

## ANÁLISE E MODELAGEM DE REFORMADOR COMPACTO DE ETANOL PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

**FIGUEROA, P. R. F.**

Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmico – LabCET. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, CEP 88040-900, Florianópolis-SC, Brasil. Tel: +55 48 3331 9390 ramal 209. Email: [renzo@labcet.ufsc.br](mailto:renzo@labcet.ufsc.br)

**OLIVEIRA, A. A. M.**

Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmico – LabCET. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, CEP 88040-900, Florianópolis-SC, Brasil. Tel: +55 48 3331 9390 ramal 209. Email: [amirol@emc.ufsc.br](mailto:amirol@emc.ufsc.br)

**Resumo.** O objetivo deste estudo é analisar a reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio e dimensionar os principais componentes de um reformador compacto de etanol capaz de alimentar uma célula a combustível para a geração de 1 kW de eletricidade. Para isto, inicialmente avaliam-se os limites termodinâmicos da reforma a vapor de etanol, visando determinar os limites superiores de concentração de hidrogênio e subprodutos e visando selecionar as condições de concentração de reagentes, especificadas pela razão molar água-etanol na mistura reagente, temperatura e pressão do processo, a fim de maximizar a produção de hidrogênio, minimizar a produção de monóxido de carbono e inibir a formação de carbono sólido. A seguir, uma análise baseada na aplicação da Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica permite verificar as condições de equilíbrio das reações químicas na reforma a vapor e fornece as taxas de transferência de calor necessárias para a operação dos subsistemas de evaporação e reforma de etanol. Então, se analisa e se dimensiona o reator catalítico de reforma, baseando-se na aplicação da equação de conservação da massa das espécies químicas e em um modelo para a cinética química da reforma de etanol.

**Palavras chaves:** Hidrogênio, células a combustível, etanol, reforma a vapor.

### 1. Introdução

As células a combustível funcionam através de uma reação eletroquímica, convertendo a energia química do combustível em eletricidade sem partes móveis nem ruídos. O combustível mais utilizado é o hidrogênio, que pode ser gerado por meio de um grande número de processos, envolvendo diversas fontes. Uma das formas para obter o hidrogênio é pela extração a partir de combustíveis como etanol, metanol e hidrocarbonetos. O processo tem grande eficiência energética, diminuindo os impactos ambientais. O Brasil é um dos únicos países a desenvolver uma infraestrutura para a produção e distribuição de álcool combustível, produzido principalmente a partir de cana de açúcar, com uma produção média de 5931 litros por ano e por hectare (Nipe, 2004). Sendo o etanol um combustível obtido a partir de biomassa, uma fonte renovável e que não contribui para o aumento do inventário de carbono atmosférico, este se torna uma alternativa interessante para a produção de hidrogênio para células a combustível. Como combustível para geração descentralizada, o etanol possui a vantagem de ter uma alta densidade volumétrica de energia, por ser transportado e armazenado em fase líquida na pressão e temperatura ambiente.

A obtenção de hidrogênio a partir do etanol consiste basicamente na quebra da molécula de etanol produzindo moléculas de hidrogênio ( $H_2$ ), água ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e monóxido de carbono (CO). Esta reação é denominada de reação de reforma e tem um caráter endotérmico. A chamada reforma a vapor é realizada na presença de água como reagente e se processa em fase gasosa, em temperaturas da ordem de 700 a 1070 K e pressões de 100 a 120 kPa. Para a evaporação e superaquecimento dos reagentes, por exemplo, água e etanol, e para suprir a energia necessária para manter a reação em temperaturas relativamente elevadas, utiliza-se normalmente uma fonte de calor externa.

O objetivo deste trabalho é analisar as principais características requeridas de um reformador de etanol capaz de alimentar uma célula a combustível para a geração de 1 kW de eletricidade. Para atingir este objetivo, três aspectos devem ser analisados. Inicialmente, os reagentes, água e etanol devem ser aquecidos em fase líquida, vaporizados e superaquecidos à temperatura e pressão da reação de reforma. Em segundo lugar, o reator de reforma deve ser projetado para favorecer a formação de hidrogênio, ao invés de outros produtos indesejados. Em terceiro lugar, a mistura de produtos deve ser purificada a fim de concentrar a fração de hidrogênio que será fornecida à célula a combustível e obter alta eficiência energética global do processo. Neste trabalho somente as duas primeiras etapas são realizadas.

### 2. Análise de equilíbrio químico

A análise termodinâmica tem como objetivo resolver o equilíbrio químico do sistema água, etanol e produtos de reforma, analisando a produção de hidrogênio e demais subprodutos. Examina-se o efeito das variáveis temperatura (T),

pressão (P) e relação de alimentação (R), ou seja a razão entre as concentrações molares de água e etanol nos reagentes, nos produtos obtidos da reforma a vapor. Para esta análise, utilizou-se o programa computacional de equilíbrio químico STANJAN, versão 4.0, o qual se baseia no método do “potencial dos elementos” para encontrar o estado de mínimo da energia livre de Gibbs do sistema. As condições de operação para a análise termodinâmica são apresentadas na tabela 1 Adotaram-se condições semelhantes às empregadas por Vasudeva et al. (1995).

Tabela 1. Condições de Análise.

