	Muito lenta e fortemente exotérmica	Consome	Principalmente terceiro reator
Reações que levam a formação de coque	Favorecidas pela presença de olefinas, policíclicos e diminuição da pressão parcial de H ₂	-	-

(Borges, 2009)

A Figura14 apresenta uma planta com três reatores e três fornos que são usados para o controle de temperatura nos reatores. A reforma pode ter de três a seis reatores, e estes podem ser de leito fixo ou leito fluidizado.

Como visto, a produção de hidrogênio neste processo se dá de forma indireta. Além disso, há uma tendência à substituição do processo de reforma catalítica pelo craqueamento catalítico, visto que o preço nafta vem crescendo e diminuindo a

viabilidade econômica da reforma. Além disso, as restrições com relação ao teor de aromáticos na gasolina é mais um ponto para diminuir a expansão de unidades de Reforma Catalítica.

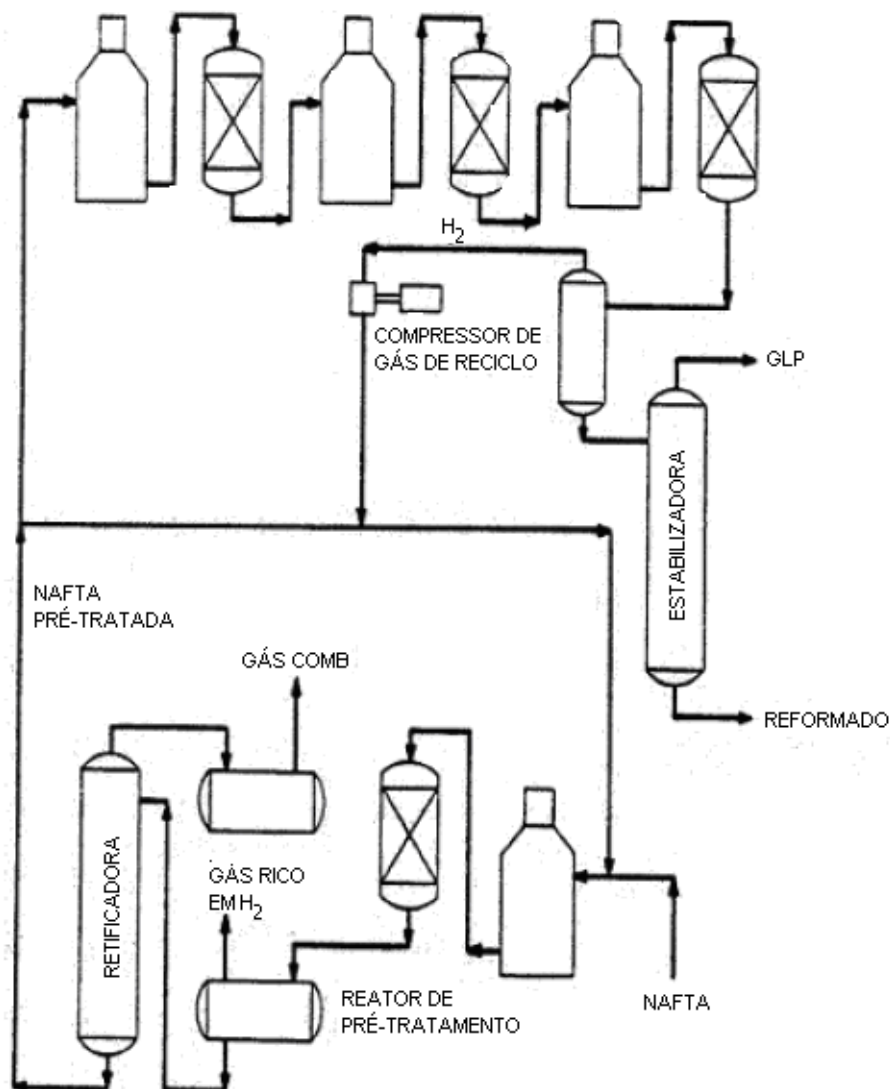


Figura14: Esquema dos principais equipamentos da Reforma Catalítica (Borges, 2009).

2.3) Oxidação Parcial

A obtenção de hidrogênio também pode se dar através de um processo oxidativo. A oxidação total de um hidrocarboneto, como apresentado na Reação 8 ocorre quando os produtos finais da reação são dióxido de carbono e água. Caso o hidrocarboneto possua algum heteroátomo, também haverá a formação de íons inorgânicos no produto da reação. Há uma grande tendência de se associar oxidação total com condições muito severas de temperatura e pressão, como as condições de

uma incineração. Porém, o escurecimento de uma maçã ou a formação de ferrugem em um automóvel também são exemplos de oxidação total. (Jardim *et. al*, 2004) Nesses exemplos o tempo de reação pode ser considerado bem significativo.

Na oxidação total de um hidrocarboneto não há a produção de hidrogênio. Porém, no processo de oxidação parcial, a produção deste composto ocorre conforme mostra a Reação 7. Esse processo começou a ser estudado na década de 40 utilizando catalisadores a base de Ni. Os estudos seguintes mostraram que o uso de Rh, Pt, Pd e Ru também possuem atividade na reação de oxidação parcial (Oliveira, 2007). Uma das vantagens dos processos de oxidação parcial é a boa resposta para sistemas com rápidas variações de carga, já que apresenta um tempo de resposta muito pequeno. Além disso, o reator para a oxidação parcial, Figura 15, é mais compacto do que aquele utilizado na reforma a vapor, pois não há a necessidade de adição de calor, através do uso de trocadores de calor (Mattos *et. al*). Diferentes tipos de hidrocarbonetos podem ser utilizados como carga, incluindo combustíveis pesados e hidrocarbonetos sólidos.

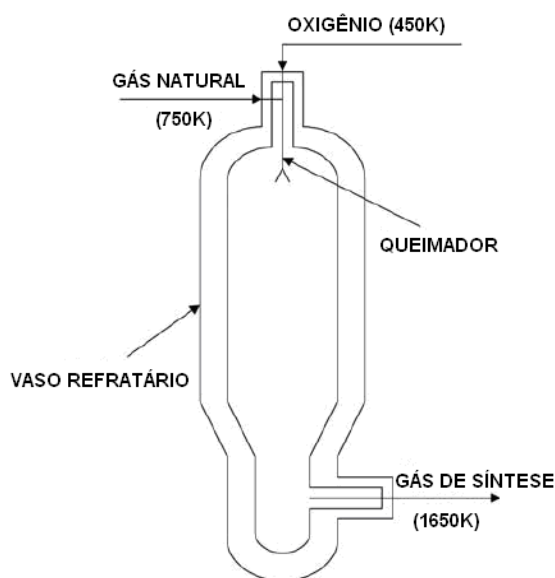


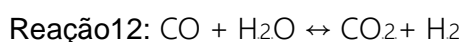
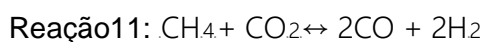
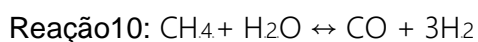
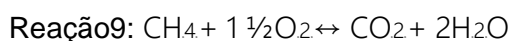
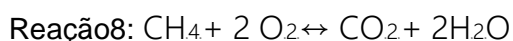
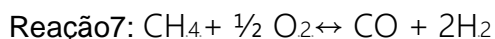
Figura 15: Representação Esquemática de um Reator de Oxidação Parcial.

O problema desse tipo de reação é que na maioria das vezes precisa-se de oxigênio puro para as reações, assim como uma altíssima temperatura de operação. Além disso, a utilização da reação de oxidação parcial catalítica do metano está relacionada à obtenção de catalisadores estáveis nas condições de reação devido ao depósito de coque no catalisador.

A reação de oxidação parcial é exotérmica, o que significa uma economia de energia, ao mesmo tempo em que a presença de oxigênio puro reduz o depósito de carbono a altas temperaturas aumentando o tempo de vida do catalisador. Porém é um processo desvantajoso, por necessitar da utilização de oxigênio puro. Isto eleva os

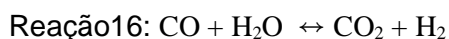
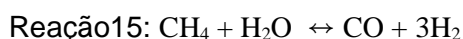
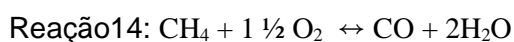
custos da planta, pois requer uma unidade de separação criogênica do ar. A utilização direta de ar acarretaria em equipamentos de maior volume devido à presença de nitrogênio.

O processo de oxidação parcial do metano ainda não foi desenvolvido em escala industrial principalmente pela possibilidade de se ter uma corrente de alimentação e um meio reacional com oxigênio e metano em condições inflamáveis ou até explosivas. Há ainda a formação no leito catalítico de pontos quentes o que acarreta a perda da atividade catalítica. As principais reações que ocorrem durante a oxidação parcial do metano são reação7, 9, 10, 11, 12 e 13 (Oliveira, 2002).



