

TERMODINÂMICA DO USO DO HIDROGÊNIO OBTIDO VIA REFORMA DE ETANOL PARA APLICAÇÕES EM SISTEMAS COM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dr. Ennio Peres da Silva

Laboratório de Hidrogênio – Instituto de Física IFGW/UNICAMP
Cx Postal 6039 CEP 13083-970
Campinas – São Paulo
email: lh2ennio@ifi.unicamp.br

Dr. Flávio Maron Vichi

Instituto de Química – USP
CX Postal 26077 CEP:05513-970
São Paulo, SP
email: fmvichi@iq.usp.br

Msc. João Carlos Camargo

Planejamento de Sistemas Energéticos DE/FEM/UNICAMP
Rua Mendeleiev s/n Cidade Universitária Zeferino Vaz – Campinas – São Paulo
email: joaoc@fem.unicamp.br

Msc. Carla Kazue Nakao Cavaliero

Planejamento de Sistemas Energéticos DE/FEM/UNICAMP
Rua Mendeleiev s/n Cidade Universitária Zeferino Vaz – Campinas – São Paulo
email: cavaliero@alfa.hydra.com.br

Iaponira Rando Carolino

Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP
email: cahuepopo@bestway.com.br

Resumo: Atualmente novas perspectivas para a utilização do etanol foram abertas com o desenvolvimento da tecnologia das células a combustível para fins comerciais. Essa tecnologia emergiu como a mais promissora para produzir energia elétrica com alta eficiência e baixo impacto ambiental. Nas aplicações estacionárias ou automotivas, a fase de transição dos sistemas tradicionais para os com células a combustível se dará provavelmente através da utilização de hidrogênio obtido por eletrólise da água ou através da reforma de algum combustível como metanol, etanol, gasolina, etc., dos quais o hidrogênio necessário para o funcionamento da célula será extraído sendo o etanol, portanto, um candidato natural para fornecer o hidrogênio para as células a combustível. Este trabalho faz o balanço energético do sistema de reforma calculando a eficiência total do conjunto reformador/célula a combustível levando em conta a energia térmica que deve ser fornecida e a que pode ser retirada nas diversas etapas do processo. Tendo em vista o custo mais elevado destes sistemas, é de fundamental importância que o processo apresente excelente desempenho termodinâmico, de forma que o ganho em eficiência venha a compensar o aspecto econômico.

Palavras chave: Reforma do etanol, células a combustível, eficiência termodinâmica.

1. Introdução

Os crescentes danos ambientais associados aos processos de extração, processamento, transporte e utilização dos combustíveis tradicionais, notadamente aqueles derivados do petróleo, tem levado a uma busca de alternativas energéticas que mitiguem estes danos e que garantam energia de maneira perene, com destaque para as fontes renováveis. Assim a energia solar, seja no aproveitamento fotovoltaico ou térmico, a hidroeletricidade, a biomassa, a energia eólica, a energia geotérmica e das marés, têm alcançado proeminência nas discussões como alternativas energéticas que se encaixem em um desenvolvimento sustentável. Contudo, as fontes renováveis de energia têm ainda uma participação tímida no cenário energético mundial. A dependência dos combustíveis fósseis continuará ainda por algum tempo. Destarte, retirar energia desses combustíveis com maior eficiência e com menor impacto ambiental negativo têm levado a comunidade científica internacional à pesquisa de novas tecnologias, que substituam as pouco eficientes formas de geração de energia elétrica através da combustão de hidrocarbonetos ou carvão. Dentre estas novas tecnologias estão as células a combustível.