Variável	Faixa de trabalho
Temperatura (K)	400-1200
Pressão (atm)	1, 2, 5
Taxa de alimentação água-etanol (mole/mole)	0-80

Para o estudo da reforma de vapor, considerou-se que a água (H<sub>2</sub>O) e o etanol (EtOH) estão presentes como reagentes na proporção de 1 mol de etanol e R moles de água, onde R é a razão molar água-etanol. Como produtos, consideraram-se nove espécies químicas que são: hidrogênio (H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), acetaldeído (CH<sub>3</sub>CHO) e carbono sólido (C(s)). Todas as espécies anteriores são assumidas em fase gasosa, com exceção do carbono, que está na fase sólida. Os resultados obtidos foram comparados com trabalhos anteriores realizados por Garcia e Laborde (1990) e Vasudeva et al. (1995).

Na Figura 1, observa-se a influencia da temperatura e a relação de alimentação água-etanol na produção de hidrogênio, quanto maior é a temperatura e a relação de alimentação tem-se mais produção de hidrogênio.

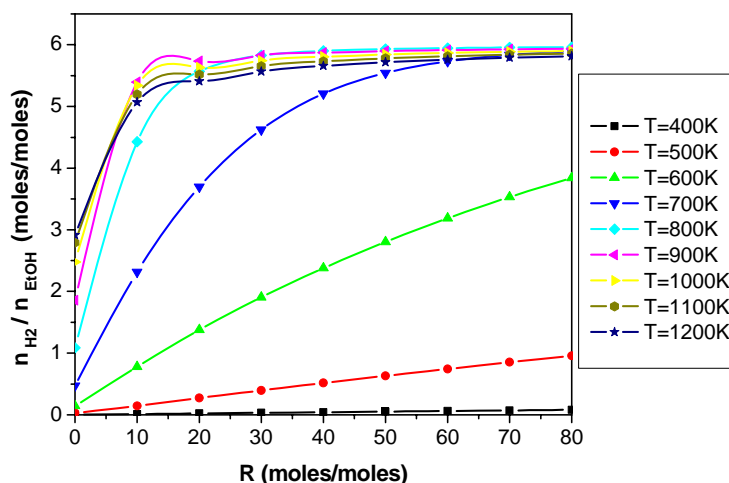


Figura 1. Moles de hidrogênio por mol de etanol na alimentação contra a relação água-etanol nos reagentes (R) (mol/mol) a diferentes temperaturas (T) e pressão (P) de 1 atm.

Na Figura 1, verifica-se também que a produção de hidrogênio é menor na faixa de temperatura entre 400 K e 600 K do que na faixa de temperatura entre 700 K e 1200 K. À medida que se aumenta a relação de alimentação, aproxima-se do valor estequiométrico ou máximo de hidrogênio que se pode obter da reação água-etanol. A análise realizada para hidrogênio também foram feitas para as outras espécies consideradas nos produtos (Figuerola et al, 2005).

Na Tabela 2 apresenta-se um resumo das principais conclusões da análise de equilíbrio químico relacionadas às produções de hidrogênio (H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), carbono sólido (C(s)) e metano (CH<sub>4</sub>). Nesta tabela, ressaltam-se as condições de operação de Temperatura (T), pressão (P) e relação de alimentação (R), mais favoráveis do ponto de vista de cada espécie química.

A análise de equilíbrio químico mostrou que a relação de alimentação e a temperatura são os parâmetros mais importantes na reforma a vapor. Observa-se na Figura 1, que a produção de hidrogênio começa a ser representativa em relações de alimentação maiores que 10 e que temperatura maior que 800 K é ideal para a produção do hidrogênio. O valor da razão de número de moles de hidrogênio por número de moles de etanol em uma relação de alimentação R=20 e a uma pressão de 1 atm é 5,57 moles, e aproxima-se do valor estequiométrico de 6,0. Os resultados obtidos mostraram que o carbono elementar C(s) desaparece a temperaturas maiores de 500 K e altas taxa de alimentação e a produção de metano decresce em temperaturas maiores que 900 K. Por ultimo, o monóxido de carbono que é nocivo para a célula aparece de forma mais expressiva para temperaturas maiores que 700 K. Estes resultados sugerem que a janela de operação deve estar em torno de 800 K e 1 atm, para R maior que 3.

Tabela 2 - Principais conclusões da análise de equilíbrio químico relacionadas à reforma de etanol.

Espécies	Temperatura (K)	Pressão (atm)	Relação de alimentação água-etanol $R = X_{\text{água}}/X_{\text{etanol}}$	Observações
H <sub>2</sub>	$T > 800$	1	$R = \frac{X_{\text{água}}}{X_{\text{etanol}}} > \frac{10}{1}$	Produção de H <sub>2</sub> favorável acima das condições de $T > 800$ K e $R > 10$
CO	$T < 700$	1	$R = \frac{X_{\text{água}}}{X_{\text{etanol}}} > \frac{3}{1}$	A formação de CO começa a ser representativa acima de $T = 700$ K e $R > 3$
C <sub>(s)</sub>	$T > 550$	1	$R = \frac{X_{\text{água}}}{X_{\text{etanol}}} > \frac{3}{1}$	Não há formação de C <sub>(s)</sub> acima de $T > 550$ e $R > 3$
CH <sub>4</sub>	$T > 900$	1	$R = \frac{X_{\text{água}}}{X_{\text{etanol}}} > \frac{10}{1}$	Redução da formação de CH <sub>4</sub> acima de $T > 900$ K e $R > 10$

