

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

JOAO CARLOS HAAS VOGT

A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE NO REFINO

Porto Alegre

2023

JOAO CARLOS HAAS VOGT

A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE NO REFINO

Trabalho de conclusão apresentado junto a atividade de ensino “Projeto Tecnológico”, apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial, pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Orientador: Dr. Renato Cataluna Veses

Porto Alegre

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Vogt, Joao Carlos
A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE NO REFINO / Joao
Carlos Vogt. -- 2023.
43 f.
Orientador: Renato Cataluna Veses.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,
BR-RS, 2023.

1. Hidrogênio. 2. Etanol. 3. Reforma a vapor. 4.
Refino. I. Cataluna Veses, Renato, orient. II.
Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FOLHA DE APROVAÇÃO

João Carlos Haas Vogt

A produção de hidrogênio verde no refino

Trabalho de conclusão apresentado junto a atividade de ensino “Projeto Tecnológico”, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial, pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Orientador: Prof. Dr. Renato Cataluna Veses

Aprovada em: Porto Alegre, 31 de agosto de 2023.

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Renato Cataluna Veses
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Irene Garcia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Cristiane Pontes de Oliviera
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

Cresce no mundo a busca por soluções que conduzam a descarbonização da economia. Muitos países se comprometeram a uma descarbonização profunda de suas economias até 2050 de acordo com o Acordo de Paris. O hidrogênio é considerado por muitos autores e governos como uma peça importante neste sentido. Atualmente, mais de 90% da produção de hidrogênio provém de origens fósseis. O Brasil já possui um parque instalado de hidrogênio e a principal técnica é a reforma a vapor de hidrocarbonetos. O fato de o Brasil ser um dos maiores produtores de etanol do mundo, bem como a logística eficiente, contribuem para o etanol ser um candidato a produção do chamado hidrogênio verde. A técnica de reforma a vapor pode ser adaptada para o processamento de biocombustíveis com alterações pouco complexas e já há licenciadores oferecendo a tecnologia. É uma oportunidade de relativo baixo custo para implantação. O etanol pode ser processado de forma total ou junto com hidrocarbonetos. Isto ajuda a dar flexibilidade na operação da unidade de acordo com o cenário de custos da matérias-primas. O hidrogênio verde a partir do etanol apresenta custo competitivo se comparado ao hidrogênio produzido a partir da eletrólise. Ao compararmos com a obtenção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do gás natural e hidrocarbonetos, se justificaria apenas em cenários de preços bastante elevados do gás natural. A segurança energética, a aplicação para créditos de carbono e aplicação em outros combustíveis de baixo teor de carbono podem justificar o investimento e a técnica atualmente. Ressalta-se que a tecnologia de reforma a vapor é considerada madura tecnologicamente e confiável, o que diminui incertezas aos produtores.

Palavras-chave: hidrogênio; refino; etanol, combustíveis fósseis; reforma a vapor.

ABSTRACT

The research for solutions that lead to the decarbonization of the economy is growing worldwide. Many countries have committed to a deep decarbonization of their economies by 2050 in line with the Paris Agreement. Hydrogen is considered by many authors and governments as an important piece in this regard. Currently, more than 90% of hydrogen production comes from fossil sources. Brazil already has an industrial park of hydrogen production, and the main technique is steam reforming of hydrocarbons. The fact that Brazil is one of the largest ethanol producers in the world, as well as efficient logistics, makes ethanol attractive as a candidate to produce so-called green hydrogen. The steam reforming technique can be adapted for the processing of biofuels with little complex changes and there are already licensees that have the technology. It is a relatively low-cost opportunity to deploy. Ethanol can be processed as a whole or together with hydrocarbons. This helps to give flexibility in the operation of the unit according to the scenario of costs of raw materials. Green hydrogen from ethanol has a competitive cost compared to hydrogen produced from electrolysis. When compared with obtaining hydrogen from steam reforming of natural gas and hydrocarbons, it would only be justified in scenarios of very high natural gas prices. National energy security, application for carbon credits and new fuels of low carbon content, can justify the necessary investment. It should be noted that steam reforming technology is considered technologically mature and reliable, which reduces uncertainties for producers.

Key-words: hydrogen, refine, ethanol, fossil fuels, steam reform.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais aplicações e fontes de produção de H ₂	14
Figura 2 - Métodos de produção de H ₂	17
Figura 3 – Vias para a produção de H ₂	18
Figura 4 - Mapa produção nacional de H ₂	19
Figura 5 - Reações no reator de pré-reforma	21
Figura 6 - Visão Geral de unidade de reforma a vapor de GN	22
Figura 7 - Fluxograma de unidade de PSA	23
Figura 8 - Localização dos produtores de etanol nacionais	25
Figura 9 - Reforma a vapor etanol.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cálculos do etanol como insumo	31
Tabela 2- Cálculos do GN como insumo	32

LISTA DE SIGLAS

BTU	British Thermal Unit
CAPEX	Capital Expenditures
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GN	Gás Natural
USD	United States Dollar

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVOS	11
1.1.1 Objetivo geral	11
1.1.2 Objetivos específicos.....	11
1.5 PROPOSTA TECNOLÓGICA	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 O HIDROGÊNIO	13
2.2 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	15
2.3 PRODUÇÃO NO BRASIL.....	18
2.5 A REFORMA A VAPOR	19
2.6 O ETANOL NO BRASIL	23
2.7 A REFORMA A VAPOR DO ETANOL.....	25
3 METODOLOGIA	28
4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	29
4.1 MODIFICAÇÕES PROPOSTAS	29
4.2 ANÁLISE DE CUSTOS	30
6 DISCUSSÕES FINAIS	33
REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um gás que tem grande importância no ramo químico e de energia. Ele é um produto por algumas de suas características, como ser um gás leve, armazenável, reativo, ter alta densidade energética por unidade de massa e por poder ser produzido em escala industrial relativamente fácil.

Possui uma história antiga com o ramo de energia, sendo utilizado em dirigíveis nos séculos XIX e XX e como combustível para os foguetes nas primeiras viagens do homem à lua. Ele possui outras diversas aplicações, como matéria prima na produção de amônia e metanol, na síntese Fischer-Tropsch, na siderurgia e na indústria do refino de petróleo.

O refino e a fabricação de fertilizantes são, sem dúvida, suas maiores aplicações em 2023. Ele é importante reagente para o tratamento de combustíveis em refinarias de petróleo, sendo utilizado em unidades de hidrotreatamento de correntes de gasolina, diesel, querosene e até em processos secundários da recuperação de enxofre. Já no caso dos fertilizantes, a amônia é a fonte de nitrogênio para os fertilizantes nitrogenados e a mesa é produzida com nitrogênio oriundo do ar e o gás hidrogênio.

O interesse crescente na expansão da utilização de hidrogênio em outras aplicações como sistemas e projetos de energia limpa estão baseados em dois atributos. O hidrogênio pode ser produzido a partir de uma variedade de fontes de baixo carbono. Pode ser feito a partir da eletrólise com utilização de eletricidade proveniente de fontes limpas, como fotovoltaica ou eólica e energia nuclear. Por outras rotas utilizando biocombustíveis e biomassa. Tem como vantagem a sua queima limpa, liberando apenas água como produto da combustão. Logo, no seu consumo, não emite gases geradores do efeito estufa.

No entanto, atualmente o gás natural continua sendo a principal matéria prima para a produção de hidrogênio. O Brasil é um produtor de hidrogênio e possui algumas unidades instaladas, sendo a tecnologia de reforma a vapor do gás natural e hidrocarbonetos a técnica predominante, também conhecido como hidrogênio cinza. Dado que o consumo de hidrogênio no futuro poderá ser maior, caso seja utilizado como forma de armazenamento de energia ou em aplicações no setor de transportes, formas de se diminuir a intensidade de carbono serão necessárias. O caso peculiar do Brasil, que já possui um uso de extenso de biocombustíveis, gera uma

possibilidade a mais, que é a utilização de etanol como matéria prima para a produção de hidrogênio. A boa disponibilidade, logística já estruturada e custos menores do etanol hidratado comparado a outros países o tornam um candidato ao estudo.

O papel das refinarias de petróleo no futuro ainda é incerto, sendo a produção de hidrogênio com baixa emissão de carbono um possível mercado futuro para o aproveitamento destas instalações ou na conversão para fabricação de outras matérias-primas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

A proposta tecnológica deste trabalho foi avaliar o mercado de hidrogênio nacional, sugerir e avaliar a possibilidade de algumas modificações em uma unidade de geração de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos, para utilização de matéria prima renovável.

O etanol hidratado é a sugestão proposta. Para efeitos deste estudo será considerada uma unidade geradora de hidrogênio hipotética no estado de São Paulo.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- a) Avaliar a viabilidade técnica de se utilizar etanol em plantas geradoras de hidrogênio por reforma a vapor de hidrocarbonetos.
- b) Avaliar a viabilidade econômica comparando-se os custos das matérias-primas.

