

**UNESP**  
**Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá**

**RENAN MUNHOZ RODRIGUES**

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR  
REFORMA A VAPOR DE BIOGÁS**

**Guaratinguetá**  
**2013**

**RENAN MUNHOZ RODRIGUES**

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR  
REFORMA A VAPOR DE BIOGÁS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

**Guaratinguetá  
2013**

R696p

Rodrigues, Renan Munhoz

Produção de Hidrogênio por Reforma a Vapor de Biogás / Renan  
Munhoz Rodrigues – Guaratinguetá : [s.n], 2013

54 f : il.

Bibliografia: f. 51-54

Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade  
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013.

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

1. Biogás 2. Hidrogênio I. Título

CDU 662.767

**RENAN MUNHOZ RODRIGUES**

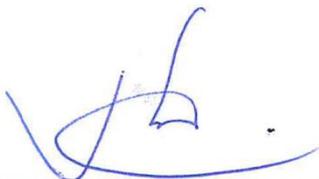
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE  
DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE “GRADUADO EM  
ENGENHARIA MECÂNICA”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Prof. Dr. ANTONIO WAGNER FORTE

Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**



Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA

Orientador / UNESP-FEG



Prof. MSc. RONNEY MANCEBO BOLOY

UNESP-FEG



Prof. Dr. WENDELL DE QUEIROZ LAMAS

UNESP/FEG

Outubro de 2013

## **DADOS CURRICULARES**

### **RENAN MUNHOZ RODRIGUES**

Nascimento 03.11.1988 – Ribeirão Preto/SP

Filiação Ailton Rodrigues

Rosa Maria Munhoz Rodrigues

2006/2013 Curso de Graduação em Engenharia Mecânica.

Faculdade Engenharia de Guaratinguetá – Universidade  
Estadual Paulista.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico a todos os amigos e aos Professores essenciais na concretização desse trabalho e que contribuíram com ensinamentos tanto profissionais quanto pessoais. Obrigada ao Professor Dr. José Luz Silveira, pela orientação e oportunidade. Em especial quero agradecer e dedicar esse trabalho aos meus pais e toda minha família que me encorajaram a vencer todos os desafios e finalmente saborear mais uma conquista. É com muito carinho e amor que dedico a todos vocês este trabalho.

"É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar; é melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder. Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver..."

Martin Luther King

**RODRIGUES, R. M.** *Produção De Hidrogênio Por Reforma A Vapor De Biogás*. Trabalho de conclusão de curso de graduação (Graduação em Engenharia de Macânica)– Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

## **RESUMO**

Novas alternativas de geração limpa de energia vêm sendo estudadas por diversos pesquisadores, dentre os quais pode-se destacar a reforma a vapor do biogás. O biogás é resultado da decomposição de matéria orgânica e seu aproveitamento no âmbito mundial é escasso, sendo queimado em flare ou sendo descartado à atmosfera assim que gerado, neste caso causando inúmeros danos ao meio ambiente. Neste trabalho examinam-se os tipos de biodigestores utilizados para a geração de biogás, estudando-se seu processo de reforma a vapor, para geração de hidrogênio como vetor energético, analisando cada etapa detalhadamente, buscando levantar as suas principais características, para adaptar um reformador de etanol em um reformador de biogás. Além disto, calcula-se o rendimento do processo de reforma e a eficiência da caldeira, para obter a eficiência ecológica do processo.

**Palavras-Chave:** Biogás; Reforma a Vapor; Hidrogênio.

**RODRIGUES, R. M.** *Hydrogen Production by Steam Reform Of Biogas*. Work of completion for Graduation (Graduation in Mechanical Engineering) - Faculty of Engineering Campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

### **ABSTRACT**

A new approach to generating clean energy has been studied by several researchers, among which one can highlight the steam reforming of biogas. The Biogas is result of decomposition of organic matter and it hasn't been availed in the global level, instead, the biogas has been burned in flare or discarded into the atmosphere providing damage to the environment. The generation of vector biogas energy can be realized through its steam reforming and this work examines briefly the types of digesters used for biogas generation, studying the process of steam reforming to generate hydrogen as energy vector, analyzing each step in detail, seeking to adapt its main features an ethanol reformer for a biogas reformer. Besides this it is estimated the yield of the reform process and the boiler efficiency for efficiency of the process.

**Keywords:** Biogas; Steam reform; Hydrogen.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Biodigestor para produção contínua de biogás, modelo indiano .....	14
<b>Figura 2:</b> O efeito da razão atômica hidrogênio / carbono de diversos combustíveis na eficiência teórica máxima da reforma a vapor .....	23
<b>Figura 3:</b> Sistema hipotético de purificação da reforma a vapor.....	27
<b>Figura 4:</b> Representação esquemática do biodigestor modelo indiano utilizado .....	30
<b>Figura 5:</b> Esquema do reformador a vapor de biogás interligado a um biodigestor.....	32
<b>Figura 6:</b> Reator - Shift - Leito catalítico .....	34
<b>Figura 7:</b> Reator de reforma - Leito catalítico.....	34
<b>Figura 8:</b> Reator Shift - Resistência.....	34
<b>Figura 9:</b> Resistência do Vaporizador.....	34
<b>Figura 10:</b> a) e b) Retirada da lâ de rocha do vaporizador.....	35
<b>Figura 11:</b> a) e b) Abertura do vaporizador.....	35
<b>Figura 12:</b> a) e b) Retirada dos anéis de inox.....	36
<b>Figura 13:</b> Base interna do gerador de vaporizador.....	36
<b>Figura 14:</b> Desenho técnico do gerador de vaporizador.....	37
<b>Figura 15:</b> Desenho esquemático de um reformador a vapor.....	38
<b>Figura 16:</b> Reformador adaptado para a produção de hidrogênio a partir do biogás.....	38
<b>Figura 17:</b> Composição do complexo de reforma.....	39
<b>Figura 18:</b> Retirada do gás oriundo da reforma.....	39
<b>Figura 19:</b> Ciclo completo da reforma.....	40

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Composição do biogás a partir de dejetos suínos.....	12
<b>Tabela 2:</b> Faixas de temperaturas para a reforma de diferentes combustíveis.....	24
<b>Tabela 3:</b> Porcentagem em volume dos produtos da reforma dos combustíveis.....	25
<b>Tabela 4:</b> Composição padrão do biogás.....	32
<b>Tabela 5:</b> Calor específico e entalpia de formação.....	44
<b>Tabela 6:</b> Cálculos intermediários para a obtenção do $H_{f1033}^0$ .....	45
<b>Tabela 7:</b> Cálculo da entalpia.....	45
<b>Tabela 8:</b> Relação de poluente gerados na queima do biogás.....	47

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
<b>2 ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 O biogás.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1.1 Biodigestores.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.1.1 Biodigestor da marinha.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1.1.2 Biodigestor chinês.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1.1.3 Biodigestor indiano.....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Hidrogênio.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2.1 Obtenção do hidrogênio através do biogás.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2.2 Vantagens da utilização do hidrogênio como combustível.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2.3 Armazenamento do hidrogênio.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2.3.1 Reservatório de gás hidrogênio comprimido.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2.3.2 Reservatório de hidrogênio líquido.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2.3.3 Hidretos Metálicos.....</b>	<b>19</b>
<b>3 ESTUDO DE REFORMADORES A VAPOR.....</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Reforma a vapor.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Reatores “Shift”.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2.1 Experimento com o reator “Shift”.....</b>	<b>25</b>
<b>4 ELIMINAÇÃO DE H<sub>2</sub>S E UMIDADE.....</b>	<b>26</b>
<b>4.1 Catalisadores.....</b>	<b>26</b>
<b>4.2 Purificadores.....</b>	<b>27</b>
<b>5 METODOLOGIA.....</b>	<b>29</b>
<b>5.1 Dimensionamento de reformadores.....</b>	<b>29</b>
<b>5.1.1 Caracterização do biogás.....</b>	<b>30</b>
<b>5.1.2 Determinação as etapas do processo.....</b>	<b>32</b>
<b>5.1.3 Análise do protótipo .....</b>	<b>33</b>
<b>5.1.4 Adaptação do protótipo.....</b>	<b>34</b>
<b>5.1.5 Construção do reformador a vapor.....</b>	<b>38</b>
<b>5.1.6 Eficiência da reforma.....</b>	<b>41</b>
<b>5.2 Eficiência ecológica.....</b>	<b>45</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>51</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com a crise do petróleo, nas décadas de 1970 e 1980, o preço internacional da energia elevou-se significativamente. As incertezas do abastecimento levaram países do mundo inteiro a adotar estratégias de racionamento, a desenvolver fontes alternativas de energia, ou a expandir a produção de petróleo. Na época, a necessidade de garantir o suprimento básico de energia tornou-se questão de soberania nacional. No Brasil, vários programas de energias alternativas criaram força, e entre estes o uso do biogás em veículos como substituto da gasolina; biogás este oriundo de aterros e de reatores anaeróbios. Com o fim da crise, esses programas foram desativados, tornando-se novamente prioritário o uso dos derivados do petróleo (LEMBO; GOLDEMBERG; OKANO, 2006).

Contudo com os crescentes danos ambientais associados aos processos de extração, processamento, transporte e utilização de combustíveis tradicionais, tem-se caminhado para uma nova busca de energias alternativas renováveis que possam minimizar esses danos e garantir o fornecimento de energia de maneira confiável. Portanto, a demanda por energia limpa devido à necessidade de minimizar os impactos ambientais impulsiona a utilização de hidrocarbonetos para a produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>), tornando-se uma alternativa viável dentro do panorama nacional.

Este processo de mudança, hoje mais forte que nunca, começou na década de 1990, com os tratados internacionais como a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças do Clima e o Protocolo de Kyoto, que força os países desenvolvidos a diminuir a sua emissão de gás carbônico na atmosfera (LEMBO; GOLDEMBERG; OKANO, 2006).

Surge assim o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), criado pelo Protocolo de Kyoto, que é o instrumento pelo qual os países desenvolvidos podem auxiliar o desenvolvimento dos países não inclusos no Anexo I da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças do Clima e ao mesmo tempo promover a redução de suas emissões de gases de efeito estufa pelo emprego das Reduções Certificadas de Carbono conhecidas como Créditos de Carbono.

Um dos principais setores de investimentos é a utilização do biogás oriundo principalmente de aterros e laticínios, como fonte de energia. Diminuindo assim a emissão de metano proveniente do biogás na atmosfera (LEMBO; GOLDEMBERG; OKANO, 2006).