2.4) Reforma Autotérmica

O processo de reforma autotérmica consiste em uma combinação entre os processos de reforma a vapor e oxidação parcial, no qual a reforma do hidrocarboneto com vapor é realizada em presença de oxigênio (Oliveira, 2007). O termo autotérmico é utilizado uma vez que neste processo são realizadas reações exotérmicas e endotérmicas. Sendo assim, o calor gerado pela oxidação parcial é utilizado pela reforma a vapor, otimizando os custos energéticos da unidade industrial. Isto constitui uma grande vantagem deste processo em comparação aos outros, uma vez que, nos reatores convencionais há a utilização de combustão externa de outros combustíveis para a geração de calor. No caso do uso do metano como hidrocarboneto para oxidação e reforma, o processo apresenta Reação 14, 15 e 16 como reações principais. Um esquema do processo de acordo com os estudos de (Albrecht, 2004) para uma carga de gás natural é apresentado no Figura16.



A principal vantagem da reforma autotérmica consiste em que a razão H_2/CO no gás de síntese produzido pode ser facilmente ajustada através da Reação14 na alimentação, fazendo com que haja um direcionamento para a síntese do produto desejado. Sendo assim, para aplicações que transformam gás em Líquido, baseadas na síntese de Fischer-Tropsch, a reforma autotérmica produz um gás de síntese com razão H_2/CO próxima a 2,0 a partir de uma baixa razão H_2O/CH_4 . No entanto, assim como em outros processos de geração de gás de síntese, os catalisadores utilizados, geralmente à base de níquel, sofrem desativação pela formação de coque em sua superfície (Vasconcellos, 2006).

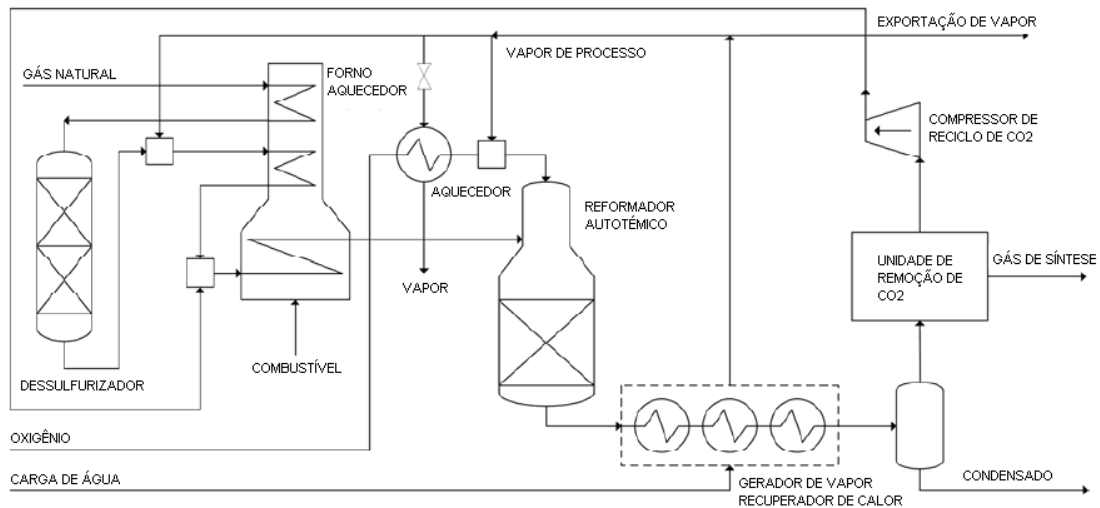
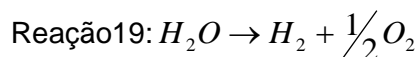
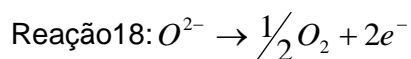
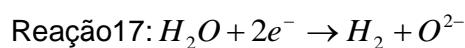


Figura16: Esquema de uma planta de Reforma Autotérmica (Albrecht, 2004).

2.5) Eletrólise da Água

A produção de hidrogênio a partir da Eletrólise da Água é uma alternativa sustentável aos processos que geram dióxido de carbono na produção de hidrogênio, como a Gaseificação, por exemplo. A Eletrólise da Água consiste basicamente na decomposição da água em oxigênio e hidrogênio, conforme a Reação17. Uma célula de eletrólise normalmente é composta de um anodo (eletrodo do oxigênio), um catodo (eletrodo do hidrogênio) e um eletrólito entre eles (Fujiwara et. al, 2008).



A geração de hidrogênio a partir da Eletrólise da Água necessita de uma quantidade grande de energia, por isso, uma alternativa é utilização de eletrólise a altas temperaturas (EAT) a fim de diminuir a quantidade de energia elétrica necessária no processo. No caso da reação de EAT, a água é aquecida e entra no reator na fase vapor pelo lado do catodo, ocorrendo então a decomposição da água e a produção de gás hidrogênio. O hidrogênio é retirado do reator e o íon de oxigênio se move através do eletrólito em direção ao anodo. Lá ocorre a formação do gás oxigênio, que é retirado do reator com usualmente a ajuda de ar aquecido.

O aquecimento da água e do ar é feito através de um sistema de aquecimento que compreende diversos trocadores de calor. A fonte de energia que irá alimentar esses sistemas de aquecimento pode ser uma combinação com outro processo, como, por exemplo, a produção nuclear, hídrica, eólica, solar e até mesmo a queima de combustíveis fósseis ou biomassa.

É importante ressaltar que quanto maior for a temperatura utilizada no reator de EAT, menor será o consumo de energia elétrica, pois esse processo pode ser descrito pela Equação1 abaixo, onde ΔH é a variação de entalpia que corresponde ao calor de combustão do gás hidrogênio. O termo ΔG é a variação da energia livre de Gibbs e $T.\Delta S$ é a temperatura da reação multiplicada pela variação de entropia no processo. No caso da reação de eletrólise, como a reação necessita de energia, o termo $T.\Delta S$ corresponde à energia térmica fornecida pelo sistema e ΔG é a energia elétrica cedida ao sistema. Dessa forma, quanto maior for a temperatura da eletrólise, menor será a necessidade de energia elétrica.

$$\text{Equação1: } \Delta H = \Delta G + T.\Delta S$$

As principais variáveis deste processo são: a temperatura de reação, a voltagem da corrente elétrica e a pressão da reação. Segundo (Fujiwara *et. al*, 2008) para uma temperatura de 800°C e uma pressão de 0,4 MPa, o rendimento da reação é de cerca de 53%.

Uma configuração proposta para esse processo é apresentada na Figura17, em que foi utilizada como fonte de calor um reator nuclear (Fujiwara *et. al*, 2008).

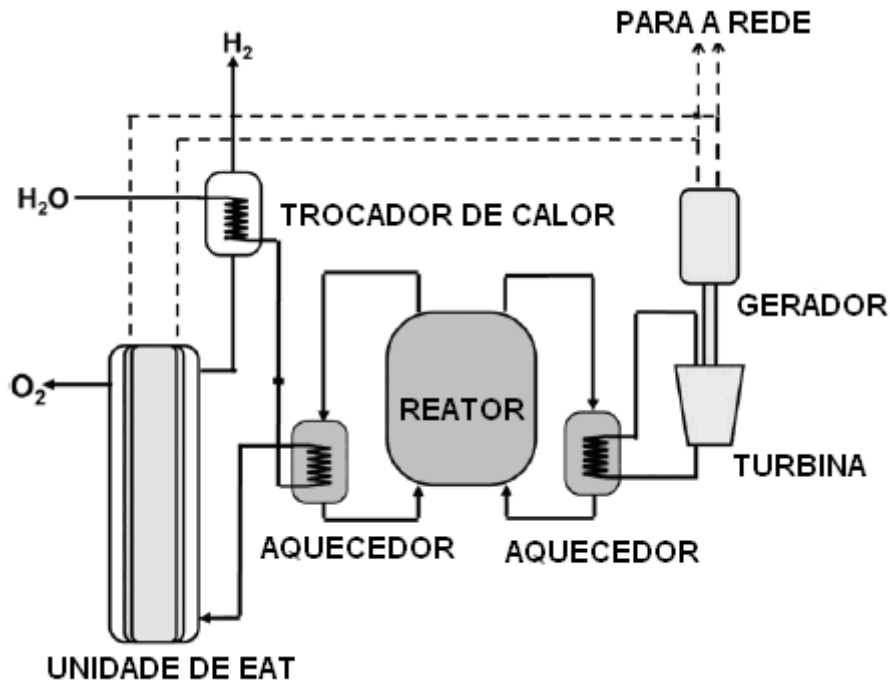


Figura17: Esquema de uma planta de EAT(Fujiwara *et. al*, 2008).

