

## **CON10-1771- SIMULAÇÃO DA REFORMA AUTOTÉRMICA DO ETANOL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Silvio Carlos Anibal de Almeida<sup>1</sup>; silvioa@gmail.com  
Günther Felício de Moraes<sup>1</sup>; gunther@poli.ufrj.br

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Depto. de Engenharia Mecânica, POLI/UFRJ  
Ilha do Fundão, Centro de Tecnologia, sala G -204 Cid. Universitária, Cx. Postal: 68503  
Rio de Janeiro, RJ, - Brazil CEP 21941-972

**Resumo:** No presente trabalho, um sistema para avaliar a reforma autotérmica do etanol foi modelado visando a produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) para utilização em células a combustível tipo PEMFC. A modelagem do sistema foi desenvolvida utilizando o software ASPEN HYSYS, e consiste basicamente de um reator autotérmico, três reatores de deslocamento e, ao final, um reator de oxidação parcial. A otimização do processo é realizada a partir da variação de alguns dos parâmetros que influem na reação: razão ar/etanol e razão água/etanol. Os dados obtidos foram comparados com os resultados da literatura. Na situação estudada, obteve-se uma eficiência máxima para o processo para a razão ar/etanol igual a 4,0 e a razão água/etanol igual a 2,0. Com esses valores obtém-se frações molares 43,26 % para o hidrogênio e zero de monóxido de carbono. A eficiência no processo de reforma obtida na simulação foi 86 %.

**Palavras-chave:** Hidrogênio; Reforma Autotérmica Etanol; Simulação HYSYS.

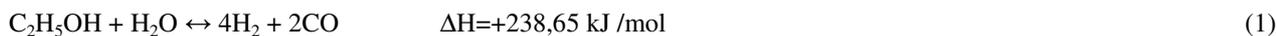
### **1. INTRODUÇÃO**

A geração de energia, a partir do hidrogênio (obtido pelo etanol), possibilita oportunidades para o mercado brasileiro de combustíveis. O Brasil, sendo um dos maiores produtores de etanol no mundo, pode aproveitar a malha de distribuição já disponível para o álcool. Ambientalmente promissor, o etanol é um combustível renovável e fecha o ciclo de gás carbônico (CO<sub>2</sub>), um dos principais responsáveis pelo efeito-estufa.

Os processos para a produção do gás síntese (H<sub>2</sub>), a partir do etanol são:

- Reforma a Vapor do Etanol;
- Reforma do Etanol por Oxidação Parcial;
- Reforma Autotérmica do Etanol.

A Reforma a Vapor do etanol pode ser representada pelas reações (1) e (2):



É o tipo de reforma mais utilizado, tendo como principal vantagem o alto rendimento do hidrogênio, e principal desvantagem o fato da reação ser fortemente endotérmica. Com isso, o processo se torna de alto custo industrial.

A reforma do etanol por oxidação parcial é representada pela reação (3):



Tem como principais vantagens: tempo de resposta mais rápido e o fato do reator ser mais compacto. Por outro lado, tem como desvantagens a larga faixa dos limites de inflamabilidade, além de ter a reação em fase homogênea.

Assim como ocorre na reforma de metano, na reforma autotérmica do etanol associa-se a reforma a vapor e a reforma a oxidação parcial, tendo como vantagens maior produção de hidrogênio e um menor consumo energético.



O presente trabalho apresenta a simulação da reforma do etanol, tendo em vista a otimização da produção de hidrogênio para aplicações em células a combustível tipo membrana polimérica (PEMFC). A simulação é realizada através do software Aspen HYSYS e o processo estudado é a reforma autotérmica do etanol. O objetivo do estudo é verificar a influência de alguns parâmetros na conversão do combustível em hidrogênio (razão ar/etanol e razão água/etanol) de forma a otimizar a produção de hidrogênio e diminuir a concentração de monóxido de carbono a níveis aceitáveis para utilização em células a combustível de baixa temperatura.

## 2 DESENVOLVIMENTO E SIMULAÇÃO

O software utilizado nesse estudo é o Aspen HYSYS 2006 da AspenTech, que é uma ferramenta de modelagem de processo para a concepção do projeto, otimização, monitoramento do desempenho da produção e refino de petróleo, processamento de gás e indústrias de separação de ar. As equações de estado de "Peng-Robinson" foram utilizadas para calcular o fluxo mássico e o balanço energético.

Um inconveniente enfrentado quando se trabalha com um reformador acoplado a células a combustível do tipo membrana polimérica (PEMFC) é a sua sensibilidade à presença de monóxido de carbono. O CO, presente no gás reformado, é adsorvido na superfície das partículas do catalisador (a base de platina), prejudicando as reações de oxidação do hidrogênio no ânodo, o que leva a uma queda na eficiência da célula (Zhigang e Kaufman, 2003). Dessa forma, caso se utilize um reformador acoplado a uma PEMFC, o gás reformado não deve conter em sua composição concentrações de monóxido de carbono maiores do que 10 ppm.