1.5 PROPOSTA TECNOLÓGICA

O hidrogênio é um candidato em potencial a novas aplicações em um breve futuro. Por um lado, é um combustível estudado como um agente para a economia de baixo carbono. Em contraste a maior parte da sua produção nos dias de hoje provém de fontes não renováveis com emissão de gases do efeito estufa.

O refino de petróleo ainda tem papel relevante na economia atual, embora sua participação no futuro irá diminuir. É no refino de combustíveis que está a maior produção de hidrogênio no Brasil. O processo de reforma a vapor do gás natural ou outra corrente de hidrocarboneto é a forma mais comum de produção de hidrogênio no meio petroquímico. Esta rota enfrentará riscos no futuro relacionados a eventuais restrições em um cenário de descarbonização profunda. Estes ativos podem vir a “encalhar” caso haja algum tipo de proibição pelas autoridades, gerando grandes perdas a serem reconhecidas às empresas.

Em São Paulo está instalado 56% da capacidade de produção de hidrogênio brasileiro (MME, 2021) e na região Sudeste 50% da produção de etanol (EPE, 2022). Neste trabalho propomos a inclusão de etanol como carga processada em unidades geradoras de hidrogênio por reforma a vapor para diminuir o impacto de emissão de carbono. Para efeitos de cálculo de custos do etanol, considerou-se uma unidade geradora de hidrogênio no estado de São Paulo. A proposta visa se utilizar do parque fabril existente fazendo pequenas alterações para a diminuição do CAPEX (despesas de capital) investido pelas empresas conforme já sugerido por estudo da consultoria Wood em parceria com o governo britânico (WOOD,2020). Também visa se aproveitar da proximidade de muitos geradores de hidrogênio com grandes usinas de etanol, reduzindo assim custos logísticos e do menor custo do etanol brasileiro em relação a outros países.

A produção de hidrogênio a partir de fonte renovável utilizando parte da infraestrutura existente pode ser uma opção atraente para os atuais produtores. Ainda que não se saiba até quando será permitido produzir o chamado hidrogênio cinza, a implantação do processamento de etanol pode dar uma sobrevida as instalações existentes no futuro, assim como abrir novos mercados. Assim, embora não seja uma solução definitiva para uma economia de carbono zero, possibilita uma diminuição do impacto da produção de hidrogênio para o tratamento de combustíveis fósseis e outras aplicações que podem surgir.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O HIDROGÊNIO

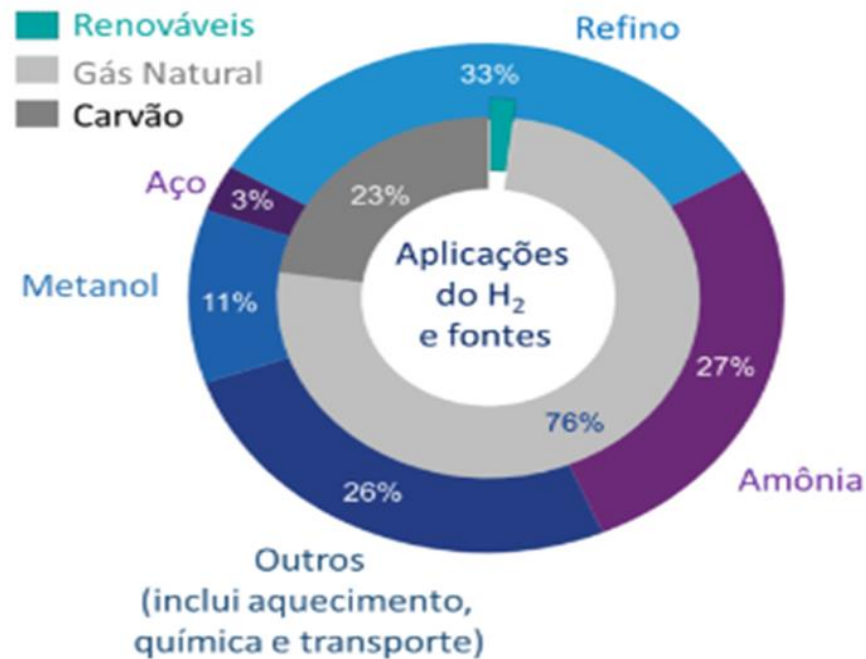
O hidrogênio é o elemento químico mais básico e abundante na natureza, porém ele dificilmente é encontrado na forma livre, como H_2 (OLIVEIRA, 2020). Apresenta 7% da densidade do ar, sendo um gás inodoro e incolor. Pode ser convertido em eletricidade em células de combustível. O rendimento energético da combustão do hidrogênio é de cerca de 120 MJ/kg maior que da gasolina e do diesel. No entanto para transportarmos hidrogênio na forma líquida são necessárias pressões muito elevadas e baixas temperaturas, o que elevam os custos de transporte.

O Acordo de Paris, criado para substituir o protocolo de Kyoto a partir de 2020, é o primeiro pacto internacional a pressionar os países a executarem planos de ação para reduzir as emissões de gases efeito estufa. Ele estabelece um objetivo ambicioso de limitar o aumento da temperatura global abaixo de 2 °C acima dos níveis pré-industriais, e envidar esforços para limitá-lo a 1,5 °C (MMA, 2021). Para atender as metas de emissão de CO_2 , o mundo precisará fazer mudanças progressivas em sua matriz energética e diminuir as emissões relacionadas à energia em 60% até 2050 (COP26, 2021).

Neste sentido, a utilização de hidrogênio pode ser um dos caminhos para tal objetivo. Ele pode facilitar a descarbonização devido à sua capacidade de armazenar e fornecer grandes quantidades de energia sem gerar emissões de dióxido de carbono durante a combustão (OLIVEIRA, 2020). Ele é um combustível que pode ser proveniente de fonte de baixo ou nulo carbono (a depender do seu processo de produção). Portanto pode ser um vetor de acoplamento entre fontes renováveis de energia e uso industrial.

No ano de 2018, a demanda mundial por hidrogênio foi de 115 Mt, sendo 73 Mt de hidrogênio puro (IEA,2019). As suas principais aplicações são o refino do petróleo e a produção de amônia para fertilizantes. Em outras misturas gasosas é aplicado também na siderurgia na redução do aço e até na indústria química na fabricação de outros produtos, como metanol e na hidrogenação de alimentos.

Figura 1 – Principais aplicações e fontes de produção de H₂



Fonte: EPE, 2022.

Observa-se que a principal fonte para produção do hidrogênio ainda é o gás natural com 76%. O carvão também tem participação relevante com 23%.

Dados da Agência Internacional de Energia (IEA, 2019), mostram números semelhantes, porém com o gás natural com 48% de participação, outros hidrocarbonetos com 30% e por fim o carvão com 18%. Ou seja, praticamente toda a produção de hidrogênio mundial provém de fontes não renováveis. Estima-se que 6% da produção mundial de gás natural e 2% da produção de carvão são destinados a produção de hidrogênio (IEA, 2019).

No mundo todo, o refino de petróleo é um dos grandes consumidores de hidrogênio. Esta aplicação veio do aperto da legislação ambiental exigindo que muitos contaminantes fossem retirados. Houve também um maior interesse em incorporar frações que antes eram utilizadas no óleo combustível em produtos mais nobres, como diesel e gasolina querosene de aviação. No refino de petróleo, o hidrogênio é utilizado principalmente no hidrotreatamento para remoção de contaminantes (particularmente enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais) e para conferir uma maior estabilidade ao produto, com a saturação de ligações duplas e triplas das correntes (EPE, 2021).

No Brasil, a Petrobras produz cerca de 95% do hidrogênio nacional, utilizando-o em seu próprio consumo no tratamento de combustíveis (MME, 2021). Com a possível volta da produção nacional de fertilizantes (EBC, 2023), espera-se um aumento na produção nacional.

Em relação a políticas governamentais no Brasil, o governo brasileiro, como estratégia de transição, inicialmente irá investir no hidrogênio produzido a partir de combustíveis fósseis, com captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS), utilizando tecnologias de redução de emissões que podem ser aplicadas em todo o sistema de energia (EPE, 2021). Em 2022 tivemos dois marcos importantes no setor de hidrogênio brasileiro. A publicação do decreto n 11075, de 19 de maio de 2022, criando o mercado regulado de carbono no Brasil, com foco na exportação de créditos de carbono. Um crédito de carbono representa uma tonelada de CO₂ que deixou de ser emitida para atmosfera. Estes créditos podem ser comercializados e gerar fonte de renda extra.

E o projeto de lei PL 725/2022, que institui o hidrogênio na matriz energética nacional, com metas de inserção em gasodutos nacionais (OLIVEIRA, 2022). Se a lei for aprovada, até 2032 deve-se inserir 5% de hidrogênio nas redes de gasodutos e 10% até 2050. Deste hidrogênio, pelo menos 60% devem provir de fontes renováveis, como biomassa, biogás ou fontes de eletricidade solar, eólica ou hidráulica.