O biogás como uma fonte alternativa de energia, traz inúmeros benefícios para o meio ambiente e proporciona a obtenção e utilização de energia em comunidades isoladas, com

difícil acesso, como por exemplo, algumas cidades ou vilarejos isolados do estado do Amazonas, que não possuem investimentos governamentais ou privados em sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica de qualidade. Fácil de ser construído e montado diretamente no lugar de seu funcionamento, os biodigestores proporcionam a fácil obtenção de biogás nestas comunidades, podendo ser utilizado também como gerador de calor, entre outras finalidades (SILVEIRA, 2011).

Com um estudo mais abrangente pode-se obter melhorias e otimizações em seu funcionamento para compensar cada vez mais a sua utilização como fonte alternativa de energia e vir beneficiar países que precisam diminuir a sua emissão de gás carbono devido ao tratado de Kyoto, oferecendo a estes uma tecnologia nova de obtenção de energia, que apresenta o mínimo de impacto ambiental e além disso a mínima utilização dos recursos naturais (SILVEIRA, 2011).

## 2 ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

### 2.1 O biogás

O biogás é um material produzido através da decomposição da matéria orgânica, oriunda de diversas fontes (resíduos agrícolas, resíduos de poda de árvores, resíduos animais, 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) (SILVEIRA, 2011).

A produção de biogás é uma ótima alternativa para a produção de energia, em especial para os países em desenvolvimento, por ser abundante em metano. A sua composição varia de acordo com a sua origem e a tecnologia de digestão utilizada (SILVEIRA, 2011).

Para um biogás de laticínio, oriundo de dejetos suínos, temos as seguintes faixas de composição, mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição do biogás a partir de dejetos suínos (THOMAS; DELVAL, 1987).

<b>Tipo de gás</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
Metano (CH <sub>4</sub> )	50 – 70
Gás carbônico (CO <sub>2</sub> )	35 – 40
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	1 – 3
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	0,1 – 1
Monóxido de carbono (CO)	0 – 3
Azoto (N <sub>2</sub> )	0,5 – 3
Vapor de água (H <sub>2</sub> O)	Variável
Outros (H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , CnH <sub>2n</sub> )	1 – 5

Existem diversos trabalhos em desenvolvimento no mundo utilizando este combustível. O grande interesse no estudo do biogás se deve principalmente à sua facilidade de obtenção por possuir inúmeras fontes de geração, não necessitar de ônus ao produtor e a

possibilidade de ser produzido em grande escala caso seja necessário.

A composição do biogás apresenta uma grande porcentagem de metano, este gás quando liberado diretamente à atmosfera é altamente prejudicial ao meio ambiente, por isso muitas vezes este é queimado assim que gerado, produzindo gases menos prejudiciais ao efeito estufa como, por exemplo, o dióxido de carbono. Toda via, quando o biogás é queimado diretamente em caldeira ou outros processos de geração de energia, tem-se um baixo aproveitamento energético (SHIGA et al, 1998). Diante disso, com o intuito de aumentar a eficiência energética, estudos vêm sendo desenvolvidos, utilizando-se o biogás em reformadores a vapor para a geração de hidrogênio e posterior emprego deste, em células de combustível, para geração de energia com um fator de eficiência energética elevado.

### **2.1.1 Biodigestores**

Os biodigestores são os principais meios de produção do biogás, trata-se de um reservatório onde se coloca a biomassa que será utilizada juntamente com água (CERPCH, 2011).

O processo de produção do biogás é realizado através da fermentação da matéria orgânica no interior do biodigestor. Este tipo de fermentação é realizada por bactérias anaeróbicas, conseguidas na ausência de ar, desta forma o biodigestor deve ser o mais bem vedado possível. Os biodigestores podem ser de produção contínua ou de produção descontínua, esta última mais conhecida como produção por batelada (CERPCH, 2011).

Na produção por batelada tem-se a injeção de biomassa dentro do biodigestor, havendo a extração do biogás em uma única ocasião, ou seja, o biogás é retirado somente após o término da fermentação da biomassa, juntamente com o biofertilizante, podendo assim, reiniciar-se um novo ciclo.

Na produção contínua tem-se a injeção da biomassa ao mesmo tempo em que se retira o biogás e o biofertilizante; a produção de biogás pode acontecer por um longo período, sem que haja a necessidade de abertura do equipamento. Como mostrado na Figura 1:

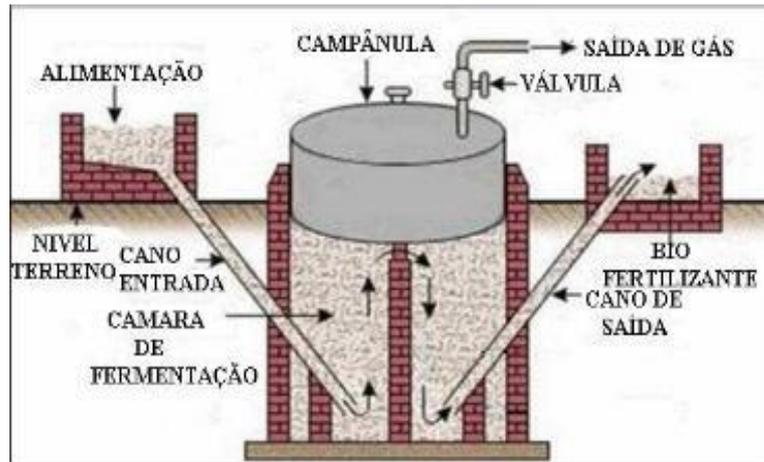


Figura 1: Biodigestor de produção contínua de biogás, modelo Indiano (SEIXAS et al, 1980).

Após o processo de fermentação da matéria orgânica para a obtenção de biogás, há a formação de um subproduto denominado como biofertilizante.

O biofertilizante é um excelente adubo orgânico, utilizado para fortalecer o solo e para o desenvolvimento das plantas e de acordo com Cerpch (2011):

- não apresenta custo nenhum se comparado aos fertilizantes inorgânicos;
- não apresenta mau cheiro, ao contrário da utilização da biomassa;
- apresenta alta porcentagem de substâncias utilizadas pelas plantas;
- ausência de bactérias aeróbicas e germes oriundos das fezes e de outros meios, mortos devido à ausência de oxigênio no interior do biodigestor;
- o resíduo da matéria orgânica apresenta uma capacidade de retenção de umidade pelo solo, permitindo que a planta se desenvolva durante o período de seca.

Por outro lado, vale destacar que a única desvantagem do uso de biofertilizante é a não eliminação da acidez do solo, causada pelo uso exagerado de fertilizantes inorgânicos, dificultando muitas vezes a absorção pela raiz, de água e de nutrientes do solo como o potássio e o nitrogênio que influenciam na germinação e crescimento da planta (CERPCH, 2011).

Os principais tipos de biodigestores utilizados mundialmente são: o modelo Chinês, o modelo Indiano e o modelo da Marinha, que são apresentados a seguir.

### **2.1.1.1 Biodigestor da marinha**

É um modelo tipo horizontal, tem a largura maior que a profundidade, sua área de exposição ao sol é maior, com isso é maior a produção de biogás (CERPCH, 2011).

Sua cúpula é de plástico maleável, tipo PVC (poli(cloreto de vinila)), que infla com a produção de gás, como um balão. Pode ser construído enterrado ou não. A caixa de carga é feita em alvenaria, por isso pode ser mais larga evitando o entupimento. A cúpula pode ser retirada, o que ajuda na limpeza. A desvantagem nesse modelo é o custo da cúpula (CERPCH, 2011).

### **2.1.1.2 Biodigestor chinês**

Construído em alvenaria, modelo de peça única. Desenvolvido na China, onde as propriedades eram pequenas, é enterrado, para ocupar menos espaço. Este modelo tem custo mais barato em relação aos outros, pois a cúpula é feita em alvenaria. Também sofre pouca variação de temperatura (CERPCH, 2011).

### **2.1.1.3 Biodigestor indiano**

Sua cúpula - geralmente feita de ferro, fibra ou plástico - é móvel e movimenta-se para cima e para baixo de acordo com a produção de biogás. Nesse tipo de biodigestor, o processo de fermentação acontece mais rápido, pois aproveita a temperatura do solo que é pouco variável, favorecendo a ação das bactérias. Ocupa pouco espaço e a construção por ser subterrânea, dispensa o uso de reforços, tais como cintas de concreto. Caso a cúpula seja de metal, deve-se fazer uso de uma boa pintura com um antioxidante (CERPCH, 2011).

Por ser um biodigestor que fica no subsolo, é preciso ter cuidado, evitando infiltração no lençol freático. Existem biodigestores feitos em concreto ou metal, coberto com lona vedada. O biodigestor deve possuir duas saídas com válvulas, nas quais restos orgânicos são despejados, como visto na Figura 1 (CERPCH, 2011).

## **2.2 Hidrogênio**

### **2.2.1 Obtenção do hidrogênio através do biogás**

A reforma a vapor é o processo mais empregado para produção de hidrogênio na indústria (SILVA et al, 2005), podendo ter como combustível qualquer hidrocarboneto. Sendo o processo composto basicamente de duas etapas catalíticas, a primeira em alta temperatura (reações de reforma a vapor) e a segunda em temperatura mais baixa (reações de troca água-gás ou Water Gas Shift Reaction - WGSR) (SOUZA, 2005).

Na primeira etapa, há a conversão da mistura combustível/ vapor d'água em um fluxo de gases que apresenta, geralmente, como produtos majoritários, o hidrogênio (H<sub>2</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e, como produtos secundários o monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>) e outros subprodutos dependendo dos parâmetros de operação. Silveira e Leal (2001) mostraram que a reforma a vapor pode ser um processo externo, em que a reforma ocorre dentro de reformadores ou um processo interno, em que a reforma ocorre dentro das células de combustível que operam a altas temperaturas, próximas aos locais eletroquimicamente ativos. Recomenda-se que esta reforma ocorra entre 600°C e 700°C. A etapa de baixa temperatura consiste na remoção de CO e, conseqüentemente, na produção adicional de hidrogênio (SILVA et al, 2005).

### **2.2.2 Vantagens da utilização do hidrogênio como combustível**

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 e possui um poder calorífico inferior de 119,95MJ/kg. Como é quimicamente muito ativo, raramente permanece sozinho como um único elemento, em suspensão ou à parte (SILVEIRA, 2011).

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 (SILVEIRA, 2011).