2.6) Gaseificação

A gaseificação pode ser definida como a conversão termoquímica de um material sólido ou líquido (que tenha carbono em sua composição) em um produto gasoso combustível (Gás de Síntese). Os sistemas de gaseificação operam de forma a limitar a oxidação completa do hidrogênio para água, e do monóxido de carbono para dióxido de carbono.

Um combustível se compõe de carbono fixo, material volátil, cinzas e umidade, onde a relação entre esses influencia seu comportamento nos processos de combustão. As propriedades físico-mecânicas dizem respeito a como o combustível pode ou deve ser preparado para o processo. Os contaminantes determinam como o gás produzido e os resíduos (cinzas) precisam ser tratados para serem utilizados e/ou depositados(Hoffmann, 2010). A Tabela4 mostra as propriedades que mais influenciam na gaseificação e seus efeitos.

Tabela4: Características relevantes de combustíveis

Tipo	Características	Efeito
Química	Carbono Fixo	Determina a quantidade de coque
	Voláteis	Influencia a tendência de ignição
	Teor e Composição das Cinzas	Emissões de material particulado, formação e utilização de resíduos, formação e depósitos de escórias, disponibilidade da planta e intervalos de manutenção, temperaturas de fusão de cinzas
	Poder calorífico	Influencia o projeto da planta, depende da relação CxHyOz do combustível
	Umidade	Poder calorífico inferior, possibilidades de armazenamento, perdas, auto-inflamação, temperatura de combustão
Contaminantes	Nitrogênio	Formação de emissões de HCN e N ₂ O
	Enxofre	Emissões de Sox, corrosão a alta temperatura
	Cloro	Emissões de HCl e compostos halogênio-orgânicos, corrosão a alta temperatura
Físico-mecânicas	Moabilidade	Consumo de energia da decomposição, distribuição do tamanho e geometria do grão.
	Slurryability	Atribuição a determinados tipos e sistemas de gaseificação

(Hoffmann, 2010)

O teor de carbono fixo de um combustível é a quantidade de material que sobra depois da retirada do material volátil. O teor de cinzas determina o projeto da planta e a complexidade das instalações de remoção. As características mais relevantes das cinzas são a temperatura de fusão, a viscosidade da escória e suas propriedades de incrustação (*fouling*). Dependendo da temperatura de gaseificação, as cinzas são removidas em forma sólida (*dry-ash*) ou líquida (*slag*). Em gaseificadores onde a remoção das cinzas ocorre em estado líquido (chamados de *slagging gasifiers*), as cinzas correm pela parede do reator para baixo e saem do reator em forma fundida. Neste caso, a viscosidade da escória é uma característica determinante, como a escória precisa ser mantida em condições que permitam a fluidez da corrente. Em reatores *dry ash*, as cinzas são mantidas em estado sólido e precisam ser removidas por instalações de remoção de partículas. A previsão do comportamento de cinzas é muito difícil (Hoffmann, 2010).

Combustíveis de baixo teor de cinzas são geralmente mais aptos para processos de gaseificação, pois o perigo de entupimento e incrustações por escórias nos equipamentos *downstream* do reator se minimiza. Em alguns tipos de gaseificadores, porém, a escória é utilizada para formar uma camada na parede do reator, protegendo o material e minimizando as perdas de calor. Nestes gaseificadores, uma quantidade mínima de cinzas é necessária, que varia entre os diferentes tipos de gaseificadores e a viscosidade da escória possui papel relevante para bom funcionamento do processo (Hoffmann, 2010).

O processo de *caking* denomina o amolecer, derreter, fundir, inchar e re-solidificar dentro de uma determinada faixa de temperatura. A tendência de apresentar tal comportamento aumenta com o teor de material. O teor de oxigênio e minerais diminui a tendência de *caking*. O *caking* leva a aglomerações de combustível ou adesão de combustível a equipamentos do processo.

A reatividade tem influência relevante no *design* e tamanho do reator, dado que combustíveis de alta reatividade podem ser gaseificados a temperaturas mais baixas e com menor tempo de retenção. A reatividade de combustíveis não possui uma correlação direta com as características específicas, como material volátil ou carbono fixo, porém, observa-se a tendência de quanto menor a razão carbono fixo/material volátil, maior a reatividade. O teor de materiais inorgânicos, também, pode ter uma influência por atuar como catalisador.

Em processos de gaseificação, um aumento da umidade do combustível levaria à diminuição da temperatura, a não ser que uma maior quantidade de combustível seja oxidada para manter a temperatura. Dependendo do gaseificador e

do combustível existem, então, limites de umidade que precisam ser mantidos para garantir uma conversão satisfatória (Hoffmann, 2010).

O poder calorífico determina quanto calor é gerado por uma determinada quantidade de combustível, ou seja, a quantidade de combustível que precisa ser introduzida no reator para obter a temperatura de operação. Sendo assim, ele tem influência no *design* e tamanho do reator.

A vantagem de utilizar o combustível em forma pulverizada é o aumento da superfície específica do combustível. Como as reações de gaseificação ocorrem na superfície das partículas, uma alta superfície específica favorece o processo que permite uma gaseificação completa e rápida do material.

A slurryability diz respeito à possibilidade de transformar o material em uma mistura (slurry) do combustível sólido moído com um líquido, por exemplo, água ou óleo, e às propriedades dessa mistura, como o comportamento de decantação e as características reológicas. Existe, muitas vezes, uma correlação entre a moabilidade e slurryability de materiais. Materiais de menor moabilidade são utilizados em forma de grãos mais grossos, o que leva a um slurry com alta concentração de sólidos. Isto é desejável com respeito à relação poder calorífico/fluxo de massa do slurry, mas, por outro lado, implica nas desvantagens mencionadas de menor superfície específica.

Geralmente escolhem-se combustíveis de baixa umidade inerente e natureza hidrófoba para a preparação de *slurries*. Como dito antes, gaseificação é uma conversão termo-química que visa à produção de um gás de alto valor agregado a partir de insumos líquidos ou sólidos de baixo valor, tais como carvão, resíduos de refino ou biomassa. O gás pode ser utilizado como combustível para a geração de calor e energia elétrica, ou servir como insumo para fabricação de produtos químicos e/ou hidrogênio. Existem várias tecnologias de gaseificação, que se diferenciam pela eficiência de conversão do combustível em gás de síntese, pela aptidão para diferentes insumos e pelas características do gás de síntese gerado (Hoffmann, 2010).

Na gaseificação, os insumos sofrem uma oxidação parcial, isto é, o potencial de oxidação dos insumos não é explorado por inteiro e os produtos do processo ainda possuem certo potencial de. No processo, ocorrem tanto reações gás-sólido quanto reações gás-gás, como mostram Quadro 2 e 3.

Quadro2: Reações Gás-Sólido

Gás-Sólido	
Combustão Completa	$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$
Combustão Parcial	$C + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO$
Reação vapor-carbono	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$
Reação de Boudard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$
Metanação	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$

(Hoffmann, 2010)

Quadro3: Reações Gás-Gás

Gás-Gás	
Water-Gas-Shift	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Metanação	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$

(Hoffmann, 2010)

As características relevantes da gaseificação são a forma e composição do combustível, as condições de operação, o oxidante, a velocidade de aquecimento e

tempo de retenção do combustível. Como os fatores são numerosos, existe uma coação complexa que faz com que os efeitos de diferentes fatores possam se sobrepor ou compensar.

O gás de síntese se compõe basicamente de gases combustíveis como hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) e gases inertes como vapor d'água (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂). Quando a gaseificação é realizada com ar como oxidante, o gás produzido contém também um alto teor de nitrogênio (N₂). Como metano e outros hidrocarbonetos possuem um poder calorífico mais alto que CO e H₂, uma alta taxa de conversão para CO e H₂ leva à diminuição do poder calorífico do gás de síntese (Hoffmann, 2010).

Os oxidantes se dividem naqueles que contêm nitrogênio (ar) e naqueles livres de nitrogênio (oxigênio, vapor). A gaseificação com oxigênio ocorre geralmente a temperaturas mais altas.

A Tabela5 mostra a influência da quantidade de oxigênio e vapor no processo de gaseificação. Com o aumento da quantidade de oxigênio no processo da gaseificação, os teores de H₂ e CO no gás de síntese se mantêm relativamente estáveis enquanto o teor de CO₂ sofre um aumento significativo. CH₄ diminui com o aumento de oxigênio até desaparecer. Um aumento da concentração de vapor leva a um aumento da concentração de hidrogênio no gás de síntese. Observa-se, também, uma leve diminuição de CH₄ e forte diminuição de CO. O teor de CO₂ e água aumentam. Com a razão oxidante/vapor pode-se, então, influenciar a composição do gás de síntese.

