

ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DE UM REFORMADOR DE ETANOL PARA  
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

ANTONIO CARLOS CAETANO DE SOUZA

Dissertação apresentada na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica (Área de Transmissão e Conversão de Energia).

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

Co-Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Sosa

Guaratinguetá

2005



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**“ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DE UM REFORMADOR DE ETANOL”.  
PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO”**

**ANTONIO CARLOS CAETANO DE SOUZA**

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

**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA**

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

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

**BANCA EXAMINADORA:**

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

**Profa. Dra. DIOVANA APARECIDA DOS SANTOS NAPOLEÃO**  
Unesp-Feg

**Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA**  
Unisal

Fevereiro de 2005

**DADOS CURRICULARES****ANTONIO CARLOS CAETANO DE SOUZA**

NASCIMENTO	10.05.1980 - SANTOS/SP
FILIAÇÃO	Antonio Carlos Alves de Souza Mariângela Goulart Caetano de Souza
1998 / 2002	Curso de Graduação em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista
2003 / 2005	Mestrado em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente eu agradeço o Prof. Dr. José Luz Silveira, pela sua orientação e pelas oportunidades abertas no período da realização do mestrado. Também agradeço a co-orientadora, a Profa. Dra. Maria Isabel Sosa, pelo suporte, o que contribuiu fortemente para este projeto.

Agradeço aos colegas de trabalho da pós-graduação em especial: Márcio Evaristo Silva, Luiz Carlos Martinelli Jr., Paulo Henrique Dias, Julio Damato, Ricardo de Castro Villela, Carlos Augusto (Carlinhos), entre outros.

E finalmente agradeço aos meus pais, Antonio Carlos e Mariângela, e a minha irmã, Cléo, que me apoiaram neste trabalho e em outras atividades relacionadas à pós graduação, realizadas ou a realizar.

## **APOIO FINANCEIRO**

**ESTE TRABALHO CONTOU COM O APOIO FINANCEIRO DA CAPES,  
COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL  
SUPERIOR, ATRAVÉS DO PROGRAMA DE BOLSAS DE MESTRADO.**

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABELAS	11
RESUMO	14
<i>ABSTRACT</i>	15
LISTA DE ABREVIATURAS	16
NOMENCLATURA	17
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	20
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	20
1.2 CONTEÚDO DO TRABALHO.....	22
CAPÍTULO 2 - CONCEITOS TEÓRICOS .....	24
2.1 O HIDROGÊNIO .....	24
2.2 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL .....	25
2.3 PRINCIPAIS FONTES DE HIDROGÊNIO.....	34
2.4 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	40
2.5 CATALISADORES .....	51
2.6 PURIFICADORES .....	52
2.7 ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO.....	53
2.8 SEGURANÇA.....	57
CAPÍTULO 3 - A REFORMA A VAPOR DE ETANOL.....	58
3.1 O REFORMADOR DE ETANOL .....	58
3.2 A CONFIGURAÇÃO ESCOLHIDA PARA O REFORMADOR .....	59
3.3 REAÇÕES QUÍMICAS DA REFORMA A VAPOR DE ETANOL .....	60
3.4 CATALISADORES PARA A REFORMA A VAPOR DE ETANOL.....	64
CAPÍTULO 4 - ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA .....	68
4.1 VARIAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS.....	71

4.2	VARIAÇÃO DO GRAU DE AVANÇO.....	72
4.3	OS PRODUTOS DA REFORMA.....	74
4.4	RELAÇÕES ENTRE OS REAGENTES E OS PRODUTOS .....	84
4.5	PROPRIEDADES DOS PRODUTOS DA REFORMA .....	86
CAPÍTULO 5 - ANÁLISE EXERGÉTICA.....		87
5.1	DEFINIÇÃO DE EXERGIA.....	87
5.2	RESULTADOS DA ANÁLISE EXERGÉTICA .....	91
CAPÍTULO 6 - ANÁLISE ECONÔMICA.....		101
6.1	FATORES PARA A ANÁLISE ECONÔMICA.....	101
6.2	RESULTADOS DA ANÁLISE ECONÔMICA .....	103
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES.....		118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		122
ANEXO A - VALORES E RESULTADOS DA ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA .....		129
ANEXO B - RELACIONAMENTOS ENTRE OS REAGENTES E OS PRODUTOS .....		132
ANEXO C - ANÁLISE DE CONVERSÃO E DE SELETIVIDADE.....		137

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Evolução da demanda de energia <i>per capita</i> com a renda <i>per capita</i> .....	21
Figura 2.1 - O efeito da razão atômica hidrogênio / carbono de diversos combustíveis na eficiência teórica máxima de um reformador de combustíveis .....	43
Figuras 2.2 (a) e (b) - Reforma a vapor do isooctano.....	46
Figura 2.3 (a) e (b) - Reforma a vapor do tolueno. ....	47
Figura 2.4 - Sistema de produção de hidrogênio e de eletricidade.....	49
Figura 2.5 - Sistema hipotético onde é realizado o processo de reforma a vapor e purificação do hidrogênio.....	53
Figura 3.1 - O sistema de reforma escolhido.....	60
Figura 3.2 - Reação global da reforma a vapor de etanol.....	62
Figura 3.3 - Reformador de metanol .....	64
Figura 3.4 (a) e (b) - Imagens obtidas em um microscópio eletrônico de tunelamento (TEM) de um catalisador: (a) antes da reforma de etanol e (b) depois da reforma. ....	66
Figura 4.1 - Energia de Gibbs em função da temperatura da reforma de etanol.....	72
Figura 4.2 - Comportamento do grau de avanço em diferentes faixas de operação. ....	74
Figura 5.1 - O reformador de etanol. ....	90
Figura 5.2 - Diagrama de obtenção do $C_p^{(0)}$ .....	93
Figura 5.3 - Diagrama de obtenção do $C_p^{(1)}$ .....	94
Figura 5.4 - Gráfico das irreversibilidades em função das temperaturas. ....	99
Figura 5.5 - Gráfico das eficiências racionais em função da pressão para alguns valores de temperaturas.....	100
Figura 5.6 - Gráfico das eficiências exergéticas em função da pressão para alguns valores de temperaturas. ....	100
Figura 6.1 - Custo de produção de hidrogênio em função do tempo de retorno do investimento.....	111
Figura 6.2 - Custo de produção de hidrogênio em função da taxa anual de juros. ....	112
Figura 6.3 - Custo de produção de hidrogênio com o reformador consumindo eletricidade em função da taxa anual de juros.....	113



Figura 6.4 - Custo de produção de hidrogênio com reformador consumindo etanol em função da taxa anual de juros. ....	113
Figura 6.5 - Custo de produção de hidrogênio em função do tempo de operação. ....	114
Figura 6.6 - Custo de produção de hidrogênio - uso do etanol como fonte de calor ..	115
Figura 6.7 - Custo de produção de hidrogênio utilizando eletricidade como fonte de calor .....	116
Figura B.1 - Distribuição dos produtos da reforma a vapor de etanol em função da temperatura. ....	135
Figura B.2 - Fração das reações das quais o etanol está envolvido em função da temperatura.. ....	136
Figura C.1 - Conversão de etanol e água e formação de diversos produtos da reforma em relação a temperatura do reator .....	139

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades físicas do hidrogênio. ....	24
Tabela 2.2 - Impacto ambiental das células de combustível .....	28
Tabela 2.3 - Propriedades físicas do gás natural .....	35
Tabela 2.4 - Propriedades físicas da gasolina.....	36
Tabela 2.5 - Propriedades físicas do óleo diesel .....	36
Tabela 2.6 - Propriedades físicas da querosene de aviação.....	36
Tabela 2.7 - Propriedades físicas do gás liquefeito de petróleo .....	37
Tabela 2.8 - Propriedades físicas do etanol.....	38
Tabela 2.9 - Propriedades físicas do metanol.....	39
Tabela 2.10 - Propriedades físicas da água. ....	40
Tabela 2.11 - Faixas de temperaturas para a reforma de diferentes combustíveis.....	44
Tabela 2.12 - Porcentagem em volume dos produtos da reforma dos combustíveis. ...	45
Tabela 3.1 - O efeito da pressão na distribuição dos reagentes e produtos.....	61
Tabela 3.2 - Distribuição dos produtos de reforma .....	66
Tabelas 4.1 (a) e (b) - Propriedades termoquímicas dos reagentes e produtos. ....	69
Tabela 4.2 (a) e (b) - Equilíbrio químico da reação global de reforma a vapor.....	71
Tabela 4.3 - Frações dos componentes no equilíbrio .....	71
Tabela 4.4 - Comportamento do grau de avanço em diferentes faixas de operação. ....	73
Tabela 4.5 - Constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ), grau de avanço ( $\alpha$ ) e fração molar ( $\chi$ ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 1 atm).....	75
Tabela 4.6 - Constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ), grau de avanço ( $\alpha$ ) e fração molar ( $\chi$ ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 3 atm).....	75
Tabela 4.7 - Constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ), grau de avanço ( $\alpha$ ) e fração molar ( $\chi$ ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 5 atm).....	76
Tabela 4.8 - Constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ), grau de avanço ( $\alpha$ ) e fração molar ( $\chi$ ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 7 atm).....	76

Tabela 4.9 - Volume de reagentes e produtos para uma produção de 0,7 Nm <sup>3</sup> /h de hidrogênio a 1 atm. ....	77
Tabela 4.10 - Volume de reagentes e produtos para uma produção de 0,7 Nm <sup>3</sup> /h de hidrogênio a 3 atm. ....	78
Tabela 4.11 - Volume de reagentes e produtos para uma produção de 0,7 Nm <sup>3</sup> /h de hidrogênio a 5 atm. ....	78
Tabela 4.12 - Volume de reagentes e produtos para uma produção de 0,7 Nm <sup>3</sup> /h de hidrogênio a 7 atm. ....	79
Tabela 4.13 - Número de moles em função da temperatura da reforma a 1 atm. ....	80
Tabela 4.14 - Número de moles em função da temperatura da reforma a 3 atm. ....	80
Tabela 4.15 - Número de moles em função da temperatura da reforma a 5 atm. ....	81
Tabela 4.16 - Número de moles em função da temperatura da reforma a 7 atm. ....	81
Tabela 4.17 - Vazão mássica dos reagentes e dos produtos em função da temperatura da reforma. Pressão da reforma igual a 1 atm. ....	82
Tabela 4.18 - Vazão mássica dos reagentes e dos produtos em função da temperatura da reforma. Pressão da reforma igual a 3 atm. ....	82
Tabela 4.19 - Vazão mássica dos reagentes e dos produtos em função da temperatura da reforma. Pressão da reforma igual a 5 atm. ....	83
Tabela 4.20 - Vazão mássica dos reagentes e dos produtos em função da temperatura da reforma. Pressão da reforma igual a 7 atm. ....	83
Tabela 4.21 - Razões molares hidrogênio / etanol. ....	84
Tabela 4.22 - Razões volumétricas hidrogênio / etanol. ....	85
Tabela 4.23 - Razões volumétricas hidrogênio / água.....	85
Tabela 4.24 - PCI dos produtos da reforma (em kJ/kg). ....	86
Tabela 4.25 - PCS dos produtos da reforma (em kJ/kg). ....	86
Tabela 5.1 - Exergias padrões e constantes dos gases ideais ....	91
Tabela 5.2- Valores de propriedades termodinâmicas e exergias calculadas para cada estado termodinâmico e espécie química. ....	95
Tabela 5.3 - Dados do estado padrão dos reagentes e produtos. ....	98

Tabela 5.4 - Irreversibilidades, Eficiências racionais e eficiências exergeticas para diversos estados termodinâmicos. ....	98
Tabela 6.1 - Consumo dos insumos e custos de operação da reforma. ....	104
Tabela 6.2 - Análise econômica da reforma consumindo etanol. ....	106
Tabela 6.3 - Análise econômica da reforma consumindo gás natural.....	107
Tabela 6.4 - Análise econômica da reforma consumindo gás liquefeito de petróleo..	108
Tabela 6.5 - Análise econômica da reforma consumindo eletricidade.....	109
Tabela 6.6 - Exemplo de análise econômica da reforma a vapor de etanol. ....	110
Tabela A.1 - Entalpias e entropias de formação dos reagentes e dos produtos da reforma.....	129
Tabela A.2 - Variações das entalpias, energia de Gibbs e entropias na reforma. ....	130
Tabela A.3 - Densidade dos reagentes e produtos da reforma. ....	131

**SOUZA. A. C. C.** *Análise Técnica e Econômica de um Reformador de Etanol para Produção de Hidrogênio*. Guaratinguetá, 2005. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

## **RESUMO**

Neste trabalho efetua-se análises técnica e econômica de um reformador a vapor de etanol para a produção de 0,7 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio, capacidade esta suficiente para acionar uma célula de combustível do tipo PEMFC de 1 kW.

A análise técnica abrange análises físico-química e termodinâmica (que envolve inclusive análise exérgica), que consiste em fornecer as faixas de temperatura e pressão necessárias à reforma a vapor, e na determinação dos volumes de reagentes consumidos (neste caso, etanol e água). Foi possível obter informações sobre os principais produtos da reforma a vapor (hidrogênio e dióxido de carbono) e o grau de avanço da reação de reforma do etanol. As informações necessárias para o início da modelagem foram obtidas da literatura. A análise exérgica permitiu avaliar as melhores condições (temperatura e pressão) para a reforma, baseando-se nos níveis de irreversibilidades.

Finalmente, através da análise econômica, avaliou-se os custos de produção de hidrogênio em função do custo de investimento, operação e manutenção no reformador e acessórios. Foram selecionadas quatro fontes de calor para o processo (gás natural, gás liquefeito de petróleo, álcool e eletricidade).

Conclui-se que a reforma a vapor de etanol é tecnicamente viável, podendo colocar o hidrogênio combustível no rol dos insumos energéticos alternativos e renováveis. Do ponto de vista econômico, o kWh de hidrogênio produzido por reforma de etanol apresenta o menor valor (numa faixa de 0,06471 a 0,10863 US\$/kWh), devido ao alto custo de investimento e ao pequeno volume de produção de reformadores de etanol. Estes custos energéticos do hidrogênio poderão ser mais baixos, desde que haja uma maior produção em escala de reformadores de etanol.

**PALAVRAS-CHAVES:** Etanol, Reforma a vapor, produção de hidrogênio, análise técnica, análise econômica.

**SOUZA. A. C. C.** *Technical and Economic Analysis of a Steam Reformer of Ethanol for Hydrogen Production*. Guaratinguetá, 2005. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

### **ABSTRACT**

In this work the technical and economic analysis of a steam reformer of ethanol is made. The objective is the production of 0.7 Nm<sup>3</sup>/h of hydrogen to be used in a 1 kW powered PEMFC.

The technical analysis consists in physical and chemical, and thermodynamic studies (including the exergetic analysis). These analysis provide informations as temperature and pressure ranges for steam reforming and the volume of the used reactants (in this case, ethanol and water). Through a mathematic modeling, it's possible to get informations as the products of reforming (the hydrogen and carbon dioxide are the principal products) and the advance degree of the reaction. The useful informations for the modeling were got in the literature. Also about the technical analysis, an exergetic analysis was carried out, permitting obtain the best conditions (temperature and pressure) for the reforming based in the lowest irreversibilities level for the process.

Finally, through the economic analysis, the costs of hydrogen production as a function of investment, operation and maintenance costs was made. Four heat sources for the process (natural gas, liquefied petroleum gas, ethanol and electricity) were considered for this analysis.

This study has indicated that the steam reforming of ethanol is technically feasible, for the production of hydrogen as one of the alternative and renewable fuel. Economically, the hydrogen produced by steam reforming of ethanol presents the lowest cost, but expensive (at a range from 0,06471 to 0,10863 US\$/kWh) because the high cost of investment and the small production of ethanol reformer.

**KEY-WORDS:** Ethanol, reforming of ethanol, hydrogen production, technical analysis, economic analysis.

**LISTA DE ABREVIATURAS**

AFC	-	<i>Alkaline Fuel Cell;</i>
BNDES	-	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social;
CNTP	-	Condições Normais de Temperatura e Pressão;
DEFC	-	<i>Direct Ethanol Fuel Cell;</i>
DMFC	-	<i>Direct Methanol Fuel Cell;</i>
EtOH	-	Etanol;
GD	-	Geração Distribuída;
GLP	-	Gás Liquefeito de Petróleo;
GN	-	Gás Natural;
HTS	-	<i>High Temperature Shift;</i>
ICMS	-	Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços;
LTS	-	<i>Low Temperature Shift;</i>
MCFC	-	<i>Molten Carbonate Fuel Cell;</i>
MTBE	-	Metil-tert-butil-éter;
O&M	-	Operação e Manutenção;
PAFC	-	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell;</i>
PEMFC	-	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell;</i>
Ppm	-	Partes por milhão;
RFC	-	<i>Regenerative Fuel Cell;</i>
SOFC	-	<i>Solid Oxide Fuel Cell;</i>
Temp.	-	Temperatura;
Tol.	-	Tolueno;
WGSR	-	<i>Water Gas Shift Reactor;</i>

## NOMENCLATURA

$C_{H_2}$	-	Custo de produção de hidrogênio [US\$/kWh];
$C_{MAN}$	-	Custo de manutenção do reformador [US\$/kWh];
$C_{OP}$	-	Custo de operação do reformador [US\$/kWh];
$c_p$	-	Calor específico [kJ/kg.K];
$E$	-	Energia química disponível da substância [kJ];
$ex$	-	Exergia específica [kJ/kg];
$\dot{E}_x$	-	Fluxo de exergia [kJ/h];
$f$	-	Fator de anuidade [1/ano];
$g$	-	Energia específica de Gibbs [kJ/kg];
$H$	-	Tempo de operação do reformador [h/ano];
$h$	-	Entalpia específica [kJ/kg];
$\dot{i}$	-	Fluxo de irreversibilidade [kJ/h];
$Inv_{REF}$	-	Investimento do equipamento [US\$];
$k$	-	Período de amortização do investimento ou <i>pay-back</i> [anos];
$K_{eq}$	-	Constante de equilíbrio [-];
$\dot{m}$	-	Vazão mássica [kg/s];
$n$	-	Número de moles [-];
$P$	-	Pressão total [Pa];
$P_r$	-	Pressão reduzida [Pa];
$P_{COMB}$	-	Custo do combustível [US\$/kWh];
$P_{ELET}$	-	Custo da eletricidade [US\$/kWh];
$PCI$	-	Poder calorífico inferior do combustível [kJ/kg];
$PCS$	-	Poder calorífico superior do combustível [kJ/kg];
$PM$	-	Peso molecular [kg/kmol];
$r$	-	Taxa anual de juros [%];
$R$	-	Constante universal dos gases [kJ/kg . K];
$S$	-	Seletividade [%];
$s$	-	Entropia específica [kJ/kg . K];



T	-	Temperatura [K ou °C];
Tr	-	Temperatura reduzida [K];
$\dot{W}$	-	Potência elétrica consumida para evaporar a mistura etanol / água [kJ/h];
y	-	Fração molar de cada componente gasoso [-];

### SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha$	-	Grau de avanço [-];
$\Delta C_p^{(0)}$	-	Primeiro coeficiente de correção de calor específico (kJ/kg.K);
$\Delta C_p^{(1)}$	-	Segundo coeficiente de correção de calor específico (kJ/kg.K);
$\Delta G$	-	Diferença de energia de Gibbs [kJ/kg];
$\Delta H$	-	Diferença de entalpia [kJ/kg];
$\Delta h_f^0$	-	Entalpia da reação na CNTP [kJ/kmol];
$\Delta v (R)$	-	Diferença entre a soma dos moles dos produtos com a soma dos moles dos reagentes [-];
$\eta$	-	Eficiência [%];
$\eta$ eletroquímica	-	Eficiência eletroquímica [-];
$\eta_{2lei}$	-	Eficiência de segunda lei [%];
$\eta_{exergética}$	-	Eficiência exergética [%];
$\chi$	-	Fração molar [-];
$\psi$	-	Eficiência racional [%].

### SUBSCRITOS

0	-	Estado de referência;
C	-	Componente da exergia cinética;
CH	-	Componente da exergia química;
COMB	-	Combustível;

e	-	Entrada;
ELET	-	Eletricidade;
gn	-	Gás Natural;
i	-	Ponto em análise;
MAN	-	Manutenção;
OP	-	Operação;
P	-	Componente da exergia potencial;
P	-	Pressão parcial;
Q	-	Componente da exergia química padrão de uma espécie;
REF	-	Reformador;
s	-	Saída;
TD	-	Componente da exergia termodinâmica.

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os avanços tecnológicos que têm contribuído para o progresso da humanidade, conduzem à melhoria da qualidade de vida da sociedade, mas também a um crescimento alarmante do consumo de recursos energéticos.

A concentração de gás carbônico na atmosfera aumentou cerca de 27% desde a Revolução Industrial do Século XVIII. Segundo o Relatório sobre Desenvolvimento Mundial, divulgado em 2001 pelo Banco Mundial, só em 1996 foram liberadas na atmosfera cerca de 23 bilhões de toneladas de dióxido de carbono, quase o dobro da quantidade emitida em 1965. As conseqüências provocadas pela necessidade de satisfazer a demanda energética de uma sociedade cada vez mais industrializada são inúmeras, como a contaminação do meio ambiente, redução da camada de ozônio, alterações de ecossistemas, entre outros problemas (Levy, 2003).

Deve-se atentar também com o aumento do rigor da legislação ambiental para emissão por veículos, com o contínuo agravamento do efeito estufa e de problemas respiratórios nas grandes cidades. Esta mudança no clima do planeta traz no seu bojo desafios econômicos e ambientais. Há também os programas de diminuição de emissão de poluentes (material particulado, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, entre outros), adotados por governos de diversos países (como os da União Européia), que aplicam planos para a sua diminuição gradual, de acordo com os avanços tecnológicos em curso na indústria, no automobilismo, etc.

A construção de grandes usinas hidrelétricas, termelétricas ou termonucleares vem se tornando inviável devido aos impactos ambientais. Por estes e outros contextos, a avaliação de novas tecnologias de geração de energia são interessantes.

Na figura 1.1, pode-se observar que a demanda de energia *per capita* aumenta com o aumento da renda *per capita*, atingindo a estabilidade a partir do ponto em que o consumo atinge valores próximos a 7 kW por pessoa (Bockris, 1999).

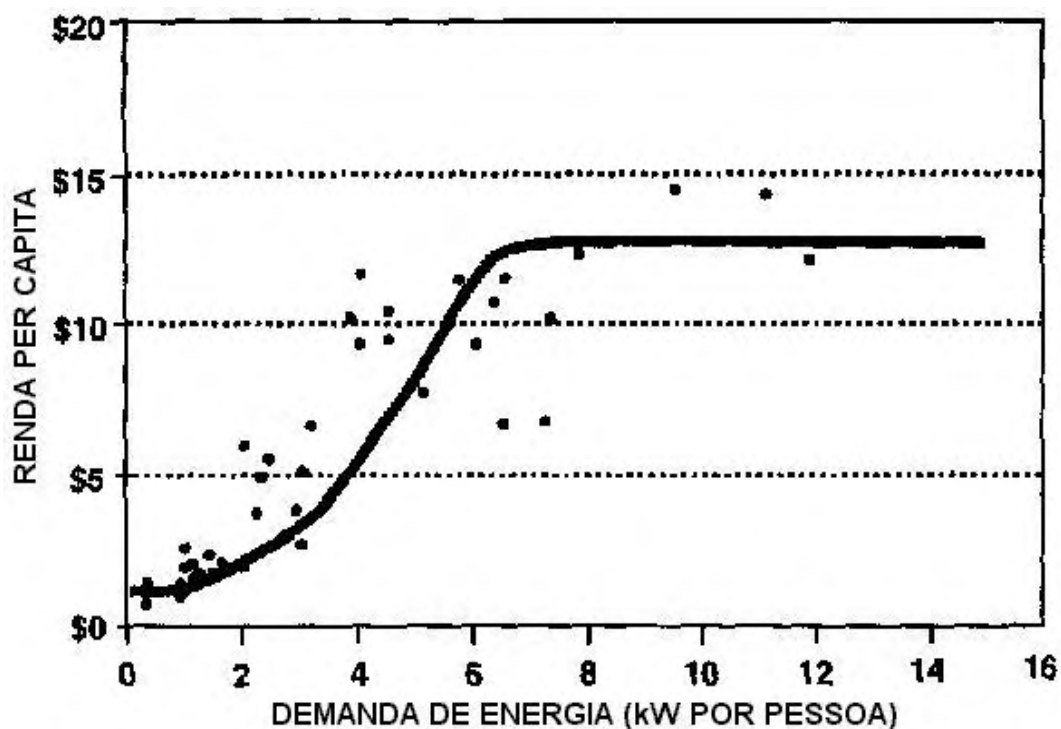


Figura 1.1 - Evolução da demanda de energia *per capita* com a renda *per capita* (Bockris, 1999).

Países como Estados Unidos, Canadá e Arábia Saudita podem diminuir o seu consumo sem acarretar perdas ao bem-estar (utilizando carros menores, por exemplo). Mas em países onde o consumo registra valores inferiores a 6 kW / pessoa, um corte no consumo pode acarretar em uma retração do bem estar da população.

A eletricidade apresenta sérios problemas de armazenamento, sendo recomendado apenas produzir a quantidade de eletricidade a ser consumida. Assim ocorre com os reservatórios das hidrelétricas, onde a água acumulada nas barragens quando a vazão do rio é superior à vazão correspondente ao consumo de eletricidade, vertendo a água não consumida. Sugere-se a geração de hidrogênio, oriundo da água não aproveitada pelos turbogeradores, ou a produção de um outro insumo energético.

Como um dos substitutos dos combustíveis fósseis, o hidrogênio é um dos mais promissores vetores energéticos do futuro, devendo ocupar um lugar de destaque na matriz energética de diversas nações.

O hidrogênio não é uma fonte primária de energia, não sendo encontrado em

minas ou jazidas. Mas pode ser gerado por diversos processos artificiais consumindo carvão, derivados de petróleo, energias solar, eólica, nuclear, etc. Reciprocamente, pode ser convertido em fonte primária original, ou em outra forma de energia, ou ainda em um outro energético. Por tudo isto, pode ser utilizado como meio de armazenamento de energia.

De acordo com o Balanço Energético Nacional (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2005), cerca de 40% da oferta interna de energia no Brasil provém de fontes renováveis e 60%, de fontes não-renováveis. No Brasil, a prioridade foi dada à construção de grandes usinas hidrelétricas para reduzir os custos da eletricidade e atender o rápido crescimento da demanda nas regiões mais industrializadas. A geração hidráulica ainda irá predominar no país por um longo tempo, porém, um esforço adicional deverá ser feito para preencher as necessidades mínimas de cerca de 20 milhões de habitantes que vivem em regiões rurais isoladas e não são atendidos pelas redes de distribuição dos sistemas interligados.

As células de combustível atualmente se destacam como uma das tecnologias de conversão energética mais promissoras para o século XXI, por proporem um mínimo impacto ao meio ambiente, uma mínima utilização dos recursos naturais e elevados índices de eficiência de geração.

## **1.2 CONTEÚDO DO TRABALHO**

Esta dissertação é composta por sete capítulos:

O capítulo 1, “INTRODUÇÃO”, descreve a motivação do estudo sobre o reformador a vapor de etanol, o contexto e a estrutura da dissertação para a orientação dos assuntos abordados.

O capítulo 2, “CONCEITOS TEÓRICOS”, mostra informações básicas sobre o hidrogênio, as células de combustível, insumos energéticos que podem ser utilizados, processos de produção de hidrogênio (destacando o processo de reforma a vapor), catalisadores, purificadores e armazenamento e segurança no manuseio do hidrogênio.

O capítulo 3, “A REFORMA DE ETANOL” descreve este processo, com os

conceitos e princípios necessários à compreensão do funcionamento do reformador em questão.

Os capítulos 4 e 5, “ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA” e “ANÁLISE EXERGÉTICA“, mostram detalhadamente a análise física e química e exergética da reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio.

O capítulo 6, “ANÁLISE ECONÔMICA”, mostra a análise econômica do reformador a vapor de etanol descrito nesta dissertação.

No capítulo 7 são apresentadas as conclusões a respeito desta dissertação.

## CAPÍTULO 2 - CONCEITOS TEÓRICOS

Este capítulo tem como objetivo apresentar alguns conceitos básicos, importantes para a compreensão deste trabalho. Estão incluídos conceitos sobre o hidrogênio, as células de combustível e os principais processos de produção de hidrogênio. Conceitos sobre catalisadores, purificadores, armazenamento e segurança também são descritos.

### 2.1 O HIDROGÊNIO

O hidrogênio, que é o mais simples e mais comum elemento do universo, possui a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido (PCI = 119.950 kJ/kg). Quando resfriado ao estado líquido, o hidrogênio de baixo peso molecular ocupa um espaço equivalente a 1/700 daquele que ocuparia no estado gasoso, facilitando o seu armazenamento e transporte. Como é quimicamente muito ativo, raramente permanece sozinho como um único elemento, em suspensão ou à parte. No seu estado natural e sob condições normais, o hidrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido. Como substância, apresenta-se na forma de moléculas diatômicas, em estado gasoso nas condições ambientais. É a mais leve de todas as substâncias conhecidas, possuindo uma densidade de 0,08987 g / l (a 0°C e 1 atm).

A tabela 2.1 mostra as principais propriedades do hidrogênio.

Tabela 2.1 - Propriedades físicas do hidrogênio (BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2004; Silva, 1991).

Propriedade:	Valor:
Peso Atômico	1,00797
Ponto de fusão	-259,14°C (14,01 K)
Ponto de vaporização (a 1 atm)	-251,87°C (20,28 K)
Densidade (a 1 atm e a 0°C)	0,08987 g / l
Calor específico do gás a 25°C (pressão constante)	3,42 cal / g°C
Coefficiente de expansão (líquido para gás a 20°C)	1 para 851

Quimicamente, o hidrogênio é pouco ativo a frio, tornando-se bastante reativo a quente e (ou) na presença de catalisadores. Na sua forma atômica apresenta-se como um forte agente redutor, reagindo com óxidos e cloretos de metais. Como maior constituinte dos compostos orgânicos, forma com estes um grande número de reações.

Fonte renovável de energia elétrica e (ou) térmica, quando queimado com oxigênio puro, os únicos produtos são calor e água. Quando queimado com ar, constituído por cerca de 78% de nitrogênio, alguns óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) são formados.

## **2.2 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL**

A célula de combustível é um dispositivo eletroquímico que converte energia química em energia elétrica e térmica. Ela funciona de forma similar a uma bateria, utilizando um insumo energético e um oxidante para abastecer os eletrodos. Um dos melhores vetores energéticos para as células de combustível é o hidrogênio. O oxigênio utilizado pode ser obtido do ar ou de uma fonte de oxigênio puro, sendo que em ambos os casos, geralmente são comprimidos.

Em uma célula de combustível, a energia química de reação é convertida diretamente em eletricidade em corrente contínua e, por meio de um conversor, esta corrente é transformada em alternada. Alguns tipos de células permitem maximizar a utilização da energia suprida pelo insumo energético, gerando eletricidade e (ou) calor simultaneamente, possibilitando a técnica da cogeração.

Um eletrólito iônico, que é uma membrana condutora de íons, que separa o ânodo do cátodo, inibe a passagem de elétrons e de gases. No cátodo, ingressa o hidrogênio, que é oxidado, liberando calor residual e gerando uma diferença de potencial elétrico. Uma célula de poucos milímetros de espessura produz apenas uma tensão teórica de 0,7 volt (Sosa et al, 2002). Ao conectá-las em série, tensões e potências maiores são obtidas, que variam de poucos kW, podendo alcançar até



dezenas de MW.

As células de combustível emitem poucos poluentes. E há a produção de apenas água. Outras vantagens incluem a alta eficiência, alta qualidade da potência (térmica e elétrica), flexibilidade de combustível, a não existência de componentes móveis, alta confiabilidade, fácil manutenção, operação sem ruído, compatibilidade com sistemas modulares iguais ou diferentes, flexibilidade na instalação, possibilidade de uma automação completa do sistema gerador, entre outros. O principal destaque está no impacto das células de combustível no gerenciamento e no controle da eletricidade, na sua velocidade de resposta e na rápida capacidade de conexão de carga.

As células de combustível são dispositivos interessantes na geração distribuída (GD) de energia, já que podem fornecer eletricidade e calor (através da cogeração) no local próximo ao consumo em caso de blecautes, uso em horários de pico e para fornecer energia em momentos onde o preço da eletricidade proveniente da rede é cara, além de serem alternativas a outras fontes de GD altamente poluidoras como os geradores a diesel. Mas a intenção das células de combustível como de outros sistemas de GD não é de competir com os sistemas de geração e distribuição já existentes, mas sim de melhorar a utilização dos sistemas de energia já existentes, garantindo eletricidade de qualidade.

Uma célula de combustível pode ser instalada dentro de um sistema híbrido onde podem estar associados dispositivos como fontes alternativas de energia (células fotovoltaicas, aerogeradores, entre outras) gerando eletricidade para a eletrólise da água, eletrolisador, tanque de hidrogênio, baterias, além de geradores a diesel e inversores de corrente. As células de combustível também podem ser desenvolvidas em associação com outros sistemas geradores de energia (turbinas a gás ou a vapor, motores de combustão interna, entre outros), com trocadores de calor, geradores de vapor, sistemas de refrigeração por absorção, bombas de calor, entre outros componentes, para garantir uma máxima eficiência energética a um sistema energético.

Para um dos estudos de caso, realizados por Cotrell (2004), o custo foi de US\$ 3.500/kW, valor bem mais alto que de outras formas de produção de energia, o que

confirma a sua viabilidade apenas em determinados casos, como para a geração distribuída em regiões isoladas. Com a tecnologia atual para veículos e para um volume de produção anual de 500.000 unidades, o custo seria de US\$ 195 a 325/kW. Para efeito de comparação, o custo atual de motores a combustão interna está entre US\$ 25 a 35/kW, uma tecnologia com mais de século de desenvolvimento.