2.2 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Embora não seja uma classificação científica, é aceito em discussões internacionais a classificação da produção de hidrogênio por cores, de acordo com a matéria prima e a tecnologia utilizada. As principais formas de produção mundial de hidrogênio por cores são: hidrogênio cinza, azul, marrom, verde e turquesa.

O hidrogênio cinza é a principal forma de produção mundial. Nada mais é que a reforma a vapor de hidrocarbonetos e como visto, o gás natural é o principal por uma questão de disponibilidade e custos. Atualmente é a forma mais econômica e disponível, porém com a meta de descarbonização da economia de muitos países é uma rota que pode sofrer restrições no futuro por parte dos legisladores.

O hidrogênio azul tem o mesmo processo de produção do hidrogênio cinza. A diferença está que parte do CO₂ produzido é capturado e armazenado, ou

transformado em outro produto não sendo liberado na atmosfera. Ao nome desta tecnologia de captura e armazenamento se dá o nome inglês CCUS (Carbon Capture Utilisation and Storage).

Durante o processo de produção do hidrogênio cinza, cerca de 75% das emissões de CO₂ são produzidos nos reatores pelas conversões dos hidrocarbonetos e 25% no forno como produto da combustão para o aquecimento do reator. O CO₂ proveniente dos gases de exaustão do forno é mais difícil e custoso de separar e armazenar do que o proveniente da separação de gases reacionais (BARLETT, 2020). Por uma questão de viabilidade econômica, os projetos de CCUS de unidades geradoras de hidrogênio cinza tem se focado na captura do CO₂ oriundo da reação de formação de hidrogênio. Os gases de exaustão possuem uma grande quantidade de N₂, que dificulta e encarece a separação do CO₂.

A separação do CO₂ na corrente de purificação do hidrogênio produzido é relativamente simples. Envolve a compressão dos gases e a utilização de uma solução de amina seletiva a CO₂, sendo este um processo de absorção química. A monoetanolamina (MEA) e dimetiletanolamina (DMEA) são as mais empregadas. A corrente gasosa rica em CO₂ pode ser armazenada em depósitos geológicos, poços de petróleo ou ainda transformado em algum sólido, como no processo de fabricação da ureia ou do calcário (CaCO₃).

O hidrogênio marrom é produzido a partir da gaseificação do carvão. É um processo bastante popular na China. O carvão é gaseificado na presença de oxigênio e vapor d'água, resultando no gás de síntese semelhante ao da reforma a vapor do gás natural. Por fim é feita a reação de deslocamento do CO para o aumento da produção global de hidrogênio. Em locais com abundância de carvão a preços baixos é uma alternativa ao gás natural. O mercado era estimado em 2020 de 30,4 bilhões de dólares (Brown, 2021).

O hidrogênio turquesa é uma forma de produção recente e ainda sem muita escala. Consiste na pirólise do metano, gerando hidrogênio e o CO₂ na forma sólida. Portanto as emissões são consideradas baixas, já que o carbono não é emitido na atmosfera. Os desafios desta tecnologia são conseguir as taxas de conversão em hidrogênio adequadas e o ciclo de vida dos produtos que utilizarem o coque formado, já que ele possui valor comercial e pode ser vendido.

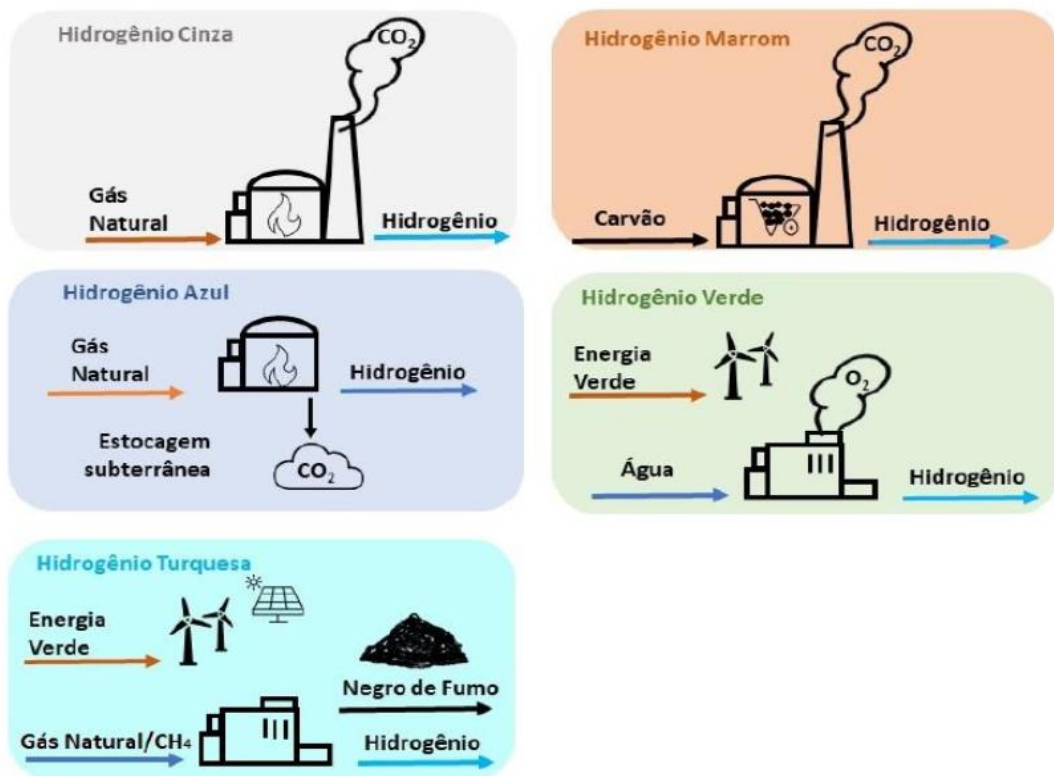
O hidrogênio verde é na teoria o mais limpo de todos e com o menor impacto de geração de gases do efeito estufa. Ele é produzido a partir da eletrólise da água,

sendo que eletricidade consumida deve ser proveniente de fontes limpas, como energia eólica e solar. Como grande vantagem temos a não geração de gases do efeito estufa, já que os produtos são hidrogênio e oxigênio puros, sendo que ambos possuem valor comercial.

O grande desafio está na disponibilidade desta energia, custos dos eletrolisadores que ainda são elevados e possuem vida útil limitada e por fim a infraestrutura da rede elétrica que deve comportar o grande consumo de eletricidade. Seu custo é considerado elevado, com o quilograma de hidrogênio produzido custando na faixa de 3,5 a 7 dólares americanos (IEA, 2020).

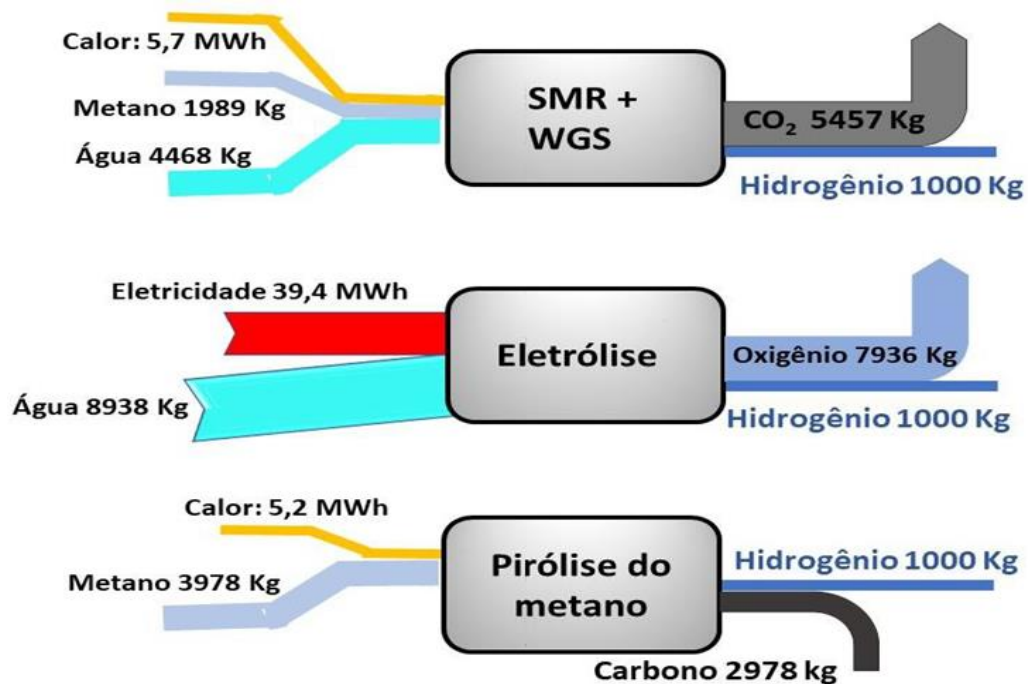
Podemos ver um resumo das técnicas de produção por cores na figura 2 a seguir:

Figura 2 - Métodos de produção de H₂



Fonte: EPE, 2022.