### 3. Análise de primeira e segunda leis da termodinâmica

Os objetivos desta seção é obter as vazões de água e etanol e a vazão resultante de hidrogênio assim como obter as taxas de transferência de calor necessárias para a produção de 1 kW elétrico em uma célula a combustível PEM acoplada ao reformador. Os valores obtidos são baseados em certa eficiência assumida para a célula PEM. Esta eficiência fornece a vazão requerida de hidrogênio para a produção de 1 kW de potência elétrica. Então, as vazões de água e etanol na entrada do reformador são calculadas com base nos valores de concentração de hidrogênio de equilíbrio na saída do reformador mostrados na Figura 1. Da Primeira Lei da Termodinâmica aplicada à reforma a vapor, obtém-se as taxas de transferência de calor necessárias para aquecer o líquido subresfriado, para produzir vapor saturado, para superaquecer o vapor saturado e para realizar a reforma a vapor a certa temperatura e pressão de reforma. Finalmente, uma análise baseada na Primeira e Segunda Lei permite explicar o caráter endotérmico e exotérmico observado para as reações de reforma. A não ser que explicitamente observado, a pressão será mantida constante em 1 atm. Inicialmente, discute-se rapidamente a geração de potência elétrica na célula PEM.

A eficiência da célula a combustível é calculada pela Equação (1):

$$\eta_{\text{Cel}} = \frac{\dot{W}_{\text{el}}}{\Delta \bar{g}_f \times \dot{n}_{\text{H}_2}} \quad (1)$$

onde  $\dot{W}_{\text{el}}$  é a potência elétrica gerada nos terminais da célula (kW),  $\dot{n}_{\text{H}_2}$  indica a vazão molar de hidrogênio e  $\Delta \bar{g}_f$  é a variação da energia livre de Gibbs por mol de H<sub>2</sub> (kJ/mol).

Para uma célula combustível, a reação global entre hidrogênio e oxigênio, formando água, pode ser escrita, por mol de hidrogênio, como:



A partir do balanço molar pode-se escrever

$$\Delta \bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (\bar{g}_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(\bar{g}_f)_{\text{O}_2} \quad (3)$$

A energia livre de Gibbs de formação não é constante, pois ela varia com a temperatura e o estado dos reagentes e produtos (líquido ou gás). Para a temperatura de 80oC esta vale -226,1 kJ/mol .

A quantidade de hidrogênio necessária para obter uma determinada potência elétrica pode ser calculada utilizando uma estimativa da eficiência da célula. A eficiência da célula depende de parâmetros construtivos desta e de parâmetros de operação, como a temperatura , a umidade relativa das correntes de gases e da potência total de operação. Nota-se que a potência elétrica é o produto da corrente elétrica pela diferença de potencial nos terminais da célula. Enquanto que a diferença de potencial é função de parâmetros físicos e químicos da célula, a corrente depende da demanda acoplada à célula. Quanto maior a corrente, maior são as perdas por efeito joule nas seções condutoras de eletricidade. A eficiência é, portanto um parâmetro que flutua durante a operação de uma determinada célula. Neste trabalho, adota-se um valor médio de eficiência, dentre os valores típicos relatados em Kordesch et al. (1996).

Na Tabela 2, mostra-se os parâmetros utilizados para avaliar as taxas de transferência de calor nas várias regiões da reforma a vapor.

Tabela 2 - Parâmetros de operação do reformador.

Parâmetros	
Pressão ( $P_{ref}$ )	1 atm
Temperaturas ( $T_{ref}$ )	600 K, 700 K, 800 K, 900 K
Relação molar (R)	3-10
Potência ( $\dot{W}_{el}$ )	1 kW

Na Tabela 2,  $P_{ref}$  e  $T_{ref}$  são a pressão e temperatura de reforma e  $\dot{W}_{el}$  é a potência elétrica. A referência utilizada para se obter tais resultados, conforme mostrado acima, é que a reação de reforma produz o hidrogênio necessário que será consumido na célula para gerar a potência requerida de 1 kW, utilizando uma eficiência da célula  $\eta_{cel} = 0,5$  e temperatura de operação  $T_c = 80^\circ\text{C}$ .

### 3.1 Metodologia de cálculo das vazões de água e etanol na reforma a vapor

As vazões de água, etanol e hidrogênio são obtidas a partir das condições assumidas para célula PEM e dos valores de equilíbrio químico relatados na seção 2. A relação entre a massa de água e a de etanol é

$$R_m = \frac{m_{H_2O}}{m_{EtOH}} = \frac{n_{H_2O} \times M_{H_2O}}{n_{EtOH} \times M_{EtOH}} \quad (4)$$

A partir da vazão molar de hidrogênio, a vazão molar de etanol é,

$$\dot{n}_{EtOH} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{n_{H_2}} \quad (5)$$

As vazões mássicas de etanol e a água são por tanto

$$\dot{m}_{EtOH} = \dot{n}_{EtOH} \times M_{EtOH} \quad (6)$$

$$\dot{m}_{H_2O} = R_m \times \dot{m}_{EtOH} \quad (7)$$

onde  $n_{H_2O}$  e  $n_{EtOH}$  são o número de moles de equilíbrio de água e etanol por mol de etanol,  $M_{H_2O}$  e  $M_{EtOH}$  são as massas molares de água e etanol,  $\dot{n}_{H_2O}$  e  $\dot{n}_{EtOH}$  são as vazões molares de água e etanol (mol/s) e  $n_{H_2}$  é a relação molar de hidrogênio por mol de etanol.