Conforme se observa na figura (1), após a reação com o vapor de água, a concentração de CO presente no gás de síntese situa-se em torno de 11%, e a temperatura é de aproximadamente 570°C. Após sair do reformador, o gás entra nos reatores de deslocamento (WGS). Nesse estudo são três reatores WGS: um de alta temperatura (HTS) que trabalha entre 350°C e 550°C, um de média temperatura (MTS) que trabalha entre 200°C e 350°C, e outro de baixa temperatura (LTS) que trabalha entre 100°C e 200°C. Ao sair do LTS, o gás reformado contém de 40 a 75% de H<sub>2</sub> (Ghenciu, 2002) e vai para um reator de oxidação parcial (PROX) que trabalha em temperaturas entre 120°C e 150°C. A concentração de CO diminui à medida que o gás reage nos diferentes reatores.

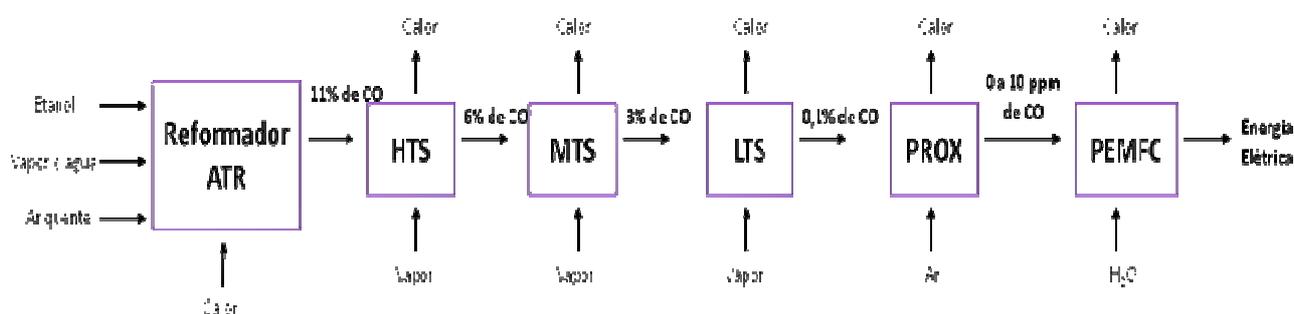


Figura 1. Diagrama esquemático da reforma autotérmica do etanol acoplada a uma célula a combustível do tipo membrana polimérica (PEMFC).

A reação que ocorre no reator ATR, como já foi mostrada, é:



A figura (2) mostra a modelagem do sistema de reforma autotérmica do etanol no HYSYS. Nessa figura, pode-se identificar 5 reatores que correspondem aos reatores de reforma a vapor, reatores intermediários (alta, média e baixa temperatura) e um reator PROX. Os reatores identificados pela letra C, são reatores de conversão no ambiente HYSYS e os que são identificados pela letra E, são reatores de equilíbrio no ambiente HYSYS.