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que transforma energia química em eletricidade. Utilizando na maioria dos casos o hidrogênio em combinação com o oxigênio do ar, produz energia elétrica, calor e água, num processo de eletrólise reversa. Sua eficiência de transformação é superior aos dispositivos tradicionais que utilizam a combustão como uma etapa térmica intermediária para retirar energia de um combustível fóssil Appleby (1990). No entanto toda uma infra-estrutura de produção, transporte e armazenagem de hidrogênio precisa ser construída. Por sua dificuldade natural de armazenamento como gás, alternativas de extração do hidrogênio de combustíveis líquidos têm sido largamente estudadas. A retirada do hidrogênio de um combustível fóssil através de um processo de reforma capacitaria a célula de combustível a trabalhar com as atuais opções de energéticos derivados do petróleo, do gás natural e do carvão, além de permitir a ampliação do uso das fontes renováveis de energia como a hidroeletricidade, a energia solar fotovoltaica e a energia eólica, das quais pode-se obter hidrogênio através da eletrólise da água. Mesmo utilizando hidrocarbonetos como combustíveis primários, as emissões de gases como CO₂, NO_x, SO_x seriam menores utilizando células a combustível do que as formas tradicionais de queima desses combustíveis para gerar eletricidade. Elas também produzem menor nível de ruído por ser uma forma estática de conversão de energia Reis (2000).

Nesse contexto, o etanol surge como uma alternativa interessante principalmente para o Brasil pois trata-se de um combustível renovável que já conta com toda uma infra-estrutura de produção, transporte e comercialização.

Evidentemente não se pode no momento comparar economicamente os custos de investimento entre estas tecnologias, uma vez que as tecnologias tradicionais possuem mais de um século de desenvolvimento e investimentos em redução de custos, enquanto a tecnologia das células a combustível é muito recente e somente agora tem recebido investimentos importantes. De qualquer forma, os custos de operação dos sistemas com células a combustível, envolvendo os custos de operação e manutenção (O&M) e os custos dos combustíveis devem ser inferiores ou equivalentes aos tradicionais, sob pena de se tornar uma tecnologia inviável economicamente.

Os custos de O&M para as células a combustível podem ser considerados semelhantes aos dos sistemas tradicionais, senão inferiores, uma vez que os sistemas com células possuem poucos componentes móveis (algumas bombas e ventiladores), apresentando pouco desgaste de componentes. Com relação aos custos dos combustíveis, é necessário especificar-se qual deles será utilizado no sistema com células a combustível. Neste trabalho será considerado o uso do etanol obtido da cana de açúcar, principal combustível líquido renovável produzido no mundo. A Figura 1 mostra uma estimativa do custo do kWh gerado com o uso das células a combustível tipo PEM com sistema de reforma de etanol, em função da eficiência total do sistema (reformador + células), comparado com dois dos sistemas tradicionais de pequeno porte: gerador com motor de combustão interna (gasolina e Diesel). O gráfico mostra o custo de geração levando em conta apenas o custo do combustível e as eficiências de conversão de cada processo.