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 (SILVEIRA, 2011).

### **2.2.3 Armazenamento do hidrogênio**

As características de armazenamento e riscos de transportes de combustíveis são de grande importância quando se pensa em fornecimento nacional.

As características e capacidades de armazenamento são muito importantes quando se trata da sua utilização em veículos automotores, aplicações portáteis, estacionárias e espaciais, influenciando diretamente em suas autonomias (SILVEIRA, 2011).

O hidrogênio apresenta algumas desvantagens quando se trata de armazenamento e transporte.

Por se tratar de uma substância que apresenta densidade e ponto de ebulição muito baixos, em relação a outras substâncias conhecidas, o seu armazenamento no estado gasoso ou líquido apresenta algumas complicações (SOUZA, 2005).

Para o seu armazenamento em forma gasosa, é necessário um sistema de armazenamento de grande volume e pressão, enquanto que no estado líquido, necessita-se de armazenamento utilizando sistemas criogênicos, ou seja, em baixíssima temperatura ( $-253^\circ\text{C}$ ) (BRAGA, 2010).

Apesar de sua baixa densidade de energia volumétrica, apresentando dessa forma a maior relação energia/massa que qualquer outro combustível, é ofuscado pelo elevado 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 (SOUZA, 2005).

Contudo, o hidrogênio também apresenta grandes vantagens no seu armazenamento e transporte quando comparado com os combustíveis utilizados atualmente: é uma substância segura, quando tomado os cuidados adequados, apresenta uma dispersão rápida na atmosfera quando ocorre algum acidente, 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 (SILVA, 1991).

Embora o hidrogênio seja inflamável, a sua dispersão rápida faz com que raramente

atinga uma concentração elevada para sua 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 (SILVA, 1991).

O hidrogênio também apresenta uma grande variedade de formas de armazenamento; entre estas, pode-se destacar:

### **2.2.3.1 Reservatório de gás hidrogênio comprimido**

Sistemas de armazenamento de gás em alta pressão são os mais comuns 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 (SOUZA, 2005).

Também pode-se destacar o armazenamento de hidrogênio em gasodutos, que trabalham a pressões menores que, as 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 (SOUZA, 2005).

### **2.2.3.2 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 passa 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 (SOUZA, 2005).

### **2.2.3.3 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 (SOUZA, 2005).

Alguns destes metais, como o titânio, o zircônio, o vanádio, o ferro, o manganês, o cromo, o níquel e o magnésio, têm 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  $20^{\circ}\text{C}$ ) (GALLI, STEFANONI, 1997).

A vantagem do armazenamento utilizando hidretos metálicos está no 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 perder a capacidade de armazenamento, caso impurezas sejam inseridas. Outro problema associado aos hidretos de metal está relacionado à sua estrutura, estes são geralmente produzidos na forma granular ou em pó possibilitando assim uma grande área para armazenar o gás. Assim, suas partículas ficam susceptíveis ao atrito o que pode diminuir a eficiência (SOUZA, 2005).

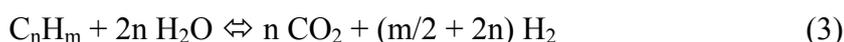
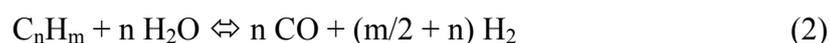
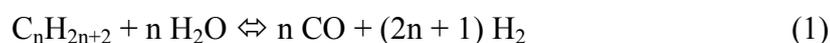
### 3 ESTUDO DE REFORMADORES A VAPOR

#### 3.1 Reforma a vapor

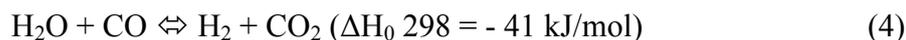
A reforma a vapor é provavelmente o método mais comum de produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) em indústrias químicas. No caso do gás natural é um processo bem conhecido e descrito em diversos trabalhos, como os realizados por Steinberg (1996) e Poirier e Sapundzhiev (1997).

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 a combustível que irá consumir os produtos da reforma. Sua tecnologia determina a pureza do hidrogênio e os outros produtos da reforma (SILVEIRA, 2011).

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 e 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 (SILVEIRA, 2011):



Nos processos, pode-se produzir mais hidrogênio através da reação de substituição, equação (4) que transforma o monóxido de carbono (CO), obtido nas reações principais, equações (1) e (2), em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (SILVEIRA, 2011):



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 (JOENSEN; ROSTRUP-NIELSEN, 2002).



O balanço energético das reações que envolvem a reforma a vapor é negativo, isto é, necessita-se de fontes externas de calor para ocorrer à geração de vapor necessário ao processo, podendo assim consumir o próprio reagente para o fornecimento de calor. Por isso estudos foram desenvolvidos, com o intuito de interpretar o funcionamento da reforma a vapor de hidrocarbonetos, para buscar a maior eficiência do processo possível (SILVEIRA, 2011).

Ahmed e Krumpelt (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 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 à necessidade de uma quantidade maior de calor necessário à quebra das ligações destas substâncias ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , entre outras). Pode-se notar que para o metano ( $\text{CH}_4$ ) temos aproximadamente 95% de eficiência.

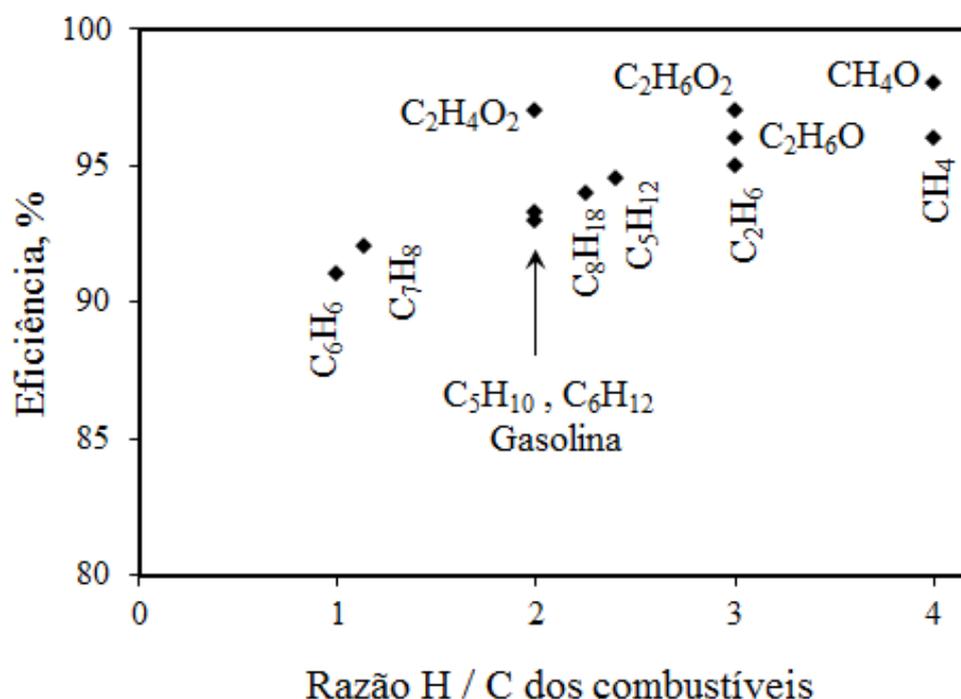


Figura 2 - O efeito da razão atômica hidrogênio / carbono de diversos combustíveis na eficiência teórica máxima da reforma a vapor (AHMED; KRUMPELT, 2001).

Sosa, Silveira e Fuschimi (2002) analisaram um reformador a vapor de gás natural, onde a vazão mássica do gás é de 54 Nm<sup>3</sup>/h, a temperatura de reforma é igual a 800°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 temperatura e, 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-se obter rendimentos de produção de hidrogênio próximos a 100% se estas forem superiores a 1000°C.

Brown (2001) sugere algumas faixas de temperatura, para diferentes processos de reforma conforme o combustível utilizado, que estão dispostas na Tabela 2:

Tabela 2 - Faixas de temperaturas para a reforma de diferentes combustíveis (BROWN, 2001).

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

### 3.2 Reatores “Shift”

Esta etapa do processo se torna necessária devido à quantidade de CO presente nos produtos dos processos de reforma a vapor e, principalmente, pelos limites de concentração de CO suportados por determinados tipos de célula a combustível, podendo assim contaminá-las quando se emprega um fluxo de produto direto do reformador para a célula de combustível.

Assim se tivermos uma célula de combustível com membrana de troca de prótons (PEMFC), esta pode suportar no máximo 50 ppm de CO no fluxo de alimentação do ânodo, então é necessário removê-lo antes da alimentação desta célula a combustível (FONTES; APENBURG; NARCISO, 2006).

A reação de deslocamento do gás/ água ou de “Shift” é realizada utilizando-se catalisadores diferentes que operam sob diferentes condições de temperatura. A reação de “Shift” é uma etapa essencial em plantas de hidrogênio (KUSAR; HOCEVAR; LEVEC, 2006). Uma conversão eficiente e confiável é necessária para assegurar que uma produção de hidrogênio mais alta e economicamente viável possa ser obtida a partir da reforma de hidrocarbonetos. Alcançar uma conversão máxima de monóxido de carbono em dióxido de carbono e hidrogênio é extremamente importante para a economia operacional de plantas de hidrogênio.

Após a reforma tem-se uma mistura composta por hidrogênio ( $H_2$ ), monóxido de carbono (CO), água ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ), essa mistura passa pelos reatores de “Shift” onde ocorre um processo catalítico exotérmico de conversão do monóxido de carbono em dióxido de carbono e produção adicional de  $H_2$  através de reação com vapor (FONTES; APENBURG; NARCISO, 2006), como observado na equação (4).

### 3.2.1 Experimento com o reator “Shift”

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 3. 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  $C_nH_{2n}$  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.

Tabela 3 - Porcentagem em volume dos produtos da reforma dos combustíveis (BROWN, 2001).

<b>Insumo:</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>
Metano	0,2	28,4	11,2	5,3	54,9
(com o uso de WGSR**)	0,2	17,6	0,4	16,1	65,7
Hidrocarbonetos $C_nH_{2n}$	I	40	20	I	40
(com uso do WGSR)	I	20,4	0,4	19,6	59,6
Metanol com 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 este, pode ser extraído o que sobrou do monóxido de carbono nos processos anteriores.