As diferentes técnicas possuem intensidade de emissões e consumos energéticos diferentes. A figura 3 nos dá dimensão dos valores de cada rota.

Figura 3 – Vias para a produção de H₂

Fonte: EPE, 2022.

2.3 PRODUÇÃO NO BRASIL

O consumo de hidrogênio no Brasil atualmente está concentrado no ramo de refino (tratamento de combustíveis) e já esteve na produção de amônia (fertilizantes). O Brasil segue a tendência mundial de produzir via reforma a vapor de gás natural ou outros hidrocarbonetos. A produção de nitrogenados foi interrompida em 2019, mas há expectativas que a fabricação nacional retorne pela Petrobras, já aprovadas pelo seu conselho de administração (EBC, 2023).

O consumo na Petrobras é essencialmente para tratamentos de correntes visando às especificações da legislação vigente. Isto engloba a gasolina, diesel e querosene de aviação. Hidrogênio também é consumido para alguns tratamentos de correntes de gases ácidos, visando sua conversão em enxofre sólido. O estado como maior parque de refino é São Paulo, onde a Petrobras possui 4 refinarias de petróleo, sendo uma unidade em Paulínia, uma em São José dos Campos, uma em Cubatão e outra em Mauá (PETROBRAS, 2023). Conseqüentemente, São Paulo é o maior produtor de hidrogênio nacional.

Figura 4 - Mapa produção nacional de H₂.

Fonte: MME, 2021.

2.5 A REFORMA A VAPOR

O processo de reforma a vapor é a rota tecnológica mais utilizada na produção de hidrogênio. O gás natural é a matéria prima mais utilizada por uma questão de custos e disponibilidade, embora esta mesma tecnologia possa ser usada para a conversão de outros hidrocarbonetos em hidrogênio. A primeira patente desta tecnologia data de 1913, quando a Basf registrou um catalisador de base níquel no processo de reforma a vapor (MATTHEY, 2023).

Esta rota tecnológica apresenta alta eficiência térmica, em torno de 80% (calculado em relação às energias equivalentes do gás natural consumido e do H₂ produzido), e elevado rendimento na produção de H₂, de aproximadamente 74% considerando-se o rendimento da reação e a recuperação de hidrogênio após o processo de separação (OLATEJU et al., 2017).

A produção de hidrogênio por reforma a vapor de hidrocarbonetos é um processo altamente endotérmico de várias etapas. Hidrocarbonetos na presença de um catalisador metálico reagem com excesso de vapor d'água, em elevadas

temperaturas e determinada pressão, para a produção de uma mistura gasosa constituída principalmente de H₂, CO, CO₂ e CH₄.

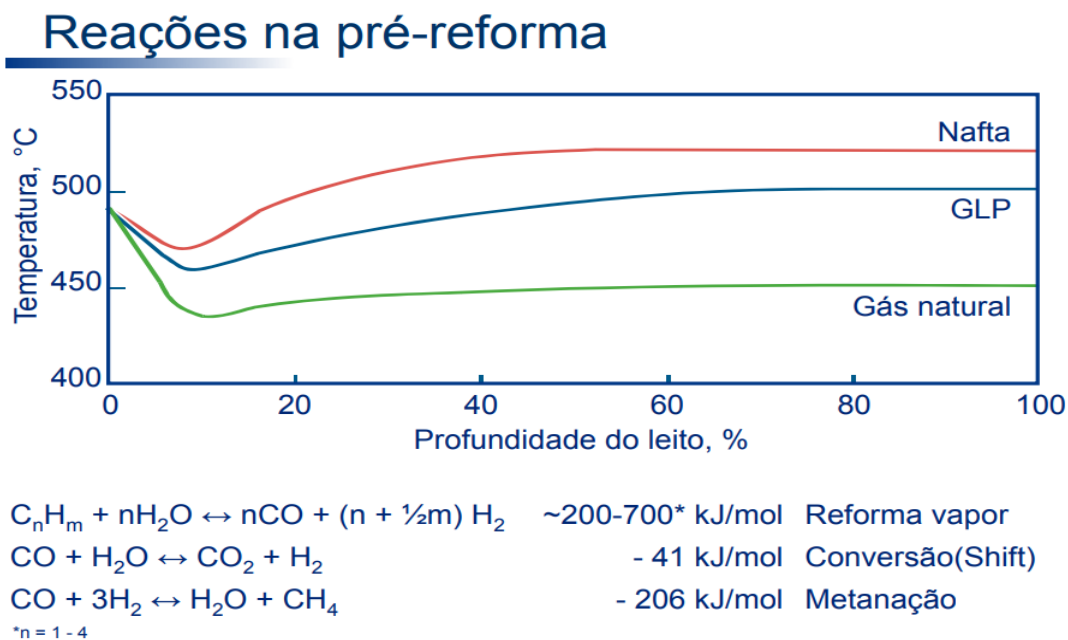
O processo se inicia com a compressão do gás natural ou o bombeamento de algum hidrocarboneto líquido para uma série de permutadores que tem a função de aquecer os hidrocarbonetos até a temperatura ideal dos reatores de pré-tratamento. Hidrogênio puro é adicionado e a mistura aquecida. Nos reatores de pré-tratamento alguns contaminantes são retidos, como compostos sulfurosos, cloro e outros contaminantes que podem envenenar o catalisador do reformador. De modo geral, as reações nos reatores de pré-tratamento são dadas pelas equações a seguir:



O processo segue com a injeção de excesso de vapor d'água a alta temperatura e pressão. O vapor costuma ser injetado em excesso em relação a estequiometria da relação. A mistura hidrocarbonetos mais vapor d'água então entra no pré-reformador. É uma etapa necessária para converter hidrocarbonetos mais pesados no gás natural ou outra corrente em CH₄, H₂, CO, CO₂. Hidrocarbonetos maiores por serem mais reativos podem gerar coque no forno reformador, por isso a importância dessa pré-reforma. A maior parte das unidades geradoras de hidrogênio utiliza este reator, que flexibiliza o processamento de hidrocarbonetos de cadeias mais longas, como nafta petroquímica, gás liquefeito de petróleo (GLP) e gás combustível. As refinarias de petróleo que prezam por flexibilidade têm no reator de pré-reforma um elemento importante para se adaptar a diferentes cenários de preços dos derivados de petróleo, já que dão flexibilidade na matéria-prima processada.

Podemos ver o esquema de reações e o perfil de temperatura de um reator de pré-reforma do fabricante e licenciador de tecnologias e catalisadores de reforma a vapor, Haldor Topsoe:

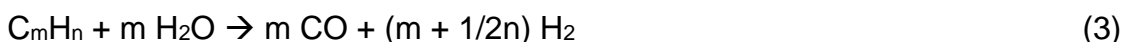
Figura 5 - Reações no reator de pré-reforma.



Fonte: Haldor Topsoe, 2013.

A reação ocorre entre 800 e 900°C e pressões de 21 kgf/m² no forno reformador, que é um reator tubular. Estes valores costumam depender da tecnologia de catalisadores de cada fabricante e das intenções do projetista.

Uma reação geral para a reforma a vapor de hidrocarbonetos pode ser representada pela Equação 3:

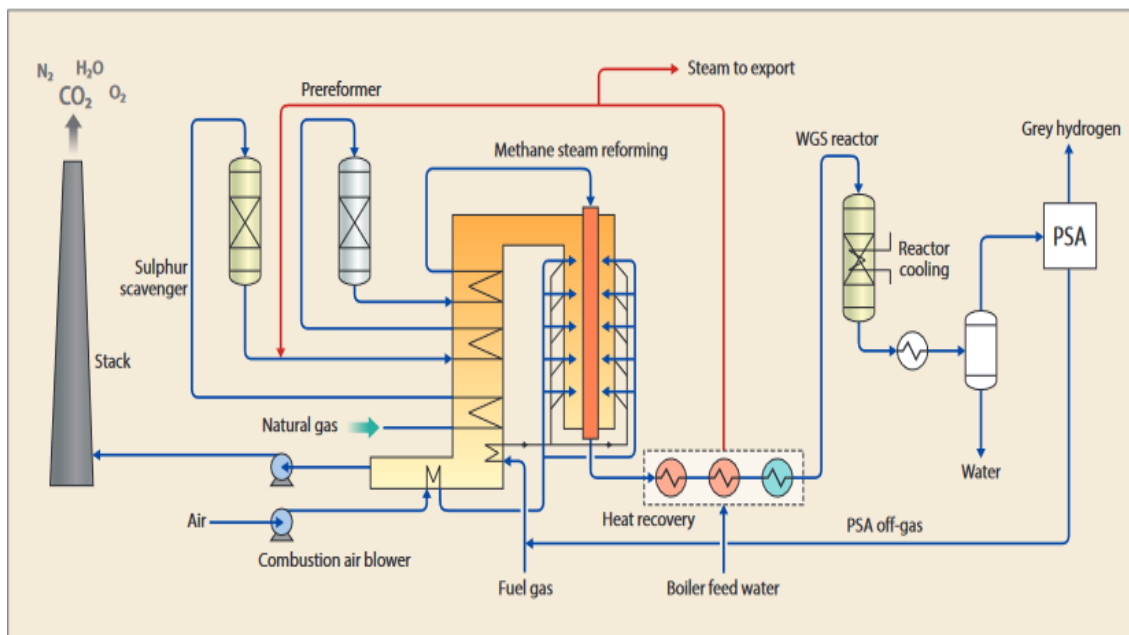


O efluente do reformador então é resfriado, o calor é aproveitado para aquecer a água que irá entrar no vaso gerador de vapor da unidade. Após o resfriamento na faixa de temperatura adequada, que pode variar de 190 à 320 graus Celsius, o gás de síntese entra no chamado reator de Shift. Este reator tem a função de converter o CO em CO₂ produzindo mais H₂. Esta reação é conhecida como de “water-gas shift”, ou deslocamento água gás. A reação pode ser vista pela equação 04:



Podemos ter uma visão geral do processo de reforma a vapor na figura 6.