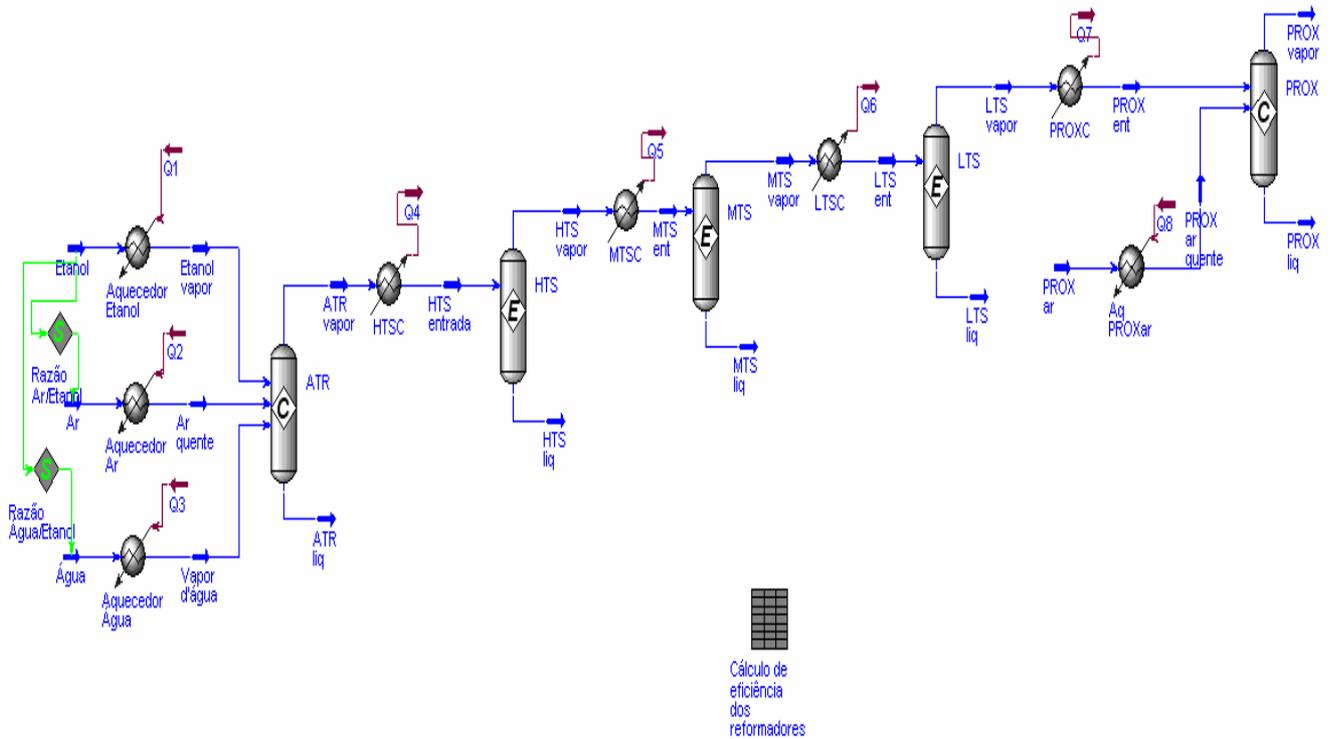


Figura 2. Modelagem do sistema de reforma autotérmica do etanol no HYSYS

### 2.1 Simulação na Reforma Autotérmica (*Autothermal Reforming*) para o Etanol no HYSYS

O estudo de caso foi desenvolvido com a introdução dos insumos (etanol, água, ar) na fase vapor em um reator autotérmico. Os reagentes estão à pressão e temperatura ambiente (101,3 kPa e 25°C) e são aquecidos antes de entrar no reator autotérmico. O reator opera sob a pressão ambiente (101,3 kPa). O fluxo molar do etanol é de 1 kgmol/h, que servirá como base para os outros fluxos molares dos reagentes. Na figura (3) pode-se ver, com maior detalhe, o modelo da entrada dos insumos na reforma autotérmica no ambiente HYSYS.

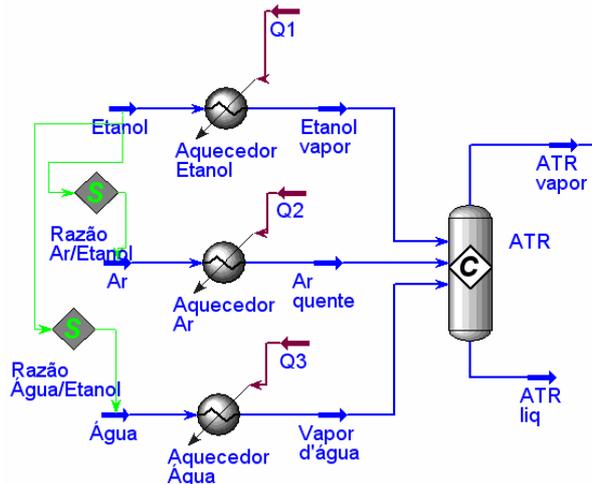


Figura 3. Reformador ATR para o Etanol

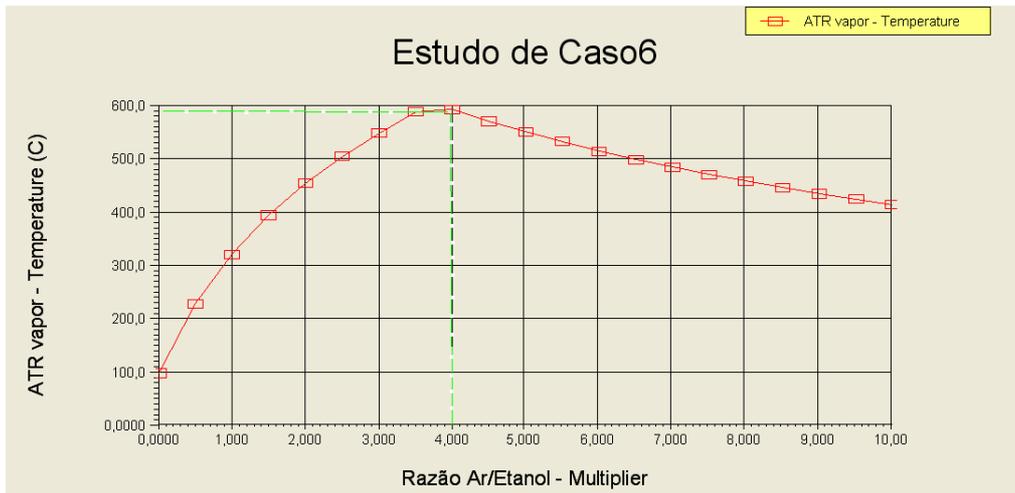
#### 2.1.1 Otimização da Simulação na Reforma Autotérmica (*Autothermal Reforming*) para o Etanol

Variando-se a razão ar/etanol, através do HYSYS, é possível obter-se os produtos do processo de reforma e determinar a razão ótima desse parâmetro (razão ar/etanol), que é aquela que corresponde a máxima conversão do etanol em hidrogênio e a mínima produção de monóxido de carbono.

A variação da razão ar/etanol influi na eficiência do processo de reforma através da temperatura de saída do reator e nas frações molares de hidrogênio e de monóxido de carbono. A temperatura de saída do reator ATR é importante, pois é necessário que esta atinja 300°C, que é a temperatura mínima para que as reações sejam ativadas (conhecido com *lightoff*) (Hoang e Chan, 2004)

