

***“Análise Termoquímica de  
Reformador de Etanol: Produção  
de Hidrogênio para Acionamento  
de uma Célula a Combustível do  
Tipo PEM de 1 kW”***

***MÁRCIO EVARISTO DA SILVA***



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ  
Faculdade de Engenharia**

**ANÁLISE TERMOQUÍMICA DE REFORMADOR DE ETANOL:  
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA ACIONAMENTO DE UMA  
CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM DE 1 kW**

**MÁRCIO EVARISTO DA SILVA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Transmissão e Conversão de Energia.

**Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira**

**Co-Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Isabel Sosa**

**Guaratinguetá – 2005**

S586a Silva, Márcio Evaristo da  
Análise termoquímica de reformador de etanol produção de hidrogênio para acionamento de uma célula a combustível do tipo PEM de 1kW / Márcio Evaristo da Silva. – Guaratinguetá: [s.n.], 2005  
108f. : il.

Bibliografia: f. 93-97  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2005  
Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

1. Hidrogênio I. Título

CDU 546.11

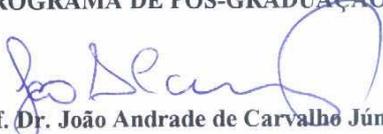
**“ANÁLISE TERMOQUÍMICA DE REFORMADOR DE ETANOL: PRODUÇÃO DE  
HIDROGÊNIO PARA ACIONAMENTO DE UMA CÉLULA A  
COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM DE 1kW”**

**MÁRCIO EVARISTO DA SILVA**

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA**

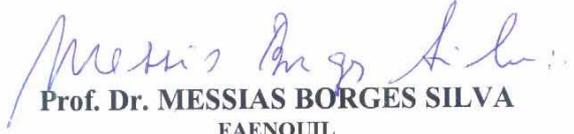
**APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

  
**Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior**  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
**Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA**  
Orientador / Unesp-Feg

  
**Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA**  
UNISAL

  
**Prof. Dr. MESSIAS BORGES SILVA**  
FAENQUIL

## **DADOS CURRICULARES**

### **MÁRCIO EVARISTO DA SILVA**

NASCIMENTO 11.07.1975 – PARÁ DE MINAS/MG

FILIAÇÃO Luiz Maria da Silva  
Maria Alves da Silva

1997 / 2002 Curso de Graduação em Engenharia Industrial Química  
Faculdade de Engenharia Química de Lorena-FAENQUIL

2003 / 2005 Mestrado em Engenharia Mecânica  
Universidade Estadual Paulista

Dedico este trabalho à minha ELEN, pelo carinho, por estar sempre junto aos meus pensamentos e pelo auxílio nas horas de busca de decisões.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, fonte de sabedoria e por se fazer presente em cada um de meus atos. Ao meu orientador, Prof. Dr. José Luz Silveira, pelas oportunidades, orientação e auxílio no desenvolvimento deste projeto que possibilitou a realização de um grande sonho. Também agradeço a co-orientadora, Profa. Dra. Maria Isabel Sosa, pelo suporte e auxílio na concretização deste projeto.

Aos colegas de trabalho da pós-graduação em especial: Luiz Carlos Martinelli Jr., Antonio Carlos Caetano de Souza, Rodolfo dos Santos, entre outros. Também, agradeço aos amigos Sérgio Roberto Montoro, Matheus Nunes, Weverton Marcelo Mangea, Mauri da Silva e Eduardo Neves Giestal por terem contribuído e me apoiado neste trabalho.

Aos meus pais, Maria Alves da Silva e Luiz Maria da Silva, e aos meus irmãos Antônio José da Silva, Geraldo Magela da Silva, Célio Luiz da Silva e Sônia Elisete da Silva, por me incentivarem a agir com dignidade, honestidade e respeito.

E, finalmente, agradeço ao meu grande amor e mulher da minha vida, Meire Elen Aparecida Garcia Barbieri, fonte de todas as minhas razões, pela dedicação, cumplicidade, incentivo, apoio nos momentos difíceis e por sublimar as minhas pequenas conquistas ao longo dessa caminhada.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da CEMIG, Companhia Energética de Minas Gerais, através do PROJETO P&D ANEEL.

“A grandeza não consiste em receber honras,  
mas em merecê-las”.

Aristóteles

SILVA, M. E. **Análise Termoquímica de Reformador de Etanol: Produção de Hidrogênio para Acionamento de uma Célula a Combustível do Tipo PEM de 1 kW**. Guaratinguetá, 108p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2005.

## **RESUMO**

Este trabalho estuda os diversos parâmetros termoquímicos associados à reforma a vapor, visando o dimensionamento de dois protótipos de reformadores de etanol com capacidade de produzir hidrogênio suficiente para acionar uma célula a combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) de 1 kW. As condições de operação analisadas foram os níveis de temperatura e de pressão na composição de equilíbrio dos reagentes e dos produtos, e os tipos de catalisadores para o sistema de reforma a vapor de etanol. Também foram estudados os produtos das reações catalíticas do reformador de etanol e as concentrações dos gases presentes no fluxo de gases de síntese da reforma para o dimensionamento do reator de troca água-gás, o qual remove parte do CO e propicia uma produção adicional de hidrogênio para o processo.

Na etapa de dimensionamento, foram estudadas as condições de operação, os tipos e as quantidades de catalisadores necessários para produzir hidrogênio suficiente para acionar uma célula a combustível do tipo PEM de 1 kW. A determinação das concentrações dos produtos do sistema de reforma a vapor de etanol foi realizada através de métodos de análises de cromatografia gasosa. Os resultados obtidos no primeiro reformador “protótipo I”, foram utilizados para o dimensionamento do sistema de reforma a vapor de etanol do reformador final de etanol “protótipo II”. Pode-se concluir que a utilização do etanol para a produção de hidrogênio é tecnicamente viável através do processo termoquímico de reforma a vapor, o qual consiste numa importante rota para obtenção de um “bio-hidrogênio”, insumo energético alternativo e renovável para país.

**PALAVRAS-CHAVES:** Hidrogênio, Reformador, Reforma a Vapor, Etanol, Célula a Combustível, Termoquímica.

SILVA, M. E. **Thermochemical Analysis of Ethanol Reformer: Hydrogen Production to Operation of Proton Exchange Membrane Fuel Cell of 1 kW.** Guaratinguetá, 108p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2005.

### ***ABSTRACT***

This work presents Thermochemical analysis, based on the study of the several parameters associated to steam reforming system, for the dimensioning of two ethanol reformers with enough capacity to hydrogen produce to operating a PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) of 1 kW. In the analysis of the steam reforming system the operation conditions studied, they were the influences of the temperature and pressure in the composition of balance of the reactants, products and the types of catalysts for the ethanol steam reforming system. It was studied the products of the catalytic reactions of the ethanol reformer and the concentrations of the present gases in the flow of gases of synthesis of the reformer for dimensioning of the water-gas shift reactor, which removes part of CO and it hydrogen additional production for the process.

In the dimensioning stage studied the operation conditions, the types and the amounts necessary of catalysts to produce enough hydrogen to operating of PEMFC of 1 kW. The determination of the concentrations of the products of ethanol steam reforming system was accomplished through methods for gas chromatography analysis. The results obtained in the first reformer “prototype I”, they were used for the dimensioning of the ethanol steam reforming system of the final ethanol reformer “prototype II”. It can be concluded that the use of the ethanol for the production of hydrogen, is technically feasible, through the Thermochemical process of steam reforming which consists of a route important for obtaining of the “bio-hydrogen” alternative and renewable energy raw material input for country.

**KEYWORDS:** Hydrogen, Reformer, Steam reforming, Ethanol, Fuel cell, Thermochemical.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Principais configurações para o processo de reforma a vapor interna .....	29
Figura 2 – Configuração para o processo de reforma a vapor externa – Reformador. .	30
Figura 3 – Zeólitas com estruturas do tipo A e X . .....	37
Figura 4 – Variação da energia de Gibbs em função da temperatura.....	48
Figura 5 - Grau de avanço da reação global da reforma a vapor do etanol em função da temperatura.....	50
Figura 6 – Porcentagens de hidrogênio e dióxido de carbono produzido em função da temperatura.....	51
Figura 7 – Porcentagens de hidrogênio produzido e de etanol remanescente em função da temperatura.....	51
Figura 8 – Grau de avanço em função da pressão em diferentes temperaturas. ....	52
Figura 9 – Esquema do sistema de reforma a vapor de etanol.....	55
Figura 10 – Desempenho do catalisador NiCu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na reforma a vapor do etanol.	61
Figura 11 – Esquema do sistema de reforma a vapor de etanol.....	62
Figura 12 – Configuração do sistema de reforma a vapor proposto: Protótipo I.....	63
Figura 13 – (a) Bomba dosadora; (b) Painel de controle da bomba dosadora. ....	64
Figura 14 – Controlador microprocessador e chave geral.....	64
Figura 15 – Esquema do vaporizador.....	65
Figura 16 – Reformador: Esquema do reformador do Protótipo I. ....	66
Figura 17 – Vista interna do Reformador: câmara de reforma.....	67
Figura 18 – Câmara de reforma e o catalisador de NiCu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
Figura 19 – Preparação da base do leito com lã de vidro.....	68
Figura 20 – Processo de adição e compactação do catalisador na câmara de reforma .	69
Figura 21 – Inserindo a cobertura do leito com a lã de vidro.....	69
Figura 22 – Desenho dimensional do reator “Shift”. ....	73
Figura 23 – Protótipo I: Sistema de reforma a vapor de etanol.....	74
Figura 24 – Fluxo de entrada de combustível e fluxos de produtos da reforma [l/h]. ..	78
Figura 25 – Coletores de gás com gás de síntese. ....	79
Figura 26 – Esquema do sistema de reforma a vapor de etanol – Protótipo I.....	83

Figura 27 – Configuração do sistema de reforma a vapor: Protótipo II.....	86
Figura 28 – Sistema de reforma a vapor de etanol: Protótipo II. ....	86

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação dos principais tipos de células a combustível.....	21
Tabela 2 – Faixas de temperaturas recomendadas para a reforma a vapor e oxidação parcial para diferentes combustíveis.....	31
Tabela 3 – Concentração de CO após os processos de reforma a vapor e oxidação parcial.....	32
Tabela 4 – Comparação entre Zeólitas e Sílicas-gel.....	38
Tabela 5 – Diâmetros críticos de diferentes moléculas.....	40
Tabela 6 – Equilíbrio químico da reação global de reforma a vapor.....	49
Tabela 7 – Constante de equilíbrio e grau de avanço.....	50
Tabela 8 – Óxidos utilizados nos testes realizados em temperaturas de 573-723K e a pressão 0,101 MPa.....	55
Tabela 9 – Catalisadores para o sistema de reforma a vapor de etanol.....	56
Tabela 10 – Grandezas de interesse para preparação do catalisador NiCu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	60
Tabela 11 – Parâmetros de operação dos componentes do sistema de reforma a vapor de etanol.....	75
Tabela 12 – Frações dos reagentes e produtos da reforma a vapor (973 K e 0,101 MPa).....	77
Tabela 13 – Fluxo de entrada de combustível e fluxos de produtos da reforma [L/h].....	78
Tabela 14 – Resultado da análise dos gás de síntese (1º ensaio sem o <i>shift</i> : Protótipo I). .....	80
Tabela 15 – Resultado da análise do gás de síntese (2º ensaio sem o <i>shift</i> : Protótipo I). .....	81
Tabela 16 – Resultado da análise do gás de síntese (3º ensaio com <i>shift</i> – Protótipo I). .....	83
Tabela 17 – Resultado da análise do gás de síntese (4º ensaio com <i>shift</i> – Protótipo I). .....	85
Tabela 18 – Resultado da análise do gás de síntese (1º ensaio sem <i>shift</i> – Protótipo II). .....	87

Tabela 19 – Resultado da análise do gás de síntese (2º ensaio com *shift* – Protótipo II).  
.....89

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFC	-	<i>Alkaline Fuel Cell;</i>
ATR	-	<i>Auto-Thermal Reforming;</i>
CaC	-	Célula a Combustível;
DEFC	-	<i>Direct Ethanol Fuel Cell;</i>
DMFC	-	<i>Direct Methanol Fuel Cell;</i>
CNTP	-	Condições Normais de Temperatura e Pressão;
EtOH	-	Etanol;
GSHV	-	<i>Gas Hourly Space Velocities;</i>
GLP	-	Gás Liquefeito de Petróleo;
GN	-	Gás Natural;
GD	-	Geração Distribuída;
MTBE	-	Metil-tert-butil-éter;
MCFC	-	<i>Molten Carbonate Fuel Cell;</i>
CO <sub>x</sub>	-	Óxidos de Carbono;
NO <sub>x</sub>	-	Óxidos de Nitrogênio;
ppm	-	Partes por milhão;
POX	-	<i>Partial Oxidation;</i>
PAFC	-	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell;</i>
PSA	-	<i>Pressure Swing Adsorption;</i>
PEMFC	-	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell;</i>
SOFC	-	<i>Solid Oxide Fuel Cell;</i>
SR	-	<i>Steam Reforming;</i>

- SRR - *Steam Reforming Reactions;*
- TSA - *Temperature Swing Adsorption;*
- TCD - *Thermal conductivity Detector;*
- ZTM - *Zona de Transferência de Massa;*
- WGS - *Water gas shift*
- WGSR - *Water Gas Shift Reactions;*

## NOMENCLATURA

H	-	Entalpia [kJ];
PCI	-	Poder calorífico inferior do combustível [kJ/kg];
PM	-	Peso molecular [kg/kmol];
$\dot{m}$	-	Vazão mássica [kg/s];
n	-	Número de mols [-];
$n_i$	-	Número de mols inicial [-];
$n_T$	-	Número de mols total [-];
P	-	Pressão total [Pa];
R	-	Constante universal dos gases [J /K mol];
s	-	Entropia específica [kJ/kg K];
T	-	Temperatura [K ou °C];
te	-	Tempo específico de reação [min. kg/mol];
$y_i$	-	Fração molar de cada componente “i” gasoso [-];

## SÍMBOLOS GREGOS

$\Delta H$	-	Diferença de Entalpia [kJ];
$\alpha$	-	Grau de avanço [-];
$\Delta G$	-	Diferença de Energia de Gibbs [kJ/kg];
$\chi$	-	Fração de cada componente no equilíbrio [-];

# SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

NOMENCLATURA E SÍMBOLOS

CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO .....	19
CAPITULO 2 – PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E O PROCESSO DE REFORMA A VAPOR .....	24
2.1 PROCESSOS ELETROLÍTICOS .....	24
2.1.1 Eletrólise da água .....	24
2.1.2 Termólise ou “Eletrólise a vapor” .....	25
2.2 PROCESSOS FOTOLÍTICOS .....	26
2.2.1 Biológicos e fotobiológicos .....	26
2.2.2 Fotoeletroquímicos .....	26
2.3 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS .....	27
2.3.1 Gaseificação de biomassa e Pirólise .....	27
2.3.2 Reforma a vapor e Oxidação parcial .....	28
2.3.2.1 Reação de troca água-gás .....	31
2.3.2.2 Oxidação preferencial de CO na presença de hidrogênio .....	33
2.3.2.3 Reforma a vapor de hidrocarbonetos e álcoois .....	33
2.4 SISTEMAS DE PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ADSORÇÃO MOLECULAR .....	36
2.4.1 Tipos de processos de purificação por adsorção molecular .....	42
CAPITULO 3 – PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL .....	45

3.1. ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA .....	48
3.1.1. Influência da temperatura .....	48
3.1.2 Composição de equilíbrio .....	49
3.1.3. Influência da pressão .....	52
3.2 CARACTERÍSTICAS DE CATALISADORES PARA REFORMA A VAPOR DE ETANOL .....	53
3.2.1 Catalisadores e suportes para a reforma a vapor do etanol .....	53
3.2.2 Materiais e métodos .....	57
3.2.3 Desempenho do catalisador NiCu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	60
CAPITULO 4 – COMPONENTES DO SISTEMA DE REFORMA A VAPOR .....	62
4.1 SISTEMA DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL .....	62
4.1.1 Vaporizador da mistura água-etanol – Protótipo I .....	63
4.1.2 Reformador – Protótipo I .....	66
4.1.2.1 Leito Catalítico .....	67
4.1.3 Reator de troca água-gás “Water gas shift reactor” .....	70
4.1.3.1 Dimensionamento do reator “Shift” de baixa temperatura .....	71
CAPITULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	74
5.1 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DOS COMPONENTES DO SISTEMA DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL .....	74
5.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES TERMOQUÍMICA E TERMODINÂMICA .....	76
5.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS .....	79
CAPITULO 6 – CONCLUSÕES .....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93
BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS .....	97
APÊNDICE – Componentes do sistema de reforma a vapor Protótipo II .....	98
ANEXOS – Constantes físicas e propriedades Termodinâmicas Químicas .....	99

## CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO

As alternativas energéticas que substituam ou complementem as fontes utilizadas atualmente tem sido um constante desafio para estudiosos e pesquisadores. Devido à grande capacidade armazenar energia e por oferecer uma importante redução nas emissões de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e óxidos de carbono ( $\text{CO}_x$ ) quando utilizado como combustível, o hidrogênio têm sido amplamente pesquisado. Entretanto, o hidrogênio não está disponível como fonte de energia primária e, então, precisa ser obtido através de processamento de combustíveis fósseis, como os hidrocarbonetos, ou de combustíveis não-fósseis, como a biomassa ou a água (SOSA e FUSHIMI, 2000). Os processos e tecnologias de produção de hidrogênio têm obtido avanços nas últimas décadas, conforme mostra Vasudeva et al. (1996). No início utilizava-se o carvão como matéria-prima, seguido pela eletrólise da água e, este suplementado por processos que consomem combustíveis derivados do petróleo, gás natural e derivados de biomassa.

Há tecnologias para a produção de hidrogênio utilizando vários insumos, por exemplo, gasolina, óleo diesel, hidretos metálicos, metano, metanol, etanol, dentre outros. As tecnologias de produção de hidrogênio utilizando tais insumos energéticos têm sido desenvolvidas já há algum tempo. Se o processo de produção de hidrogênio for a partir de fontes renováveis, por exemplo, etanol ou água, o hidrogênio torna-se um combustível ecologicamente correto. A viabilidade e a seleção do processo de produção de hidrogênio dependem de vários fatores, tais como escala de produção, localização, disponibilidade da matéria-prima e a utilização ou armazenamento do hidrogênio. Sistemas que integram a produção e utilização do hidrogênio como combustível no próprio processo se tornam mais práticos, porque, para se armazenar grandes quantidades de hidrogênio, são necessários grandes volumes para uma baixa densidade energética. Também, há os riscos relacionados à segurança, por tratar-se de um gás submetido a elevadas pressões e, além disso, por ser altamente combustível (FATSIKOATAS, KONDARIDES, VERYKIOS, 2002; SOSA e FUSHIMI, 2000; SILVEIRA e LEAL, 2001; VASUDEVA et al., 1996).

Entre os vários combustíveis primários que têm sido propostos e estudados para a produção de hidrogênio, o etanol é um combustível que se mostra bastante viável. Principalmente, por ser derivado da biomassa, facilmente armazenável e, também, pelo fato do Brasil ter uma grande infra-estrutura para sua produção e distribuição o que o torna uma das principais fontes de energia do país. O maior diferencial ambiental do etanol está na sua origem renovável. Pode ser obtido a partir da fermentação da cana-de-açúcar, a qual tem reconhecido potencial para seqüestrar carbono da atmosfera, o que lhe confere grande importância no combate global às substâncias que agravam o efeito estufa e, além disso, o bagaço de cana-de-açúcar é uma importante fonte de energia. Segundo Benito et al. (2005) quando comparado a outros combustíveis, por exemplo, metanol e gasolina, o etanol apresenta uma série de vantagens, tais como origem, armazenamento, manuseio e transporte, devido à baixa toxicidade e volatilidade. Desta forma, o etanol pode ser utilizado para produção de um “bio-hidrogênio” combustível importante para redução das emissões e, conseqüentemente, conservação do meio ambiente.

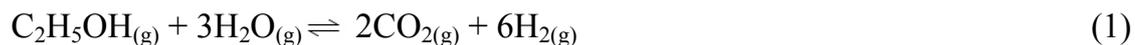
Silveira e Leal (2000) e Vasudeva et al. (1996) mostram que a aplicação mais recente do hidrogênio é para as células a combustível, que podem ser alternativas viáveis à geração estacionária ou veicular de energia elétrica. As células a combustível são dispositivos decisivos na geração descentralizada de eletricidade, as quais podem ser definidas como dispositivos eletroquímicos em que a energia química de um combustível é convertida em eletricidade em corrente contínua de baixa tensão. As células a combustível podem ser classificadas, principalmente, em função do tipo de eletrólito utilizado. Isto ocorre porque o tipo de eletrólito determina vários fatores, tais como as reações químicas que ocorrem na célula, os tipos de catalisadores requeridos, a faixa de temperatura de operação da célula, o combustível requerido, e outros fatores. Há vários tipos de células a combustível atualmente em desenvolvimento, cada uma com suas próprias vantagens, limitações e aplicações diversas. A Tabela 1 mostra os principais tipos de células a combustível, aplicações, vantagens e desvantagens. As células a combustível se destacam como uma das tecnologias de conversão energéticas mais promissoras para o século XXI.

Tabela 1 – Comparação dos principais tipos de células a combustível (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2005).

Tipo de Célula a Combustível	Eletrólito	Temperatura de operação	Aplicação	Vantagens	Desvantagens
Membrana de Troca de Prótons (PEMFC)	Sólido Orgânico Polímero Ácido Poli-perfluorosulfônico	60 – 100°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilidade elétrica;</li> <li>• Energia portátil;</li> <li>• Transporte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eletrólito sólido reduz a corrosão e os problemas de operação;</li> <li>• Baixa temperatura;</li> <li>• Acionamento rápido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requerem baixas temperaturas e os catalisadores são caros;</li> <li>• Alta sensibilidade a combustíveis impuros</li> </ul>
Alcalina (AFC)	Solução aquosa de hidróxido de potássio saturado na matriz	90 – 100°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Militar;</li> <li>• Espacial</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reações do cátodo FASTER no eletrólito alcalino de alta performance</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Remoção onerosa de O<sub>2</sub> do combustível e requer vapores de ar</li> </ul>
Ácido Fosfórico (PAFC)	Líquido de ácido fosfórico saturado na matriz	175 – 200°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilidade elétrica;</li> <li>• Transporte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atinge 85% de eficiência na cogeração de eletricidade e calor;</li> <li>• Opera com H<sub>2</sub> impuro como combustível</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer catalisador de platina;</li> <li>• Baixa corrente de energia;</li> <li>• Grande peso e tamanho</li> </ul>
Carbonato Fundido (MCFC)	Solução líquida de Li, Na, e/ou carbonato de potássio, saturado na matriz	600 – 1000°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilidade elétrica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eficiência</li> <li>• Flexibilidade de combustível</li> <li>• Pode usar vários catalisadores</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altas temperaturas aumentam a corrosão e decompõem os componentes da célula</li> </ul>
Óxido Sólido (SOFC)	Óxido sólido de zircônio com uma pequena quantidade de YTTRIA	600 – 1000°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilidade elétrica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eficiência;</li> <li>• Flexibilidade de combustível;</li> <li>• Pode usar vários catalisadores;</li> <li>• Eletrólito sólido reduz a corrosão e, consequentemente, os problemas;</li> <li>• Baixa temperatura;</li> <li>• Acionamento rápido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altas temperaturas aumentam a corrosão e decompõem os componentes da célula</li> </ul>

A maioria destes dispositivos necessita de hidrogênio combustível e oxigênio para a produção de eletricidade em um processo eletrolítico, que pode ser considerado como um processo reverso ao da eletrólise da água, no qual o  $H_2$  e  $O_2$  reagem dentro da célula para produzir eletricidade e vapor de água. Dentre os principais tipos de células a combustível apresentados na Tabela 1 as células a combustível do tipo óxido sólido e carbonato fundido, por operarem em faixas de temperaturas mais elevadas, podem promover o processo de produção de hidrogênio dentro da célula. Isto é, as altas temperaturas de operação destas células a combustível possibilitam o processo de conversão do combustível através de uma reforma interna. Já as demais células a combustível que operam em temperaturas menos elevadas o processo de produção de hidrogênio deve ser realizado fora da célula a combustível através de uma reforma externa. As células a combustível que operam em baixas temperaturas requerem um fluxo de alimentação rico em hidrogênio e mínima concentração de CO. A necessidade de mínima concentração de CO no gás de alimentação da célula a combustível se deve ao fato do CO ser um veneno para o eletro-catalisador e o eletrólito, o que diminui a eficiência da célula, bem como sua vida-útil (BRASIL  $H_2$  FUEL CELL ENERGY, 2005).