Os custos de operação e manutenção (O&M) para as células de combustível podem ser considerados semelhantes ou inferiores aos dos sistemas convencionais de geração como os motores de combustão interna, pois as células possuem poucos componentes móveis (algumas bombas e ventiladores), apresentando pouco desgaste dos componentes.

Os esforços em ciência, tecnologia, desenvolvimento e engenharia de produtos e processos associados com célula de combustível são altamente justificáveis neste momento, uma vez que esta forma de geração de energia está no limiar de atingir o estágio comercial, já existindo a comercialização de alguns tipos de células.

O reformador e a integração dos componentes também são alvos de desenvolvimentos, na busca da redução de custo do sistema. A integração dos sistemas também apresenta uma grande variedade de estágios de desenvolvimento, especialmente na área de geração descentralizada de eletricidade.

Se as células de combustível substituíssem os geradores a diesel e os motores a combustão interna com baixa eficiência e que liberam de 1,3 a 2,3 kg de NOx por MWh, as emissões seriam 10 vezes menores. Uma cidade como Houston (EUA), que enfrenta problemas de qualidade do ar, embora muito menores que a cidade de São Paulo e a Cidade do México, teria seus gastos em saúde respiratória reduzidos em aproximadamente de 2,0 a 3,3 bilhões de dólares por ano (BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2004). A tabela 2.2 destaca a emissão de poluentes liberados por cada tecnologia geradora de energia:

Tabela 2.2 - Impacto ambiental das células de combustível (Giusti, 2003).

Em g / kWh:	Combustão a gás:	Combustão a óleo:	Combustão a carvão:	Célula de combustível:
Particulados	0,2	0,2	0,2	0,0000045
NOx	0,3	0,5	1,1	0,020 - 0,028
SOx	-	1,2	1,9	0,00036
Fumaça	opacidade 20%	opacidade 20%	opacidade 20%	desprezível

Mesmo com as vantagens apresentadas, há estudos que procuram os efeitos danosos do hidrogênio na atmosfera. As suas possíveis implicações seriam o resfriamento da estratosfera, a intensificação da destruição da camada de ozônio, o aumento de nuvens de partículas cobertas de gelo, as mudanças na química da troposfera e nas interações entre a atmosfera e a biosfera (CENEH, 2004).

### 2.2.1 Aplicações das células de combustível

As células de combustível têm o potencial e a vantagem de poderem ser utilizadas numa grande variedade de aplicações como automóveis, equipamentos portáteis, equipamentos militares, embarcações, veículos aeroespaciais, entre outros. Inclui-se também a geração de energia estacionária e portátil.

### 2.2.2 Tipos de célula de combustível

#### 2.2.2.1 Célula de Combustível Alcalina (AFC)

A célula de combustível alcalina é um dispositivo de baixo custo que não necessita de materiais caros. É uma das tecnologias mais avançadas e já vem sendo utilizada há muito tempo para fornecer energia e água para consumo em missões espaciais.

O eletrólito possui uma solução aquosa e alcalina hidróxido de potássio (KOH).

A célula pode usar catalisadores metálicos não-preciosos como o níquel. A temperatura de operação destas células está entre 100°C e 250°C, podendo encontrar células alcalinas mais modernas operando em temperaturas entre 23°C e 70°C. Estas temperaturas devem-se principalmente à alta taxa de reações químicas que ocorrem neste tipo de célula. Esta tecnologia pode apresentar uma eficiência de cerca de 60% nas aplicações espaciais (BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2004).

Mas a sua resistência interna é alta, impossibilitando altas densidades de corrente, comprometendo o seu uso em automóveis onde, tanto na partida quanto na aceleração, altas correntes são necessárias. Ela pode ser facilmente contaminada pelo dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e pelo monóxido de carbono (CO), reduzindo o seu desempenho. Ela também requer um gerenciamento complexo de água e possui uma vida útil curta. Para aplicações militares, espaciais e em submarinos, onde o oxigênio não pode ser obtido do ar, o custo para se ter oxigênio e hidrogênio puros não é tão importante.

#### **2.2.2.2 Célula de Combustível com Membrana de Troca de Prótons (PEMFC)**

São também conhecidas como eletrólito de membrana polimérica ou eletrólito sólido de polímero. Neste tipo de célula, o eletrólito é uma membrana sólida de ácido poli-perfluorsulfônico, o Nafion™, que é permeável aos prótons, mas não conduz elétrons. Os eletrodos são geralmente feitos de carbono. O eletrólito sólido reduz os problemas de corrosão e de manutenção.

O hidrogênio flui através do ânodo e é separado pelo catalisador de platina (o que faz com que as reações ocorram mais rapidamente) em prótons e elétrons. Os prótons de hidrogênio atravessam o eletrólito no sentido do cátodo e os elétrons fluem em um circuito externo e fornecem energia elétrica. O oxigênio é fornecido ao cátodo e combina com os elétrons e com os prótons de hidrogênio para produzir água. Elas operam numa temperatura que varia entre 50 a 100°C, geralmente a 80°C. Nesta temperatura as reações eletroquímicas normalmente ocorrem a uma velocidade bem lenta. Além disso, proporciona uma maior durabilidade dos componentes da célula. Um dos desafios é encontrar um material catalisador que substitua a platina, que é cara

e rara.

A baixa temperatura permite a elas um início de operação rápida. Esta tem uma densidade de potência alta o que a deixa mais compacta e leve que outras tecnologias. Apresenta alta eficiência (40 a 50% da máxima tensão teórica). Pode variar a saída de potência rapidamente para atender as mudanças na demanda de energia. Mas esta célula precisa de hidrogênio puro para operar porque é vulnerável a contaminação pelo monóxido de carbono (BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2004).

### **2.2.2.3 Célula de Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)**

A PAFC é a célula mais avançada comercialmente. Mas deverá perder mercado em breve para outras tecnologias (MCFC; PEMFC, SOFC) que apresentam rendimentos melhores, menor peso e tamanho. A PAFC gera eletricidade com eficiência de 36 a 42%, ou 45% em alguns casos.

Esta célula utiliza ácido fosfórico líquido como eletrólito, normalmente colocado em contato com uma rede de silício. Apesar de operar a temperaturas baixas (de 150 a 220°C), ainda utiliza catalisador de platina nos eletrodos para provocar as reações. As reações são as mesmas que ocorrem na PEMFC com as reações no cátodo ocorrendo numa velocidade maior que na PEMFC devido a maior temperatura de operação.

Devido as altas temperaturas de operação, uma pequena tolerância com relação às impurezas é permitida. Isto permite uma flexibilidade no consumo de alguns combustíveis como o gás natural. Elas apresentam uma boa estabilidade, uma baixa volatilidade do eletrólito e construção relativamente simples. Mas utiliza a platina como catalisador, há uma produção baixa de corrente e tensão se comparada às outras tecnologias, é pesada, de grandes dimensões e não pode ocorrer a reforma interna do combustível.

### **2.2.2.4 Célula de Combustível de Óxido Sólido (SOFC)**

Alguns pesquisadores vêem vantagens no uso da SOFC em veículos e estão desenvolvendo esta tecnologia para esta aplicação, como a pesquisa de Holtappels et al. (2002), onde uma SOFC é abastecida com os produtos de uma reforma externa de

gasolina e de diesel.

Um sistema com SOFC normalmente utiliza um material cerâmico, não poroso e sólido, permitindo atingir temperaturas de operação de até 1000°C. Como o eletrólito é sólido, não há necessidade da construção de uma matriz de apoio para o eletrólito.

A energia é gerada pela migração de íons de oxigênio provenientes do cátodo para o ânodo, oxidando o gás do insumo energético, que geralmente é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. No ânodo ocorre a formação de água, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e liberação de elétrons.

A eficiência elétrica de uma SOFC varia de 40 a 60% e com cogeração, aproveitando-se o calor do vapor d'água, pode-se atingir uma eficiência global de 80 a 85% como podemos observar em trabalhos de Silveira (1998).

A alta temperatura de operação elimina a necessidade de utilizar um catalisador de metal precioso como a platina, reduzindo-se o custo. A célula também permite que a reforma do combustível seja interna, dentro da própria célula, o que permite o uso de vários tipos de combustíveis, reduzindo os custos associados ao uso de um reformador externo para o sistema.

A SOFC é a célula mais resistente a componentes sulfurosos. Além disso, estas células não são contaminadas na presença de monóxido de carbono no insumo energético. Por isso aceita gases provenientes da extração de carvão, como o grisu, evitando deste gás ser eliminado ao meio ambiente. Mas esta célula é mais lenta para entrar em operação e precisa de uma blindagem térmica para reter o calor e conferir segurança pessoal. Assim, este tipo de célula é mais indicado para aplicações de energia estacionária como em indústrias. Além disso, impõe limites de durabilidade aos materiais usados na célula.

#### **2.2.2.5 Célula de Combustível de Carbonato Fundido (MCFC)**

A MCFC possui como uma das principais características a geração de eletricidade e térmica em alta escala com alta eficiência, flexibilidade na variedade de combustíveis, reforma interna do combustível, resistência maior a impurezas, baixos níveis de emissões de poluentes, entre outras características.

Elas utilizam como eletrólito sais de carbonato de sódio, lítio e potássio, ou a combinação destes misturados numa matriz de aluminato de lítio ( $\text{LiAlO}_2$ ). Aquecido numa temperatura de  $650^\circ\text{C}$  estes sais se fundem e geram íons de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) que fluem do cátodo para o ânodo, onde combinam com o hidrogênio para produzir água, dióxido de carbono e elétrons. A alta temperatura de operação ( $600^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$ ), permite que este tipo de célula seja capaz de reformar internamente combustíveis como o gás natural, metanol e a gasolina, produzindo hidrogênio dentro da própria célula de combustível, reduzindo os custos. Nesta temperatura não há problema com a contaminação do monóxido de carbono, embora compostos sulfurosos ainda sejam um problema. Mas podem ser utilizados materiais mais baratos como o níquel.

A eficiência elétrica pode alcançar 42% e a eficiência global pode alcançar 86% (Silveira et al., 2001). Mas devido à alta temperatura e ao eletrólito corrosivo, há uma aceleração na quebra de componentes, o que contribui para diminuir a vida útil da MCFC. Também leva um certo tempo para que a temperatura de operação seja atingida, fazendo com que não seja ideal para aplicações de transporte, além de ser inseguro para aplicações em residências devido a alta temperatura e alguns tipos de corrosões que podem ocorrer. A sua alta eficiência é mais atrativa em indústrias.

#### **2.2.2.6 Célula de Combustível de Metanol Direto (DMFC)**

Esta célula, uma variação da tecnologia PEMFC, é alimentada por metanol misturado ao vapor de água diretamente pelo ânodo. Estas células não têm muitos dos problemas de armazenamento típicos de outras tecnologias, pois o metanol tem uma densidade de potência maior que a do hidrogênio, embora menor que a da gasolina ou diesel. O metanol também é mais fácil de transportar e fornecer para o mercado, além de poder ser utilizado em dispositivos eletrônicos portáteis.

Estas células operam na temperatura de  $120$  a  $130^\circ\text{C}$  e atingem uma eficiência de aproximadamente 40%. A desvantagem é que, devido a baixa temperatura de conversão do metanol para hidrogênio e dióxido de carbono, esta célula necessita de uma quantidade maior de platina como catalisador do que na PEMFC convencional, o que aumenta o custo da célula de combustível. O aumento no custo é, entretanto, é

compensado pela praticidade de utilizar um combustível líquido e de não necessitar de um reformador.

#### **2.2.2.7 Célula de Combustível de Etanol Direto (DEFC)**

Muitas vezes, o hidrogênio é extraído de um combustível através de um reformador acoplado a uma célula de combustível. No caso das DEFCs., o etanol seria aplicado diretamente no eletrodo da célula, não necessitando de um reformador externo e nem de um tanque de compressão para o hidrogênio. Basicamente, as DEFCs. utilizam a tecnologia PEMFC, SOFC e a MCFC.

A reforma do etanol ocorre internamente com a ajuda da alta temperatura de operação das células. Sua temperatura de operação fica entre 50 a 100°C, temperaturas ideais para células de pequeno e médio porte. Porém, a quebra das ligações químicas carbono-carbono requer mais energia, exigindo maior temperatura de operação e assim diminuindo a eficiência do processo de conversão energética. Um outro problema são os produtos da reação que podem ser tóxicos ao catalisador. Mesmo assim, resultados preliminares obtidos com os catalisadores produzidos têm sido bastante interessantes. As melhores composições estão na faixa de 15 a 30% de diluição (85 a 70% de água) para obter-se eficiências elétricas de 45 a 60%. Além disso, a eficiência da célula utilizando etanol ficou próxima daquelas com o uso de gás natural (BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2004). Diversos estudos têm demonstrado a eficiência das células de combustível que consomem etanol sem necessidade de reformadores, como o realizado por Leal (2003), cuja célula utiliza a tecnologia das células de carbonato fundido.

#### **2.2.2.8 Células de Combustível Regenerativas (RFC)**

As Células Regenerativas realizam a eletrólise da água produzida pelas reações no interior da célula. A água produzida na célula passa por um eletrolisador e separa a água em hidrogênio e oxigênio, que são realimentados para a célula, formando o ciclo. Desta forma, não há necessidade de fornecimento externo de hidrogênio. A eletricidade pode ser fornecida por fontes limpas de eletricidade como fontes eólicas,



solares, geotérmicas, maremotrizes, entre outras.

## **2.3 PRINCIPAIS FONTES DE HIDROGÊNIO**

A escolha do combustível deve satisfazer as seguintes condições:

- A conversão em outra forma de energia deve ser fácil para o uso final;
- Deve ter alta eficiência;
- Deve ser seguro;
- Deve ser barato e de fácil disponibilidade.

O combustível de um sistema célula de combustível depende da aplicação. Nos meios de transporte e em sistemas portáteis, podem ser utilizados metanol, etanol, gás natural, gasolina e diesel. Em sistemas estacionários, destacam o consumo de gás natural, propano, butano (os dois últimos gases também fazem parte da composição do gás liquefeito de petróleo, o GLP), resíduos gasosos industriais ou combustíveis derivados da decomposição anaeróbia da biomassa como o biogás.

Há uma maior facilidade em processar combustíveis líquidos, pois são mais fáceis de serem bombeados, destacando a gasolina, por ser um combustível líquido com a maior infra-estrutura de difusão no mundo atualmente, o que pode contribuir para que as células de combustíveis entrem em estágio comercial (Fitzgerald et al., 2000).

### **2.3.1 Combustíveis Fósseis**

#### **2.3.1.1 Gás Natural**

É um insumo energético proveniente do subsolo e que consiste em diversos componentes sendo, então, uma mistura. Aproximadamente 89% de seu volume é ocupado pelo metano ( $\text{CH}_4$ ), possuindo também, embora em menores proporções etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), água, compostos de enxofre, entre outros produtos incluindo hidrocarbonetos (Silveira et al., 1998). As suas propriedades estão apresentadas na tabela 2.3:

Tabela 2.3 - Propriedades físicas do gás natural (GASPETRO, 2004).

Propriedade:	Valor:
Peso molecular médio	17,367 g / mol
Densidade (a 20°C)	0,79 g / l
Calor específico (a 20°C)	2,20 kJ / kg. K
Poder calorífico inferior	41548 kJ / m <sup>3</sup>

Hoje, aproximadamente a metade da produção de hidrogênio em escala industrial no mundo provém do gás natural, pelo processo de reforma a vapor (BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2004). O gás natural como combustível automotivo está se popularizando no Brasil, com a instalação de uma infra-estrutura para o abastecimento, tornando cada vez mais acessível o uso deste insumo para as células de combustível. Existem projetos de uso de células a gás natural em comunidades isoladas da Amazônia e projetos que consomem o gás natural da rede urbana para produzir energia elétrica e térmica para residências.

### 2.3.1.2 Gasolina, Diesel e Querosene para Aviação.

Estes combustíveis, obtidos pela destilação fracionada do petróleo, não são substâncias simples porque são constituídos basicamente por numerosos hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio etc. Se descrever a fórmula geral destas substâncias como  $C_nH_{2n}$ , a fórmula da gasolina seria  $C_{7,14}H_{14,28}$ , do óleo diesel seria  $C_{13,57}H_{27,14}$  e do querosene para aviação seria  $C_{15}H_{30}$  (Brown, 2001).

A grande vantagem está no fato de aproveitar a infra-estrutura estabelecida em postos servindo como transição para prováveis postos a hidrogênio no futuro, pois ambos são alguns dos combustíveis automotivos mais consumidos no mundo. Mas a tendência deverá ser o aproveitamento da infra-estrutura estabelecida pelo álcool (etanol).

As propriedades relevantes a estes combustíveis estão nas tabelas 2.4 a 2.6:

Tabela 2.4 - Propriedades físicas da gasolina (Brown, 2001).

Propriedade:	Valor:
Peso molecular médio	100 g / mol
Densidade (a 20°C)	738 g / l
Poder calorífico inferior	42.700 kJ / kg
Calor específico (a 25°C)	2,08 kJ / kg . K

Tabela 2.5 - Propriedades físicas do óleo diesel (Brown, 2001).

Propriedade:	Valor:
Peso molecular médio	190 g / mol
Densidade (a 20°C)	839 g / l
Poder calorífico inferior	80.800 kJ / kg
Calor específico (a 25°C)	1,9 kJ / kg . K

Tabela 2.6 - Propriedades físicas da querosene de aviação (Brown, 2001; WARDROBE REFRACTORIES P/L, 2004).

Propriedade:	Valor:
Peso molecular médio	210 g / mol
Densidade (a 20°C)	771 a 837 g / l
Poder calorífico inferior	90.300 kJ / kg
Calor específico (a 25°C)	2,1 kJ / kg . K

Fitzgerald et al. (2000) conduziram uma pesquisa de um reformador a vapor para fins automotivos, mas utilizou um combustível análogo ao da gasolina, o isoctano.

### 2.3.1.3 Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

O gás liquefeito de petróleo é composto por propano (em torno de 50%) e butano (em torno de 50%), sendo uma das alternativas à produção de hidrogênio por reforma

a vapor, já que existem vários estudos abordando a reforma destes gases. As suas propriedades físicas estão na tabela 2.7:

Tabela 2.7 - Propriedades físicas do gás liquefeito de petróleo (ALTERNATE ENERGY SYSTEMS INC., 2004).

Propriedade:	Valor:
Peso molecular	53,8 g / mol
Densidade (a 20°C)	554 g / l
Calor específico (a 20°C)	1,7053 kJ / kg . K
Poder calorífico inferior	49.148,7 kJ / kg

### 2.3.2 Biomassa

A biomassa oferece as melhores perspectivas entre todas as fontes de energia renováveis e como fonte de hidrogênio, seja produzindo álcool (etanol), metanol ou metano (CH<sub>4</sub>).

#### 2.3.2.1 Etanol ou Álcool Etílico

É um líquido incolor, volátil, com odor e sabor característicos. Sua fórmula molecular é C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Pode ser dissolvido com água em todas as proporções e não libera fuligem com a sua queima. Ele é utilizado como solvente, como matéria prima para diversos produtos industriais, como desinfetantes e em processos fermentativos.

Os álcoois (como o etanol e o metanol) podem ser usados como uma ótima matéria-prima para a produção de hidrogênio, tendo em vista a facilidade de decomposição na presença de vapor de água e de gerar uma mistura rica em hidrogênio. Em anos recentes, o metanol foi um álcool muito estudado, esbarrando, porém, em sua principal desvantagem, que é a toxicidade. Já o etanol não é nocivo ao meio ambiente na ocorrência de derramamentos ou vazamentos. Por estas circunstâncias que o etanol tem se destacado como um dos combustíveis ideais para células de combustível (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2004).

O etanol permite a formação de um ciclo fechado de CO<sub>2</sub>, o que não agrava o efeito estufa. Tecnicamente, o etanol apresenta a vantagem de não conter enxofre, sendo um dos mais indicados para a extração de hidrogênio e um dos menos prejudiciais ao meio ambiente. É um composto químico orgânico com algumas características listadas na tabela 2.8:

Tabela 2.8 - Propriedades físicas do etanol (SUGARSOFT, 2004).

Propriedade:	Valor:
Peso molecular	46 g / mol
Densidade (a 20°C)	789,1 g / l
Calor específico (a 20°C)	2,849 kJ / kg . K
Poder calorífico inferior	30.238 kJ / kg

O etanol, se aplicado em células de combustível, possibilita uma eficiência energética maior que a dos motores de combustão interna. Deve ser destacada a presença de uma ampla rede de distribuição do produto. Mas o etanol também pode ser obtido através do etileno, este obtido do craqueamento\* da nafta, oriundo do petróleo e de outros combustíveis fósseis como gás natural, da nafta petroquímica e do carvão (Pinazza et al., 2004; Brown, 2001).

\* craqueamento: quebra de moléculas maiores, como as que estão presentes no petróleo, em moléculas menores.

### 2.3.2.2 Metanol ou Álcool Metílico

O metanol é um líquido incolor, possuindo um odor suave na temperatura ambiente. Sua fórmula molecular é CH<sub>3</sub>OH. Este combustível é produzido em grandes volumes consumindo gás natural principalmente (Brown, 2001). Existem tecnologias para a síntese de metanol consumindo CO<sub>2</sub> proveniente do ar, inclusive (Bockris, 1999). A maior utilização do metanol atualmente está na produção de formaldeído, metil-tert-butil-éter (MTBE) - aditivo para a gasolina e que está sendo banido aos

poucos nos EUA - e como combustível puro ou em mistura com gasolina para automóveis leves.

As principais propriedades físicas do metanol estão na tabela 2.9:

Tabela 2.9 - Propriedades físicas do metanol (BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2004).

Propriedade:	Valor:
Peso molecular	32,04 g / mol
Densidade (a 20°C)	0,7932 g / l
Calor específico do líquido (a 20°C)	2,51 kJ / kg . K
Poder calorífico inferior	19.900 kJ / kg

### 2.3.2.3 Biogás

O biogás é um material produzido através da decomposição da matéria orgânica, oriunda de diversas fontes (resíduos agrícolas, resíduos de poda de árvores, lixo doméstico, resíduos industriais, esgoto, entre outras), podendo ser utilizado em diversos setores, em especial no setor doméstico (cocção, aquecimento de água e de ambientes internos).

A produção de biogás é uma ótima alternativa para a produção de energia, em especial para os países em desenvolvimento, por ser abundante em hidrogênio. Dependendo da tecnologia de digestão utilizada e da matéria-prima, a composição do biogás produzido é de aproximadamente 55 a 65% de CH<sub>4</sub>, de 35 a 45% de dióxido de carbono, além de conter traços de hidrogênio, compostos de enxofre (que devem ser extraídos), amônia e vapor de água (que deve ser eliminado) (PROJETO BIOGÁS, 2004). A sua queima contribui para mitigar o efeito estufa, pois com isso, há a produção de gases menos prejudiciais ao efeito estufa como o dióxido de carbono (Shiga et al., 1998).

### 2.3.3 Água

Este insumo deverá ser uma das principais fontes de hidrogênio no futuro, destacando as análises de viabilidade econômica de sua produção a partir da água de reservatórios das grandes usinas hidrelétricas brasileiras. A idéia é produzir durante a madrugada, período em que a demanda por energia é baixa e de menor custo.

A eletrólise, um dos métodos mais conhecidos, permite romper a molécula de água em átomos de hidrogênio e oxigênio através da passagem de corrente elétrica. Com isto, são criadas partículas carregadas (cátions e ânions).

Algumas das propriedades da água estão na tabela 2.10:

Tabela 2.10 - Propriedades físicas da água.

Propriedade:	Valor:
Peso molecular	18 g / mol
Densidade (a 20°C)	1 g / l
Calor específico do líquido (a 20°C)	4,19 kJ / kg . K

### 2.3.4 Outros materiais

Podemos analisar na literatura pesquisas sobre a produção de hidrogênio utilizando insumos como o dimetil éter (Galvita et al., 2001), amônia, n-heptano, nafta (Joensen et al., 2002). Há também estudos com isooctano, hexeno, tolueno, além da gasolina realizados por Springmann et al. (2002). Rice et al. (2002) desenvolveram um estudo utilizando ácido fórmico.

## 2.4 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Existem diversas soluções para a produção de hidrogênio. Junto com elas, podemos acrescentar diversos estudos realizados como as tecnologias disponíveis para a sua produção, os custos de produção, entre outros estudos. Nos processos de produção de hidrogênio são necessárias instalações associadas ao processador que permitam a remoção de diversos elementos químicos, com o intuito de purificar os

produtos oriundos da reação que possam contaminar os componentes de uma célula de combustível ou a obtenção de alguns elementos para a produção suplementar de  $H_2$ , como os catalisadores. É importante destacar a remoção de CO, metanação, absorção de  $CO_2$ , adsorção, entre outros processos. Além disso, pode haver a necessidade de pré-tratamento dos combustíveis a serem consumidos, como o processo de dessulfurização, necessário, por exemplo, para a reforma do gás liquefeito de petróleo (GLP).

A seguir são descritos os principais processos de produção de hidrogênio:

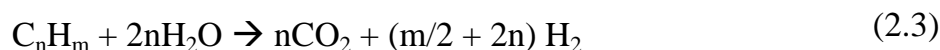
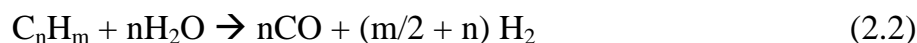
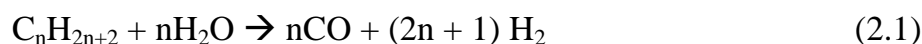
#### **2.4.1 Reforma a Vapor**

A reforma a vapor é provavelmente o método mais comum de produção de  $H_2$  em indústrias químicas. No caso do gás natural é um processo bem conhecido e descrito em diversos trabalhos, como os realizados por Steinberg (1996) e Poirier et al. (1997).

A eficiência da reforma é relacionada com as propriedades físico-químicas do insumo energético, das pressões e temperaturas dos reagentes, das condições técnicas do reformador (como as dimensões do reformador) e do fluxo do insumo energético e de água. O método utilizado para reformar o combustível depende tanto de suas características quanto da célula de combustível que irá consumir os produtos da reforma. Sua tecnologia determina a pureza do hidrogênio e o conteúdo de outros produtos da reforma.

Os compostos que podem ser utilizados neste processo, como os hidrocarbonetos leves (metano e nafta, por exemplo) reagem com água na presença de catalisadores, resultando numa mistura de gases contendo principalmente hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, metano, entre outros, em proporções que dependem de fatores como temperatura, pressão, do material que constitui o catalisador e da razão molar dos reagentes. Estas reações, que são fortemente endotérmicas, também podem ser realizadas na presença de hidrocarbonetos pesados, como em uma destas reações:





Nos processos, pode ser produzido mais hidrogênio, consumindo o CO por reação de substituição. Ajustes no processo podem ser realizados com a intenção de minimizar reações paralelas, tais como a formação de metano em hidrocarbonetos maiores ou a formação de carbono sólido:



Dando o exemplo do Metano, também podemos obter mais hidrogênio através desta reação (Joensen et al., 2002):



O balanço energético das reações que envolvem reforma a vapor é negativo, isto é, necessita-se de fontes externas de calor, inclusive para a geração de vapor, podendo consumir o próprio reagente para o fornecimento de calor, inclusive a porção do reagente não reagido.

Nas células que atuam em temperaturas mais altas (SOFC e MCFC), a alta temperatura de operação na própria célula ajuda no processo de reforma do combustível, ativando mais facilmente as reações. Assim, diz-se que a reforma ocorre internamente. Nas células de combustível que operam em temperaturas baixas, tipicamente de 80 a 200°C, a concentração de CO deve ser mínima, pois o monóxido de carbono é um veneno para o eletro-catalisador e o eletrólito, diminuindo a eficiência da célula, bem como sua vida-útil (BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2004).

Liebhafsky et al. (1968) e Vasudeva et al. (1996), entre outros, calcularam a deposição de carbono provocada pelo consumo de combustíveis. O primeiro trabalho

considerou a temperatura de operação da reforma e a razão oxigênio / carbono (O oxigênio seria fornecido pela água e o carbono, pelo combustível). No segundo trabalho, os parâmetros avaliados foram a razão água / etanol e a temperatura de operação. Manipulando estes parâmetros, foram observadas as formações de diversos produtos em diversas proporções e a energia total de Gibbs necessária para a reforma. A pressão de operação do reformador também é uma variável importante.

Ahmed et al. (2001) realizaram estudos mostrando a eficiência teórica dos reformadores na produção de hidrogênio, de acordo com o combustível consumido. Neste caso, as eficiências dependem da razão atômica hidrogênio / carbono e do calor de reação de cada combustível. Os resultados descritos na figura 2.1 mostram que as eficiências são maiores com os reagentes que possuem uma maior razão hidrogênio / carbono. As substâncias que possuem um maior número de átomos de hidrogênio não estão incluídas como as que possuem uma maior eficiência teórica de reforma. Isto ocorre devido a necessidade de uma quantidade maior de calor necessário à quebra das ligações destas substâncias ( $C_6H_6$ ,  $C_7H_8$ , entre outras). No caso do etanol (apresentado como  $C_2H_6O$ ), a eficiência é de 93,7%.

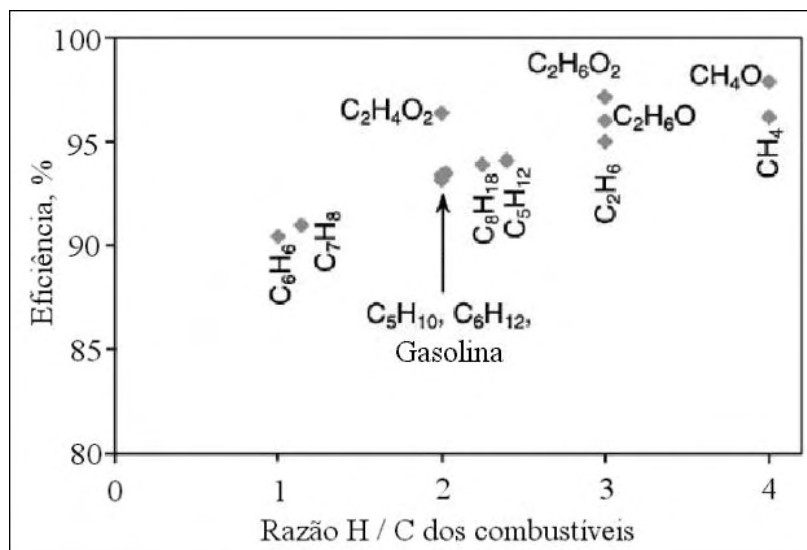


Figura 2.1 - O efeito da razão atômica hidrogênio / carbono de diversos combustíveis na eficiência teórica máxima de um reformador de combustíveis (Ahmed et al., 2001).

Sosa et al. (2002) analisaram um reformador a vapor de gás natural, onde a vazão mássica do gás é de  $54 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , a temperatura de reforma é igual a  $800^\circ\text{C}$  e a pressão de operação é igual a 1 atm. O hidrogênio compõe 53% da vazão mássica total dos produtos da reforma, sendo altamente dependente da temperaturas, estas altamente dependentes do grau de avanço da reforma. Se a pressão aumenta, a eficiência diminui. As temperaturas altas, ao contrário, aumentam a eficiência da reforma, podendo obter rendimentos de produção de hidrogênio próximos a 100% se estas forem superiores a  $1000^\circ\text{C}$ .

O cálculo das condições termodinâmicas (temperatura e pressão) do reformador pode ser feito com softwares comercialmente disponíveis. Brown (2001) sugere algumas faixas de temperatura, para diferentes processos de reforma conforme o combustível utilizado, que estão dispostas na tabela 2.11:

Tabela 2.11 - Faixas de temperaturas para a reforma de diferentes combustíveis.

Reforma a vapor de:	Faixa de temperaturas (K):
Metano	1000-1100
Metanol	500-560
Etanol	~800-1000
Gasolina, Óleo Diesel, Querosene de Aviação	1000-1150

Foram realizadas simulações, estas descritas por Brown (2001) para os diversos insumos energéticos e as proporções dos produtos das reformas foram obtidas, como mostra na tabela 2.12. Neste processo foram descritas as reações onde a razão vapor de água / metano é igual a 3, vapor / metanol igual a 1,6 e vapor / etanol igual a 4. As operações nas reformas a vapor de metano e de hidrocarbonetos  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ocorrem a 3 atm e 1100 K. As operações nas reformas a vapor de metanol ocorrem a 3 atm e 500 K. A operação na reforma a vapor de etanol ocorre a 3 atm e 1023 K.

Estudos experimentais mostram que, a 823 K, há uma menor produção de CO na reforma a vapor de etanol (Brown, 2001).

Tabela 2.12 - Porcentagem em volume dos produtos da reforma dos combustíveis.

Insumo:	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Metano	0,2	28,4	11,2	5,3	54,9
(com o uso do WGSR**)	0,2	17,6	0,4	16,1	65,7
Hidrocarbonetos C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	I	40	20	I	40
(com o uso do WGSR)	I	20,4	0,4	19,6	59,6
Metanol com o uso do WGSR	I	13,8	0,8	21,0	64,4
Etanol	I	25,2	14,1	8,1	52,6
(com o uso do WGSR)	I	12,0	0,9	21,3	65,8

WGSR = *Water Gas Shift Reactor*; I = Ignorado.