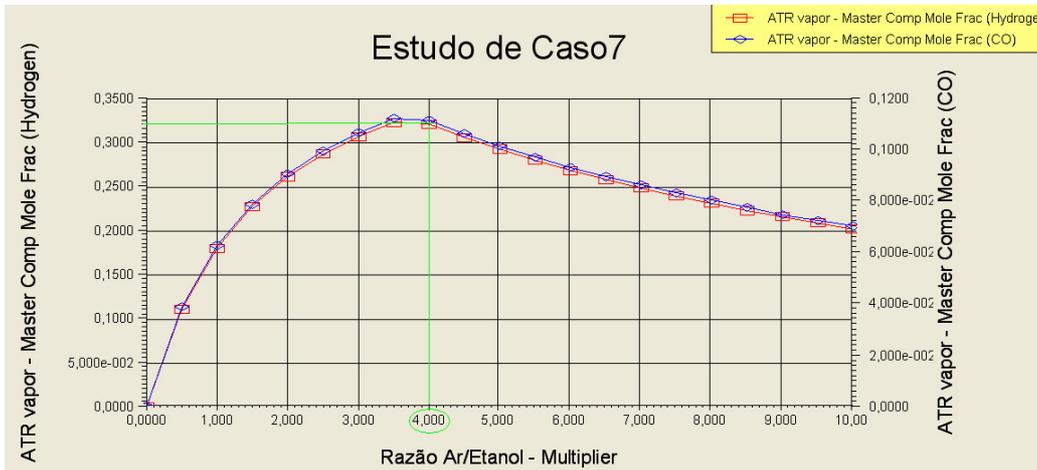
Dois casos foram estudados para a otimização do processo de reforma no reator ATR: a influência da razão ar/etanol na temperatura da saída do reator ATR e a influência do mesmo na fração molar do componente de hidrogênio e do monóxido de carbono na saída do reator ATR.

A figura (4) ilustra a temperatura de saída do reator ATR em função da razão ar/etanol, que varia de 1 a 10. Nota-se que, com o aumento da razão ar/etanol, a temperatura de saída do reator ATR também aumenta até chegar a 600°C e depois a temperatura diminui.



**Figura 4. Temperatura de Saída do Reator ATR em Função da Razão Ar/Etanol**

A figura (5) ilustra a influência da razão ar/etanol na fração molar de hidrogênio e de monóxido de carbono na saída do reator ATR. Deve-se ter em conta, que a fração molar dos componentes corresponde à razão entre o fluxo molar do componente sobre o fluxo molar total. Assim a fração molar do componente é adimensional e será dada em porcentagem.



**Figura 5. Fluxo Molar do H2 e do CO na Saída do Reator ATR em Função da Razão Ar/Etanol**

Analisando-se a figura (5), observa-se que, com o aumento da razão ar/etanol, as frações molares do componente hidrogênio e monóxido de carbono diminuem.

Com isso, pode-se chegar à conclusão que a razão ótima ar/etanol, para o sistema proposto, é 4,0, pois esse valor garante que se alcance a temperatura mínima necessária para que as reações sejam ativadas a uma alta taxa de conversão de etanol em hidrogênio. Com essa razão, a temperatura de saída do reator ATR é 600°C e a fração molar do hidrogênio é de 33%.

## 2.2 Simulação no sistema de Reatores de Deslocamento (*Shift Reactors*) para o etanol

O sistema de reatores de deslocamento tem como objetivo minimizar o fluxo molar do componente de monóxido de carbono. Esse sistema é composto por três reatores: HTS (reator de alta temperatura), MTS (reator de média temperatura) e LTS (reator de baixa temperatura).

A figura (6) ilustra o sistema de purificação no HYSYS. A reação que ocorre nesses reatores é a mesma, denominada reação de deslocamento do vapor d'água (WGS).

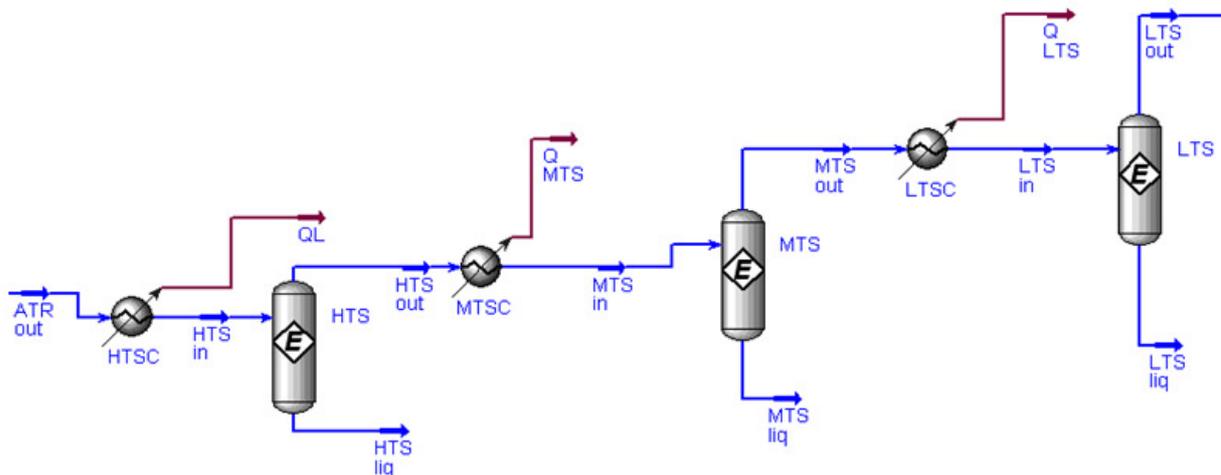


Figura 6. Sistema de Reatores de Deslocamento para o Etanol

### 2.2.1 Otimização do sistema de reatores de deslocamento (*Shift Reactors*) para o etanol

A otimização do sistema de reatores de deslocamento é feita variando a razão água/etanol em busca da razão ótima, na qual a fração molar do componente do monóxido de carbono seja mínima e do hidrogênio seja máxima. A figura (7) ilustra o resultado do estudo de caso da variação do componente da fração molar do hidrogênio e do monóxido de carbono na saída do reator LTS, em função da razão água/etanol.