A reforma catalítica é o elemento chave na conversão de combustíveis líquidos ou gasosos em hidrogênio para células de combustíveis. A geração de hidrogênio, ou fluxo de produto rico em hidrogênio, por reforma catalítica de hidrocarboneto ou álcool, vista de um ponto termodinâmico, pode ser classificada em basicamente dois tipos diferentes de processos. Um é a reforma a vapor, método endotérmico, no qual o hidrocarboneto ou álcool alimentado reage com vapor de água através de reações catalíticas, sendo que o calor requerido para a reação é provido de uma fonte externa por qualquer combustão, de parte da alimentação, ou de gases inflamáveis ou por uma combinação de ambos. O outro método é a oxidação parcial exotérmica, na qual o combustível reage diretamente com ar, ar enriquecido ou (em plantas grandes) oxigênio puro, através de reações catalíticas num cuidadoso balanço de oxigênio em relação ao combustível utilizado. A reação catalítica global de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol corresponde à formação de 6 mols de hidrogênio por mol de etanol consumido, conforme mostra a estequiometria da equação (1).



A reforma catalítica externa ocorre dentro de reformadores, os quais são dispositivos “reatores” que convertem os combustíveis fósseis ou não-fósseis em uma mistura gasosa, rica em hidrogênio e dióxido de carbono. O hidrogênio é produzido a partir destes dispositivos, mediante um processo chamado reforma a vapor. Os dois principais métodos utilizados são as conversões pelo vapor de água e a oxidação parcial. Na conversão pelo vapor os hidrocarbonetos ou álcoois e o vapor de água reagem para formar a mistura gasosa de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  através de um processo catalítico endotérmico. No processo de oxidação parcial é utilizado ar e, conseqüentemente, o gás resultante contém uma quantidade considerável de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). A oxidação parcial consiste em um processo catalítico exotérmico através do qual o ar (ou oxigênio puro), hidrocarbonetos ou álcoois e o vapor de água reagem para formar uma mistura gasosa de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  e  $\text{N}_2$ . A combinação dos dois processos é designada por “reforma autotérmica (ATR)”, uma vez que, teoricamente, não produz nem requer o fornecimento de energia térmica para ocorrer.

Esta dissertação tem como objetivo o estudo das condições de operação de reformador a vapor, identificando os diversos parâmetros para o desenvolvimento da análise termoquímica, termodinâmica química e físico-química associada ao processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol. O detalhamento da operação do sistema de reforma a vapor será utilizado para o dimensionamento de dois protótipos de reformadores capazes de produzir hidrogênio em quantidade suficiente para acionar uma célula a combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) de 1 kW. Possibilitando, desta forma, a contribuição para o desenvolvimento da geração distribuída ou descentralizada de energia pela utilização do hidrogênio produzido na reforma a vapor do etanol para a geração direta de energia elétrica em uma célula a combustível e, assim, tornando o hidrogênio um importante vetor energético para o país.

## **CAPITULO 2 – PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E O PROCESSO DE REFORMA A VAPOR**

Hidrogênio é o elemento mais simples, o mais abundante no universo; é o combustível que apresenta a maior quantidade de energia por unidade de massa (PCI = 119.950 kJ/kg). No entanto, o hidrogênio nunca ocorre isoladamente, ou seja, na natureza ele sempre aparece combinado a outros elementos, como por exemplo, oxigênio, nitrogênio e carbono, mas pode ser obtido a partir de várias matérias-primas, utilizando-se diversas tecnologias de processos. Dentre as várias matérias-primas, incluem-se os recursos fósseis como carvão, gás natural, petróleo, e recursos renováveis como a biomassa, luz solar e vento. O método de produção de hidrogênio varia, em relação à disponibilidade de matéria-prima, a quantidade requerida e de acordo com a pureza exigida. Os principais processos de produção de hidrogênio podem ser divididos em três áreas principais: Eletrolítica, Fotolítica e Termoquímica (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2005).

### **2.1 PROCESSOS ELETROLÍTICOS**

Os processos eletrolíticos para produção de hidrogênio envolvem a utilização de energia elétrica ou térmica para promover a reação química de decomposição da água em hidrogênio e oxigênio. Os principais exemplos de processos eletrolíticos são a eletrólise da água (processo convencional) e a termólise (eletrólise a vapor).

#### **2.1.1 Eletrólise da água**

Uma opção promissora para produção de hidrogênio a partir de recursos renováveis é a eletrólise, na qual há consumo de eletricidade. A eletrólise da água consiste na utilização de eletricidade para decompor a água em hidrogênio e oxigênio através da passagem de corrente elétrica. Este processo funciona com dois eletrodos submersos em água pura, sendo um positivo (ânodo) e outro negativo (cátodo). A corrente elétrica promove a decomposição da molécula de água através da quebra das

ligações químicas entre os átomos de hidrogênio e oxigênio. O hidrogênio se concentra no cátodo e o oxigênio migra para o ânodo. Pode-se melhorar a eficiência do processo utilizando um eletrólito, por exemplo, o sal, para se ter maior condutividade. Entretanto, a grande estabilidade das ligações entre hidrogênio e oxigênio presentes na água, torna difícil a decomposição da mesma fazendo com que este processo ocorra mediante a utilização de grande quantidade de eletricidade. Portanto, o custo da eletricidade faz com que a eletrólise não seja tão utilizada, principalmente quando comparada a outros processos como, por exemplo, a reforma a vapor. De acordo com Souza (2005) e Soltermann e Silva (1998), o hidrogênio produzido por eletrólise pode custar até dez vezes mais que a produção por reforma a vapor de gás natural e três vezes mais que por reforma da gasolina. O processo de produção de hidrogênio via eletrólise se tornará competitivo à medida que o gás natural se tornar mais escasso e caro, sendo que isso poderá ocorrer quando o custo de instalação atingir 1,10 US\$/W e custo de geração de 60 a 120 US\$/kWh.

### **2.1.2 Termólise ou “Eletrólise a vapor”**

Um outro processo de produção de hidrogênio via decomposição da água é a termólise ou “eletrólise a vapor”. A termólise consiste na utilização de vapor para decompor a água em hidrogênio e oxigênio através de altas temperaturas e altas pressões. Segundo Souza (2005) e Silva (1991), o vapor a altas temperaturas (a partir de 1973 K) e a altas pressões (1013250 Pa) promove a decomposição da molécula de água através da quebra das ligações químicas entre os átomos de hidrogênio e oxigênio. A decomposição aumenta à medida que se aumenta a temperatura do vapor e o calor utilizado nesse processo pode ser obtido a partir de dispositivos de concentração de energia solar ou de reatores nucleares. A termólise por utilizar a energia térmica ao invés da energia elétrica se torna um processo mais eficiente que a eletrólise convencional, porém uma desvantagem é o controle do processo sob altas temperaturas e altas pressões, principalmente, em relação à recombinação do hidrogênio com o oxigênio.

## 2.2 PROCESSOS FOTOLÍTICOS

Os processos fotolíticos para produção de hidrogênio envolvem tecnologias que utilizam a energia da luz. Os principais exemplos de processos fotolíticos são os sistemas fotobiológicos e os fotoeletroquímicos.

### 2.2.1 Biológicos e fotobiológicos

Dentre as alternativas renováveis esta a produção de hidrogênio através de processo biológico e fotobiológico. Tais processos ocorrem em bio-reatores que utilizam a energia da luz (luz solar ou luz artificial) e as atividades naturais de enzimas presentes nas algas verdes e microorganismo para a produção de hidrogênio. Certos microorganismos fotossintéticos produzem hidrogênio através de suas atividades metabólicas por meio da energia da luz. Empregando-se catalisadores e criando sistemas apropriados, a produção de hidrogênio a partir desse processo pode alcançar uma eficiência de até 24% (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2005).

A tecnologia fotobiológica é promissora, mas pelo fato de se produzir oxigênio junto com o hidrogênio a tecnologia tem que superar a limitação da sensibilidade dos sistemas enzimáticos ao oxigênio. Como solução para este problema, pesquisadores vêm estudando a possibilidade da ocorrência de organismos mais resistentes à presença de oxigênio e desenvolvendo novas formas genéticas de organismos que podem sustentar a produção de hidrogênio na presença de oxigênio. Algumas bactérias fotossintéticas produtoras de hidrogênio, diferentemente das algas, necessitam de substratos para seu crescimento. Estas bactérias utilizam diferentes mecanismos enzimáticos e possuem potencial comercial para produção biológica de hidrogênio a partir de biomassa. Esses organismos não apenas produzem hidrogênio, mas também podem contribuir para a redução da poluição ambiental (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2005).

### 2.2.2 Fotoeletroquímicos

Outra alternativa promissora para a produção de hidrogênio é o processo fotoeletroquímico, que consiste de sistemas eletroquímicos que utilizam a energia da

luz. Um dos métodos utiliza complexos metálicos hidrossolúveis como catalisadores da reação de decomposição da água. Nesse processo, o complexo metálico se dissolve na água, absorve energia solar e produz uma carga elétrica que promove a reação de decomposição da água. O outro método combina uma célula fotoeletroquímica e a eletrólise da água através da utilização de eletrodos semicondutores em uma célula fotoeletroquímica, que capta a energia da luz e gera voltagem suficiente para promover a reação de decomposição da água. Os semicondutores, além de absorverem a energia solar, também agem como eletrodos. Esse sistema diminui os custos da eletrólise e aumenta a eficiência global do processo. Uma desvantagem é a vida útil dos semicondutores, que pode ser limitada pela ação da luz que provoca a corrosão induzida (SOUZA, 2005 e SILVA, 1991).

## 2.3 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

A produção de hidrogênio através de processos termoquímicos, basicamente, envolve matéria-prima de origem fóssil ou renovável, calor e catalisadores para promover as reações químicas de transformação da matéria-prima (por exemplo, etanol, gás natural, metanol, gasolina, etc.) em hidrogênio. Os principais processos termoquímicos para produção de hidrogênio são: Gaseificação de biomassa e pirólise, reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma oxidativa (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2005).

### 2.3.1 Gaseificação de biomassa e Pirólise

A gaseificação e a pirólise envolvem tecnologias de processos térmicos e podem consumir insumos de origem fóssil ou de biomassa para a produção de hidrogênio. Quando os reagentes são sólidos e acompanhados de outros gases, as reações de produção de hidrogênio são denominadas de gaseificação. Dentre as reações possíveis, destacam-se aquelas que consomem materiais baratos e abundantes na natureza, tornando-se assim processos práticos de geração de hidrogênio em grande escala, como a gaseificação do carvão. Entre estas substâncias baratas e abundantes

estão os resíduos agrícolas (utilizados para fins menos nobres, como adubação, ou até mesmo descartados). A pirólise ou destilação a seco consiste na decomposição por aquecimento a altas temperaturas na qual ocorre o desprendimento de substâncias líquidas e gasosas. A pirólise de biomassa produz um produto líquido (bio-óleo) que, como o petróleo, contém vários componentes que podem ser separados e utilizados nas indústrias químicas e petroquímicas para obtenção de valiosas substâncias químicas e combustíveis. Tais componentes do bio-óleo podem ser transformados em vários produtos, inclusive em hidrogênio (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2005).

O processo de produção de um gás combustível a partir da biomassa é composto por três etapas: secagem, reações de pirólise e gaseificação, sendo que a secagem ou retirada da umidade pode ser feita quando a madeira é introduzida no gaseificador, aproveitando-se a temperatura ali existente, embora a operação com madeira seca seja mais eficiente. A pirólise ou carbonização é uma etapa que envolve a decomposição térmica da biomassa na qual se formam gases, vapor d'água, vapor de alcatrão e carvão. A última etapa é o processo de gaseificação e a energia necessária ao processo é obtida através da combustão parcial dos produtos da pirólise. Assim, o processo de gaseificação da biomassa, como da madeira, consiste na sua transformação em um gás combustível, contendo proporções variáveis de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano, vapor d'água e alcatrões. Esta composição do gás combustível depende de diversos fatores, tais como tipo de gaseificador, introdução ou não de vapor d'água e principalmente do conteúdo de umidade da biomassa a ser gaseificada. Portanto, o processo de gaseificação da biomassa apresenta algumas vantagens, tais como a diminuição da emissão de particulados, produção de um combustível mais limpo e, quando associada a catalisadores como alumínio e zinco, aumenta a produção de hidrogênio e monóxido de carbono e diminui a produção de dióxido de carbono (RESENDE, 2002).

### **2.3.2 Reforma a vapor e Oxidação parcial**

Há três tipos de reações que dominam a produção de hidrogênio a partir de combustíveis primários para acionar células a combustível: reforma a vapor – *steam reforming* (SR), oxidação parcial – *partial oxidation* (POX) e reforma autotérmica –

*autothermal reforming* (ATR). A reforma a vapor é o processo mais empregado para produção de hidrogênio em escala industrial. É um processo que utiliza mais de uma etapa catalítica, é endotérmico e consiste na conversão catalítica da mistura vapor d'água e hidrocarboneto ou álcool em hidrogênio. A produção de hidrogênio através da reforma a vapor ocorre, basicamente, em duas etapas catalíticas, sendo que uma etapa ocorre em altas temperaturas (“reações de reforma a vapor – *Steam Reforming Reactions* (SRR)”) e a outra etapa em temperaturas mais baixas (“reações de troca água-gás – *Water Gas Shift Reactions* (WGSR)”). Na primeira etapa, “SRR”, há a conversão catalítica da mistura combustível/vapor d'água em um fluxo de gases que apresenta, geralmente, como produtos majoritários o hidrogênio ( $H_2$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e, como produtos secundários o monóxido de carbono (CO), metano ( $CH_4$ ) e outros subprodutos dependendo dos parâmetros de operação do processo de reforma.

Silveira e Leal (2001), mostram que a reforma a vapor pode ser um processo externo que ocorre dentro de reformadores ou pode ser um processo interno no qual a reforma ocorre dentro das células de combustível, que operam a altas temperaturas, próximos aos locais eletroquimicamente ativos. A Figura 1 mostra as principais configurações do processo de reforma a vapor interna para células a combustível que operam em altas temperaturas. A Figura 2 mostra a configuração do processo de reforma a externa. A etapa de baixa temperatura, “WGS”, consiste na remoção de CO e, conseqüentemente, na produção adicional de hidrogênio através de reações catalíticas.

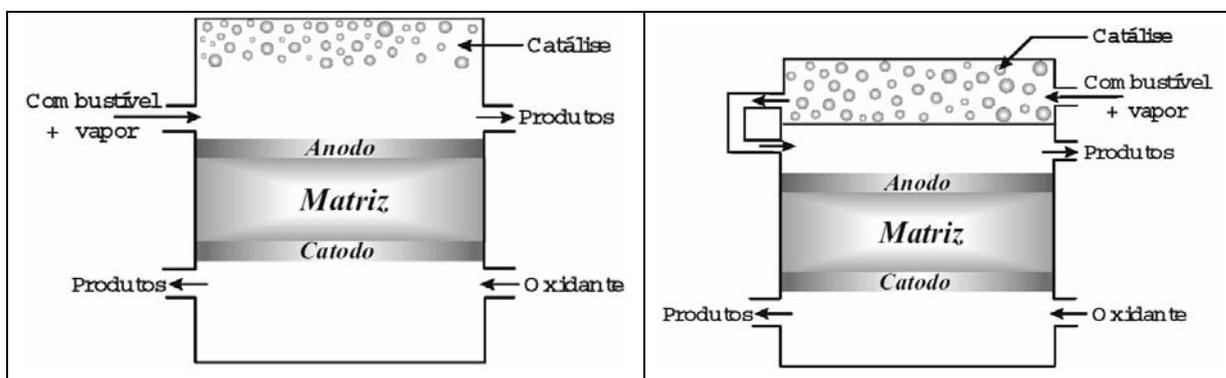


Figura 1 – Principais configurações para o processo de reforma a vapor interna (Silveira e Leal, 2001).



Figura 2 – Configuração para o processo de reforma a vapor externa – Reformador.

As principais matérias-primas utilizadas na produção de hidrogênio através da reforma a vapor são o gás natural, metanol, gasolina e etanol. Entre as várias matérias-primas de origem fóssil ou renovável que podem ser reformadas destaca-se o etanol devido à sua origem renovável e, também, pela viabilidade termodinâmica da reação de reforma do etanol para a produção de hidrogênio (FRENI et al, 2002; FISHTIK et al., 2000; IONAMIDES, 2001).

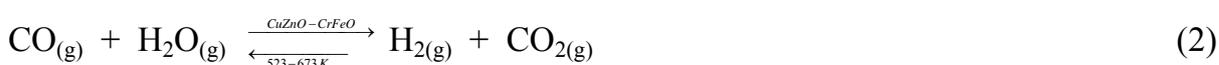
A Tabela 2 apresenta as temperaturas dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial de diferentes combustíveis. A oxidação parcial (POX) é um processo exotérmico no qual há a reação do combustível primário com uma quantidade de oxigênio insuficiente para uma combustão completa. Entretanto, a eficiência global pode estar sujeita a requerer energia devido à perda de calor durante o processo. A oxidação parcial normalmente requer temperaturas mais altas, assim, por exemplo, a oxidação parcial do gás natural e metano é conduzida próxima à faixa de 1500–1600 K, enquanto que a oxidação parcial de hidrocarboneto mais pesados em temperaturas na faixa de 1150–1900 K. A combinação dos processos (SR) e (POX) resulta na reforma autotérmica – *autothermal reforming* (ATR), processo que não é endotérmico e nem exotérmico. Isto é, a oxidação exotérmica supre a energia requerida pela reforma endotérmica. O cuidadoso controle da quantidade de oxigênio na entrada da mistura é essencial nesse processo para manter as temperaturas de reação. Os principais produtos deste processo é monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio.

Tabela 2 – Faixas de temperaturas recomendadas para a reforma a vapor e oxidação parcial para diferentes combustíveis (Brown, 2001).

Reforma a Vapor	
Combustíveis	Faixa de temperatura de processo (K)
Metano	1000-1100
Metanol	500-560
Etanol	≈800-1000
Hidrocarbonetos pesados	1000-1150
Oxidação Parcial	
Combustíveis	Faixa de temperatura de processo (K)
Metano	1500-1600
Hidrocarbonetos pesados	1150-1900

### 2.3.2.1 Reação de troca água-gás

Além da reforma a vapor e oxidação parcial uma outra reação que aparece na maioria dos sistemas de processo é a reação de troca água-gás – *water gas shift reaction* (WGSR). Esta etapa do processo remove parte do CO e produz hidrogênio adicional através da reação catalítica reversível exotérmica entre o CO e vapor de água conforme mostra a equação (2).



Esta etapa do processo se torna necessário devido à quantidade de CO presente nos produtos dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial e, principalmente,

pelos limites de concentração de CO suportados por determinados tipos de célula a combustível. Como, por exemplo, as células a combustível do tipo PEM podem suportar no máximo 10-100 ppm de monóxido de carbono no fluxo de alimentação do ânodo, então é necessário remover CO antes da alimentação desta célula a combustível (MATHIAK et al., 2004). A Tabela 3 apresenta as quantidades de CO, geralmente, presente nos produtos da reforma a vapor e da oxidação. Os catalisadores WGS de alta temperatura, na faixa de 300-400°C, normalmente são compostos por óxidos de cromo e ferro, enquanto que os catalisadores WGS de baixas temperaturas, na faixa de 160-250°C, são compostos por óxidos de cobre e zinco. Os processos de troca água-gás de baixas ou altas temperaturas apresentam uma velocidade espacial (GSHV) características de 4000 h<sup>-1</sup> (HUANG, EL-AZZAMI, HO, 2005).

Tabela 3 – Concentração de CO após os processos de reforma a vapor e oxidação parcial (Brown, 2001).

Reações	Concentração de CO no produto das reações antes da WGSR (%mol ou %vol.)
Reforma a vapor	
Metano	11,2
Metanol	0,8
Etanol	10,0 – 14,0
Hidrocarbonetos pesados	20,0
Oxidação Parcial	
Metano	20,0
Hidrocarbonetos pesados	25,0

### 2.3.2.2 Oxidação preferencial de CO na presença de hidrogênio

Dependendo das condições operacionais e do tipo de célula a combustível, faz-se necessária uma outra reação, a reação de oxidação preferencial de CO para CO<sub>2</sub>. Este processo permite a remoção das pequenas quantidades de CO remanescente no fluxo de produtos antes de alimentar uma célula a combustível do tipo PEM. A oxidação preferencial de CO para CO<sub>2</sub>, ocorre na presença de catalisadores de metais nobres e até mesmo na presença de grandes quantidades de hidrogênio. Esta prática consiste na alimentação de oxigênio na proporção de duas vezes mais que a quantidade estequiométrica necessária para oxidar o CO no sistema de oxidação. Enquanto isto uma pequena quantidade de hidrogênio é oxidada a água, resultando em um fluxo com apenas traços de CO (Brown, 2001).

### 2.3.2.3 Reforma a vapor de hidrocarbonetos e álcoois

De acordo com Andrew et al. (2003), a análise termodinâmica da reforma a vapor de hidrocarbonetos pode ser representada, basicamente, a partir do balanço da reação global equação (3).



Na qual, “*n*” e “*m*” definem a composição do combustível e “*S*” representa a relação vapor/carbono da mistura. Este balanço global é resultado de uma série de reações elementares que ocorrem no processo de reforma a vapor e considera duas hipóteses. Para  $S \geq 2$  existe vapor suficiente para reagir com o combustível e as reações são completas. Utilizando esta reação e as entalpias de formação das espécies, pode-se determinar a variação de entalpia, conforme mostra a equação (4).

$$\Delta H_R = nh_{CO_2}^f + (S - 2)nh_{H_2O(g)}^f - (h_{C_nH_m}^f + Snh_{H_2O(l)}^f) \quad (4)$$

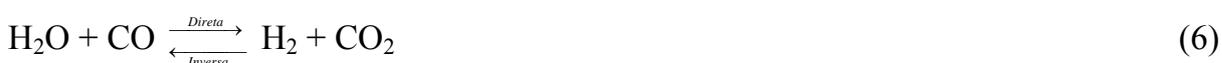
Na qual,  $h_k^f$  é a entalpia de formação por mol da espécie *k* na temperatura e pressão padrão. Observa-se que  $h_{H_2}^f = 0$ , por definição, conforme apresentado na equação (4). Através desta análise termoquímica pode-se determinar a variação de entalpia da reação de reforma de hidrocarbonetos ( $\Delta H_R$ ). Por exemplo, para o metano,

considerando  $S = 2$ , a variação de entalpia da reação global de reforma é  $\Delta H_r = +251,21$  kJ. Portanto, o valor positivo da variação de entalpia indica que o processo termoquímico de reforma a vapor de metano é endotérmico.

Na reação de reforma a vapor industrial do metano, geralmente, utiliza-se um catalisador de níquel e temperaturas na faixa de 1000 a 1100 K. As pressões operacionais utilizadas nos processos industriais, geralmente, são na faixa de 2,17 a 2,86 MPa. A reação é endotérmica, sendo que o calor requerido no processo é provido por uma combustão externa. A reforma a vapor do metano reage um mol de metano com um mol de vapor de água, produzindo um mol de CO e três mols de H<sub>2</sub>. O processo requer a presença de um catalisador, por exemplo, de níquel e temperaturas acima de 1000 K, conforme mostra a equação (5). Para prevenir a formação de fuligem, o fluxo de alimentação contém excesso de vapor, ou seja, contém uma quantidade maior do que a estequiométrica. Processos comerciais usam uma razão molar de 3 a 5 H<sub>2</sub>O/C (BROWN, 2001).



O sistema de reforma do metano ocorre em duas etapas: na primeira ocorrem as reações de reforma a vapor e na segunda ocorre a reação de troca água gás que promove a remoção de CO e possibilita a produção adicional de mais hidrogênio de acordo com a equação (6).



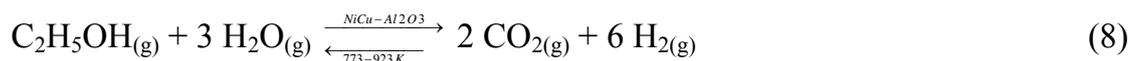
A equação (5) é a reação principal da reforma a vapor do metano. Brown (2001) mostra que ao se utilizar uma relação de alimentação vapor/carbono de 3:1, com pressão de 3 atm e temperatura de 1100 K, obteve-se um produto rico em hidrogênio contendo 0,2% CH<sub>4</sub>; 28,4% H<sub>2</sub>O; 11,2% CO; 5,3% CO<sub>2</sub> e 54,9% H<sub>2</sub>. Em seguida estes gases de síntese foram submetidos ao segundo processos “reações de troca água-gás” a 500 K, no qual ocorreu a conversão de parte do CO em CO<sub>2</sub> e produção adicional de hidrogênio resultando numa composição de 0,2% CH<sub>4</sub>; 0,4% CO; 17,6% H<sub>2</sub>O; 16,1% CO<sub>2</sub>, e 65,7% H<sub>2</sub>. A remoção do CO e CH<sub>4</sub> através de oxidação preferencial requerem injeção de ar. Usando duas vezes mais ar do que necessário para a combustão

completa do CO e assumindo que todo o CO e CH<sub>4</sub> e apenas uma pequena quantidade de hidrogênio sejam queimados, obteve-se um produto final composto de 64,1% H<sub>2</sub>; 16,3% CO<sub>2</sub>; 17,8% H<sub>2</sub>O, e 1,8% N<sub>2</sub>.