A temperatura de reforma e a razão água / etanol influenciam o equilíbrio químico na saída do reformador, alterando a concentração de hidrogênio por mol de etanol utilizado. Com base nestes valores de concentração de hidrogênio em equilíbrio, obtém-se as vazões requeridas para a produção de 1 kW elétrico em função da temperatura do reator, assumindo pressão constante de 1 atm. Na Figura 2, apresenta-se a variação da vazão mássica total em função da temperatura de reforma e da razão água / etanol (R). A vazão mássica total é a soma da vazão mássica de etanol e da vazão mássica da água como reagentes.

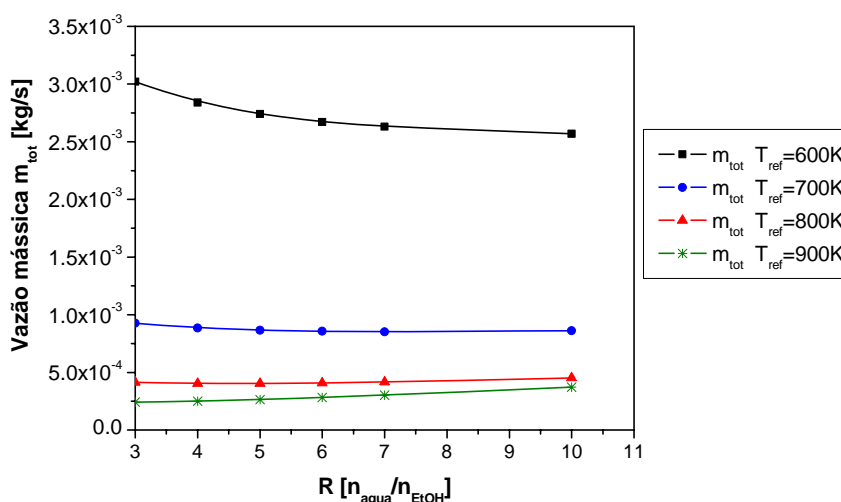


Figura 2. Variação da vazão mássica total em função da temperatura de reforma e a razão água/etanol.

Na Tabela 3 mostra-se um resumo das condições calculadas acima para a geração de 1 kW de potência elétrica. Nas condições de maior produção de hidrogênio e melhor desempenho do reformador. Outros pontos de operação também foram analisados através da variação de parâmetros ao redor desta condição de base.

Table 3 - Parâmetros de operação da célula combustível e do reformador para geração de 1 kW de potência elétrica em uma célula PEM operando a 80°C com eficiência de 50%.

Célula PEM						
Potência elétrica gerada	$\dot{W}_{el}$	kW	1			
Eficiência	$\eta_{cel}$	adm.	0,5			
Temperatura de operação	$T_C$	°C	80			
Variação da energia livre de Gibbs	$\Delta \bar{g}_f$	kJ/mol	226,1			
Reformador de etanol						
Temperatura da reforma	T	K	900			
Pressão da reforma	P	atm	1			
Condições de operação do reformador em equilíbrio						
Razão molar água / etanol	R	adm.	3	5	10	20
Relação molar de moles de H <sub>2</sub> por mol de EtOH	$n_{H_2}$	mol	3,573	4,552	5,397	5,73
Vazão molar de H <sub>2</sub>	$\dot{n}_{H_2}$	mol/s	$8,85 \times 10^{-3}$	$8,85 \times 10^{-3}$	$8,85 \times 10^{-3}$	$8,85 \times 10^{-3}$
Vazão mássica de H <sub>2</sub>	$\dot{m}_{H_2}$	kg/s	$17,6 \times 10^{-6}$	$17,6 \times 10^{-6}$	$17,6 \times 10^{-6}$	$17,6 \times 10^{-6}$
Vazão mássica de H <sub>2</sub> O	$\dot{m}_{H_2O}$	kg/s	$1,34 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-4}$	$2,95 \times 10^{-4}$	$5,56 \times 10^{-4}$
Vazão mássica de EtOH	$\dot{m}_{EtOH}$	kg/s	$1,14 \times 10^{-4}$	$8,96 \times 10^{-5}$	$7,55 \times 10^{-5}$	$7,11 \times 10^{-5}$

Os valores calculados são conservativos por que as concentrações de H<sub>2</sub> utilizadas são obtidas da análise de equilíbrio químico. A eficiência utilizada é baixa para garantir que a potência desejada (1 kW) seja atingida.