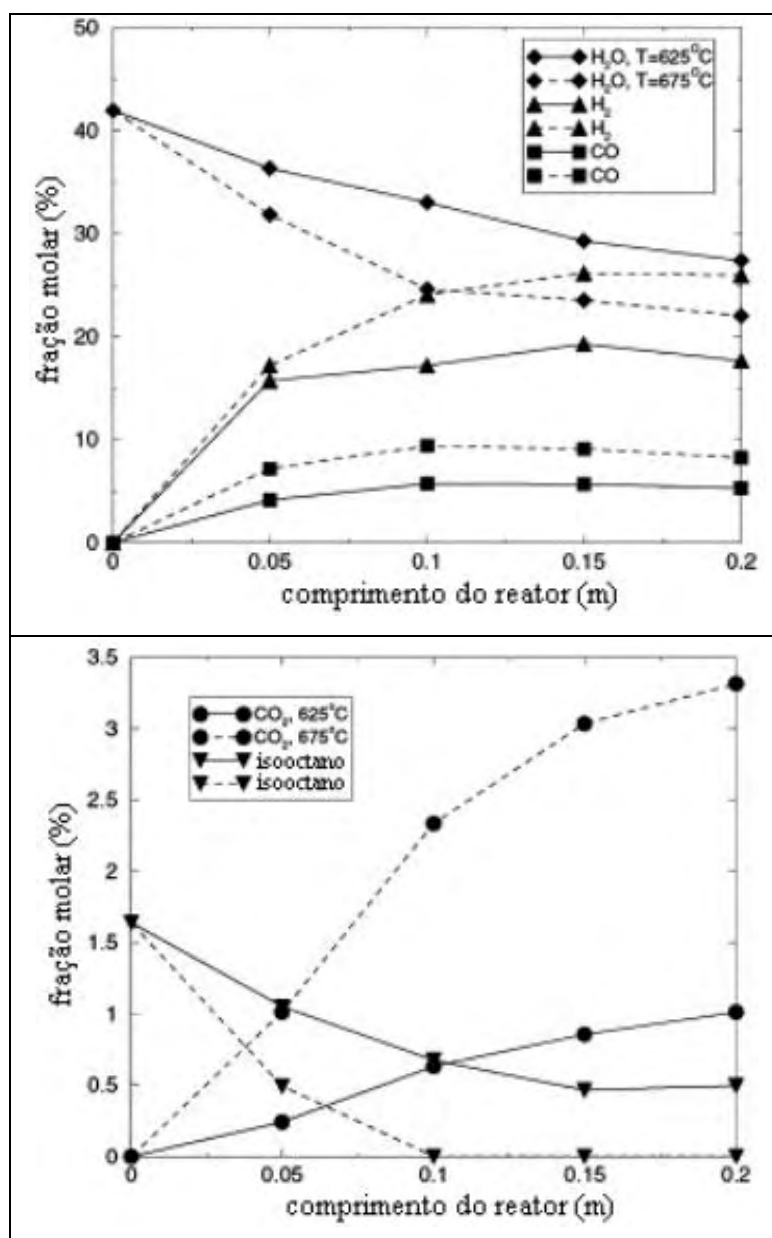
\*\* Os produtos da reforma saem do reformador a 500 K.

Segundo Brown (2001), após o processo de reforma a vapor do metano, metanol, etanol, gasolina, diesel e querosene para aviação e da passagem dos produtos da reforma pelo WGSR, os produtos podem passar pelo processo de oxidação parcial. Com ele, pode ser extraído o que sobrou do monóxido de carbono nos processos anteriores.

As reações endotérmicas, como as que ocorrem nas reformas a vapor em geral, tornam um reator mais seguro. Se a transmissão de calor e a cinética das reações na reforma a vapor forem aceleradas, um reator pode ter suas dimensões reduzidas, como podemos analisar nos trabalhos de Cunha et al. (2000) e Fitzgerald et al. (2000). Cunha et al. (2000) realizou alguns cálculos do volume necessário ao reformador a vapor em relação a temperatura de reforma e aos valores de conversão em hidrogênio. O uso de reformadores menores é interessante quando necessita aumentar a velocidade das reações.

Ainda sobre as dimensões dos reformadores, podemos citar trabalhos como o de Springmann et al. (2002), que comprovam a eficácia das reações de acordo com o comprimento do reformador, como podemos observar na figura 2.2. Nos dois casos, o comprimento do reator influi no aumento, em frações molares, no consumo dos

reagentes, neste caso a água e o isooctano, devido a presença de um maior volume de reforma. Mas a formação de produtos tende a se estabilizar assim que o comprimento do reator atinge 0,2 m.



Figuras 2.2 (a) e (b) - Reforma a vapor do isooctano. Razão molar H<sub>2</sub>O / C = 3,2; pressão = 3 atm; temperatura = 625 a 675°C.

A figura 2.3 mostra a influência no tempo de reforma do tolueno no estabelecimento das frações molares dos reagentes e produtos. Na primeira figura,

observa-se o aumento da fração molar da água e uma diminuição da produção de  $H_2$  e CO com o aumento do tempo de reforma. Na segunda figura, observa-se o aumento da fração molar de tolueno e uma diminuição da produção de  $CO_2$ , devido a diminuição de seu desempenho. Isto ocorre devido ao acúmulo de carbono no catalisador.

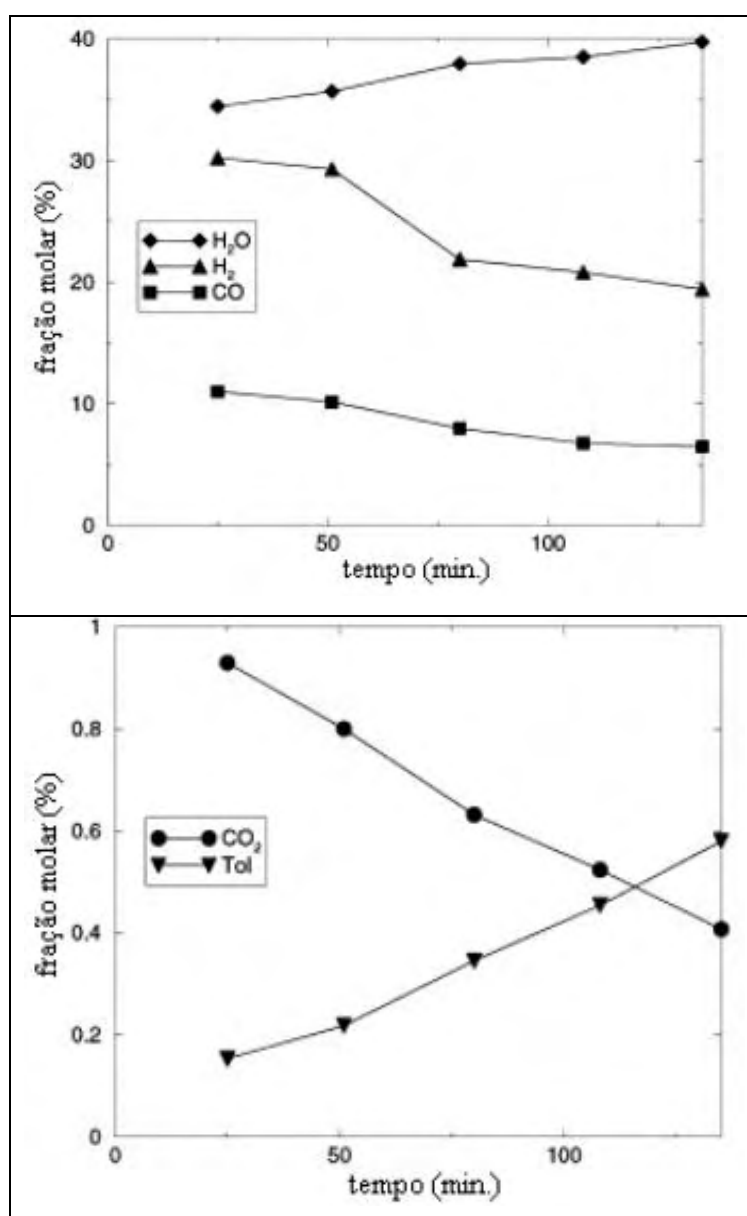


Figura 2.3 (a) e (b) - Reforma a vapor do tolueno. Razão molar  $H_2O / C = 4$ , pressão = 3 bar, temperatura =  $675^\circ C$ .

Na reforma do tolueno pode ocorrer a produção de benzeno, uma substância

altamente tóxica, devendo esta e outras substâncias serem catalisadas para uma produção adicional de hidrogênio e de substâncias menos tóxicas.

#### **2.4.2 Eletrólise da água**

A eletrólise faz uso da eletricidade, oriunda de uma fonte externa, para romper a água em átomos de hidrogênio e oxigênio, passando por ela uma corrente elétrica. Seu funcionamento consiste de dois eletrodos, um negativo (ânodo) e outro positivo (cátodo) que são submersos em água pura, podendo obter uma maior condutibilidade ao utilizar um eletrólito, tal como um sal, melhorando a eficiência do processo. A corrente elétrica quebra as ligações químicas entre os átomos de hidrogênio e o de oxigênio e separa os componentes atômicos. O hidrogênio se concentra no cátodo e o ânodo atrai o oxigênio.

Mas a ligação entre o hidrogênio e o oxigênio é muito estável, sendo difícil de quebrá-la. A eletrólise não tem sido muito utilizada porque os custos da eletricidade usada no processo impedem que ela concorra com o processo de reforma a vapor do gás natural e futuramente com o de etanol. A produção de H<sub>2</sub> via eletrólise pode custar até dez vezes mais que a reforma a vapor de gás natural e três vezes mais que a reforma da gasolina. À medida que o gás natural for ficando mais escasso e caro, provavelmente a eletrólise ficará competitiva e isso poderá ocorrer quando o custo de instalação atingir US\$ 1,1/W e custo de geração de 60 a 120 US\$/kWh, segundo Soltermann et al. (1998).

A figura 2.4 mostra um eletrolisador de água associado a um sistema de produção de hidrogênio. A eletricidade provém de coletores solares fotovoltaicos:

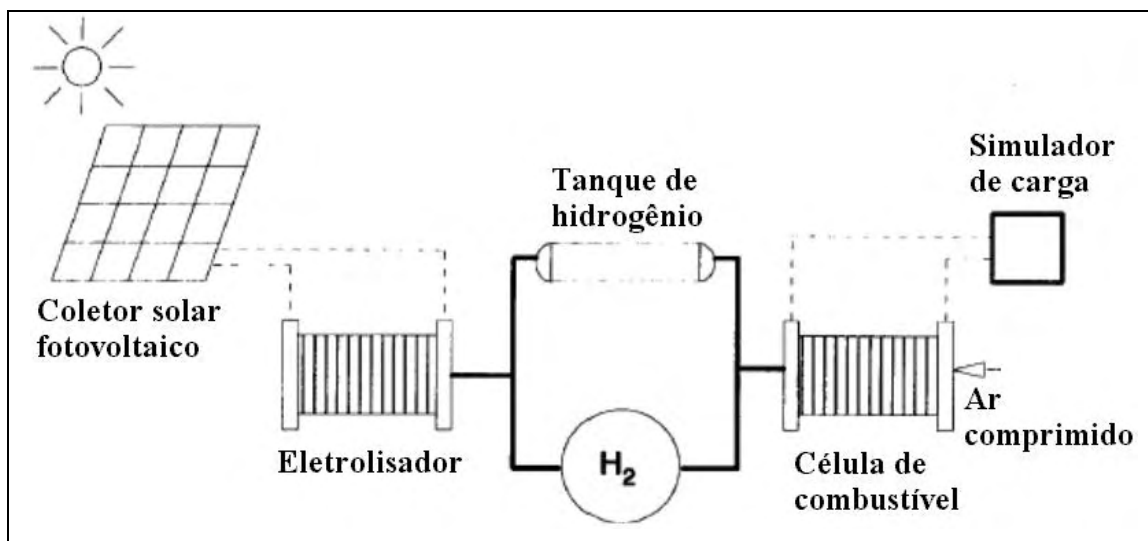


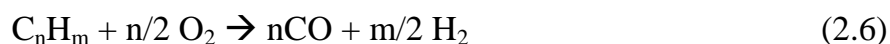
Figura 2.4 - Sistema de produção de hidrogênio e de eletricidade (Galli, 1997).

### 2.4.3 Oxidação Parcial

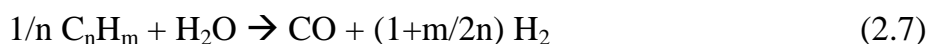
As reações de oxidação parcial, que são exotérmicas, podem ocorrer tanto com hidrocarbonetos leves quanto pesados e podem ser divididas em reações de oxidação parcial catalítica, não catalítica ou reforma autotérmica, sendo o último uma combinação da oxidação não-catalítica e reforma a vapor:

- Na oxidação parcial catalítica, a reação é iniciada cataliticamente, isto é, sem a presença de calor. Portanto o combustível pode ser oxidado, formando  $H_2$  e outros produtos como CO.
- A oxidação parcial não catalítica necessita de altas temperaturas para melhorar a conversão de metano e reduzir a formação de fuligem.
- No reformador autotérmico, ocorrem reações térmicas e catalíticas, onde um queimador é introduzido ao reator, onde são introduzidos vapor e oxigênio (ou ar).

Hidrocarbonetos pesados, por terem uma alta viscosidade, são mais difíceis de serem vaporizados e provocam uma produção elevada de carbono. O calor exigido no sistema é fornecido pela queima dos próprios hidrocarbonetos. As duas reações básicas deste processo são estas:







#### 2.4.4 Eletrólise a Vapor

Neste processo, também chamado de termólise da água, uma parte da energia necessária para decompor a água é adicionada na forma de calor ao invés de eletricidade, tornando o processo mais eficiente que a eletrólise convencional. A altas temperaturas (a partir de 1700°C) e a altas pressões (10 atm), a água se decompõe em hidrogênio e oxigênio. A taxa de conversão aumenta com o aumento da temperatura de vapor. Este calor pode ser fornecido por um dispositivo de concentração de energia solar ou utilizando reatores nucleares, principalmente os de altas temperaturas. O problema neste processo é impedir a recombinação do hidrogênio e do oxigênio sob as altas temperaturas utilizadas no processo (Silva, 1991).

#### 2.4.5 Processos Fotoeletroquímicos (Foto-eletrocatalise)

Os processos fotoeletroquímicos utilizam dois tipos de sistemas eletroquímicos para produzir hidrogênio. Um dos métodos utiliza complexos metálicos hidrossolúveis\* como catalisadores. Quando o complexo metálico se dissolve, absorve energia solar e produz uma carga elétrica que inicia a reação de decomposição da água. Este processo é semelhante à fotossíntese (Silva, 1991).

O outro método utiliza eletrodos semicondutores em uma célula fotoquímica para converter a energia ótica em energia química. A superfície semicondutora possui duas funções: absorver a energia solar e agir como um eletrodo. A corrosão induzida pela luz limita o tempo de vida útil do semicondutor (Silva, 1991).

\* hidrossolúvel: solúvel em água.

#### 2.4.6 Processos Biológicos e fotobiológicos por enzimas e algas

Os processos biológicos e fotobiológicos através de enzimas utilizam algas e bactérias para produzir hidrogênio. Sob condições específicas, os pigmentos em certos tipos de algas absorve energia solar. As enzimas na célula de energia agem como

catalisadores para decompor as moléculas de água. Algumas bactérias também são capazes de produzir hidrogênio, mas diferentemente das algas, necessitam de substratos para seu crescimento. Os organismos não apenas produzem hidrogênio, mas também podem contribuir para a redução da poluição ambiental (Silva, 1991).

#### **2.4.7 Gaseificação de combustíveis fósseis e de biomassa**

Insumos de origem fóssil ou da biomassa podem ser consumidos 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 larga 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 descartado), onde podemos encontrar muitas pesquisas na literatura especializada (Evans et al., 2004), com custos competitivos, inclusive integrado com outras fontes como o gás natural.

### **2.5 CATALISADORES**

Catalisador é um material que aumenta a taxa de reações sem ser consumido na própria reação. Numa célula de combustível há um catalisador nos eletrodos (de pólos positivos e de pólos negativos) com o objetivo de quebrar a molécula de hidrogênio em elétrons e prótons. Os materiais que compõem os catalisadores também são encontrados em outros dispositivos onde as reações químicas são efetivadas, como o WGSR. Existem diversos materiais utilizados e pesquisados. Entre eles estão o paládio, rutênio, irídio, tungstênio, manganês, ferro, tântalo, prata, titânio, vanádio, além dos materiais mais comuns como o níquel, cobre, platina, entre outros (Ledjeff-Hey et al., 1998).

Um dos cuidados tomados é com a formação e depósito de carbono no catalisador, pois os depósitos acarretam diversas conseqüências (Löffler et al., 2003):

- Diminuição da eficiência, devido ao bloqueio do carbono em seus poros;
- Separação do leito do catalisador de seu suporte;
- O aumento da pressão no leito do catalisador e, conseqüentemente, o bloqueio do fluxo dos gases.

Todos os catalisadores utilizados nos processadores de combustíveis para produção de hidrogênio são vulneráveis à contaminação por enxofre. Há também o processo de adsorção utilizando materiais como carbono ativado, zeolitas ou alumina. Dependendo da temperatura da reação, vários catalisadores podem ser usados no processo de reforma. Catalisadores para troca a baixa temperatura (temperaturas na faixa de 250 a 400°C) são preferidos na maioria dos casos, devido as condições de equilíbrio e as temperaturas da reforma (Löffler et al., 2003).

## **2.6 PURIFICADORES**

Os Purificadores são aparelhos responsáveis pela extração de impurezas, contribuindo para a maximização da produção de hidrogênio e da vida útil dos reatores e dos catalisadores. Essas impurezas podem ser compostos que contém enxofre, cloro, compostos metálicos. Dióxido de carbono e gás metano também pode ser extraídos, através de um sistema de absorção.

A figura 2.5 mostra um sistema de reforma a vapor de gás natural. O hidrocarboneto, antes de ser reformado, é aquecido e purificado. O calor pode ser oriundo da célula de combustível e do próprio reformador.

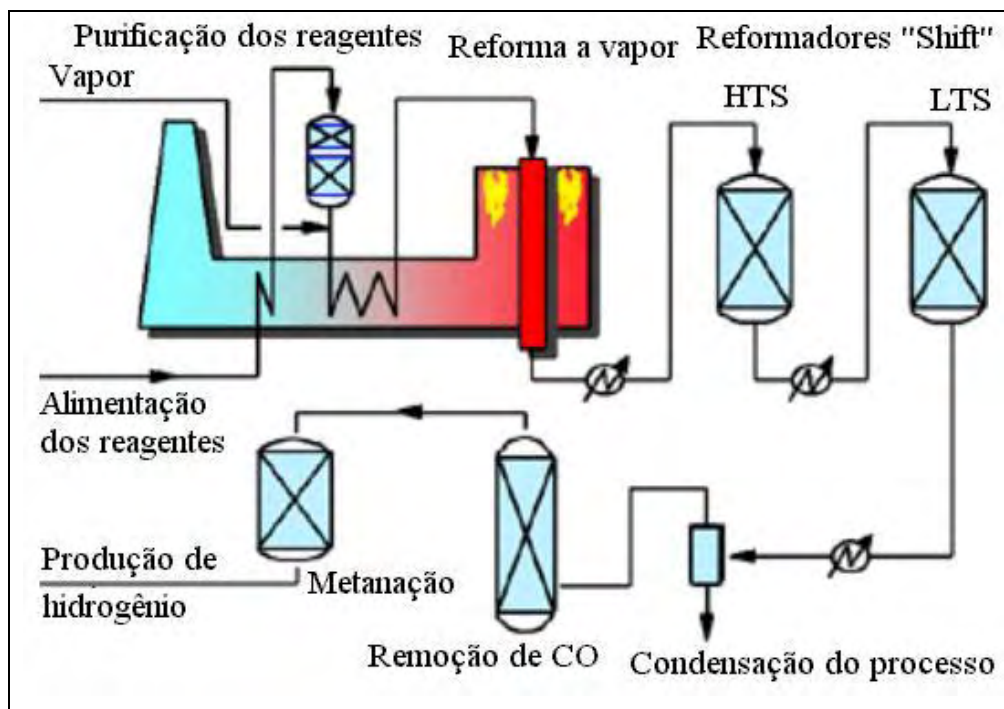


Figura 2.5 - Sistema hipotético onde é realizado o processo de reforma a vapor e purificação do hidrogênio (SYNETIX, 2003).

Posteriormente, os produtos da reforma-a-vapor atingem o reformador *shift* a alta temperatura (HTS) e o reformador *shift* a baixa temperatura (LTS). Os reformadores *shift* têm a função de reaproveitar os reagentes que não foram aproveitados na reforma-a-vapor e os produtos das reações parciais ocorridas no reformador (como o monóxido de carbono), produzindo hidrogênio. O monóxido de carbono, dependendo da concentração e do tipo de célula de combustível pode ser extremamente prejudicial.

No processo, também se encontram equipamentos responsáveis pela remoção de líquidos e de dióxido de carbono. Há também o reator de metanização, que extrai óxidos de carbono, formando gás metano, mas para isso, uma parcela de hidrogênio produzida deve ser consumida para este fim.

## 2.7 ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

A maior parte do hidrogênio produzido no mundo é consumido quase que de

imediatamente no próprio centro produtor, sem passar por um armazenamento (Silva, 1991). Mas a capacidade de armazenamento é importante para os veículos automotores, pois define a autonomia. O mesmo se aplica para as aplicações portáteis, estacionárias e espaciais.

O hidrogênio tem a menor densidade no estado gasoso e o segundo menor ponto de ebulição de todas as substâncias conhecidas, fazendo com que se tenha dificuldades para armazená-lo no estado gasoso ou líquido. Em forma de gás, necessita de um sistema de armazenamento de grande volume e pressão, no estado líquido, precisa que o seu armazenamento utilize sistemas criogênicos, ou seja, em baixíssima temperatura (-253°C). A baixa densidade do hidrogênio seja no estado líquido ou gasoso, também resulta numa baixa densidade de energia. Isto faz com que o volume ou a pressão do tanque aumente, pois uma certa quantidade de hidrogênio é necessária para que um veículo atinja uma boa autonomia.

Apesar de sua baixa densidade de energia volumétrica, o hidrogênio tem a maior relação energia-massa que qualquer outro combustível. Infelizmente, esta vantagem é usualmente ofuscada pelo alto peso do tanque de armazenamento e equipamentos associados, fazendo com que muitas vezes seja maior e mais pesado que aqueles utilizados para armazenar gasolina, diesel ou álcool. Mas já há projetos que utilizam materiais de carbono ultra-resistentes e mais leves para estes propósitos.

Estes são os principais sistemas de armazenamento de hidrogênio:

### **2.7.1 Reservatório de Gás Hidrogênio Comprimido**

Sistemas de armazenamento de gás em alta pressão são os mais comuns e desenvolvidos para armazenamento de hidrogênio. A maioria dos veículos movidos por células de combustível utilizam esta forma de armazenamento feito em cilindros, de forma similar aos utilizados com gás natural comprimido. O armazenamento de hidrogênio (geralmente até 200 atm) resulta em uma grande densidade volumétrica, atingindo volumes muito menores. Mas a compressão de gás é um processo de uso intensivo de energia. Quanto maior a pressão final, maior a quantidade de energia que é requerida.

Também podemos destacar o armazenamento de hidrogênio em gasodutos, que trabalham a pressões menores que nas pressões existentes nos cilindros pressurizados, mas são mais sujeitas às variações de temperatura ambiente. Há também o armazenamento subterrâneo, que é um dos meios menos convencionais de armazenamento de hidrogênio.

### **2.7.2 Reservatório de Hidrogênio Líquido**

O hidrogênio líquido é o mais leve dos fluidos criogênicos, possuindo uma densidade de aproximadamente 1/14 da densidade da água (Silva, 1991). Sistemas de armazenamento de hidrogênio líquido resolvem vários problemas como peso e tamanho que estão associados aos sistemas de compressão em alta pressão. Porém, este processo, é complexo e caro. O tanque é volumoso e a perda em um abastecimento de um veículo automotor pode atingir 25%. A liquefação consome aproximadamente 40% da energia existente neste vetor energético (Brown, 2001).

Para atingir o estado líquido, o hidrogênio passam pelo processo de compressão, resfriamento a temperaturas abaixo do seu ponto de ebulição ( $-253^{\circ}\text{C}$ ) na pressão ambiente em um tanque isolado e, posteriormente, pela expansão do gás. Os tanques de armazenamento não precisam ser altamente reforçados como acontece com os cilindros de alta pressão, mas precisam ser adequadamente robustos para aplicações automotivas. Os tanques têm uma pressão máxima de operação de 5 bar. Se o hidrogênio não for consumido mais rapidamente que sua evaporação, a pressão cresce até um ponto em que o hidrogênio descarrega através de uma válvula de alívio.

### **2.7.3 Hidretos Metálicos**

Os sistemas de armazenamento de hidrogênio através de hidretos metálicos são baseados no princípio de que alguns metais absorvem o hidrogênio gasoso sob condições de alta pressão e temperatura moderada para formar os hidretos metálicos. Alguns destes metais, segundo Galli (1997) são o titânio, o zircônio, o vanádio, o ferro, o manganês, o cromo, o níquel e o magnésio. No geral, estão divididos de acordo com a capacidade de liberar hidrogênio em baixa ou alta temperatura. Esses

metais liberam o gás hidrogênio quando aquecidos em baixa pressão (aproximadamente 15 bar), podendo ser em alta temperatura ou não (neste caso por volta de 20°C).

As vantagens do armazenamento utilizando hidretos metálicos está pelo fato de que o hidrogênio passa a fazer parte da estrutura química do metal e assim não precisa de altíssimas pressões ou estar no estado criogênico (baixíssima temperatura) para operar. Como o hidrogênio é liberado do hidreto para uso em baixas pressões os hidretos metálicos são a opção mais segura dentre todos os outros métodos para se armazenar o hidrogênio (Brown, 2001).

A maior desvantagem dos hidretos metálicos é a sua baixa densidade de energia. Outra desvantagem é que devem ser carregados somente com hidrogênio puro, pois podem ser contaminados e perderem a capacidade de armazenamento caso impurezas sejam inseridas. Outro problema associado aos hidretos de metal está relacionado à sua estrutura. Eles são geralmente produzidos na forma granular ou em pó possibilitando assim uma grande área para armazenar o gás. As partículas são suscetíveis ao atrito, o que pode diminuir a eficiência.

#### **2.7.4 Hidretos Alcalinos**

É uma variação recente de hidretos que oferece algumas vantagens sobre os métodos anteriores e utiliza compostos como o sódio, potássio e o lítio. Estes compostos reagem com água para liberar o hidrogênio sem necessidade de calor. O processo mais desenvolvido comercialmente envolve o uso de hidróxido de potássio (NaOH), disponível facilmente como refugo de indústrias de papel, pintura, têxteis, plástico e petroquímicas. O hidróxido de sódio é convertido em hidreto de sódio (NaH) retirando-se o oxigênio pela adição de um pouco de calor. As vantagens deste processo é que não precisam de altas pressões para operar em temperaturas criogênicas, além da adição de calor para liberar o hidrogênio, não tem tanto problema com contaminação, com problemas estruturais e são relativamente fácil de manusear.

## 2.8 SEGURANÇA

O hidrogênio, se tomado certos cuidados, é uma substância segura. No caso de um acidente, o hidrogênio se dispersa rapidamente na atmosfera (embora seja recomendado sistemas de ventilação forçada, além de sistemas de detecção e alarme), enquanto os combustíveis líquidos se espalham pela superfície e queimam por muito mais tempo. Além disso, o hidrogênio não é tóxico, e o vazamento de um tanque de hidrogênio não causa uma catástrofe ambiental.

Embora o hidrogênio seja inflamável, a sua dispersão rápida faz com que raramente o hidrogênio atinja uma concentração de combustão ao ar livre ou em espaços fechados, mas ventilados. O hidrogênio também tem um coeficiente de difusão 3,8 vezes maior que o do gás natural, 6,1 vezes maior que os vapores do propano, e 12 vezes maior que os vapores da gasolina. Conseqüentemente, o gás hidrogênio se eleva e difunde lateralmente mais rápido que o gás natural, propano ou gasolina.



## **CAPÍTULO 3 - A REFORMA A VAPOR DE ETANOL**

### **3.1 O REFORMADOR DE ETANOL**

O processo de geração de hidrogênio através da reforma a vapor de álcoois é conhecido há bastante tempo, sendo grande o número de trabalhos realizados nesta área, em especial sobre o uso do metanol, que já se constitui em um processo comercial. Apenas recentemente o número de trabalhos envolvendo o uso do etanol tornou-se mais significativo, inclusive no Brasil.

A reforma a vapor de álcoois para a produção de hidrogênio envolve um conjunto de reações complexas, com a formação de produtos indesejáveis que afetam a pureza do hidrogênio (Fishtik et al., 2000). Com relação às análises termodinâmicas do processo de reforma a vapor, equacionando os fluxos de massa e de energia presentes no sistema, tem sido freqüentemente utilizado softwares para resolver as equações numericamente e determinar as quantidades previstas de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, assim como outros subprodutos da reforma (Vasudeva, 1996).

No que diz respeito aos processos de purificação do hidrogênio produzido pela reforma do etanol, as maiores atenções estão voltadas à remoção de CO, reduzindo-o a níveis de partes por milhão (ppm) quando a célula utilizada assim o requerer (caso das células tipo PEMFC) e à remoção do CO<sub>2</sub>, que apesar de não contaminar os elementos das células reduzem seu desempenho ao reduzir a área de contato dos eletrodos com hidrogênio. No caso do CO, busca-se reduzi-lo significativamente no próprio reator, através de sua reação com água, para produzir mais hidrogênio. Com isto pode-se utilizar também processos de absorção molecular, se necessário.

O Brasil é um mercado promissor pelo fato de possuir um considerável mercado de motores estacionários e uma estruturada rede de 28 mil postos de abastecimento de combustíveis alternativos a gasolina e ao diesel, como é o caso do nosso álcool, distribuídos por todo território nacional.

### 3.2 A CONFIGURAÇÃO ESCOLHIDA PARA O REFORMADOR

Procurando um sistema com máxima eficiência exergética e econômica, podem ser estudadas diversas configurações para o sistema que compõe o reformador a vapor de etanol. Estas configurações se diferem na disposição dos equipamentos que compõem o sistema e na forma que o etanol e a água são ingressados no reformador. Cada configuração possui vantagens e desvantagens. Entre os aspectos a serem estudados destacamos os que envolvem a metalurgia, transferência de calor, geometria do reformador, integração reformador-célula, combustão e catálise. Com isto, objetiva-se diminuir a irreversibilidade no reator, evitar pontos de superaquecimento no reformador, possibilitar reações próximas às ideais, otimizar os custos, entre outras considerações. Para isso, sugere-se um controle externo da temperatura de reforma. A configuração escolhida foi assim exibida por Silveira et al (2004), disposta na figura 3.1. Esta configuração gera vapor superaquecido da mistura água-etanol.

O protótipo é constituído pelos seguintes equipamentos:

- 01 destilador;
- 01 reservatório de etanol;
- 01 reservatório de mistura água-etanol;
- 01 bomba dosadora;
- 01 caldeira de mistura água-etanol;
- 01 reator;
- 01 catalisador *shift*;
- 01 catalisador de purificação;
- 01 reservatório de hidrogênio.

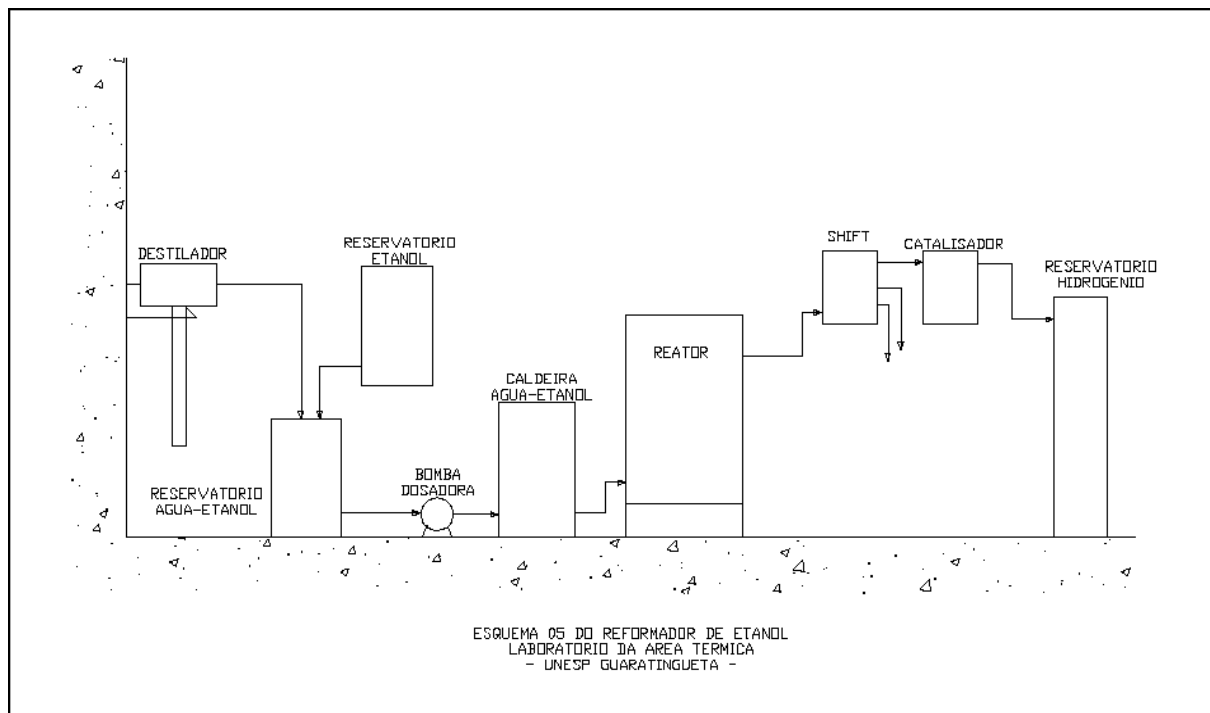


Figura 3.1 - O sistema de reforma escolhido.