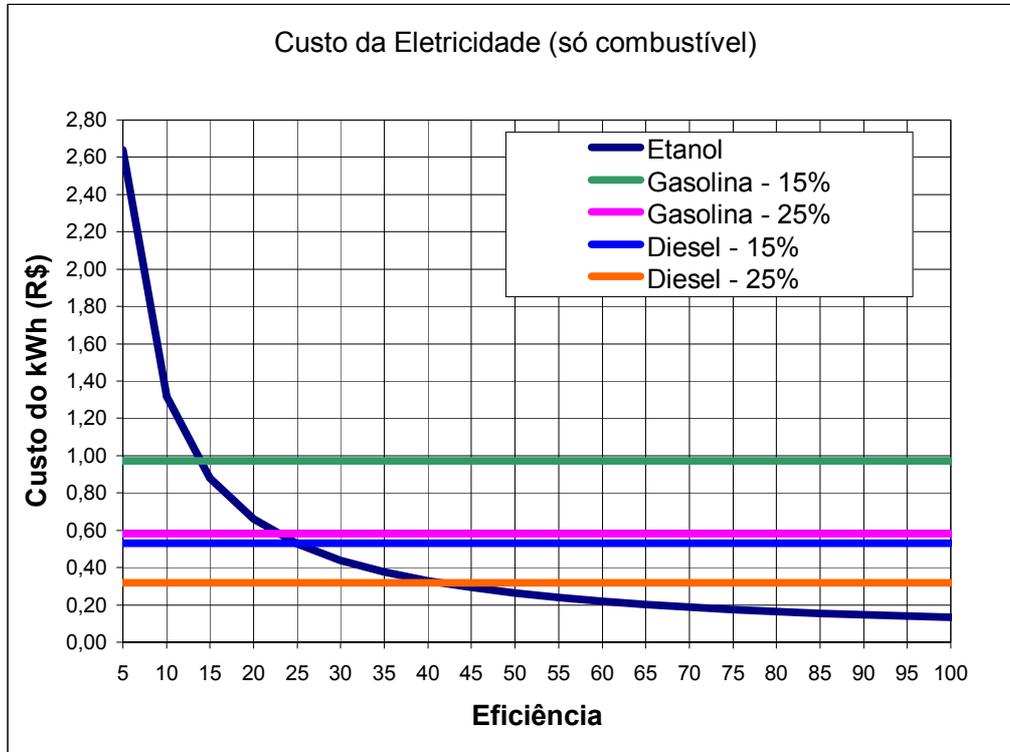


Figura 1- Estimativa do custo da geração de energia elétrica por alguns sistemas, considerando apenas o custo do combustível. Fonte ANP 2002 (custo dos combustíveis).

2. O processo de reforma do etanol

O etanol é reformado numa reação geral do tipo:



A reação de reforma do etanol, Eq. (1), pode ser representada pelas seguintes reações parciais:



As Eq. (2) e (3) representam as etapas intermediárias principais do processo de reforma pois as reações que acontecem no reformador são complexas (Fishtik, et al 2000). A mistura água/etanol no reformador deve ser aquecida a temperaturas superiores a 550 K. A partir de 650 K a produção de hidrogênio cresce rapidamente (García et al 1991). A proporção água/etanol de acordo com a Eq. (1), tem sido abordada por alguns autores (García et al, 1991; Vasudeva et al, 1996; Ioannides et al, 2000) que mostram que quanto maior a relação molar água/etanol, maior a produção de hidrogênio e menor a incidência de compostos como CH_3CHO , CH_4 , C_2H_4 e carbono no produto da reação. Uma relação de 2,8 foi encontrada por Ioannides (Ioannides et al 2000) quando o reformador queima uma parte do hidrogênio não aproveitado na célula a combustível para gerar a energia necessária para a reforma. No caso de um reformador que queima uma parte do próprio etanol, a proporção água/etanol situa-se entre 0 e 1. Isto porque a própria reação de queima do etanol produz água adicional.

3. Análise termodinâmica do processo

A Figura 2 apresenta o esquema geral do processo de reforma do etanol e da conversão do hidrogênio em energia elétrica na célula a combustível. Os fluxos dos reagentes foram estabelecidos de maneira a se ter uma produção de energia elétrica de unidades de kW, correspondentes a um sistema de pequeno porte, conforme discutido anteriormente. Salienta-se aqui que o enfoque deste trabalho está no processo de reforma do etanol e não nos processos termoquímicos que ocorrem no interior da célula a combustível. Como hipótese de trabalho, a célula a combustível empregada é do tipo membrana de troca de prótons (PEMFC) operando com eficiência de conversão de 50% e temperatura de 80 °C.

A temperatura de reforma utilizada, 873 K, foi adotada a partir dos resultados obtidos experimentalmente no Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP, com o uso de catalisadores próprios. Da mesma forma, as reações adotadas foram aquelas condizentes com resultados experimentais anteriores, que estão de acordo com as reações mais prováveis descritas por Fishtik, et al, (2000), a saber:

Reações de reforma do etanol (Reação A) nas condições padrões:



Reação de conversão do CO (Reação B) nas condições padrões:



Reação de conversão do CH₄ (Reação C) nas condições padrões:



As grandezas Q' referem-se aos fluxos de calor (kJ) retirados ou fornecidos em cada etapa do processo. Na Tabela 1 estão os valores destas grandezas, calculadas para as condições especificadas no esquema geral.