O outro estudo de caso foi conhecer qual será a temperatura de saída do reator LTS, como pode ser visto na fig. (8). Para ambos os estudos de caso, o intervalo de variação para a razão água/etanol será de 0 a 10.



Figura 7. Fração Molar dos Componentes de H<sub>2</sub> e do CO na Saída do Reator LTS em Função da Razão Água/Etanol

Como mostrado na figura (7), a razão água/etanol ótima é igual a 2,0. Pois neste valor obtêm-se o máximo de fração molar do componente do hidrogênio enquanto que a fração molar do componente do monóxido de carbono é muito próxima de zero.

Para esta razão a temperatura de saída do reator LTS é de 136,4°C, como mostrado na fig. (8).

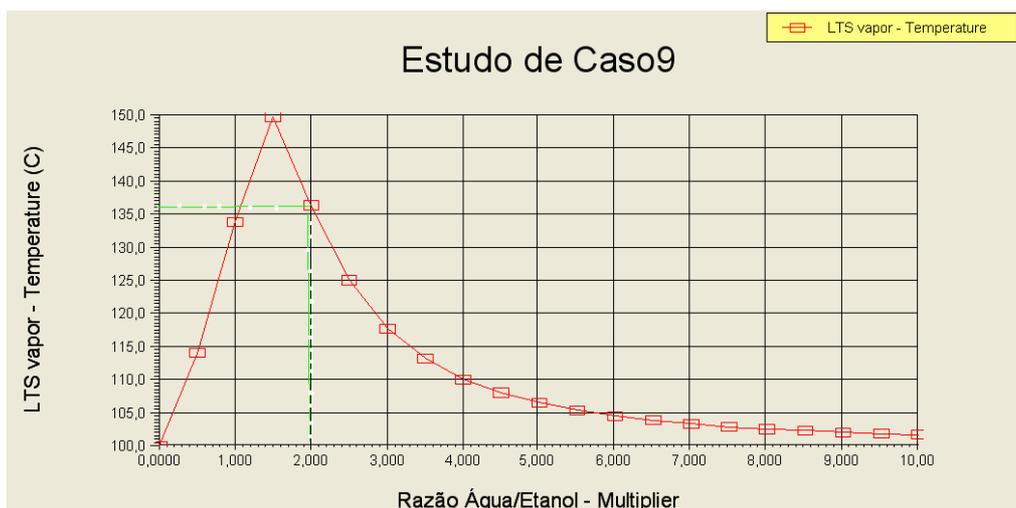


Figura 8. Temperatura de Saída do Reator LTS em Função da Razão Água/Etanol

### 2.3 Reator de Oxidação Preferencial (*Preferential Oxidation Reactor*) para o etanol

Após sair do reator LTS, o gás de síntese ainda apresenta 0,12% de fração molar do componente de monóxido de carbono. O reator PROX objetiva diminuir essa fração molar a níveis aceitáveis na entrada da célula a combustível. Neste reator ocorre a oxidação do CO em CO<sub>2</sub> e a oxidação do H<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>O, simultaneamente, conforme as reações (6) e (7).



O modelo do reator PROX para o etanol está ilustrado no HYSYS na fig. (9).

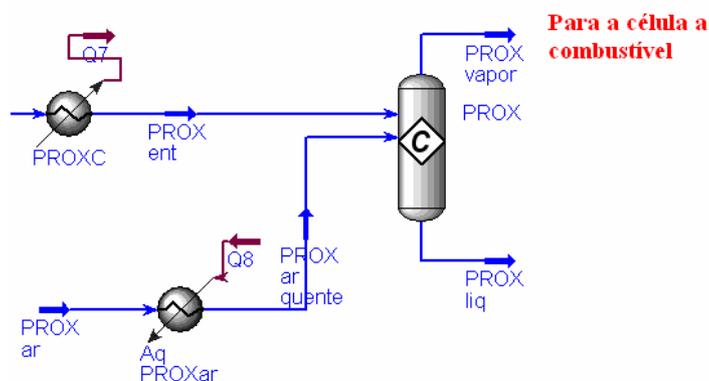


Figura 9. O Reator de Oxidação Preferencial para o Etanol

#### 2.3.1 Otimização do reator de Oxidação Parcial (*Partial Oxidation Reactor*) para o etanol

Sendo o CO nocivo aos catalisadores presentes na célula a combustível, deve-se procurar minimizar a presença desse gás nos produtos da reforma. A minimização do CO no reator PROX é feita através do aumento do fluxo molar do ar.

A figura (10) apresenta o resultado da oxidação do CO, com o fluxo molar do ar está variando de 0 a 1kgmol/h.

De acordo com a figura (10), a fração molar do componente do monóxido de carbono não varia com o fluxo molar de ar que entra no reator PROX, enquanto que a fração molar do componente de hidrogênio diminui com o aumento do fluxo molar do ar na entrada do reator PROX. Portanto, o fluxo molar do ar escolhido é de 0,00 kgmol/h.