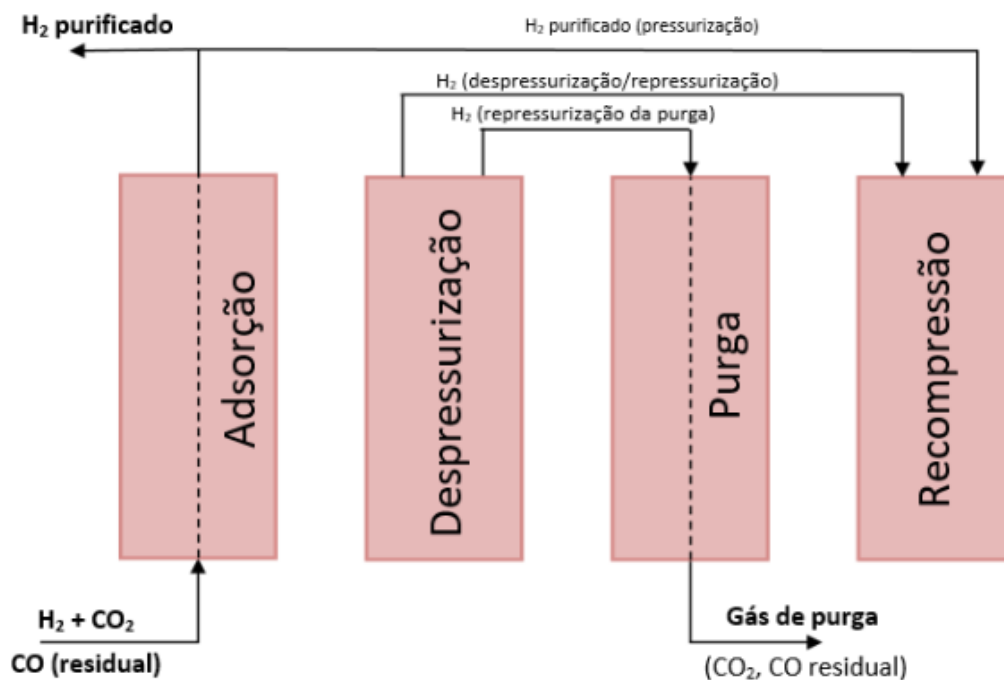
Figura 6 - Visão Geral de unidade de reforma a vapor de GN.



Fonte: Taji et al, 2018.

Por fim, o efluente do reator de shift é resfriado e entra nas chamadas unidades de PSA (Adsorção por oscilação de pressão). A função destas unidades é purificar o gás através de um processo de adsorção até altos graus de pureza de H_2 (99,9%). Para que a operação possa ser constante, são necessários múltiplos leitos de adsorção. São executados simultaneamente ciclos de adsorção, despressurização, equalização. Quando um leito satura de impurezas, ele é regenerado por balanços de pressão alternando-se o sentido de fluxo do gás. O gás de purga destas limpezas é queimado no forno reformador, já que é rico em H_2 e possui algum residual de metano (SOUZA, 2011). O funcionamento de uma unidade de PSA pode ser observada na figura 7.

Figura 7 - Fluxograma de unidade de PSA.



Fonte: EPE, 2022.

A eficiência típica de recuperação de hidrogênio nestas unidades é de 88% e a pureza esperada do hidrogênio é de 99,9% volumétrico (LINDE, 2022).

2.6 O ETANOL NO BRASIL

O Brasil é um grande produtor de biocombustíveis no mundo. Isto é fruto de décadas de políticas públicas e de certas vantagens naturais do país, como áreas disponíveis para plantio, clima, qualidade do solo e das chuvas. O etanol é o biocombustível produzido em maior volume no país, com cerca de 29,9 bilhões de litros em 2021, seguido do biodiesel com 6,8 bilhões de litros (EPE, 2022).

O etanol teve um grande impulso nos anos 70, com a criação do programa nacional do álcool em 1975. O programa tinha interesse em diminuir a dependência do petróleo que estava sofrendo um choque de preços. O foco estava na produção de etanol anidro, para mistura na gasolina. Vale ressaltar que o etanol é um excelente melhorador de octanagem, já que seu índice antidetonante é de 110 octanas, maior que o próprio iso-octano que é o padrão do método e possui o índice de 100. Após alterações técnicas os primeiros motores a álcool hidratado começaram a circular em

1978 (Andrade et al, 2005). Embora seja gasto energia para a produção da cana-de-açúcar e sua posterior conversão em etanol, o álcool resultante possui 370% mais energia que o gasto na sua produção (BARROS, 2007).

A utilização de etanol no Brasil ajuda a garantir a segurança energética, já que se diminui a dependência por petróleo na qual nem sempre o país é superavitário na produção. Uma outra vantagem é que se diminui a emissão de gases do efeito estufa. Utilizando-se a metodologia do Painel Intergovernamental para mudança climática (IPCC) e dados do Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação de 2021, estimou-se que para o etanol hidratado evita-se 2,56kg CO₂ por litro produzido (EPE, 2022). A fotossíntese das plantas captura o CO₂ da atmosfera durante seu crescimento, portanto a liberação do carbono presente no etanol é considerada pelo menos parcialmente neutra (WENZEL, 2022).

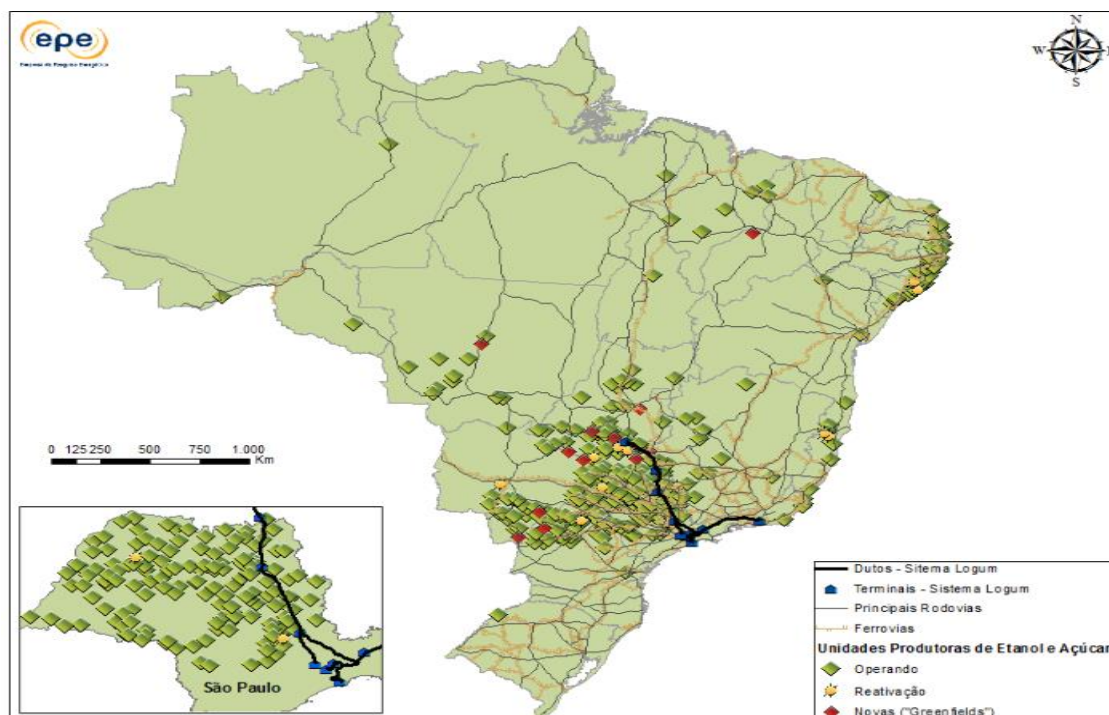
A produção do etanol ainda é majoritariamente proveniente da cana-de-açúcar, embora observe-se o aumento do cultivo de milho para este fim (EPE, 2022). A produção de etanol no Brasil está concentrada no Sudeste e Centro-Oeste que juntos correspondem a 89% da produção nacional da safra 2021/2022 (VIDAL, 2022). O principal destino da produção é o mercado interno, sendo que as exportações representam 5% do volume total.