Além da reforma a vapor de hidrocarbonetos os processos de reforma a vapor de álcoois, como por exemplo, metanol e etanol têm sido bastante estudados por vários pesquisadores. A reforma a vapor de metanol e etanol são processos termoquímicos endotérmicos, embora menos endotérmicos do que a reforma a vapor de hidrocarbonetos. Isto é, o cálculo termoquímico da diferença de entalpia  $\Delta H_R$  da reforma a vapor do metanol é, aproximadamente, +20kJ/mol de hidrogênio produzido, enquanto que para a reforma a vapor de etanol é, aproximadamente, +30kJ/mol de hidrogênio produzido. A energia requerida pelo processo de reforma pode provir da transferência de calor de um fluido ou de uma combustão externa. Brown (2001) mostra que a reforma a vapor do metanol é promovida pela reação catalítica dos vapores de metanol e água. A reação ocorre, por exemplo, na presença de um catalisador de óxido de cobre-zinco e em temperaturas na faixa de 500–600 K e pressões, aproximadamente, na faixa de 0,1 a 0,3 MPa. A reação de reforma do metanol produz 3 mols de hidrogênio para cada mol de metanol conforme mostra a equação (7).



A reforma a vapor de metanol pode ser realizada numa relação de alimentação vapor/carbono de 6:1, pressão de 3 atm e temperatura de 500 K. Nessas condições após os processos de reforma a vapor e de troca água-gás, obteve-se um produto rico em hidrogênio contendo 170 ppm de CH<sub>3</sub>OH; 0,8% CO; 64,4% H<sub>2</sub>; 21,0% CO<sub>2</sub>, e 13,8% H<sub>2</sub>O. Em seguida estes gases de síntese foram submetidos ao processo de oxidação preferencial, no qual se usou duas vezes mais ar do que necessário para a oxidar o CO e CH<sub>3</sub>OH e assumindo que além do CO e CH<sub>3</sub>OH apenas uma pequena quantidade de hidrogênio sejam queimados, obteve-se um produto final composto de 61,8% H<sub>2</sub>; 21,1% CO<sub>2</sub>; 14,1% H<sub>2</sub>O, e 3,0% N<sub>2</sub>. Já a reforma a vapor de etanol produz 6 mols de hidrogênio a partir da reação catalítica endotérmica entre 1 mol etanol e 3 mols de vapor conforme mostra a equação (8).



A reação de reforma do etanol pode ocorrer, por exemplo, na presença de catalisadores de Ni-Cu suportados em alumina e em temperaturas na faixa de 773–923 K e pressões próximas a 101325 Pa (BROWN, 2001).

## 2.4 SISTEMAS DE PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ADSORÇÃO MOLECULAR

Um dos sistemas de purificação do hidrogênio produzido durante o processo termoquímico de reforma a vapor é a purificação por adsorção molecular. Este sistema de purificação já é aplicado a muitos anos na indústria em sistemas que variam em capacidade entre alguns metros cúbicos por hora até dezenas de milhares de metros cúbicos por hora.

Antes que se entenda a operação de tais sistemas, é necessário que se conheça o princípio físico por trás do processo de adsorção e as limitações físicas das peneiras moleculares, elementos responsáveis pela separação ou enriquecimento de uma determinada fase componente da mistura determinada à purificação.

Dentre as peneiras moleculares utilizadas, destacam-se as zeólitas, estruturas cristalinas altamente porosas, possuidoras de altas áreas superficiais, pertencentes à classe dos aluminossilicatos. Estes cristais são caracterizados por um sistema tridimensional de poros, com diâmetros equivalentes e precisamente definidos. Tais estruturas são formadas por tetraedros do tipo (AlO<sub>4</sub>) e (SiO<sub>4</sub>), os blocos básicos de vários tipos de zeólitas, tais como os tipos A e X Figura 3, são comercialmente muito conhecidos (BUKERT, 2003; MARIN et al., 2005).

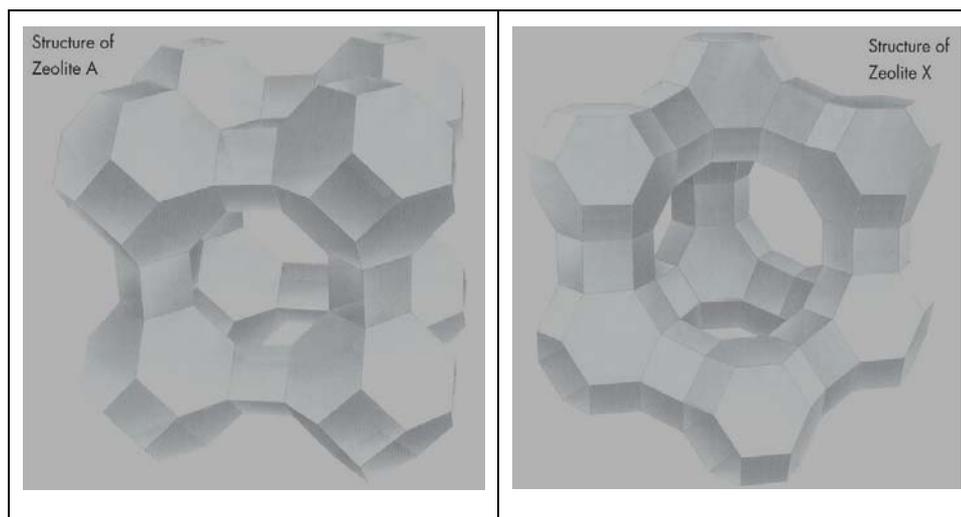


Figura 3 – Zeólitas com estruturas do tipo A e X (Marin et al., 2005).

Devido à presença da alumina, as zeólitas exibem eletrostaticamente uma rede negativamente potencializada, o que é contrabalanceado pelos cátions que são a elas adicionados e acabam por proporcionar fortes campos eletrostáticos no interior de suas estruturas. Tais cátions são escolhidos para que o tamanho dos poros e a intensidade dos campos eletrostáticos sejam precisamente determinados e características específicas de adsorção sejam alcançadas. Por exemplo, quando sódio (Na) é utilizado para compor a estrutura de uma zeólita do tipo A, obtém-se uma abertura do poro formado de aproximadamente 4 Å e por isso a estrutura é chamada de peneira molecular do tipo 4A. Se o sódio é substituído pelo potássio (K), então o poro é reduzido para uma abertura de 3 Å, mas caso a substituição seja feita por um íon cálcio (Ca), então o tamanho é aumentado para 5 Å. Já o sódio, para a composição de uma estrutura do tipo X, ocasiona um poro com abertura de aproximadamente 8 Å (MARIN et al., 2005).

Cada cristal das zeólitas sintéticas obtidas tem apenas alguns micrometros de grandeza dimensional. De tal forma, que para sua utilização em leitos de purificação é necessário formar partículas na faixa de 0,5 a 5 mm (4 – 36 *malhas*) de diâmetro, para que a compactação do leito, sua capacidade de adsorção e a queda de pressão ao longo do seu comprimento, sejam parâmetros otimizados para a específica aplicação. A

Tabela 4 apresenta a comparação das principais características das zeólitas e das sílicas-gel.

Tabela 4 – Comparação entre Zeólitas e Sílicas-gel (Marin et al., 2005).

<i>Propriedades</i>	<i>Peneiras Moleculares – Zeólitas</i>	<i>Sílica-gel</i>
<i>Composição Química</i>	$Me_x^+[(AlO_2^-)_x(SiO_2)_x] \cdot yH_2O$ , onde <i>Me</i> são cátions como (sódio, potássio, cálcio, lítio, etc.).	SiO <sub>2</sub> , quimicamente inerte, sem metais ou cátions presentes
<i>Estabilidade Química</i>	Estável quimicamente em bases, soluções neutras ou meios levemente ácidos.	Estável quimicamente em ácidos, soluções neutras ou meios levemente básicos
<i>Estabilidade Mecânica</i>	A presença de água pode afetar adversamente a estabilidade mecânica	Poros pequenos (< 20 Å) tornam a sílica-gel instável na presença de água líquida
<i>Tamanho de Poros</i>	Tamanhos únicos Zeólita A: ~ 3, 4 ou 5 Å Zeólita X: ~ 8 Å	Poros variando entre 5–300 Å Tamanho médio de poros de dimensões menores: 20 Å Tamanho médio de poros de dimensões maiores: 110 Å
<i>Área Superficial</i>	800 m <sup>2</sup> /g	Poros menores: 800 m <sup>2</sup> /g Poros maiores: 400 m <sup>2</sup> /g
<i>Volume Efetivo de Poros</i>	0,25 – 0,3 cm <sup>3</sup> /g	Poros menores: 0,4 cm <sup>3</sup> /g Poros maiores: 1,2 cm <sup>3</sup> /g
<i>Condutividade Térmica</i>	Corpo: 0,12 W/m/K	0,14 – 0,2 W/m/K
<i>Calor de Adsorção de Água</i>	4.187 kJ/kg H <sub>2</sub> O	2.512 kJ/kg H <sub>2</sub> O
<i>Capacidade Calorífica</i>	0,96 kJ/K/kg	0,92 kJ/K/kg

De acordo com Marin et al. (2005), uma outra importante estrutura adotada nos sistemas de separação, ou purificação de fases, é a sílica-gel, amorfas formas de  $\text{SiO}_2$ . Diferentes de outros materiais também compostos por sílica, a sílica-gel é caracterizada por uma vasta rede interconectada de poros com diâmetros entre 5 – 300 Å. Outra diferença notável entre estas estruturas e as zeólitas é a impossibilidade das sílicas-gel de separarem moléculas de forma relacionada aos seus tamanhos moleculares. Sua utilização está na maioria das vezes voltada à desidratação do gás conduzido à purificação e à proteção do sistema contra inundamento acidental.

Assim como as zeólitas, as sílicas-gel mantêm suas estruturas quando ativadas, situação em que sua área superficial é maximizada possibilitando máxima adsorção e condensação capilar, principal característica explorada. Também estão disponíveis comercialmente em grãos na faixa de 0,5 – 6 mm (4 – 36 *malhas*).

Muitos materiais porosos quando expostos à um fluido, líquido ou gasoso, exibem uma grande afinidade química a estes, e sua adsorção é denominada fisissorção. As moléculas constituintes do fluido, que pode ser não apenas uma substância, mas uma mistura de muitas delas ou uma solução, que ficam retidas pelos campos eletrostáticos do interior das estruturas de poros específicos são ditos adsorvidos pela estrutura.

Diferentes tipos e composições destas estruturas adsorvem determinadas substâncias com maior ou menor intensidade, em diferente grau, podendo ocorrer eventos de substâncias deslocadas por outras de maior afinidade àquela específica estrutura, implicando que diferentes adsorvedores devem ser combinados num leito a fim de se obter máxima capacidade de adsorção neste conjunto de “peneiras” de seleção molecular. Tanto para zeólitas quanto para sílicas-gel, estes processos de adsorção são completamente reversíveis, e o sentido das reações físicas é determinado pelo equilíbrio característico deste sistema numa determinada condição termodinâmica.

Esta capacidade e a característica de adsorção são principalmente determinadas pelas seguintes propriedades: forma e tamanho do adsorvedor e das moléculas da mistura em questão e polaridade molecular. Com relação ao tamanho das moléculas

em questão, cujos diâmetros críticos podem ser vistos na Tabela 5, esta é uma propriedade apenas indicativa do tipo de peneira que, potencialmente, pode ser utilizado, uma vez que tamanhos compatíveis entre as moléculas e as estruturas das peneiras moleculares tornam os eventos de adsorção mais prováveis.

Tabela 5 – Diâmetros críticos de diferentes moléculas (Marin et al., 2005).

<i>Classe</i>	<i>Molécula</i>	<i>Diâmetro Crítico [Å]</i>
<i>Gases Nobres</i>	Hélio	2,0
	Argônio	3,8
<i>Vapores Inorgânicos e Gases</i>	Água	2,6
	Amônia	2,9
	Monóxido de Carbono	3,7
	Dióxido de Carbono	3,3
	Nitrogênio	3,6
	Oxigênio	3,5
<i>S – Compostos</i>	Ácido Sulfídrico	3,6
	Metil-mercaptana	3,8
	Etil-mercaptana	3,8
	Tiofina	5,3
<i>Alcanos</i>	Metano	3,8
	Etano	4,2
	Propano	4,3

Tabela 5 – Diâmetros críticos de diferentes moléculas (Marin et al., 2005).

<i>Alcanos</i>	n-Butano e maiores n-parafinas	4,3
	i-Butano e maiores i-parafinas	5,1
	n-Pentano	6,2
	Ciclohexano	6,0
<i>Insaturados</i>	Acetileno	3,3
	Etileno	3,9
	Propileno	4,0
	Buteno-1	4,0
	Buteno-2 trans	5,1
	1,3 Butadieno	4,0
<i>Aromáticos</i>	Benzeno, Tolueno	5,8
	p-Xileno	5,9
	o-Xileno	6,6
	m-Xileno	6,3
<i>Aminas</i>	Trietilamina	7,8
<i>Álcoois</i>	Metanol	3,6 <sup>(1)</sup>
	Etanol	4,2 <sup>(2)</sup>
<i>Cl – Compostos</i>	Tetracloroeto de Carbono	5,9
	Clorofórmio	6,9

<sup>(1)</sup> adsorvido em peneiras moleculares 3 Å <sup>(2)</sup> adsorvido em peneiras moleculares 4 Å.

Moléculas polares e de grande polarizabilidade são da mesma forma preferencialmente adsorbíveis em situações semelhantes. Um exemplo desta característica é o processo de desidratação do metanol. A água, com um momento de dipolo de aproximadamente 1,85 Debye, é seletiva à adsorção frente ao metanol, com um momento de dipolo de cerca de 1,70 Debye. Para moléculas de dipolo muito semelhante, aquela de maior polarizabilidade é preferencialmente adsorvida. Como exemplo, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ), não possuidores de momento de dipolo, apresentam seletividade na adsorção na ordem  $\text{CO}_2$  ( $2,91 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ )  $>$   $\text{N}_2$  ( $1,74 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ )  $>$   $\text{O}_2$  ( $1,58 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ), e por isso  $\text{CO}_2$  pode ser mais facilmente removido do ar (MARIN et al., 2005).

Assim como as zeólitas, sílicas-gel também estão fundamentadas no princípio da fisissorção. A adsorção ocorre devido à interação de Van der Waals e condensação capilar em níveis de umidade muito elevados. Todavia a adsorção ocorre de maneira menos intensa, com menores calores associados de adsorção, em menores concentrações dos compostos que devem ser removidos.

Marin et al. (2005), afirma que em maiores concentrações, a capacidade das sílicas-gel pode ultrapassar a capacidade de adsorção das zeólitas devido ao seu maior volume de poro, chegando, em alguns casos, à capacidade de adsorver até 1,2 vezes o seu próprio peso em água. Quando em contato com a mistura que deve ser enriquecida ou purificada, a adsorção ocorre até que se atinja o equilíbrio para uma determinada condição de operação. Este equilíbrio está principalmente vinculado à natureza e concentração do composto que deve ser retirado e do adsorvedor utilizado, da temperatura de operação e da pressão, relevante no caso de gases. Além destes fatores, outros fatores como efeitos de co-adsorção e estado de integridade do adsorvedor são da mesma forma importante.

#### **2.4.1 Tipos de processos de purificação por adsorção molecular**

Os processos de purificação de uma mistura gasosa por adsorção molecular, mais conhecidos e utilizados pela indústria, são os processos denominados PSA (*Pressure Swing Adsorption*) e TSA (*Temperature Swing Adsorption*).

Estas denominações envolvem os ciclos termodinâmicos aos quais as peneiras moleculares são submetidas a fim de alterar a condição de equilíbrio de adsorção entre a peneira molecular e as moléculas constituintes da mistura ou solução, e com isso separar componentes e regenerar o estado de ativação da estrutura das peneiras moleculares.

De forma geral, as peneiras moleculares apresentam maiores capacidades de adsorção, ou seja, menores concentrações de equilíbrio, na condição de baixas temperaturas e elevadas pressões. Quando esta condição é propiciada ao leito de purificação até que toda sua extensão esteja saturada pelas moléculas retiradas da mistura empregada, o componente de menor afinidade às peneiras moleculares é purificado. Admitindo-se condições reais de operação, a forma da coluna e um admissível sobre-dimensionamento, o qual deve ser ponderado economicamente, apresentam grande importância na pureza máxima possível à fase separada e na confiabilidade da manutenção desta pureza durante o funcionamento do sistema, isto devido às características cinéticas de adsorção de determinadas moléculas por determinados tipos de peneiras moleculares.

Estas características cinéticas, juntamente à geometria dos leitos de purificação, determinam uma região dentro do leito onde o processo de adsorção é ocorrente denominada Zona de Transferência de Massa (ZTM). O estudo da frente de propagação destas zonas, em termos de sua velocidade e extensão, é realizado por um método determinado curvas de revelação, método no qual a composição do gás na saída do sistema de purificação é analisada com relação ao tempo e a capacidade de adsorção de determinadas moléculas é determinada pela medida de sua concentração de entrada no sistema, a ordem da saída destas moléculas na saída do sistema de purificação e o monitoramento do perfil e comportamento da temperatura dentro do leito de purificação em diferentes posições.

O projeto inicial do sistema passa pelo estudo das isotermas de adsorção de cada componente selecionado, para cada tipo de molécula componente da mistura de trabalho e conclusões sobre o projeto final devem passar pelo estudo dos efeitos de co-adsorção. Observando todos estes parâmetros, na condição de segura saturação do leito

de purificação, submetendo tal sistema à condição de maiores concentrações de equilíbrio, tal sistema tenderá adsorver os componentes retirados do gás por uma quantidade igual à diferença das concentrações de equilíbrio para as distintas condições termodinâmicas.

Analisando qual a pureza requerida para o insumo purificado e o balanço energético do sistema de purificação, além de fatores como seu custo, determina-se condições de operação em regime de purificação e regeneração para tal leito de forma que os ciclos termodinâmicos determinarão o conceito abordado para implementação do sistema, ciclos PSA, TSA ou ciclos mistos.

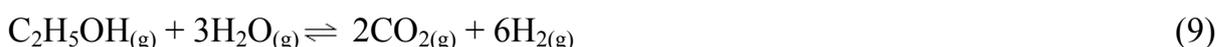
No caso de ciclos PSA, sistemas de vácuo, que garantem elevadíssimas concentrações de equilíbrio ou eficientes ciclos de regeneração, podem ser utilizados para a implementação da etapa de regeneração. Tais sistemas operam com pressões entre 6 – 20 atm e são regenerados em vácuo ou pressões próximas à pressão atmosférica. Para ciclos TSA, etapas de adsorção em condições criogênicas, com temperaturas da ordem de 57 K (-216°C), podem ser adotadas para a geração de gases ultra-purificados (entre 99,999+% e 99,9999+%), com dessorção à temperatura ambiente ou à temperaturas máximas entre 200 – 300°C. Etapas térmicas são indicadas para a geração de gases com nível superior de pureza (MARIN et al., 2005).

Para ambos os modos de operação, a lavagem do leito regenerado por um fluxo do insumo purificado é imprescindível para que a qualidade do gás seja garantida no início da reentrada do leito regenerado em modo de purificação. Desta forma, define-se uma quantidade de gás purificado necessário como insumo do próprio sistema de purificação e acaba por empregar-lhe uma eficiência global, geralmente definida como índice de recuperação. Esta eficiência global é definida como a razão entre a quantidade do insumo purificado disponível à utilização e a quantidade deste mesmo insumo na mistura, ou solução, de entrada no sistema de purificação.

Portanto, quando tal etapa de purificação é agregada a um sistema térmico ou termoquímico e o componente purificado é um gás combustível, o gás resultante da lavagem do leito pode, e deve ser aproveitado energeticamente, o que agrega um ganho significativo à eficiência global do sistema em questão.

## CAPITULO 3 – PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL

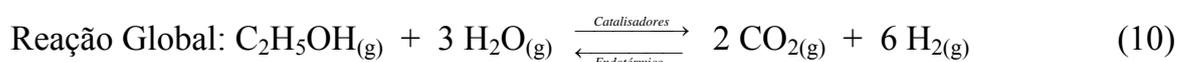
Entre os métodos de obtenção de hidrogênio encontra-se a reforma a vapor do metano, processo bastante estudado. Uma alternativa, que se mostra bastante viável, é a produção de hidrogênio através da reforma a vapor de álcoois. Em particular, a reforma a vapor do etanol é interessante pelo fato do Brasil ser um dos grandes produtores mundiais de cana-de-açúcar, com domínio de produção e distribuição de álcool combustível. E, também, por que a reação global de produção de hidrogênio a partir do etanol corresponde à formação de 6 mols de hidrogênio por mol de etanol consumido, conforme mostra a estequiometria da equação (9).



Esta reação, entretanto, ocorre em 2 etapas: uma etapa em alta temperatura (reforma a vapor – *steam reforming*), na qual o etanol é convertido em uma mistura gasosa de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O não reagido, e uma outra etapa com temperatura menor (reação de simples troca água-gás “WGS”), na qual o CO reage com H<sub>2</sub>O formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> adicional. Devido à reação de troca ser limitada pelo equilíbrio, a conversão de CO é incompleta e uma etapa adicional de remoção de CO se torna necessária para purificar os gases de sínteses. A tecnologia da reforma a vapor do etanol envolve um processo catalítico que consiste em uma reação endotérmica entre o etanol e o vapor de água. A análise termodinâmica química do processo de reforma a vapor do etanol, para a obtenção de hidrogênio, nos mostra que o processo não ocorre em uma única etapa e, está vinculado às seguintes reações:

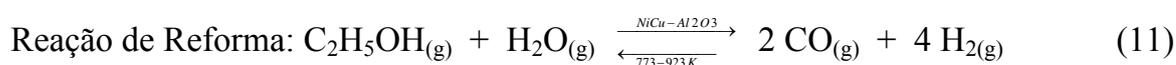
➤ Reação Global da Reforma do Etanol:

A reação global da conversão de etanol a hidrogênio indica a produção de 6 moles de hidrogênio a partir de 1 mol de etanol através da reforma a vapor, como mostra a equação (10). Utilizando uma razão molar de vapor/etanol igual a 3:



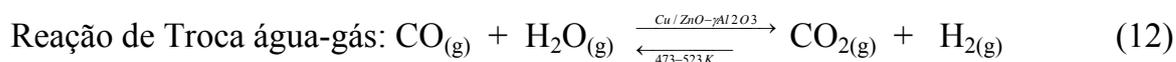
➤ Reação da Reforma a Vapor “Steam Reforming Reaction”:

A equação 11 mostra a reação da reforma a vapor, a qual consiste na reação catalítica endotérmica do etanol com vapor de água, formando, principalmente, monóxido de carbono e hidrogênio através de um reator de reforma com um leito catalítico na temperatura na faixa de 773 a 973 K (reforma a vapor externa: reformadores) ou através de células a combustível, por exemplo, MCFC e SOFC que são capazes de realizar reforma a vapor interna.



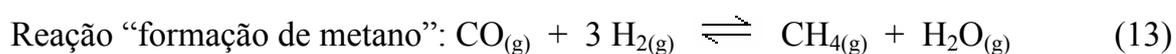
➤ Reação de Troca água-gás “Water Gas Shift Reaction”:

A equação 12 mostra a reação catalítica de troca água-gás que consiste na produção adicional de hidrogênio e na eliminação de parte do monóxido de carbono realizada através de um reator catalítico denominado de reator de troca “shift reactor”. Isto é, o monóxido de carbono é reagido com vapor de água, formando hidrogênio e dióxido de carbono. Esta reação é realizada a temperaturas menores, na faixa de 473 a 523 K e, devido à reação de troca água-gás ser limitada pelo equilíbrio, a conversão de monóxido de carbono é incompleta, o que requer uma etapa adicional de remoção no caso de alimentação de uma célula a combustível do tipo PEM, cujo funcionamento requer mínimas quantidades de monóxido de carbono.



➤ Reação de formação de metano:

Muitas reações químicas podem ocorrer simultaneamente à reação de reforma a vapor do etanol. A equação 13 mostra a reação mais representativa que é a de formação de metano (CH<sub>4</sub>) a partir do (CO) e, deve-se esta ser acrescentada à reação.



➤ Reação de formação de carbono “Bouduard”:

Deve-se considerar, adicionalmente, a possibilidade de formação de carbono por decomposição de monóxido de carbono pela conhecida reação de Bouduard como mostra a equação (14).



As constantes de equilíbrio associadas às reações representadas pelas equações (15), (16), (17) e (18) podem ser expressas como:

$$K_1 = \frac{y_{\text{CO}_2}^2 y_{\text{H}_2}^6}{y_{\text{EtOH}} y_{\text{H}_2\text{O}}^3} P^4 \quad (15)$$

$$K_2 = \frac{y_{\text{CO}}^2 y_{\text{H}_2}^4}{y_{\text{EtOH}}^2 y_{\text{H}_2\text{O}}} P^4 \quad (16)$$

$$K_3 = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (17)$$

$$K_4 = \frac{y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3} P^{-2} \quad (18)$$

Nas quais:  $P$  é a pressão total e  $y_i$  são as frações molares dos componentes gasosos, que podem ser expressadas pela equação (19).

$$y_i = \frac{n_i}{n_{\text{TOT}}} \quad (19)$$

As constantes de equilíbrio das reações são relacionadas às energias livres das moléculas envolvidas no equilíbrio e podem ser determinadas uma vez que a temperatura absoluta for especificada. Com a determinação da temperatura é possível calcular as constantes de equilíbrio a partir de dados termodinâmicos como mostra Maggio et al. (1998).