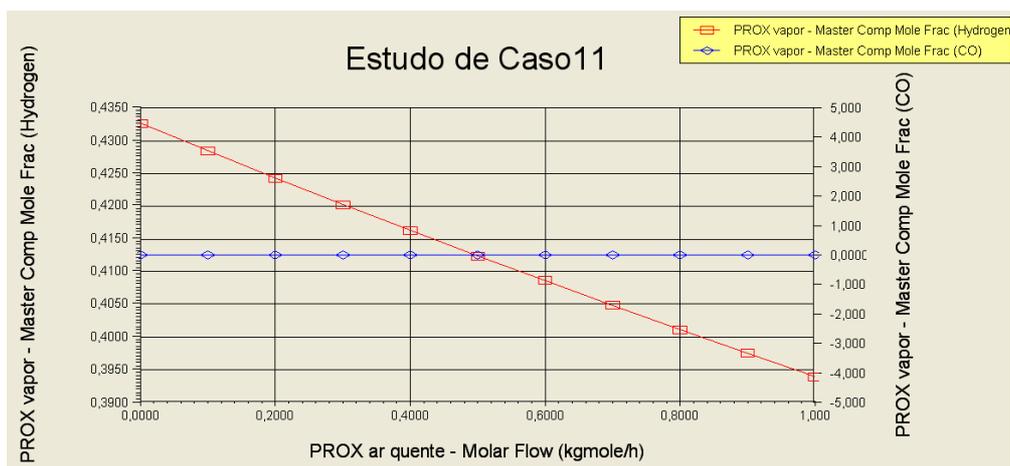


Figura 10. Fração Molar de CO em Função do Fluxo Molar do Ar

### 3. RESULTADOS E DISCURSÕES

No modelo estudado, os melhores resultados são obtidos adotando-se com a razão ar/etanol a 4,0 e razão água/etanol igual a 2,0. Nestas condições, na saída do reator ATR, o  $C_2H_5OH$  é convertido em gás de síntese com a seguinte composição: 32,17% de  $H_2$ , de 8,40% de  $CO_2$  e 11,19% de  $CO$ .

Logo a seguir, o gás de síntese entra nos reatores de deslocamento, onde o  $CO$  reage com o vapor de água, resultando em  $CO_2$  e  $H_2$ . Assim, a fração molar do  $CO$  é reduzida de 11,19% para 0,12%, enquanto que a fração molar do  $CO_2$  e do  $H_2$  aumentaram, respectivamente, de 8,40% para 19,46% e de 32,17% para 43,24%. Simultaneamente, a fração molar de vapor d'água diminui de 16,78% para 5,72%. Por fim, no reator PROX o ar é injetado oxidando o  $CO$  em  $CO_2$  e  $H_2$  em  $H_2O$ . Na tabela (1), podemos analisar a evolução da fração molar dos componentes na saída de cada um dos reatores.

Tabela 1. Evolução da Fração Molar (%) dos Componentes na saída de cada um dos Reatores na Reforma do Etanol

Componente	ATR	HTS	MTS	LTS	PROX
$C_2H_5OH$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$O_2$	0,53	0,53	0,53	0,53	0,47
$H_2O$	16,78	11,55	8,53	5,72	5,72
$H_2$	32,17	37,40	40,42	43,24	43,26
$CO_2$	8,40	13,63	16,65	19,46	19,59
$CO$	11,19	5,96	2,94	0,12	0,00
$N_2$	30,93	30,93	30,93	30,93	30,95

#### 3.1 Perfil de Temperatura no Processo de Reforma do Etanol

O perfil de temperatura do combustível, no processo de reforma do etanol, é ilustrado na fig. (11). Com a razão ar/etanol igual a 4,0 e com a razão água/etanol igual a 2,0, a temperatura na saída do reator ATR é de  $567^\circ C$  - que é superior à temperatura de ativação das reações no ATR, tal como mencionado anteriormente. O gás de síntese é depois resfriado a  $400^\circ C$ ,  $300^\circ C$ ,  $100^\circ C$  e  $60^\circ C$ , através dos resfriadores HTSC, MTSC, LTSC e PROXC, respectivamente. Essas temperaturas devem ser inferiores à temperatura de saída ATR, HTS, MTS e LTS - para atenuar a reação inversa da reação de deslocamento WGS (5).

No HTS, a temperatura de entrada é  $400^\circ C$ , enquanto que a de saída é  $459,9^\circ C$ . Esse aumento na temperatura é ocasionado pela natureza exotérmica da reação de deslocamento do vapor d'água. O mesmo perfil é mostrado pelos reatores MTS e LTS. Existe também um ligeiro aumento na temperatura na saída do reator PROX é gerado pelas reações exotérmicas de PROX (reações 6 e 7). A temperatura de saída do reator PROX é de  $71^\circ C$ . Esta temperatura está dentro do intervalo de operação da PEMFC.