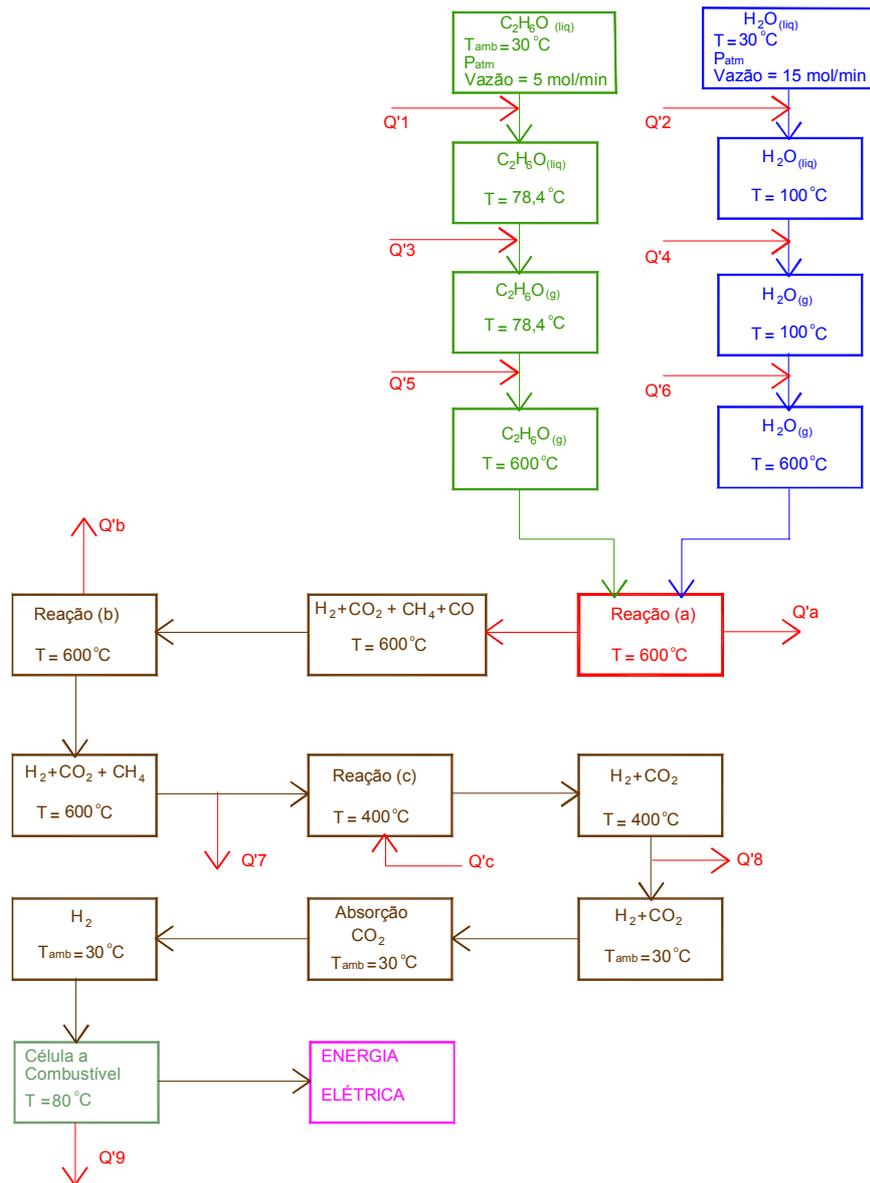


Figura 2- Esquema geral do processo de geração de energia elétrica a partir da reforma do etanol.