### 3.1. ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

#### 3.1.1. Influência da temperatura

A dependência da energia de Gibbs com a temperatura pode ser expressa de vários modos diferentes, dependendo da conveniência do problema. Conforme apresentado nas equações (20) e (21) e na Figura 4.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} \quad (20)$$

$$d\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{T}\right) = \frac{-\Delta H^{\circ}}{T^2} \quad (21)$$

A Figura 4 mostra variação da energia de Gibbs em função da temperatura para a reforma a vapor de etanol.

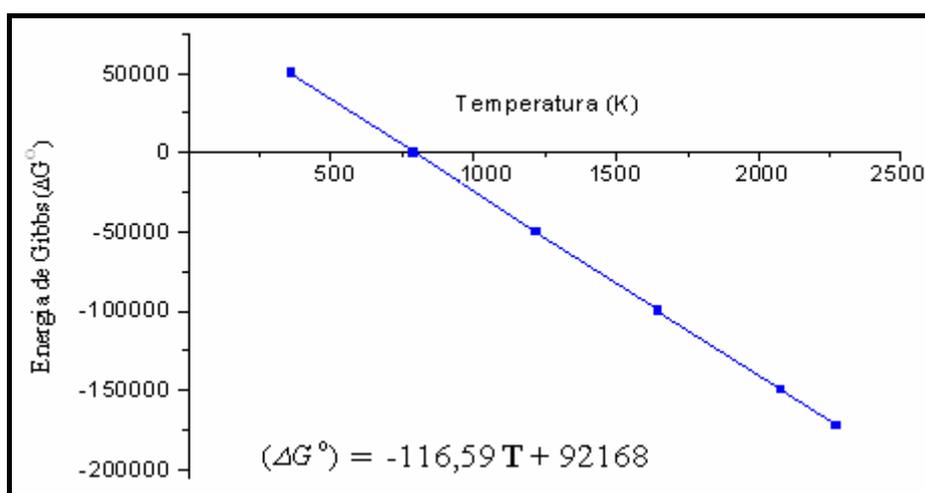


Figura 4 – Variação da energia de Gibbs em função da temperatura.

A reação de reforma é endotérmica, tem-se que o  $\Delta H^{\circ}$  é positivo e a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura. A Figura 4 mostra a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}$ ) em função da temperatura, na qual se pode observar que próximo a 790 K a  $\Delta G^{\circ}$  torna-se nulo indicando que a reação ocorre em altas temperaturas. A intersecção da reta com o eixo horizontal apresenta um valor positivo o que indica que a reação é endotérmica.

De acordo com o princípio de Le Chatelier, um aumento na temperatura da reação de reforma do etanol proporcionará uma maior formação de produtos. Portanto, a reação global da reforma a vapor do etanol é favorecida pela temperatura, ou seja, um aumento de temperatura corresponde a um aumento da concentração de equilíbrio dos produtos.

### 3.1.2 Composição de equilíbrio

O grau de avanço da reação e o decréscimo na energia de Gibbs continuarão até que a energia de Gibbs do sistema atinja um valor mínimo, condição na qual a reação estará em equilíbrio. A composição de equilíbrio em função da temperatura pode ser determinada estabelecendo-se o equilíbrio químico da reação global, equação (10), como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Equilíbrio químico da reação global de reforma a vapor.

	$C_2H_5OH$	+	$3 H_2O$	$\leftrightarrow$	$2 CO_2$	+	$6 H_2$
	no início						
Nº mols $n_i$	$n$		$3n$		$0$		$0$
Nº mols total $n_{TOT}^{(início)}$	$n_{TOT}^{(início)} = n + 3 n = 4 n$						
	no equilíbrio						
Nº mols $n_i$	$n \cdot (1-\alpha)$		$3n \cdot (1-\alpha)$		$2 n \cdot \alpha$		$6 n \cdot \alpha$
Nº mols total $n_{TOT}^{(equil.)}$	$n_{TOT}^{(equil.)} = 4 n (1+\alpha)$						
Frações molares $y_i$	$y_{EtOH}$		$y_{H_2O}$		$y_{CO_2}$		$y_{H_2}$
	$\frac{1}{4} (1-\alpha)/(1+\alpha)$		$\frac{3}{4} (1-\alpha)/(1+\alpha)$		$\frac{1}{2} \alpha / (1+\alpha)$		$3 \frac{1}{2} \alpha / (1+\alpha)$

\* (i) representa os componentes da reação global.

Supondo comportamento ideal e desprezando os coeficientes de fugacidade, a constante de equilíbrio  $K$  é igual à  $K_p$  (constante de equilíbrio em função da pressão parcial de cada componente). Conhecendo-se as frações molares de cada componente

no equilíbrio, determina-se a constante de equilíbrio, equação (10) e, o grau de avanço ( $\alpha$ ) da reação global da reforma a vapor do etanol mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Constante de equilíbrio e grau de avanço.

Constante de equilíbrio	$K$	$K = \frac{3^3 \cdot \alpha^8 \cdot P^4}{(1+\alpha)^4 \cdot (1-\alpha)^4} = \frac{27 \cdot \alpha^8}{(1-\alpha^2)^4} \cdot P^4$
Grau de avanço	$\alpha$	$\alpha = \frac{\sqrt[8]{K}}{\sqrt{\sqrt[4]{K} + \pm \sqrt[4]{27 \cdot P}}}$

Os valores da constante de equilíbrio, grau de avanço e das frações molares de hidrogênio e etanol como função da temperatura na faixa de operação de 273 a 1473 K e, a pressão de 0,101MPa, é calculada a partir das equações apresentadas na Tabela 7. O comportamento do grau de avanço em função da temperatura pode ser analisado através da Figura 5.

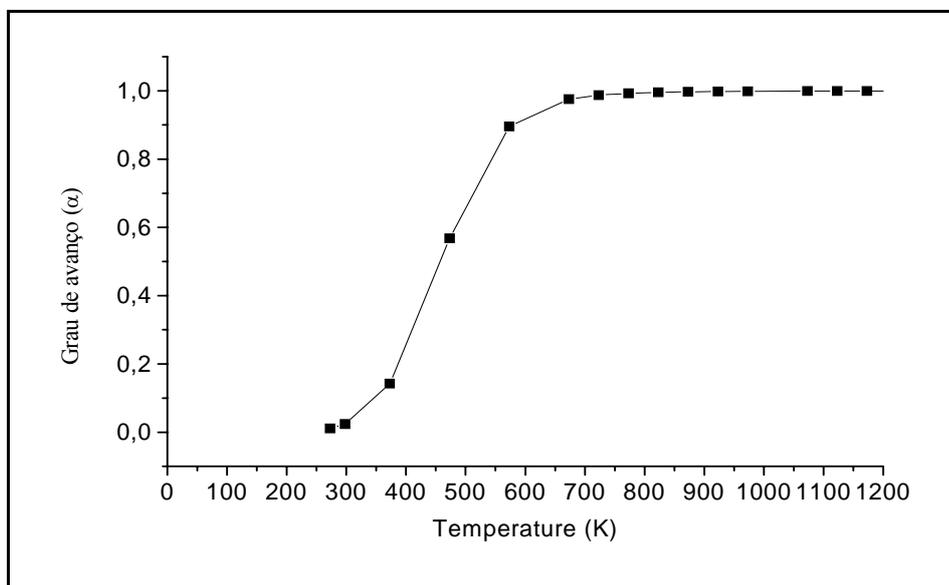


Figura 5 - Grau de avanço da reação global da reforma a vapor do etanol em função da temperatura.

Pode-se observar que o aumento da temperatura favorece o progresso da reação global de reforma a vapor do etanol e, conseqüentemente, favorece a produção de hidrogênio. As porcentagens de hidrogênio e dióxido de carbono produzido em função da temperatura e, as porcentagens de hidrogênio produzido e etanol remanescente em função da temperatura, respectivamente, podem ser analisadas através das Figura 6 e 7.

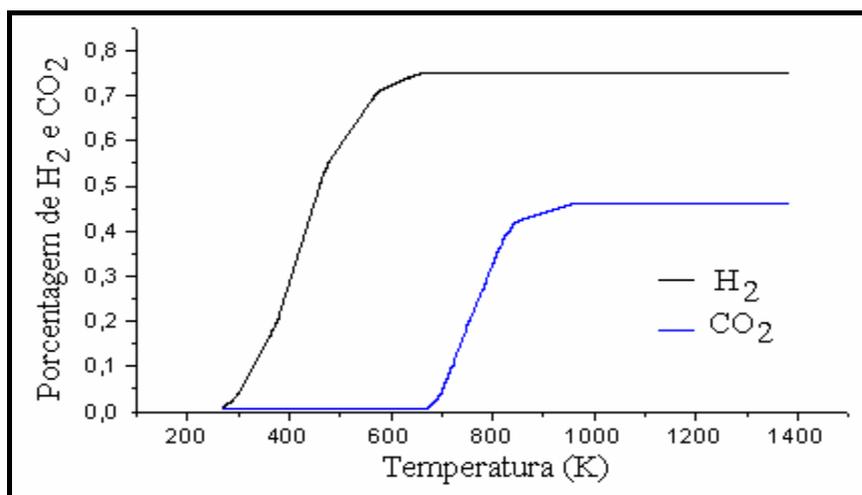


Figura 6 – Porcentagens de hidrogênio e dióxido de carbono produzido em função da temperatura.

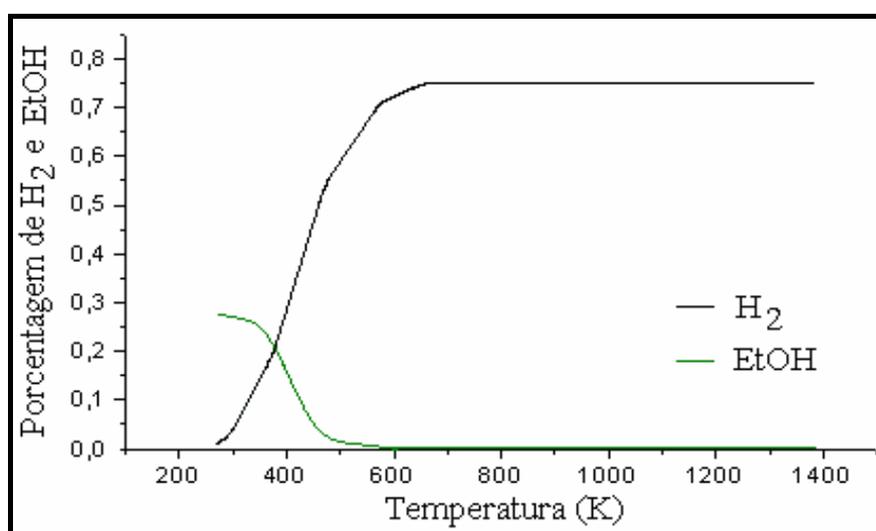


Figura 7 – Porcentagens de hidrogênio produzido e de etanol remanescente em função da temperatura.

Pode-se observar que nas Figura 6 e 7 a produção de hidrogênio é favorecida pelo aumento de temperatura, atingindo um valor máximo de produção próximo de 600 – 650 K, permanecendo constante a partir desta temperatura.

### 3.1.3. Influência da pressão

De acordo com o princípio de Le Chatelier, um aumento na pressão operacional da reação global de reforma a vapor do etanol proporcionará um deslocamento no equilíbrio da reação no sentido de diminuir o número de moles. Isto é, um aumento de pressão desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes. A análise das equações da Tabela 7, mostra que o aumento da pressão acarreta uma diminuição do grau de avanço da reação global de reforma a vapor do etanol e, conseqüentemente, diminui a produção de hidrogênio.

A Figura 8 mostra o esse comportamento do grau de avanço da reação global da reforma a vapor do etanol em função das diferentes pressões e temperaturas.

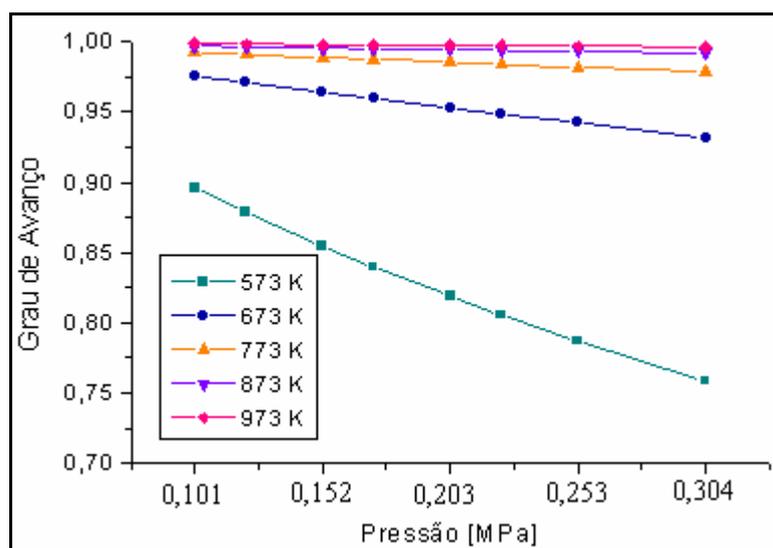


Figura 8 – Grau de avanço em função da pressão em diferentes temperaturas.

Pode-se observar que, com exceção do comportamento na faixa de temperatura de 573 K, o grau de avanço não apresenta uma variação significativa com a variação da pressão. Portanto, pode-se concluir que a pressão não favorece a produção de hidrogênio.

## 3.2 CARACTERÍSTICAS DE CATALISADORES PARA REFORMA A VAPOR DE ETANOL

### 3.2.1 Catalisadores e suportes para a reforma a vapor do etanol

Por muitos anos o níquel foi reconhecido como o metal mais apropriado para a reforma a vapor de hidrocarbonetos. Outros metais também podem ser usados, por exemplo, cobalto, platina, paládio, irídio, rutênio e ródio. Embora alguns metais preciosos sejam considerados mais ativos por unidade de peso que o níquel, ele é menos oneroso, suficientemente ativo e apresenta uma área superficial com máxima estabilidade para os reagentes (FATSIKOSTAS et al., 2002). O acesso do gás à superfície do níquel pode ser alcançado através de uma dispersão de pequenos cristais de níquel em um suporte refratário suficientemente poroso. Isso pode ser obtido pela precipitação de níquel como um componente insolúvel num sal solúvel e na presença do suporte refratário, tais como misturas de óxido de alumínio, óxido de magnésio, óxido de cálcio e cimento aluminato de cálcio.

Uma outra alternativa é incorporar o níquel através de impregnação de um suporte catalítico pré-formado, por exemplo, alumina ou aluminato com uma solução de sal de níquel que é subsequente decomposta pelo aquecimento do óxido. Em qualquer caso, o óxido de níquel é reduzido ao metal, pelo hidrogênio suprido de uma outra instalação, ou pelo craqueamento de um gás reagente apropriado, por exemplo, amônia, sobre o catalisador quando o reformador está sendo ligado. O gás de processo também poderá ser usado, em algum instante, para reduzir o óxido de níquel ao metal quando o reformador é gradualmente carregado “on-line”.

O desempenho e a durabilidade do catalisador são determinados pela formulação do catalisador. Catalisadores impregnados são geralmente mais resistentes que os precipitados, e isso é uma das razões para o maior uso destes catalisadores. Quando comparamos as atividades de diferentes tipos de catalisadores é necessário levar em conta seu conteúdo de níquel. Testes realizados nas temperaturas de 573-723 K e pressão atmosférica, empregando uma razão molar de H<sub>2</sub>O/EtOH/Argônio (Ar) 13:1:70 e velocidade espacial do gás por hora (GSHV) de 5000 h<sup>-1</sup>, mostram o comportamento de vários óxidos. Os óxidos possuem comportamento com grande

variação em suas propriedades Redox (reduzir/oxidar) e ácido-base, na reforma a vapor do etanol. Altas razões  $H_2O/EtOH$  foram empregadas visando explorar a alta diluição do etanol obtido da fermentação da biomassa (~15% v/v).

A Tabela 8 mostra os diversos óxidos analisados por BET para determinação da área superficial (LLORCA; PISCINA; SALES; HOMS, 2001). Para o catalisador baseado em  $\gamma-Al_2O_3$ , a ocorrência de metano parece estar diretamente relacionada à decomposição do etanol. É sabido que a reação de metanificação, acima de aproximadamente 800 K, cessa devido ao valor correspondente da variação da energia de Gibbs desta reação tornar-se positivo, enquanto a taxa de decomposição do etanol aumenta devido ao aumento de temperatura. Visto esta característica, as reações foram conduzidas na faixa de temperatura de 673 a 923 K e os dados tomados após 4 h de operação (BATISTA et al., 2003).

A Figura 9 mostra a conversão do etanol em função da temperatura para os diferentes óxidos. Através da análise da Figura 9, pode-se verificar que a conversão de etanol aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que os óxidos de  $V_2O_5$  e  $\gamma-Al_2O_3$  apresentaram uma conversão total a 623 K, os óxidos de magnésio e silício tiveram menos de 10% de conversão a 723 K. Também foi verificada uma diferença significativa em termos de atividade, estabilidade e seletividade entre os óxidos (SUZUKI et al., 2002). As condições gerais de preparação para diferentes catalisadores, assim como as condições gerais de operação do processo, estão apresentadas na Tabela 9. Com o intuito de eliminar os resultados de qualquer influência externa relacionada aos possíveis erros e incertezas de cálculo, todos os resultados de cinética dos catalisadores foram dados em relação a um catalisador “padrão”,  $CuO-ZnO/Al_2O_3$ . Para as condições apresentadas na Tabela 9, durante a primeira hora de operação nenhum catalisador apresentou perdas na atividade catalítica, de forma que os catalisadores fundamentados em Pt obtiveram os melhores resultados quanto à conversão do etanol.

Tabela 8 – Óxidos utilizados nos testes realizados em temperaturas de 573-723K e a pressão 0,101 MPa (LLORCA; PISCINA; SALES; HOMS, 2001).

Óxidos	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
MgO	110
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	188
SiO <sub>2</sub>	200
TiO <sub>2</sub>	45
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22
ZnO (1)	11
ZnO (2)	100
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11
CeO <sub>2</sub>	17
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9

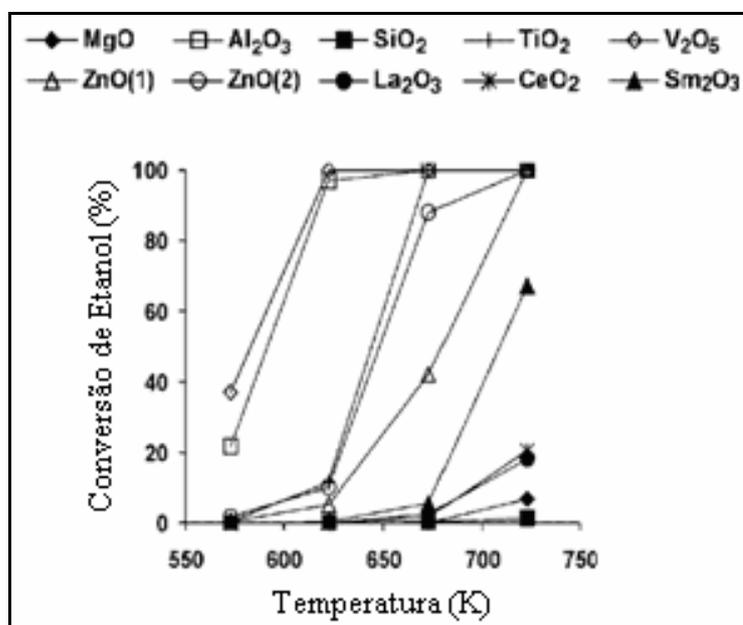


Figura 9 – Esquema do sistema de reforma a vapor de etanol (SUZUKI et al., 2002).

Tabela 9 – Catalisadores para o sistema de reforma a vapor de etanol (Cavallaro, S.; Freni, S.; MAGGIO, G.; 1996).

Catalisador	Técnica Preparativa	Faixa de Temperatura de Operação (°C)	EtOH:H <sub>2</sub> O (mol mol <sup>-1</sup> )
Ni-Cu / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnação	550-650	1:6,25 (0,16)
CuO-ZnO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co-precipitação / impregnação	425-475	1:6,25 (0,16)
NiO-CuO / SiO <sub>2</sub>	Impregnação	375-475	1:10 (0,10)
Cu-Zn-Cr / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co-precipitação / impregnação	375-425	1:6,25 (0,16)
Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnação	350-425	1:10 (0,10)
Pt / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co-precipitação / impregnação	350-425	1:10 (0,10)
Pt / TiO <sub>2</sub>	Impregnação	375-425	1:6,25 (0,16)
Pt / MgO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co-precipitação / impregnação	350-425	1:6,25 (0,16)
Rh / SiO <sub>2</sub>	impregnação	350-425	1:10 (0,10)
Rh / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co-precipitação / impregnação	350-425	1:10 (0,10)
Rh / MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co-precipitação / impregnação	350-425	1:6,25 (0,16)
WC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	impregnação	350-425	1:10 (0,10)

Traços de acetaldeído, ácido acético e éter dietílico foram encontrados, especialmente para baixas temperaturas de operação, que favorecem a formação destes compostos intermediários hidro-oxigenados, principalmente, para os catalisadores baseados em Cu (30 %p/p). A seletividade para ácido acético pode estar relacionada à proporção EtOH:H<sub>2</sub>O, enquanto que a seletividade para o éter dietílico está relacionada à temperatura de operação. No caso do acetaldeído, sua maior formação está relacionada a maiores tempos de contato com o catalisador (menores *LHSV*

podem ocasionar o surgimento de reações reversas, as quais podem por superdimensionamento do reator utilizado ocasionar a queda na concentração de um produto preferencial, ou seja, o hidrogênio).

Quantidades de água levemente excessivas podem proporcionar um segundo estágio de reação, estágio oxidativo, que promove a formação do acetaldeído ou no caso de grandes quantidades de água pode haver a formação de ácido acético. Mas, segundo as análises termoquímica e termodinâmica química para temperaturas superiores a, aproximadamente, 673 K, após as reações catalíticas seriam produzidos apenas traços destes subprodutos indesejáveis e maiores quantidades de CH<sub>4</sub> seriam observadas.

### 3.2.2 Materiais e métodos

Marin et al. (2004) mostra que o catalisador Ni-Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para reforma a vapor de etanol, foi obtido através do método de impregnação convencional e derivado de nitratos precursores [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O e Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O] e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial [OXITENO, 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; 0,03 m<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>; *pellets*]. Para a sua obtenção deve-se realizar os seguintes métodos:

Visto o volume que deverá ser preenchido pelo catalisador, o qual será determinado pelo volume do reator projetado, estabelecer a massa do suporte cerâmico que será preparada para a impregnação. Esta massa será calculada admitindo-se que o suporte utilizado, quando compactado devidamente, possui uma densidade média de 700 g.l<sup>-1</sup>;

Várias pesquisas já desenvolvidas com catalisadores semelhantes, tais como NiCuK /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostraram que as concentrações mássicas de cada elemento metálico considerado apresentam um valor de máxima conversão quando se utiliza um aproximadamente 7 %p/p em relação à massa de suporte. No cálculo da massa necessária de cada um dos precursores, deve-se considerar que estes são nitratos hidratados;

Com os valores referentes à massa de suporte e nitratos calculados definiu-se o volume de água capaz de submergir todo o suporte considerado. Esta quantidade de

água foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 313 K, para facilitar a solubilização dos precursores, e foi mantida sob constantemente agitação através de um agitador magnético para que a homogeneidade da solução fosse garantida. Gradualmente a massa dos precursores foi adicionada até que a solução fosse completada; Não foi realizado nenhum tratamento prévio no suporte cerâmico ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de forma que foi adicionado à solução. Notou-se que grande parte da solução foi absorvida de forma que um eventual excesso de água deverá ser eliminado por evaporação no mesmo agitador-aquecedor elétrico. A temperatura foi monitorada e não deve exceder 343 K para que não haja evaporação acelerada e perda de precursores solubilizados no vapor caracterizado por pequenas gotículas;

O suporte já com os elementos metálicos foi então levado à estufa e secado a uma temperatura de aproximadamente 383 K por um período de aproximadamente 12 horas. Isso determinou o chamado “material verde”; Após a secagem o material foi levado para a etapa de calcinação. Este tratamento foi realizado em atmosfera oxidante (ar) por um período de aproximadamente 6 horas à temperatura de 1073 K. Esta temperatura de calcinação foi escolhida devido à verificação anterior da maior atividade catalítica em temperaturas próximas a 873 K. Desta forma, todo o tratamento térmico relevante e sinterização inevitável deverão ocorrer de forma quantificada fora do reator de processo. A impregnação e sinterização ocasionaram forte queda de área superficial e isto demonstra a necessidade de partir de suportes caracterizados por elevada área superficial e altamente resistentes a tratamentos térmicos. Portanto os suportes devem apresentar altas temperaturas de fusão para resistir o tratamento térmico (parâmetro que poderá ser utilizado como escolha do suporte a ser manipulado).