Com os estudos realizados por Brown (2001), verifica-se que há uma diminuição considerável na porcentagem de monóxido de carbono (CO) presente na mistura e conseqüentemente um aumento na porcentagem de hidrogênio (H<sub>2</sub>); no caso do metano, tem-se uma variação na porcentagem em volume de 11,2% para 0,4% em monóxido de carbono e de 54,9% para 65,7 % em hidrogênio.

## 4 ELIMINAÇÃO DE H<sub>2</sub>S E UMIDADE

### 4.1 Catalisadores

Catalisador é um material que aumenta a taxa de reações sem ser consumido na própria reação. Os catalisadores são encontrados em dispositivos onde as reações químicas são efetivadas, como o reator “Shift”, por exemplo.

A reação de reforma pode ser catalisada por vários metais de transição. Dentre estes, o níquel suportado em alumina apresenta grande vantagem, por seu baixo custo. Porém, a deposição de carbono, como consequência de severas condições de operação do reator, é um dos fenômenos que afetam seu comportamento catalítico. Com a finalidade de prolongar a vida útil e a estabilidade dos catalisadores de níquel suportados, adicionam-se promotores à base de cálcio e magnésio, que atuam como modificadores do suporte e/ou da fase ativa (BRAVO; ASSAF, 1999).

O catalisador deve preencher diversos pré-requisitos, tais como seletividade em relação às reações desejadas, resistência à desativação, estabilidade térmica e mecânica. Os fenômenos envolvidos na desativação do catalisador provocam alterações no seu comportamento catalítico, com reflexo em modificações estruturais do suporte e da fase ativa, que dependem de condições severas de operação do reformador e do tempo de uso. O conhecimento de tais alterações traz importantes informações sobre o desempenho do catalisador, fundamentais para o aprimoramento e para a otimização da operação do reformador (TEIXEIRA, 1993; ROSTRUP-NIELSEN, 1975).

A formação de carbono na superfície do catalisador, além de limitar o tempo de vida do mesmo pode resultar no bloqueio parcial ou total dos tubos do reformador, provocado por um superaquecimento (ROSTRUP-NIELSEN, 1984).

Todos os catalisadores utilizados nos processadores de combustíveis para produção de hidrogênio são vulneráveis à contaminação por enxofre, necessitando um enfoque nisto também. A escolha adequada do catalisador terá consequências diretas nos custos do processo de produção do hidrogênio. Desta forma, a utilização de sistemas catalíticos mais eficientes e/ou a otimização do desempenho dos mesmos em processos tradicionais, passa a ser de

fundamental importância (SANTOS, 2002).

## 4.2 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 contêm enxofre, cloro e compostos metálicos, dióxido de carbono e gás metano (SOUZA, 2005).

Os purificadores são empregados normalmente no início do processo, como mostra a Figura 3. O calor necessário para a separação das impurezas pode ser oriundo da célula de combustível ou do próprio reformador, não tendo assim uma configuração exata (SOUZA, 2005).

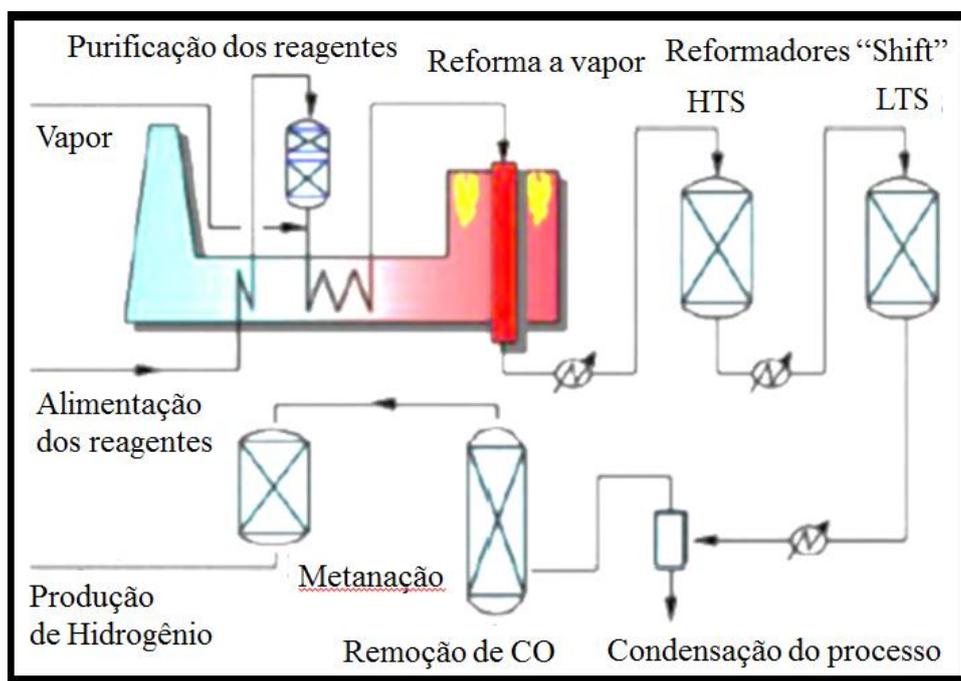


Figura 3: Sistema hipotético de purificação da reforma a vapor (SYNETIX, 2003).

No processo, também encontram-se equipamentos responsáveis pela remoção de líquidos e de dióxido de carbono. Há também o reator de metanação, que extrai óxidos de carbono, formando gás metano, mas para isso, uma parcela de hidrogênio produzida deve ser consumida para este fim (SOUZA, 2005).

Após o processo de reforma, se necessária, sugere-se a inserção de um processo adicional de extração de  $H_2S$ , a fim de que não hajam problemas com o funcionamento da célula de combustível (SILVEIRA, 2011).

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 Dimensionamento de reformadores

Basicamente, três questões devem ser respondidas quando se trata do projeto e construção de um reator (no caso deste projeto, um reformador):

- Qual o tamanho (ou espécie) de reator para uma aplicação particular?
- Dado um reformador específico, como este irá se comportar sob um dado conjunto de condições operacionais?
- Dado o reformador e seu desempenho sob condições operacionais especificadas, qual será a atividade do catalisador?

Essas questões são levantadas para o projeto, avaliação e cálculo de desempenho. A fim de trabalhar numericamente, é necessário estabelecer a cinética para o catalisador a ser usado no reformador. Neste trabalho, estuda-se os passos adotados no projeto, avaliação e cálculo do desempenho, referindo-se às reações na produção de hidrogênio (SILVEIRA, 2011).

A reforma a vapor de biogás para a produção de hidrogênio envolve um conjunto de reações complexas, com a formação de produtos indesejáveis que afetam a pureza do hidrogênio. Isso se deve principalmente ao fato do biogás ser uma mistura de substâncias (FISHTIK et al., 2000). Com relação às análises termodinâmicas do processo de reforma a vapor, que foi o processo escolhido neste projeto, softwares podem ser utilizados para resolver as equações numericamente (como os fluxos de massa e de energia presentes no sistema) e determinar os volumes previstos de gases como o  $H_2$ , assim como outros subprodutos da reforma (VASUDEVA et al., 1996).

A particularidade do biogás está em sua composição. Dependendo desta, é necessária uma análise mais aprofundada para determinar o volume de hidrogênio a ser produzido em um processo de reforma a vapor de biogás, e nessa análise está incluso o estudo da reforma a seco do metano utilizando  $CO_2$  que faz parte da composição do biogás. Portanto, conforme visto anteriormente, Tabela 1, o conteúdo de  $CO_2$  na composição do biogás analisado é grande, estando entre 35 a 40%, uma quantidade razoável, necessitando assim englobá-lo na reação de reforma (SILVEIRA, 2011).

Para isso estuda-se no presente trabalho tanto a reforma do biogás a seco, quanto a vapor d'água, de um biogás oriundo de um biodigestor anaeróbico.

### 5.1.1 Caracterização do biogás

O biogás estudado é proveniente de um biodigestor anaeróbico, modelo indiano, pertencente ao Laboratório de Otimização de Sistema Energéticos – FEG - UNESP Guaratinguetá.

Uma representação esquemática do biodigestor utilizado para a execução deste trabalho é apresentada na Figura 4.

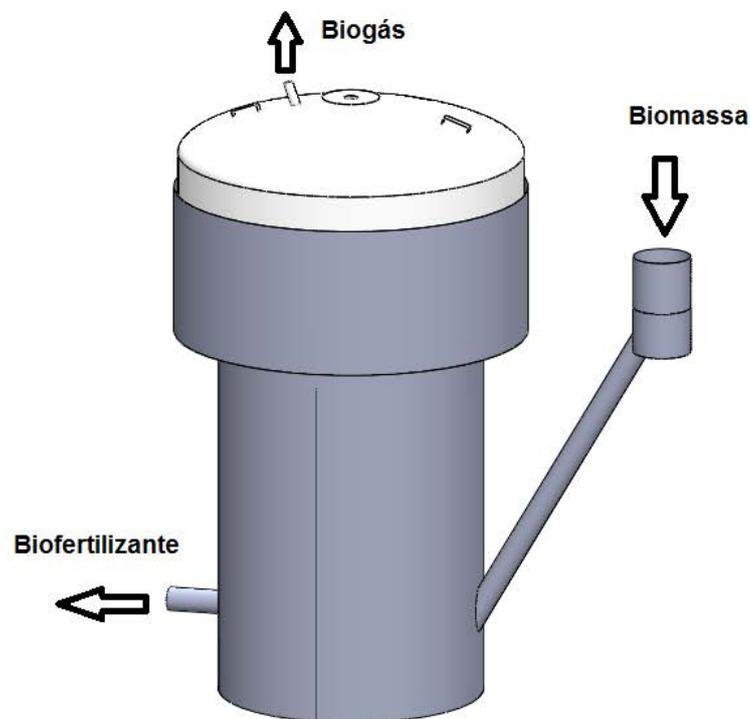


Figura 4: Representação esquemática do biodigestor, modelo indiano utilizado.