Esta configuração é a mais adequada para a produção de hidrogênio devido ao baixo custo de instalação e as menores taxas de irreversibilidade.

### 3.3 REAÇÕES QUÍMICAS DA REFORMA A VAPOR DE ETANOL

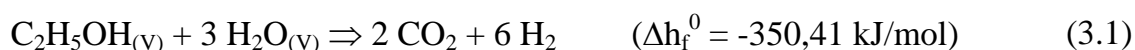
A tabela 3.1 destaca algumas das possíveis reações que podem ocorrer na reforma a vapor de etanol. O efeito da pressão na distribuição dos reagentes e dos produtos. O sinal (+) indica que o aumento da pressão influi no aumento na fração molar de uma substância química, o sinal (-) indica que o aumento da pressão influi na diminuição na fração molar de uma substância química e o sinal (0) indica que não há nenhum efeito. Desta tabela, pode-se observar que o aumento da pressão em geral influi na queda da produção de  $H_2$  e de monóxido de carbono (CO) e na queda da taxa de reação de  $C_2H_5OH$ . O  $\Delta v (R)$  é a diferença entre a soma dos moles dos produtos com a soma dos moles dos reagentes de cada reação. Este valor influi no sentido de cada reação.

Tabela 3.1 - O efeito da pressão na distribuição dos reagentes e produtos.

		$\Delta v$ (R)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO
1	$C_2H_5OH + 3H_2O = 2CO_2 + 6H_2$	4	+	+	-	-	0	0	0
2	$C_2H_5OH + 4CO_2 = 6CO + 3H_2O$	4	+	-	+	0	-	0	0
3	$2C_2H_5OH = CO_2 + 3CH_4$	2	+	0	-	0	0	-	0
4	$5C_2H_5OH + 2CO_2 = 6CH_3CHO + 3H_2O$	2	+	-	+	0	0	0	-
5	$C_2H_5OH + H_2O = 4H_2 + 2CO$	4	+	+	0	-	-	0	0
6	$C_2H_5OH + 2H_2 = 2CH_4 + H_2O$	0	0	0	0	0	0	0	0
7	$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2$	1	+	0	0	-	0	0	-
8	$3C_2H_5OH = 4CH_4 + 2CO + H_2O$	4	+	-	0	0	-	-	0
9	$3C_2H_5OH + 2CO = 4CH_3CHO + H_2O$	0	0	0	0	0	0	0	0
10	$3C_2H_5OH = 2CH_3CHO + 2CH_4 + H_2O$	1	+	-	0	0	0	-	-
11	$C_2H_5OH + CO_2 = 3CO + 3H_2$	4	+	0	+	-	-	0	0
12	$2C_2H_5OH + 3CO = CO_2 + 3CH_3CHO$	-1	-	0	+	0	-	0	+
13	$C_2H_5OH = CO + CH_4 + H_2$	2	+	0	0	-	-	-	0
14	$CH_3CHO = CH_4 + CO$	1	0	0	0	0	-	-	+
15	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	0	0	0	0	0	0	0	0
16	$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$	2	0	+	-	-	0	+	0
17	$CH_3CHO + 3H_2O = 2CO_2 + 5H_2$	3	0	+	-	-	0	0	+
18	$CH_4 + 3CO_2 = 4CO + 2H_2O$	2	0	-	+	0	-	+	0
19	$CH_3CHO + 3CO_2 = 5CO + 2H_2O$	3	0	-	+	0	-	0	+
20	$4CH_3CHO + 2H_2O = 5CH_4 + 3CO_2$	2	0	+	-	0	0	-	+
21	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	2	0	+	0	-	-	+	0
22	$CH_3CHO + H_2O = 2CO + 3H_2$	3	0	+	0	-	-	0	+
23	$CH_3CHO + 3H_2 = 2CH_4 + H_2O$	-1	0	+	0	-	0	+	-
24	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	2	0	0	+	-	-	+	0
25	$CH_3CHO + CO_2 = 3CO + 2H_2$	3	0	0	+	-	-	0	+
26	$2CH_3CHO + 2H_2 = CO_2 + 3CH_4$	0	0	0	0	0	0	0	0
27	$2C_2H_5OH = CO_2 + 3CH_4$	2	+	0	-	0	0	-	0
28	$5C_2H_5OH + 2H_2O = 6CH_4 + CO + 5H_2 + 3CO_2$	8	+	+	-	-	-	-	0
29	$C_2H_5OH + 2H_2O = CO + 5H_2 + CO_2$	4	+	+	-	-	-	0	0

Ioannides (2001) mostra que a reação descrita na equação 3.1 pode ser realizada em etapas, embora seja um procedimento mais simples que o apresentado na tabela anterior:

- Reação Global da Reforma do Etanol:



A figura 3.2 mostra o esquema da reforma a vapor de etanol:

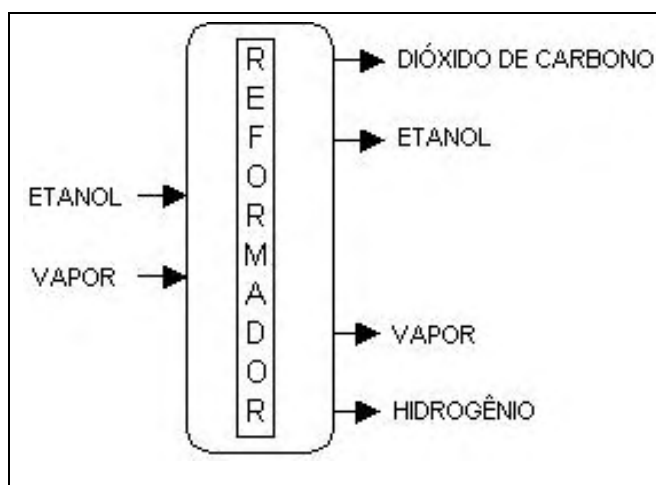


Figura 3.2 - Reação global da reforma a vapor de etanol.

- Reação da Reforma a Vapor: A equação 3.2 mostra a reação da reforma a vapor, a qual consiste na reação endotérmica do etanol com vapor de água, formando, principalmente, CO (monóxido de carbono) e H<sub>2</sub> (hidrogênio):



São utilizados catalisadores tradicionais como os de platina, paládio, cobre ou (e) zinco. Há pesquisas que destacam o uso de catalisadores de dióxido de silício, por exemplo, as realizadas por Almeida (2004). Klouz et al. (2002) destacam o uso do cobalto, cromo, potássio, entre outros elementos.

- Reação de Troca água-gás: Também chamada de “*Water-Gas Shift Reaction*”. É

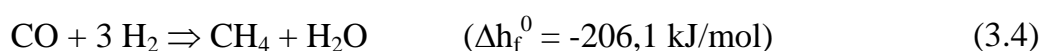
um processo moderadamente exotérmica, reversível, podendo ocorrer a temperaturas mais baixas que as registradas na reação da reforma a vapor, por reação de simples troca água-gás. Devido à reação de simples troca ser limitada pelo equilíbrio, a conversão de CO é incompleta e uma etapa adicional de remoção de CO é necessária:



Como material catalítico, pode ser utilizado compostos de cobre-zinco e óxido de alumina, como podemos analisar nas pesquisas sobre a cinética das reações realizada por Amadeo et al. (1995).

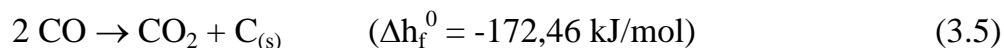
No momento, a principal aplicação do WGSR está na produção de hidrogênio para a síntese de amônia, na indústria petrolífera, entre outros processos industriais. Maiores detalhes deste processo, como a cinética das reações a modelagem deste reator podem ser vistas em trabalhos como o de Choi et al. (2003).

- Metanação: Muitas reações químicas podem ocorrer simultaneamente à reação de reforma a vapor do etanol. A equação 3.4 mostra a reação mais representativa que é a da formação de metano a partir do monóxido de carbono:



A metanação é uma reação difícil de ser realizada, pois há a necessidade da remoção de CO<sub>2</sub> para depois ser realizada a reação, além da remoção de H<sub>2</sub>, necessária ao processo. O custo da instalação do processo de metanação para veículos ainda é muito alto (Edwards et al., 1998). Para este processo, também podem ser utilizadas membranas permeáveis a hidrogênio. Este dispositivo é composto de ligas de paládio, mas é necessária uma alta pressão (10 a 20 bar) e alta temperatura (300 a 400°C) (Edwards et al., 1998).

- Reação de Boudouard: É a reação que descreve a formação de carbono por decomposição de monóxido de carbono:



A figura 3.3 mostra um exemplo de um reformador a vapor de metanol:



Figura 3.3 - Reformador de metanol (WELLMAN CJB PRODUCTS, 2003).

### 3.4 CATALISADORES PARA A REFORMA A VAPOR DE ETANOL

As pesquisas em catalisadores para as reações de etanol têm sido estudadas por mais de uma década, o que gerou um grande número de trabalhos sobre o assunto na literatura, conforme podemos ver na descrição abaixo. Estes estudos procuram encontrar as condições ideais para se maximizar a conversão, no nosso caso, do etanol em hidrogênio. Esta atividade tornou-se um elemento-chave na conversão de combustíveis líquidos e gasosos em hidrogênio. Em comparação ao metanol, a decomposição das ligações carbono-carbono no etanol é mais complicada. Além deste fator a ser considerado, o material catalítico deve ser capaz de oxidar ambos os átomos de carbono a  $\text{CO}_2$ , e no caso da produção de hidrogênio, não deve ser ativo para oxidação do  $\text{H}_2$ .

A seletividade (propriedade que mostra a relação entre o produto de uma reação com o reagente consumido) de  $\text{H}_2$  para a reação de reforma é maior na seguinte ordem: cobalto > níquel > ródio > platina, rutênio, cobre. As propriedades dos materiais em diferentes suportes também devem ser estudados.

Alguns destes catalisadores podem ser citados, como os produzidos por Luengo

et al. (1992), por Laborde et al. (1998), entre outros. O primeiro apresenta um catalisador contendo 4% de  $\text{NiNO}_3$ , 0,75% de  $\text{CuNO}_3$  e 0,25% de  $\text{CrNO}_3$  molar, no qual foi observado que os principais produtos de reação foram  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ , sendo que  $\text{CH}_3\text{OH}$  só apareceu em proporções significativas quando se trabalhou em temperatura em torno de 570 K. A melhor temperatura de processo encontrada foi próximo de 770 K, cujas frações molares dos produtos estavam em uma faixa de 0,05 a 0,15 de  $\text{CO}$ , 0,30 a 0,40 de  $\text{CH}_4$ , 0,20 a 0,30 de  $\text{H}_2$ , 0,05 a 0,10 de  $\text{H}_2\text{O}$  e 0,10 a 0,20 de  $\text{CO}_2$ . O trabalho descrito por Laborde et al. (1998) destaca a descrição e a análise do catalisador de  $\text{Cu/Ni/Cr}$  em  $\gamma$ -alumina, destacando-se as condições necessárias para se obter uma máxima atividade e seletividade do catalisador. Concluiu-se que o catalisador possuía atividade e estabilidade adequadas, sendo que a condição que oferece maior seletividade para produção de hidrogênio ocorre em torno de  $300^\circ\text{C}$ , à pressão atmosférica. Mariño et al. (1998) estudaram catalisadores de  $\text{Cu/Ni/K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para a reforma a vapor de etanol, a  $300^\circ\text{C}$ . Estudos de Freni (2001), Cavallaro et al. (2001) e Maggio et al. (1998) sugerem o uso de catalisadores de metais nobres (como a platina e o ródio) com  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO/CuO/SiO}_2$ .

Klouz et al. (2002) em suas pesquisas experimentais, também utilizaram um catalisador de  $\text{Ni-Cu/SiO}_2$  a  $500^\circ\text{C}$ , razão volumétrica  $\text{H}_2\text{O}$  / etanol igual a 3,7 e tempo de reação = 20 h. As fotos são mostradas na figura 3.4:



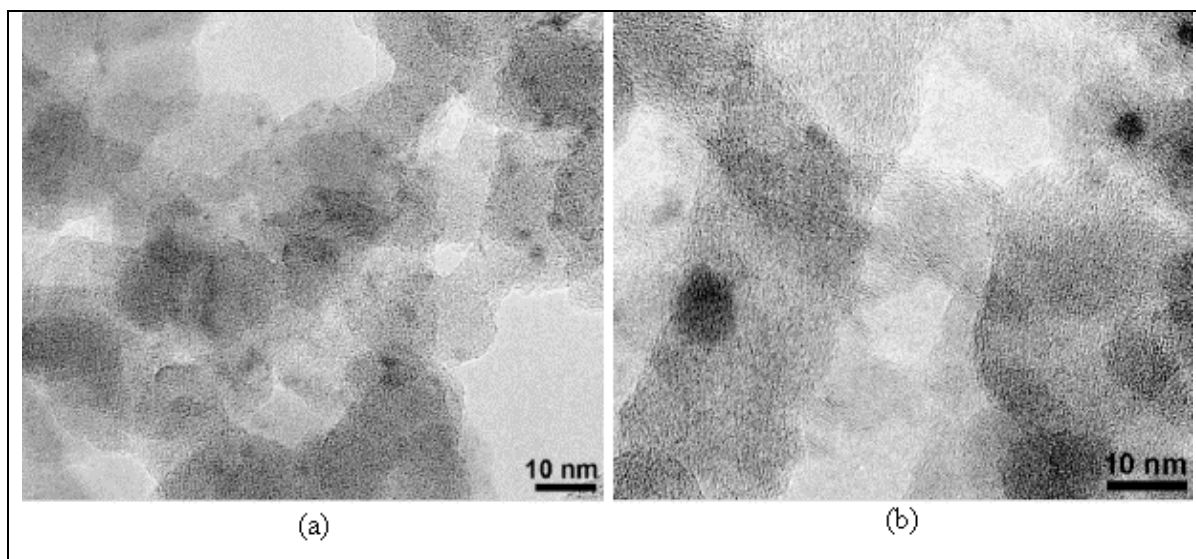


Figura 3.4 (a) e (b) - Imagens obtidas em um microscópio eletrônico de tunelamento (TEM) de um catalisador: (a) antes da reforma de etanol e (b) depois da reforma.

A tabela 3.2 representa a distribuição dos produtos de reforma à 450°C (situação caracterizada por 100% de conversão do etanol), para os diferentes conjuntos catalíticos.

Tabela 3.2 - Distribuição dos produtos de reforma (Diagne et al., 2002)

Composição (%)	Rh / CeO <sub>2</sub>	Rh / ZrO <sub>2</sub>	Rh / CeO <sub>2</sub> – ZrO <sub>2</sub>		
			(Ce/Zr = 4)	(Ce/Zr = 2)	(Ce/Zr = 1)
H <sub>2</sub>	69,1	71,7	70,3	69,2	70,3
CH <sub>4</sub>	8,2	6	7,3	8,5	7,3
CO	3,5	2,1	1,6	1,6	1,5
CO <sub>2</sub>	19,2	20,2	20,8	20,7	20,9

No trabalho citado, também podemos observar a proporção de CO e CO<sub>2</sub> produzidos em função da temperatura. Há outras pesquisas de catalisadores para reforma a vapor de etanol onde evoluções na produção de gás de síntese em função do

tempo foram feitas, como também o cálculo da quantidade de carbono sólido formado. Atualmente, o Ni tem sido um dos materiais favoritos como metal suportado e  $Y_2O_3$  como suporte. O Ni, como catalisador em reações de hidrogenação e desidrogenação, por ser um material de alta atividade e baixo custo, e o  $Y_2O_3$  por ser um material mais ativo para desidrogenação aos óxidos de outros elementos da série dos lantanídeos.

Após o processo de catálise, recomenda-se coletar os gases para uma análise cromatográfica e para uma análise de espectrometria de massa.

## CAPÍTULO 4 - ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

Num processo de escoamento em regime permanente, com reação química onde os reagentes e os produtos estejam em equilíbrio térmico com o meio, a função de Gibbs torna-se uma variável significativa:

$$g = h - Ts \quad (4.1)$$

Na ausência de variações de energia térmica e potencial, o trabalho reversível é dado pela expressões seguintes:

$$\Delta G = \sum_{\text{reagentes}} n_e \bar{g}_e - \sum_{\text{produtos}} n_s \bar{g}_s \quad (4.2)$$

$$\Delta H = \sum_{\text{reagentes}} n_e \bar{h}_e - \sum_{\text{produtos}} n_s \bar{h}_s \quad (4.3)$$

$$\Delta S = \sum_{\text{reagentes}} n_e \bar{s}_e - \sum_{\text{produtos}} n_s \bar{s}_s \quad (4.4)$$

onde  $n_e$  é o número de moles de cada reagente (1 mol de etanol e 3 moles de água) e  $n_s$ , o número de moles de cada produto da reação (2 moles de dióxido de carbono e 6 moles de  $H_2$ ).

A tabela 4.1 exibe as energias de formação de Gibbs, as entalpias de formação e as entropias absolutas dos reagentes e produtos da reação. Essas são as propriedades termoquímicas a 298 K e 1 atm:

Tabelas 4.1 (a) e (b) - Propriedades termoquímicas dos reagentes e produtos.

Substância	Fórmula	Massa molar (kg/kmol)	$\bar{h}_f^0$ (kJ/kmol)	$\bar{g}_f^0$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^0$ (kJ/kmol.K)
Etanol (vapor)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	-235310	-168570	282,59
Água (vapor)	H <sub>2</sub> O	18,02	-241820	-228590	188,72
Dióxido de carbono (gasoso)	CO <sub>2</sub>	44,01	-393520	-394380	213,69
Hidrogênio (gasoso)	H <sub>2</sub>	2	0	0	130,57

Substância	Constante R (kJ/kg . K)
Etanol (vapor)	0,18048
Água (vapor)	0,46152
Dióxido de carbono (gasoso)	0,18892
Hidrogênio (gasoso)	4,12418

A dependência da energia de Gibbs com a temperatura pode ser expressa de vários modos diferentes, dependendo do problema.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.5)$$

A constante de equilíbrio associada a reação da reforma a vapor de etanol e a fórmula que determina as frações molares dos reagentes e produtos da reação podem ser expressas como indica Silveira et al. (2003<sup>a</sup>) e Van Wylen et al. (1998):

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (4.6)$$

$$\ln \left[ \frac{y^{nc} \cdot y^{nd}}{y^{na} \cdot y^{nb}} \cdot \left( \frac{P}{P^0} \right)^{nc+nd-na-nb} \right] = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (4.7)$$

$$K_1 = \frac{y^2_{CO_2} y^6_{H_2}}{y_{EtOH} y^3_{H_2O}} P^4 \quad (4.8)$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_{TOT}} \quad (4.9)$$

Onde:  $P$  é a pressão total e  $y_i$  são as frações molares dos componentes gasosos.

A constante de equilíbrio  $K$  será:

$$K_{eq} = K_{eq_p} = \frac{P(H_2)^6 \cdot P(CO_2)^2}{P(EtOH)^1 \cdot P(H_2O)^3} \quad (4.10)$$

Considera-se que a constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) seja igual a  $K_{eq_p}$  (constante de equilíbrio em função da pressão parcial) e que  $P$  indique a pressão parcial de cada componente. Conhecendo-se o grau de avanço da reação global da reforma a vapor de etanol, pode-se calcular as frações ( $\chi_i$ ) de cada componente no equilíbrio (Silveira et al., 2003<sup>a</sup>).

O grau de avanço indica o grau de evolução de uma reação. Dependente de fatores como a temperatura e pressão da reação, é um índice que varia de 0 (não há reações químicas) a 1 (quando todos os reagentes foram transformados em produtos).

A composição de equilíbrio em função da temperatura pode ser determinada estabelecendo-se o equilíbrio químico da reação global como mostra a tabela 4.2 :

Tabela 4.2 (a) e (b) - Equilíbrio químico da reação global de reforma a vapor.

	<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	+	<b>3 H<sub>2</sub>O</b>	↔	<b>2 CO<sub>2</sub></b>	+	<b>6 H<sub>2</sub></b>
Início	n		3n		0		0
n° moles	$n^0 = n + 3n = 4n$						
<b>Equilíbrio</b>							
n° moles	n. (1-α)		3n. (1-α)		2 n. α		6 n. α

n° moles total	$n_{\text{equil}} = n. (1-\alpha) + 3 n. (1-\alpha) n + 2 \alpha n + 6 .n \alpha = 4 n.(1-\alpha) + 8 .n \alpha = 4 n + 4 .n \alpha$ $n_{\text{equil}} = 4 n (1+\alpha)$			
fração atômica	$n. (1-\alpha)/4 n (1+\alpha)$ $(1-\alpha)/4 (1+\alpha)$	$3n. (1-\alpha)/ 4 n (1+\alpha)$ $3(1-\alpha)/ 4(1+\alpha)$	$2 n. \alpha / 4 n (1+\alpha)$ $\alpha / 2,(1+\alpha)$	$6 n. \alpha/4 n (1+\alpha)$ $3 \alpha/2(1+\alpha)$

Na tabela 3.1 estão em destaque a determinação da constante de equilíbrio (K<sub>eq</sub>) e do grau de avanço (α) da reação global da reforma a vapor do etanol.

Tabela 4.3 - Frações dos componentes no equilíbrio (Silveira et al, 2003<sup>a</sup>).

Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	$\chi(\text{ethanol}) = \frac{(1-\alpha)}{4.(1+\alpha)}$	Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	$\chi(\text{dióxido}) = \frac{\alpha}{2.(1+\alpha)}$
Água (H <sub>2</sub> O)	$\chi(\text{vapor}) = \frac{3.(1-\alpha)}{4.(1+\alpha)}$	Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	$\chi(\text{hidrogênio}) = \frac{3.\alpha}{2.(1+\alpha)}$
Constante de equilíbrio	K <sub>eq</sub>	$K_{\text{eq}} = \frac{3^3.\alpha^8.P^4}{(1+\alpha)^4.(1-\alpha)^4} = \frac{27.\alpha^8}{(1-\alpha^2)^4}.P^4$	
Grau de avanço	α	$\alpha = \frac{\sqrt[8]{K_{\text{eq}}}}{\sqrt[4]{\sqrt[4]{K_{\text{eq}}} + \pm \sqrt[4]{27.P}}}$	

#### 4.1 VARIAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

Como a reação da reforma é endotérmica, o ΔH<sup>0</sup> é positivo e a constante de

equilíbrio aumenta com a temperatura. A variação da energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) em função da temperatura é nula quando há um equilíbrio nas reações, isto é, não tende para o lado dos produtos, nem para o lado dos reagentes. Este cálculo é realizado através do seguinte procedimento:

$$0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.11)$$

Com isso observa-se que, a 479,85 K (206,7 °C), a  $\Delta G^\circ$  torna-se nula, indicando que a reação é possível somente a altas temperaturas. A intersecção da reta com o eixo horizontal apresenta um valor positivo, o que indica que a reação é endotérmica, conforme podemos observar na figura 4.1:

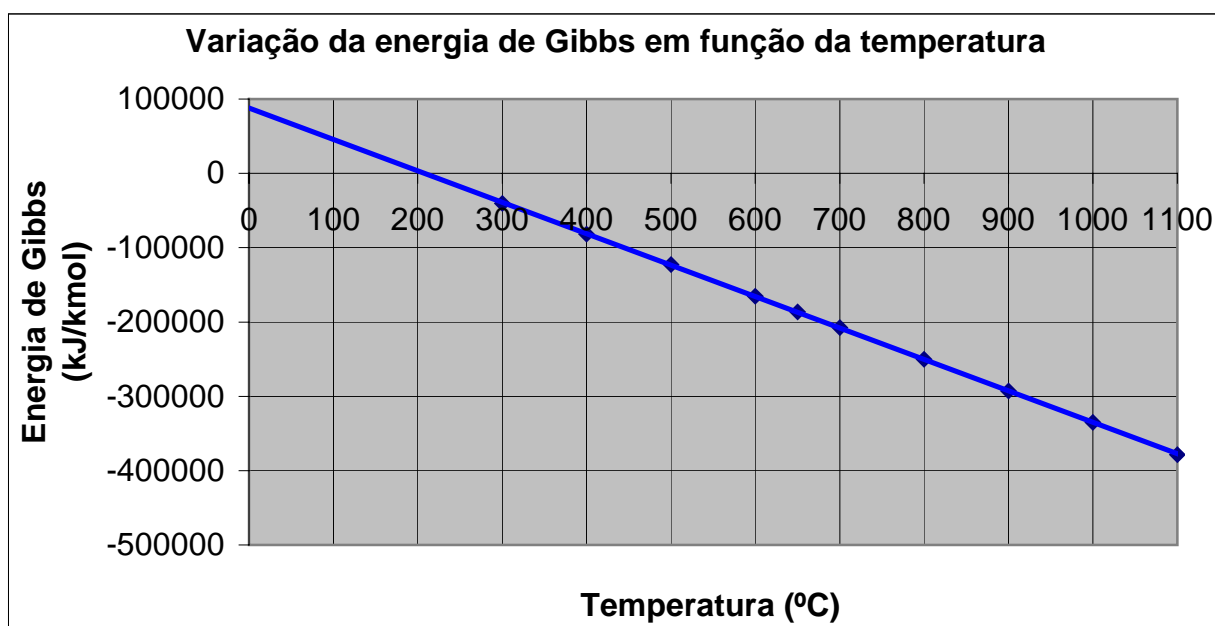


Figura 4.1 - Energia de Gibbs em função da temperatura da reforma de etanol.

## 4.2 VARIAÇÃO DO GRAU DE AVANÇO

Um aumento na temperatura da reação de reforma do etanol proporcionará uma maior formação de produtos, e um aumento na pressão da reação global da reforma

proporcionará um deslocamento no equilíbrio da reação no sentido de diminuir o número de moles isto é, no sentido dos reagentes.

Segundo Castellan (1986), o valor do grau de avanço ( $\alpha$ ) aumenta a medida que a reação avança, atingindo um valor limite quando um ou mais reagentes é consumido. Esse valor limite do grau de avanço é a capacidade de avanço da mistura reacional.

A análise do comportamento do grau de avanço em diferentes faixas de temperaturas e pressões, pode ser verificada na tabela 4.4 e na figura 4.2:

Tabela 4.4 - Comportamento do grau de avanço em diferentes faixas de operação.

Efeito da Pressão				
T(°C):	300	400	500	600
Keq <sub>p</sub> :	4,930E+03	2,202E+06	2,016E+08	7,616E+09

Pressão (atm)	Grau de avanço			
1	0,8866	0,9717	0,9906	0,9962
3	0,8581	0,9632	0,9876	0,9950
5	0,8431	0,9585	0,9860	0,9943
7	0,8326	0,9551	0,9848	0,9938

Efeito da Pressão				
700	800	900	1000	1100
1,376E+11	1,530E+12	1,081E+13	5,625E+13	2,470E+14

Grau de avanço				
0,9981	0,9990	0,9994	0,9996	0,9997
0,9975	0,9987	0,9992	0,9995	0,9996
0,9972	0,9985	0,9991	0,9994	0,9996
0,9970	0,9983	0,9990	0,9993	0,9995



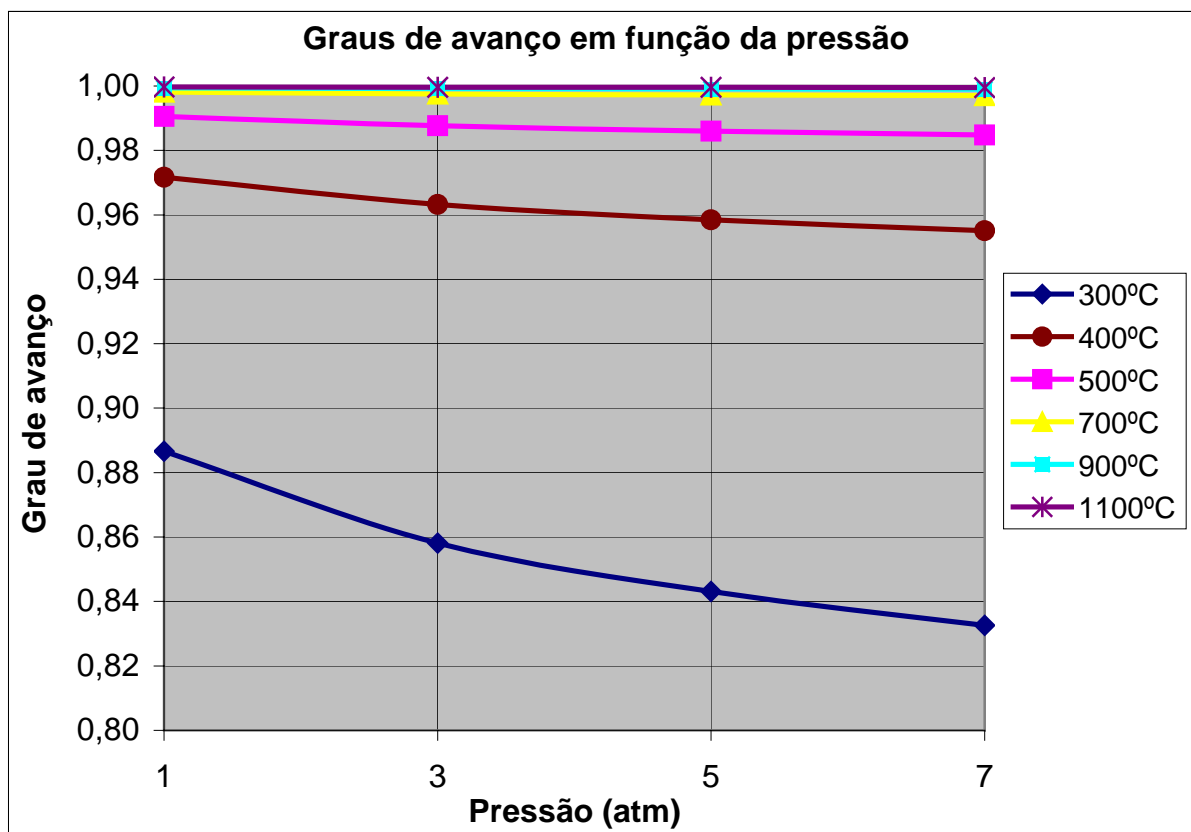


Figura 4.2 - Comportamento do grau de avanço em diferentes faixas de operação.

Podemos observar tanto na tabela quanto na figura anteriores que o grau de avanço praticamente não varia em temperaturas de operação acima de 600°C, independente da pressão.

### 4.3 OS PRODUTOS DA REFORMA

As constantes de equilíbrio, o grau de avanço e as frações molares de hidrogênio, dióxido de carbono e água e etanol remanescentes, em função da temperatura (entre 300 a 1100°C) e pressões de 1, 3, 5 e 7 atm, são apresentados nas tabelas 4.5 a 4.8 :

Tabela 4.5 - Constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ), grau de avanço ( $\alpha$ ) e fração molar ( $\chi$ ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 1 atm).

$T_{\text{operação}}$ (°C)	$K_{eq}$	$\alpha$	$\chi \text{ H}_2$ produzido	$\chi \text{ CO}_2$ produzido	$\chi \text{ EtOH}$ remanescente	$\chi \text{ H}_2\text{O}$ remanescente
300	4,930E+03	0,8866	0,7049	0,2350	0,0150	0,0451
400	2,202E+06	0,9717	0,7392	0,2464	0,0036	0,0108
500	2,016E+08	0,9906	0,7464	0,2488	0,0012	0,0036
600	7,616E+09	0,9962	0,7486	0,2495	0,0005	0,0014
700	1,376E+11	0,9981	0,7493	0,2498	0,0002	0,0007
800	1,530E+12	0,9990	0,7496	0,2499	0,0001	0,0004
900	1,081E+13	0,9994	0,7498	0,2499	0,0001	0,0002
1000	5,625E+13	0,9996	0,7498	0,2499	0,0001	0,0002
1100	2,470E+14	0,9997	0,7499	0,2500	0,0000	0,0001

Tabela 4.6 - Constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ), grau de avanço ( $\alpha$ ) e fração molar ( $\chi$ ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 3 atm).

$T_{\text{operação}}$ (°C)	$K_{eq}$	$\alpha$	$\chi \text{ H}_2$ produzido	$\chi \text{ CO}_2$ produzido	$\chi \text{ EtOH}$ remanescente	$\chi \text{ H}_2\text{O}$ remanescente
300	4,930E+03	0,8581	0,6927	0,2309	0,0191	0,0573
400	2,202E+06	0,9632	0,7359	0,2453	0,0047	0,0141
500	2,016E+08	0,9876	0,7453	0,2484	0,0016	0,0047
600	7,616E+09	0,9950	0,7481	0,2494	0,0006	0,0019
700	1,376E+11	0,9975	0,7491	0,2497	0,0003	0,0009
800	1,530E+12	0,9987	0,7495	0,2498	0,0002	0,0005
900	1,081E+13	0,9992	0,7497	0,2499	0,0001	0,0003
1000	5,625E+13	0,9995	0,7498	0,2499	0,0001	0,0002
1100	2,470E+14	0,9996	0,7499	0,2500	0,0000	0,0001

Tabela 4.7 - Constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ), grau de avanço ( $\alpha$ ) e fração molar ( $\chi$ ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 5 atm).