Tabela5: Variação da composição do Gás de Síntese com a variação do oxidante

Vapor/Carbono	Composição do Gás de Síntese							
	20	40	60	80	40	40	40	40
Oxigênio/Carbono	70	70	70	70	60	80	90	100
H ₂	0,19	0,31	0,35	0,37	0,25	0,31	0,28	0,24
CO	0,74	0,61	0,52	0,46	0,63	0,6	0,59	0,58
CO ₂	0	0,05	0,09	0,12	0,04	0,06	0,09	0,12
CH ₄	0,07	0,03	0,02	0,01	0,08	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	0,00	0,01	0,03	0,04	0,01	0,02	0,04	0,05

(Hoffmann, 2010)

O vapor d'água também serve para controlar a fuligem (formação de coque). O equilíbrio das reações de gaseificação depende fortemente das condições de operação. Quanto mais alta a temperatura na saída do gaseificador, mais energia química foi convertida em calor sensível. Para diminuir essas perdas, plantas de gaseificação procuram realizar a recuperação do calor em trocadores de calor, por exemplo, para a produção de vapor para alimentar o gaseificador ou a turbina a gás (Hoffmann, 2010).

Existem diversos tipos de gaseificadores hoje no mercado, mas eles podem ser divididos basicamente em três tipos:

1. Gaseificadores de leito fixo (também chamado de leito movimentado), onde o combustível é alimentado em grãos grossos e o oxidante flui relativamente devagar de baixo para cima pelo leito (existem sistemas em co-corrente e em contra-corrente, sendo o último o mais comum).

2. Gaseificadores de leito fluidizado, onde o combustível é alimentado em forma particulada e misturado com o material do leito. O leito é suspenso pelo fluxo do oxidante.
3. Gaseificadores de leito de arraste, onde o combustível é introduzido no reator em forma pulverizada e arrastada pelo fluxo do oxidante à alta velocidade. O tempo de retenção neste reator é muito curto, o que permite alta capacidade de carga.

3) Comparação técnica e econômica

No capítulo anterior foram apresentados diversos processos, contudo esse estudo se destina a comparação dos processos: Reforma a vapor de metano e gaseificação de biomassa. A principal razão para esta escolha deve, no caso da Reforma a Vapor de Metano, ser o principal processo de obtenção de hidrogênio no mundo hoje (Nielsen-Rostrup, 2005). Dessa forma, este processo representa a principal rota química de produção de hidrogênio e, com isso, tem parâmetros bem estabelecidos e sua tecnologia já está muito desenvolvida (Dodds *et al.*, 2012).

A escolha da gaseificação de biomassa se deve ao grande potencial que esta tecnologia apresenta, visto que, dependendo do tipo de gaseificador escolhido, é um processo com fácil controle de temperatura e composição do gás de síntese. Além de possuir matéria-prima renovável, o que traz grande benefício para o meio-ambiente.

3.1) Reforma a Vapor e o Reformador

Industrialmente, reações de reforma são conduzidas numa fornalha altamente aquecida na presença de catalisador à base de níquel. O catalisador é introduzido nos tubos do reformador que estão enfileirados ao longo da fornalha. O diâmetro externo do tubo varia tipicamente de 100-150 mm e o comprimento de 10-13 m. A temperatura dos reagentes na entrada do leito catalítico varia de 450-650 °C, e os produtos saem na temperatura de 800-950 °C, dependendo de como será aplicado. Reformadores tubulares são construídos atualmente para a capacidade de 300 000 Nm³ de H₂ (ou gás de síntese)/h (Vasconcellos, 2006). A fornalha consiste em um tipo de caixa de seção radial incluindo os queimadores e uma seção convectiva para a recuperação do calor perdido pelos gases combustíveis que deixam a seção radial, conforme Figura18.

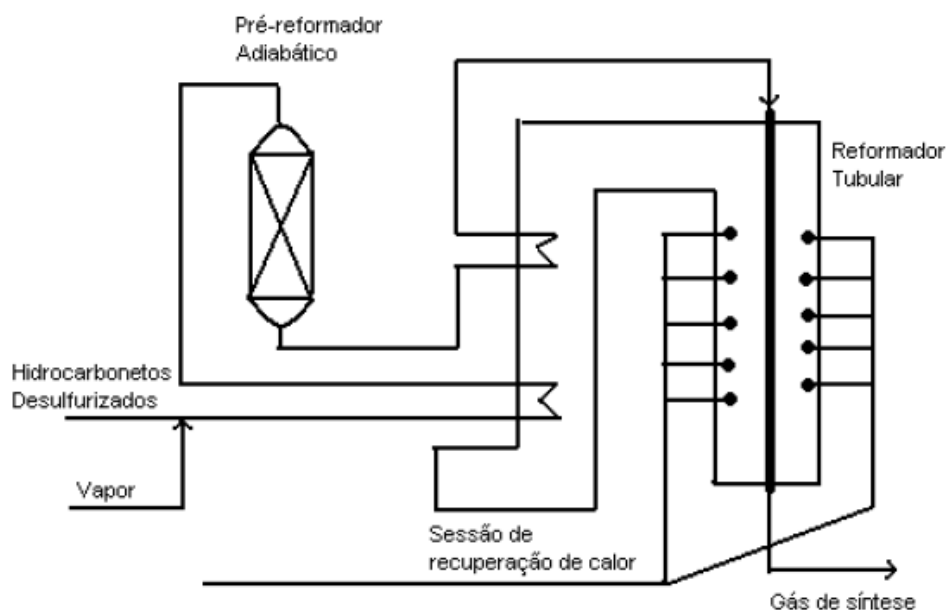


Figura18: Reformador para a reforma a vapor. (Vasconcellos, 2006).

Atualmente, há um grande progresso tecnológico na reforma a vapor, resultando em plantas de menor custo, em parte devido ao uso de tubos com ligas metálicas mais resistentes do reformador, melhor controle dos limites de carbono,

catalisadores mais efetivos e melhores conceitos de processo com alta flexibilidade na alimentação. Este progresso tem sido acompanhado por um melhor entendimento do mecanismo da reação, o mecanismo da formação do carbono e do envenenamento pelo enxofre, e as razões da falha mecânica dos tubos do reformador causada pelas altas temperaturas de operação. Os tubos do reformador têm um custo relevante no reformador, por isso estudos são desenvolvidos para reduzir o tamanho pelo aperfeiçoamento da transferência de calor, o que possibilita a redução do número de tubos. Reformadores tubulares hoje são destinados para operar em média sob fluxo de 100 000 kcal/m²/h (0.12 Mw/m²), quase duas vezes mais do que a indústria praticava a três décadas atrás (Vasconcellos, 2006).

A eficiência térmica dos tubos do reformador e o calor perdido que é recuperado são de aproximadamente 95%, a maior parte do calor que não é transferido para o processo é recuperado pelos gases combustíveis. Este calor é usado para a produção de vapor e para o pré-aquecimento dos reagentes da reforma, combustão do ar. O mesmo é verdade para o calor contido nos produtos gasosos que deixam o reformador.

A quantidade de calor transferido nos tubos do reformador pode ser reduzida aumentando a temperatura do pré-aquecimento, mas durante este procedimento, pode ocorrer a formação de olefinas a partir dos hidrocarbonetos presentes, o qual facilmente depositaria carbono no reformador. O problema da deposição de carbono tem sido resolvido pela introdução de um pré-reformador adiabático, conforme Figura18. Todos os hidrocarbonetos de cadeia grande são convertidos no pré-reformador na temperatura que varia de 350-550°C, e a reforma do metano e a reação de *shift* são trazidas para o equilíbrio. Com o uso de pré-reformador, é possível pré-aquecer a alimentação para o reformador tubular na temperatura em torno de 650°C e assim reduzir o tamanho do reformador tubular (Vasconcellos, 2006).

Um fluxograma de processo de uma Unidade Geradora de Hidrogênio (UGH) projetada para uma refinaria da Petrobras é apresentada na Figura19 (Cruz, 2010).