### 3.2 Taxas de transferência de calor no processo de reforma a vapor de etanol

Nesta seção, aplica-se a Primeira Lei da Termodinâmica para volumes de controle com escoamento uniforme, em regime permanente, no evaporador e no reformador. Na Figura 3, mostra-se um esquema da reforma de etanol que apresenta as taxas de transferência de calor que ocorrem em cada uma das regiões do evaporador, que inclui as regiões de aquecimento do líquido subresfriado, mudança de fase do escoamento saturado e superaquecimento do vapor, e do reformador. Na Figura 3,  $T_e$  é a temperatura de entrada dos reagentes (água e etanol),  $T_{sat}$  é a temperatura de saturação,  $T_{ref}$  é a temperatura na qual se realiza a reforma,  $\dot{Q}_{liq}$  é a taxa de transferência de calor na região de líquido,  $\dot{Q}_{sat}$  é a taxa de transferência de calor na região de mudança de fase,  $\dot{Q}_{sup}$  é a taxa de transferência de calor na região de superaquecimento e  $\dot{Q}_{ref}$  é a taxa de transferência de calor na região da reforma.

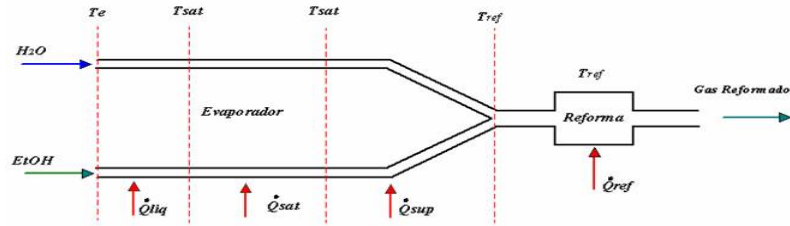


Figura 3 – Esquema mostrando o evaporador, incluindo as regiões de aquecimento de líquido, mudança de fase e superaquecimento, o reformador, e as respectivas taxas de transferência de calor.

A taxa de transferência de calor na região de líquido é calculada por

$$\dot{Q}_{liq} = \dot{Q}_{liq, \acute{a}gua} + \dot{Q}_{liq, EtOH} \quad (8)$$

$$\dot{Q}_{liq, \acute{a}gua} = \dot{m}_{\acute{a}gua} (h_{liq, \acute{a}gua} - h_{e, \acute{a}gua}) \quad (9)$$

$$\dot{Q}_{liq, EtOH} = \dot{m}_{EtOH} (h_{liq, EtOH} - h_{e, EtOH}) \quad (10)$$

A taxa de transferência de calor na região de mudança de fase é dada por

$$\dot{Q}_{sat} = \dot{Q}_{sat, \acute{a}gua} + \dot{Q}_{sat, EtOH} \quad (11)$$

$$\dot{Q}_{sat, \acute{a}gua} = \dot{m}_{\acute{a}gua} (h_{vap, \acute{a}gua} - h_{liq, \acute{a}gua}) \quad (12)$$

$$\dot{Q}_{sat, EtOH} = \dot{m}_{EtOH} (h_{vap, EtOH} - h_{liq, EtOH}) \quad (13)$$

A taxa de transferência de calor na região de superaquecimento é calculada por

$$\dot{Q}_{sup} = \dot{Q}_{sup, \acute{a}gua} + \dot{Q}_{sup, EtOH} \quad (14)$$

$$\dot{Q}_{sup, \acute{a}gua} = \dot{m}_{\acute{a}gua} (h_{ref} - h_{vap, \acute{a}gua}) \quad (15)$$

$$\dot{Q}_{sup, EtOH} = \dot{m}_{EtOH} (h_{ref} - h_{vap, EtOH}) \quad (16)$$

A taxa de transferência de calor na região de reforma é dada por

$$\dot{Q}_{ref} = \dot{m}_{mist} \Delta H_{ref} \quad (17)$$

$$\dot{m}_{mist} = \dot{m}_{\acute{a}gua} + \dot{m}_{EtOH} \quad (18)$$

Nas equações acima,  $\dot{Q}_{liq, \acute{a}gua}$  e  $\dot{Q}_{liq, EtOH}$  representam as taxas de transferência de calor na região de líquido de água e de etanol,  $h_{e, \acute{a}gua}$  e  $h_{e, EtOH}$  são as entalpias da água e do etanol na entrada do reformador,  $h_{liq, \acute{a}gua}$  e  $h_{liq, EtOH}$  são as entalpias de líquido saturado da água e do etanol;  $\dot{m}_{\acute{a}gua}$  e  $\dot{m}_{EtOH}$  são as vazões mássicas da água e de etanol;  $\dot{Q}_{sat, \acute{a}gua}$  e  $\dot{Q}_{sat, EtOH}$  são as taxas de transferência de calor na região da mudança de fase da água e de etanol,  $h_{vap, \acute{a}gua}$  e  $h_{vap, EtOH}$  são as entalpias de vapor saturado da água e de etanol,  $h_{ref}$  é a entalpia na temperatura e pressão de reforma;  $\dot{m}_{mist}$  é a massa da mistura água-etanol e  $\Delta H_{ref}$  é a variação de entalpia da reação de reforma.