A região Sudeste é historicamente a maior produtora. O Centro-Oeste vem aumentando sua participação, inclusive com o aumento da produção de etanol a partir de milho. O plano decenal de energia da EPE, mostra que São Paulo, o sul de Minas Gerais e o Mato Grosso do Sul apresentam uma grande concentração de produtores de etanol. Há inclusive o transporte de etanol por dutos dedicados nestas regiões, que diminuem o custo logístico.

O Sistema Logístico Multimodal de Etanol (LOGUM) é um exemplo. Neste sistema, há a interligação de corredores de transporte dutoviário de etanol com o sistema já existente de distribuição das regiões atendidas. O etanol é captado em terminais e transportado por dutos para grandes consumidores no estado de São Paulo e Rio de Janeiro.

Esse sistema apresenta benefícios ambientais e econômicos, pois reduz custos logísticos, oferece uma nova alternativa de transporte que proporciona uma redução significativa na emissão de poluentes, contribui para redução do impacto do tráfego rodoviário nos grandes centros urbanos além da agilidade do transporte por dutos (LOGUM 2023).

Figura 8 - Localização dos produtores de etanol nacionais.



Fonte: Plano Decenal de Energia, EPE 2020.

A infraestrutura de transporte de etanol no Sudeste, especialmente em São Paulo, já existe e é um atrativo para consumidores do produto. Os menores custos de logística e a fácil disponibilidade do produto são um dos motivadores para a utilização do etanol como matéria prima no processo de reforma a vapor na região sudeste e especialmente no estado de São Paulo.

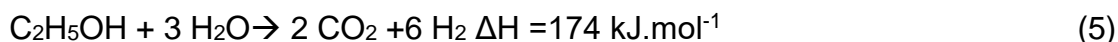
2.7 A REFORMA A VAPOR DO ETANOL

A reforma de biocombustíveis é outra opção para a produção de hidrogênio, destacando-se a reforma a vapor do etanol (EPE, 2021). O etanol derivado da biomassa é um combustível que é produzido a partir da fermentação de sacarídeos, fonte renovável e com impacto quase neutro em carbono (WENZEL, 2022). As emissões geradas pela combustão do etanol derivado da cana-de-açúcar ou milho produzem nada menos que uma reciclagem de CO₂, já que durante a fotossíntese da planta este CO₂ é retirado da atmosfera.

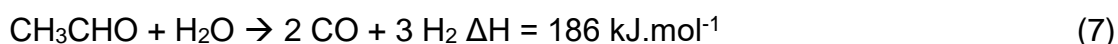
A reforma a vapor do etanol apresenta algumas vantagens como: alta relação hidrogênio para carbono, baixa toxicidade, fácil transporte e pode ser reformado em temperaturas menores que outros hidrocarbonetos (VIEIRA, 2020). Ele também é um

produto não tóxico e biodegradável, eventuais vazamentos não são tão críticos como de outros hidrocarbonetos líquidos ou o metano. Como a reforma a vapor do etanol é feita em excesso de vapor, pode-se utilizar o etanol hidratado como matéria prima. Isto é uma vantagem, já que o custo do etanol hidratado é menor e a sua disponibilidade é maior.

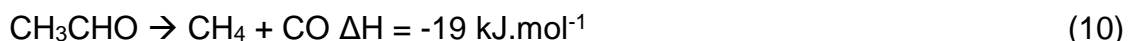
De acordo com Souza et.al (2011), a reação geral da reforma a vapor do etanol pode ser vista na equação cinco:



Obtém-se 6 mol de hidrogênio por mol de etanol reagente, indicando um rendimento potencialmente alto. No entanto, a conversão do etanol para hidrogênio não é direta. A rota é descrita por três reações, a desidrogenação do etanol (reação (6)), reforma a vapor do acetaldeído (reação (7)) e reação de deslocamento gás água (WGS) (reação (8)) (SEKINE, 2020, WENZEL, 2022)



Outras reações secundárias podem ocorrer, como a desidratação do etanol (reação (9)), a decomposição do acetaldeído (reação (10)) e formação da acetona (reação (11))

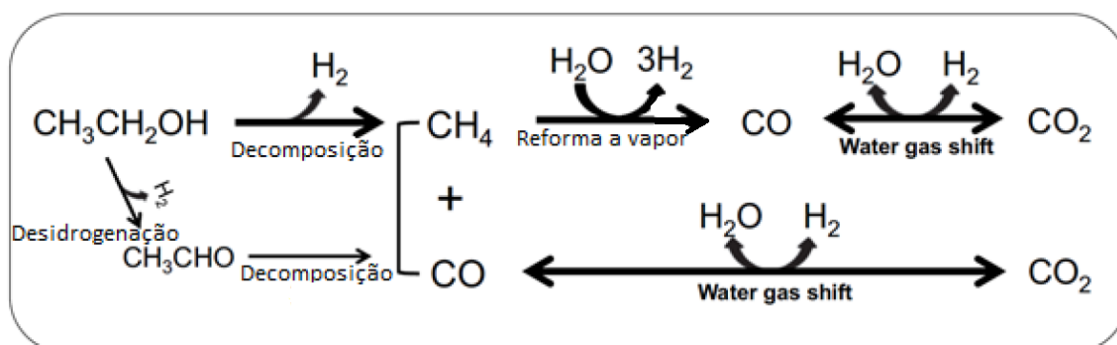


Estas reações indesejadas podem ser evitadas ou minimizadas alterando-se condições operacionais. Excesso estequiométrico de vapor d'água, temperaturas acima de 550 e catalisadores de níquel aumentam a conversão do etanol e a seletividade em hidrogênio (WENZEL, 2022, MATTOS et al, 2020). Alguns estudos propuseram um outro mecanismo, na qual a decomposição do etanol ocorre primeiro, seguido da reforma a vapor do metano (reação (12)) e por fim a reação de WGS (reação (04)).



A rota pode ser visualizada na figura 9:

Figura 9 - Reforma a vapor etanol.



Fonte: Adaptado de Wenzel, 2022.

A indicação de autores que a reação apresenta boa seletividade com catalisadores de níquel, com excesso de vapor d'água e em temperaturas elevadas mostra que o processo de reforma a vapor do etanol é tecnologicamente muito semelhante ao processo tradicional de reforma de hidrocarbonetos. Um estudo da consultoria WOOD com o Ministério de Negócios, Energia e Indústria do Reino Unido (2020) mostra o mesmo. De acordo com os dados do estudo, as alterações em uma unidade que processam gás natural, são apenas uma seção de recebimento do etanol líquido, bombas e válvulas e mudanças nos permutadores de pré-aquecimento. Adequações nas condições operacionais de temperatura e uma atualização do catalisador de reforma também seria necessário.

3 METODOLOGIA

Para desenvolver este trabalho se fez uma pesquisa de estudos e trabalhos já realizados sobre a reforma a vapor de etanol e os resultados obtidos.

A estimativa de custos se fez utilizando levantamentos de outros autores e um estudo da nota técnica do hidrogênio cinza, da Empresa de Pesquisas Energéticas Brasileira. Para a comparação do custo das matérias primas, utilizou-se dados de outras agências governamentais, como departamento de energia americano (EIA), agência nacional do Petróleo (ANP), a Empresa de Pesquisas Energéticas brasileira (EPE) e do Centro De Estudos Econômicos Aplicados (CEPEA) da Universidade de São Paulo.

Comparou-se então os custos das matérias primas e se estimou o custo das alterações em uma unidade de geração de hidrogênio por reforma. Pesquisou-se sobre fornecedores de catalisadores para a adaptação da nova tecnologia. Por fim, comparou-se as estimativas com o custo de outras formas de hidrogênio verde produzidos.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 MODIFICAÇÕES PROPOSTAS

A análise de trabalhos de Wenzel (2022), Souza (2011), Martinelli (2011) e Roberts (2011) mostram que a reforma a vapor do etanol é uma rota reacional adequada para a produção de hidrogênio. A pesquisa de Martinelli (2011) indica altas taxas de conversão de etanol em hidrogênio, com valores de conversão de 89%.

Estudo da consultoria de engenharia Wood com o ministério da Indústria e Tecnologia do Reino Unido mostra que é possível a conversão de unidades de geração de hidrogênio por reforma a vapor do gás natural para etanol com pequenas modificações.

O processamento de etanol, que é um combustível líquido demandará uma nova seção de recebimento de produto, nova tancagem além de adequações no sistema de pré-aquecimento, devido as diferentes características físicas do etanol e do gás natural ou outro hidrocarboneto.

Também serão necessárias novas válvulas de controle, adequações em sistemas de segurança de contenção, como diques, válvulas de alívio de pressão e sistemas de combate a incêndio. Adequação em catalisadores de pré-tratamento e ou pré-reforma também podem ser necessárias, embora catalisadores de base níquel tenham alta seletividade a produção de hidrogênio a partir do etanol da mesma forma que com gás natural (WENZEL, 2022).