$T_{\text{operação}}$ (°C)	$K_{eq}$	$\alpha$	$\chi$ H <sub>2</sub> produzido	$\chi$ CO <sub>2</sub> produzido	$\chi$ EtOH remanescente	$\chi$ H <sub>2</sub> O remanescente
300	4,930E+03	0,8431	0,6862	0,2287	0,0213	0,0638
400	2,202E+06	0,9585	0,7341	0,2447	0,0053	0,0159
500	2,016E+08	0,9860	0,7447	0,2482	0,0018	0,0053
600	7,616E+09	0,9943	0,7478	0,2493	0,0007	0,0022
700	1,376E+11	0,9972	0,7490	0,2497	0,0003	0,0010
800	1,530E+12	0,9985	0,7494	0,2498	0,0002	0,0006
900	1,081E+13	0,9991	0,7496	0,2499	0,0001	0,0004
1000	5,625E+13	0,9994	0,7498	0,2499	0,0001	0,0002
1100	2,470E+14	0,9996	0,7498	0,2499	0,0001	0,0002

Tabela 4.8 - Constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ), grau de avanço ( $\alpha$ ) e fração molar ( $\chi$ ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 7 atm).

$T_{\text{operação}}$ (°C)	$K_{eq}$	$\alpha$	$\chi$ H <sub>2</sub> produzido	$\chi$ CO <sub>2</sub> produzido	$\chi$ EtOH remanescente	$\chi$ H <sub>2</sub> O remanescente
300	4,930E+03	0,8326	0,6815	0,2272	0,0228	0,0685
400	2,202E+06	0,9551	0,7328	0,2443	0,0057	0,0172
500	2,016E+08	0,9848	0,7443	0,2481	0,0019	0,0057
600	7,616E+09	0,9938	0,7477	0,2492	0,0008	0,0023
700	1,376E+11	0,9970	0,7489	0,2496	0,0004	0,0011
800	1,530E+12	0,9983	0,7494	0,2498	0,0002	0,0006
900	1,081E+13	0,9990	0,7496	0,2499	0,0001	0,0004
1000	5,625E+13	0,9993	0,7497	0,2499	0,0001	0,0003
1100	2,470E+14	0,9995	0,7498	0,2499	0,0001	0,0002

A tabela 4.9 apresentam os volumes de vapor e de etanol demandados e os volumes não aproveitados para diferentes temperaturas, para uma produção de hidrogênio constante e igual a  $0,7 \text{ m}^3/\text{h}$  e pressões de 1, 3, 5 e 7 atm. A vazão de dióxido de carbono produzido em ambas as temperaturas e pressões foi igual a  $0,23515 \text{ m}^3/\text{h}$ :

Tabela 4.9 - Volume de reagentes e produtos para uma produção de  $0,7 \text{ Nm}^3/\text{h}$  de hidrogênio a 1 atm.

$T_{\text{operação}}$	Demanda de vapor	Demanda de etanol	Etanol não aproveitado	Água não aproveitada
°C	$\text{m}^3/\text{h}$			
300	0,12448	0,37368	0,00706	0,021180
400	0,11911	0,35757	0,00169	0,005066
500	0,11798	0,35417	0,00056	0,001670
600	0,11765	0,35318	0,00023	0,000677
700	0,11759	0,35299	0,00015	0,000439
800	0,11755	0,352,87	0,00010	0,000299
900	0,11749	0,35270	0,00006	0,000165
1000	0,11747	0,35262	0,00003	0,000102
1100	0,11745	0,35258	0,00002	0,000068

Tabela 4.10 - Volume de reagentes e produtos para uma produção de 0,7 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio a 3 atm.

T <sub>operação</sub>	Demanda de vapor	Demanda de etanol	Etanol não aproveitado	Água não aproveitada
°C	m <sup>3</sup> /h			
300	0,12639	0,37942	0,00897	0,02692
400	0,11963	0,35911	0,00220	0,00661
500	0,11816	0,35470	0,00073	0,00219
600	0,11772	0,35339	0,00030	0,00089
700	0,11764	0,35315	0,00019	0,00058
800	0,11759	0,35298	0,00013	0,00039
900	0,11751	0,35276	0,00007	0,00022
1000	0,11748	0,35266	0,00005	0,00013
1100	0,11746	0,35261	0,00003	0,00009

Tabela 4.11 - Volume de reagentes e produtos para uma produção de 0,7 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio a 5 atm.

T <sub>operação</sub>	Demanda de vapor	Demanda de etanol	Etanol não aproveitado	Água não aproveitada
°C	m <sup>3</sup> /h			
300	0,12742	0,38251	0,01000	0,03001
400	0,11992	0,35998	0,00249	0,00747
500	0,11825	0,35499	0,00083	0,00249
600	0,11776	0,35352	0,00034	0,00101
700	0,11767	0,35323	0,00022	0,00067
800	0,11761	0,35305	0,00015	0,00045
900	0,11753	0,35280	0,00008	0,00025
1000	0,11749	0,35268	0,00005	0,00015
1100	0,11747	0,35262	0,00003	0,00010

Tabela 4.12 - Volume de reagentes e produtos para uma produção de 0,7 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio a 7 atm.

T <sub>operação</sub>	Demanda de vapor	Demanda de etanol	Etanol não aproveitado	Água não aproveitada
°C	m <sup>3</sup> /h			
300	0,12815	0,38470	0,01073	0,03220
400	0,12012	0,36060	0,00270	0,00810
500	0,11833	0,35520	0,00090	0,00270
600	0,11779	0,35360	0,00037	0,00110
700	0,11769	0,35330	0,00024	0,00071
800	0,11762	0,35309	0,00016	0,00049
900	0,11753	0,35282	0,00009	0,00027
1000	0,11749	0,35270	0,00006	0,00017
1100	0,11747	0,35263	0,00004	0,00011

Como nas análises estudadas anteriormente, García et al. (1991) confirmam que as melhores condições para a reforma a vapor de etanol ocorrem a temperaturas superiores a 650 K, à pressão atmosférica e com grande quantidade de água como reagente, além da preocupação em inibir a produção de metano e dióxido de carbono.

As tabelas 4.13 a 4.16 mostram o número de moles de etanol e de água necessários para a produção de 0,7 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio a 1, 3, 5 e 7 atm, o número de moles produzidos de dióxido de carbono e hidrogênio e o número de moles de etanol e água não aproveitados. As tabelas 4.17 a 4.20 mostram as vazões mássicas dos reagentes e produtos da reforma em função das temperaturas da reforma:

Tabela 4.13 - Número de moles em função da temperatura da reforma a 1 atm.

T <sub>operação</sub>	Etanol	Água	Dióxido de Carbono	Hidrogênio	Etanol não Aproveitado	Água não Aproveitada
°C						
300	2,617	7,850	4,937	14,811	0,148	0,445
400	2,132	6,396	4,203	12,610	0,030	0,091
500	1,838	5,515	3,660	10,979	0,009	0,026
600	1,623	4,870	3,240	9,721	0,003	0,009
700	1,456	4,367	2,907	8,722	0,002	0,006
800	1,320	3,959	2,636	7,909	0,001	0,004
900	1,206	3,619	2,412	7,235	0,001	0,002
1000	1,111	3,334	2,222	6,667	0,000	0,001
1100	1,030	3,091	2,060	6,181	0,000	0,001

Tabela 4.14 - Número de moles em função da temperatura da reforma a 3 atm.

T <sub>operação</sub>	Etanol	Água	Dióxido de Carbono	Hidrogênio	Etanol não Aproveitado	Água não Aproveitada
°C						
300	7,971	23,912	14,811	44,432	0,565	1,696
400	6,423	19,270	12,610	37,830	0,118	0,355
500	5,523	16,570	10,979	32,936	0,034	0,102
600	4,873	14,619	9,721	29,163	0,012	0,037
700	4,369	13,107	8,722	26,166	0,008	0,023
800	3,960	11,880	7,909	23,727	0,005	0,015
900	3,620	10,860	7,235	21,705	0,002	0,007
1000	3,335	10,004	6,667	20,000	0,001	0,004
1100	3,091	9,274	6,181	18,543	0,001	0,003

Tabela 4.15 - Número de moles em função da temperatura da reforma a 5 atm.

T <sub>operação</sub>	Etanol	Água	Dióxido de Carbono	Hidrogênio	Etanol não Aproveitado	Água não Aproveitada
°C						
300	13,393	40,179	24,685	74,054	1,051	3,152
400	10,731	32,193	21,017	63,050	0,223	0,668
500	9,213	27,640	18,298	54,894	0,065	0,194
600	8,124	24,372	16,202	48,606	0,023	0,070
700	7,283	21,850	14,537	43,610	0,014	0,043
800	6,601	19,803	13,182	39,546	0,009	0,028
900	6,034	18,102	12,058	36,174	0,005	0,014
1000	5,558	16,675	11,111	33,333	0,003	0,008
1100	5,153	15,458	10,302	30,905	0,002	0,005

Tabela 4.16 - Número de moles em função da temperatura da reforma a 7 atm.

T <sub>operação</sub>	Etanol	Água	Dióxido de Carbono	Hidrogênio	Etanol não Aproveitado	Água não Aproveitada
°C						
300	18,857	56,572	34,558	103,675	1,578	4,735
400	15,050	45,149	29,423	88,270	0,338	1,014
500	12,907	38,720	25,617	76,851	0,098	0,294
600	11,377	34,130	22,683	68,048	0,035	0,106
700	10,199	30,596	20,351	61,054	0,022	0,065
800	9,243	27,728	18,455	55,364	0,014	0,042
900	8,448	25,345	16,881	50,644	0,007	0,021
1000	7,782	23,346	15,555	46,666	0,004	0,012
1100	7,214	21,641	14,422	43,267	0,002	0,007



Tabela 4.17 - Vazão mássica dos reagentes e dos produtos em função da temperatura da reforma. Pressão da reforma igual a 1 atm.

T <sub>operação</sub>	Etanol	Água	Dióxido de Carbono	Hidrogênio	Etanol não Aproveitado	Água não Aproveitada
°C	g/h					
300	120,371	141,305	217,224	29,621	6,822	8,009
400	98,066	115,121	184,947	25,220	1,389	1,631
500	84,569	99,276	161,021	21,957	0,399	0,468
600	74,672	87,658	142,576	19,442	0,143	0,168
700	66,962	78,607	127,923	17,444	0,088	0,103
800	60,699	71,256	116,001	15,818	0,057	0,066
900	55,499	65,151	106,112	14,470	0,028	0,033
1000	51,128	60,020	97,776	13,333	0,016	0,019
1100	47,398	55,642	90,655	12,362	0,010	0,012

Tabela 4.18 - Vazão mássica dos reagentes e dos produtos em função da temperatura da reforma. Pressão da reforma igual a 3 atm.

T <sub>operação</sub>	Etanol	Água	Dióxido de Carbono	Hidrogênio	Etanol não Aproveitado	Água não Aproveitada
°C	g/h					
300	366,658	430,424	651,671	88,864	26,012	30,535
400	295,467	346,853	554,840	75,660	5,437	6,383
500	254,080	298,267	483,063	65,872	1,570	1,843
600	224,150	263,133	427,729	58,327	0,565	0,663
700	200,972	235,924	383,769	52,332	0,347	0,407
800	182,157	213,837	348,003	47,455	0,223	0,262
900	166,525	195,486	318,336	43,409	0,112	0,132
1000	153,400	180,078	293,329	39,999	0,063	0,074
1100	142,205	166,937	271,965	37,086	0,039	0,046

Tabela 4.19 - Vazão mássica dos reagentes e dos produtos em função da temperatura da reforma. Pressão da reforma igual a 5 atm.

T <sub>operação</sub>	etanol	água	dióxido de carbono	hidrogênio	etanol não aproveitado	água não aproveitada
°C	g/h					
300	616,072	723,214	1086,119	148,107	48,328	56,733
400	493,629	579,477	924,734	126,100	10,245	12,027
500	423,817	497,525	805,105	109,787	2,967	3,483
600	373,712	438,705	712,882	97,211	1,069	1,255
700	335,036	393,303	639,616	87,220	0,656	0,770
800	303,651	356,460	580,006	79,092	0,423	0,497
900	277,570	325,843	530,559	72,349	0,212	0,249
1000	255,682	300,148	488,881	66,666	0,120	0,141
1100	237,018	278,239	453,275	61,810	0,074	0,086

Tabela 4.20 - Vazão mássica dos reagentes e dos produtos em função da temperatura da reforma. Pressão da reforma igual a 7 atm.

T <sub>operação</sub>	etanol	água	dióxido de carbono	hidrogênio	etanol não aproveitado	água não aproveitada
°C	g/h					
300	867,441	1018,300	1520,566	207,350	72,600	85,226
400	692,282	812,679	1294,628	176,540	15,545	18,249
500	593,703	696,956	1127,147	153,702	4,513	5,298
600	523,327	614,340	998,035	136,096	1,627	1,910
700	469,135	550,724	895,462	122,108	0,999	1,173
800	425,169	499,111	812,008	110,728	0,644	0,756
900	388,626	456,213	742,783	101,289	0,323	0,379
1000	357,971	420,226	684,434	93,332	0,183	0,214
1100	331,836	389,546	634,584	86,534	0,112	0,132

#### 4.4 RELAÇÕES ENTRE OS REAGENTES E OS PRODUTOS

A tabela 4.21 mostra as razões molares hidrogênio / etanol em função da temperatura e pressão:

Tabela 4.21 - Razões molares hidrogênio / etanol.

T <sub>operação</sub> ( °C)	Pressão (atm)			
	1	3	5	7
300	5,660	5,574	5,529	5,498
400	5,915	5,890	5,875	5,865
500	5,972	5,963	5,958	5,954
600	5,988	5,985	5,983	5,981
700	5,992	5,989	5,988	5,987
800	5,994	5,992	5,991	5,990
900	5,997	5,996	5,995	5,995
1000	5,998	5,997	5,997	5,997
1100	5,999	5,998	5,998	5,998

As tabelas 4.22 e 4.23 mostra as razões volumétricas hidrogênio / etanol e hidrogênio / água em função da temperatura e pressão:

Tabela 4.22 - Razões volumétricas hidrogênio / etanol.

T <sub>operação</sub> ( °C)	Pressão (atm)			
	1	3	5	7
300	5,6233	5,5383	5,4936	5,4623
400	5,8767	5,8515	5,8375	5,8273
500	5,9331	5,9244	5,9194	5,9159
600	5,9497	5,9462	5,9441	5,9426
700	5,9529	5,9503	5,9489	5,9478
800	5,9550	5,9531	5,9520	5,9512
900	5,9578	5,9568	5,9562	5,9558
1000	5,9591	5,9585	5,9581	5,9579
1100	5,9598	5,9594	5,9592	5,9590

Tabela 4.23 - Razões volumétricas hidrogênio / água.

T <sub>operação</sub> ( °C)	Pressão (atm)			
	1	3	5	7
300	1,8732	1,8449	1,8300	1,8196
400	1,9577	1,9493	1,9446	1,9412
500	1,9764	1,9735	1,9719	1,9707
600	1,9820	1,9808	1,9801	1,9796
700	1,9830	1,9822	1,9817	1,9813
800	1,9838	1,9831	1,9827	1,9825
900	1,9847	1,9843	1,9841	1,9840
1000	1,9851	1,9849	1,9848	1,9847
1100	1,9854	1,9852	1,9851	1,9851

Dividindo o resultado da razão hidrogênio / etanol com a razão hidrogênio / água, independente da pressão e temperatura, o resultado será igual a 3,002.

#### 4.5 PROPRIEDADES DOS PRODUTOS DA REFORMA

As tabelas 4.24 e 4.25 mostram os poderes caloríficos inferiores e superiores dos produtos da reforma (dióxido de carbono, hidrogênio e etanol e água não reagidos) em função da temperatura e da pressão da reforma:

Tabela 4.24 - PCI dos produtos da reforma (em kJ/kg).

T <sub>operação</sub> (°C)	1 atm	3 atm	5 atm	7 atm
300	13526	13514	13508	13504
400	13561	13557	13556	13554
500	13569	13568	13567	13566
600	13571	13571	13570	13570
700	13571	13571	13571	13571
800	13572	13572	13571	13571
900	13572	13572	13572	13572
1000	13572	13572	13572	13572
1100	13572	13572	13572	13572

Tabela 4.25 - PCS dos produtos da reforma (em kJ/kg).

T <sub>operação</sub> (°C)	1 atm	3 atm	5 atm	7 atm
300	15459	15438	15427	15419
400	15522	15515	15512	15509
500	15536	15533	15532	15531
600	15540	15539	15538	15538
700	15541	15540	15540	15539
800	15541	15541	15540	15540
900	15542	15541	15541	15541
1000	15542	15542	15542	15542
1100	15542	15542	15542	15542

## CAPÍTULO 5 - ANÁLISE EXERGÉTICA

### 5.1 DEFINIÇÃO DE EXERGIA

Os balanços de massa e energia são ferramentas essenciais para a análise exergética e quando um sistema envolve o consumo de um ou mais reagentes ou a formação de um ou mais produtos, é necessário um balanço das reações.

A Primeira Lei da Termodinâmica apresenta as interações entre calor e trabalho de um sistema termodinâmico com o meio ambiente. A Segunda Lei da Termodinâmica complementa o balanço energético, permitindo a determinação do verdadeiro valor termodinâmico de um fluxo energético e a real ineficiência e perdas dos processos e sistemas. Embora energia seja uma unidade conservativa, sua qualidade, como uma medida de sua utilidade, não é. Exergia (ou disponibilidade), é a parte da energia que é transformada em trabalho útil, enquanto anergia (ou irreversibilidade) é a parte da energia que não é aproveitada em um processo. O termo exergia foi introduzido para dar uma denominação para o termo “potencial de trabalho”.

O papel da análise exergética consiste em otimizar um projeto. As análises exergéticas são efetivas ao estabelecer índices de desempenho mais coerentes e, de modo prático, permitir, ao otimizar as perdas, a orientação de atitudes de manutenção e de operação. Este método não esgota as múltiplas alternativas de análises existentes, mas constitui-se em coadjuvante fundamental na otimização de sistemas de potência.

Sistemas de geração de potência transformam a energia química de um combustível em trabalho útil, com passagem em um estágio intermediário para a produção de calor, comumente alcançado em processos de combustão. Esta conversão de energia resulta em perdas de energia potencial que poderiam ser transformadas em trabalho devido à irreversibilidade dos mecanismos de troca de energia entre as moléculas, o que ocorre numa câmara de combustão, por exemplo. No caso da combustão, estes mecanismos envolvem transferência de momento e calor dos produtos de combustão às substâncias estáticas ao seu redor contidas no interior da

câmara, sendo responsáveis por quase 70% da geração de entropia nessas substâncias (Silveira et al., 2003<sup>b</sup>).

Nem toda irreversibilidade pode ser evitada e, portanto, as possibilidades técnicas de redução das mesmas são sempre menores que os limites teóricos, além de ocorrer diferentes reduções na destruição da exergia de um ponto do sistema térmico ao outro.

Finalmente, podemos escrever que Energia é igual a soma da Exergia e da Anergia.

Exergia é o máximo trabalho teórico disponível, obtido quando um material é trazido do equilíbrio termodinâmico para uma temperatura acima ou abaixo da temperatura ambiente, utilizando os parâmetros do ambiente em sua volta como estado de referência, através de processos reversíveis, envolvendo apenas interações com estes mencionados componentes.

Para um sistema energético que opera a temperatura acima ou abaixo da temperatura ambiente, pode-se dizer que a exergia é a parte útil da energia que pode ser transformada em outra forma de energia.

O ambiente é um conceito peculiar à análise exérgica. É como um corpo ou meio em um estado de equilíbrio termodinâmico perfeito. Assim, este ambiente conceitual não possui nenhum gradiente ou diferença que envolva pressão, temperatura, potencial químico, energia cinética ou potencial e não há a menor possibilidade de produzir trabalho oriundo de qualquer forma de interação entre partes do ambiente. Nos cálculos, utiliza-se o ambiente como referência zero ou padrão para pressão, temperatura e potencial químico, com a finalidade de avaliar a exergia. O ambiente é modelado como um sistema compressível simples, grande em extensão e uniforme em temperatura ( $T^0$ ) e pressão ( $P^0$ ). Estes valores adotados foram 25°C e 1 atm, respectivamente.

O balanço de exergia pode ser descrito desta forma (Ishihara et al., 2004):

$$eX_{\text{entrada}} = eX_{\text{saída}} + eX_{\text{dissipada}} + eX_{\text{destruída}} \quad (5.1)$$

$$eX_{\text{dissipada}} + eX_{\text{destruída}} = eX_{\text{entrada}} - eX_{\text{saída}} = eX_{\text{perdida}} \quad (5.2)$$

A exergia dissipada, que é a primeira componente da expressão acima é a exergia que não é utilizada em um processo. A segunda componente representa a exergia que não é aproveitada devido a irreversibilidade do sistema. Esta parcela da exergia é gerada devido as reações químicas, transferências de calor, prováveis quedas de pressão e prováveis processos de misturas no sistema.

Nesta análise, podem ser incluídas parcelas devidas à diferença de concentração entre espécies químicas, ao potencial químico associado, às reações, à efeitos eletromagnéticos, elétricos, etc. (Silveira et al., 2003<sup>b</sup>), o que pode ser contabilizado utilizando as equações 5.3 a 5.10:

$$ex_{\text{espécie}} = ex_{\text{TD}} + ex_{\text{C}} + ex_{\text{P}} + ex_{\text{CH}} \quad (5.3)$$

Considerando as parcelas referentes ao equilíbrio termodinâmico e químico:

$$ex_{\text{TD}} = (h_i - h_0) - T_0(s_i - s_0) \quad (5.4)$$

$$ex_{\text{CH}} = ex_{\text{Q}} + RT_0 \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) \quad (5.5)$$

$$ex_{\text{C}} = \frac{V_I^2}{2} \quad (5.6)$$

$$ex_{\text{P}} = gz \quad (5.7)$$

onde:

$$ex_{\text{espécie}} = (h_I - h_O) - T_0(s_I - s_O) + \frac{V_I^2}{2} + gz + \left(\frac{ex_{\text{Q}}}{PM}\right) + RT_0 \ln\left(\frac{P_I}{P_O}\right) \quad (5.8)$$

As parcelas da exergia termodinâmica podem também ser assim expressas:

$$(h - h_0)_i = \int_{T_0}^T (C_p)_i dT \quad (5.9)$$

$$(s - s_0)_i = \int_{T_0}^T \frac{(C_p)_i}{T} dT - R \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) \quad (5.10)$$



O fluxo de exergia , a irreversibilidade e a eficiência exergética ou racional são calculadas utilizando as seguintes equações:

$$\dot{E}x = (\dot{m}_{\text{espécie}})(ex_{\text{espécie}}) \quad (5.11)$$

$$\dot{I} = \sum_{I=1}^N \dot{E}x_{\text{entrada}} - \sum_{I=1}^N \dot{E}x_{\text{saída}} \geq 0 \quad (5.12)$$

$$\sum_{I=1}^N \dot{E}x_{\text{entrada}} \geq \sum_{I=1}^N \dot{E}x_{\text{saída}} \quad (5.13)$$

$$\frac{\sum_{I=1}^N \dot{E}x_{\text{saída}}}{\sum_{I=1}^N \dot{E}x_{\text{entrada}}} \leq 1 \quad (5.14)$$

$$\frac{\sum_{I=1}^N \dot{E}x_{\text{saída}}}{\sum_{I=1}^N \dot{E}x_{\text{entrada}}} \times 100 = \psi \quad (5.15)$$

$$\eta_{\text{exergética}} = \frac{\dot{E}x_{H_2}}{\sum \dot{E}x_{\text{entrada}} - \sum \dot{E}x_{CO_2}} \quad (5.16)$$

O processador do etanol utilizado nesta análise é mostrado na figura 5.1:

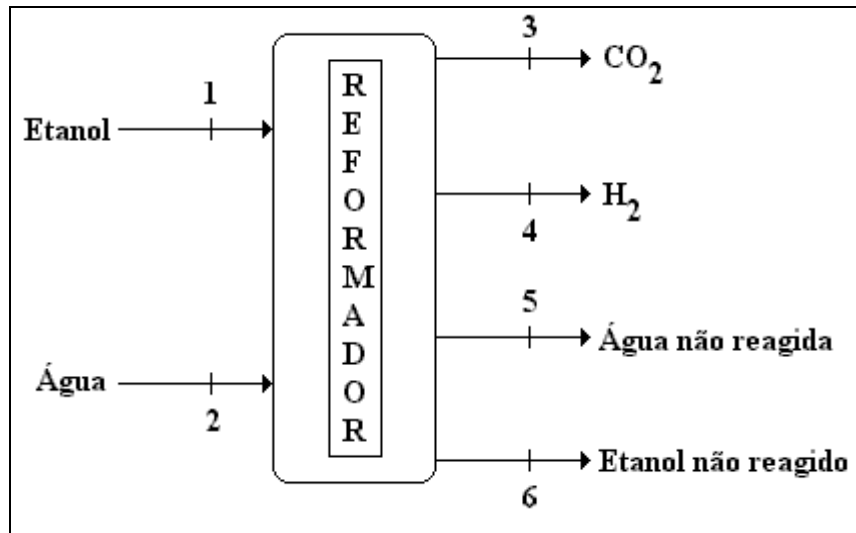


Figura 5.1 - O reformador de etanol.

Neste trabalho, realiza-se uma análise exergética do reformador de etanol com a intenção de determinar as suas condições operacionais ótimas (nível de pressão e de temperatura em função do índice de irreversibilidade), baseando-se em parâmetros

obtidos da literatura. Os resultados são apresentados em tabelas e gráficos.

Para efetuar os cálculos, são necessárias as informações que constam na tabela 5.1, obtidas geralmente em livros de termodinâmica, considera-se que os gases são ideais.

Associadas a estas informações estão incluídas as diversas temperaturas e pressões estudadas de cada espécie química e as conseqüentes entalpias e entropias.

## 5.2 RESULTADOS DA ANÁLISE EXERGÉTICA

A tabela 5.1 mostra as exergias padrões de cada substância química estudada neste trabalho e as suas constantes de gases ideais:

Tabela 5.1 - Exergias padrões e constantes dos gases ideais (Silveira et al.,2003<sup>b</sup>).

	$ex^Q$ (kJ/kg)	R (kJ/kg.K)
H <sub>2</sub>	120900	4,12418
CO <sub>2</sub>	457	0,18892
H <sub>2</sub> O	482	0,46152
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	27765	0,18048

A tabela 5.2 mostra informações de cada substância química (vazões mássicas, as entalpias e as entropias) entrando e saindo do reformador. Com estas informações, são obtidas as exergias físicas e químicas específicas e os fluxos de exergia. Posteriormente, são obtidas as exergias totais.

Podemos ver também o consumo de potência elétrica (W) utilizada para evaporar a água e o etanol consumidos pelo reformador. A potência elétrica também é utilizada nos cálculos da exergia de entrada do reformador e é calculada pela multiplicação da vazão mássica pela diferença entre as entalpias no estado inicial e final da água e do etanol.

As entalpias e as entropias são facilmente encontradas na literatura especializada

ou em softwares disponíveis. Porém, é limitado o número de informações sobre o etanol, como as entalpias, as entropias e a equação que serve para o cálculo do calor específico a pressão constante ( $c_p$ ) em função da temperatura, embora estejam disponíveis portais na internet que fornecem o calor específico em função da temperatura (FURNXPRT, 2004).

Com o objetivo de obter calores específicos mais precisos, que variam também com a pressão, é possível calcular valores que são incrementados aos calores específicos já obtidos em função da temperatura. Estes valores são obtidos com o auxílio de diagramas dispostos nas duas páginas seguintes. Primeiramente, calcula-se a temperatura e pressão reduzidas ( $T_r$  e  $P_r$ , respectivamente). Com estes valores são obtidos o  $\Delta c_p^{(0)}$  (na figura 5.2) e o  $\Delta c_p^{(1)}$  (na figura 5.2 ). Com estes resultados, é calculado o  $\Delta C_p$  de com o auxílio as seguintes equações:

$$c_p = c_p^0 + \Delta c_p \quad (5.17)$$

$$\Delta c_p = \Delta c_p^0 + \omega c_p^{(1)} \quad (5.18)$$

onde  $\omega$  é o fator acentrico, que depende do material. O fator acentrico do etanol é 0,644 (Edmister, 1974).

Figura 5.2 - Diagrama de obtenção do  $\Delta C_p^{(0)}$

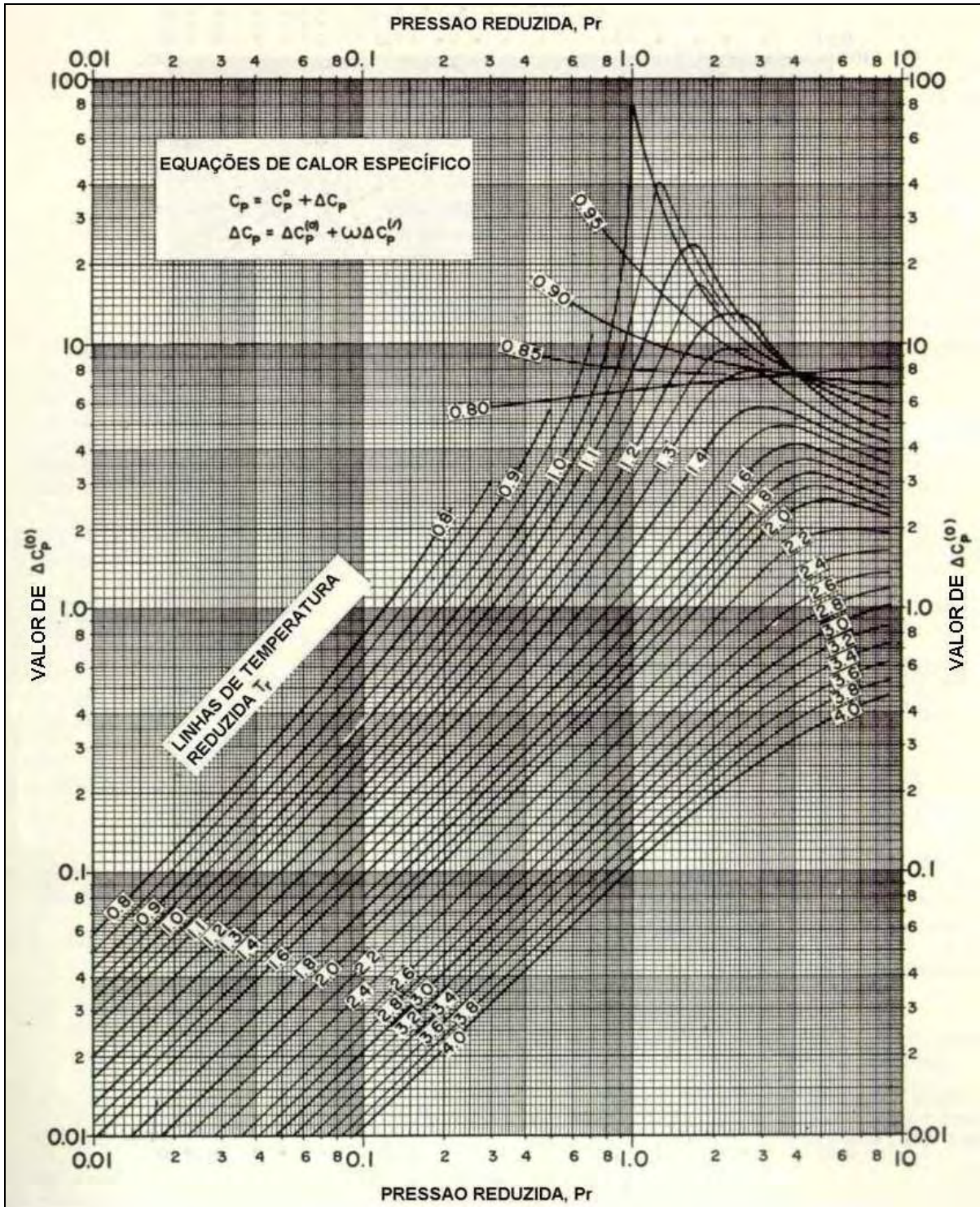




Figura 5.3 - Diagrama de obtenção do  $\Delta C_p^{(1)}$

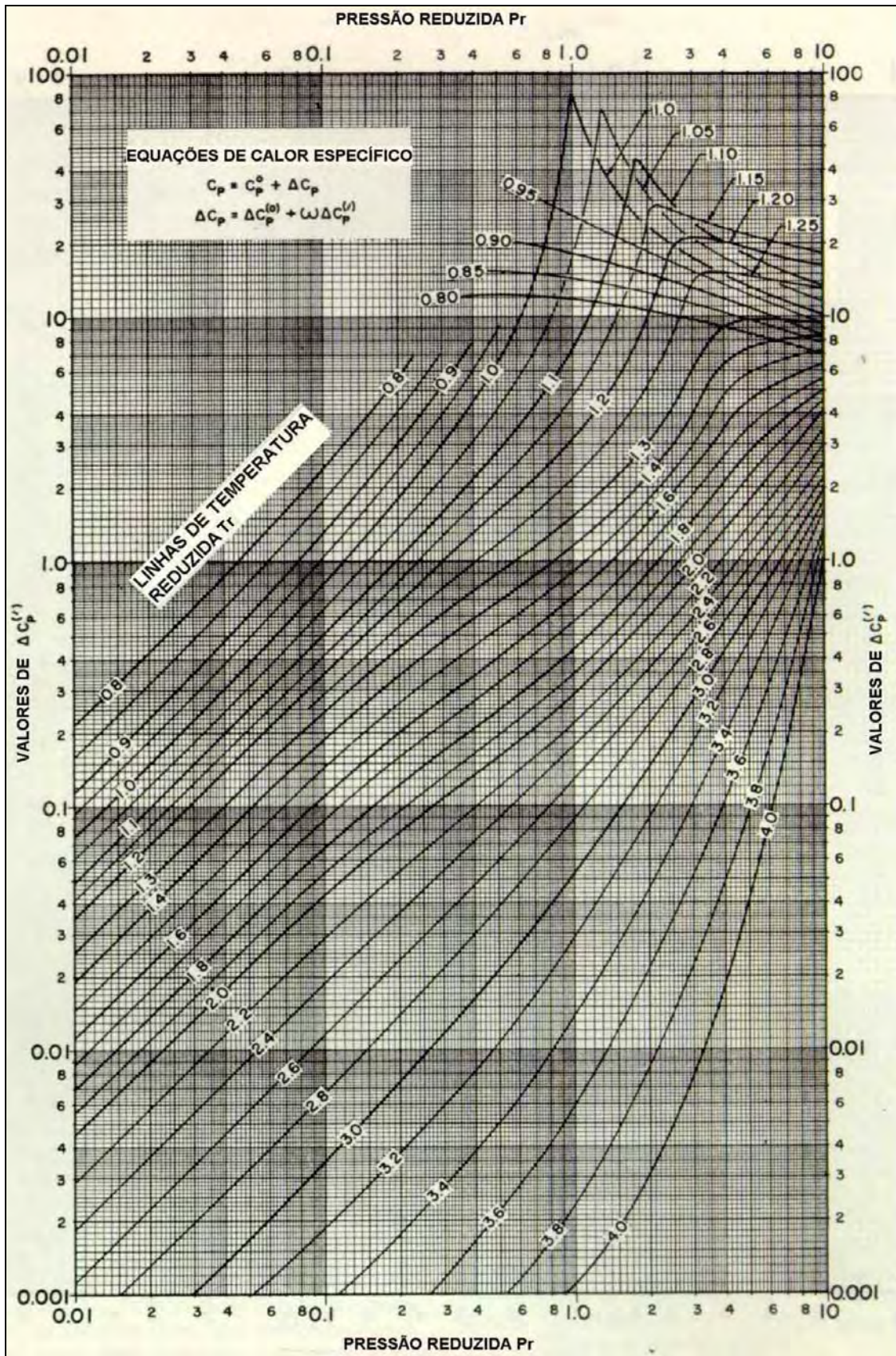


Tabela 5.2 - Valores de propriedades termodinâmicas e exergias calculadas para cada estado termodinâmico e espécie química.