O catalisador foi finalizado após as etapas descritas acima e para sua utilização final num sistema de reforma, deve-se coloca-lo no reator de forma que esteja “fixado” por uma cerâmica inerte nas extremidades (esferas de quartzo e / ou lâ de vidro para uso analítico). Isto impedirá que o catalisador seja arrastado com o fluxo de reagentes e produtos ocasionando perda de “massa ativa catalítica” e ocasionando outros problemas no sistema como eventual entupimento de tubulações e danificação de

válvulas e conexões. Estes pontos carecem de extremo cuidado quando considerados sistemas de processamento de combustíveis responsáveis pela geração de outros combustíveis, ainda mais tendo em vista o hidrogênio, combustível altamente difusivo.

O catalisador *in situ* deverá ainda ser reduzido para que a superfície catalítica esteja ativa e não mais oxidada por conta da exposição ao ar, principalmente às altas temperaturas alcançadas durante o período de calcinação. A redução foi realizada com a utilização de uma mistura gasosa segura de hidrogênio em nitrogênio, ou outro gás inerte, de forma que os limites de inflamabilidade estejam respeitados. Esta composição e vazão da mistura deverão ser definidas e controladas com o auxílio de, por exemplo, rotâmetros calibrados para a mistura, de acordo com as dimensões do reator. Este pré-tratamento deverá acontecer em temperatura na faixa de 573 a 773 K para que se alcance a ativação de todo o catalisador. Esta etapa é necessária, pois o ciclo de termo-oxidação do etanol requer a superfície catalítica ativada, e não oxidada, o que pode ser alcançado mais rapidamente desta forma.

O catalisador admitido possui 6% em massa (%p/p) de ambos os elementos metálicos. Os precursores destes elementos serão seus nitratos e para que se possam alcançar suas concentrações adequadas deverá computar-se a quantidade destes precursores para que os elementos componentes destes precursores que não o metal de interesse seja desprezado, assim como a hidratação do precursor. Para tal consideração admitem-se os valores apresentados na Tabela 10.

Para que se possa alcançar a quantidade necessária dos precursores para a construção do catalisador deve-se considerar a massa admitida do suporte, uma vez que se adotam a técnica de impregnação para elaboração do catalisador, a concentração almejada dos elementos ativos no catalisador e sua concentração relativa nos precursores. A massa dos precursores pode ser calculada através das equações (22), (23) e (24):

$$m_{precursor} = \frac{m_{suporte} \cdot C_x}{X_{precursor}^x} \quad (22)$$

$$m_{Cu.(NO_3)_2.3H_2O} = \frac{m_{\gamma-Al_2O_3.C} \cdot C_{Cu}}{X_{Cu.(NO_3)_2.3H_2O}^{Cu}} \quad (23)$$

$$m_{Ni.(NO_3)_2.6H_2O} = \frac{m_{\gamma-Al_2O_3.C-Ni}}{X_{Ni.(NO_3)_2.6H_2O}^{Ni}} \quad (24)$$

Tabela 10 – Grandezas de interesse para preparação do catalisador NiCu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Peso Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	% do elemento de interesse (x)
Ni	58,69	100% (Ni)
Cu	63,57	100% (Cu)
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	290,80	20,18% (Ni)
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 3H <sub>2</sub> O	241,63	26,31% (Cu)

Fonte: Perrys' Chemical Engineers' Handbook, 7th edition, 1997.

O modelo aplicado para as variáveis de entrada citadas acima resulta numa quantidade de aproximadamente 363,48 g de nitrato de níquel e 278,79 g de nitrato de cobre (MARIN et al. 2004).

### 3.2.3 Desempenho do catalisador NiCu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A avaliação de desempenho do catalisador, assim como do sistema, deverá estar suportada por alguma técnica quantitativa de análise de misturas gasosas. No presente caso, tão importante quanto saber o que compõe a mistura gasosa resultante do processo é saber, com precisão, quanto de cada componente está presente. De acordo com Marin et al. (2004) o catalisador proposto apresentou um desempenho melhor de sua atividade catalítica para reforma a vapor do etanol e seletividade para a produção de hidrogênio próximo a 886 K, conforme mostra a Figura 10. Nesta temperatura atingiu-se uma concentração molar de hidrogênio da ordem de 68% e concentrações de monóxido de carbono em aproximadamente 6%, numa situação em que os reagentes foram associados em sua proporção estequiométrica. Os produtos da reforma a vapor do etanol foram quantificados através da técnica de análise cromatográfica gasosa.

Para altas concentrações das substâncias, utilizou-se um TCD (*Thermal Conductivity Detector*), uma coluna Porapak N de 3,6 m (80-100 malhas) seguida por uma coluna recheada por uma peneira molecular 5 Å de 0,9 m (60-80 malhas) e argônio como fase móvel.

Os testes foram realizados com o reator numa situação de estabilidade térmica com flutuações não superiores a 4°C e com a mistura etanol/água sendo fornecida na vazão de 40 mL.h<sup>-1</sup>. Nesta situação, a atividade catalítica do sistema testado foi sempre superior a 93%. A análise do gás de síntese mostrou que 5,38 mols de hidrogênio foram produzidos para cada mol de etanol processado, na temperatura de máxima produção deste gás, o que implica numa eficiência catalítica, obtida em relação à estequiometria da reação global do processo, de aproximadamente 89,7%.

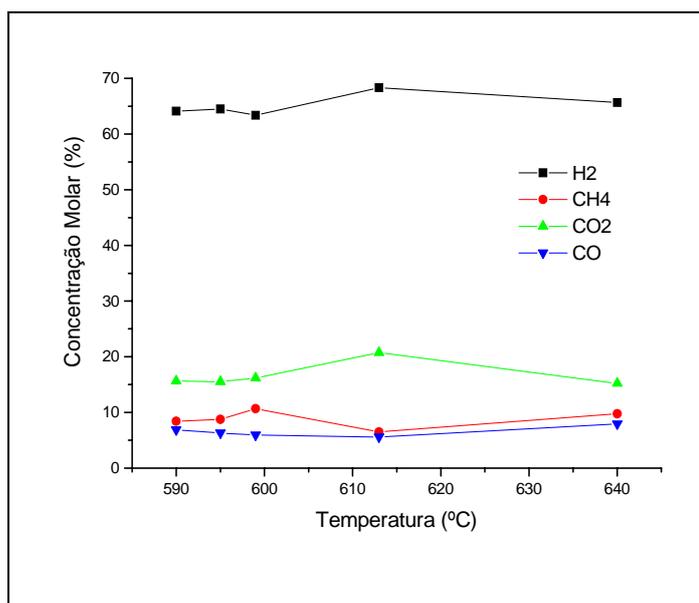


Figura 10 – Desempenho do catalisador NiCu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reforma a vapor do etanol.

Desta forma a vazão de hidrogênio obtida pode ser submetida a uma reação de troca água-gás e se necessário um sistema de purificação para purificar os gases de síntese para as diversas aplicabilidades do hidrogênio.

## CAPITULO 4 – COMPONENTES DO SISTEMA DE REFORMA A VAPOR

### 4.1 SISTEMA DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL

Entre os vários processos e combustíveis primários que tem sido proposto para a produção de hidrogênio a reforma a vapor de etanol é um processo que se mostra bastante viável. A Figura 11 mostra um esquema com os componentes do sistema de reforma a vapor de etanol proposto.

Os três componentes principais do sistema de reforma do etanol são o vaporizador, reformador “processador de combustível” e o reator catalítico de troca água-gás “reator shift”. O vaporizador promove a vaporização da mistura de combustível (etanol anidro) e água para alimentar o primeiro reator catalítico “reformador”, etapa de alta temperatura onde ocorrem as reações de reforma a vapor.

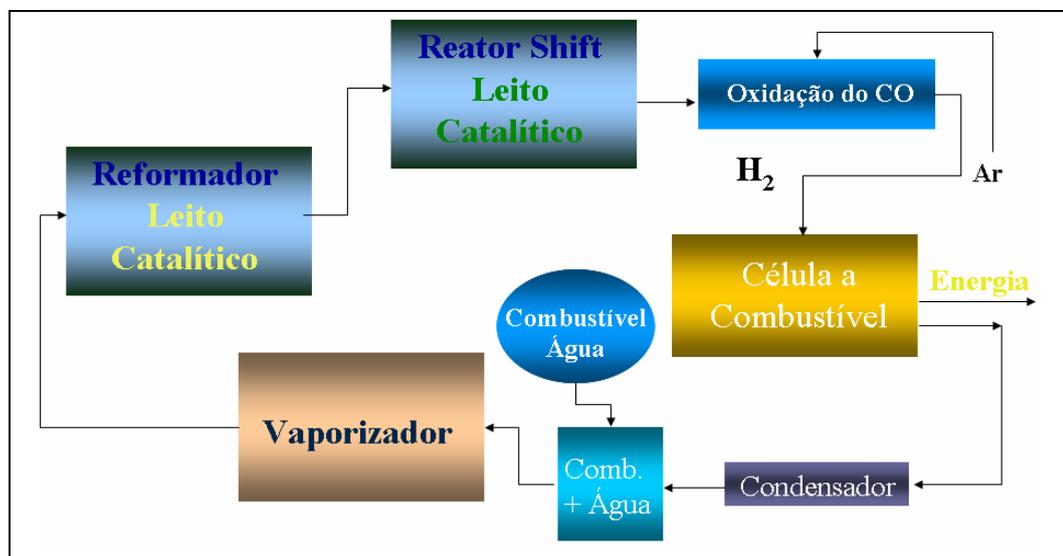


Figura 11 – Esquema do sistema de reforma a vapor de etanol.

Os gases de síntese que saem do reformador “2” são submetidos a uma segunda etapa catalítica no reator “shift” “3” que opera a temperaturas menores, conforme mostrado na Figura 12.

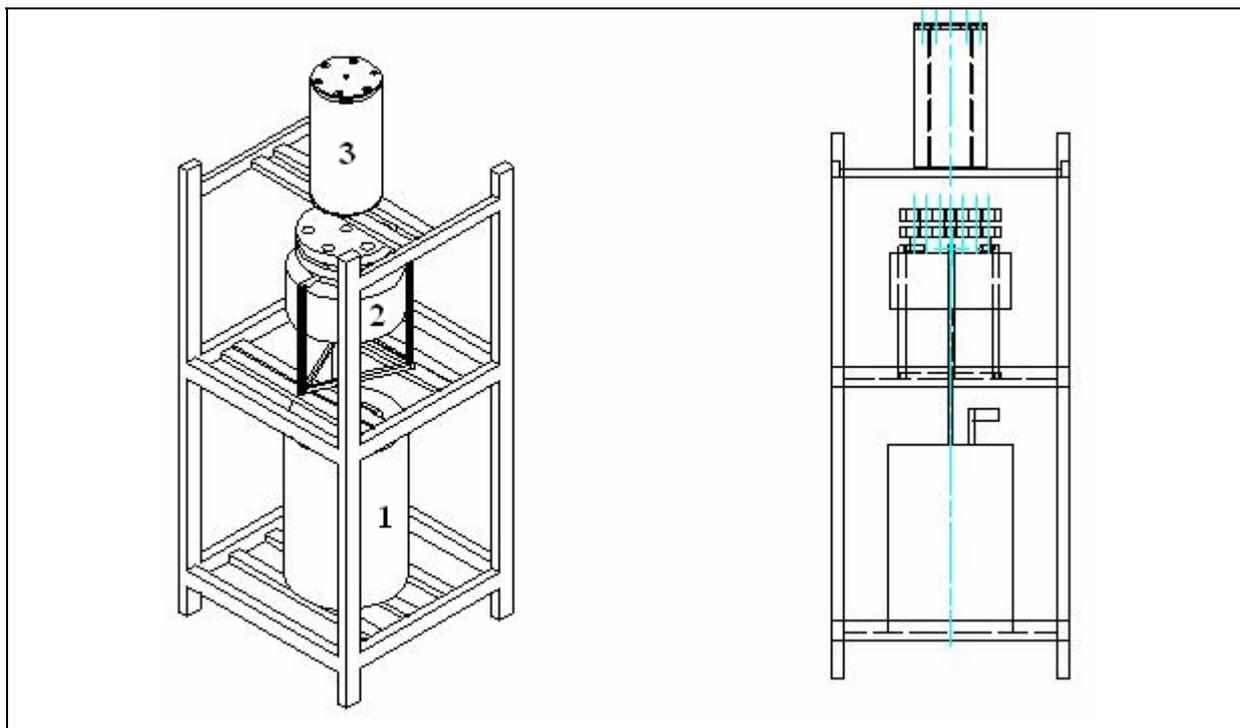


Figura 12 – Configuração do sistema de reforma a vapor proposto: Protótipo I.

A Figura 12 apresenta o sistema de reforma a vapor de etanol proposto para o protótipo I, no qual o vaporizador, reformador e reator “shift” foram projetados e montados, separadamente, em seqüência conforme mostra a figura acima. Os componentes do sistema foram dimensionados e projetados em função das análises termoquímica e termodinâmica química da reforma a vapor do etanol. Esta configuração do protótipo I possibilitou as análises das condições termoquímicas de todos os componentes do sistema de reforma, as quais foram importantes para o desenvolvimento do protótipo II.

#### 4.1.1 Vaporizador da mistura água-etanol – Protótipo I

O sistema envolvendo o vaporizador consiste em 3 etapas: a primeira é a alimentação de água desmineralizada através de uma bomba dosadora tipo diafragma com regulagem de 0-100 %, que permite obter vazões de até  $0,001 \text{ m}^3/\text{h}$  a uma pressão de 0,203 Mpa, conforme mostra a Figura 13.

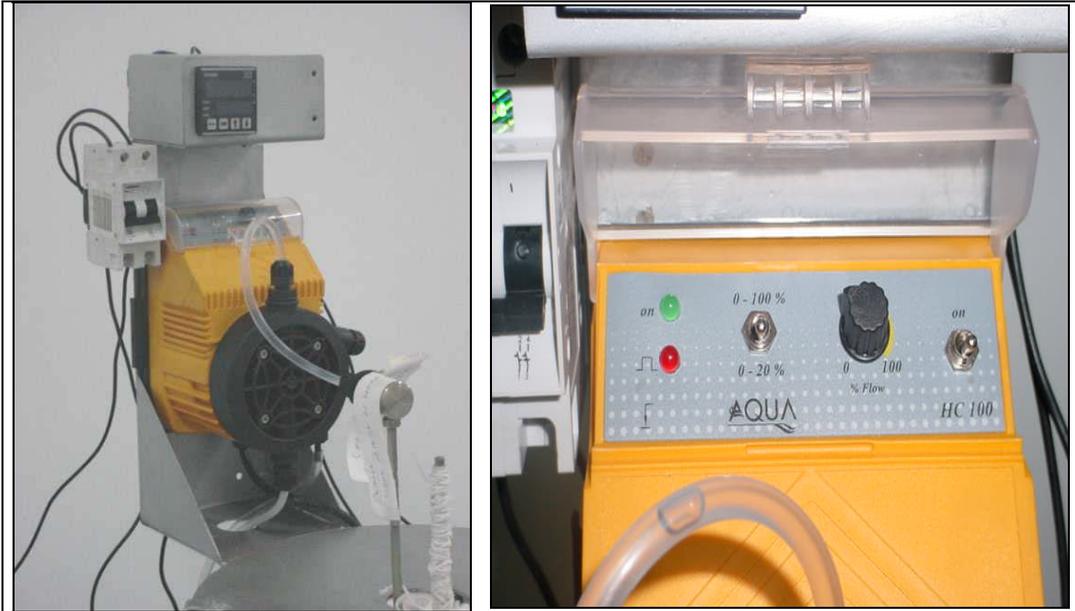


Figura 13 – (a) Bomba dosadora; (b) Painel de controle da bomba dosadora.

A segunda etapa consiste no sistema de aquecimento, o qual é realizado através de resistência elétrica isolada com miçangas de cerâmica. O controle do aquecimento é realizado através de um controlador microprocessador (Figura 14) que recebe o sinal de um termopar tipo FeCo instalado sobre as miçangas e na metade do comprimento da resistência elétrica.



Figura 14 – Controlador microprocessador e chave geral.

A terceira etapa do sistema de vaporização consiste em um leito fixo com recheio tipo anéis de *Raschig* aquecido externamente pelo sistema de aquecimento e isolado com fibra cerâmica, espessura de 0,1 m. O recheio é suportado por uma placa perfurada com furos de 0,003 m e com aproximadamente 30 % de área livre. A coleta de vapor é feita na seção inferior da placa através de um tubo de coleta com diâmetro de 0,006 m. Desta forma, o vaporizador funciona do seguinte modo: a água desmineralizada, em quantidade dosada, é alimentada pelo sistema de bombeamento sobre o recheio do vaporizador, onde é instantaneamente vaporizada e superaquecida no percurso do topo até o fundo onde atravessa a placa perfurada conforme mostra a Figura 15. O vapor produzido no vaporizador segue para o reformador que está interligado ao vaporizador através de uma tubulação de aço inox isolada.

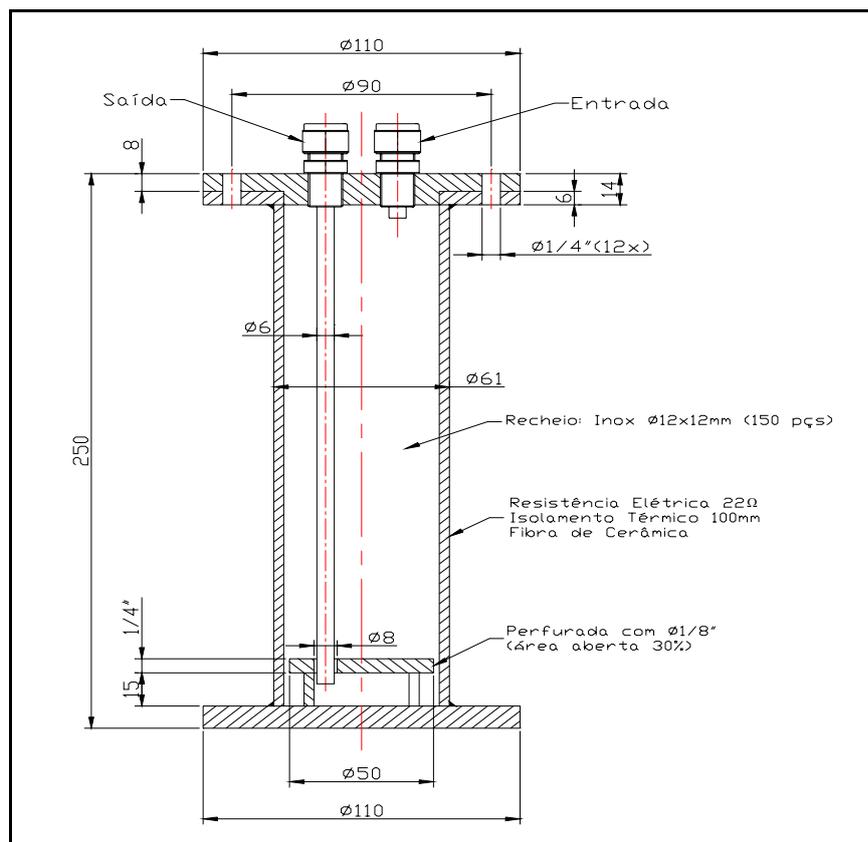


Figura 15 – Esquema do vaporizador.

#### 4.1.2 Reformador – Protótipo I

O processo termoquímico, endotérmico, da reforma a vapor ocorre dentro de um reator catalítico denominado reformador. Este reator pode ser constituído de um cilindro em aço inoxidável, termicamente isolado, de volume interno calculado para que a reação de reforma ocorra em pressão constante e para que os catalisadores possam ser instalados e trocados regularmente. De modo a possibilitar um melhor tempo de contato entre os catalisadores e a mistura (vapor de etano e água), o reator foi dimensionado com as seguintes medidas internas 0,1016 m x 0,2m Figura 16 . Os materiais utilizados na construção do reator são aços ASTM A 312 TP. 316 isolada termicamente com manta cerâmica espessura 0,0762 m e revestimento encapsulado em chapa de aço inox 304. Conexões roscadas de entrada e saída em ASTM A 182 TP. 316  $\varnothing$  0,254 m – 3000# RBSP. O reator foi flangeado com flanges em aço inox ASTM A 182 TP. 316  $\varnothing$  0,0508 m – 300# RF para permitir a colocação e retirada do catalisador.

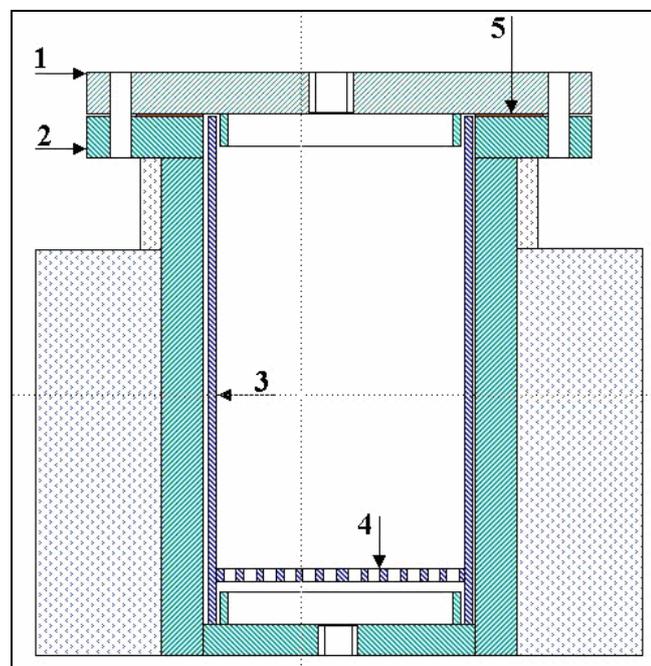


Figura 16 – Reformador: Esquema do reformador do Protótipo I.

Onde:

- |  |                                     |
|--|-------------------------------------|
| 1 – Flange cego $\varnothing 0,1016$ m – 300# RF<br>aço inox 316   | 4 – Chapa perfurada aço inox 316    |
| 2 – Flange liso $\varnothing 0,1016$ m – 300# RF<br>aço inox 316 + tubo aço inox 316 + cap<br>aço inox 316 | 5 – Junta espirolática aço inox 316 |
| 3 – Tubo aço inox 316  |                                     |

#### 4.1.2.1 Leito Catalítico

A Figura 17 mostra a vista interna da câmara de reforma onde são inseridos os catalisadores que propiciam as reações de reforma a vapor. Já a Figura 18 apresenta a câmara de reforma e os catalisadores de NiCu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O volume do leito catalítico para reforma a vapor de etanol do protótipo I foi dimensionado com base na atividade do catalisador e na quantidade de hidrogênio a ser produzida, aproximadamente, 0,7 Nm<sup>3</sup>/h. Portanto, o volume útil do leito é de, aproximadamente, 1,63 L. Admitindo-se uma densidade média do suporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compactado em 700 g.l<sup>-1</sup>, totaliza-se uma massa aproximada do suporte de 1,141 kg.



Figura 17 – Vista interna do Reformador: câmara de reforma.



Figura 18 – Câmara de reforma e o catalisador de NiCu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A metodologia para a preparação do leito catalítico é simples e utiliza um material inerte às reações de reformas para evitar que parte do catalisador (material particulado) saia da câmara de reforma. Primeiramente, faz-se uma limpeza detalhada da câmara de reforma, preenche-se o fundo da mesma com um material inerte a reação, no caso, lã de vidro especial para uso químico conforme mostrado na Figura 19.



Figura 19 – Preparação da base do leito com lã de vidro.

Após a instalação da base o catalisador deve ser inserido na câmara de reforma e, em seguida, deve-se promover uma leve vibração para que haja uma maior compactação do catalisador no interior da câmara evitando, assim grandes espaços vazios ao longo do leito catalítico Figura 20. Depois, faz-se uma cobertura do leito catalítico com o material inerte, lã de vidro, para evitar o arraste do catalisador pela parte superior da câmara de reforma, conforme apresentado na Figura 21.



Figura 20 – Processo de adição e compactação do catalisador na câmara de reforma



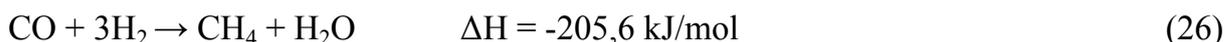
Figura 21 – Inserindo a cobertura do leito com a lã de vidro.