As características do biodigestor são:

- **Biodigestor:** Com adaptação de uma caixa d'água de inox  
Diâmetro interno (Di): 1,15m  
Altura (H): 2,12m
- **Gasômetro:** Com adaptação de uma caixa d'água de PVC  
Diâmetro: 1,20m  
Altura: 0,7m

De posse dessas informações, pode-se calcular o volume do biodigestor utilizando-se a fórmula (6) (SILVEIRA, 2011):

$$V_b = \frac{\pi \times D_i^2 \times H}{4} \quad (6)$$

Sabendo-se que:  $D_i = 1,15\text{m}$  e  $H = 2,12\text{m}$  obtêm-se:  $V_b = 2,18 \text{ m}^3$

Para o cálculo da vazão de biogás fornecida pelo biodigestor tem-se as seguintes considerações (SILVEIRA, 2011):

- Relação esterco/ água : 1 Kg/L de água.
- Densidade da água [ $\rho_{\text{água}}$ ]:  $1000 \text{ L/m}^3$
- Tempo de Retenção Hidráulica [TRH]: 50 dias
- Quantidade de biogás por quantidade de esterco:  $0,04 \text{ m}^3/\text{Kg}$
- Densidade do estrume de vaca [ $\rho_{\text{est.}}$ ]:  $870,65 \text{ kg/m}^3$

Como a relação da matéria orgânica que entra no biodigestor é de 1 de esterco para 1 de água (em volume) tem-se que a densidade da média da mistura é:

$$\rho_m = \frac{(\rho_{\text{água}} + \rho_{\text{est.}})}{2} = \frac{(1000 + 870,65)}{2} = 935,33 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (7)$$

Portanto para o volume do biodigestor ( $2,18 \text{ m}^3$ ), tem-se 2039 kg de mistura (1019,5 kg de esterco).

Como é gerado  $0,04 \text{ m}^3$  de biogás por kg de mistura, então o volume total produzido:

$$V = 1019,5 \times 0,04 = 40,78 \text{ m}^3 \quad (8)$$

Sabendo que o TRH = 50 dias, a vazão volumétrica de biogás será de  $0,816 \text{ m}^3/\text{dia}$  com a composição indicada na Tabela 4:

Tabela 4: Composição padrão do biogás (SILVEIRA, 2011).

Composição Biogás	
Substâncias	% Volumétrica
CH <sub>4</sub>	69,50%
CO <sub>2</sub>	25,00%
H <sub>2</sub>	2,00%
N <sub>2</sub>	2,50%
H <sub>2</sub> S	1,00%

### 5.1.2 Determinação das etapas do processo

O protótipo do reformador a vapor de biogás construído é constituído pelos seguintes equipamentos: 01 sistema biodigestor; 01 sistema de purificação de biogás; 01 reservatório de biogás purificado; 01 destilador de água; 01 reservatório de água destilada; 01 caldeira de água; 01 sistema de pré-aquecimento de biogás; 01 sistema reformador a vapor; 01 sistema “Shift”, conforme representado na Figura 5.

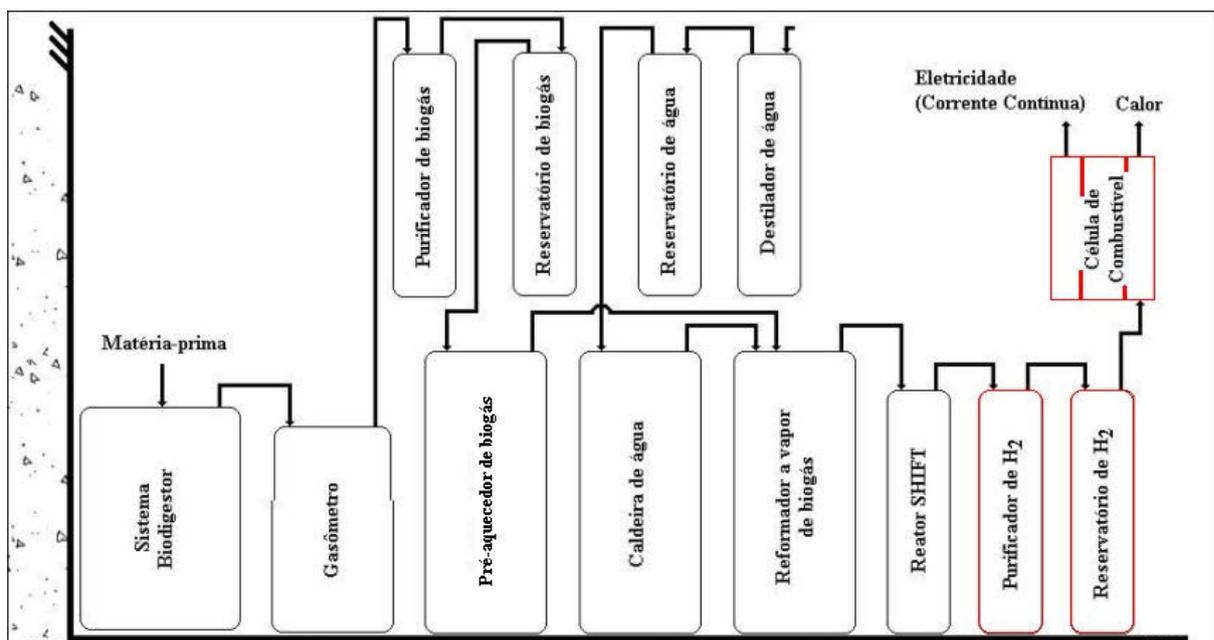


Figura 5: Esquema do reformador a vapor de biogás interligado a um biodigestor (SILVEIRA, 2011).

No sistema de reforma de biogás apresentado na Figura 5, os componentes em vermelho não serão desenvolvidos para utilização nesse trabalho (não é objetivo deste trabalho purificar e armazenar hidrogênio). Entretanto, esta configuração é a mais adequada para a produção de hidrogênio devido ao baixo custo de instalação.

### 5.1.3 Análise do protótipo

A construção do sistema de reforma a vapor de biogás foi baseada no reformador a vapor de etanol já existente na FEG. As implantações e os ajustes do reformador de etanol para operar com biogás foram baseadas nos componentes periféricos necessários para esta adaptação, as seguintes etapas foram realizadas:

- Verificou-se as montagens das conexões do sistema de bombeamento de água para o vaporizador (caldeira);
- Foi realizado o dimensionamento de um vaporizador para atender à vazão necessária de vapor, a uma temperatura mais elevada;
- Acoplamento de uma câmara de armazenamento entre o vaporizador e o sistema de reforma, para permitir a mistura entre o vapor de água e o gás, além de suas válvulas e conexões necessárias;
- Inserção de termopares nos reatores para avaliação das temperaturas dos leitos catalíticos, juntamente como a montagem de seus componentes em um painel de controle para o monitoramento das temperaturas de reações da reforma;
- Troca do isolamento do sistema de reforma de acordo com as exigências das condições de temperaturas experimentais adotadas;
- Modificação e realização das conexões entre os componentes principais do sistema de reforma a vapor de gás (vaporizador, reator de reforma e reator “Shift”).

As Figuras 6 a 9 apresentam algumas etapas do processo de adequação do sistema de reforma de etanol para biogás, mostrando o processo de verificação das resistências, e análise do sistema de isolamento (mantas), para garantir uma boa operação, após a adaptação para a operação com biogás.



Figura 6: Reator - Shift - Leito catalítico.



Figura 7: Reator de reforma - Leito catalítico.

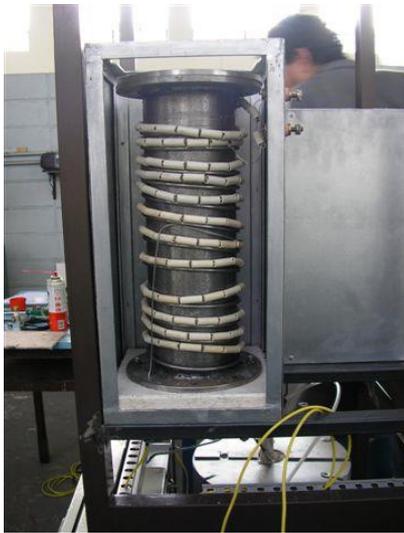


Figura 8: Reator "Shift" - Resistência.



Figura 9: Resistência do Vaporizador.

#### 5.1.4 Adaptação do protótipo

O vaporizador inicialmente construído para reforma a vapor de etanol foi desmontado e adaptado para a reforma de biogás conforme apresentado nas Figuras de 10 a 14.



Figura 10 – a) e b) Retirada da lã de rocha do vaporizador.

Na Figura 10, pode-se observar a retirada da lã de rocha e os tijolos refratários, que ficam entre o gerador de vapor e a carcaça de aço, que servem para proteger e estruturar o gerador. A lã de rocha e o tijolo refratário por sua vez, permitem que o gerador de vapor possa chegar à sua temperatura de projeto (1000k – limite superior da reforma do etanol) (BRAGA, 2010), diminuindo assim, as perdas de calor para o ambiente externo.



Figura 11 – a) e b) Abertura do vaporizador.

Na Figura 11 tem-se a ilustração da retirada da “tampa” do gerador de vapor; nessa região tem-se a entrada de água e a saída de vapor.



Figura 12 – a) e b) Retirada dos anéis de inox.

Na Figura 12, pode-se observar os anéis de inox, que ficam localizados no interior do gerador de vapor.



Figura 13: Base interna do gerador de vaporizador.

Na figura 13, tem-se a base interna do gerador de vapor, localizado no fundo do mesmo; este é essencial para o posicionamento do tubo de captação de vapor.

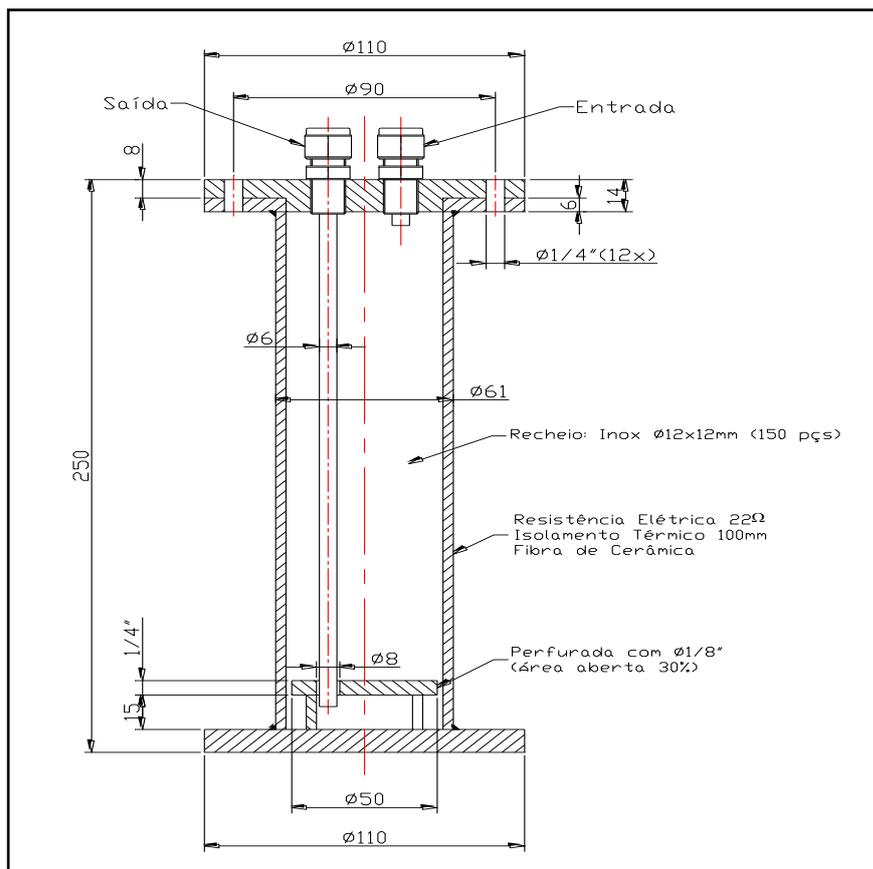


Figura 14: Desenho técnico do gerador de vaporizador.