Fluxos de Entrada	Pressão (atm)	Temperatura (°C)	Vazão (kg/h)	Entalpia (kJ/kg)	Entropia (kJ/kg.K)	$ex^{TM}$ (kJ/kg)	$\dot{E}x^{TM}$ (kJ/h)	$ex^Q$ (kJ/kg)	$\dot{E}x^Q$ (kJ/h)	$ex^{Total}$ (kJ/kg)	$\dot{W}$ (kJ/h)	$\dot{E}x^{Total}$ (kJ/h)
1 Etanol	1	600	0,0747	1792	3,473	761	57	27765	2073	28526	131	2261
	1	650	0,0706	1986	3,721	880	62	27765	1960	28645	138	2160
	1	700	0,0670	2188	3,972	1007	67	27765	1859	28772	144	2071
	3	600	0,2242	1818	3,323	830	186	27824	6237	28654	399	6822
	3	650	0,2119	2010	3,568	949	201	27824	5896	28773	418	6516
	3	700	0,2010	2210	3,815	1077	216	27824	5592	28901	437	6245
	5	600	0,3737	1844	3,282	869	325	27852	10408	28720	676	11409
	5	650	0,3533	2036	3,525	989	349	27852	9840	28840	707	10896
	5	700	0,3350	2234	3,765	1115	374	27852	9331	28966	736	10441
	7	600	0,5233	1871	3,274	899	470	27870	14585	28768	961	16016
2 Água	7	650	0,4947	2059	3,507	1017	503	27870	13788	28886	1001	15291
	7	700	0,4691	2254	3,740	1142	536	27870	13075	29012	1041	14651
	1	600	0,0877	3705	9,092	1000	88	482	42	1482	322	452
	1	650	0,0829	3816	9,215	1074	90	482	40	1556	313	443
	1	700	0,0786	3928	9,334	1151	91	482	38	1632	306	435
	3	600	0,2631	3703	8,583	1150	305	633	166	1782	965	1436
	3	650	0,2488	3814	8,707	1224	306	633	157	1856	940	1404
	3	700	0,2359	3927	8,826	1301	309	633	149	1934	918	1376
	5	600	0,4387	3702	8,346	1219	539	703	308	1922	1608	2456
	5	650	0,4147	3813	8,470	1293	540	703	292	1996	1567	2398
5	700	0,3933	3926	8,589	1371	542	703	276	2074	1530	2349	
7	600	0,6143	3700	8,189	1264	782	749	460	2013	2251	3494	
7	650	0,5808	3812	8,314	1339	782	749	435	2088	2193	3411	
7	700	0,5507	3925	8,433	1416	784	749	413	2166	2142	3339	



Fluxos de Saída	Pressão (atm)	Temperatura (°C)	Vazão (kg/h)	Entalpia (kJ/kg)	Entropia (kJ/kg.K)	ex <sup>TM</sup> (kJ/kg)	Ėx <sup>TM</sup> (kJ/h)	ex <sup>Q</sup> (kJ/kg)	Ėx <sup>Q</sup> (kJ/h)	ex <sup>Total</sup> (kJ/kg)	Ėx <sup>Total</sup> (kJ/h)
3 Dióxido de carbono	1	600	0,1426	605	5,952	279	40	457	65	736	105
	1	650	0,1349	665	6,019	319	43	457	62	776	105
	1	700	0,1279	726	6,083	361	46	457	58	818	105
	3	600	0,4277	605	5,744	341	146	519	222	860	368
	3	650	0,4046	665	5,811	381	155	519	210	900	364
	3	700	0,3838	726	5,876	422	163	519	199	941	361
	5	600	0,7129	605	5,648	369	265	548	390	917	654
	5	650	0,6743	665	5,715	410	278	548	369	957	645
	5	700	0,6396	726	5,779	451	290	548	350	999	639
	7	600	0,9980	605	5,584	388	390	567	565	955	953
	7	650	0,9440	665	5,651	429	407	567	535	995	939
	7	700	0,8955	726	5,715	470	423	567	507	1037	929
4 Hidrogênio	1	600	0,0194	8361	80,38	3724	73	120900	2351	124624	2423
	1	650	0,0184	9102	81,21	4218	79	120900	2223	125118	2301
	1	700	0,0174	9848	81,99	4731	84	120900	2109	125631	2192
	3	600	0,0583	8361	75,85	5074	300	122250	7130	127324	7426
	3	650	0,0552	9102	76,68	5568	311	122250	6744	127818	7051
	3	700	0,0523	9848	77,46	6081	322	122250	6398	128331	6716
	5	600	0,0972	8361	73,74	5703	562	122878	11945	128581	12499
	5	650	0,0919	9102	74,57	6196	577	122878	11298	129075	11868
	5	700	0,0872	9848	75,35	6710	593	122878	10717	129588	11303
	7	600	0,1361	8361	72,36	6114	843	123292	16779	129406	17612
	7	650	0,1287	9102	73,18	6611	862	123292	15870	129902	16721
	7	700	0,1221	9848	73,97	7121	881	123292	15055	130413	15925





A tabela 5.2 mostra as temperaturas, pressões, entalpias e entropias padrões de cada reagente e produto da reforma:

Tabela 5.2 - Dados do estado padrão dos reagentes e produtos.

Substância	Pressão (atm)	Temp. (°C)	Entalpia (kJ/kg)	Entropia (kJ/kg.K)
Etanol	1	25	35,56	0,1297
Água	1	25	105	0,367
Dióxido de carbono	1	25	0	4,858
Hidrogênio	1	25	0	64,820

Com as exergias calculadas, são obtidas as taxas de irreversibilidades em cada estado termodinâmico estudado, como mostra a tabela 5.3:

Tabela 5.3 - Irreversibilidades, Eficiências racionais e eficiências exergéticas para diversos estados termodinâmicos.

Pressão (atm)	Temperatura (°C)	$\dot{E}_{x_{total\ input}}$ (kJ/h)	$\dot{E}_{x_{total\ output}}$ (kJ/h)	$\dot{i}$ (kJ/h)	$\psi$ (-)	$\eta_{2lei}$ (-)
1	600	2713	2533	180	0,933	0,929
	650	2603	2409	194	0,925	0,921
	700	2506	2299	206	0,918	0,913
3	600	8258	7814	444	0,946	0,941
	650	7920	7428	491	0,938	0,933
	700	7621	7090	532	0,930	0,925
5	600	13864	13191	673	0,951	0,946
	650	13294	12538	756	0,943	0,938
	700	12790	11965	825	0,936	0,93
7	600	19510	18623	887	0,955	0,949
	650	18702	17699	1003	0,946	0,941
	700	17990	16889	1101	0,939	0,929

O  $\dot{E} x_{\text{total input}}$  é a soma das exergias dos reagentes da reforma (no caso etanol e água), o  $\dot{E} x_{\text{total output}}$  é a soma das exergias dos produtos da reforma (no caso hidrogênio, dióxido de carbono e etanol e água não reagidos) e  $\dot{I}$  é a taxa de irreversibilidade da reforma, ambos dependendo das propriedades termodinâmicas estabelecidas.

A figura 5.4 mostra as taxas de irreversibilidades nas pressões e temperaturas estudadas:

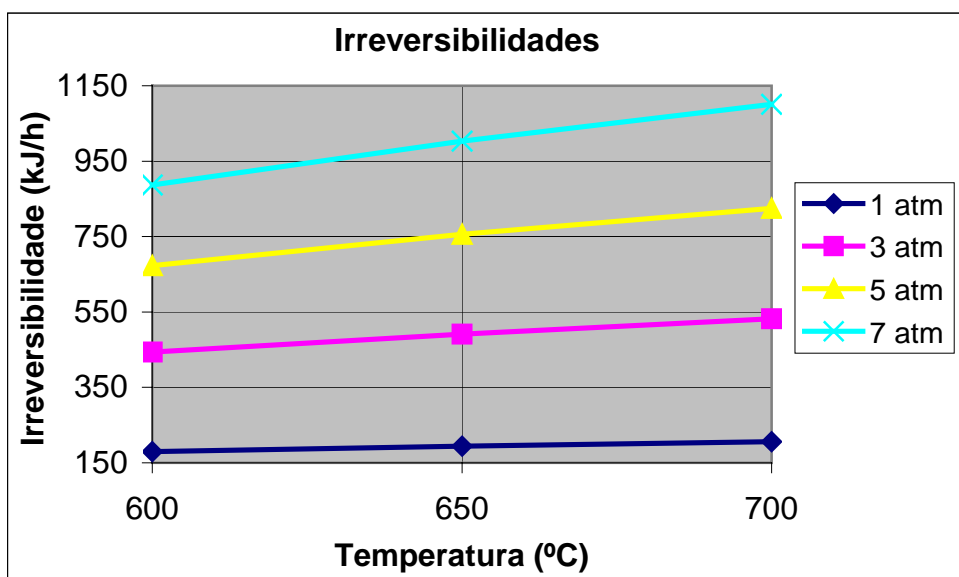


Figura 5.4 - Gráfico das irreversibilidades em função das temperaturas.

O aumento da temperatura de operação da reforma pouco contribui para o aumento das taxas de irreversibilidades, mas o aumento é significativo com o aumento da pressão. Estas taxas, com o aumento da temperatura da reforma, tende a uma estabilidade.

A figura 5.5 mostra as eficiências racionais nas pressões e temperaturas estudadas e a figura 5.6 mostra as eficiências exergéticas:

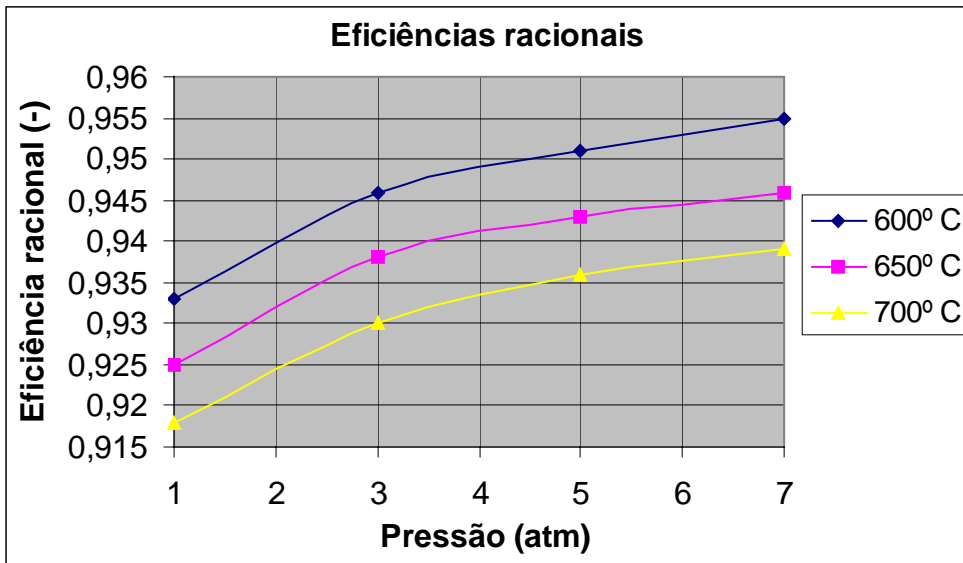


Figura 5.5 - Gráfico das eficiências racionais em função da pressão para alguns valores de temperaturas.

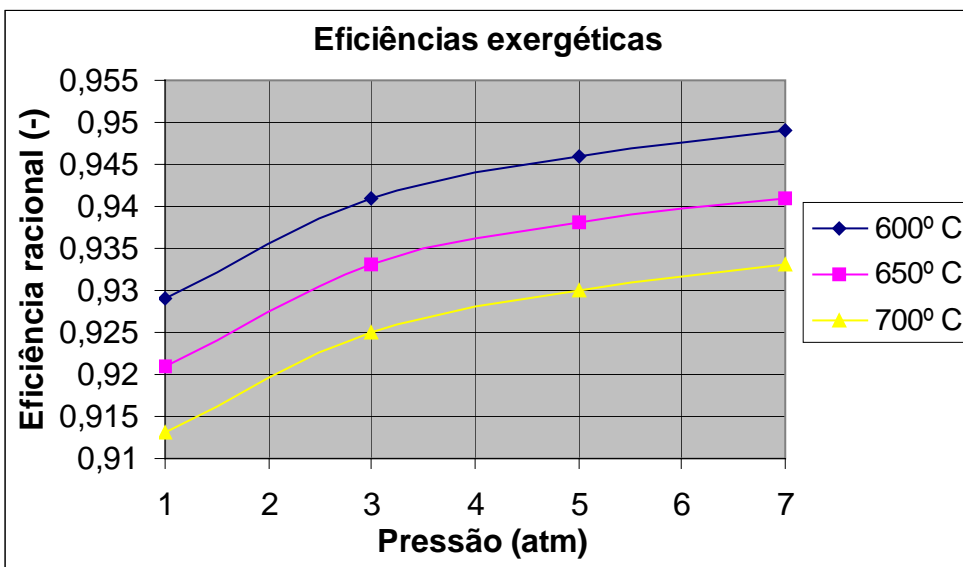


Figura 5.6 - Gráfico das eficiências exergéticas em função da pressão para alguns valores de temperaturas.

Nos dois gráficos anteriores, observa-se que as eficiências (racionais e exergéticas) aumentam com o aumento da pressão (o aumento das eficiências tendem a uma estabilidade a partir de pressões superiores a 7 atm) e diminuem com o aumento da temperatura da reforma.

## **CAPÍTULO 6 - ANÁLISE ECONÔMICA**

O estudo de viabilidade econômica permite avaliar a atratividade de um projeto analisando o investimento, operação e manutenção do sistema, bem como as possíveis receitas oriundas da comercialização dos produtos a ele associados. Os métodos de análise econômica estão fundamentados nos custos e benefícios dos investimentos. Detectá-los e equacioná-los é a principal tarefa, manipulando as equações de engenharia econômica, resultando na escolha da melhor opção.

### **6.1 FATORES PARA A ANÁLISE ECONÔMICA**

A análise econômica realizada é de um sistema reformador a vapor de etanol para produção de hidrogênio cuja temperatura de operação é igual a 600°C e cuja pressão de operação é de 1 atm. Para a análise econômica do sistema reformador a vapor de etanol, devem ser considerados diversos fatores, como a vantagem em seu uso (produção de energia confiável, custo de operação e manutenção do sistema, eficiência de conversão do sistema, entre outros). Os resultados econômicos dependem de flutuações nos preços dos insumos energéticos, de seu consumo requerido, da flutuação cambial, da possibilidade de obtenção de incentivos fiscais, juros baixos, entre outros benefícios concedidos.

Para isso, devem ser considerados o investimento, o custo de manutenção e de operação, além do custo de geração de vapor necessário ao processo.

Na instalação, devemos considerar os custos diretos (tubulações, instrumentação, instalações elétricas, obras estruturais), custos indiretos (engenharia, supervisão de montagem, comissionamento), reparos, impostos, seguro, licenças, etc.

#### **6.1.1 Custo de produção de hidrogênio**

O custo de produção de hidrogênio envolve o investimento (caldeira, reformador e equipamentos acessórios), o custo de operação e o custo de manutenção. A seguinte

equação pode ser utilizada para o cálculo do hidrogênio produzido:

$$C_{H_2} = \frac{Inv_{REF} * f}{H * \dot{E}_{H_2}} + C_{OP} + C_{MAN} \quad (6.1)$$

A potência disponível no hidrogênio gerado no reformador é calculada desta forma:

$$\dot{E}_{H_2} = \dot{m}_{H_2} \times PCI_{H_2} \quad (6.2)$$

O PCI é medido em kJ/kg e  $\dot{m}_{H_2}$  é a vazão mássica de hidrogênio, em kg/s.

Foi estimado um valor para o investimento de US\$ 256.880,00.

### 6.1.2 Custo de operação

O custo de operação depende da fonte de calor utilizada para a reforma. No nosso caso, serão consideradas as seguintes fontes: etanol, gás natural (GN), gás liquefeito de petróleo (GLP) e eletricidade.

No caso do consumo de um combustível (etanol, gás natural ou GLP) como fonte de calor, o custo de operação é obtido através das seguintes fórmulas:

$$\dot{E}_{COMB} = \dot{m}_{COMB} \times PCI_{COMB} \quad (6.3)$$

$$C_{OP} = \frac{\dot{E}_{COMB} * P_{COMB}}{\dot{E}_{H_2}} \quad (6.4)$$

No caso do consumo de eletricidade como fonte de calor, o custo de operação é obtido através da seguinte fórmula:

$$C_{OP} = \frac{\dot{E}_{ELET} * P_{ELET}}{\dot{E}_{H_2}} \quad (6.5)$$

### 6.1.3 Custo de manutenção

O custo de manutenção do sistema pode ser considerado como sendo 10 % sobre o valor de investimento. Ou seja,

$$C_{MAN} = 0,1 * \frac{Inv_{REF} * f}{H * \dot{E}_{H_2}} \quad (6.6)$$

### 6.1.4 Fator de anuidade

O fator de anuidade é calculado segundo a fórmula a seguir:

$$f = \frac{q^k * (q - 1)}{q^k - 1} \quad (6.7)$$

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (6.8)$$

## 6.2 RESULTADOS DA ANÁLISE ECONÔMICA

As seguintes considerações foram utilizadas neste estudo:

- Investimento no sistema de reforma: US\$ 256.880,00
- Taxa anual de juros: Valores variando entre 0 e 20%
- Horas de operação : 5000, 6000 e 7000 horas/ano de operação;
- Custo do etanol anidro: R\$ 0,9822/l (US\$ 0,35978/l). Este valor foi obtido no Portal Única ([www.unica.com.br](http://www.unica.com.br)) em 15 de Dezembro de 2004.

- Custo do gás natural: R\$ 1,7002/m<sup>3</sup> (US\$ 0,62278/m<sup>3</sup>). Este valor foi obtido pela COMGÁS ([www.comgas.com.br](http://www.comgas.com.br)) em 15 de Dezembro de 2004. É uma tarifa com ICMS, para segmento industrial no Vale do Paraíba cujo consumo está entre 130 a 1000 m<sup>3</sup>/mês.

- Custo do gás liquefeito de petróleo: R\$ 26/botijão (US\$ 9,54128/botijão) de 13

kg. Este valor foi obtido no portal eletrônico da ANP ([www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)) em 15 de Dezembro de 2004 e esta é a tarifa mais barata praticada na cidade de Guaratinguetá-SP.

- Tarifa de energia elétrica: R\$ 0,19087/kWh (US\$ 0,07004/kWh). Este valor foi obtido pela Empresa Bandeirante de Energia ([www.bandeirante.com.br](http://www.bandeirante.com.br)) em 15 de Dezembro de 2004. É uma tarifa convencional para média e alta tensão, subgrupo AS subterrâneo.

O PCI (Poder Calorífico Inferior) dos combustíveis utilizados e do H<sub>2</sub> são os seguintes:

- Etanol: 21.771,36 kJ/l
- Gás natural (GN): 39.348 kJ/m<sup>3</sup>
- Gás liquefeito de petróleo (GLP): 46.077 kJ/kg
- H<sub>2</sub>: 119.645,45 kJ/kg

Para os cálculos, estimamos um rendimento de 90% para a caldeira, valor sugerido nos trabalhos de Sosa et al. (2002). O consumo de energia por parte do sistema reformador foi calculado pela seguinte forma:

$$\dot{E}_{\text{comb}} * \eta = \dot{E}_{\text{H}_2} \quad (6.9)$$

$$\dot{E}_{\text{elet}} * \eta = \dot{E}_{\text{H}_2} \quad (6.10)$$

onde  $\eta$  é o rendimento da caldeira,  $\dot{E}_{\text{comb}}$  e  $\dot{E}_{\text{elet}}$  são a energia disponível em um combustível e na forma de eletricidade, respectivamente, e  $\dot{E}_{\text{H}_2}$  é a energia disponível no hidrogênio.

Na tabela 6.1 estão os custos de operação utilizando os insumos energéticos estudados neste projeto:

Tabela 6.1 - Consumo dos insumos e custos de operação da reforma.

Custo de operação (combustíveis):		
<b>etanol</b>		
0,1120	l/h	(Consumo de combustível)
0,0661	US\$/kWh	(Custo de operação)
<b>GN</b>		
0,0622	m <sup>3</sup> /h	(Consumo de combustível)
0,0633	US\$/kWh	(Custo de operação)
<b>GLP</b>		
0,0531	kg/h	(Consumo de combustível)
0,0637	US\$/kWh	(Custo de operação)
Custo de operação (eletricidade):		
0,6795	kWh	(Consumo de eletricidade)
0,0778	US\$/kWh	(Custo de operação)

As tabelas 6.2 a 6.5 mostram os custos de manutenção e os custos de produção de hidrogênio para os combustíveis estudados. Os custos estão em US\$/kWh:



Tabela 6.2 - Análise econômica da reforma consumindo etanol.

ETANOL								
Horas de operação								
para k = 1			5000		6000		7000	
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	1,00	0,00233	0,08668	0,00194	0,08241	0,00166	0,07936
5	1,05	1,05	0,00245	0,08796	0,00204	0,08347	0,00175	0,08027
10	1,10	1,10	0,00256	0,08924	0,00214	0,08454	0,00183	0,08118
15	1,15	1,15	0,00268	0,09052	0,00223	0,08561	0,00191	0,08210
20	1,20	1,20	0,00280	0,09180	0,00233	0,08668	0,00200	0,08301
para k = 2								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,50	0,00116	0,07387	0,00097	0,07173	0,00083	0,07020
5	1,05	0,54	0,00125	0,07483	0,00104	0,07254	0,00089	0,07089
10	1,10	0,58	0,00134	0,07582	0,00112	0,07335	0,00096	0,07160
15	1,15	0,62	0,00143	0,07681	0,00119	0,07419	0,00102	0,07231
20	1,20	0,65	0,00152	0,07782	0,00127	0,07503	0,00109	0,07303
para k = 3								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,33	0,00078	0,06959	0,00065	0,06817	0,00055	0,06715
5	1,05	0,37	0,00086	0,07046	0,00071	0,06889	0,00061	0,06777
10	1,10	0,40	0,00094	0,07136	0,00078	0,06964	0,00067	0,06841
15	1,15	0,44	0,00102	0,07227	0,00085	0,07040	0,00073	0,06907
20	1,20	0,47	0,00111	0,07322	0,00092	0,07119	0,00079	0,06974
para k = 4								
r	Q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,25	0,00058	0,06746	0,00049	0,06639	0,00042	0,06563
5	1,05	0,28	0,00066	0,06828	0,00055	0,06707	0,00047	0,06621
10	1,10	0,32	0,00073	0,06913	0,00061	0,06779	0,00052	0,06683
15	1,15	0,35	0,00082	0,07003	0,00068	0,06853	0,00058	0,06746
20	1,20	0,39	0,00090	0,07095	0,00075	0,06930	0,00064	0,06812
para k = 5								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,20	0,00047	0,06618	0,00039	0,06532	0,00033	0,06471
5	1,05	0,23	0,00054	0,06697	0,00045	0,06598	0,00038	0,06528
10	1,10	0,26	0,00061	0,06781	0,00051	0,06668	0,00044	0,06588
15	1,15	0,30	0,00069	0,06870	0,00058	0,06742	0,00050	0,06651
20	1,20	0,33	0,00078	0,06962	0,00065	0,06819	0,00056	0,06717

Tabela 6.3 - Análise econômica da reforma consumindo gás natural.

GÁS NATURAL								
			Horas de operação					
para k = 1			5000		6000		7000	
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	1,00	0,00233	0,08894	0,00194	0,08467	0,00166	0,08161
5	1,05	1,05	0,00245	0,09022	0,00204	0,08573	0,00175	0,08253
10	1,10	1,10	0,00256	0,09150	0,00214	0,08680	0,00183	0,08344
15	1,15	1,15	0,00268	0,09278	0,00223	0,08787	0,00191	0,08436
20	1,20	1,20	0,00280	0,09406	0,00233	0,08893	0,00200	0,08527
para k = 2								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,50	0,00116	0,07612	0,00097	0,07399	0,00083	0,07246
5	1,05	0,54	0,00125	0,07709	0,00104	0,07479	0,00089	0,07315
10	1,10	0,58	0,00134	0,07807	0,00112	0,07561	0,00096	0,07386
15	1,15	0,62	0,00143	0,07907	0,00119	0,07645	0,00102	0,07457
20	1,20	0,65	0,00152	0,08008	0,00127	0,07729	0,00109	0,07529
para k = 3								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,33	0,00078	0,07185	0,00065	0,07043	0,00055	0,06941
5	1,05	0,37	0,00086	0,07272	0,00071	0,07115	0,00061	0,07003
10	1,10	0,40	0,00094	0,07361	0,00078	0,07190	0,00067	0,07067
15	1,15	0,44	0,00102	0,07453	0,00085	0,07266	0,00073	0,07133
20	1,20	0,47	0,00111	0,07547	0,00092	0,07345	0,00079	0,07200
para k = 4								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,25	0,00058	0,06972	0,00049	0,06865	0,00042	0,06789
5	1,05	0,28	0,00066	0,07054	0,00055	0,06933	0,00047	0,06847
10	1,10	0,32	0,00073	0,07139	0,00061	0,07005	0,00052	0,06908
15	1,15	0,35	0,00082	0,07229	0,00068	0,07079	0,00058	0,06972
20	1,20	0,39	0,00090	0,07321	0,00075	0,07156	0,00064	0,07038
para k = 5								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,20	0,00047	0,06844	0,00039	0,06758	0,00033	0,06697
5	1,05	0,23	0,00054	0,06923	0,00045	0,06824	0,00038	0,06754
10	1,10	0,26	0,00061	0,07007	0,00051	0,06894	0,00044	0,06814
15	1,15	0,30	0,00069	0,07095	0,00058	0,06968	0,00050	0,06877
20	1,20	0,33	0,00078	0,07188	0,00065	0,07045	0,00056	0,06943

Tabela 6.4 - Análise econômica da reforma consumindo gás liquefeito de petróleo.

GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO								
			Horas de operação					
para k = 1			5000		6000		7000	
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	1,00	0,00233	0,08939	0,00194	0,08511	0,00167	0,08205
5	1,05	1,05	0,00245	0,09067	0,00204	0,08618	0,00175	0,08297
10	1,10	1,10	0,00257	0,09195	0,00214	0,08725	0,00183	0,08388
15	1,15	1,15	0,00268	0,09324	0,00224	0,08832	0,00192	0,08480
20	1,20	1,20	0,00280	0,09452	0,00233	0,08939	0,00200	0,08572
para k = 2								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,50	0,00117	0,07655	0,00097	0,07441	0,00083	0,07288
5	1,05	0,54	0,00126	0,07752	0,00105	0,07522	0,00090	0,07358
10	1,10	0,58	0,00134	0,07851	0,00112	0,07604	0,00096	0,07428
15	1,15	0,62	0,00144	0,07951	0,00120	0,07687	0,00103	0,07499
20	1,20	0,65	0,00153	0,08052	0,00127	0,07772	0,00109	0,07572
para k = 3								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,33	0,00078	0,07227	0,00065	0,07085	0,00056	0,06983
5	1,05	0,37	0,00086	0,07314	0,00071	0,07157	0,00061	0,07045
10	1,10	0,40	0,00094	0,07404	0,00078	0,07232	0,00067	0,07109
15	1,15	0,44	0,00102	0,07496	0,00085	0,07308	0,00073	0,07175
20	1,20	0,47	0,00111	0,07590	0,00092	0,07387	0,00079	0,07242
para k = 4								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,25	0,00058	0,07013	0,00049	0,06906	0,00042	0,06830
5	1,05	0,28	0,00066	0,07095	0,00055	0,06975	0,00047	0,06889
10	1,10	0,32	0,00074	0,07181	0,00061	0,07046	0,00053	0,06950
15	1,15	0,35	0,00082	0,07271	0,00068	0,07121	0,00058	0,07014
20	1,20	0,39	0,00090	0,07363	0,00075	0,07198	0,00064	0,07080
para k = 5								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,20	0,00047	0,06885	0,00039	0,06799	0,00033	0,06738
5	1,05	0,23	0,00054	0,06964	0,00045	0,06866	0,00039	0,06795
10	1,10	0,26	0,00062	0,07049	0,00051	0,06936	0,00044	0,06855
15	1,15	0,30	0,00070	0,07137	0,00058	0,07010	0,00050	0,06918
20	1,20	0,33	0,00078	0,07230	0,00065	0,07087	0,00056	0,06985

Tabela 6.5 - Análise econômica da reforma consumindo eletricidade.

ELETRICIDADE								
			Horas de operação					
para k = 1			5000		6000		7000	
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	1,00	0,00233	0,10350	0,00194	0,09922	0,00167	0,09616
5	1,05	1,05	0,00245	0,10478	0,00204	0,10029	0,00175	0,09708
10	1,10	1,10	0,00257	0,10606	0,00214	0,10136	0,00183	0,09800
15	1,15	1,15	0,00268	0,10735	0,00224	0,10243	0,00192	0,09891
20	1,20	1,20	0,00280	0,10863	0,00233	0,10350	0,00200	0,09983
para k = 2								
r	Q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,50	0,00117	0,09066	0,00097	0,08852	0,00083	0,08700
5	1,05	0,54	0,00126	0,09163	0,00105	0,08933	0,00090	0,08769
10	1,10	0,58	0,00134	0,09262	0,00112	0,09015	0,00096	0,08839
15	1,15	0,62	0,00144	0,09362	0,00120	0,09099	0,00103	0,08911
20	1,20	0,65	0,00153	0,09463	0,00127	0,09183	0,00109	0,08983
para k = 3								
r	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,33	0,00078	0,08639	0,00065	0,08496	0,00056	0,08394
5	1,05	0,37	0,00086	0,08725	0,00071	0,08568	0,00061	0,08456
10	1,10	0,40	0,00094	0,08815	0,00078	0,08643	0,00067	0,08520
15	1,15	0,44	0,00102	0,08907	0,00085	0,08720	0,00073	0,08586
20	1,20	0,47	0,00111	0,09001	0,00092	0,08798	0,00079	0,08653
para k = 4								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,25	0,00058	0,08425	0,00049	0,08318	0,00042	0,08241
5	1,05	0,28	0,00066	0,08507	0,00055	0,08386	0,00047	0,08300
10	1,10	0,32	0,00074	0,08593	0,00061	0,08458	0,00053	0,08361
15	1,15	0,35	0,00082	0,08682	0,00068	0,08532	0,00058	0,08425
20	1,20	0,39	0,00090	0,08774	0,00075	0,08609	0,00064	0,08491
para k = 5								
r	q	f	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>	C <sub>MAN</sub>	C <sub>H2</sub>
0	1,00	0,20	0,00047	0,08296	0,00039	0,08211	0,00033	0,08150
5	1,05	0,23	0,00054	0,08376	0,00045	0,08277	0,00039	0,08206
10	1,10	0,26	0,00062	0,08460	0,00051	0,08347	0,00044	0,08266
15	1,15	0,30	0,00070	0,08548	0,00058	0,08421	0,00050	0,08330
20	1,20	0,33	0,00078	0,08641	0,00065	0,08498	0,00056	0,08396

A tabela 6.6 mostra um exemplo de análise econômica para fins de comparação entre as fontes de calor estudadas:

Tabela 6.6 - Exemplo de análise econômica da reforma a vapor de etanol.

r =12%; H = 7000 horas / ano; k = 10 anos			
Custo [US\$/kWh]:			
Fonte de calor:	$C_{OPER}$	$C_{MAN}$	$C_{H_2}$
Etanol	0,0661	0,000804	0,16667
GN	0,0633	0,000804	0,17284
GLP	0,0637	0,000804	0,17362
Eletricidade	0,0778	0,000804	0,21208

A figura 6.1 mostra o custo de produção de hidrogênio consumindo eletricidade e etanol como fontes de calor em função do período de amortização do investimento. Neste caso, utiliza-se apenas estes dois insumos energéticos, tendo em vista que, a eletricidade devido a sua praticidade (maior disponibilidade de rede elétrica) e devido ao seu menor custo de instalação e obtenção. Também foi escolhido o etanol porque, com este insumo energético foram obtidos os menores custos de operação. Foram consideradas as taxas anuais de juros de 0 e 20%. As linhas cheias representam os custos obtidos utilizando eletricidade como fonte de calor e as linhas tracejadas representam os custos obtidos utilizando etanol como fonte de calor.