### 4.1.3 Reator de troca água-gás “Water gas shift reactor”

A necessidade de H<sub>2</sub> para células de combustível e a economia de hidrogênio têm causado um interesse renovado nesses processos porque tanto a reforma a vapor quanto a reação convencional de troca água-gás são facilmente diminuídas em escala, para aplicações em sistemas pequenos, tais como transporte e sistemas compactos de potência. Ocorrida a reação endotérmica da reforma a vapor no reformador, a reação de troca água-gás no reator *shift*, usando um catalisador, reduz a quantidade de CO enquanto produz mais H<sub>2</sub> equação (25). A reação de troca água-gás é moderadamente exotérmica, reversível e, termodinamicamente, favorável a baixas temperaturas para altas conversões de equilíbrio. Se a pureza de H<sub>2</sub> é desejada, deve-se promover a reação do CO com vapor de água, para formar CO<sub>2</sub> e um mol adicional de H<sub>2</sub> na reação de troca água-gás.



O reator de troca água-gás (WGS) primariamente remove o CO, bem como secundariamente produz H<sub>2</sub>. O catalisador convencional que tem sido usado na indústria há bastante tempo é o Fe-CrCO<sub>3</sub> a 773 K, seguido do catalisador de Cu-ZnO a 473 K. Ambos os processos ocorrem em reatores de leito empacotado, com tempos de residência de aproximadamente 1 s e atingem as composições de equilíbrio com relativa proximidade. A metanação pode ocorrer e é uma reação indesejada porque consome H<sub>2</sub> equação (26).



Após o desenvolvimento do reformador – protótipo I, resultando na reforma a vapor de etanol, pequena troca água-gás deverá ocorrer para razões H<sub>2</sub>/CO em torno de 3/1. Altas razões H<sub>2</sub>/CO de 30/1 numa razão vapor/carbono de 4/1 são observadas. Entretanto, razões maiores que 50/1 são necessárias para oxidação preferencial do CO

para produzir um combustível favorável à célula PEM, com uma concentração de CO menor que 10 ppm. Altas razões  $H_2/CO$  não é o único motivo para selecionar o catalisador da reação de troca água-gás. A supressão da metanação é de igual importância na seleção já que ela consome 3 mols de  $H_2$  para cada mol de metano formado. Vários catalisadores podem ser usados, porém a escolha do catalisador depende da temperatura da reação. Isto é, catalisadores para troca a reação de troca água-gás a baixa temperatura (na faixa de 423 a 673 K) são preferidos na maioria dos casos, devido às condições de equilíbrio e às temperaturas da reforma a vapor.

#### 4.1.3.1 Dimensionamento do reator “Shift” de baixa temperatura

O dimensionamento do reator “shift” de baixa temperatura foi realizado em função dos resultados da análise cromatográfica das amostras de gás de síntese e do tipo de catalisador proposto.

De acordo com os resultados da análise cromatográfica ensaio experimental do protótipo I (vaporizador e reformador), os quais apresentam máxima produção de hidrogênio e mínima produção de CO na condição expressa pela amostra 3 do segundo ensaio experimental realizado no protótipo I ( $[H_2] = 53,2\%$  e  $[CO] = 7,5\%$ ) de forma que nenhuma análise em termos da razão  $[H_2]/[CO]$  precise ser feita e ser intuitivo que esta seja a melhor condição para operação do sistema. Pode-se admitir, também, que não haverá depreciação da concentração de  $H_2$  devido à ação do catalisador “shift” de baixa temperatura e, pelo contrário, haverá um aumento nesta grandeza devido à reação de dupla-troca entre o CO e o vapor de água.

Portanto, o catalisador proposto para implementação deste reator seletivo é o sistema  $CuZnO/\gamma-Al_2O_3$  de baixa temperatura.

#### 4.2.3.1.1 Determinação das dimensões geométricas do reator “Shift”

Considerando que a velocidade espacial do gás (GHSV), por unidade de volume do catalisador utilizado, atingiu aproximadamente o valor de  $4.266,67 \text{ h}^{-1}$ , dada a conversão máxima de monóxido de carbono, segundo a reação de *shift*, do sistema  $\text{CuZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  igual à 85%, à temperatura de 493 K na qual o reator de *shift* deverá operar, supõe-se que ocorrerá uma conversão próxima da total, que na prática deve respeitar os limites de concentração de CO exigidos por um sistema de célula a combustível do tipo PEM, para a velocidade espacial de aproximadamente  $3.626 \text{ h}^{-1}$ .

Todavia, a condição experimental de máxima produção de hidrogênio e mínima produção de CO, expressa pela amostra 3 do segundo ensaio experimental do protótipo I, relata um teor de 7,5 %mol/mol de CO, uma condição de concentração 6 vezes superior ao gás de síntese utilizado na análise preliminar do catalisador adotado. Considerar-se-á que, nesta condição cinética, a velocidade especial do gás de síntese da reforma do etanol deva ser 6 vezes menor que aquela adotada como a velocidade espacial de conversão total do CO, ou seja,  $604,44 \text{ h}^{-1}$ . Como o sistema de reforma a vapor deve atender o consumo de hidrogênio de uma célula PEM de 1 kW, a qual se adota uma eficiência elétrica de 50%, e como o gás de síntese deverá ser tratado para que o hidrogênio possua a qualidade requerida pela célula. Com os índices e eficiências conhecidos experimentalmente para o desempenho dos sistemas auxiliares ao sistema de célula a combustível/sistema de processamento de combustível primário, adota-se como necessária uma vazão de  $973 \text{ l.h}^{-1}$  de hidrogênio na saída do reformador, que para a máxima concentração de hidrogênio medida, implica numa vazão de aproximadamente  $1.830 \text{ l.h}^{-1}$  do gás de síntese gerado pelo reator de reforma.

Nesta vazão, para que o gás de síntese tenha o mínimo tempo de residência considerado no reator de *shift*, esse reator deve portar aproximadamente 3,1 litros do catalisador considerado o que define o volume do reator e implica numa massa de aproximadamente 1,97 kg do catalisador. Desta forma, o leito do reator de *shift* deve portar um volume de cerca de 3,1 litros para acomodar o catalisador *shift* de baixa temperatura e possibilitar um melhor tempo de contato com o fluxo dos gases de

síntese provenientes do reformador. O reator *shift* do protótipo I é constituído de um cilindro, termicamente isolado, de volume interno calculado para que a reação *shift* ocorra em pressão constante e para que os catalisadores possam ser instalados e trocados regularmente. Portanto o reator *shift* deverá ter 3,1 L de volume interno, de modo a possibilitar um melhor tempo de contato do catalisador com os gases de síntese provenientes do reformador. Os materiais utilizados na construção do reator *shift* são aço-carbono 1020 isolado termicamente com manta cerâmica espessura 0,0381 m e revestimento encapsulado em chapa de alumínio. O reator é flangeado com flanges em aço-carbono 1020  $\varnothing$  0,18m x 0,00794 m para permitir a colocação e retirada do catalisador. A Figura 22 apresenta o desenho dimensional do reator *shift*.

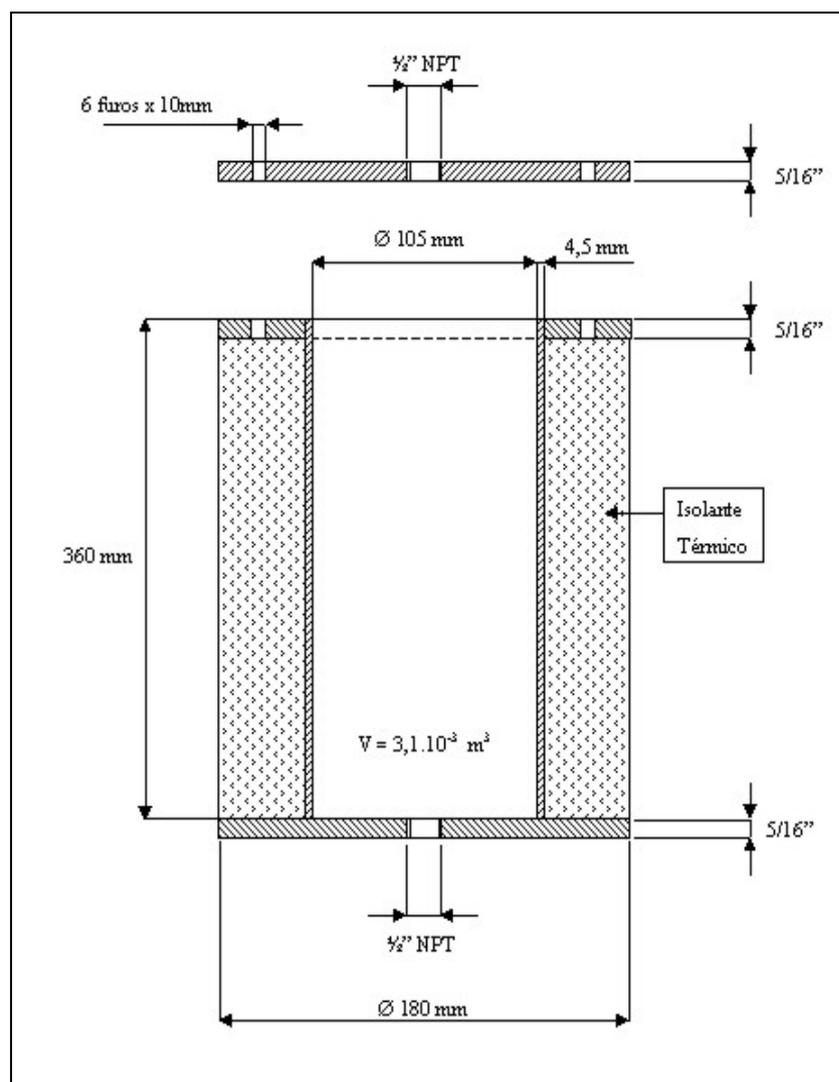


Figura 22 – Desenho dimensional do reator "Shift".

## CAPITULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DOS COMPONENTES DO SISTEMA DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL

Conforme as avaliações termodinâmicas do processo termoquímico da reforma a vapor do etanol e as condições de operação da PEMFC, foram determinadas as condições de operação do sistema de reforma a vapor de etanol do protótipo I apresentado na Figura 23.



Figura 23 – Protótipo I: Sistema de reforma a vapor de etanol.

A Tabela 11 apresenta os principais parâmetros de operação dos três principais componentes do sistema de reforma a vapor de etanol proposto.

Tabela 11 – Parâmetros de operação dos componentes do sistema de reforma a vapor de etanol.

COMPONENTE DO SISTEMA	PARÂMETRO DE OPERAÇÃO
Vaporizador	Vazão de alimentação da mistura água/etanol: 0,12kg/h; Razão volumétrica água/etanol: 1/0,95; Temperatura dos gases gerados: 923 K
Reformador	Catalisador: NiCu / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Temperatura de reação: 923 K Pressão: 0,101 MPa
Reator Shift	Catalisador: CuZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Temperatura de reação: 493 K Pressão: 0,101 MPa

O resultado das análises termoquímica e termodinâmica química da reação de reforma a vapor de etanol possibilitou a determinação de vários parâmetros importantes para operação do sistema de reforma a vapor proposto, tais como: caracterização do processo como endotérmico, temperatura de operação dos leitos catalíticos, influência da temperatura e da pressão na reação global da reforma a vapor de etanol, composição de equilíbrio da reação global, características dos suportes e catalisadores para as reações catalíticas. A análise desses parâmetros foi importante para definir as configurações do sistema termoquímico de reforma a vapor de etanol

“Protótipo I” e depois “Protótipo II”; O estudo desses parâmetros possibilitou determinar as condições de operação do sistema de reforma a vapor de etanol.

## 5.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES TERMOQUÍMICA E TERMODINÂMICA

Considerando as análises termoquímica e termodinâmica da reação global do processo de reforma a vapor de etanol apresentadas no capítulo 3, pode-se desenvolver correlações entre os diversos parâmetros envolvidos no processo para se determinar um balanço estequiométrico global do sistema de produção de hidrogênio. Para efetuar os cálculos foi considerada a equação global da reforma a vapor de etanol, na qual o balanço do sistema foi implementado, considerando todos os fluxos de entrada e saída do sistema, a estequiometria da reação global da reforma a vapor e o grau de avanço da reação global correlacionado às condições operacionais de temperaturas e pressão. Neste caso considerou-se uma reação perfeita, conforme apresenta a estequiometria da reação global da reforma a vapor de etanol equação (10). Entretanto, deve-se levar em consideração a impossibilidade de consumir a totalidade dos reagentes para a formação dos produtos, isto é, para cada condição há uma produção limitada destes produtos. Os reagentes não convertidos, por exemplo, podem ser reaplicados na reforma a vapor de etanol ou utilizados para a produção de calor para o processo. De acordo com SOSA et al. (2003), como se trata de um sistema reativo os reagentes são exatamente iguais aos produtos deste sistema, portanto a condição estequiométrica indica que para cada mol de etanol são necessários três mols de vapor de água, ou seja, a razão é de 1:3. Se for considerado que o número de mols de reagentes que entra no sistema de reforma a vapor é igual a 1, então o número de mols de etanol será 0,25 e o de vapor de água será 0,75 no balanço estequiométrico da reação global.

A Tabela 12 apresenta o cálculo do balanço estequiométrico desenvolvido considerando a condição de equilíbrio da reação, bem como as condições de operação tais como: ( $T = 923 \text{ K}$ ;  $P = 0,101 \text{ MPa}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm.L/mol.K}$ ;  $\alpha = 0,99805$  e vazão de alimentação de etanol =  $0,12 \text{ kg/h}$ ). Através deste balanço estequiométrico, pode-se

calcular a frações de cada componente do sistema da reforma a vapor correlacionadas às condições específicas dos parâmetros associados às temperaturas de operação e a vazão de alimentação do sistema. A Figura 24 mostra os fluxos de produto da reforma a vapor de etanol versus a vazão de entrada de etanol no sistema de reforma, na qual foi considerada as condições determinadas pela análise termodinâmica e termoquímica do sistema de reforma a vapor de etanol, ou seja, 973 K e 0,101 MPa.

Tabela 12 – Frações dos reagentes e produtos da reforma a vapor (973 K e 0,101 MPa).

$C_2H_5OH + 3 H_2O \leftrightarrow 2 CO_2 + 6 H_2$					
Entrada					
ETANOL			ÁGUA - Vapor Requerido		
Massa	kg	0,1286096	Massa	kg	0,09055
	litros	120		litros	380,67
Volume	m <sup>3</sup>	0,12	Volume	m <sup>3</sup>	0,38067
Fração Molar	%	0,25	Fração Molar	%	0,75
Nº de Moles	mol	1,674967	Nº de Moles	mol	5,0249
Massa Molar	g/mol	46,07	Massa Molar	g/mol	18,02
Nº Total de Mols	mol	6,699868	Massa Total	kg	0,16771
SAÍDA					
HIDROGÊNIO			DIÓXIDO DE CARBONO		
Massa	kg	0,02026	Massa	kg	0,14711
	litros	759,1461		litros	253,0487
Volume	m <sup>3</sup>	0,759146	Volume	m <sup>3</sup>	0,253049
Fração Molar	%	0,25	Fração Molar	%	0,75
Nº de Moles	mol	10,0302	Nº de Moles	mol	3,343402
Massa Molar	g/mol	2,02	Massa Molar	g/mol	44
COMPOSIÇÃO NÃO CONVERTIDA					
ETANOL			ÁGUA - Vapor Requerido		
Massa	kg	0,00015	Massa	kg	0,000177
	litros	0,247205		litros	0,741614
Volume	m <sup>3</sup>	0,000247	Volume	m <sup>3</sup>	0,000742
Fração Molar	%	0,25	Fração Molar	%	0,75
Nº de Moles	mol	0,003266	Nº de Moles	mol	0,009799
Nº de Moles Total	mol	13,38667	Massa Total	kg	0,16771

A Tabela 13 apresenta os fluxos de entrada de combustível e fluxos de produtos da reforma a vapor para a condição de operação de 973 K e 0,101 MPa. Observa-se

que para produzir 0,7 N.m<sup>3</sup>/h é necessário uma vazão de etanol, aproximadamente, igual a 0,11 m<sup>3</sup>/h.

Observa-se na Figura 24 que, à medida que se aumenta a vazão de alimentação de etanol no processo de reforma, há um aumento na produção de hidrogênio.

Tabela 13 – Fluxo de entrada de combustível e fluxos de produtos da reforma [L/h].

Vazão de Alimentação de EtOH	Vapor	Hidrogênio	CO <sub>2</sub>	EtOH não-convertido	Vapor não convertido
100	317,22	632,72	210,91	0,190	0,571
120	380,67	759,26	253,09	0,228	0,685
140	444,11	885,80	295,27	0,266	0,799
160	507,56	1012,35	337,45	0,304	0,913
180	571,00	1138,89	379,63	0,342	1,027
200	634,45	1265,43	421,81	0,380	1,141

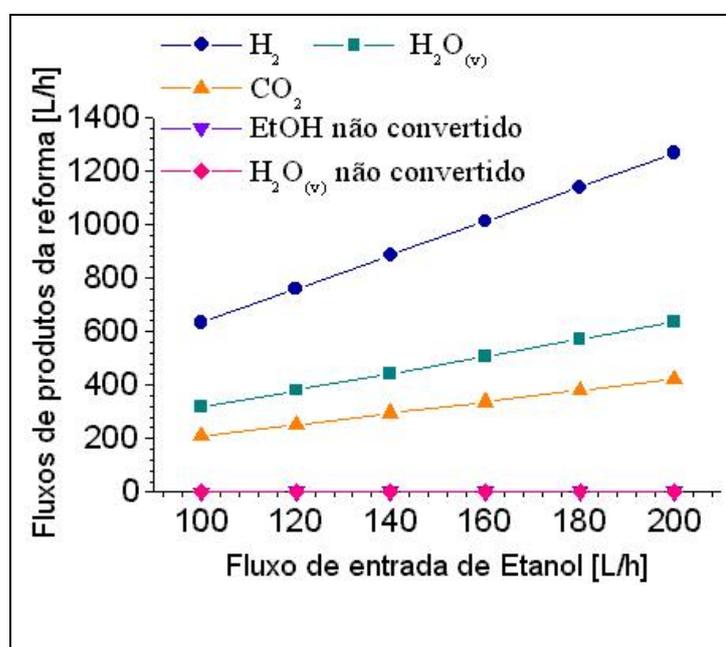


Figura 24 – Fluxo de entrada de combustível e fluxos de produtos da reforma [l/h].

### 5.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS

Os ensaios experimentais foram realizados no laboratório de motores do departamento de energia da UNESP – Campus Guaratinguetá e as análises cromatográficas foram realizadas no laboratório de hidrogênio da UNICAMP – Campinas. O cromatógrafo utilizado foi configurado com colunas de peneira molecular e porapak utilizando o método de quantificação externa com auxílio das seguintes misturas: LH2068/04:  $[H_2] = 44,73\% \text{mol/mol}$ ;  $[N_2] = 30,22\% \text{mol/mol}$ ;  $[CO_2] = 12,89\% \text{mol/mol}$ ;  $[CO] = 8,14\% \text{mol/mol}$ ;  $[CH_4] = 4,02\% \text{mol/mol}$ ; LH2071/0:  $[H_2] = 42,9\% \text{mol/mol}$ ;  $[O_2] = 3,0\% \text{mol/mol}$ ;  $[N_2] = 11,1\% \text{mol/mol}$ ;  $[Ar] = 43,0\% \text{mol/mol}$ ;

No primeiro ensaio experimental do protótipo I (sem o reator *shift*), foi observado um tempo médio de, aproximadamente, 1 hora para estabelecer-se o regime de operação do vaporizador. Somente, quando o controlador microprocessador do vaporizador (Figura 14) indicou 923 K, iniciou-se o bombeamento da mistura volumétrica (água/EtOH na proporção de 3/1), de tal forma que o vaporizador foi alimentado numa vazão de 0,12 kg/h, de modo a obter-se teoricamente uma produção de 0,7 N.m<sup>3</sup>/h de hidrogênio no sistema de reforma proposto. Após estabelecer-se um fluxo constante, coletaram-se as amostras do gás de síntese em 04 coletores de gás (02 de 500 ml e 02 de 250 ml), conforme mostra a Figura 25.



Figura 25 – Coletores de gás com gás de síntese.

Os coletores com os gases de síntese da reforma a vapor foram analisados no dia 09 dez. 2004 no Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP – Campinas. A Tabela 14 apresenta o resultado da análise cromatográfica do primeiro ensaio experimental do sistema de reforma a vapor – protótipo I (sem o reator *shift*).

Tabela 14 – Resultado da análise dos gás de síntese (1º ensaio sem o *shift*: Protótipo I).

Resultado da análise Cromatográfica - %mol/mol						
Amostras	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1- Coletor de gás 500 mL	38,8	5,1	10,4	13,1	7,2	18,3
2 - Coletor de gás 500 mL	35,8	4,9	11,5	13,3	7,5	18,9

\* incerteza analítica  $\pm 0,2$  %mol/mol

No dia 11 jan. 2005 foi realizado o segundo ensaio experimental do protótipo I com algumas alterações em relação ao primeiro ensaio, tais como razão da mistura volumétrica, sistema de pré-aquecimento no reformador e utilização de seringas para efetuar a coleta das amostras. A razão da mistura volumétrica foi alterada para analisar o seu efeito na composição dos produtos da reforma uma vez que o resultado do primeiro ensaio não apresentou a produção de hidrogênio desejada. Acrescentou-se um sistema de pré-aquecimento no reformador para melhorar a temperatura da reforma a vapor, porque a análise da temperatura do vapor na saída do vaporizador e os resultados do primeiro ensaio experimental indicaram que a reação de reforma não estava ocorrendo na temperatura adequada para se obter as concentrações desejadas. Também, pode-se observar no resultado do primeiro ensaio que há elevadas concentrações de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> o que indica uma possível entrada de ar no sistema de coleta

das amostras, portanto alterou-se o sistema de coleta, ou seja, passou-se a utilizar seringas de polipropileno de 60 mL com 3 vias.

No segundo ensaio experimental, esperou-se um tempo médio de, aproximadamente, 1 hora para estabelecer-se o regime de operação. Após ter-se atingido as temperaturas de operação de 923 K nos display dos controladores de temperaturas do vaporizador e do reformador, iniciou-se o bombeamento da mistura volumétrica (água/EtOH na proporção de 0,95/1) numa vazão de 0,12 kg/h. Almejando verificar o comportamento do processo de reforma a vapor no início (sistema de reforma com aquecimento parcial) e após horas de funcionamento (sistema de reforma totalmente aquecido), coletaram-se as amostras do gás de síntese em horários diferentes no decorrer do ensaio; Para evitar a contaminação das amostras com a entrada de ar durante o processo de coleta, utilizou-se seringas de polipropileno de 60 mL com torneira de 3 vias para realizar a coleta do gás de síntese. A Tabela 15 mostra o resultado da análise cromatográfica do gás de síntese obtido no segundo ensaio experimental do sistema de reforma a vapor de etanol – Protótipo I (sem o reator *shift*).

Tabela 15 – Resultado da análise do gás de síntese (2º ensaio sem o *shift*: Protótipo I).

Resultado da análise Cromatográfica - % mol/mol						
Amostras	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	50,3	9,2	18,6	17,5	0,6	0,9
2	49,5	12,2	18,1	15,7	0,5	0,9
3	53,2	7,5	17,4	19,5	0,4	0,8
4	52,9	4,9	17,1	18,9	0,4	0,7
5	53,0	10,0	17,3	17,0	0,4	0,7
6	52,7	10,1	17,1	16,9	0,7	1,6

\* incerteza analítica  $\pm 0,2$  %mol/mol

Os resultados do segundo ensaio foram utilizados no dimensionamento do reator *shift*, conforme apresentado no capítulo 4. Observou-se que as alterações realizadas aumentaram a produção de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e diminuiu significativamente as concentrações de O<sub>2</sub> N<sub>2</sub>. O aumento das concentrações de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> está correlacionado à nova razão da mistura volumétrica e a temperatura de reação dentro do leito catalítico que nesse segundo ensaio experimental foram mais favoráveis para as condições da reação de reforma a vapor. Já o aumento das concentrações de CH<sub>4</sub>, CO está correlacionado ao aumento da temperatura de reação devido o pré-aquecimento no reformador. E a diminuiu significativamente das concentrações de O<sub>2</sub> N<sub>2</sub> ocorreu devido o novo sistema de coleta através das seringas de polipropileno que possibilitou uma menor contaminação da amostra com a entrada de ar que provavelmente ocorreu quando se utilizou os coletores de vidro.

No dia 05 mai. 2005 foi realizado o terceiro ensaio experimental do protótipo I (com o reator *shift*), conforme mostra a Figura 23 e Figura 26. Nesta nova configuração o gás de síntese proveniente do reformador passa próximo ao sistema de pré-aquecimento do reformador para se reaquecer e, em seguida, alimenta o reator *shift*. O esquema de reaquecimento dos gases de síntese provenientes do reformador desenvolvido no protótipo I, Figura 26, foi implementado com o objetivo de que a temperatura da reação *shift* fosse alcançada apenas com a temperatura do fluxo dos gases de síntese.

No terceiro ensaio experimental, estabeleceu-se o regime de operação após um tempo médio de, aproximadamente, 1 hora. Após atingir-se as seguintes temperaturas de operação, 1023 K no display do controlador de temperaturas do vaporizador e 923 K no display do controlador de temperaturas do reformador, iniciou-se o bombeamento da mistura volumétrica (água/EtOH na proporção de 0,95/1) numa vazão de 0,12 kg/h.