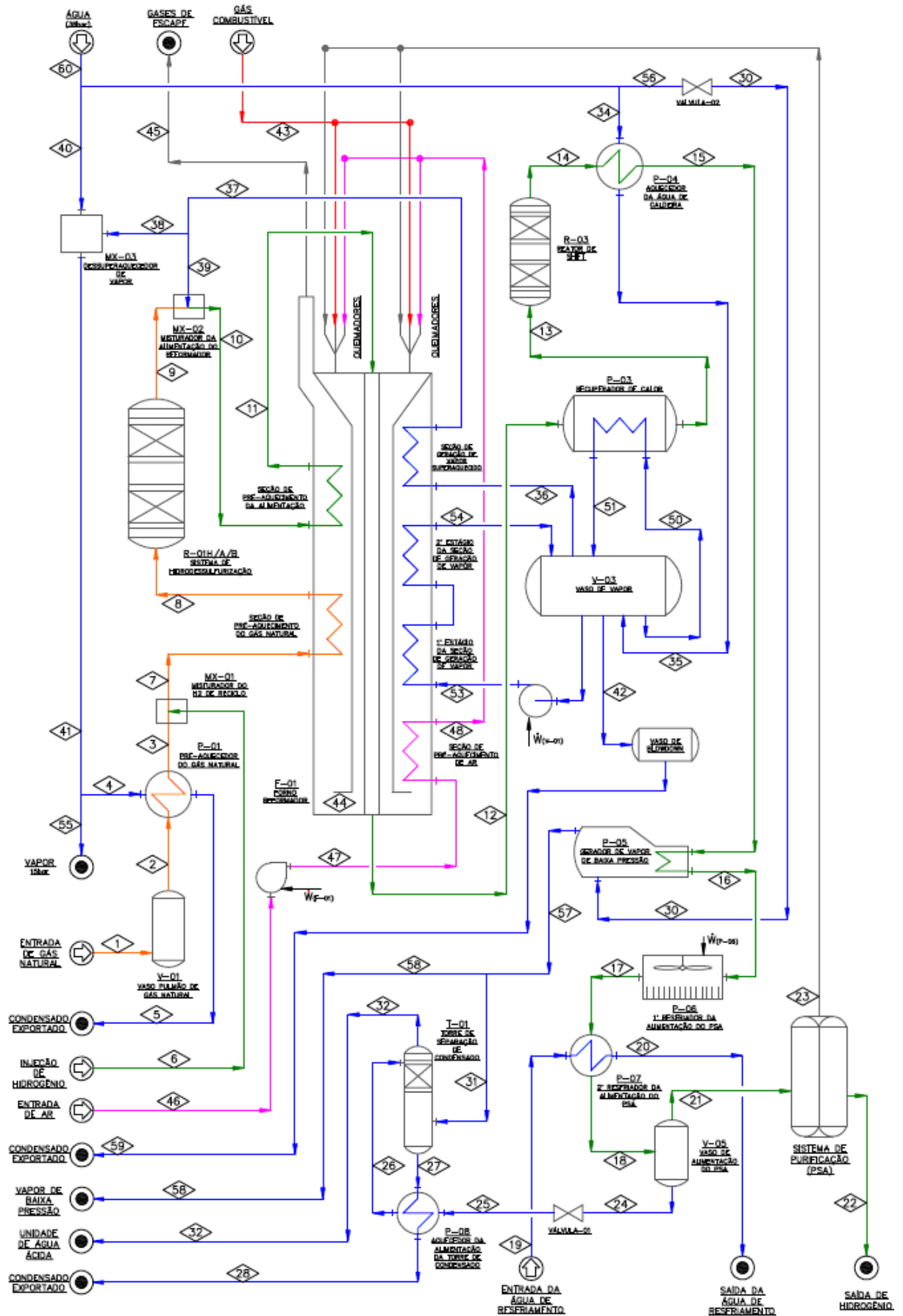


Figura19: Fluxograma de Processo de uma UGH (Cruz, 2010).

3.2) Gaseificação e os tipos de Gaseificadores

Conforme apresentado no capítulo anterior, existem basicamente três tipos de Gaseificadores: Leito fixo, Leito Fluidizado e Leito de Arraste. Existem muitas diferenças quanto à operação e os parâmetros importantes para cada um dos tipos de Gaseificadores.

3.2.1) Gaseificador de Leito Fixo

Num gaseificador de leito fixo o combustível geralmente é introduzido pela parte superior e se move para a parte inferior devido ao efeito da gravidade. O oxidante é colocado ou pela parte superior (co-corrente) ou pela parte inferior (contra-corrente). Em ambos os casos se formam, dentro do gaseificador, diferentes áreas de reação: aquecimento e secagem, decomposição pirolítica, oxidação e redução. Como o processo de gaseificadores em co-corrente se mostrou menos viável que o processo de gaseificadores em contra-corrente, foi dado enfoque no último tipo de gaseificador. Na Figura20 é visualizada a alteração da temperatura em um reator em contra-corrente ao longo das áreas de reação.

O gás de síntese é produzido nas áreas de oxidação e redução do reator onde temperaturas de até 1300°C em gaseificadores *dry-ash* (com cinzas secas), e de 1500°C a 1800°C em gaseificadores *slagging* (de leito de lama), são atingidas. O gás passa depois pela área da decomposição pirolítica e da secagem, onde resfria a temperaturas de 425 – 650 °C em gaseificadores de carvão ou até 100 – 200 °C em gaseificadores de biomassa (Hoffmann, 2010). Essa troca de calor que acontece dentro do reator faz com que esse processo apresente pouca perda de calor, ou seja, alta eficiência, e baixa demanda de oxigênio, sendo que o calor para pré-aquecer o combustível é retirado do gás quente e não precisa ser produzido pela combustão do combustível. Nas áreas de pirólise e secagem é arrastado material volátil (alcatrão, fenóis) e vapor que levam à contaminação e ao aumento da umidade do gás de síntese.

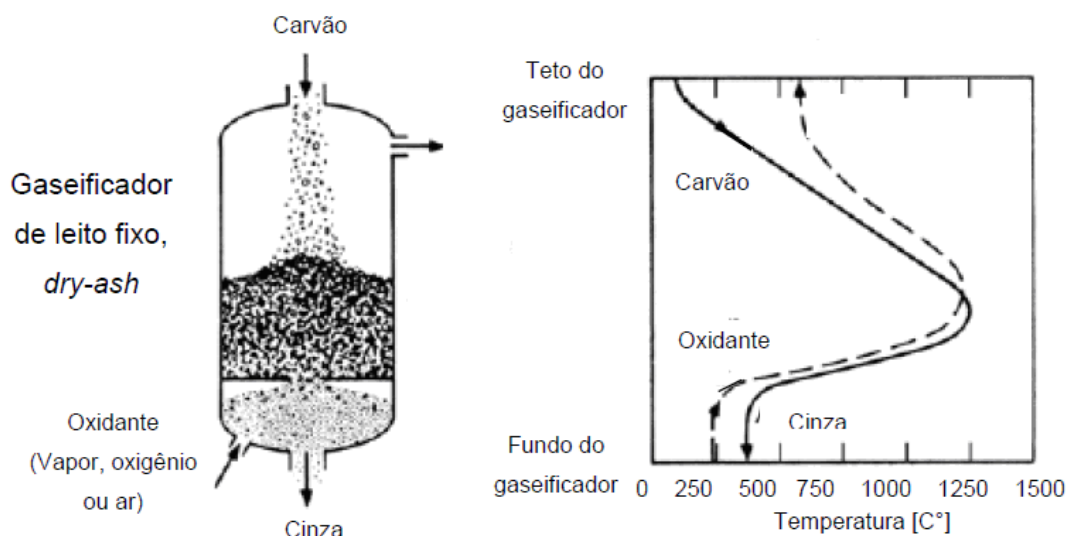


Figura20: Esquema e perfil de temperatura em gaseificadores de leito fixo (contra-corrente) (Hoffmann, 2010).

A principal exigência de gaseificadores de leito fixo é a boa permeabilidade do leito para evitar quedas de pressão locais e a formação de canais de combustão, o que pode levar a instabilidades na temperatura de saída e a composição do gás de síntese. Existem três fenômenos que podem levar a estes problemas: um alto teor de partículas finas, a fusão de combustível no leito e a clinquerização das cinzas.

A maior parte dos gaseificadores instalados é do tipo *dry-ash* onde as cinzas são retiradas no fundo do gaseificador por uma grade. Para manter a temperatura abaixo da temperatura de amolecimento das cinzas, é preciso utilizar combustíveis com alta temperatura de fusão ou resfriar o processo com nitrogênio ou vapor. A remoção de cinzas em gaseificadores *dry-ash* é menos complexa. De outro lado o controle de temperatura e as exigências em relação à homogeneidade do combustível são mais altas. A dificuldade em manter um perfil de temperatura uniforme para evitar *slagging* e coqueificação faz com que gaseificadores *dry-ash* de leito fixo tipicamente não ultrapassem unidades de 2 MWe (Hoffmann, 2010).

3.2.2) Gaseificador de Leito Fluidizado

Num gaseificador de leito fluidizado, o oxidante e o combustível são misturados em um leito aquecido de material a granel, por exemplo, calcário, dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ou olivina ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$). O combustível precisa ser particulado e constitui tipicamente menos que 3 % p/p do material sólido do leito. O resto dos sólidos são absorventes, cinzas ou areia (Hoffmann, 2010). O leito é fluidizado pelo oxidante, que entra pelo fundo do gaseificador, percorre o gaseificador e sai pela parte superior. Com a fluidização, as partículas de combustível se espalham velozmente no leito o que permite o aquecimento rápido acima da temperatura de ignição do combustível. Em razão da fluidização não se formam diferentes áreas de reação – secagem, pirólise, oxidação e redução – como num gaseificador de leito fixo e o mesmo mantém uma temperatura uniforme em todas as partes. A Figura21 apresenta um esquema do funcionamento de um gaseificador de leito fluidizado. A temperatura pode ser facilmente controlada através da quantidade de oxidante que entra no gaseificador (Hoffmann, 2010).