As modificações propostas podem ser feitas durante a operação da unidade e efetivamente implantadas durante uma parada de manutenção programada. Como as unidades geradoras de hidrogênio trabalham em processo contínuo e não por bateladas, pode-se minimizar o tempo parado ao encaixar a interligação das modificações com uma parada de manutenção, ganhando-se assim tempo e diminuindo o custo da alteração do projeto.

De acordo com prospecto de um licenciador de tecnologia Haldor Topsoe (TOPSOE, 2023), pode-se operar inclusive de forma flexível. A operação com etanol pode ser feita em regime total ou parcial, juntamente com gás natural por exemplo. As condições operacionais devem ser ajustadas de acordo com o tipo de matéria-prima processada.

4.2 ANÁLISE DE CUSTOS

O estudo de cenário econômico do hidrogênio cinza da Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE, 2022) indica que o custo de capital de uma seção de reforma, que engloba do recebimento de produto até a saída do forno reformador é 30% de uma unidade nova. Como as modificações propostas são pequenas, envolvendo a seção de pré-aquecimento e recebimento de produto, estimou-se como sendo em 15% o custo destas alterações, já que o forno reformador e reatores de pré-tratamento permaneceriam os mesmos. Há de se destacar que se pode diminuir o impacto do tempo da unidade parada para as adaptações ao construir parte das adaptações com a unidade em operação e interligando os sistemas em uma parada de manutenção.

Como forma de referência, a EPE estimou o custo de capital para implantação de uma unidade de reforma a vapor de GN como sendo dado pela equação 13:

$$\text{CAPEX} = 2,484042 \times (\text{Capacidade})^{0,778030} \quad (13)$$

Sendo “Capex” em milhões de dólares e “Capacidade” em toneladas dia. Uma planta que consome 1 milhão de m³/dia de GN custaria em torno de 163,77 milhões de dólares, por exemplo. Estima-se que as alterações para processamento de etanol custariam 15% deste valor ou 24,57 milhões de dólares para uma planta desta dimensão de processamento.

A outra análise é a avaliação do custo da matéria-prima, comparando-se o rendimento e preços do gás natural em relação ao etanol hidratado. Como visto por Martinelli (2011), a escolha do etanol hidratado é a que faz mais sentido, pelo menor custo e maior disponibilidade, sendo que não há prejuízos ao meio reacional a água presente.

A reação global de reforma a vapor, conforme vistos pela equação cinco, gera 6 mols de H₂ por mol de etanol consumido. Considerou-se a eficiência da conversão em 89% e a recuperação do H₂ no processo de purificação em PSA de 88%.

Os custos do m³ do etanol hidratado foram extraídos do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA) da Universidade de São Paulo (USP) com referência a agosto de 2023. A densidade do etanol hidratado e o teor mínimo de etanol foram retirados da resolução ANP 907/2022 que versa sobre o assunto. Podemos ver os resultados na tabela 1:

Tabela 1 - Cálculos do etanol como insumo.

1 m ³ etanol hidratado	808,2 kg
94,7% etanol mínimo	765,37kg
Número de mols/m ³ (46,08g/mol)	16.609,49 mols
Estequiometria 1 → 6	99.656,95mols H ₂
Massa H ₂ (2,016 g/mol)	200.908,42g
Eficiência da reação de 89%	178.808,49g
Recuperação de 88% por PSA	157.351,47g
kg de H ₂ por m ³ etanol hidratado	157,35kg H ₂ / m ³
m ³ etanol hidratado em ago 2023	475,00 dólares
Custo kg/USD	3,02

Fonte: Próprio autor, 2023.

Chegou-se ao valor de 3,02 dólares por kg de hidrogênio produzido, considerando-se apenas os valores da matéria prima. De posse deste valor, calculou-se então os custos da produção utilizando-se o gás natural.

Os preços do gás natural oscilam bastante conforme os preços do petróleo e do local de entrega. O gás natural liquefeito de petróleo (GNL) é consideravelmente mais caro que o gás comprado de um produtor próximo e entregue por gasoduto. A importação de GNL explica os custos elevados na Europa e no Japão, que são consideravelmente mais altos que nos EUA.

Para este trabalho, utilizou-se dados da Empresa de Pesquisa Energética que estimam o preço do gás natural para cliente industrial em 13,9 dólares por milhão de BTU (MMBTU). Também se considerou a conversão de 1 milhão de BTUs como 26,8m³ de GN (CEGAS 2022; ANP 2022) e a densidade como 0,74kg/m³ (ANP,2022). A reação de reforma a vapor do gás natural por reforma a vapor com processo de purificação por processos de PSA, tem rendimentos de 9t de H₂ a cada 26,2t de GN como matéria-prima (EPE, 2022). De uma outra forma, obtém-se 343,51kg de H₂ por tonelada de GN. Assumindo alguns valores de preço do gás natural no Brasil (EPE), EUA (EIA) e Europa (METIS) referentes ao mês de julho de 2023, vemos o preço do kg de H₂ cinza produzido considerando-se somente o preço das matérias primas:

Tabela 2 - Cálculos do GN como insumo

Parâmetro	Brasil 2023	EUA 2023	Europa 2023
1 milhão de BTUs	13,9 USD	7,9 USD	19 USD
1 milhão de BTUs	26,8m ³	26,8m ³	26,8m ³
1 m ³ em USD	0,52	0,29	0,71
Densidade kg/m ³	0,74	0,74	0,74
1 ton GN	1351,35m ³	1351,35m ³	1351,35m ³
Produtividade H ₂	0,34t / t GN	0,34t / t GN	0,34t / t GN
tonelada GN jul 2023	702,52	391,89	959,46
Preço tonelada H ₂	2066,24	1152,62	2821,94
Preço kg H ₂ em USD	2,07	1,15	2,82

Fonte: Próprio autor, 2023.

Neste cenário, o custo do hidrogênio por reforma a vapor do gás natural é 30% mais barato que o custo do hidrogênio por reforma a vapor do etanol no Brasil, assumindo o m³ do etanol como 475 dólares e o milhão de BTU (MMBTU) do gás natural industrial como 13,9 dólares. Em compensação, na Europa 1kg do H₂ estaria muito próximo do etanol brasileiro. No Estados Unidos, onde há grande oferta de gás natural a baixos preços, a diferença para uma técnica de produção considerada “verde” é considerável.

O hidrogênio verde do etanol tem como vantagens utilizar a maturidade tecnológica da técnica de reforma a vapor, a baixa complexidade das alterações na planta de processo, a possibilidade de se processar as misturas em regimes “flex”, com mais de uma matéria-prima. Seu custo perante algumas técnicas de produção de hidrogênio renovável é competitivo.

6 DISCUSSÕES FINAIS

Com o estudo realizado, compreendeu-se melhor o processo de obtenção de hidrogênio e as justificativas que o tornam um elemento importante de uma economia menos carbonizada.

O Brasil possui um parque de produção de hidrogênio altamente ligado ao setor de refino de petróleo. A produção de hidrogênio no Brasil é predominantemente pelo processo de reforma a vapor do gás natural. A maior parte das unidades produtoras encontram-se na região sudeste, que também é a maior produtora de etanol. De acordo com estudos de autores como Wenzel (2022), Souza (2011), Martinelli (2011) e Roberts (2011), o etanol pode produzir hidrogênio via reforma a vapor com altas taxas de conversão.

Estudo da consultoria de engenharia WOOD e análise do material comercial da fabricante Haldor Topsoe mostram que é possível a conversão de unidades de reforma a vapor de hidrocarbonetos para processamento de etanol com modificações pequenas. A análise da estimativa de custos da EPE de uma nova unidade geradora de hidrogênio indica que as modificações propostas pela WOOD e Haldor Topsoe custariam 15% dos custos de capital de uma unidade nova. Este ponto indica que a adaptação de atuais produtores de hidrogênio cinza não será tão custosa, diminuindo assim a parcela dos custos de capital na avaliação do projeto. Outro benefício seria que a execução do projeto não seria muito complexa e economizaria tempo.

A análise de custos da matéria-prima, indica que em cenários de custos muito elevados do gás natural como na Europa, a utilização de etanol hidratado como matéria-prima já seria viável atualmente. No Brasil, considerando-se os custos de GN e etanol em 2023, ainda não seria uma adaptação favorável olhando-se o viés unicamente econômico. O custo estimado do kg do H₂ considerando-se apenas a matéria prima é 3,02 dólares no caso do etanol, 2,06 dólares com o preço do GN em 13,9 dólares por MMBTU e próximo a 2,82 dólares no caso Europeu com custo do GN em 19 dólares por MMBTU.

Ressalta-se que de acordo com estudo de Pighinelli et al (2021) em parceria com a Embrapa Ambiental, a utilização de etanol pode representar uma redução de carbono emitido de 78%. Em outras palavras, em um litro de etanol, temos emissões líquidas de carbono de apenas 22%. Este cálculo considerou a energia e emissões de fontes não renováveis no crescimento da planta, no processamento e conversão a

etanol e o transporte do produto. Logo a produção de hidrogênio a partir de etanol teria um impacto de carbono muito baixo.