Na Figura 14 é apresentado o desenho técnico do gerador de vapor, que foi desmontado e está ilustrado nas Figuras 10 a 13. Neste desenho pode-se observar com mais clareza a região de entrada de água e saída de vapor, a posição exata dos anéis de inox e a base interna do gerador de vapor, além de permitir uma melhor compreensão de seu tamanho através das cotas.

O vaporizador é composto de uma resistência elétrica envolta em sua lateral para a evaporação da água. Para atingir uma melhor eficiência de troca de calor, utilizam-se tubos de inox em seu interior para aumentar a área de contato da água. O processo é contínuo tendo a entrada da água por cima e a coleta do vapor por um tubo na sua parte inferior.

No caso da reforma do biogás são necessários aproximadamente 2 m<sup>3</sup>/h de vapor d'água a 1023K (750°C) (BRAGA et al., 2012), para permitir a reforma. Limite de temperatura maior que a faixa de reforma do etanol 800K a 1000K. Deste modo, para o gerador de vapor utilizado para a reforma de etanol, necessitou a troca da resistência de aquecimento por uma com maior potência, para atingir a temperatura desejada.

### 5.1.5 Construção do reformador a vapor

O reformador a vapor de biogás, ilustrado na Figura 15, foi construído com auxílio do software SolidWorks, para um melhor entendimento e compreensão do ciclo de reforma, impossibilitando desta forma possíveis erros de montagem.



Figura 15: Desenho esquemático de um reformador a vapor.

Depois de todas as adaptações necessárias a configuração final do reformador adaptado para biogás é mostrado na Figura 16.



Figura 16: Reformador adaptado para a produção de hidrogênio a partir do biogás.

A Figura 17 mostra o vaporizador (1), reformador a vapor (2) e o reator “Shift” (3).

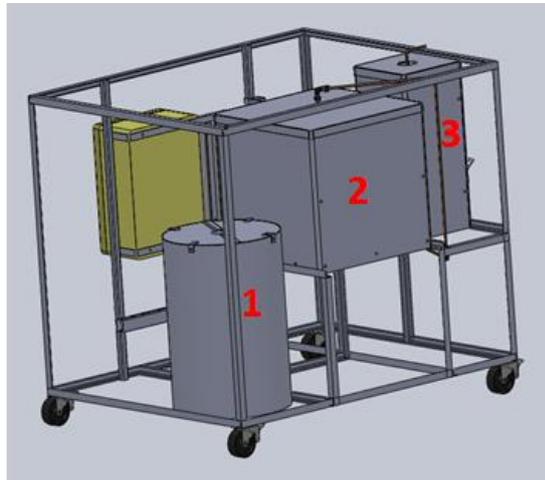


Figura 17: Composição do complexo de reforma.

No processo de reforma, o biogás purificado é misturado com o vapor de água, oriundo do gerador de vaporador (1), no reformador (2) (catalisador 6% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) onde ocorre as primeiras reações originadas de um gás rico em H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO (SILVA et al, 2005).

A mistura é direcionada para o reformador “Shift” (3) (catalisador 6% Zn 6%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que realiza a diminuição da concentração de CO, transformando este em CO<sub>2</sub> mais H<sub>2</sub> (SILVA et al, 2005).

O gás resultante da reforma é capturado pela saída do reator “Shift”, como mostra a Figura 18.

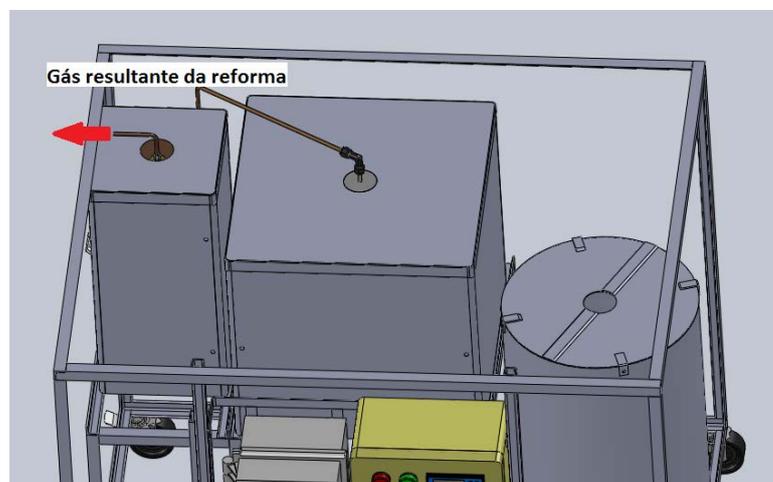


Figura 18: Retirada do gás oriundo da reforma.

O produto resultante é uma mistura rica em hidrogênio e gás carbônico principalmente, quando utilizam-se reatores construídos em inox ou outro material resistente ao  $H_2S$  e catalisadores que não sejam prejudicados pelo  $H_2S$ . A reforma do biogás pode ocorrer sem um pré-filtro, havendo assim a necessidade de apenas um pós-filtro para a limpeza do gás antes de seu armazenamento.

No caso estudado utilizou-se um reformador que não admite  $H_2S$ , necessitando de uma purificação do biogás antes da reforma. O ciclo de produção de biogás e sua reforma são apresentados na Figura 19. Neste ciclo de geração de hidrogênio não é ilustrada, nem o filtro, nem o vaso de armazenamento, para uma futura utilização.

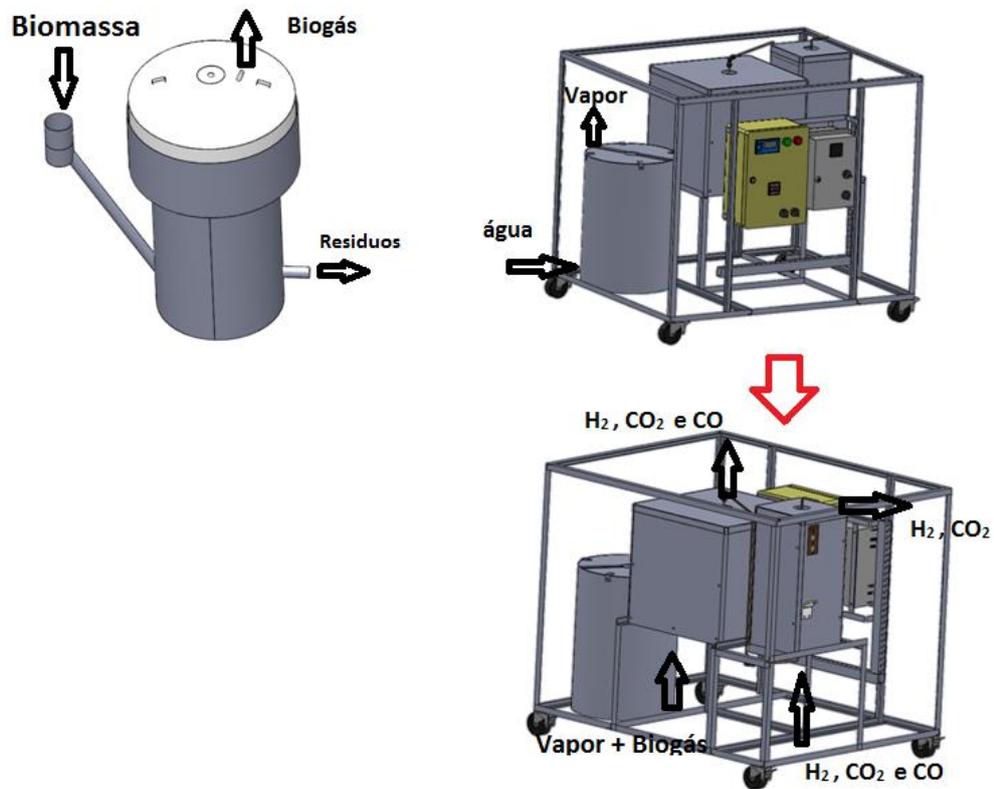


Figura 19: Ciclo completo da reforma.

Na Figura 19, é apresentada a ilustração do processo de geração de biogás e fabricação de hidrogênio, através do sistema desenvolvido pelo grupo do Laboratório de Otimização de Sistema Energéticos – FEG - UNESP Guaratinguetá.

Na primeira etapa, tem-se a produção de biogás, através de um biodigestor modelo indiano com a entrada de biomassa como matéria prima e, como resíduo, o biofertilizante.

Na segunda etapa, tem-se o processo de geração de vapor, com a entrada de água no gerador de vapor e conseqüentemente a obtenção de vapor na temperatura de 1023K (750°C) (BRAGA et al., 2012),

Na terceira etapa, tem-se os dois produtos anteriores, misturados entrando no reformador, para a geração de uma mistura rica em H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO. Este por sua vez entra no passo seguinte, que é o processo de “Shift” para a obtenção dos produtos finais, que são hidrogênio (H<sub>2</sub>) e gás carbônico (CO<sub>2</sub>) (SILVA et al, 2005).

### 5.1.6 Eficiência da reforma

No processo de reforma a vapor estudado, a produção de biogás é oriunda de sistema por bateladas, pois tem-se uma produção de biogás mais lenta que a sua reforma.

O processo por batelada caracteriza-se por ser um sistema descontínuo de produção, havendo a necessidade de um reservatório intermediário entre o biodigestor e o reformador; contudo nesse sistema tem-se a regulagem da vazão de biogás, para o reformador, de acordo com o necessário.