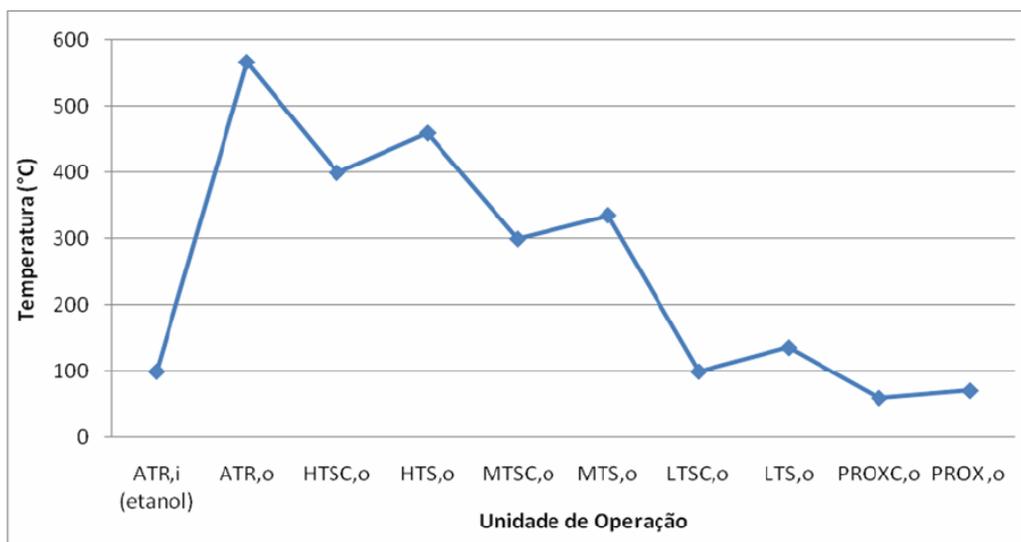


Figura 11. Perfil de Temperatura nas Etapas do Processo de Reforma do Etanol

### 3.2 Fluxo Molar dos Componentes do Gás Síntese no Processo de Reforma do Etanol

A figura (12) apresenta a variação de todos os componentes no processo de reforma (desde a entrada do reator ATR até a saída do reator PROX). O principal objetivo do processo de reforma é o de maximizar a produção de  $H_2$  e, ao mesmo tempo, reduzir a concentração de CO o mínimo possível. Portanto, é importante acompanhar as concentrações de  $H_2$  e CO. A figura (12) revela que o fluxo molar do  $H_2$  aumenta após a saída do reator ATR, enquanto o fluxo molar do CO diminui. Imediatamente após o ATR, o gás síntese passa por um sistema de purificação do CO, constituído por três reatores de deslocamento em que o CO é convertido em  $CO_2$  e o vapor d'água em  $H_2$ . Por essa razão, o fluxo molar do CO diminui, enquanto o do  $H_2$  aumenta na saída do reator LTS. Na saída do reator PROX, o fluxo molar do CO chega à zero, enquanto o do  $H_2$  continua igual ao da entrada do reator PROX.

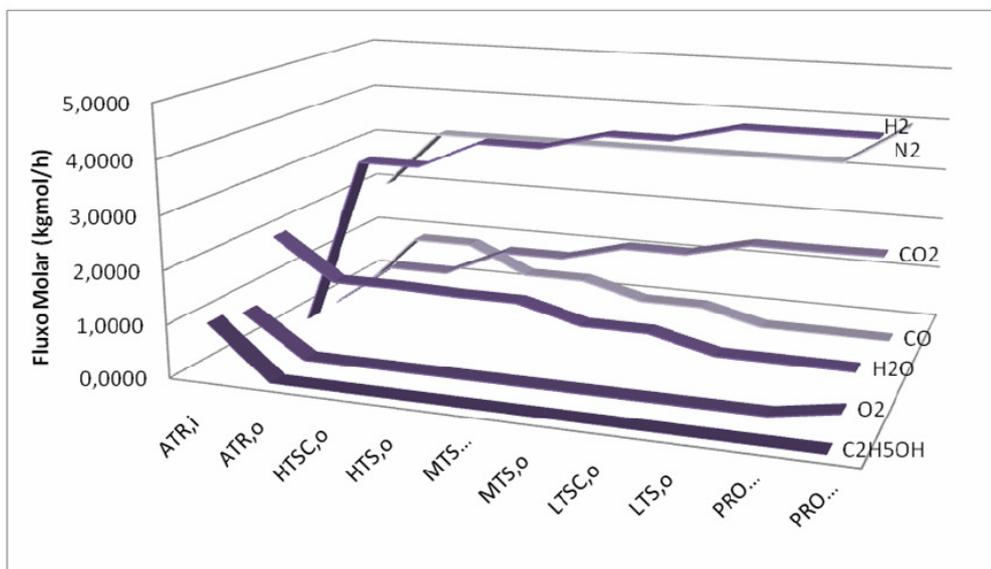


Figura 11. Fluxo Molar dos Componentes no Processo da Reforma do Etanol

### 3.3 Eficiência no Processo de Reforma do Etanol

A eficiência total do processo de reforma será o produto das eficiências dos reformadores, conforme apresentado na eq. (8):

$$\eta_{\text{reformador}}(\%) = 100 \times (VM_{\text{reagentes}} \times PCI_{\text{reagentes}}) / (VM_{\text{produtos}} \times PCI_{\text{produtos}}) \quad (8)$$

onde: VM = Vazão mássica (kg/h); PCI= Poder Calorífico Inferior (kJ/kg);  $\eta$  = Eficiência (%).

Os dados, contendo as vazões mássicas dos reagentes e dos produtos e os seus PCIs, respectivamente, estão na tab. (2). Esses dados foram retirados do HYSYS.