Tabela 1- Fluxos de energia do processo

Fluxo	Especificação	Temperatura (K)	Energia (kJ)*
Q'1	Aquecimento do álcool líquido	298 a 351	34,98
Q'2	Aquecimento da água líquida	298 a 373	84,82
Q'3	Vaporização do álcool	351	196,73
Q'4	Vaporização da água	373	609,53
Q'5	Aquecimento do vapor de álcool	351 a 873	290,22
Q'6	Aquecimento do vapor de água	373 a 873	277,35
Q'7	Redução da temperatura dos gases	873 a 673	242,10
Q'8	Resfriamento do H ₂ e do CO ₂	673 a 298	493,59
Q'9	Energia térmica liberada pela célula	353	4.126,38

* Valores absolutos. Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 2 apresenta as energias envolvidas nas reações do processo, calculadas para as condições explicitadas no esquema geral.

Tabela 2- Calores de reação nas condições de operação

Reação	ΔH_R padrão (kJ/mol)	T (K)	ΔH_R (kJ/mol)
A	- 174,73	873	- 116,68
B	- 18,08	873	- 57,08
C	211,32	673	140,06

Com os valores calculados pode-se estimar os limites termodinâmicos da eficiência total do processo, tomando-se como energia útil a energia elétrica produzida pela célula ($E_{elétrica}$), operando a uma eficiência de 50% de conversão da energia química em energia elétrica (portanto $E_{elétrica} = Q_9$). Neste caso a eficiência mínima corresponderá ao fornecimento de todas as energias de cada etapa, incluindo a energia química contida no etanol, sem nenhum aproveitamento daquelas retiradas do processo:

$$Eficiência_{mínima} = \frac{E_{elétrica}}{\sum \Delta H_{e\text{tan ol}} + Q'_1 + Q'_2 + Q'_3 + Q'_4 + Q'_5 + Q'_6 + Q'_c} = 0,467 \quad (11)$$

No caso da eficiência máxima, as energia liberadas no processo (Q'_7 , Q'_8 , Q'_9 , Q_a e Q_b) serão utilizadas para abater as energia fornecidas na forma de calor, ou seja,

$$Eficiência_{máxima} = \frac{E_{elétrica}}{\Delta H_{e\text{tan ol}}} = 0,604 \quad (12)$$

À primeira vista este resultado pode parecer ilógico, na medida em que a eficiência adotada para a célula a combustível foi de 50%, o que implica em uma eficiência para o processo de reforma de 120,8%. Em princípio esta eficiência é possível, uma vez que se está utilizando na reforma parte da energia térmica liberada pela célula, o que equiivale a se ter uma eficiência para a célula de mais de 50%.

Tem-se portanto que a eficiência global do processo, no qual apenas metade do hidrogênio produzido será utilizado na geração de energia elétrica, situa-se entre 47 e 60%. Esta faixa de eficiência deve ser entendida como referente a um processo reversível, uma vez que não foram consideradas as perdas térmicas e elétricas de cada processo, sabidamente inevitáveis.

Na prática, dificilmente a eficiência máxima será alcançada, seja por causa das perdas térmicas, seja pelo fato de que não se consegue substituir, a partir da energia liberada, toda a energia utilizada na reforma, principalmente aquela extraída da célula a combustível, pois a temperatura típica envolvida é de apenas 353 K no caso de células tipo membrana de polímero condutor (PEM). Neste caso será possível apenas compensar Q'_1 e Q'_3 para o etanol (com a utilização do próprio etanol como fluido térmico ou operando a célula a uma temperatura um pouco superior, em torno de 373 k, com pressurização) e parte de Q'_2 para a água (de 298 a 353 K, aproximadamente 5/7 da energia total). Já Q'_7 e Q'_8 poderão ser totalmente utilizados, uma vez que as temperaturas envolvidas são iguais ou superiores a 673K.