### ➤ Região do evaporador

O evaporador inclui as regiões de escoamento de líquido subresfriado, a região de mudança de fase e a região de superaquecimento de vapor. Assume-se que a mudança de fase ocorre na temperatura de saturação para o etanol e para a água na pressão de 1 atm (341,45 K para o etanol e 373,15 K para a água) e que os líquidos entram no evaporador saturados a 298 K e 1 atm. Na Figura 4, mostra-se a taxa de transferência de calor total de evaporação em função da vazão água e etanol para diferentes temperaturas da reforma. A taxa de transferência de calor de evaporação é a soma das taxas nas regiões de líquido, mudança de fase e superaquecimento, conforme

$$\dot{Q}_{evap} = \dot{Q}_{liq} + \dot{Q}_{sat} + \dot{Q}_{sup} \quad (19)$$

Na Figura 4, mostra-se que a taxa de transferência de calor de evaporação é menor nas temperaturas mais altas, o que reflete basicamente, a dependência da vazão mássica com a temperatura de reforma como se observa na Figura 2.

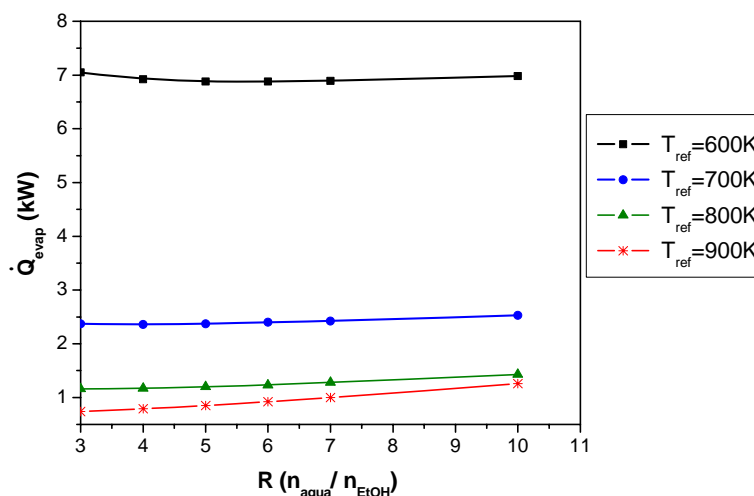


Figura 4. Taxa de transferência de calor na evaporação em função da razão água / etanol para 4 temperaturas de reforma

### ➤ Região do reformador

Nesta seção é analisada a região onde ocorre a reação química. Assume-se que o reformador deve operar isotermicamente e calcula-se a taxa de transferência de calor para que isto aconteça por médio da equação (17). Na Figura 5, apresenta-se a taxa de transferência de calor na região de reforma ( $\dot{Q}_{ref}$ ).

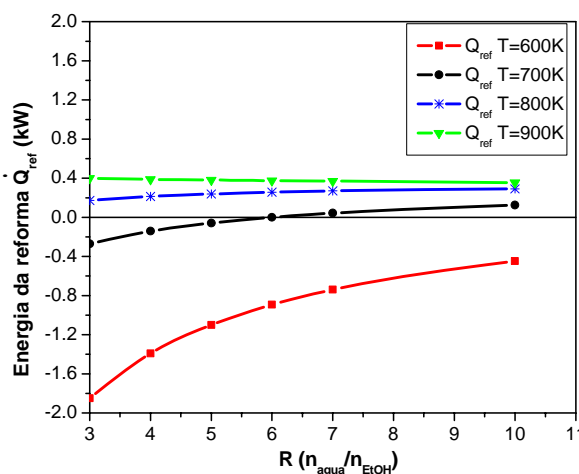


Figura 5. Energia da reforma.

Na Figura 5, observa-se que para a temperatura de 600 K a reação de reforma é sempre exotérmica. Para a temperatura de 700 K, no entanto, existe uma região na qual esta é exotérmica, para valores de R inferiores a 6, e uma região na qual esta é endotérmica, para R maior que 6. A 800 e 900 K o comportamento da reação é de caráter endotérmico. O comportamento exotérmico da reação de reforma foi analisado, uma vez que os valores encontrados na literatura para variação de entalpia são positivos, indicando que esta reação é de caráter endotérmica. A análise a seguir, visa verificar o caráter endotérmico e exotérmico da reação de reforma. Para calcular a quantidade de energia necessária para que a reforma a vapor de etanol ocorra isotermicamente, a energia necessária a ser fornecida externamente (ou retirada, quando o processo é exotérmico) deve ser igual à mudança de entalpia na reforma, ou seja,

$$Q_{ref} = \Delta H_{ref} \tag{20}$$

Os valores das entalpias foram tomados da análise de equilíbrio químico utilizando os programas STANJAN (Reynolds, 1981) e CEA NASA (McBride et al., 1996). Na Figura 6, mostra-se os resultados obtidos. Observa-se que

ambos os códigos apresentam resultados semelhantes. A reação de reforma em equilíbrio na temperatura de 700 K apresenta um ponto termoneutro, ou seja, com variação de entalpia zero, em  $R = 6$ . Para  $R > 6$ , a reação endotérmica e para  $R < 6$  a reação é exotérmica. Análise semelhante foi realizado para a reação de reforma na temperatura de 600 K, encontrando-se o ponto termoneutro da reação em  $R = 25$ .