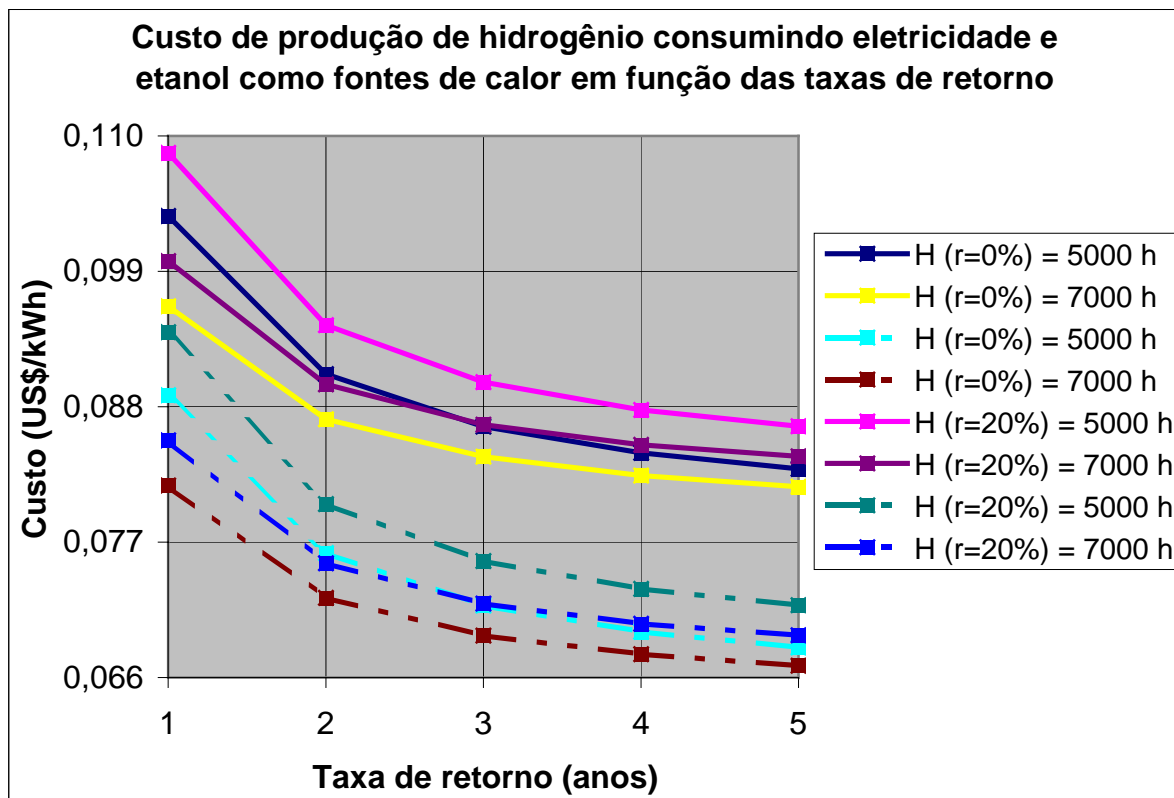


Figura 6.1 - Custo de produção de hidrogênio em função do tempo de retorno do investimento.

Nesta figura, observa-se que o custo de produção de hidrogênio é maior ao utilizar a eletricidade como fonte de calor, em comparação ao uso do etanol. Os custos diminuem com o aumento do tempo de retorno do investimento e com a diminuição das taxas de juros. Portanto, esta diminuição tende a uma estabilidade a partir dos 5 anos de retorno do investimento.

A figura 6.2 mostra o custo de produção de hidrogênio em função das taxas anuais de juros. O  $k_e$  é o tempo de retorno ou “pay-back” do reformador consumindo eletricidade como fonte de calor e o  $k_a$  é o “pay-back” do reformador consumindo etanol como fonte de calor.

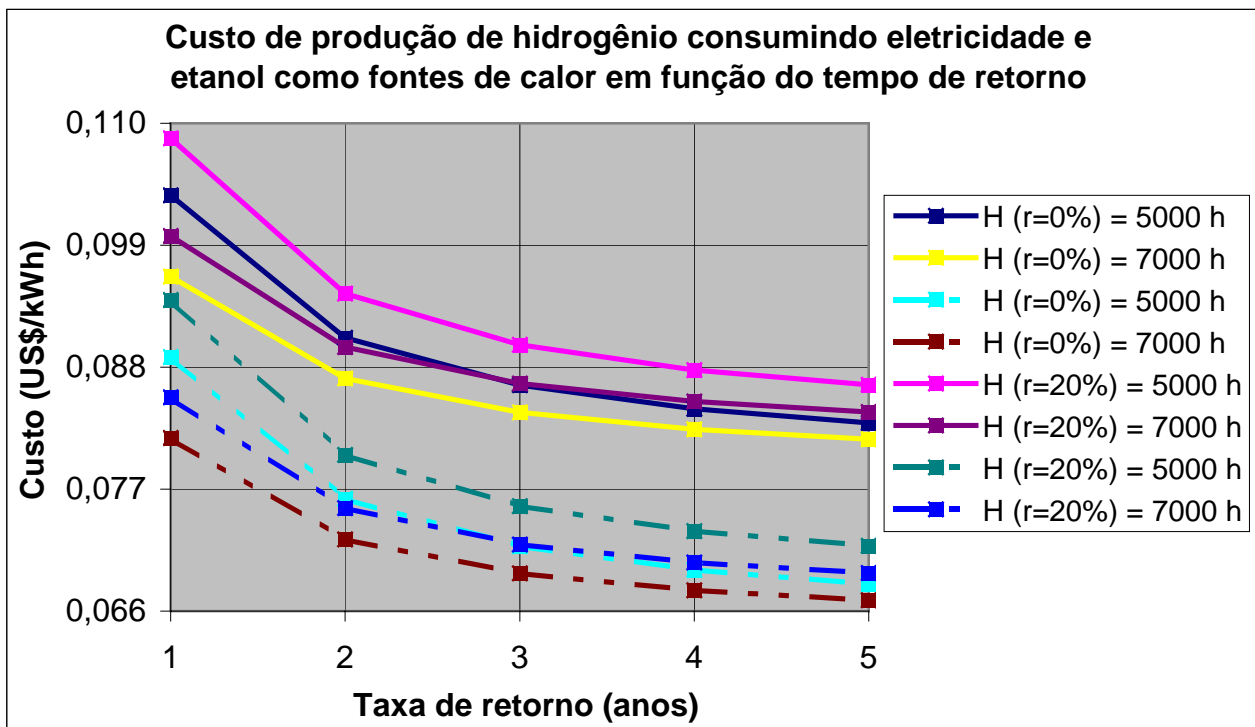


Figura 6.2 - Custo de produção de hidrogênio em função da taxa anual de juros (H = 7000 h/ano).

Neste gráfico, que utiliza as mesmas informações do gráfico anterior, também se observa que o custo de produção de hidrogênio é maior ao utilizar a eletricidade como fonte de calor.

As figuras 6.3 a 6.4 mostram o custo de produção de hidrogênio com o reformador consumindo eletricidade e etanol, respectivamente, como fonte de calor em função das taxas de juros. O “pay-back” sugerido foi de 5 anos.

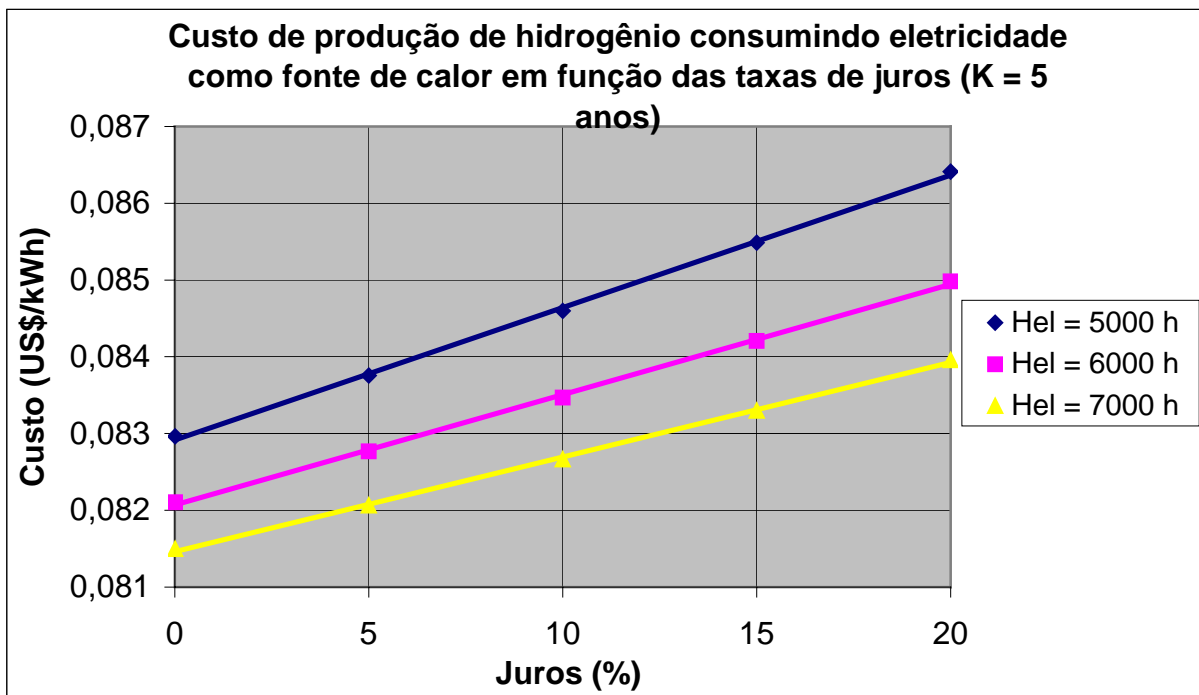


Figura 6.3 - Custo de produção de hidrogênio com o reformador consumindo eletricidade em função da taxa anual de juros.

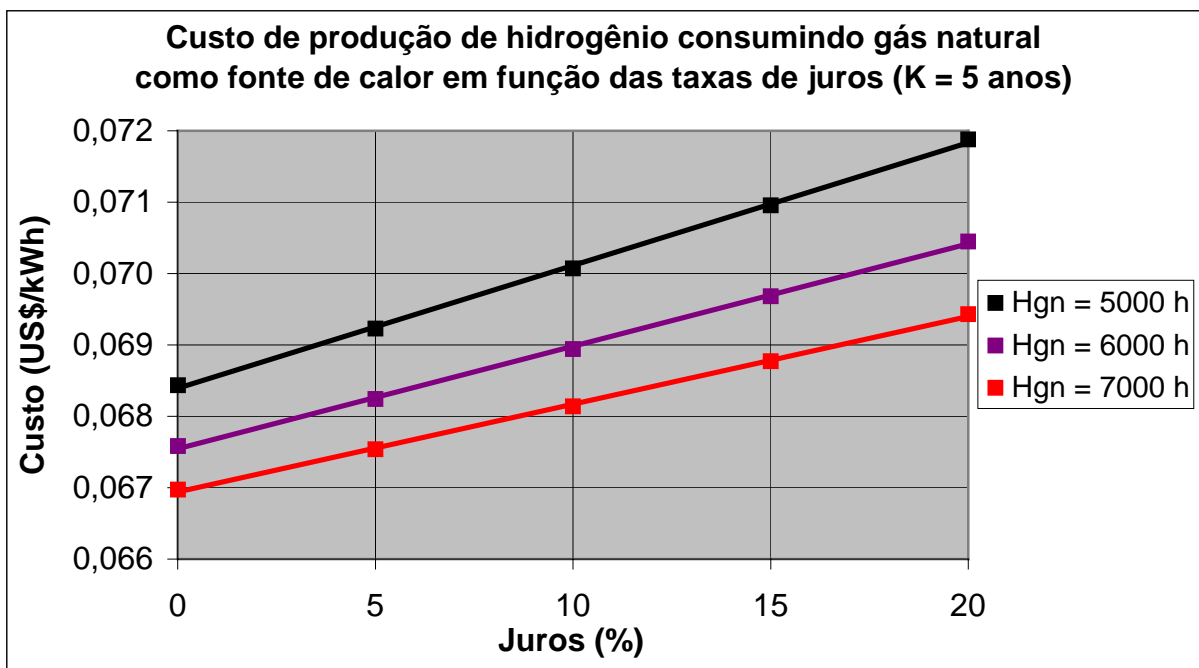


Figura 6.4 - Custo de produção de hidrogênio com reformador consumindo etanol em função da taxa anual de juros.



Embora as diferenças entre os custos de produção de hidrogênio sejam pequenas, observamos uma leve tendência de aumento destas diferenças com o aumento das taxas de juros e com a diminuição do tempo de operação anual do sistema reformador.

A figura 6.5 mostra o custo de produção de hidrogênio com o sistema consumindo diversas fontes de calor em função do tempo de operação. Neste caso, a taxa de retorno é de 5 anos e as taxas de juros são de 0 e 20%.

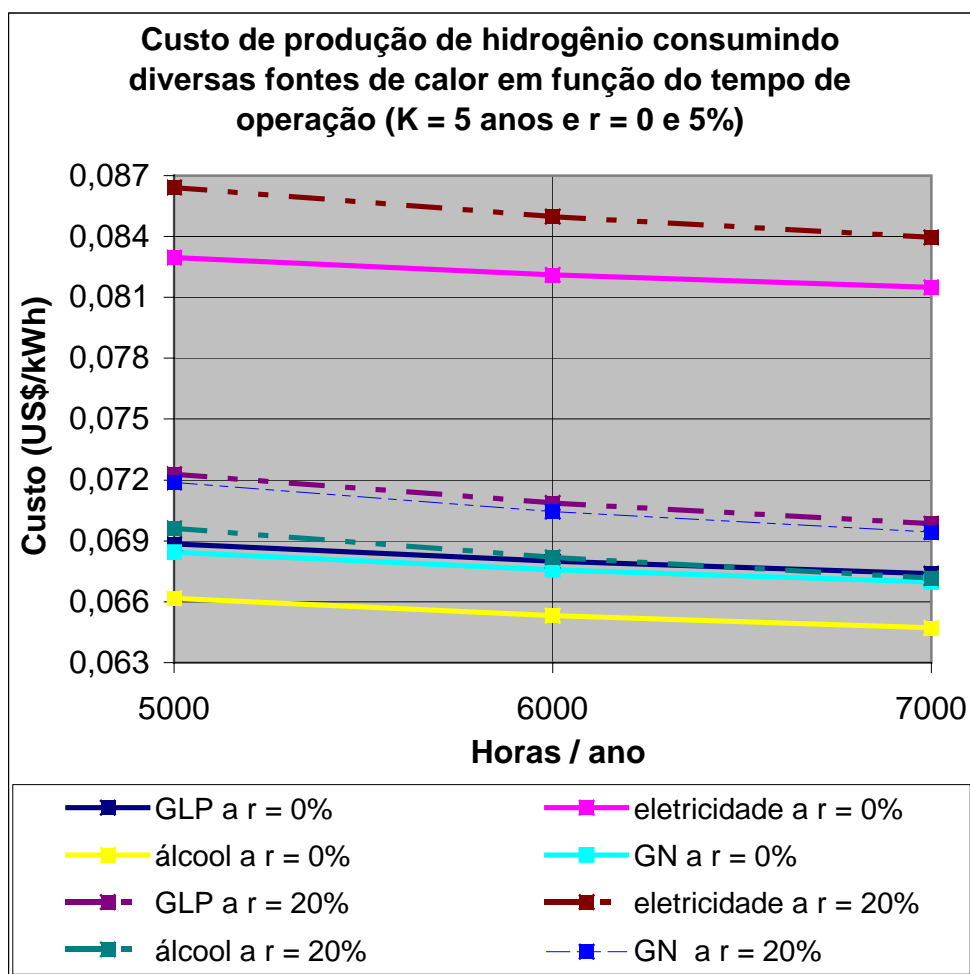


Figura 6.5 - Custo de produção de hidrogênio em função do tempo de operação.

Observa-se uma diferença considerável entre o custo de produção de hidrogênio com o reformador operando com eletricidade e o custo de produção de hidrogênio com o reformador operando com outros insumos energéticos. O custo da energia elétrica varia conforme o consumidor, a localidade e o contrato assinado e as condições por

elas impostas, o que pode possibilitar uma competitividade menor a este insumo energético e até mesmo custos menores aos oferecidos pelos combustíveis estudados. As variações de preços entre o álcool, o gás natural e o gás liquefeito de petróleo também podem ser grandes, afetando de forma consideravelmente a análise econômica.

Os gráficos seguintes mostram os custos de produção de hidrogênio considerando as diferentes pressões e temperaturas sugeridas nas análises físico-química e exergética e utilizando etanol e eletricidade, respectivamente, como fontes de calor:

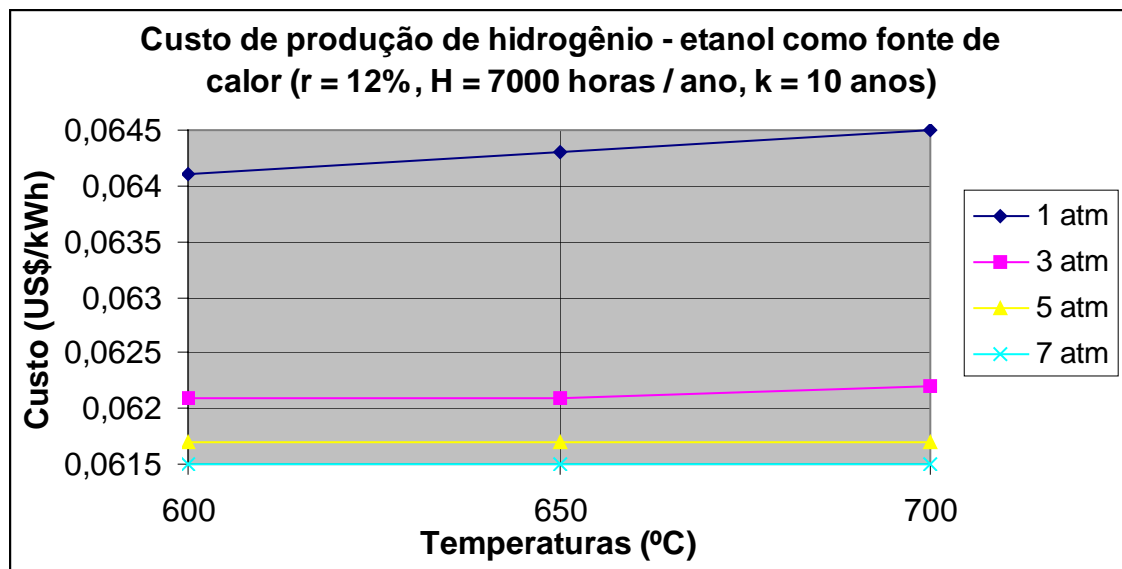


Figura 6.6 - Custo de produção de hidrogênio - uso do etanol como fonte de calor

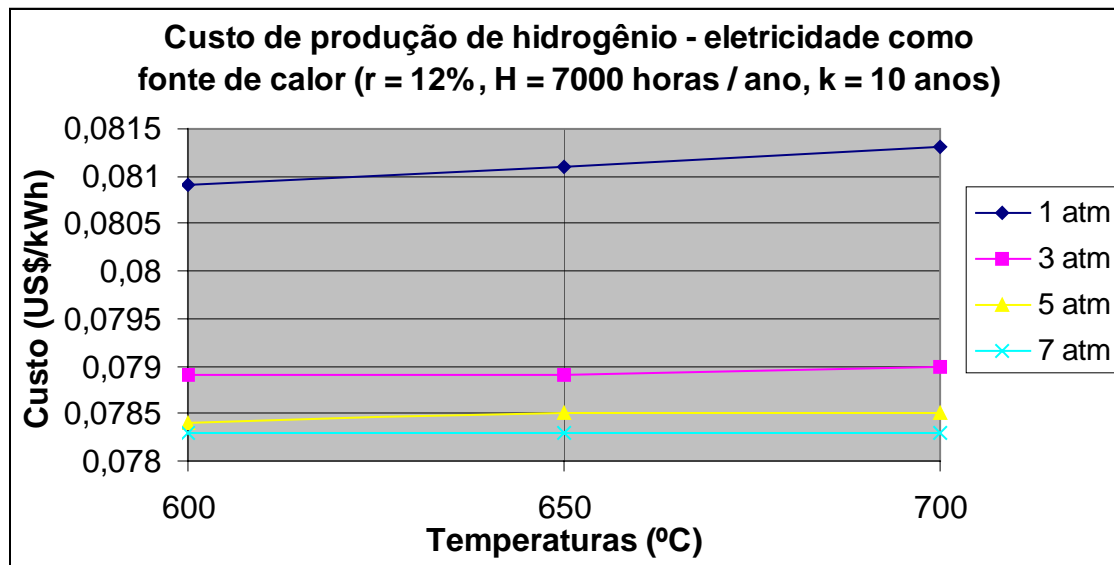


Figura 6.7 - Custo de produção de hidrogênio utilizando eletricidade como fonte de calor

Nos dois gráficos anteriores, observa-se que o custo de produção de hidrogênio utilizando etanol como fonte de calor é menor que o custo de produção de hidrogênio ao utilizar eletricidade como fonte de calor. Os custos de produção diminuem com o aumento da pressão e com a diminuição da temperatura de trabalho. Estes fatores se devem a maior vazão mássica de hidrogênio no sistema reformador no momento em que a reforma está sendo submetida a altas pressões e baixas temperaturas. Porém, os custos de produção tendem a uma estabilidade a medida em que são aplicadas pressões maiores no sistema reformador, tendo esta estabilidade em pressões acima de 7 atm. A variação do custo de produção com o aumento da temperatura diminui com o aumento da pressão de reforma, a ponto desta variação, a 7 atm, ser incipiente.

Sobre os combustíveis utilizados, o álcool é uma boa opção para o Brasil, tanto para a produção de calor para o processo de reforma, quanto para a própria reforma. O Brasil, atualmente, é o maior produtor de etanol da cana do mundo, com uma produção aproximada de 12,6 bilhões de litros (no mundo, a produção é de 35 bilhões de litros), além de possuir um dos custos mais baixos do mundo. A geração de créditos de carbono também podem incrementar esta atividade. O consumo de biomassa pelas células de combustível e (ou) pelo reformador (se existir) contribui para a formação do

ciclo do carbono, onde o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) poderá ser consumido posteriormente pelas plantas (PORTAL UNICA, 2004).

O etanol, como também o metanol, podem ser obtidos da matéria-prima vegetal, isto é, matéria-prima renovável, ao contrário dos combustíveis fósseis. A quantidade de petróleo brasileiro corresponderia a 14 anos de consumo, mantidos os atuais níveis de uso de combustíveis derivados (www.única.com.br, 2004), isso se não descobrir novas jazidas e novas tecnologias e aumentar a eficiência energética dos agentes consumidores (PORTAL UNICA, 2004).

Podemos, ainda, destacar uma vantagem ao produzir álcool da cana-de-açúcar: Para 1 MJ de combustível fóssil consumido na indústria sucro-alcooleira, são obtidos aproximadamente 9 MJ de energia renovável da cana-de-açúcar. Do milho, obtém-se apenas 1,3 MJ (PORTAL UNICA, 2004).

Para produzir a mesma quantidade de energia, o álcool emprega 152 vezes mais pessoas que a indústria do petróleo e o investimento na geração de um emprego é de US\$ 11 mil contra US\$ 22 mil indústria petroquímica (PORTAL UNICA, 2004).

Apesar de ser um recurso não-renovável, é interessante estudar o consumo do gás natural como fonte de calor (também como fonte de H<sub>2</sub>) devido aos baixos custos ofertados e devido a possibilidade de aproveitamento das grandes jazidas deste insumo energético encontradas nos últimos anos, com o as jazidas encontradas na Bacia de Santos, e do aproveitamento de uma rede de gasodutos já existente ou em fase de implantação.

O uso do gás liquefeito de petróleo (ou GLP), tanto como fonte de calor quanto como fonte de H<sub>2</sub>, também aproveita a infra-estrutura existente no Brasil.

O uso da eletricidade como fonte de calor também aproveita a infra-estrutura existente na distribuição, dentro e fora dos estabelecimentos responsáveis pela reforma a vapor para a produção de hidrogênio. Este insumo pode ser aproveitado graças ao custo baixo, necessário à instalação desta infra-estrutura.

## CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

A reforma a vapor é um dos principais processos de obtenção de  $H_2$ , que pode ser realizado utilizando diversas substâncias.

Neste trabalho também foram descritos diversos estudos sobre a análise técnica da reforma a vapor de etanol extraídos da literatura.

A análise físico-química permitiu avaliar a eficiência da reforma, dependendo das condições termodinâmicas aplicadas (temperatura e pressão). A reação estudada para esta análise é a reação global da reforma a vapor de etanol, que não considera a formação de produtos comumente formados na reforma como o monóxido de carbono, gás metano, carbono sólido, acetaldeído, entre outros produtos. Algumas das outras reações que podem ocorrer na reforma estão dispostas como exemplo.

Ainda sobre esta análise, conclui-se que as reações ocorrem a partir de  $206,7\text{ }^\circ\text{C}$  ( $479,7\text{ K}$ ), temperatura onde a energia de Gibbs é nula.

Observa-se que o aumento da eficiência da reforma a vapor de etanol ocorre com o aumento da temperatura e com a queda da pressão. Com a reação global destaca que, com o aumento da pressão, há um aumento nas frações molares de etanol e água (reagentes da reação) e uma queda nas frações de dióxido de carbono e hidrogênio (produtos), fato também comprovado na literatura.

Vasudeva et al. (1996) destaca que as frações molares são maiores a 1 atm que a 2 atm. Segundo estudos de Sosa et al. (2003) sobre um reformador a vapor de gás natural, o aumento da pressão também contribui para a diminuição do rendimento na reforma.

Ahmed et al. (2001) destacam a eficiência da reforma a vapor de etanol, independente da temperatura, em 93,7%. Fishtik et al. (2000) mostra que a temperatura onde ocorrem a maior fração molar de hidrogênio é de aproximadamente 1000K, com a sua estabilização a partir desta temperatura, numa reforma teórica em que há a ocorrência de gás metano (através do processo de metanação). Vasudeva et al. (1996) destaca a temperatura de 900 K como a temperatura onde a fração molar de hidrogênio é maior, tendo uma diminuição da fração após esta temperatura.

A faixa de temperaturas sugeridas por Brown (2001), entre 800 e 1000 K, estão entre as temperaturas com os maiores rendimentos da reforma e com maior seletividade do  $H_2$ , o que condiz com a conclusão de Garcia et al. (1991), que afirmaram que as melhores condições para a reforma a vapor de etanol ocorrem a temperaturas superiores a 650 K. Segundo estudos de Fishtik et al. (2000), a fração molar de  $H_2$  atinge seu valor máximo a 1000 K. Klouz et al. (2002) destaca que a seletividade do hidrogênio na temperatura de reforma de 600°C é de aproximadamente 90%.

Os resultados obtidos na literatura condizem com as análises realizadas, pois a eficiência da reforma depende de condições termodinâmicas como entalpia e entropia de formação, que são variáveis dependentes da temperatura.

Sugere-se experimentos práticos em temperaturas de 600 a 700°C. A partir destas temperaturas, o aumento da eficiência da reforma tende a estabilidade, isto é, não há a necessidade de realizar reformas em temperaturas muito altas, pois o consumo de energia é muito alto. Sugere-se também a reforma a 1 atm porque, além da eficiência da reforma ser maior, não há a necessidade de adotar tecnologias de compressão ou descompressão.

Na análise exergética, podemos observar um aumento da irreversibilidade com o aumento da pressão e da temperatura. Em valores absolutos, a variação da irreversibilidade em função da temperatura de operação é de 14,4% a 1 atm, de 600 a 700°C (de 180 a 206 kJ/h, respectivamente), e de 24,1% a 7 atm, de 600 a 700°C (de 887 a 1101 kJ/h, respectivamente). A irreversibilidade da reforma a 600°C e a 7 atm é 4,91 vezes maior que a irreversibilidade da reforma na mesma temperatura e a 1 atm e a irreversibilidade a 700°C e a 1 atm é 5,39 vezes maior que a irreversibilidade na mesma temperatura e a 7 atm.

Com esta análise, podemos concluir que a pressão ideal de trabalho é a que indica as menores irreversibilidades, que é de 1 atm, pressão onde também observamos os maiores graus de avanço da reforma a vapor de etanol. Já a temperatura ideal para a reforma é a que registra as menores irreversibilidades, e maior grau de avanço, ou seja 600°C.

Porém, as eficiências racionais e exergéticas são menores quanto maiores são as temperaturas da reforma e maiores quanto maiores são as pressões. As diferenças são pequenas. Em ambas as eficiências, as diferenças são de aproximadamente 1,5% entre 600 e 700°C independente da pressão, e as diferenças são de aproximadamente 2% entre 1 e 7 atm, independente da temperatura.

As eficiências racionais estão na faixa de 0,918 a 0,955 (a 1 atm e 700°C e a 7 atm e 600°C, respectivamente). E as eficiências exergéticas, ou de segunda lei, estão na faixa de 0,913 a 0,949 (a 1 atm e 700°C e a 7 atm e 600°C, respectivamente).

A análise econômica é muito influenciada pela variação dos preços dos combustíveis estudados, responsáveis pelo fornecimento de calor para a reforma. Com os preços fornecidos, o menor custo de produção de hidrogênio ocorre com o uso de etanol, seguido do gás natural, gás liquefeito de petróleo e, por último, eletricidade fornecida pela rede de distribuição.

O aumento nos custos de produção de hidrogênio devido ao aumento das taxas de juros (de 0 a 20% anuais) vai de 3% (de 0,08150 US\$/kWh a 0,08396 US\$/kWh), consumo de eletricidade com retorno do investimento de 5 anos e tempo de operação de 7000 horas anuais, a 6% (de 0,06471 US\$/kWh a 0,06717 US\$/kWh), consumo de etanol com retorno de 1 ano e operação de 5000 horas anuais. O aumento nos custos de instalação e manutenção do sistema devido ao aumento das taxas de juros (de 0 a 20% anuais) vai de 20% (com retorno do investimento de 1 ano e nos três períodos de operação) a 67% (retorno de 5 anos e nos três períodos de operação).

O custo de produção de hidrogênio com o uso da eletricidade como fonte de calor é 18,1% maior que o custo de produção com o uso de etanol nas condições que ocorrem maiores custos ao sistema, com juros de 20% anuais, 5000 horas anuais de operação e *pay-back* de 1 ano (de 0,09180 US\$/kWh a 0,10863 US\$/kWh). Ou de aproximadamente 25,7% nas condições que ocorrem menores custos ao sistema, sem juros, 7000 horas anuais de operação e *pay-back* de 5 anos (de 0,06471 US\$/kWh a 0,08150 US\$/kWh).

A variação no custo de produção de hidrogênio aumenta em 33,29% das condições que ocorrem menores para os maiores custos ao sistema consumindo

eletricidade como fonte de calor (de 0,08150 US\$/kWh a 0,10863 US\$/kWh). E o aumento é de 41,86% ao utilizar etanol como fonte de calor (de 0,06471 US\$/kWh a 0,09180 US\$/kWh).

O custo de produção de hidrogênio é menor quanto maior é a pressão de operação do sistema reformador e menor quanto maior é a temperatura de operação. O custos de produção de hidrogênio utilizando etanol e eletricidade como fontes de calor, a pressão de 1 atm e 700°C (que são as condições termodinâmicas que resultam em maiores custos de produção), resultaram em 0,0645 US\$/kWh e 0,0813 US\$/kWh, respectivamente, com pequenas variações com as variações de temperatura. Os menores custos neste estudo foram registrados a pressão de 7 atm., porém, em ambas as temperaturas estudadas (600,650 e 700°C) o custos são praticamente os mesmos. Os custos utilizando etanol e eletricidade foram de 0,0615 US\$/kWh e 0,0783 US\$/kWh, respectivamente.

Como sugestões para trabalhos futuros, relacionados a reforma a vapor de etanol, pode-se indicar:

- Análise termoeconômica da reforma de etanol;
- Análise da reforma interna direta de etanol;
- Estudos de outras configurações para o sistema reforma a vapor de etanol;
- Análise da reforma a vapor de outros combustíveis de biomassa (biogás, gás de madeira, óleos vegetais entre outros), entre outros temas.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 291-301, 2001.

ALMEIDA, A. A. **Avaliação de catalisadores Cu/SiO<sub>2</sub> aerossil para a produção de hidrogênio via reforma do etanol.** Disponível em: <[www.usp.br/siicusp/8osiicusp/resumos/ficha1073.htm](http://www.usp.br/siicusp/8osiicusp/resumos/ficha1073.htm)>. Acesso em: 26 out. 2004.

ALTERNATE ENERGY SYSTEMS INC. **Propane data.** Disponível em: <[www.altenergy.com/propaned.htm](http://www.altenergy.com/propaned.htm)>. Acesso em: 21 dez. 2004.

AMADEO, N. E.; LABORDE, M. A. Hydrogen production from the low-temperature water-gas shift reaction: kinetics and simulation of the industrial reactor, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 20, p. 949-956, 1995.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <[www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br)>. Acesso em: 10 jan. 2005.

BANDEIRANTE. **Tarifas para o fornecimento de energia elétrica.** Disponível em: <[www.bandeirante.com.br/tarifa.pdf](http://www.bandeirante.com.br/tarifa.pdf)>. Acesso em: 21 dez. 2004.

BOCKRIS, J. O. M. Hydrogen economy in the future. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 24, p. 1-15, 1999.