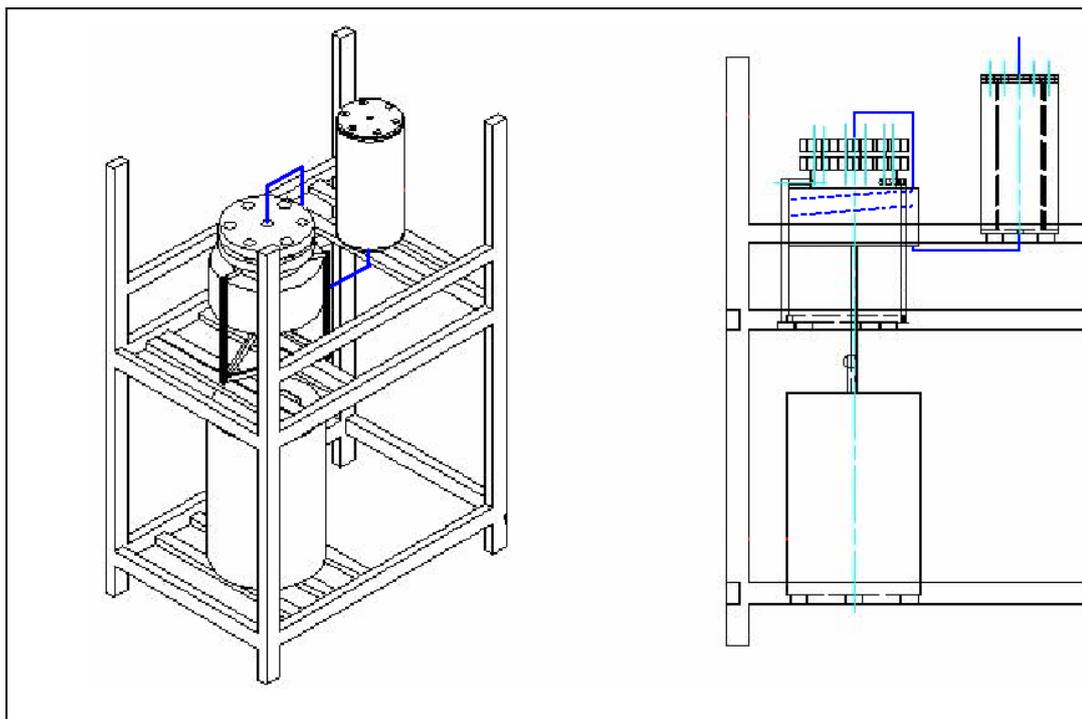


Figura 26 – Esquema do sistema de reforma a vapor de etanol – Protótipo I.

A Tabela 16 apresenta o resultado da análise cromatográfica dos gases de síntese obtido no terceiro ensaio experimental do sistema de reforma a vapor de etanol – Protótipo I (com o reator *shift*).

Tabela 16 – Resultado da análise do gás de síntese (3º ensaio com *shift* – Protótipo I).

Resultado da análise Cromatográfica - % mol/mol						
Amostra	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	54,2	14,8	11,7	12,8	1,9	3,4

\* incerteza analítica 1,5 %mol/mol

Os resultados obtidos no terceiro ensaio experimental do protótipo I com o reator *shift* não apresentaram o aumento significativo na produção de H<sub>2</sub> e, também, não apresentou diminuição da concentração de CO presente no fluxo dos gases de síntese produzidos no sistema de reforma a vapor conforme o esperado devido a presença do

reator *shift*. Tais resultados mostram que a reação *shift*, equação 26, não ocorreu devido às baixas temperaturas verificadas na saída do reator *shift*. Como o sistema de reaquecimento dos gases de síntese proposto, Figura 26, não foi suficiente para elevar a temperatura até a temperatura ótima da reação *shift*, aproximadamente 493 K, as reações *shift* esperadas não foram favorecidas, conseqüentemente, o equilíbrio da reação foi deslocado no sentido dos reagentes aumentando a concentração de CO e diminuindo a concentração de CO<sub>2</sub>.

Após a análise do resultado do terceiro ensaio experimental, realizou-se no dia 17 mai 2005 o quarto ensaio experimental do sistema de reforma a vapor de etanol – Protótipo I (com o reator *shift*). No quarto ensaio experimental, observou-se um tempo médio de, aproximadamente, 1 hora para estabelecer-se o regime de operação. Foram adotadas temperaturas mais elevadas nos controladores de temperaturas do vaporizador e do reformador para se obter uma temperatura mais elevada no fluxo de gases de síntese provenientes do reformador. Desta forma, haveria uma melhora na condição termoquímica das reações dentro do leito catalítico do reator *shift*. Portanto, após atingirem-se as temperaturas de operação, 1073 K no display do controlador de temperaturas do vaporizador e 973 K no display do controlador de temperaturas do reformador, iniciou-se o bombeamento da mistura volumétrica (água/EtOH na proporção de 0,95/1) numa vazão de 0,12 kg/h. Para verificar a interferência da estabilidade térmica nas reações desse processo termoquímico as coletas foram realizadas em intervalos de tempo maiores que os anteriores. A Tabela 17 apresenta o resultado da análise cromatográfica dos gases de síntese obtido no quarto ensaio experimental do sistema de reforma a vapor de etanol – Protótipo I (com o reator *shift*). Analisando os resultados obtidos, observa-se que à medida que se atinge uma maior estabilidade térmica do sistema de reforma houve um leve aumento na produção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e uma pequena diminuição nas concentrações de CH<sub>4</sub> e CO o que indica uma condição um pouco mais favorável para as reações de reforma e para as reações *shift*. Porém, as condições termoquímicas para as reações no leito catalítico do reator *shift* não foram favorecidas, principalmente, devido a condições de temperatura do reator *shift* que através do sistema de reaquecimento não atingiu a temperatura desejada de 493 K.

Tabela 17 – Resultado da análise do gás de síntese (4º ensaio com *shift* – Protótipo I).

Resultado da análise Cromatográfica - % mol/mol						
Amostra	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	52,7	19,3	13,3	7,9	1,1	3,5
2	54,1	20,7	12,9	8,8	0,4	0,9
3	57,1	18,1	10,7	9,7	0,4	0,9

\* incerteza analítica  $\pm 0,3$  %mol/mol

Após um estudo dos resultados e da configuração do sistema de reforma a vapor proposto no protótipo I, foi desenvolvido uma nova configuração do sistema de reforma a vapor para o protótipo II, conforme mostra as Figura 27, Figura 28 e o Apêndice 1.

Desenvolveu-se esta nova configuração para o protótipo II com o objetivo de minimizar as perdas térmicas e, conseqüentemente, otimizar as condições termoquímicas do sistema de produção de H<sub>2</sub> através da reforma a vapor de etanol. Para minimizar as perdas térmicas projetou-se o vaporizador e o reformado conectados entre si. Para se obter um maior controle nas condições de operação das reações de reforma e *shift*, além dos 3 termopares externos, foram colocados mais 2 termopares internos, ou seja, um termopar dentro do leito catalítico de reforma e o outro no leito catalítico *shift*. Portanto, a minimização das perdas térmicas e o maior controle nas condições de operação das reações do sistema de reforma a vapor de etanol possibilitaram uma maior administração das condições termoquímicas do sistema de produção de hidrogênio.

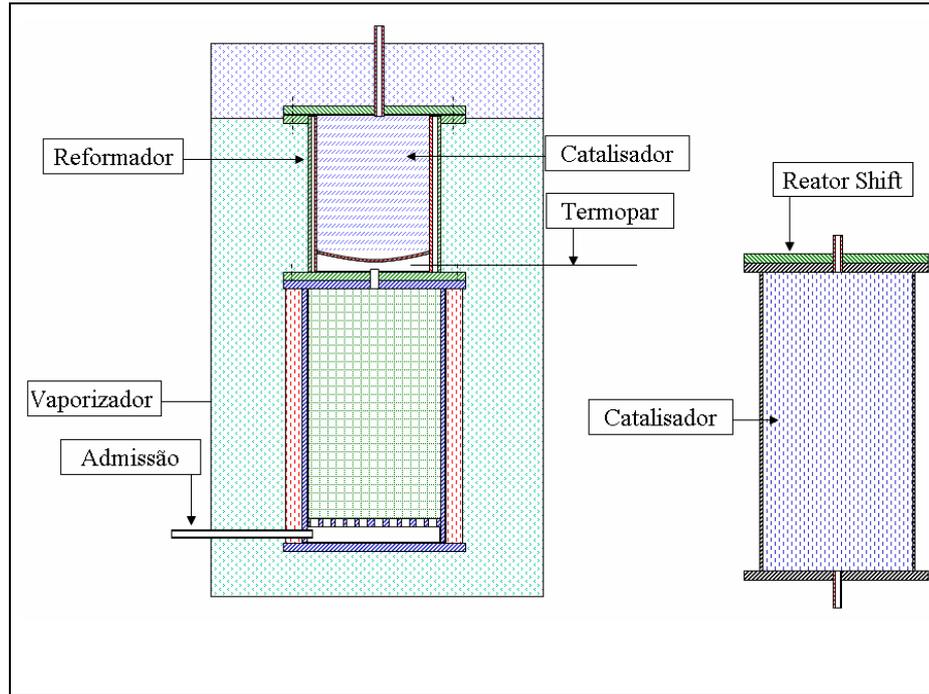


Figura 27 – Configuração do sistema de reforma a vapor: Protótipo II.



Figura 28 – Sistema de reforma a vapor de etanol: Protótipo II.

Após a construção do protótipo II, de acordo com a configuração proposta, Figura 27, realizou-se no dia 17 jun. 2005 o primeiro ensaio experimental do sistema de reforma a vapor do protótipo II (sem o reator *shift* e sem os 2 termopares internos). Esperou-se um tempo médio de cerca de 1 hora para estabelecer-se o regime de operação. Atingidas as temperaturas de operação, 923 K nos display dos controladores de temperaturas do vaporizador e do reformador, iniciou-se o bombeamento da mistura volumétrica (água/EtOH na proporção de 0,95/1). De tal forma que o vaporizador foi alimentado numa vazão de 0,12 kg/h. Os resultados do primeiro ensaio experimental do protótipo II são apresentados na Tabela 18.

Analisando os resultados obtidos no primeiro ensaio experimental do protótipo II, pode-se observar uma produção de hidrogênio bastante satisfatória quando comparada ao resultado obtido no primeiro ensaio experimental do protótipo I e às quantidades de produtos característicos da reforma a vapor de etanol obtidas por outros pesquisadores tais como mencionada por Brown, (2001). Além disso, esse primeiro ensaio experimental foi realizado sem o reator *shift* e, também, não haviam sido instalados todos os termopares no reformador, os quais auxiliarão no controle das condições de temperaturas no leito catalítico de reforma. As baixas quantidades de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> presentes indicam que o sistema de coleta foi eficiente não mascarando as amostras.

Tabela 18 – Resultado da análise do gás de síntese (1º ensaio sem *shift* – Protótipo II).

Resultado da análise Cromatográfica - % mol/mol						
Amostra	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	51,4	8,4	20,0	17,8	0,0	0,2
2	50,3	7,9	19,5	17,6	0,4	1,7
3	50,0	7,7	20,0	17,4	0,1	0,6
4	51,0	8,4	19,5	17,1	0,1	0,6

\* incerteza analítica  $\pm 1,2$  %mol/mol

As quantidades de  $\text{CH}_4$  presentes no fluxo dos gases de síntese do sistema de reforma do protótipo II apresentaram um aumento quando comparadas às quantidades obtidas nos ensaios com o protótipo I. Pode-se atribuir esse aumento, principalmente, às condições de temperatura do leito catalítico do reformador que proporcionou uma maior produção de  $\text{CH}_4$ . Esse resultado da análise dos gases de síntese do sistema de reforma a vapor foi utilizado para o dimensionamento do reator *shift* (Apêndice).

Após a construção do reator *shift* e sua instalação no sistema de reforma do protótipo II juntamente com mais componentes de controle de temperatura dos leitos catalíticos (termopares internos), realizou-se no dia 26 jul. 2005 um novo ensaio experimental do sistema de reforma a vapor do protótipo II (com o reator *shift*). O tempo médio para estabelecer-se o regime de operação foi de, aproximadamente, de 1 hora. Atingidas as temperaturas de operação, 923 K nos display do controlador de temperatura do vaporizador, 923 K no display do controlador de temperatura interna do leito catalítico do reformador e 523 K no display do controlador de temperatura interna do leito catalítico do reator *shift*, iniciou-se o bombeamento da mistura volumétrica (água/EtOH na proporção de 0,95/1) numa vazão de alimentação de 0,12 kg/h. Almejando verificar a eficiência do reator *shift* as amostras 1 e 2 foram coletadas na saída do reformador e as amostras 3 e 4 correspondem aos gases de síntese na saída do reator *shift*.

Os resultados do segundo ensaio experimental do protótipo II com a nova configuração de reforma a vapor proposta é apresentada na Tabela 19. Analisando os resultados obtidos, pode-se verificar que houve uma diminuição significativa nas quantidades de CO e  $\text{CH}_4$  presentes nos gases de síntese devido ao melhor controle das condições de temperaturas nos leitos catalíticos e, conseqüentemente, a reação *shift* representada pela equação (25) foi favorecida. Isto é, houve um aumento na produção de  $\text{H}_2$  e conversão de parte do CO em  $\text{CO}_2$ . Também, pode-se observar um aumento nas quantidades de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  que está correlacionado a falhas com a coleta das amostras.

Tabela 19 – Resultado da análise do gás de síntese (2º ensaio com *shift* – Protótipo II).

Resultado da análise Cromatográfica - % mol/mol						
Amostra	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	48,7	4,0	15,4	17,0	0,2	1,0
2	48,4	3,3	11,8	13,3	1,9	6,9
3	50,4	3,2	12,0	13,9	1,7	6,0
4	52,9	3,0	11,4	13,7	1,3	4,7

\* incerteza analítica  $\pm 0,7$  %mol/mol

Portanto, analisando-se os resultados dos ensaios experimentais, observa-se que no primeiro ensaio experimental do protótipo I devido a grande perda de calor o sistema de reforma não atingiu a faixa de temperatura ideal para propiciar as reações catalíticas do sistema de reforma a vapor de etanol. O sistema de coleta em coletores de gases propiciou a entrada de ar de modo que os resultados não foram os esperados. Entretanto, após as modificações no sistema de reforma do protótipo I e a mudança na coleta das amostras, verificou-se uma maior produção hidrogênio e uma diminuição significativa das concentrações de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> presentes no fluxo de gases de síntese. Apesar das modificações no protótipo I terem melhorado a produção de hidrogênio a falta de controle das condições de temperaturas reais dentro dos leitos catalíticos não possibilitou o controle termoquímico adequado para as reações envolvidas.

Em relação ao protótipo II a mudança na configuração do sistema de reforma a vapor proporcionou uma otimização do processo de reforma a vapor de etanol. Isto é, o protótipo II com uma configuração mais compacta e com um maior controle nas condições de operação do sistema de reforma a vapor houve uma maior estabilidade térmica o que favoreceu a administração das condições termoquímicas desejadas para as reações de reforma a vapor e para as reações *shift*. Desta forma, foi possível controlar a composição de equilíbrio das reações envolvidas para a maximização das

quantidades dos produtos desejados e minimização dos subprodutos e das reações paralelas.

## CAPITULO 6 – CONCLUSÕES

Conclui-se que através do estudo das condições de operação, identificando os diversos parâmetros associados ao processo termoquímico de reforma a vapor de etanol é possível dimensionar os componentes do sistema de reforma vapor e otimizar a produção de hidrogênio. Como o sistema de reforma a vapor de etanol envolve um conjunto de reações catalíticas, então o estudo dos parâmetros termoquímicos e termodinâmicos correlacionados às reações de reforma, tais como temperatura, pressão, relação molar  $H_2O/EtOH$  foram muito importantes para a construção e operação do sistema de reforma a vapor e, também, para aumentar a produção de hidrogênio. A análise das condições de operação e dos resultados obtidos no primeiro sistema de reforma a vapor “protótipo I”, foram importantes para realizar o dimensionamento do sistema de reforma a vapor de etanol do “protótipo II”. O sistema de reforma a vapor de etanol desenvolvido “protótipo II”, após a análise das condições de operação e dos resultados obtidos no “protótipo I”, apresentou baixas perdas térmicas e um maior controle das condições de operação o que proporcionou uma melhor administração das condições termoquímicas das reações envolvidas no processo. Portanto, para aumentar a produção de hidrogênio e diminuir os produtos indesejáveis foi necessário estudar o efeito destas condições de operação através dos ensaios experimentais realizados nos protótipos desenvolvidos.

Pode-se concluir, também, que os resultados obtidos são satisfatórios, principalmente, considerando que a quantidade de  $H_2$  e  $CO$  encontram-se na faixa verificada por outros pesquisadores. Além disso, após a instalação do reator *shift* e com as modificações no protótipo II (instalação de controles das temperaturas internas dos leitos catalíticos), as quantidades de  $CO$  e  $CH_4$  diminuíram e a produção de  $H_2$ , conseqüentemente, aumentou devido ao maior controle das condições termoquímicas das reações envolvidas no processo de reforma a vapor de etanol. Desta forma, verifica-se que o sistema de reforma a vapor de etanol proposto é capaz de fornecer  $H_2$  suficiente para acionar uma célula a combustível do tipo PEM de 1 kW.

Portanto, a utilização do etanol para a produção de hidrogênio através do processo termoquímico de reforma a vapor é tecnicamente viável. Então, pode-se concluir que a reforma a vapor de etanol consiste numa importante rota para obtenção de hidrogênio combustível, o qual pode ser utilizado para gerar eletricidade em célula a combustível possibilitando que o hidrogênio se torne um insumo energético alternativo e renovável para o país. O desenvolvimento desta tecnologia, também, contribui para o desenvolvimento da geração distribuída e descentralizada de energia. Além disso, contribui para o desenvolvimento da tecnologia do hidrogênio combustível no país, o qual pode ser utilizado em veículos elétricos equipados com células a combustível e, desta forma, contribuir para a diminuição das emissões de poluentes ao meio ambiente.

Como sugestões para trabalhos futuros, podem-se citar o estudo e a preparação de outros tipos de catalisadores para promover a reforma a vapor de etanol. Desta forma, pode-se dar mais ênfase na parte experimental do sistema de reforma a vapor de etanol previamente desenvolvido, promovendo estudos experimentais das variações das condições de operação do sistema de reforma a vapor.

Outra sugestão seria a realização de análises energética, exergética e econômica para a otimização dos protótipos I e II.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREW, E.; ROBERT, W.; JAY, O.; KELLER, D.; Thermodynamic analysis of hydrogen production steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, V.28, p. 159-167, 2003.

APPLEBY, A.J.; **Characteristics Of Fuel Cell Systems**; In: Blomen, L.J.M.J. And Mugerwa, M.N. (Eds.); Fuel Cell Systems; 1 Edição. New York: Plenum Press, Cap.5, p.157-199, 1993.

BATISTA, M.; RUDYE, K.; SANTOS, S.; ELISABETE, M.; JOSÉ, M.; EDSON, A.; “Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol”; **Journal of Power Sources**, v.124, p. 99-103, 2003.

BENITO, M.; SANZ, J.; ISABEL, R.; PADILLA, R.; ARJONA, R.; DAZA, L.; Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, 7p, In Press: Available online 28 Feb., 2003.

BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY. **Portal célula a combustível**. Disponível em: <[www.celulaacombustivel.com.br](http://www.celulaacombustivel.com.br)>. Acesso em: 14 março 2005.

BROWN, L.F.; A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. **International Journal Hydrogen Energy**, v.26, p. 381–97, 2001.

BUKERT, C.A.V.; **Separação de glicose, frutose, oligossacarídeos e dextranas utilizando zeólitas**. Campinas, 159p, Tese (Doutorado em Engenharia de alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

FATSIKOATAS, A.; KONDARIDES, D.; VERYKIOS, X.; Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, v.75, Issues 1–4, p. 145–155, 2002.

FRENI, S.; MAGGIO, G.; CAVALLARO, S.; Ethanol Steam Reforming in a Molten Carbonate Fuel Cell: a Thermodynamic Approach; **Journal Power Sources**, v.62, p. 67-73, 1996.

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERIET, F.; Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H<sub>2</sub> production for MCFC. **Journal Power Sources**, v.108, Issues 1-2, p. 53-57, 2002.

FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; GEANA, D.; A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.25, Issue 1, p. 31-45, 2000.

HUANG, J.; EL-AZZAMI, L; HO, W.S.W.; Modeling of CO<sub>2</sub> selective water gas shift membrane reactor for fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v.261, Issues 1-2, p. 67-75, 2005.

IOANNIDES, T.; Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications. **Journal Power Sources**, v.92, Issues 1-2, p. 17-25, 2001.

LEAL, E.M.; **Análise Técnico-Econômica de Sistemas de Cogeração Utilizando Células de Combustível: Estudos de Casos**; Guaratinguetá, 199p, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica–Transmissão e Conversão de Energia), Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, 2000.

LLORCA, J.; PISCINA, P.R.; SALES, J.; HOMS, N.; **Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts**, Chem. Commun. 2001, 641p.

MAGGIO, G.; FRENI, S.; CAVALLARO, S.; Light Alcohols/Methane Fuelled Molten Carbonate Fuel Cells: A Comparative Study; **Journal Power Sources**, v.74, n.1, p. 17-23, 1998.

MARIN, N.A.J.; CAMARGO, J. C.; SILVA, E. P.; CARLA KAZUE NAKAO CAVALIERO, C. K. N.; Elaboração do Catalisador Escolhido para Implementação do Protótipo de Reformador de Etanol Fundamentado no Processo de Reforma-Vapor. **Relatório Técnico do P&D ANEEL CEMIG nº 1.192/2003**; referente ao 5º e 6º relatório técnico. Campinas, 18 p.; 2004.

MARIN, N.A.J.; CAMARGO, J. C.; SILVA, E. P.; CARLA KAZUE NAKAO CAVALIERO, C. K. N.; Catalisadores para o Processo de Reforma a vapor do Etanol

Parte VIII: Sistemas de Purificação de Hidrogênio por Adsorção Molecular. **Relatório Técnico do P&D ANEEL CEMIG nº 1.192/2003**. Campinas, 11 p.; 2005.

MATHIAK, J.; HEINZEL, A.; ROES, J.; KALK, TH.; KRAUS, H.; BRANDT, H.; Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kW<sub>el</sub> PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.131, p. 112-119, 2004.

PERRY R. H. **Chemical Engineers' Handbook**; prepared by a staff of specialists under the editorial direction of late editor Robert H. Perry : 7th ed. editor, Don W. Green : associate editor, James O'Hara Maloney; ISBN 0-07-049841-5; McGraw-Hill, 1997.

RESENDE, F. L. P.; **Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa**. Campinas, 135p, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002

SILVA, E.P. **Introdução à tecnologia e economia do hidrogênio**. Campinas: Editora da Unicamp; p. 5-15, 1991.

SILVA, M.E; SOUZA, A. C.; SILVEIRA, J. L.; SOSA, M. I.; Preliminary technical analysis of ethanol reforming to operation of molten carbonate fuel cell. In: **ENCIT'2004 - 10th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering**, 2004, Rio de Janeiro. Proceedings. Rio de Janeiro: ABCM, 2004. v.1, p. 1-10.

SILVEIRA, J.L.; LEAL, E.M.; Análise do Uso de Etanol em Células de Combustível do Tipo Carbonato Fundido; **Anais da Jornada de Iniciação Científica e de Pós-Graduação**, 2001, Guaratinguetá.CD-ROM, pp. 1-6.

SOLTERMANN, O. E.; SILVA, E. P.; Comparative study between the hysolar project and a hypothetical international project in brazil for hydrogen production and exportation (bhp) from photovoltaic energy and secondary hydroelectricity combined supply. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, p. 735-739, 1998.

SOSA, M.I.; FUSHIMI, A.; La Cogeneración em el Contexto de las Tecnologías de Conversión Energética del Futuro, **AVERMA-Avances em Energias Renovables y Médio Ambiente, Resistência**, Argentina, v.4, n.2, p. 01-07, 2000.

SOSA, M.I.; SILVEIRA, J. L.; SILVA, M. E.; MARTINELLI, L. C.; REIS, J. A.; **Análise Termodinâmica da Reforma a Vapor de Etanol**: Relatório Técnico do P&D ANEEL CEMIG, nº 1.192/2003, Guaratinguetá, 12/2003.

SOUZA, A.C.C.; **Análise Técnica e Econômica de um Reformador de Etanol para Produção de Hidrogênio**. Guaratinguetá, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

SUZUKI, K.; VELU, S.; SATOH, N.; Gopinath C. S., Oxidative reforming of bio-ethanol over CuNiZnAl mixed oxide catalysts for hydrogen production, **Catalysis Letters**, v.82, p. 145-152, 2002.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Energy Efficiency and Renewable Energy – Energy Information Portal**. Disponível em: <<http://www.eere.energy.gov/>>. Acesso em: 09 maio 2005.

VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P.; DHINGRA, S. C.; Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.21, Issue 1, p. 13-18; 1996.

## BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS

CHAGAS, A. P.; **Termodinâmica Química: fundamentos, métodos e aplicação**; Campinas. ISBN 85-268-0466-9; Editora da Unicamp, 409p, 1999.

CASTELLAN, G.; **Fundamentos da Físico/Química**; 1ª Edição. Rio de Janeiro. ISBN 85-216-0489-0; Editora LTC, 527p, 1986.

TWIGG, M. V. **Catalyst Handbook**, 2ª Edição. Editora Manson. Londres, Inglaterra. 608p, 1996.

ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. **Catalysis – science and technology**, Editora springer-verlag. V.5, 280 p, 1984.

TROY, A. S.; RODNEY, L. B.; Thermodynamic equilibrium calculations of hydrogen production from the processes of dimethyl ether steam reforming and partial oxidation, **Journal of Power Sources**, 13 p, Available online 27 June, 2005.

KLOUZ, V.; FIERRO, V.; DENTON, P.; KATZ, H.; LISSE, J. P.; BOUVOT-MAUDUIT, S.; MIRODATOS, C.; Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation. **Journal of Power Sources**, v.105, p. 26-34, 2002.

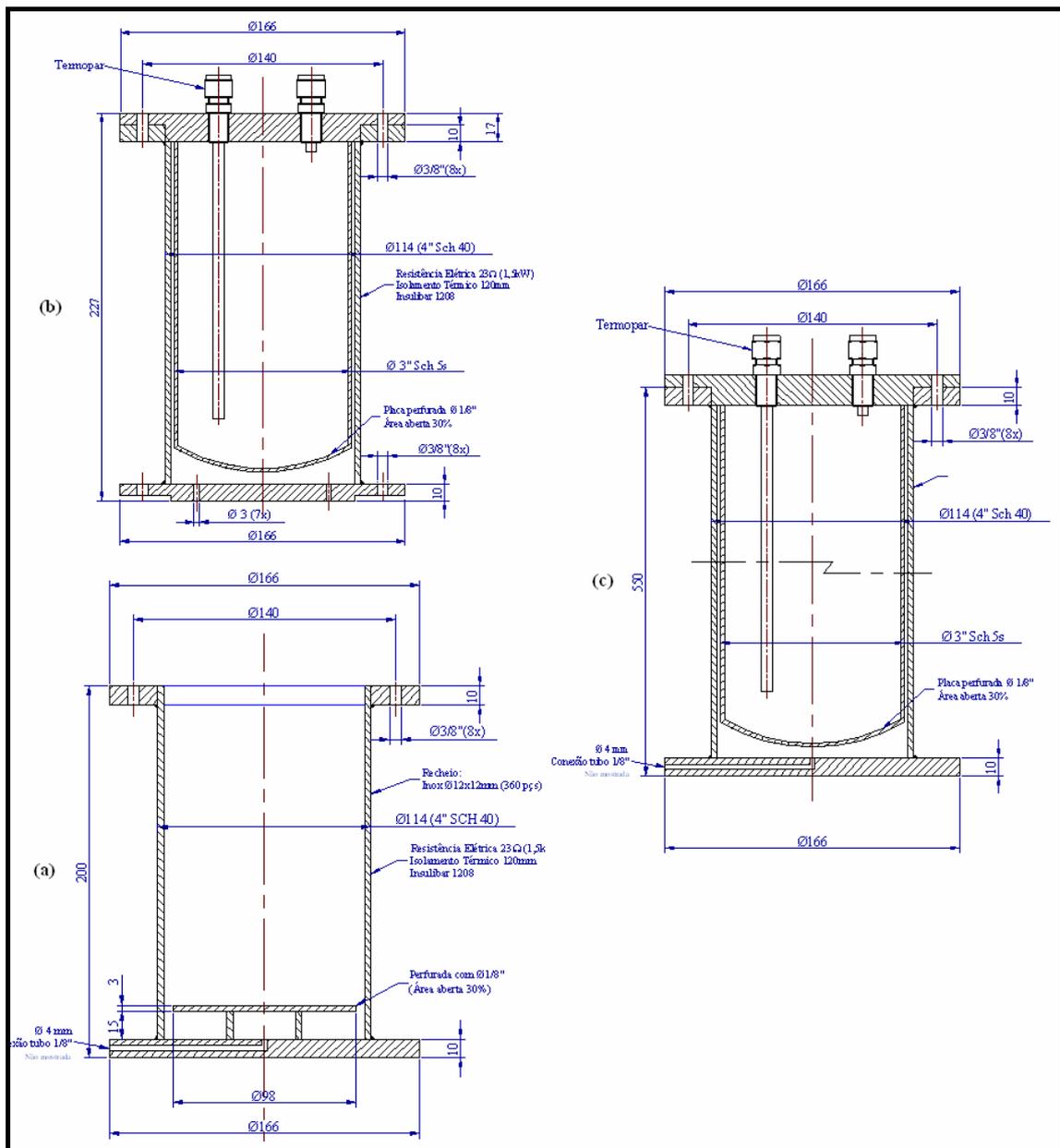
FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C.; Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v.145, p. 659-666, 2005.

CHEN, G.; YUAN, Q.; LI, H.; LI, S. CO selective oxidation in a microchannel reactor for PEM fuel cell. **Chemical Engineering Journal**, v.101, p. 101-106, 2004.

## APÊNDICE – COMPONENTES DO SISTEMA DE REFORMA A VAPOR PROTÓTIPO II

### A1.1 – Componentes do sistema de reforma a vapor Protótipo II:

(a) Vaporizador; (b) Reformador; (c) reator *shift*



## ANEXOS – CONSTANTES FÍSICAS E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS QUÍMICAS

### ANEXO A – Grandezas e unidades SI

Grandeza física	Nome da unidade	Símbolo	Expressão em termo das unidades fundamentais SI
Comprimento	metro	m	m
Massa	quilograma	kg	kg
Tempo	segundo	s	s
Corrente elétrica	ampere	A	A
Temperatura termodinâmica	kelvin	K	K
Quantidade de substância	mol	mol	mol
Intensidade luminosa	candela	cd	cd
Frequência	hertz	Hz	s <sup>-1</sup>
Força	newton	N	m kg s <sup>-2</sup>
Energia, trabalho, calor	joule	J	N m = m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
Potência	watt	W	J s <sup>-1</sup> = m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
Carga elétrica	coulomb	C	A s
Potencial elétrico	volt	V	J C <sup>-1</sup> = m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
Capacitância elétrica	farad	F	J V <sup>-1</sup> = m <sup>-2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>
Resistência elétrica	ohm	Ω	V A <sup>-1</sup> = m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-2</sup>
Condutância elétrica	siemens	S	Ω <sup>-1</sup> = m <sup>-2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>3</sup> A <sup>2</sup>
Fluxo magnético	weber	Wb	V s = m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
Densidade de fluxo	tesla	T	V s m <sup>-2</sup> = kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
Indutância	henry	H	V A <sup>-1</sup> s = m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
Temperatura Celsius <sup>a</sup>	grau celsius	°C	K
Ângulo plano <sup>b</sup>	radiano	rad	1 <sup>c</sup>
Ângulo sólido <sup>b</sup>	esterradiano	sr	1 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> A temperatura Celsius é definida como:  $\theta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273,15 \text{ K}$

<sup>b</sup> Os símbolos rd e sr podem ser incluídos ou omitidos nas expressões para as unidades derivadas. <sup>c</sup> O “1” indica uma grandeza adimensional.

**ANEXO B** – Unidades não pertencentes ao SI, porém usadas com SI.

Grandeza física	Nome da unidade	Símbolo	Expressão em termo das unidades fundamentais SI
Tempo	minuto	min	60s
Tempo	hora	h	3600s
Tempo	dia	d	86400s
Ângulo plano	grau	°	$(\pi/180)$ rad
Volume	litro	L, l	$10^{-3} \text{ m}^3 = \text{dm}^3$
Massa	tonelada	t	$10^3 \text{ kg} = \text{Mg}$
Comprimento	ångstron	Å	$10^{-10} \text{ m}$
Pressão	bar	bar	$10^5 \text{ Pa} = 10^3 \text{ h Pa}$
Energia	elétron-volt	eV	$1,6022 \times 10^{-19} \text{ kg}$
Massa	unidade de massa unificada	u	$1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$

**ANEXO C** – Algumas constantes físicas fundamentais.

Nome	Símbolo	Valor
Carga elétrica elementar	$e$	$1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Plank	$h$	$6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante de Avogrado	$L, Na$	$6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$F$	$9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante dos gases	$R$	$8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k$	$1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Temperatura do ponto triplo da água	$T_{tp}(H_2O)$	273,16 K
Temperatura do “Ponto zero” da escala Celsius	$T(^{\circ}C)$	273,15 K
Volume molar de um gás ideal 0,1 Mpa e 273 K)	$V_0$	$22,711 \text{ L mol}^{-1}$

## ANEXO D – Propriedades termodinâmicas de compostos orgânicos.

Substância (estado), observações	$\frac{\Delta_f H^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\ln K^\theta$	$\frac{\mu^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{S^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{C_p^\theta}{kJmol^{-1}}$
Acetaldeído, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>(g)</sub>	-166,20	51,99	-128,90	250,20	57,30
Acetileno, C <sub>2</sub> H <sub>2(g)</sub>	226,70	-84,38	209,20	200,80	43,90
Ácido acético, C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2(l)</sub>	-484,50	157,30	-389,90	159,80	124,30
Ácido acético, C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2(ao)</sub>	-485,76	159,90	-396,46	178,70	
Ácido acético, C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2(ai)</sub>	-486,01	149,00	-369,31	86,60	-6,30
Ácido fórmico, CH <sub>2</sub> O <sub>2(l)</sub>	-424,72	145,80	-361,35	128,95	99,04
Ácido fórmico, CH <sub>2</sub> O <sub>2(ao)</sub>	-425,43	150,20	-372,30	163,00	
Ácido fórmico, CH <sub>2</sub> O <sub>2(ai)</sub>	-425,55	141,60	-351,00	92,00	-87,90
<i>i</i> -butano, C <sub>4</sub> H <sub>10(g)</sub>	-134,52	8,37	-20,76	294,75	96,80
<i>n</i> -butano, C <sub>4</sub> H <sub>10(g)</sub>	-126,15	6,87	-17,03	310,23	97,4
Dietiléter, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>(l)</sub>	-279,50	49,57	-122,90	253,00	
Etano, C <sub>2</sub> H <sub>6(g)</sub>	-84,68	13,24	-32,82	229,60	52,63
Etanol, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>(l)</sub>	-277,69	70,50	-174,78	160,70	111,46
Etileno, C <sub>2</sub> H <sub>4(g)</sub>	52,26	-27,49	68,15	219,56	43,56
Fenol, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>(s)</sub>	-165,00	20,34	-50,42	144,00	127,40
Formaldeído, CH <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-108,57	41,36	-102,53	218,77	35,40
Heptano, C <sub>7</sub> H <sub>16(l)</sub>	-224,40	-0,40	1,00	328,60	224,36
Metano, CH <sub>4(g)</sub>	-74,81	20,46	-50,72	186,26	35,31
Metanol, CH <sub>4</sub> O <sub>(l)</sub>	-238,66	67,07	-166,27	126,8	81,60
Propano, C <sub>3</sub> H <sub>8(g)</sub>	-103,80	9,47	-23,47	269,90	73,51
<i>i</i> -Propanol, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>(l)</sub>	-318,00	72,77	-180,40	180,60	
<i>n</i> -Propanol, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>(l)</sub>	-304,60	68,86	-170,70	193,00	

**ANEXO E – Propriedades termodinâmicas de compostos inorgânicos.**

Substância (estado), observações	$\frac{\Delta_f H^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\ln K^\theta$	$\frac{\mu^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{S^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{C_p^\theta}{kJmol^{-1}}$
<b>Argônio</b>					
Ar <sub>(g)</sub>	0	0	0	154,84	20,79
Ar <sub>(ao)</sub>	-12,10	-6,62	16,40	59,40	
Ar <sup>+</sup> <sub>(g)</sub>	1526,76				
<b>Cádmio</b>					
Cd <sub>(s)</sub>	0	0	0	51,76	25,98
Cd <sub>(g)</sub>	112,01	-31,22	77,41	167,75	20,79
CdO <sub>(s)</sub>	-258,20	92,13	-228,40	54,80	43,43
<b>Carbono</b>					
C <sub>(s)</sub> , grafite	0	0	0	5,740	8,53
C <sub>(s)</sub> , diamante	1,90	-1,17	2,90	2,38	6,11
C <sub>(g)</sub>	716,69	-270,80	671,26	158,10	20,84
C <sup>+</sup> <sub>(g)</sub>	1809,44				
CO <sub>(g)</sub>	-110,53	55,33	-	197,67	29,14
CO <sub>2(g)</sub>	-393,51	159,10	-	213,74	37,11
CO <sub>2(ao)</sub>	-413,80	155,7	385,98	117,6	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>(ao)</sub>	-691,99	236,70	-586,77	91,20	
CCl <sub>4(l)</sub>	-135,44	26,31	-65,21	216,40	131,75
CS <sub>2(l)</sub>	89,70	-26,33	65,27	151,34	75,7
HCN <sub>(g)</sub>	135,10	-50,30	124,7	201,78	35,86
HCN <sub>(ao)</sub>	107,10	-48,28	119,70	124,70	

Substância (estado), observações	$\frac{\Delta_f H^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\ln K^\theta$	$\frac{\mu^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{S^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{C_p^\theta}{kJmol^{-1}}$
<b>Cobre</b>					
$Cu_{(s)}$	0	0	0	30,40	24,81
$Cu_{(g)}$	338,32	-120,4	298,58	166,38	20,79
$Cu^+_{(g)}$	1089,99				
$Cu^{2+}_{(g)}$	3054,07				
$Cu^+_{(ao)}$	71,67	-20,16	49,98	40,60	
$Cu^{2+}_{(ao)}$	64,77	-26,42	65,49	-99,60	
$Cu_2O_{(s)}$	-168,60	58,89	-146,0	93,14	63,44
$CuO_{(s)}$	-157,30	52,32	-129,70	42,63	42,30
<b>Cromo</b>					
$Cr_{(s)}$	0	0	0	2,77	23,35
$Cr_{(g)}$	396,60	-141,90	351,80	174,50	20,79
$Cr^+_{(g)}$	1055,62				
$Cr^{2+}_{(g)}$	2655,71				
$Cr^{3+}_{(g)}$	5648,40				
$Cr^{6+}_{(g)}$	25849,00				
$Cr^{2+}_{(ao)}$	-143,50				
$Cr_2O_3_{(s)}$	-1139,70	426,80	-1058,1	81,20	118,74
$CrO_3_{(s)}$	-598,50				
$CrO_4^{2-}_{(ao)}$	-881,15	293,60	-727,75	50,21	
$Cr_2O_7^{2-}_{(ao)}$	-1409,30	524,80	-	261,90	
$HCrO_4^-_{(ao)}$	-878,20	308,50	-764,70	184,10	

Substância (estado), observações	$\frac{\Delta_f H^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\ln K^\theta$	$\frac{\mu^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{S^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{Cp^\theta}{kJmol^{-1}}$
<b>Enxofre</b>					
S <sub>(s)</sub> , rômboico	0	0	0	31,80	22,64
S <sub>(s)</sub> , monoclinico	0,33				
S <sub>(g)</sub>	278,81	-96,10	238,25	167,82	23,67
S <sup>2-</sup> <sub>(g)</sub>	634,00				
S <sup>2-</sup> <sub>(ao)</sub>	33,10	-34,61	85,80	-14,60	
SO <sub>2(g)</sub>	-296,83	121,09	-	248,22	39,87
SO <sub>2(ao)</sub>	-322,98	121,28	-	161,90	
H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub>	-20,30	13,54	-33,56	205,79	34,23
H <sub>2</sub> S <sub>(ao)</sub>	-39,70	11,23	-27,83	121,00	
H <sub>2</sub> SO <sub>4<sup>-</sup>(ao)</sub>	-887,34	304,90	-755,91	131,80	-84,00
H <sub>2</sub> SO <sub>4(l)</sub>	-813,99	278,30	-	288,23	138,91
<b>Ferro</b>					
Fe <sub>(s)</sub>	0	0	0	27,28	25,10
Fe <sub>(g)</sub>	416,30	-149,50	370,70	180,49	25,68
Fe <sup>+</sup> <sub>(g)</sub>	1181,98				
Fe <sup>2+</sup> <sub>(g)</sub>	2749,93				
Fe <sup>3+</sup> <sub>(g)</sub>	5712,80				
Fe <sup>2+</sup> <sub>(ao)</sub>	-89,10	31,83	-78,90	-137,70	
Fe <sup>3+</sup> <sub>(ao)</sub>	-48,50	1,896	-4,70	-315,90	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub> , hematita	-824,20	299,40	-742,20	87,40	103,85
Fe <sub>3</sub> O <sub>4(s)</sub> , magnetita	-1118,40	409,60	-1015,4	146,40	143,43
FeS <sub>2(s)</sub> , pirita	-178,20	67,32	-166,90	52,93	62,17
FeS <sub>2(s)</sub> , marcassita	-154,80				
Fe <sub>3</sub> C <sub>(s)</sub> , cementita	25,10	-8,11	20,10	104,60	105,90
FeCO <sub>3(s)</sub> , siderita	-740,57	268,90	-666,67	92,90	82,13

Substância (estado), observações	$\frac{\Delta_f H^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\ln K^\theta$	$\frac{\mu^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{S^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{Cp^\theta}{kJmol^{-1}}$
<b>Hélio</b>					
He <sub>(g)</sub>	0	0	0	126,15	20,79
He <sup>+</sup> <sub>(g)</sub>	2378,50				
He <sub>(ao)</sub>	-1,70	-7,95	19,70	54,40	
<b>Hidrogênio</b>					
H <sub>(g)</sub>	217,97	-81,98	203,25	114,71	20,78
H <sup>+</sup> <sub>(g)</sub>	1536,20				
H <sub>(ao)</sub>	0	0	0	0	0
H <sup>-</sup> <sub>(g)</sub>	138,99				
D <sub>(g)</sub>	221,67	-83,30	206,51	123,35	20,79
H <sub>2(g)</sub>	0	0	0	130,68	28,82
D <sub>2(g)</sub>	0	0	0	144,96	29,20
HD <sub>(g)</sub>	0,318	0,591	-1,4614	143,8011	29,196
OH <sub>(g)</sub>	38,95	-13,81	34,23	183,75	29,89
OH <sup>-</sup> <sub>(g)</sub>	-143,50				
OH <sup>-</sup> <sub>(ao)</sub>	-229,99	63,43	-	-10,75	-148,50
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-285,83	95,65	-	69,91	75,29
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-241,82	92,20	-	188,83	33,58
D <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-294,60	98,20	-	75,94	84,35
<b>Níquel</b>					
Ni <sub>(s)</sub>	0	0	0	29,87	26,07
Ni <sub>(g)</sub>	429,70	-155,10	384,50	182,19	23,36
Ni <sup>+</sup> <sub>(g)</sub>	1172,17				
Ni <sup>2+</sup> <sub>(g)</sub>	2931,39				
Ni <sup>2+</sup> <sub>(ao)</sub>	-54,00	18,39	-45,60	-128,90	
NiO <sub>(s)</sub>	-239,70	85,39	-211,70	37,99	44,31
NiSO <sub>4(s)</sub>	-872,92	306,40	-759,70	92,00	138,00
NiSO <sub>4(ao)</sub>	-949,30	324,00	-803,30	-18,00	

Substância (estado), observações	$\frac{\Delta_f H^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\ln K^\theta$	$\frac{\mu^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{S^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{C_p^\theta}{kJmol^{-1}}$
<b>Nitrogênio</b>					
N <sub>(g)</sub>	472,70	-183,80	455,56	153,30	20,79
N <sup>+</sup> <sub>(g)</sub>	1882,14				
N <sub>2(g)</sub>	0	0	0	191,61	29,13
N <sup>2+</sup> <sub>(g)</sub>	1509,58				
NO <sub>(g)</sub>	90,25	-34,91	86,55	210,76	29,84
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> <sub>(ao)</sub>	-104,60	12,99	-32,20	123,00	-97,50
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>(ao)</sub>	-205,00	43,86	-108,74	146,40	-86,60
N <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	82,50	-42,03	104,20	219,85	38,45
N <sub>2</sub> O <sub>3(g)</sub>	83,72	-56,25	139,46	312,28	65,61
N <sub>2</sub> O <sub>4(l)</sub>	-19,50	-39,34	97,54	209,20	142,70
N <sub>2</sub> O <sub>4(g)</sub>	9,16	-39,49	97,89	304,29	77,28
N <sub>2</sub> O <sub>5(g)</sub>	11,30	-46,43	115,10	355,70	84,50
NH <sub>3(g)</sub>	-46,11	6,64	-16,45	192,45	35,06
NH <sub>3(ao)</sub>	-80,29	10,69	-26,50	111,30	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <sub>(ao)</sub>	-132,51	31,99	-79,31	113,40	79,90
<b>Oxigênio</b>					
O <sub>(g)</sub>	249,17	-93,47	231,73	161,06	21,91
O <sup>+</sup> <sub>(g)</sub>	1568,77				
O <sup>-</sup> <sub>(g)</sub>	101,63				
O <sup>2-</sup> <sub>(g)</sub>	792,00				
O <sub>2(g)</sub>	0	0	0	205,14	29,36
O <sub>2(ao)</sub>	-11,70		16,40	110,90	
O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <sub>(g)</sub>	1171,52				
O <sub>3(g)</sub>	142,70	-65,83	163,20	238,93	39,20
O <sub>3(ao)</sub>	125,90	-70,23	174,10	146,00	

Substância (estado), observações	$\frac{\Delta_f H^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\ln K^\theta$	$\frac{\mu^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{S^\theta}{kJmol^{-1}}$	$\frac{Cp^\theta}{kJmol^{-1}}$
<b>Platina</b>					
Pt <sub>(s)</sub>	0	0	0	41,63	25,86
Pt <sub>(g)</sub>	378,20	-137,00	339,70	167,05	20,79
<b>Silício</b>					
Si <sub>(s)</sub>	0	0	0	18,83	20,00
Si <sub>(g)</sub>	455,60	-165,90	411,30	167,97	22,25
SiO <sub>2(s)</sub> , quartzo	-910,04	345,50	-856,64	41,84	44,43
SiO <sub>2(s)</sub> , cristobalita	-909,48	345,10	-855,43	42,68	44,18
SiO <sub>2(s)</sub> , tridimita	-909,06	345,00	-855,26	43,50	44,60
SiO <sub>2(am)</sub>	-903,49	343,10	-850,70	46,90	44,40
<b>Zinco</b>					
Zn <sub>(s)</sub>	0	0	0	41,63	25,40
Zn <sub>(g)</sub>	130,73	-38,38	95,15	160,98	20,79
Zn <sup>+</sup> <sub>(g)</sub>	1043,31				
Zn <sup>2+</sup> <sub>(g)</sub>	2782,78				
Zn <sup>2+</sup> <sub>(ao)</sub>	-153,89	59,32	-147,06	-112,10	46,00
ZnO <sub>(s)</sub>	-348,28	128,40	-318,30	43,64	40,25

(s) = sólido; (l) = líquido; (g) = gasoso; (am) = amorfo;

(ai) = solução aquosa,  $p^\theta$ ,  $m_{\pm} = 1$  mol/kg (exatamente);

(ao) = solução aquosa,  $p^\theta$ ,  $m = 1$  mol/kg (exatamente);

ANEXOS (A, B, C, D e E) – Fonte: CHAGAS, A. P.; *Termodinâmica Química*.  
Campinas: Editora da Unicamp, 1999.

## ANEXO F – Propriedades do Hidrogênio.

Propriedades	Hidrogênio	Propriedades	Hidrogênio
Fórmula	H <sub>2</sub>	Pressão crítica	12,8 atm
Peso molecular	2 g/mol	Calor latente de vaporização	216,1 kcal/mol
Massa atômica	1,00794	Calor de vaporização	0,46 kg/mol
Raio atômico	78 pm	Calor de atomização	218 kg/mol
Densidade do líquido (1atm)	70,8 kg/m <sup>3</sup>	Calor de fusão	0,12 kg/mol
Densidade do gás (20°C e 1atm)	0,083 kg/m <sup>3</sup>	Condutividade térmica [300K]	0,1815 W/m.K
Gravidade específica do gás (20°C e 1atm)	0,06952	Limetes de flamibilidade no ar	4,1 – 74,2% volume
Gravidade específica do líquido (1atm)	0,07083	Limetes de flamibilidade no oxigênio	4,6 – 93,9% volume
Volume específico (21°C e 1atm)	11,98 m <sup>3</sup> /kg	Limetes de detonação no oxigênio	18,3 – 58,9% volume
Estado físico (T.A.)	Gasoso	Temperatura de autoignição (1atm)	584 °C
Ponto de fusão (1atm)	-259,1 °C	Coeficiente de expansão (L → G, 20°C)	1 para 851
Ponto de ebulição (1atm)	-252,8 °C		

Fonte: BRASIL H<sub>2</sub> FUEL CELL ENERGY, 2005.