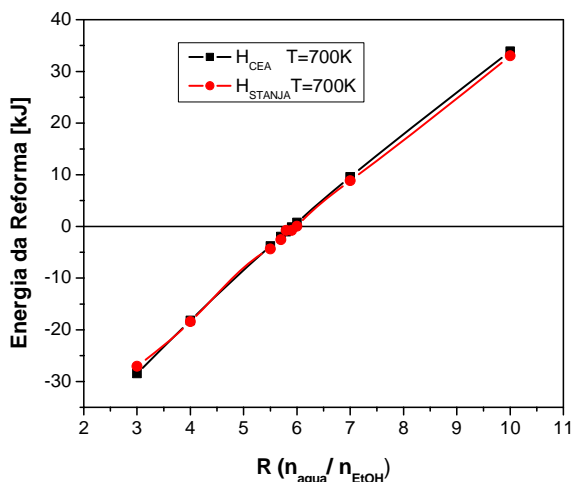


Figura 6 - Variação da entalpia da reação de reforma em função da relação água/etanol para  $T=700$  K.

Na análise de equilíbrio químico mostrado na seção 2, considerou-se as espécies químicas  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CO$  e  $CO_2$  como produtos da reação. É a presença destes produtos intermediários que é responsável pela mudança de caráter endotérmico para exotérmico em determinadas condições. A seguir, explora-se este aspecto.

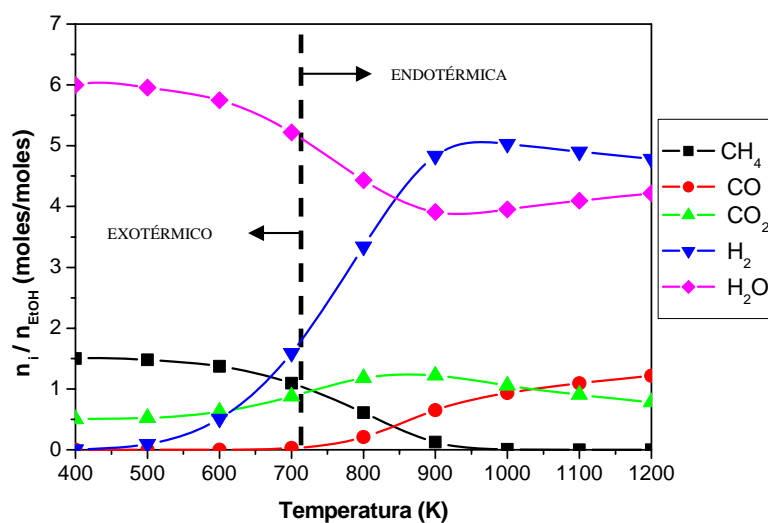


Figura 7 - Número moles dos produtos por mol de etanol na alimentação em função da temperatura para  $P = 1$  atm e  $R = 6$ .

Na Figura 7, mostra-se as concentrações em equilíbrio dos produtos principais ( $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  e  $H_2$ ) da reação de reforma em função da temperatura para relações molares  $R=6$  na pressão de 1 atm. Para  $R = 6$ , a reação de reforma tem um ponto termoneutro a  $T = 700$  K. Na Figura 6 este ponto é identificado como uma linha vertical separando a região de comportamento exotérmico da região de comportamento endotérmico. Observa-se que na região exotérmica as concentrações de  $CH_4$  e  $CO_2$  são elevadas e a concentração de  $H_2O$  praticamente não é alterada. Nesta região, podem-se listar as seguintes reações como as mais importantes:

Reforma a vapor de etanol:



Decomposição de etanol para metano:





Reforma de metano:



Reação de deslocamento água-gás:



As concentrações em equilíbrio indicam que a decomposição de etanol é favorecida na direção dos produtos (formando CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub>), a reforma de metano é favorecida na direção de reagentes (formando CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O) e a reação de deslocamento água-gás é favorecida na direção dos produtos (formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>). A ausência de H<sub>2</sub> nos produtos indica que o equilíbrio na reação combinada de reforma de metano e deslocamento água-gás,



favorece a formação de reagentes.

Da análise realizada, observou-se que das 4 reações listadas a única reação de caráter exotérmico em toda a faixa de temperatura analisada é a reação correspondente ao deslocamento água-gás (WGS), sendo então responsável pelo caráter exotérmico da reação global de reforma.

#### 4. Modelo do reator catalítico

O reator catalítico de reforma de etanol recebe a mistura de etanol e água na forma de vapor superaquecido e promove as reações de reforma a vapor para a produção de hidrogênio. O reator analisado é do tipo reator de leito empacotado (*packed-bed reactor*) com escoamento em regime permanente. Na Figura 8, mostra-se um esquema do reator indicando o sistema de coordenadas utilizado para a análise e o volume de controle para o balanço de massa. O modelo a ser desenvolvido visa calcular a distribuição da concentração das espécies químicas ao longo do reator e com isto, obter a concentração de hidrogênio e subprodutos na saída como função dos parâmetros de operação.

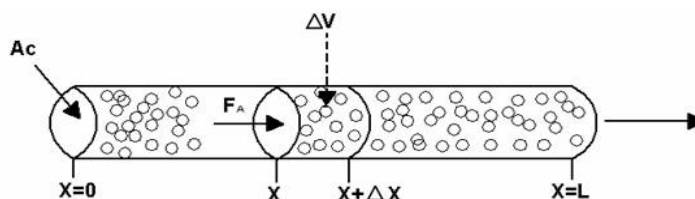


Figura 8 - Reator de leito empacotado (Fogler,1999).