Para a análise da eficiência da reforma, adota-se a seguinte composição do biogás, mencionado anteriormente, Tabela 4.



O biogás estudado, oriundo da decomposição de resíduos de animais, apresenta em sua composição uma pequena porcentagem de hidrogênio, nitrogênio e ácido sulfúrico e como há um sistema de purificação do biogás antes da entrada do processo de reforma, considera-se a seguinte equação para a análise da reforma:



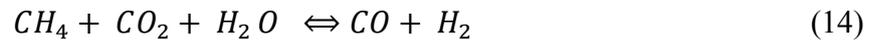
Portanto a relação metano/gás carbono, fica desta forma:

$$\frac{CH_4}{CO_2} = 2,77 \quad (11)$$

A reforma do biogás pode ser dividida em duas equações de reforma:

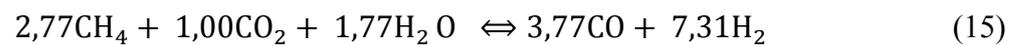
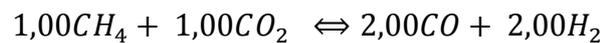
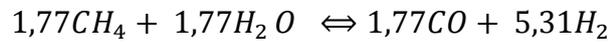


Sendo a equação (12) a reação de reforma a vapor e a equação (13) a reação de reforma a seco, que ocorre devido à presença do gás carbônico no biogás.

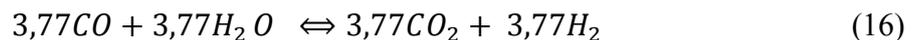


O balanceamento desta equação é alcançado através do valor da relação entre o metano ( $CH_4$ ) e o dióxido de carbono ( $CO_2$ ), cujo valor é de 2,77 visto anteriormente.

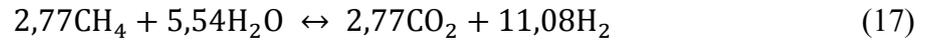
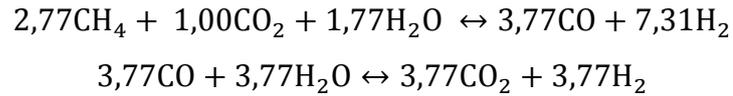
Portanto pode-se balancear as equações (12) e (13).



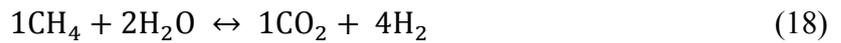
No reator “Shift”, tem-se apenas reações de oxidação do monóxido de carbono para aumentar a produção de hidrogênio, como o processo de shift ocorre logo após da reforma, tem-se a seguinte reação:



Os gases liberados pelo reformador passam em seguida pelo reator Shift para ocorrer a diminuição de monóxido de carbono e um aumento de hidrogênio, desta forma, pode-se somar as equações (15) e (16) para obter a reação geral da reforma:



Simplificando a equação (17), tem-se:



Para o cálculo da eficiência geral da reforma, utiliza-se a seguinte equação:

$$\eta_{\text{RF}} = \frac{(m_{\text{H}_2} \times h_{\text{H}_2}) + (m_{\text{CO}_2} \times h_{\text{CO}_2})}{(m_{\text{CH}_4} \times h_{\text{CH}_4}) + (m_{\text{H}_2\text{O}} \times h_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (19)$$

Onde:

$\eta_{\text{RF}}$  – Eficiência geral da reforma (%);

$m$  – Massa do elemento (kg);

$h$  – Entalpia do elemento (kj/kmol).

Como o valor da entalpia dos reagentes e dos produtos são desconhecidos para a temperatura de reforma de 1023K (750°C), utiliza-se as seguintes equações para a sua obtenção (BRAGA, 2010):

$$dH_{(\text{gases})} = H_{f298}^0 + AH \quad (20)$$

$$AH = C_p \times (T_2 - T_1) \quad (21)$$

$$C_p = R \times (A + B \times T_{am} + \frac{C}{3} \times (4 \times T_{am}^2 - T_1 \times T_2)) + \frac{D}{T_1 \times T_2} \quad (22)$$

$$T_{am} = \frac{(298 + 1023)}{2} = 660,5K \quad (23)$$

$$H_{f1033}^0 = n_{\text{mols}} \times dH_{(\text{gases})} \quad (24)$$

Onde:

$dH$  – Calor de formação (kJ/kmol);

$AH$  – Variação de Entalpia (kJ/kmol);

$C_p$  – Calor específico a pressão constante (kJ/kmolK);

$A, B, C, D$  – São constantes da fórmula de aproximação para cada elemento ROBERT et al, 1984);

$T_1$  – Temperatura do Ambiente (K);

$T_2$  – Temperatura do Reformador (K);

$T_{am}$  – Média aritmética de temperatura (K);

$R$  – Constante universal dos Gases (K);

$H_f^0$  – Entalpia de formação (kJ/kmol);

$n_{mols}$  – Fração molar (%);

A Tabela 5 mostra os valores adotados das constantes para o calculo do  $C_p$  e os valores de  $H_{f298}^0$ .

Tabela 5: Calor específico e entalpia de formação (ROBERT; DON, 1984).

<b>Fórmula</b>	<b>Tmax (K)</b>	<b>A</b>	<b>10<sup>3</sup> B</b>	<b>10<sup>6</sup> C</b>	<b>10<sup>-5</sup> D</b>	<b>H<sub>f298</sub><sup>0</sup> (kJ/kmol)</b>
CH <sub>4</sub>	1500	1,702	9,081	-2,164	—	-74520,00
H <sub>2</sub>	3000	3,249	0,422	—	0,083	—
CO	2500	3,376	0,557	—	-0,031	-110525,00
CO <sub>2</sub>	2000	5,457	1,047	—	-1,157	-356057,91
N <sub>2</sub>	2000	3,280	0,593	—	0,040	—
H <sub>2</sub> O	2000	3,470	1,450	—	0,121	-285830,00

A Tabela 6 mostra os valores calculados  $C_p$ , do  $AH$  e dos  $dH$ (gases) e a Tabela 7 mostra os valores obtidos das entalpias para cada elemento.

Tabela 6: Cálculos intermediários para a obtenção do  $H_{f1033}^0$ .

Fórmula	Cp (kJ/kmol.k)	AH (kJ/kmol)	dH (kJ/kmol)
CH <sub>4</sub>	55,39	40155,88	-34364,1
H <sub>2</sub>	29,56	21430,61	21430,61
CO	31,05	22508,32	-88016,7
CO <sub>2</sub>	47,97	34777,8	-321280
H <sub>2</sub> O	37,15	26931,26	-258899

Tabela 7: Cálculo da entalpia.

Fórmula	dH(gases)(kJ/kmol)	$\eta$ (mol/mol)	Equação (24)
			$H_{f1033}^0$ (kJ/kmol)
CH <sub>4</sub>	- 34364,11	0,125	- 4295,51
H <sub>2</sub>	21430,61	0,500	10715,31
CO	- 88016,68	-	-
CO <sub>2</sub>	- 321280,11	0,125	- 40160,01
H <sub>2</sub> O	- 258898,74	0,250	- 64724,68

Com isso pode-se calcular a eficiência teórica do processo de reforma a vapor do biogás com a equação (19).

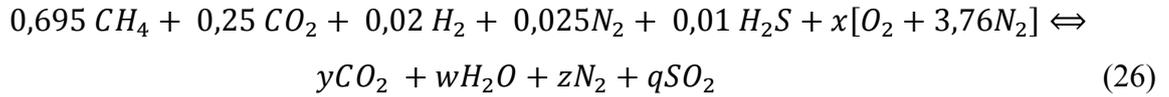
$$\eta_{RF} = \frac{(m_{H_2} \times h_{H_2}) + (m_{CO_2} \times h_{CO_2})}{(m_{CH_4} \times h_{CH_4}) + (m_{H_2O} \times h_{H_2O})} = 0,70 \quad (25)$$

## 5.2 Eficiência ecológica

Para o cálculo da eficiência ecológica do processo, o gerador de vapor elétrico foi substituído pela caldeira, desta forma tem-se um complexo de reforma mais apropriado para utilização rural ou fabril, uma vez que hoje as caldeiras são amplamente utilizadas por apresentarem baixo custo de operação e manutenção.

Para o estudo desenvolvido, fez-se uma análise da queima do biogás, na caldeira, sem tratamento ou purificação; deste modo o biogás apresenta a seguinte composição, como mostrado na equação (9).

Utilizando-se a equação (9), para uma queima sem excesso de oxigênio, tem-se:



Calcula-se os índices estequiométricos da equação, através dos seguintes cálculos:

$$y = 0,695 + 0,25 = 0,945 \quad (27)$$

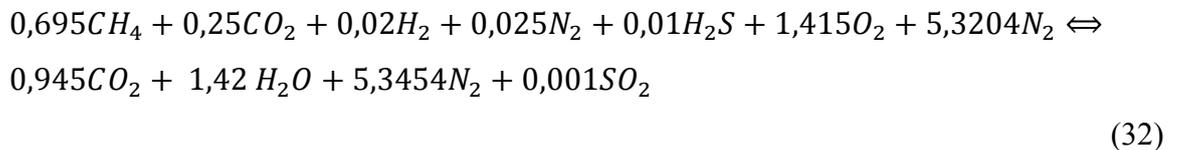
$$q = 0,01 \quad (28)$$

$$w = \frac{0,695 \times 4 + 0,02 \times 2 + 0,01 \times 2}{2} = 1,42 \quad (29)$$

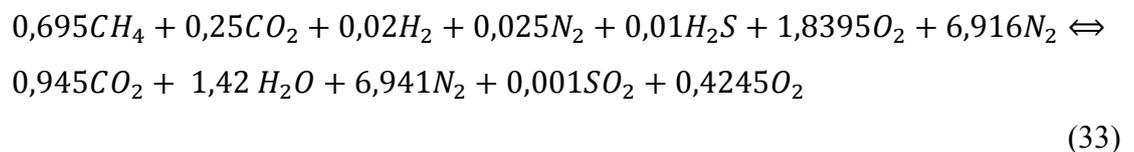
$$x = \frac{y \times 2 + w + q \times 2 - 0,25 \times 2}{2} = 1,415 \quad (30)$$

$$z = 0,025 + x \times 3,76 = 5,3454 \quad (31)$$

Assim tem-se a seguinte equação geral:



Para a sua queima com 30% de excesso de ar, tem-se:



Para o cálculo da eficiência ecológica ( $\varepsilon$ ), utilizada para medir o impacto ecológico dos gases nocivos emitidos na atmosfera, oriundos da queima de um determinado combustível, em relação à energia útil produzida por uma usina termoeletrica, utilizam-se as seguintes equações:

$$\varepsilon = \left[ \frac{0,204 \times \eta_{(sistema)}}{\eta_{(sistema)} + \Pi_g} \times \ln(135 - \Pi_g) \right]^{0,5} \quad (34)$$

$$\Pi_g = \frac{(CO_2)_e}{PCI} \quad (35)$$

$$(CO_2)_e = [CO_2] + 80 [SO_2] + 50[NO_x] + 67[MP] \quad (36)$$

Onde:

$(CO_2)_e$  – Dióxido de carbono equivalente (kg/kg);

PCI – Poder Calorifico Inferior do Combustível (MJ/kg);

$\Pi_g$  – Indicador de poluição (kg/MJ);

MP – Material Particulado;

Assim a eficiência ecológica da combustão, equação (33) juntamente com o processo de reforma a vapor, constitui a eficiência ecológica do processo.