De acordo com o fabricante e licenciador de catalisadores Haldor Topsoe (2023), nos últimos 20 anos aumentaram em 20 vezes as leis e normas relacionadas a mudanças climáticas. O processamento de etanol renovável pode ser uma alternativa aos atuais produtores de hidrogênio cinza de que suas atividades possam continuar no futuro, com a redução de emissões e os novos mercados de baixo carbono que tendem a se abrir. O quilograma do hidrogênio verde por outras técnicas como a eletrólise da água ainda apresenta custos elevados, sendo comum referências acima de 5 dólares por quilograma (COUNCIL, 2020). Nesta comparação o hidrogênio produzido pelo etanol é competitivo.

A técnica pode fazer sentido comercial para refinadores que precisam adequar suas metas de descarbonização, queiram reduzir sua dependência das flutuações dos preços do gás natural e até queiram diminuir riscos de desabastecimento devido a questões geopolíticas. A dependência de um único fornecedor ou de um único gasoduto são riscos potenciais a consumidores de gás natural. O futuro mercado de crédito de carbono é outro incentivo a adoção desta técnica. A aprovação do PL 725/2022, que prevê a injeção de hidrogênio em gasodutos com fração de hidrogênio renovável a partir de 2030 é outra possibilidade que a técnica deste trabalho abre.

O combustível sustentável de aviação (SAF) também poderia ser produzido com este hidrogênio, assim como combustíveis sintéticos, na produção de amônia, de metanol, na siderurgia e indústria de alimentos. O SAF já possui mercado atualmente e tem valor de mercado superior ao querosene de aviação convencional, sendo uma possibilidade para o hidrogênio do etanol.

Por fim ressalta-se que a tecnologia de reforma a vapor é confiável e já se encontra amadurecida tecnologicamente, o que é um atrativo e um fator que diminui os riscos a eventuais interessados em investir na tecnologia. Já se encontra no mercado licenciadores de tal tecnologia, podendo-se elencar a Haldor Topsoe com a sua tecnologia HydrogenBridge e a Wood, que possui projeto de planta piloto aprovado no Reino Unido.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, E.T. CARVALHO, S.R.G. SOUZA, L.F. Programa do Proálcool e o Etanol no Brasil. **Engevista**. V.11, p.127-139. Rio de Janeiro. 12/2009.

ANP. **Anuário Estatístico do governo federal**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2020/anuario-2020-fatores-conversao.pdf>> Acesso em: 05/2023.

ANP. **Resolução ANP 907/2022**. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-907-2022-dispoe-sobre-as-especificacoes-do-etanol-combustivel-e-suas-regras-de-comercializacao-em-todo-o-territorio-nacional?origin=instituicao>> Acesso em: 08/2023.

BARROS, R. Energia para um novo mundo. Rio de Janeiro: **Monte Castelo Idéias**, 2007. 160 p.

Brown Hydrogen Market by Technology (Coal Gasification with Carbon Capture Storage and Coal Gasification without Carbon Capture Storage), and End-Use Industry (Refining, Chemicals, Iron and Steel, and Others): **Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2021-2030**.

CEGAS. **Equivalência Energética**. Disponível em: <<https://www.cegas.com.br/gas-natural/equivalencia-energetica>>. Acesso em 08/2023.

CEPEA. **Indicador Semanal Etanol Hidratado**. São Paulo. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>. Acesso em 07/2023.

COUNCIL. Path to Hydrogen Competitiveness, **A cost perspective**. Hydrogen Council. 2020.

EBC. **Reabertura de fábrica no Paraná reduziria importações**. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2023-07/reabertura-de-fabrica-no-parana-reduziria-importacao-de-fertilizantes>>. Acesso em: 08/2023.

EIA. **United State Natural Gas Industrial Price**. US Energy Information Administration. Disponível em: <<http://www.eia.gov/dnav/ng/hist/n3035us3a.htm>>. Acesso em: 07/2023.

EPE. **Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio**. 2021. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidrogeno%CC%82nio_23Fev2021NT%20%282%29.pdf> Acesso em 08/2023.

EPE. **Nota Técnica do hidrogênio Azul**. 2022. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dadosabertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-654/NT%20Hidrogenio%20Azul.pdf>> Acesso em: 05/2023.

EPE. **Nota Técnica do hidrogênio Cinza**. 2022. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dadosabertos/publicacoes/Publicacoes>>

Arquivos/publicacao-654/NT%20Hidrog%C3%AAnio%20Cinza.pdf> Acesso em 05/2023.

EPE. **Plano Decenal para Expansão de Energia 2029**. 2020. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/PDE%202029.pdf>> Acesso em 06/2023.

IEA (2020), **CCUS in Clean Energy Transitions**, IEA, Paris <<https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions>>, License: CC BY 4.0 Acesso em 06/2023.

IEA. **Global hydrogen demand by production technology in the Net Zero Scenario, 2020-2030**, IEA, Paris <<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-hydrogen-demand-by-production-technology-in-the-net-zero-scenario-2020-2030>>, IEA. Licence: CC BY 4.0.

LINDE. **Hydrogen Recovery by Pressure Swing Adsorption**. Disponível em: <[HA_H_1_1_e_09_150dpi_NB_tcm19-6130.pdf](http://www.linde-engineering.com/HA_H_1_1_e_09_150dpi_NB_tcm19-6130.pdf) (linde-engineering.com)> Acesso em 06/2023.

LOGUM. **Sistema Logístico de Etanol**. Disponível em: <<http://www.logum.com.br/php/o-sistema-logum.php>> Acesso em 06/2023.

MARTINELLI, J.V. EVARISTO, M.E. BRAGA, L.B. TUNA, E.C. **Technical and Economical studies of hydrogen production integration of in brazilian sugar cane Industry**. 21st congress of mechanical engineering. Unesp. 2011

MATTHEY. **Steam Reforming Catalysts**. Disponível em: <<https://matthey.com/products-and-markets/chemicals/steam-methane-reforming>> Acesso em 06/2023.

MATTOS, L. V JACOBS, G DAVIS, B. H NORONHA, F.B. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, p 4094-4123, 2012.

METIS. European Commission, Directorate-General for Energy, Vautrin, A., Bossmann, T., Beaussant, O., **METIS study on costs and benefits of a pan-European hydrogen infrastructure**: in assistance to the impact assessment for designing a regulatory framework for hydrogen: METIS 3, Study S3, Publications Office, 2021, <<https://data.europa.eu/doi/10.2833/736971>>. Acesso em 07/2023.

MMA. **Acordo de Paris**. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris.html>> Acesso em: 07/2023.

MME. **Mapeamento do Setor de Hidrogênio Brasileiro**. Câmara de Comércio Indústria Brasil-Alemanha. Rio de Janeiro, 2021.

OLATEJU, B. KUMAR, A. A techno-economic assessment of hydrogen production from hydropower in Western Canada for the upgrading of bitumen from oils sands. **Energy**. Volume 115. 2016. Pg 604-614.

PETROBRAS. **Refinarias**. Disponível em: < <https://petrobras.com.br>> Acesso em 06/2023.

PIGHINELLI, A.L.M.T. RAMOS, N.P. FOLLEGATI, M.I.S. **Utilização da RenovaCalc para avaliação da intensidade de carbono do etanol combustível**. Congresso de Energias Renováveis. 2021.

ROBERTS, J.J. **Energetic Analysis of Hydrogen Production in a Sugar-Ethanol Plant**. Msc Thesis. Royal Institute of Technology. 2011.

SEKINE, Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non noble transition metal catalysts: A review. **Fuel Processing Technology**, v.199, p.106-238. 2020.

SOUZA, G. **Reforma a vapor do etanol do etanol para obtenção do gás de síntese**. X Oktoberforum, PPGEQ. Porto Alegre. 10/2011.

TAJI, M. FARSI. KESHAVARZ, P. Real time optimization of steam reforming of methane in an industrial hydrogen plant. **International Journal of Hydrogen**. 2018

TOPSOE, H. **Hydrogen Bridge**. Disponível em: <<https://renewables.topsoe.com/h2bridge>> Acesso em 07/2023.

UN. **COP26**. 2021: Together for our planet. Disponível em: <<https://www.un.org/en/climatechange/cop26>>. Acesso em: jan/2023.

VIDAL, M.F. Agroindústria – Etanol. **Caderno Setorial ETENE**. 2022. Fortaleza.

VIEIRA, L.M. **Reforma a Vapor do Etanol com captura de dióxido de carbono utilizando catalisadores á base de níquel e cálcio dopados com materiais inertes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia.2020.

WENZEL, I. G. **Produção de H₂ através da reforma a vapor do etanol com catalisadores de Ni-Co-Al derivados de HDL**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2022.

WOOD. Department for Business, Energy Industrial Strategy. **Hydrogen Supply Programe – Novel Renewable Ethanol Steam Reformer**. Final Study Report. 2020.