Com relação às perdas térmicas, estas serão maiores às altas temperaturas, afetando principalmente o aproveitamento das energias Q'_7 e Q'_8 , mesmo porque nas trocas com a célula há suficiente disponibilidade de calor para compensar as perdas ao meio ambiente. Estimando-se então que apenas metade de Q'_7 e Q'_8 poderá ser utilizada, a eficiência esperada neste caso será:

$$Eficiência_{estimada} = \frac{E_{elétrica}}{\sum \Delta H_{e\text{tan ol}} + \frac{2}{7}Q'_2 + Q'_4 + Q'_5 + Q'_6 + Q'_c - \frac{1}{2}Q'_7 - \frac{1}{2}Q'_8} = 0,474 \quad (13)$$

Como se pode observar, esta eficiência está muito próxima da mínima, sendo possível então pensar-se em uma eficiência global de processo em torno de 47%.

4. Análise dos resultados e conclusões

Os resultados da análise termodinâmica do processo de geração de energia elétrica através de célula a combustível alimentada por hidrogênio obtido da reforma do etanol mostraram ser possível a obtenção de eficiências superiores a 40% o que, conforme a análise do custo da geração de eletricidade (Fig. 1), levando-se em conta apenas o preço dos combustíveis, é suficiente para obter-se a viabilidade econômica destes sistemas frente aos processos tradicionais de pequeno porte (gasolina e óleo Diesel).

Quanto aos custos dos investimentos (custos dos sistemas completos), os sistemas com reformadores e células a combustível são algumas vezes superiores, principalmente em sistemas de pequeno porte. Entretanto são esperadas significativas reduções nos custos destes equipamentos, seja pelos avanços tecnológicos já obtidos em laboratórios, seja

pela economia de escala que se verificará com o aumento das instalações destes sistemas, o que sempre ocorre com tecnologias emergentes.

5. Simbologia e valores adotados

Símbolo	Descrição	Valores adotados
Φ_{al}	Fluxo molar etanol	5 moles/h
Φ_{ag}	Fluxo molar água	15 moles/h
C_1	Calor específico etanol	0,680 cal/g °C = 0,1310 kJ/mol °C
C_2	Calor específico água	1,0 cal/g °C = 0,0754 kJ/mol °C
$\Delta T_1 \text{ --- } T_{1*}$	Varição temperatura etanol	298 --- 351,4 K
$\Delta T_2 \text{ --- } T_{2*}$	Varição temperatura água	298 --- 373 K
L_3	Calor latente vaporização etanol	204,3 cal/g = 39,3467 kJ/mol
L_4	Calor latente vaporização água	539,2 cal/g = 40,6354 kJ/mol
C_5	Cap. calorífica etanol	$6,990 + 39,741E-3 * T - 11,926E-6 * T^2$
C_6	Cap. calorífica água	$7,30 + 2,46E-3 * T$
$T_5 \text{ --- } T_{5*}$	Varição temperatura T_5	351,4 --- 873 K
$T_6 \text{ --- } T_{6*}$	Varição temperatura T_6	373 --- 873 K
$\Phi_{7(CH_4)}$	Fluxo molar metano	6 moles/h
$\Phi_{7(CO_2)}$	Fluxo molar dióxido de carbono	4 moles/h
$\Phi_{7(H_2)}$	Fluxo molar hidrogênio	6 moles/h
$\Phi_{7(H_2O)}$	Fluxo molar água	12 moles/h
$T_7 \text{ --- } T_{7*}$	Varição temperatura T_7	873 --- 673 K
$C_7(CH_4)$	Cap. calorífica metano	$3,381 + 18,044E-3 * T - 4,30E-6 * T^2$
$C_7(CO_2)$	Cap. calorífica dióxido carbono	$10,57 + 2,10E-3 * T - 2,06E+5 * T^{-2}$
$C_7(H_2)$	Cap. calorífica hidrogênio	$6,52 + 0,78E-3 * T + 0,12E+5 * T^{-2}$
$C_7(H_2O)$	Cap. calorífica água	$7,30 + 2,46E-3 * T$
$\Phi_{7(CO_2)}$	Fluxo dióxido carbono	10 moles/h
$\Phi_{7(H_2)}$	Fluxo hidrogênio	30 moles/h
$T_8 \text{ --- } T_{8*}$	Varição temperatura T_6	673 --- 298 K
$C_8(CO_2)$	Cap. calorífica dióxido carbono	$10,57 + 2,10E-3 * T - 2,06E+5 * T^{-2}$
$C_8(H_2)$	Cap. calorífica hidrogênio	$6,52 + 0,78E-3 * T + 0,12E+5 * T^{-2}$
$PC_{al}(298 K)$	Poder calorífico inferior etanol	-1305,6661 kJ/mol
$PC_{H_2}(298 K)$	Poder calorífico inferior hidrogênio	-265,0956 kJ/mol
C_{CO}	Cap. calorífica monóxido carbono	$6,79 + 0,98E-3 * T - 0,11E+5 * T^{-2}$