Na Tabela 8, pode-se observar a emissão de cada processo, para a massa de 23,2g/mol de biogás.

Tabela 8: Relação de poluente gerado na queima do biogás (BRAGA et al., 2012),

<b>Componentes</b>	<b>Combustão do Biogás (kg/kg de Biogás)</b>	<b>Reforma a vapor</b>
CO <sub>2</sub>	0,2815	1,92
SO <sub>2</sub>	0,00231	-
NO <sub>x</sub>	0,0000231	-
MP	-	-

Como o biogás utilizado é oriundo da digestão de esterco bovino, que apresenta a seguinte composição básica: 69% de Metano ( $CH_4$ ) e 31% de Dióxido de carbono ( $CO_2$ ), desta forma possui um poder calorífico inferior de aproximadamente 20.706kJ/kg (MOREIRA; NETO; ANGELI, 2011).

Com isto calcula-se o Carbono equivalente ( $(CO_2)_e$ ), através das equações (34) e (35) e a Tabela 8.

$$(CO_2)_e = [CO_2] + 80 [SO_2] + 50[NO_x] + 67[MP] = 6,09202 \quad (37)$$

Através do valor do carbono equivalente calculado anteriormente e do PCI do biogás pode-se obter o valor do indicador de poluição ( $\Pi_g$ ),

$$\Pi_g = \frac{(CO_2)_e}{PCI} = \frac{6,09202 \text{ kg/kg}}{20,706 \text{ MJ/kg}} = 0,29421 \text{ (kg/MJ)} \quad (38)$$

No cálculo da eficiência do processo de produção de hidrogênio ( $\eta_{(sistema)}$ ), foi considerado que a eficiência de uma caldeira movida por biogás seja aproximadamente 80% (LORA; NASCIMENTO, 2004). Assim tem-se:

$$\eta_{(sistema)} = \eta_{(sCaldeira)} \times \eta_{(Reforma)} \quad (39)$$

$$\eta_{(sistema)} = 0,80 \times 0,70 = 0,56 \quad (40)$$

Com o valor da eficiência do sistema, calcula-se a eficiência ecológica da reforma a vapor de biogás.

$$\varepsilon = \left[ \frac{0,204 \times \eta_{(sistema)}}{\eta_{(sistema)} + \Pi_g} \times \ln(135 - \Pi_g) \right]^{0,5}$$

$$\varepsilon = \left[ \frac{0,204 \times 0,56}{0,56 + 0,1153} \times \ln(135 - 0,1153) \right]^{0,5} = 0,91 \quad (41)$$

A eficiência ecológica é representando na faixa de 0 a 1, sendo que um valor mais próximo de 0 significa 100% de impacto ambiental ou muito poluidor e uma eficiência igual a 1 significa 0% de impacto ambiental ou não poluidor (BRAGA, 2010); assim sendo o processo desenvolvido no presente trabalho apresenta uma eficiência ecológica extremamente alta quando comparado a outros tipos de combustíveis a base de hidrocarbonetos; desta forma, o processo de queima de biogás para a geração de energia renovável é um processo extremamente vantajoso tanto no âmbito ecológico, como financeiro.

Vale salientar que o biogás utilizado na base desses cálculos apresenta uma dada composição e, desta forma se forem realizadas pesquisas mais profundas na composição do biogás, obtendo uma composição diferente, pode-se aumentar o seu poder calorífico, ou passá-lo por um processo de purificação antes da realização da queima, podendo-se aumentar a sua eficiência de reforma e também a eficiência ecológica.

## 6 CONCLUSÃO

A busca de novas fontes de energia renovável vem se intensificando cada vez mais, e inúmeros combustíveis vêm sendo aproveitados de forma mais consciente.

O biogás vem tomando frente na geração de energia limpa e além de ser uma fonte de energia renovável, a sua utilização contribui e muito na diminuição da poluição, pois quando descartado na natureza não traz problemas à atmosfera.

Observa-se que a reforma é um importante passo para aumentar o seu rendimento e diminuição da poluição, quando comparado à sua queima sem controle.

A geração de hidrogênio através da reforma de um combustível extremamente barato e com um equipamento simples, com baixo custo e baixa manutenção torna-se um instrumento de geração limpa. Os estudos do biogás vêm aumentando, tornando o processo mais popular, incentivando agricultores e sítiantes a buscar experimentos neste ramo, devido ao interesse pela geração de energia limpa e aproveitando restos orgânicos de seus terrenos. Isto é possível pela facilidade de obtenção deste biogás por biodigestores simples de construir. Assim a tendência de utilizar o biogás como fonte de energia, tende a crescer, havendo a necessidade de buscar melhorias em seu processo visando sua expansão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

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

BRAGA, Lúcia Bollini. **Análise Econômica do uso de Célula a Combustível para Acionamento de Ônibus Urbano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista - Campus Guaratinguetá, Brasil, 2010.

BRAGA, Lúcia Bollini et al **Análises técnica, econômica e ecológica da reforma a vapor de biogás**, Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, VII, 2012, São Luis, 2012.

BRAVO, C.A.F.; ASSAF, J.M. **Catalisadores La/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reforma de CH<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub>**. In: 10º Congresso Brasileiro de Catálise. Instituto Brasileiro de Petróleo. 1999.

BROWN, Lee 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.

CERPCH – Centro Nacional De Referências em Pequenas Centrais Elétricas. Fontes Renováveis. Disponível em <http://www.cerpch.unifei.edu.br/biodigestor.php>. Acesso em 06 de junho de 2011.

FITZGERALD, Sean et al. **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.)

FONTES, C. H. O.; APENBURG, Carlos ; NARCISO, Marcos . **Análise e Otimização de um Sistema de Reatores de Shift**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006, Santos, 2006.

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

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

KUSAR, H., HOCEVAR, S. e LEVEC, J. **Kinetics of the Water-gas shift reaction over nanostructured copper-ceria catalysts** Applied Catalysis B: Environmental, 63, 194-200, 2006.

LEMBO, C., GOLDEMBERG, J., OKANO, O. **Biogás: Pesquisas E Projetos No Brasil**. Cetesb, Secretaria do Meio Ambiente. Centro de Editoração da Secretaria de Meio Ambiente. São Paulo, 2006.

LORA, E.E.S; NASCIMENTO, M.A.R. **Geração terméletrica- Planejamento, Projeto e Operação**. Rio de Janeiro: Interciencia, 2004, vo 1, 631p.

Moreira F. F.; Neto C.; Angeli C. E. **Desempenho de Motor Alimentado com Biodiesel Associado ao Biogás**. Disponível em [http://www.ufrj.br/institutos/it/deng/varella/Downloads/IT154\\_motores\\_e\\_tratores/motores/Literatura/DesempenhoMotor9.pdf](http://www.ufrj.br/institutos/it/deng/varella/Downloads/IT154_motores_e_tratores/motores/Literatura/DesempenhoMotor9.pdf). Acesso em 06 de junho de 2011.

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.

ROBERT, H.P., DON, W.G. **Perry's chemical engineers' handbook**. 6 ed. Nova York: McGraw Hill, 1984

ROSTRUP-NIELSEN, Jens R. **In: Catalysis, Science and Technology** (Anderson, J.R.; Boudart, M., eds.). Springer, Berlin Heidelberg New York, .Vol.5, p. 1-117, 1984.

ROSTRUP-NIELSEN, Jens R. **In: Steam Reforming Catalysts**. Copenhagen: Danish Technical Press Inc. 1975.

SANTOS D. C. R. M. **Caracterização de Catalisadores de Reforma de Metano com Vapor**. Dissertação (Pós-Graduação em Química Orgânica) – Universidade Federal Fluminense – Niterói, Rio de Janeiro, 2002.

SEIXAS, Jorge et al. **Construção e funcionamento de biodigestores**. Brasília: EMBRAPA - DID, 1980. EMBRAPA-CPAC. Circular técnica, 4.

SHIGA, H. et al. **Large-scale hydrogen production from biogas**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 23, p. 631-640, 1998.

SILVA, M. E. et al. **Análises termodinâmica e físico-química da reforma a vapor do etanol: produção de hidrogênio para uso em PEMFC**, Revista Ciências Exatas, v. 11, p. 81-87, 2005.

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

SILVEIRA J. L. **Desenvolvimento e Otimização de Sistemas de Produção de Hidrogênio para Acionamento de Células a Combustível**. Projeto de Pesquisa PPPP – FAPESP, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, Brasil, 2011.

SILVEIRA, J. L. et al. **Análise exérgica 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.

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.

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.)

SOUZA Antonio Carlos Caetano. **Análise Técnica e Econômica de um Reformador de Etanol para Produção de Hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -

Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista - Campus Guaratinguetá, Brasil, 2005.

STEINBERG, Meyer. **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.

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.

TEIXEIRA, Antonio Carlos Silva Costa. **Avaliação de catalisadores de reforma a vapor de gás natural por meio de ensaio catalítico padrão e caracterização físico-química**, São Paulo, 164 p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 1993.

THOMAS, D. G.; DELVAL, P. **Utilization du biogaz dans les moteurs thermiques**. Informations Chimie n° 283. Paris, 1987. p. 147-149.

VASUDEVA, K. et al. **Steam reforming of ethanol for hydrogen production : Thermodynamic analysis**. International Journal of Hydrogen Energy. v. 21, p.13-18, 1996.