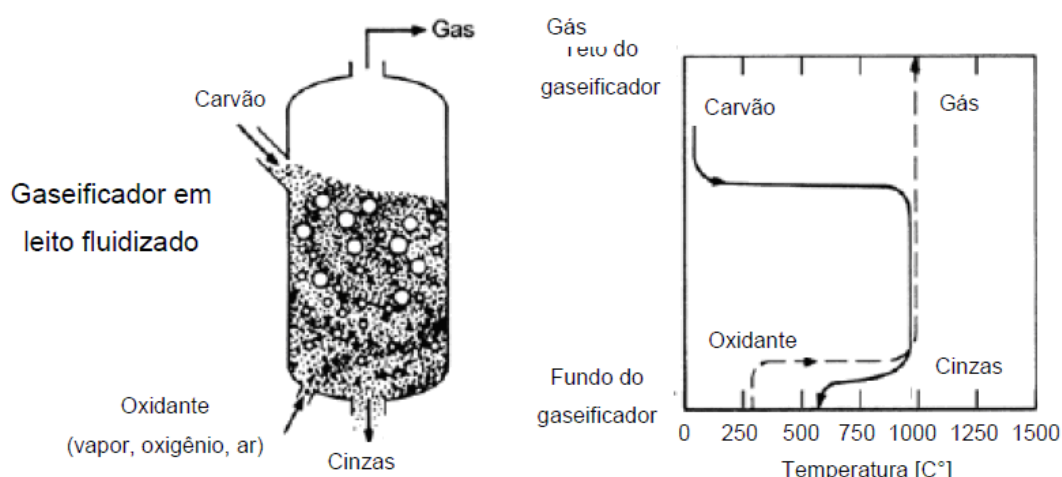


Figura21: Esquema e perfil de temperatura em gaseificadores de leito fluidizado (Hoffmann, 2010).

Em gaseificadores de leito fluidizado, realiza-se o processamento de uma carga maior em comparação com gaseificadores de leito fixo, dado que o tempo de

retenção é curta por causa do reduzido tamanho de grão do combustível (Hofmann, 2010).

Atualmente se utilizam três diferentes tipos de gaseificadores: o gaseificador de leito borbulhante (bubbling fluidized bed - BFB), com velocidades do oxidante abaixo de 2m/s, o gaseificador de leito circulante (circulating fluidized bed - CFB), com velocidades do oxidante de 3 a 16 m/s e o gaseificador de leito de transporte (Transport Reactor TR), com velocidades de 15 a 20 m/s (Hoffmann, 2010).

O projeto do BFB é relativamente simples. Esses gaseificadores processam combustíveis com um tamanho de 0,03 a 3 mm. A desvantagem desse gaseificador é o arraste não desejado de partículas finas, antes que elas sejam gaseificadas. Métodos para aproveitar esse material arrastado incluem a sua combustão em uma caldeira separada ou a sua separação em ciclones e recirculação. Um espaço vazio acima do leito, chamado de *freeboard*, pode reduzir o arraste de materiais sólidos. O gás de síntese continua reagindo com partículas de combustível e as partículas voltam caindo para o leito, pois a velocidade de fluxo diminui consideravelmente nessa parte.

Num CFB, por sua vez, o processo é feito para arrastar o leito e recircular as partículas que ultrapassam certo peso ou tamanho. O arraste se realiza através da velocidade mais alta do gás oxidante, o que leva automaticamente a um consumo de energia maior. Este *design* permite que o tempo de retenção de cada partícula se adapte a seu tamanho e se atinjam melhores taxas de conversão. Os tempos de retenção típicos ficam em uma faixa de 10 e 100 s. O tamanho de grão do combustível fica em uma faixa de 0,05 a 0,5 mm. O TR funciona de forma semelhante a um gaseificador de leito de arraste. O combustível é alimentado em forma pulverizada e percorre o reator a alta velocidade, sem ser recirculado (Hoffmann, 2010).

Reatores de leito fluidizado aceitam uma faixa maior de tamanhos de partícula, e um teor maior de partículas finas, quando comparados aos gaseificadores de leito fixo. Sendo assim, essa tecnologia é mais apta para combustíveis heterogêneos como biomassa e resíduos. Porém, certa faixa de tamanho de partícula não pode ser ultrapassada, para não causar perturbações na fluidização (essa faixa depende das propriedades físico-mecânicas do respectivo combustível).

Gaseificadores de leito fluidizado admitem maiores teores de enxofre, pois o mesmo pode ser retido no leito por absorventes (em forma de sulfeto de cálcio ou ferro, quando utilizado calcário ou dolomita no leito). A eficiência de retenção atinge normalmente até 90% (Hoffmann, 2010). Vale ressaltar que, mesmo que o processamento de combustíveis com alto teor de enxofre seja possível, a operação solicita uma adição maior de absorventes e, por conseguinte, um aumento de quantidades de sólidos que precisam ser retirados do processo. Isto, por sua vez, leva a um aumento do custo total do processo.

A baixa temperatura em gaseificadores de leito fluidizado desfavorece o craqueamento térmico de voláteis e alcatrão que são gerados durante o processo e leva, assim, a maior contaminação do gás de síntese e menor taxa de conversão. Portanto, combustíveis de alta reatividade, como linhito ou biomassa, mostram-se mais aptos para este tipo de gaseificação. Para a gaseificação de carvão, a tecnologia até hoje não se estabeleceu por causa da sua baixa taxa de conversão de carbono (Hoffman, 2010).

3.2.3) Gaseificador de Leito de Arraste

Em gaseificadores de leito de arraste, partículas pulverizadas ($<100\ \mu\text{m}$) de combustível são injetadas no gaseificador ocorrendo uma reação com vapor, oxigênio ou ar em fluxo paralelo a altas velocidades. O curto tempo de retenção permite uma capacidade de processamento de carga muito alta (por volta de 2000 t/d). O controle da razão combustível/oxidante é de grande importância e precisa ser mantida dentro de limites estreitos para manter uma chama estável perto da ponta do injetor. Como a carga que se encontra efetivamente no reator é muito pequena e atravessa o reator à velocidade elevada, o processo reage com alta sensibilidade a alterações em relação à alimentação de combustível e oxidante.

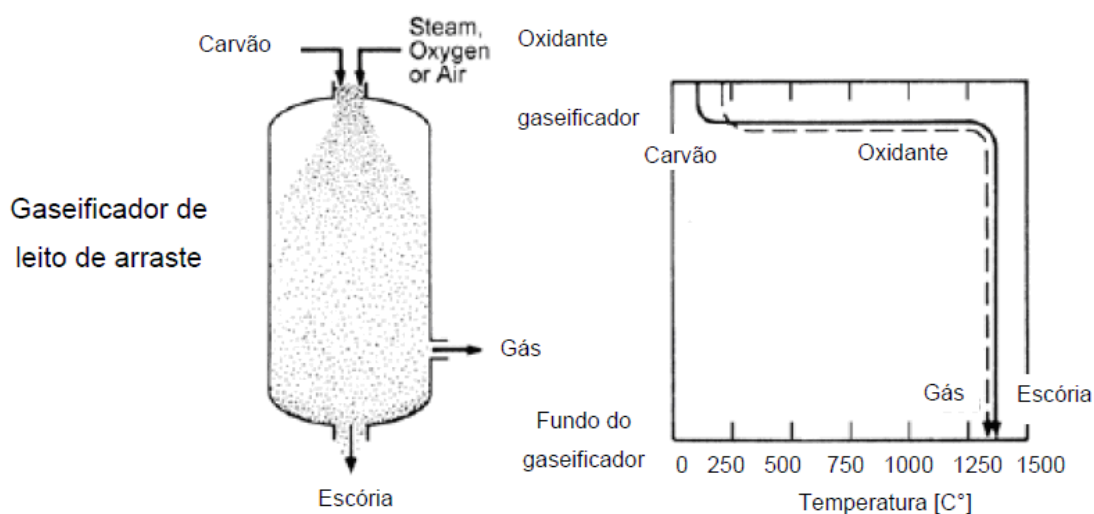


Figura22: Esquema e perfil de temperatura em gaseificadores de leito de arraste (Hoffmann, 2010).

Dos três tipos de gaseificação, essa tecnologia apresenta, então, as exigências mais altas com respeito à homogeneidade do combustível. Porém, é a tecnologia que consegue converter a mais ampla faixa de combustíveis em um gás de alta qualidade. Isto se deve às suas condições de operação: temperaturas entre 1200 e 1600°C e pressões entre 2 e 8MPa permitem altas taxas de conversão para todos os combustíveis, independentemente das características de combustão. Temperatura e pressão se estabelecem uniformemente no gaseificador, Figura22. Para poder lidar com essas condições extremas, um gaseificador de leito de arraste geralmente é de maior complexidade, o que implica em um custo mais alto. Mas, isto pode ser compensado, pois é um equipamento mais compacto, o que diminui seu custo (Hoffmann, 2010).