Fonte: Smith & Van Ness (1980).

6. Referências

- ANP Agência Nacional do Petróleo . Referência disponível na internet: www.anp.gov.br
- Fishtik, I, Alexander A., Datta, R., Geana, D. (2000). "A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions". International Journal of Hydrogen Energy 25, p. 31-45.
- García, E. Y., Laborde, M. A. (1991) "Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis". International Journal Hydrogen Energy 16, n° 5, p. 307-312.
- Ioannides, T., Neophytides, S. (2000). "Efficiency of a solid polymer fuel cell operating on ethanol". Journal of Power Sources 91, p. 150-156.
- Smith & Van Ness (1980) "Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química". Rio de Janeiro: Ed. Guanabara
- Koogan S. A, 1980. Cap. 4: Efeitos Térmicos. p. 98-131.
- Vasudeva, K., Mitra, N. Umasankar, P., Dhingra, S. C. (1996). "Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis". International Journal of Hydrogen Energy 21, n° 21, p. 13-18.

THERMODYNAMICS OF HYDROGEN OBTAINED FROM ETHANOL REFORMING FOR FUEL CELL SYSTEMS APPLICATIONS.

Dr. Ennio Peres da Silva

Hydrogen Laboratory – Physics Institute IFGW/UNICAMP
 Cx Postal 6039 CEP 13083-970
 Campinas – São Paulo – Brazil
 email: lh2ennio@ifi.unicamp.br

Dr. Flávio Maron Vichi
Chemistry Institute – USP
Cx Postal 26077 CEP:05513-970
São Paulo, SP
Email: fmvichi@iq.usp.br

Msc. João Carlos Camargo
Energetic Systems Planning DE/FEM/UNICAMP
Rua Mendeleiev s/n Cidade Univeristária Zeferino Vaz – Campinas – São Paulo – Brazil
email: joaoc@fem.unicamp.br

Msc. Carla Kazue Nakao Cavaliero
Energetic Systems Planning DE/FEM/UNICAMP
Rua Mendeleiev s/n Cidade Univeristária Zeferino Vaz – Campinas – São Paulo
email: cavaliero@alfa.hydra.com.br

Iaponira Rando Carolino
Faculty of Chemistry Engineering – UNICAMP
email: yaponira@hotmail.com

Abstract.. New perspectives for ethanol utilization have been recently opened with the development of fuel cell technologies for commercial purposes. Fuel cells have emerged as one of the most innovative technologies to produce electricity with high efficiency and low environmental impact. In stationary or vehicular applications, the transition from the traditional systems to fuel cell systems will probably happen through the utilization of hydrogen obtained from water electrolyses or through some liquid fuel, such as ethanol, methanol, gasoline, etc, which will be reformed to produce hydrogen. As such, ethanol is a natural candidate for providing hydrogen to the fuel cell. In this paper we report the energy balance of an ethanol reforming system, with estimates of the overall efficiency of the reformer/fuel cell assembly. The thermal energy that must be supplied or taken from different stages of the process is taken into account. With respect to system cost, it is important that a high efficiency be achieved in order to compensate for the higher cost of the reformer/fuel cell assembly.

Keywords: Ethanol reform, fuel cells, thermodynamics efficiency.