**Tabela 2. Dados das Vazões Mássicas dos Reagentes e dos Produtos e seus Respectivos PCIs na Reforma do Etanol**

Reator	Reagentes	Vazão Mássica (kg/h)	PCI (kJ/kg)	Produtos	Vazão Mássica (kg/h)	PCI (kJ/kg)
ATR	Etanol	46,07	26820	ATR out	197,50	5663
	Água	36,03	0	ATR rest	0	5663
	Ar	115,04	0			
HTS	HTS in	197,50	5663	HTS out	197,50	5552
MTS	MTS in	197,50	5552	MTS out	197,50	5487
LTS	LTS in	197,50	5487	LTS out	197,50	5428
PROX	PROX in	197,50	5428	PROX out	197,50	5410
	PROX ar	0	0	PROX liq	0	5410

Substituindo os dados da tab. (2) na eq. (8), obtêm-se as eficiências dos reatores e a eficiência total da reforma do etanol. O resultado está relatado na tab. (3).

**Tabela 3. Eficiência dos Reformadores e a Eficiência Total da Reforma do Etanol**

Reator	ATR	HTS	MTS	LTS	PROX
Eficiência (%)	90,52	98,04	98,84	98,91	99,67
Eficiência Total da Reforma (%)				86,48	

### 3.4 Comparação dos Resultados Obtidos com os Resultados da Literatura

Na tabela (4) mostra a comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com os resultados encontrados por ADAM (2006). Pode ser visto pela tab. (4) que os resultados das frações molares do H<sub>2</sub> e do CO são diferentes. Essa diferença se deve pela utilização de parâmetros diferentes no processo de reforma, como por exemplo, a razão ar/etanol que no trabalho de ADAM (2006) é igual a 5,5.

**Tabela 4. Comparação de Resultados**

Trabalho	Fração Molar de H <sub>2</sub> (%)	Fração Molar de CO (ppm)	Eficiência do Processo de Reforma (%)
Presente Trabalho	43,26	0	86,48
ADAM (2006)	34,00	10	83,67

## 4. CONCLUSÕES

O presente trabalho simulou e otimizou a reforma autotérmica do etanol para a produção de hidrogênio para aplicações em células a combustível tipo PEMFC.

As principais contribuições desta pesquisa, para a simulação de instalações de produção de hidrogênio e aplicações em PEMFC, são as seguintes:

- A simulação do modelo de planta de produção de hidrogênio, utilizando a reforma autotérmica do etanol, usando Aspen HYSYS 2006, foi desenvolvida satisfatoriamente.
- As razões ótimas para ar/etanol e água/etanol obtidas nesse trabalho foram 4,0 e 2,0, respectivamente, a fim de que se produza uma fração molar de 43,26% de hidrogênio e zero de monóxido de carbono.
- Com os parâmetros ótimos, a eficiência no processo de reforma do etanol foi de 86,48%.

## 5. REFERÊNCIAS

ADAM, M. S. B. "Simulation and Optimization of Ethanol Autothermal Reformer for Fuel Cell Applications". Malásia: Universiti Teknologi Malaysia, 2006.

- ERSOZ, A. e AKGÜN, F. e GÜNEM, E. "Thermodynamic Efficiency Analysis of a Hydrogen Production System Fueled With Hydrocarbon Fuels For Fuel Cell Applications". Istanbul: "Energy Institute", 2007.
- ERSOZ, A. e OLGUN, H. e OZDOGAN, S. e GUNGOR, C. e AKGUN, F. e TIRIS, M. Autothermal reforming as a hydrocarbon fuel processing option for PEM fuel cell. Istanbul: "Journal of Power Sources", 2003.
- GHENCIU, A. F., "Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems", Current Opinion in Solid State and Material Science, vol. 6, pp. 389-399, 2002.
- HAMID, M.K.A e IBRAHIM, N. e KAMARUL, A.I. e AHMAD, A. "Simulation of hydrogen production for mobile fuel cell applications via autothermal reforming of methane". Malásia: Universiti Teknologi Malaysia, 2006.
- HOANG D. L. e CHAN S. H. "Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications, Applied Catalysis A: General", 268, pp. 207-216, 2004.
- NORONHA, Fábio Bellot. Produção de Hidrogênio. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia, 2006.
- ZHIGANG, Q., Kaufman, A., "CO-tolerance of low-loaded Pt/Ru anodes for PEM Fuel Cells", Journal of Power Sources, vol. 113, pp. 115-123, 2003.

**Abstract:** *In this paper, a model for simulating hydrogen producing by Autothermal Reforming of ethanol for fuel cell applications has been developed with the help of Aspen HYSYS 2006. In this case study, the PEM fuel cell system consists of an auto-thermal reactor, three-shift reactors and at the end of a partial oxidation reactor. The purpose of this study is to identify the influence of various operating parameters such as Air/Fuel and Steam/Fuel ratios on the system performance. From the steady state model optimization an optimized reaction composition, in terms of hydrogen production and carbon monoxide concentration, corresponds to A/F ratio of 4.0 and S/F ratio of 2.0. Under this condition, ethanol conversion of 100%, H<sub>2</sub> yield of 43.3 % on wet basis can be achieved. The fuel processor efficiency is about 86 % under these optimized conditions. In this work, a system to evaluate the auto-thermal reforming of ethanol was modeled for hydrogen production for use in fuel cells PEMFC type.*

**Keywords:** *Hydrogen, Autothermal Reforming of ethanol, Aspen HYSYS simulation.*

## DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

Os trabalhos escritos em português ou espanhol devem incluir (após direitos autorais) título, os nomes dos autores e afiliações, o resumo e as palavras chave, traduzidos para o inglês e a declaração a seguir, devidamente adaptada para o número de autores.