BRASIL H<sub>2</sub> FUEL CELL ENERGY. **Portal célula a combustível.** Disponível em: <[www.celulaacombustivel.com.br](http://www.celulaacombustivel.com.br)>. Acesso em: 20 dez. 2004.

BROWN, L. F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 381-397, 2001.

CASTELLAN, G. **Fundamentos da Físico/Química.** Rio de Janeiro: Editora LTC, 1986. 529p.

CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell, **Journal of Power Sources**, v. 102, p. 198-204, 2001.

CENEH. **O impacto ambiental do hidrogênio.** Disponível em: <[www.ifi.unicamp.br/ceneh/boletim/boletim8/boletim8.htm](http://www.ifi.unicamp.br/ceneh/boletim/boletim8/boletim8.htm)>. Acesso em : 20 dez.

2004

CHOI, Y.; STENGER, H. G. Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen, **Journal of Power Sources**, v. 124, p. 432-439, 2003.

COTRELL, J.; PRATT, W. **Modeling the Feasibility of Using Fuel Cells and Hydrogen Internal Combustion Engines in Remote Renewable Energy Systems**. Disponível em: <[www.nrel.gov/docs/fy03osti/34648.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fy03osti/34648.pdf)>. Acesso em: 9 nov. 2004.

CUNHA, J.; AZEVEDO, J. L. T. Modeling the integration of a compact plate steam reformer in a fuel cell system, **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 515-522, 2000.

DIAGNE, C.; IDRIS, H.; KIENNEMANN, A. Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts; **Catalysis Communications**, v. 3, p. 565-571, 2002.

EDMISTER, W. C. **Applied Hydrocarbon Thermodynamics**, Vol. 2, Estados Unidos: Gulf Publishing Company, 1974.

EDWARDS, N.; ELLIS, S. R.; FROST, J. R.; GOLUNSKI, S. R.; KEULEN, A. N. J.; LINDEWALD, N. G.; REINKINGH, J. G. On-board hydrogen generation for transport applications: the HotSpot™ methanol processor, **Journal of Power Sources**, v. 71, p. 123-128, 1998.

EVANS, R.; CZERNIK, S.; CHORNET, E.; FEIK, C.; PHILLIPS, S. **Engineering scale up of renewable hydrogen production by catalytic steam reforming of peanut shells pyrolysis products**. Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review. Disponível em: <[rosemont.homeip.net:82/drew/HydrogenDocumentation/2001DOEHydrogenFromPeanuts.pdf](http://rosemont.homeip.net:82/drew/HydrogenDocumentation/2001DOEHydrogenFromPeanuts.pdf)>, Acesso em: 22 nov. 2004.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, A. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol, **Catalysis Today**, v. 75, p. 145-155, 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, p.31-45, 2000.

FITZGERALD, S.; WEGENG, R.; TONKOVICH, A.; WANG, Y.; FREEMAN, H.;

MARCO, J.; ROBERTS, G.; VANDERWEIL, D. **A compact steam reforming reactor for use in an automotive fuel processor**. Proceedings of the Fourth International Conference on Microreaction Technology. p. 358-363, Atlanta, EUA, 2000.

FRENI, S. Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 94, p. 14-19, 2001.

FURNXPRT. **Gas property calculator**. Disponível em: <<http://www.furnxpert.com/gaspropty.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2004.

GARCIA, E. Y.; LABORDE, M. A. Hydrogen production by steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, p. 307, 1991.

GALLI, S.; STEFANONI, M. Development of a solar-hydrogen cycle in Italy, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, p. 453-458, 1997.

GALVITA V. V.; BELYAEV V. D.; SEMIN G. L.; SOBYANIN V. A. Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol or Dimethyl Ether: Fuel Cell Application. Proceedings of the 6th Italian Seminar on Catalysis, Fundamentals and Application to Environmental Problems, 18-24 jun., Grado, Itália, 2001.

GASPETRO. **Propriedades - Composição típica do Gás Natural**. Disponível em: <[www.gaspetro.com.br/propr.htm](http://www.gaspetro.com.br/propr.htm)>. Acesso em: 20 dez. 2004.

GIUSTI, C. T. **Células de combustível - Revelando o futuro**. Disponível em: <[www.carinfo.com.br/mat\\_a07.htm](http://www.carinfo.com.br/mat_a07.htm)>. Acesso em: 25 mar. 2003.

HOLTAPPELS, P.; BRAUN, B; LIEBERMANN, S. S.; RZEPKA, M; STIMMING, U. Simulation of Gasoline and Diesel Fueled, various sized SOFC power generation systems for mobile applications. Proceedings of the Fuel Cell World Conference, p. 328, Lucerne, Suíça, 2002.

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

ISHIHARA, A.; MITSUSHIMA, S; KAMIYA, N; OTA, K. Exergy analysis of polymer electrolyte fuel cell systems using methanol, **Journal of Power Sources**, v. 126, p. 34-40, 2004.

JOENSEN F.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 195-201, 2002.

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 optimization, **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 26-34, 2002.

LABORDE, M. A.; MARIÑO, F. J.; CERRELLA, E. G.; DUHALDE, S.; JOBBAGY, M. Hydrogen from steam reforming of Ethanol. Characterization and performance of Copper-Nickel supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, p. 1095-1102, 1998.

LEAL, E. M. **Caracterização de sistemas de cogeração empregando células de combustível**. Guaratinguetá, 2003. 243 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica - Transmissão e Conversão de Energia) - UNESP, Universidade Estadual Paulista.

LEDJEFF-HEY, K.; FORMANSKI, V.; KALK, T. H.; ROES, J. Compact hydrogen production systems for solid polymer fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 71, p. 199-207, 1998.

LEVY, C. **Carro elétrico entra na reta final**. 2003. Disponível em: <[www.unicamp.br/unicamp/unicamp\\_hoje/ju/marco2003/ju205pg05a.html](http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/marco2003/ju205pg05a.html)>. Acesso em: 25 mar. 2003.

LIEBHAFSKY, H. A.; CAIRNS, E. J. **Fuel cells and fuel batteries, a guide to their research and development**. Nova Iorque-EUA: Wiley, 1968.

LÖFFLER, D. G.; TAYLOR, K.; MASON, D. A light hydrocarbon fuel processor producing high-purity hydrogen, **Journal of Power Sources**, v. 117, p. 84-91, 2003.

LUENGO, C. A.; CIAMPI, G.; CENCIG, M. O.; STECKELBERG, C.; LABORDE, M. A.; A novel catalyst system for Ethanol gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 17, p. 677-681, 1992.

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

MARIÑO, F. J.; CERRELLA, E. G.; DUHALDE, S.; JOBBAGY, M.; LABORDE, M.

A., Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, p. 1095-1011, 1998.

PINAZZA, L. A.; ALMANDRO, R. **Cana-de-açúcar - Alimento bom e doce**. Disponível em: <[www.unica.com.br/pages/publicacoes\\_6.asp](http://www.unica.com.br/pages/publicacoes_6.asp)>. Acesso em: 16 dez. 2004.

POIRIER, M. G.; SAPUNDZHIEV, C. Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, p. 429-433, 1997.

PORTAL UNICA. **Preços do mercado de açúcar e álcool - Cotações diárias**. Disponível em: <[www.unica.com.br](http://www.unica.com.br)>. Acesso em: 20 dez. 2004.

PROJETO BIOGÁS. **Biogás um Produto da Natureza**. Disponível em: <[www.net11.com.br/eccc/biogas/biogas.html](http://www.net11.com.br/eccc/biogas/biogas.html)>. Acesso em: 20 dez. 2004.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. **Ethanol & Fuel Cells: Converging Paths of Opportunity**. Disponível em: <[www.ethanolrfa.org/rfa\\_fuel\\_cell\\_white\\_paper.pdf](http://www.ethanolrfa.org/rfa_fuel_cell_white_paper.pdf)>. Acesso em: 20 dez. 2004.

RICE, C.; HA, S.; MASEL, R. I.; WASZCZUK, P.; WIECKOWSKI, A.; BARNARD, T. Direct formic acid fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 111, p. 83-89, 2002.

SHIGA, H.; SHINDA, K.; HAGIWARA, K.; TSUTSUMI, A.; SAKURAI, M.; YOSHIDA, K.; BILGEN E. Large-scale hydrogen production from biogas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, p. 631-640, 1998

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

SILVEIRA, J. L.. **Uma Contribuição para a Modelagem Termoeconômica: Otimização da Operação e do Projeto de Sistemas Energéticos**. Guaratinguetá, 1998. 60p. Tese de Livre Docência, UNESP - Universidade Estadual Paulista.

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, p. 1-6, Guaratinguetá, 2001.

SILVEIRA, J. L.; SOSA, M. I.; REIS, J. A.; MARTINELLI JÚNIOR, L. C.; SILVA,

M. E. **Processo de Reforma a Vapor de Etanol**. Relatório técnico do projeto de cooperação CEMIG - UNESP - UNICAMP, Guaratinguetá, Novembro de 2003.

SILVEIRA, J. L.; SOSA, M. I.; REIS, J. A.; MARTINELLI JÚNIOR, L. C.; SILVA, M. E.; SOUZA, A. C. C. **Análise exergética do reformador de etanol: escolha do nível de pressão e da temperatura de reforma em função do índice de irreversibilidade**. Relatório técnico do projeto de cooperação CEMIG - UNESP - UNICAMP, Guaratinguetá, Novembro de 2003.

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.; SILVEIRA, J. L.; FUSCHIMI, A. **Balances termodinamicos en el proceso de reformado de gas natural para la obtención de hidrogeno para una celda de combustible**. Anais do ENCIT 2002 - IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas, 2002, CD-ROM, Caxambu, 2002.

SPRINGMANN, S.; FRIEDRICH, G.; HIMMEN, M.; SOMMER, M.; EIGENBERGER, G. Isothermal kinetic measurements for hydrogen production from hydrocarbon fuels using a novel kinetic reactor concept, **Applied Catalysis A: General**, v. 235, p. 101-111, 2002.

STEINBERG, M. The Hy-C process (thermal decomposition of natural gas) potentially the lowest cost source of hydrogen with the least CO<sub>2</sub> emission, **Fuel and Energy Abstracts**, v. 37, p. 182, 1996.

SUGARSOFT. **Valor Calorífico de vários combustíveis**. Disponível em: <[www.sugarsoft.com.br/bagaco.htm](http://www.sugarsoft.com.br/bagaco.htm)>. Acesso em: 20 dez. 2004.

SYNETIX. **Hydrogen - The steam reforming process**. Disponível em: <[www.synetix.com/hydrogen/steamreformingprocess.htm](http://www.synetix.com/hydrogen/steamreformingprocess.htm)>. Acesso em: 07 abr. 2003.

VAN WYLEN G. J., SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da Termodinâmica**. 5ª edição, São Paulo: Ed. Edgar Blucher, 1998.

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, p.13-18, 1996.

WARDROBE REFRACTORIES P/L, **Specific Heat Capacity of Solids & Liquids**,

Disponível em: <[www.iform.com.au/corp/wardrobe/tables.htm](http://www.iform.com.au/corp/wardrobe/tables.htm)>. Acesso em: 21 dez. 2004.

WELLMAN CJB PRODUCTS. **Hydrogen Generation for Low Temperature Fuel**

**Cells**. Disponível em: <[www.wcjb.co.uk/hgeneration.html](http://www.wcjb.co.uk/hgeneration.html)>. Acesso em: 07 abr. 2003.

## ANEXO A - VALORES E RESULTADOS DA ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

As tabelas a seguir mostram alguns dos valores obtidos em tabelas e na análise físico-química realizada. Foi considerado como estado padrão a pressão de 1 atm e temperatura de 25°C.

Tabela A.1 - Entalpias e entropias de formação dos reagentes e dos produtos da reforma (Entalpias a kJ/kmol e entropias a kJ/kmol.K).

	Etanol		Água		Dióxido de Carbono		Hidrogênio	
	$\bar{h} - \bar{h}_{f,298}^0$	$\bar{s}^0$	$\bar{h} - \bar{h}_{f,298}^0$	$\bar{s}^0$	$\bar{h} - \bar{h}_{f,298}^0$	$\bar{s}^0$	$\bar{h} - \bar{h}_{f,298}^0$	$\bar{s}^0$
300	25211	341,6	9528	211,4	11640	241,1	8014	149,7
400	36654	360,0	13190	217,3	16430	248,8	10940	154,5
500	49063	377,2	16970	222,5	21430	255,7	13890	158,5
600	62335	393,4	20870	227,3	26610	262,0	16860	162,2
700	76319	401,0	24900	229,5	31940	265,0	19850	163,8
800	90931	408,6	29050	231,6	37400	267,8	22880	165,4
900	106129	422,8	33330	235,7	42960	273,2	25950	168,4
1000	121746	436,4	37740	239,5	48620	278,1	29060	171,1
1100	137907	449,2	42260	243,1	54350	282,7	32220	173,6
$\bar{h}_{f,298}^0$ :	-235310		-241820		-393520		0	



Tabela A.2 - Variações das entalpias, energia de Gibbs e entropias na reforma.

T (°C)	$\Delta h$ (kJ/kmol)	$\Delta s$ (kJ/kmol.K)	$\Delta g$ (kJ/kmol)
300	191299	404,554	-40510,24
400	196006	412,674	-81723,4
500	199957	417,667	-122899,4
600	203165	421,905	-165157,9
700	205691	424,649	-207492,3
800	207729	426,872	-250304,5
900	209231	427,907	-292703,7
1000	210364	428,495	-335109,9
1100	211063	429,27	-378324,5

A tabela A.3 mostra as densidades dos reagentes e produtos (em kg / m<sup>3</sup>). Devido a dificuldade em obter tabelas de densidades ou de volumes específicos do etanol, dióxido de carbono e hidrogênio, as densidades foram obtidas considerando estas substâncias gases perfeitos, por submeterem a pressões muito inferiores de suas pressões críticas, o que garante valores precisos.

Foi desconsiderado o fator de compressibilidade nos cálculos pelo fato deste fator, em quaisquer condições termodinâmicas estudadas, estar próximo a 1.

Tabela A.3 - Densidade dos reagentes e produtos da reforma.

Temperatura (°C):	Etanol				Água			
	1 atm	3 atm	5 atm	7 atm	1 atm	3 atm	5 atm	7 atm
300	0,967	2,901	4,835	6,769	0,378	1,134	1,891	2,647
400	0,823	2,470	4,116	5,763	0,322	0,966	1,610	2,254
500	0,717	2,150	3,584	5,018	0,280	0,841	1,402	1,962
600	0,635	1,904	3,173	4,443	0,248	0,745	1,241	1,737
700	0,569	1,708	2,847	3,986	0,223	0,668	1,113	1,559
800	0,516	1,549	2,582	3,615	0,202	0,606	1,010	1,414
900	0,472	1,417	2,362	3,307	0,185	0,554	0,924	1,293
1000	0,435	1,306	2,176	3,047	0,170	0,511	0,851	1,191
1100	0,404	1,211	2,018	2,825	0,158	0,473	0,789	1,105
Temperatura (°C):	Dióxido de carbono				Hidrogênio			
	1 atm	3 atm	5 atm	7 atm	1 atm	3 atm	5 atm	7 atm
300	0,924	2,771	4,619	6,466	0,042	0,127	0,212	0,296
400	0,787	2,360	3,933	5,506	0,036	0,108	0,180	0,252
500	0,685	2,054	3,424	4,793	0,031	0,094	0,157	0,220
600	0,606	1,819	3,032	4,244	0,028	0,083	0,139	0,194
700	0,544	1,632	2,720	3,808	0,025	0,075	0,125	0,174
800	0,493	1,480	2,467	3,453	0,023	0,068	0,113	0,158
900	0,451	1,354	2,256	3,159	0,021	0,062	0,103	0,145
1000	0,416	1,247	2,079	2,911	0,019	0,057	0,095	0,133
1100	0,386	1,157	1,928	2,699	0,018	0,053	0,088	0,124

## ANEXO B - RELAÇÕES ENTRE OS REAGENTES E OS PRODUTOS

As tabelas B.1 a B.5 mostram as correlações entre os reagentes e os produtos da reforma em função da temperatura, pressão e razão molar água/etanol:

Tabela B.1 - Fração molar dos produtos da reforma. Temperatura = 800 K. Pressão = 1 atm (Vasudeva et al.,1996):

Produtos	(moles de água/mol de etanol)			
	0:1	2:1	10:1	20:1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
CH <sub>3</sub> CHO	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
CH <sub>4</sub>	0,6456	0,8731	0,3470	0,0744
CO	0,0657	0,1880	0,2019	0,1427
CO <sub>2</sub>	0,1531	0,6523	1,4512	1,7828
H <sub>2</sub>	1,0807	1,7464	4,4103	5,5596
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
C	1,1356	0,2865	0,0001	0,0001
Energia livre de Gibbs total, G (kJ)	-53.650,0	-154.960,0	-554.745,0	-1.048.592,0

Tabela B.2 - Fração molar dos produtos da reforma. Temperatura = 900 K. Pressão = 1 atm. (Vasudeva et al.,1996):

Produtos	(moles de água/mol de etanol)			
	0:1	2:1	10:1	20:1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
CH <sub>3</sub> CHO	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
CH <sub>4</sub>	0,3661	0,5020	0,0346	0,0036
CO	0,2929	0,8233	0,4825	0,2627
CO <sub>2</sub>	0,1447	0,5933	1,4822	1,7330
H <sub>2</sub>	1,8496	3,0056	5,3771	5,7211
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
C	1,1957	0,0808	0,0001	0,0001
Energia livre de Gibbs total, G (kJ)	-52.737,0	-154.087,0	-548.422,0	-1.030.870,0

Tabela B.3 - Fração molar dos produtos da reforma. Temperatura = 1000 K. Pressão = 1 atm. (Vasudeva et al.,1996):

Produtos	(moles de água/mol de etanol).			
	0:1	2:1	10:1	20:1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
CH <sub>3</sub> CHO	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
CH <sub>4</sub>	0,1710	0,1123	0,0022	0,0003
CO	0,6830	1,5106	0,6722	0,3823
CO <sub>2</sub>	0,0681	0,3764	1,3249	1,6167
H <sub>2</sub>	2,4765	4,0382	5,3171	5,6148
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
C	1,0773	0,0001	0,0001	0,0001
Energia livre de Gibbs total, G (kJ)	-53.431,5	-156.418,8	-542.802,9	-1.012.847,0

Tabela B.4 - Efeito da água na composição (moles de água/mol de etanol). Temperatura = 1200 K. Pressão = 1 atm. (Vasudeva et al., 1996):

Produtos	(moles de água/mol de etanol).			
	0:1	2:1	10:1	20:1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
CH <sub>3</sub> CHO	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
CH <sub>4</sub>	0,0413	0,0023	0,0001	0,0001
CO	0,9654	1,8417	1,1760	0,8252
CO <sub>2</sub>	0,0037	0,1552	0,8232	1,1740
H <sub>2</sub>	2,8898	4,1470	4,8217	5,1725
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
C	0,9890	0,0001	0,0001	0,0001
Energia livre de Gibbs total, G (kJ)	-57.832,8	-165.471,0	-541.068,3	-996.695,5

A tabela B.5 destaca que, para razão molar água-etanol igual a 10, a temperatura de 800K e a pressão de trabalho igual a 1 atm, 4,41 moles de hidrogênio por mol de etanol está presente na mistura em equilíbrio.

Tabela B.5 - Efeito da água na composição (moles de água/mol de etanol).  
 Temperatura = 1000 K. Pressão = 2 atm. (Vasudeva et al., 1996):

Produtos	(moles de água/mol de etanol).			
	0:1	2:1	10:1	20:1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
CH <sub>3</sub> CHO	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
CH <sub>4</sub>	0,4643	0,5550	0,0489	0,0059
CO	0,3696	0,9533	0,6399	0,3797
CO <sub>2</sub>	0,1187	0,4910	1,3105	1,6138
H <sub>2</sub>	1,6778	2,8249	5,1627	5,5950
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
C	1,0468	0,0001	0,0001	0,0001
Energia livre de Gibbs total, G (kJ)	-42.837,2	-136.022,8	-494.931,8	-932.905,1

Tabela B.6 - Composição de equilíbrio (moles de água por mol de etanol na alimentação). Temperatura = 800K; Pressão = 1 atm:

Razão água-etanol na alimentação (moles/mol)	10:1		1:1	
	sem carbono	com carbono	sem carbono	com carbono
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
CH <sub>3</sub> CHO	A	0,0001	A	0,0001
CH <sub>4</sub>	0,35	0,35	1,18	0,75
CO	0,2	0,2	0,25	0,13
CO <sub>2</sub>	1,45	1,45	0,58	0,39
H <sub>2</sub>	<b>4,41</b>	<b>4,41</b>	<b>1,05</b>	<b>1,41</b>
H <sub>2</sub> O	7,9	7,9	0,6	1,09
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	A	0,0001	A	0,0001
C	A	0,0001	A	0,73
Energia de Gibbs, G (kJ)	-554.742,1	-554.744,9	-103.800,4	-104.380,2

onde A são produtos não considerados.

Na figura B.1 , Fishtik et al. (2000) mostram a distribuição dos produtos da reforma a vapor de etanol em função da temperatura. A pressão interna do reformador é de 1 atm,  $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 \text{ mol}$  e  $n(\text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ moles}$ .

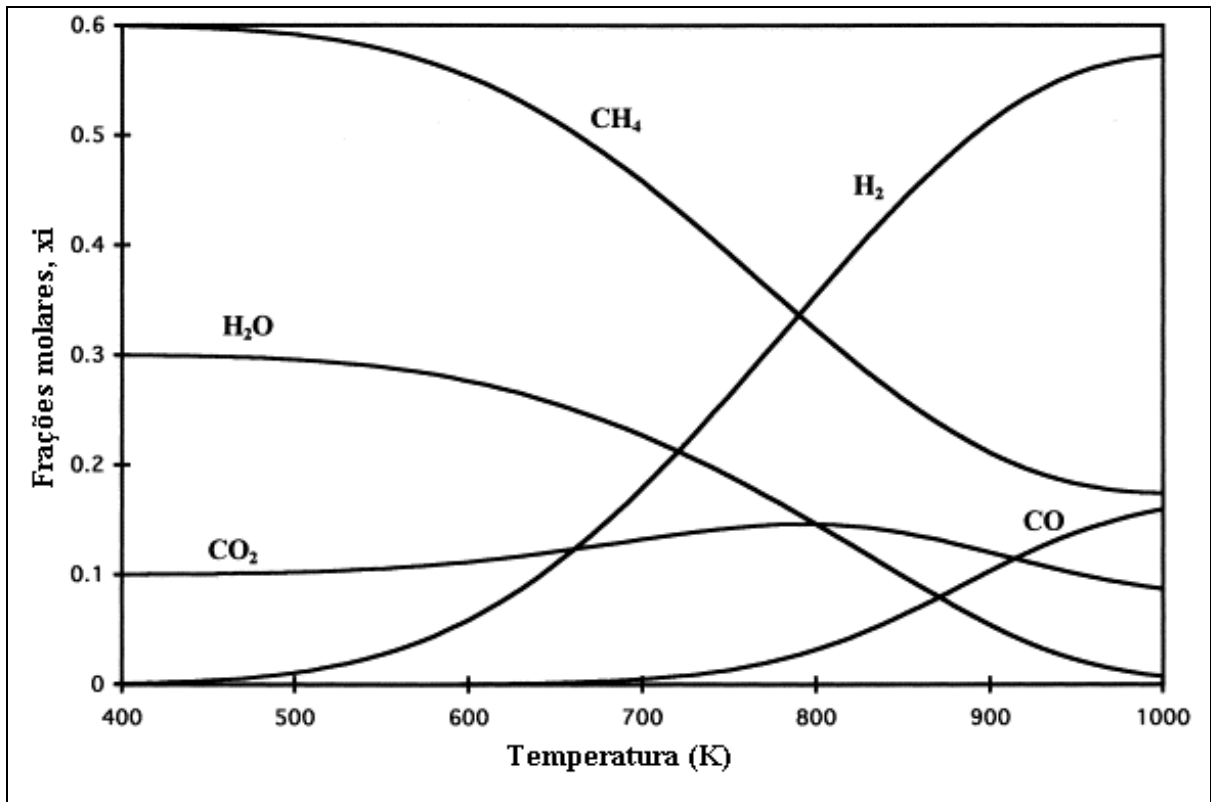


Figura B.1 - Distribuição dos produtos da reforma a vapor de etanol em função da temperatura.

Segundo Fishtik et al. (2000), a figura B.2 mostra as reações do etanol em função da temperatura:

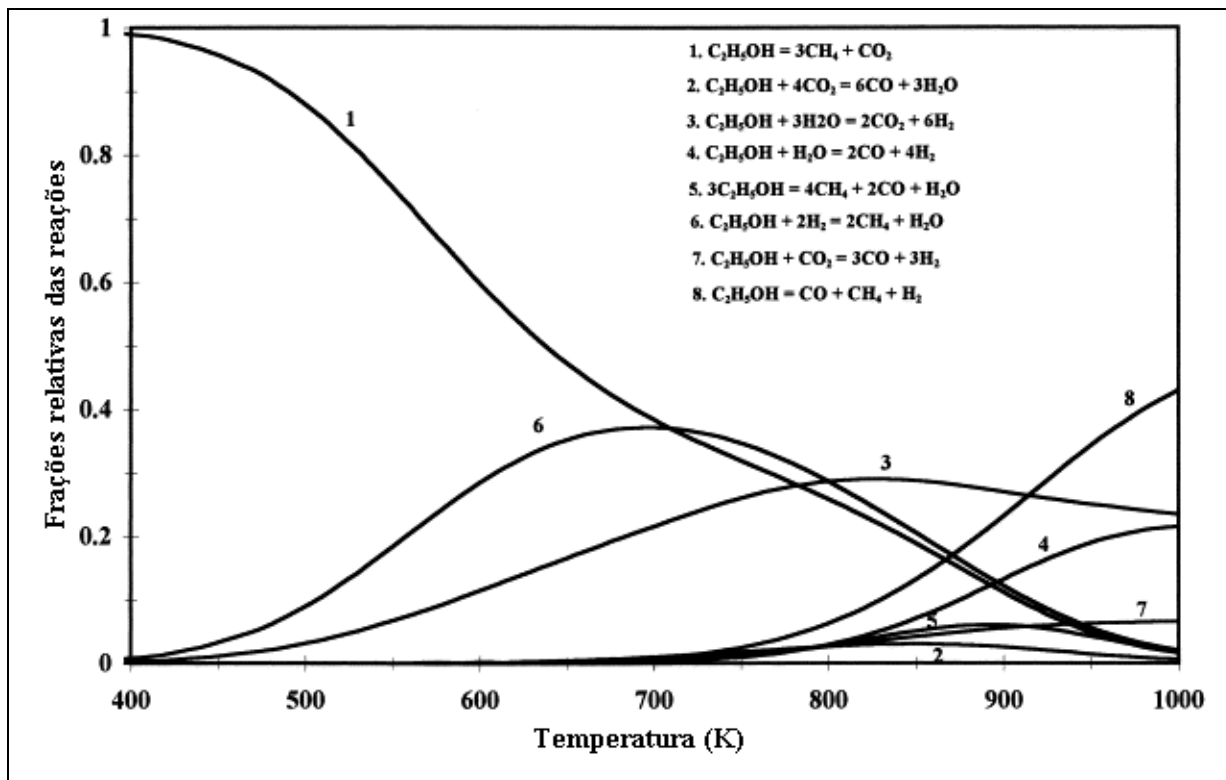


Figura B.2 - Fração das reações das quais o etanol está envolvido em função da temperatura. A pressão interna do reformador é de 1 atm,  $n(C_2H_5OH) = 1$  mol e  $n(H_2O) = 3$  moles.

## ANEXO C - ANÁLISE DE CONVERSÃO E DE SELETIVIDADE

As informações descritas a seguir foram obtidas da literatura especializada para a realização de comparações com os resultados obtidos neste trabalho.

Diversos trabalhos realizaram estudos com o objetivo de obter os fatores de conversão de diversos reagentes e os fatores de seletividade de diversos produtos.

Para as reações da reforma a vapor do etanol a seletividade do hidrogênio é definida como sendo a relação em moles de hidrogênio produzido por moles de etanol consumido. Neste caso a seletividade pode ser definida como sendo a fração molar de cada produto:

$$S_{H_2} = \frac{\text{mol}_{H_2}}{\text{mol}} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

onde  $\text{mol}_{H_2}$  representa o número de moles de  $H_2$ ;  $\text{mol}_{EtOH}$  representa o número total de produtos, mas o número de moles de produtos sólidos (como o carbono sólido) não é incluída.

A atividade de um catalisador é avaliada em termos da conversão do etanol. Definiu-se a conversão do etanol como:

$$C_{EtOH} = \frac{\text{mol}_{EtOH\_convertido}}{\text{mol}_{EtOH}} \times 100\% \quad (\text{C.2})$$

onde  $\text{mol}_{EtOH\_convertido}$  representa ao número de moles de etanol convertido e  $\text{mol}_{EtOH}$  representa o número total de moles de etanol alimentado no reator.

A tabela C.1 mostra as reações relativas da reforma a vapor de etanol e os fatores de seletividade obtidos:



Tabela C.1 - Reações relativas da reforma a vapor de etanol:

Reações:	Seletividade (fração molar):					
	CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>
$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$	---	---	25	---	---	75
$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO$	---	---	---	---	33	67
$C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CH_3CHO$	50	---	---	---	---	50
$C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CO + CH_4$	---	---	---	33	33	33
$C_2H_5OH \rightarrow 3H_2 + CO + C$	---	---	---	---	25	75
$2CO \rightarrow CO_2 + H_2$	---	---	50	---	---	50
$C_2H_5OH + CO_2 \rightarrow 3CO + 3H_2$	---	---	---	---	50	50
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	---	---	50	---	---	50
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	---	---	---	---	25	75
$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	---	---	---	---	50	50
$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	---	---	20	---	---	80
$CH_3CHO + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 5H_2$	---	---	29	---	---	71
$CH_3CHO + H_2O \rightarrow 2CO + 3H_2$	---	---	---	---	40	60
$CH_3CHO + CO_2 \rightarrow 3CO + 2H_2$	---	---	---	---	60	40
$CO_2 + CH_4 \rightarrow 2CO + 2H_2$	---	---	---	---	50	50
$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2H_2 + CO_2 + CH_4$	---	---	25	25	---	50
$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 2H_2$	---	33	---	---	---	67
$2C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 7H_2 + 2CO_2 + CO + CH_4$	---	---	18	9	9	64
$2C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO_2 + CO + 2CH_4$	---	---	43	14	14	29
$5C_2H_5OH + 2H_2O \rightarrow 5H_2 + 3CO_2 + CO + 6CH_4$	---	---	20	40	7	33
$C_2H_5OH + 2H_2O \rightarrow 5H_2 + CO_2 + CO$	---	---	14	---	14	72

Os cálculos para a determinação dos fatores de conversão e de seletividade dependem de outras informações como a temperatura de reforma, a razão água/etanol, o tempo de reforma, entre outras, o que influirá nas taxas de conversão dos reagentes, da formação de carbono sólido, etc. A figura C.1 mostra os resultados obtidos em pesquisas de catalisadores para reformadores a vapor de etanol por Klouz et al. (2002):

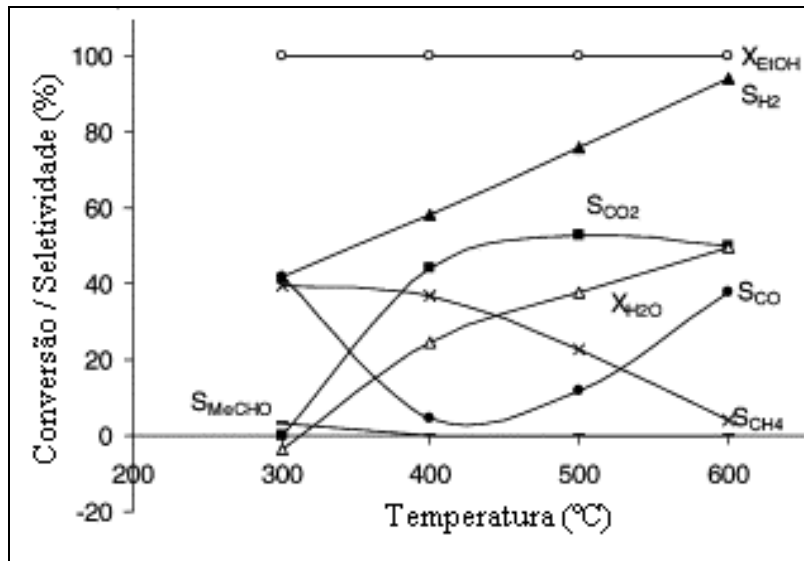


Figura C.1 - Conversão de etanol e água e formação de diversos produtos da reforma em relação a temperatura do reator ( $H_2O / etanol = 3.7$ ;  $O_2 / etanol = 0$ ).

A escolha do material a ser utilizado no catalisador e em seu suporte também é um fator determinante da seletividade do hidrogênio e de outros produtos da reforma a vapor de etanol. Como sugestão, em um trabalho realizado por Fatsikostas et al. (2002), a seletividade da solução de  $NiSO_4$ , dopada numa solução de  $K_2C_2O_4$  é de 59,6%, um valor considerado alto e influenciado pela alta superfície de contato. Neste caso, as condições experimentais foram as seguintes: massa do catalisador = 6 g; tamanho dos grãos = 0,5 a 1 mm; relação molar  $H_2O / EtOH = 3:1$ ; velocidade de vazão =  $0,05 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ;  $P = 1 \text{ atm}$ ;  $T = 600^\circ\text{C}$ .

Estes resultados foram obtidos em algumas das pesquisas realizadas na área da reforma a vapor de etanol. Há um número grande destas pesquisas na literatura e os estudos exemplificados são apenas alguns deles.