Nota-se que quase todos os gaseificadores de leito de arraste comercializados utilizam oxigênio como oxidante, o que facilita atingir as temperaturas de operação. A aceitação de combustíveis com alto teor de enxofre ou halogenados depende da resistência dos materiais do reator e das instalações downstream. Diferente de gaseificadores de leito fluidizado, não existem possibilidades de reter os contaminantes no reator ou nas cinzas. Devido às condições severas de operação do leito de arraste, um alto teor de contaminantes pode causar danos mais graves do que ocorreria em gaseificadores de leito fixo ou fluidizado.

O processo em leito de arraste se destaca pela alta taxa de conversão do combustível. Isto faz com que o gás de síntese esteja livre de contaminações de

voláteis e alcatrão e não contenha CH_4 . As concentrações de CO , H_2 , CO_2 e H_2O dependem das condições do processo (presença de água, oxigênio, temperatura, etc.). Mas, a alta taxa de conversão e alta temperatura implicam em que mais energia química é transformada em calor, cuja transformação em energia elétrica não é tão eficiente quanto a transformação da energia química do gás de síntese (Hoffmann, 2010).

A Tabela6 apresenta as principais características de cada tipo de gaseificador. O processamento de biomassa só é possível em gaseificadores de leito fixo ou leito fluidizado. Porém, a escolha do gaseificador mais adequado à biomassa pode ser feita através da avaliação da Tabela7, onde são comparadas as vantagens e desvantagens da utilização de cada tipo de gaseificador.

Vantagens como a possibilidade de retirar enxofre, obter maior reatividade e conversão do gás de síntese são fundamentais para a seleção do gaseificador de leito fluidizado. Essas características são imprescindíveis para o processamento da biomassa e a obtenção de um melhor rendimento do processo.

Tabela6: Comparação entre as principais características dos tipos de Gaseificadores

Processo	Matérias-primas	Temperatura (°C)	Pressão (Mpa)	Tempo de Retenção (s)	Tamanho da Partícula (mm)	Características
Leito Fixo	Carvão (maioria dos estudos) Biomassa	até 1300** (<i>Dry ash</i>) até 1500** (<i>Slagging</i>)	3	900 - 3600* (Alta pressão) Muitas Horas* (Pressão Atmosférica)	6 - 50 (Carvão) 20 - 200 (Biomassa)	- Fluxo do Oxidante: Contra-corrente ou co-corrente - Forma da matéria-prima: <i>Dry ash</i> (mais utilizado) ou <i>Slagging</i> - Troca térmica dentro do gaseificador, o que traz alta eficiência e menor demanda de oxidante - Gaseificador dividido em áreas: oxidação, redução, decomposição, pirolítica e secagem (grande variação de temperatura nno interior do gaseificador)
Leito Fluidizado	Carvão Biomassa Resíduos	950 - 1100 (Carvão) 800 - 950 (Biomassa)	-	10 – 100	6 - 10 (Carvão) 0,03 - 3 (LB) 0,05 - 5 (LC) 0,02 - 0,08 (LT)	-Leito normalmente de cálcário, dolomita ou olivina -Combustível representa menos de 3%p/p dos sólidos do leito -Temperatura uniforme no interior do gaseificador (não há formação de áreas como no de Leito Fixo) -Tipos: 1) Leito Borbulhante (LB): $v \leq 2$ m/s 2) Leito Circulante (LC): $3 \leq v \leq 16$ m/s 2) Leito de Transporte (LT): $15 \leq v \leq 20$ m/s -Melhor funcionamento com combustíveis heterogêneos
Leito de Arraste	Carvão	1200 - 1600	2 – 8	Curto	< 100 μ m	-Fluxo paralelo -Altas velocidades -Importante controle da razão combustível/oxidante, o que garante estabilidade da chama na ponta do injetor -Alta taxa de conversão -Uniformidade da pressão e temperatura no interior do gaseificador -Gás oxigênio é o oxidante usual

(Hoffmann, 2010)

Tabela7: Comparação entre as principais vantagens e desvantagens dos tipos de Gaseificadores

Processo	Vantagens	Desvantagens
Leito Fixo	<ul style="list-style-type: none"> -Baixa temperatura, o que gera baixo teor de álcalis no gás de síntese -Troca térmica dentro do gaseificador, trazendo alta eficiência e baixa demanda de oxigênio 	<ul style="list-style-type: none"> -Material volátil e vapor arrastados nas áreas de pirólise e secagem, contaminando e aumentando a umidade no gás de síntese. -Exigência de Leito com boa permeabilidade para garantir que não haja queda de pressão ou formação de canais de combustão no leito (instabilidade na temperatura ou na composição do gás de síntese) -Restrição quanto ao tamanho das partículas do combustível (não recomendado para alto teor de partículas pequenas) -Limitação do tamanho da unidade para o caso do uso de <i>Dry ash</i> (2 MWe) -Dificuldade de conseguir economia de escala, pois há dificuldades com o controle de temperatura e apresenta altos tempo de retenção. -Alto teor de contaminantes no gás de síntese.
Leito Fluidizado	<ul style="list-style-type: none"> -Fácil controle de temperatura através da quantidade de oxidante -Maior carga processada devido a um pequeno tempo de retenção e a utilização de partículas menores -Maior limite quanto ao tamanho da partícula, principalmente as pequenas -Permite combustíveis com maior teor de enxofre, podendo retirá-lo através do uso de absorventes no meio -Linhito e biomassa apresentam maior reatividade e com isso melhor gás de síntese e maior conversão 	<ul style="list-style-type: none"> -Poucos fabricantes -Plantas de pequeno porte (menos de 2% da produção de GS) -Possibilidade de problemas no sistema de remoção de partículas
Leito de Arraste	<ul style="list-style-type: none"> -Alta capacidade devido a um pequeno tempo de retenção -Consegue converter ampla faixa de combustíveis em GS de alta qualidade -Alta taxa de conversão -Sistema mais compacto -Gás de síntese livre de contaminantes como voláteis, alcatrão ou metano 	<ul style="list-style-type: none"> -Alta sensibilidade a alterações na razão combustível/oxidante -Alta exigência quanto à homogeneidade do combustível -Maior complexidade, o que traz um maior custo -Maior consumo de oxidante -Problemática no uso de biomassa, pois a mesma apresenta uma má moabilidade e suas cinzas possuem caráter agressivo -Restrição quanto a contaminantes como enxofre e/ou halogênios, pois equipamentos vão utilizar materiais mais nobres -Não retira contaminantes -Poucos fornecedores (Shell é o principal)

(Hoffmann, 2010)

Apesar de o hidrogênio ser um dos principais produtos no processo de gaseificação, uma grande quantidade não desejada de dióxido de carbono pode ser gerada. Na maior parte dos casos, o dióxido de carbono é purgado para a atmosfera por causa da sua natureza agressiva e sem utilidade. As preocupações ambientais sobre o aumento da concentração do dióxido de carbono na atmosfera estão levando a medidas de redução da emissão do mesmo (Behroozsarand *et al.*, 2010).

Uma alternativa utilizada por (Behroozsarand *et al.*, 2010) foi a captura de CO₂ através da produção de gás de síntese em um segundo reformador. O uso de vários tipos de absorventes foram experimentalmente testados por (Shiyong *et al.*, 2005) para a separação de dióxido de carbono na parte interna do gaseificador e, CaO/Ca(OH)₂ e CaOSiO₂ foram considerados bons absorventes para a captura de dióxido de carbono durante a gaseificação, no caso do processo usando carvão. A absorção do dióxido de carbono com carbonato de potássio e monoetanolamina é utilizada convencionalmente (Shiyong *et al.*, 2005).

Porém, um grupo de companhias do setor de petróleo criou uma junta para o estudo da captura de dióxido de carbono, a Joint Industry CO₂ Capture Project (CCP), com o objetivo de desenvolver tecnologias para produzir hidrogênio para o uso como combustível e, ao mesmo tempo, capturar o dióxido de carbono para armazenamento em formações geológicas.

Dependendo da localização da planta de gaseificação, pode ser interessante o tratamento e/ou purificação do dióxido de carbono e sua venda como subproduto para outra indústria. O dióxido de carbono é utilizado pela indústria alimentícia, principalmente para refrigerantes e água gaseificada, pela indústria de petróleo e indústria química. Também é usado em vários produtos de consumo que demandam gás pressurizado, porque é relativamente barato e não inflamável. Além disso, ele passa do estado gasoso para o líquido em temperatura ambiente e a uma pressão de aproximadamente 60 bar, permitindo que o armazenamento de certa massa deste gás possa ocupar um menor volume, visto que está na fase líquida. (Behroozsarand *et al.*, 2010).

Como observado, existem muitas rotas possíveis para a captura de carbono, e esse assunto deve ser estudado de forma mais extensa e seriamente considerado no momento de estudo de viabilidade de uma unidade de gaseificação, já que terá impactos bem consideráveis sobre a produção de hidrogênio.

3.3) Eficiência

A eficiência na produção de hidrogênio através de gaseificadores em geral assume valores em torno de 60% segundo (Shiyong *et al.*, 2005). Já (Kalinci *et al.*, 2012) apresentou uma revisão bibliográfica onde a eficiência na produção de hidrogênio variava nos estudos analisados entre 57,96% a 34,93%, dependendo da condição de operação.

O processo de Reforma a vapor do metano apresenta valores consideravelmente mais altos de eficiência varia entre 78 a 84% (Molburg *et al.*, 2003). Porém é importante ressaltar que o processo de reforma a vapor é uma tecnologia que pode ser considerada madura e amplamente estudada, o que trouxe, dentre outros fatores, grande aumento em sua eficiência (Rostrup-Nielsen, 2004).

3.4) Custo de Instalação

Um levantamento dos custos de instalação de uma unidade geradora de hidrogênio (UGH), como a apresentada na Figura 19 é de cerca de US\$100.000.000,00 para uma capacidade de 1.200.000 Nm³/dia (Cruz, 2010). O custo associado à operação e manutenção é da ordem de US\$ 5.000.000,00/ano. Como dito no capítulo anterior, a reforma a vapor é responsável por cerca de 78 a 95% da produção de hidrogênio (Borges, 2009) e a utilização deste processo ocorre de forma intensiva desde a década de 60 (Rostrup-Nielsen, 2004). Dessa forma, pode-se inferir que esse custo apresentado por (Cruz, 2010) é um valor próximo ao ótimo aplicado na indústria.

Conforme a Gasification World Database (DOE/NETL 2007a), encontravam-se, em 2007, 144 plantas com mais de 427 gaseificadores em operação, gerando 56.238 MWth 24 de gás de síntese. A maior participação dessa capacidade térmica pertence à indústria química com 45%. A produção de líquidos Fischer-Tropsch contribui com 28%, de eletricidade com 19% e de combustíveis gasosos com 8%. O valor médio para o custo de instalação das plantas de gaseificação é de US\$ 2.360.000.000,00 (DOE/NETL 2007).

O processo de gaseificação ainda encontra-se em fase de desenvolvimento (Dodds *et al.*, 2012) com poucas plantas de grande porte. No caso de gaseificadores com leito fluidizado, o mais adequado para o processamento de biomassa, nenhuma planta de fato pode ser considerada de grande porte. Assim, é esperado que o custo apresentado seja reduzido com o desenvolvimento da tecnologia de gaseificação de biomassa.

Infelizmente, não foi possível encontrar custos de manutenção e operação do processo de gaseificação. Com o desenvolvimento deste processo, provavelmente estes custos devem ser mais explorados e apresentados na literatura.

4) Considerações Finais

O cenário mundial e brasileiro de energia foi apresentado e, discutida a importância da produção de hidrogênio. Isso se deve principalmente ao fato de haver uma crescente preocupação e regulamentação no que diz respeito ao teor de enxofre no diesel, o principal combustível utilizado no transporte de massa no mundo. O grande crescimento da demanda desse combustível e a forte possibilidade de que seu consumo aumente nos próximos anos, leva ao aumento da demanda de hidrogênio.

Além disso, o panorama nacional e mundial atual e as discussões que envolvem a ação humana sobre o meio ambiente vêm crescendo não só na esfera política, como também vem ganhando o interesse da população mundial. Dessa forma, as restrições quanto à concentração de enxofre no diesel tende a aumentar, demandando ainda mais hidrogênio.

A produção de hidrogênio pode ser feita através de várias tecnologias. Foram descritos os seguintes processos: Reforma a Vapor, Reforma Catalítica, Oxidação Parcial, Reforma Autotérmica, Eletrólise da Água e Gaseificação. A Reforma a Vapor é a tecnologia mais utilizada para a produção de hidrogênio, responsável por 78 a 95% do total de hidrogênio produzido. Porém, sua matéria-prima normalmente é o gás natural, uma fonte não renovável de energia.

Dessa forma, a busca por um processo de obtenção de hidrogênio a partir de uma fonte renovável é de grande importância, visto que é esperada uma queda na extração de fontes não renováveis. O processo de gaseificação de biomassa é uma tecnologia em fase de desenvolvimento, porém, apresenta grandes perspectivas para a produção de hidrogênio, principalmente quando é usado o gaseificador com leito fluidizado.

A eficiência do processo de gaseificação de biomassa ainda é pequena, se comparada com a eficiência da reforma a vapor. O custo de instalação também é significativamente superior se comparadas às capacidades instaladas das respectivas plantas. No entanto, é importante ressaltar que a gaseificação de biomassa é uma tecnologia em desenvolvimento, apresentando possibilidade de redução do custo e aumento da eficiência.

A captura de dióxido de carbono é uma etapa importante e que deve ser avaliada com maior extensão no caso do projeto de uma planta de gaseificação, pois há limitações quanto à emissão deste gás de efeito estufa. Hoje existem várias tecnologias para a captura de carbono e sua utilização da maioria delas em unidades de grande porte se mostrou mais efetiva.

5) Referências Bibliográficas:

1. Albrecht, B. Reactor Modeling and Process Analysis for Partial Oxidation of Natural Gas. Dissertação de doutorado da Universidade de Twente. Budapeste, 2004.
2. Bonfá, M.H.P. Diesel S-10: Impacto sobre o Rendimento do Parque de Refino Brasileiro em 2020 e Propostas Mitigadoras. Dissertação de Mestrado em Planejamento Energético, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.
3. Borges, J.L. Diagrama de Fontes de Hidrogênio. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro, 2009.
4. Brasil, N.I., Araújo, M.A.S., Sousa, E.C.M. Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente. LTC, 2012. (205-214).
5. Cruz, F.E. Produção de Hidrogênio em Refinarias de Petróleo: Avaliação Exergética e Custo de Produção. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.
6. Dodds, P.E., McDowall, W. A review of Hydrogen Production Technologies for Energy System Models. Working Paper N°6, UCL Institute, University College London. Londres, 2012.
7. Fujiwara, S., Kasai, S., Yamauchi, H., Kazuya, Y., Makino, S., Matsunaga, K., Yoshino, M., Kameda, T., Ogawa, T., Shigeki, M. Hoashi, E. Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis with Nuclear Reactor. Progress in Nuclear Energy, 422-426, 2008.
8. Hoffmann, B.S. O Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada e a captura de CO₂: Uma Solução para Mitigar as Emissões de CO₂ em Termelétricas a carvão em Larga Escala no Curto Prazo? Dissertação de Mestrado em Planejamento Energético, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.
9. IEA, International Energy Agency. Key World Energy Statistics, 2012.
10. Jardim, W.F., Canela, M.C. Caderno Temático, Volume 01, Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes e Remediação do Solo. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.
11. Jechura, J. Hydrogen from Natural Gas via SMR. Lecture Notes, Colorado School of Mines. Golden, Colorado, 2013.
12. Kalinci, Y., HepBasli, A., Dincer, I. Exergoeconomic Analysis of Hydrogen Production from Biomass Gasification. International Journal of Hydrogen Energy 37, 16402 – 16411, 2012.
13. Mattos, L.V., Barandas, A.M.G., Fraga, M.A., Noronha, F.B. Produção de Hidrogênio a partir da oxidação parcial do etanol – Estudo do Mecanismo de

Reação. 13° Congresso Brasileiro de Catálise, 3° Congresso de Catálise do Mercosul.

14. Molburg, J.C., Doctor, R.D. Hydrogen from Steam-Methane Reforming with CO₂ Capture. 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference. Pittsburgh, 2003.
15. Oliveira, R.L. Oxidação Parcial do Metano em catalisadores Rh/Ce-ZrO₂. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2007.
16. PNE – Plano Nacional de Energia 2030 / Ministério de Minas e Energia; colaboração Empresa de Pesquisa de Energética. Brasília, 2007.
17. <http://www.brasilcult.pro.br/paises/alemanha/alemanhazep.htm> em 10/09/2013 às 21:14h.
18. Rostrup-Nielsen, T. Manufacture of Hydrogen. Catalysis Today 106 (293-296). Lyngby, 2005.
19. Rostrup-Nielsen, T. Steam Reforming of Hydrocarbons. A Historical Perspective. Studies in Surface Science and Catalysis 147, 121-126. Lyngby, 2004.
20. Vasconcellos, N. Reforma a Vapor do Metano em Catalisadores à Base de Níquel promovidos com Nióbia. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2006.