As hipóteses utilizadas no modelo são: 1. O escoamento reativo ocorre em regime permanente, 2. O fluido é modelado como uma mistura de gases perfeitos, 3. Todas as espécies químicas possuem difusividades na mistura iguais, 4. A difusão binária molecular de massa é modelada pela Lei de Fick, 5. A temperatura do reator é assumida uniforme (reator isotérmico), 6. As propriedades termofísicas são avaliadas na temperatura da reforma, 7 A pressão é assumida uniforme (isobárico), 8. Não existem variações na direção radial (o modelo é unidimensional), 9. Negligencia-se a resistência por transferência de massa no filme sobre as partículas e por difusão nos poros das partículas do reator, e 10. As equações são escritas em termos de variáveis médias volumétricas.

Aplicando-se um balanço de massa da espécie química A sobre o volume de controle elementar  $\Delta V = A_c \Delta x$ , obtém-se:

$$D_{AB} \frac{d^2 C_{Ab}}{dx^2} - U \frac{dC_{Ab}}{dx} + r_A \rho_b = 0 \quad (26)$$

onde  $C_{Ab}$  é a concentração da espécie química A, kmol/m<sup>3</sup>,  $D_{Ab}$  inclui os efeitos de difusividade de massa molecular efetiva do componente A no leito empacotado e de dispersão axial de massa, m<sup>2</sup>/s, U é a velocidade superficial, m/s, equivalente a  $V_o / A_c$ , onde  $V_o$  é a vazão volumétrica da mistura, m<sup>3</sup>/s e  $\rho_b$  é a densidade do leito catalítico kg/m<sup>3</sup>.

As condições de contorno são:

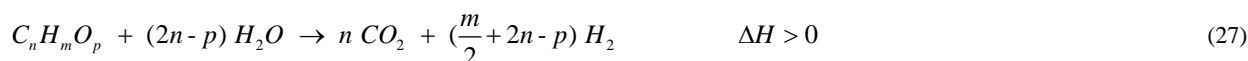
Em  $x = 0$ ,  $C_{Ab} = C_{Ab,o}$  (concentração molar prescrita)

Em  $x = L$ ,  $\frac{dC_{Ab}}{dx} = 0$  (condição de saída)

Para a solução da equação (26), utilizou-se um modelo de cinética química proposto por Akande (2005) para o cálculo da taxa de reação.

#### 4.1 Mecanismo de cinética química da reação de reforma a vapor de etanol

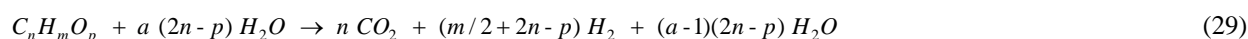
Poucos trabalhos foram encontrados que relatam a cinética da reforma de etanol. A seguir apresentam-se os resultados e modelos de Akande (2005). A reação global, estequiométrica, para produtos saturados, da reforma a vapor de etanol é



Nesta reação, a relação estequiométrica molar água-etanol como reagentes é dada por

$$R_s = (2n - p) \quad (28)$$

Akande (2005) assume que o etanol sofre a reforma a vapor de acordo com a reação global



onde  $a$  representa o excesso de água na mistura reagente.

A relação molar água-etanol como reagentes é dada por

$$R_a = a(2n - p) \quad (30)$$

Neste modelo, considera-se que a concentração de  $CO_2$  é na verdade representativa de todas as espécies químicas com carbono que são produtos de reação (com exceção do etanol), especialmente  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ . Akande (2005) adota diferentes hipóteses com relação ao mecanismo que controla a reação catalítica. A partir da análise dos modelos e comparação com medições, os seguintes modelos foram selecionados:

##### 1. O modelo da Lei de Potência:

Neste modelo, assume-se que a reação global comporta-se como uma reação de ordem  $n$  na concentração de etanol. Assim, a taxa de reação é

$$r_A = K_0 e^{-E/RT} N_A^n \quad (31)$$

onde,  $r_A$  é a velocidade de reação de etanol ( $\text{kmol}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$ ),  $K_0$  é a frequência de colisão ( $\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$ )<sup>-1</sup>,  $E$  é a energia de ativação ( $\text{kJ}/\text{kmol}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta ( $\text{K}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{kJ}/\text{kmol} \cdot \text{K}$ ) e  $N_A$  é o número de moles da espécie química A (etanol) ( $\text{kmol}$ ).

##### 2. O modelo de Eiley-Rideal:

Neste modelo assume-se a hipótese de que a dissociação do etanol adsorvido é o passo que controla a reação catalítica. A velocidade de reação pode ser escrita como:

$$r_A = \frac{K_0 e^{-E/RT} N_A}{(1 + K_A N_A)^2} \quad (32)$$

onde  $K_A$  é a constante de equilíbrio termodinâmico. Neste modelo, o denominador age como inibidor da velocidade de reação e esta inibição cresce a medida que aumenta a concentração de etanol adsorvido.

Na Tabela 4, apresenta-se os dados dos parâmetros cinéticos dos modelos ajustados por Akande (2005) com o critério de mínimo desvio padrão médio em relação às medições. Akande (2005) realizou medições na faixa de temperatura, pressão e razão molar água-etanol compreendidas entre 593 K a 793 K, 1 atm e R de 18 a 20.

Tabela 4 - Valores dos parâmetros cinéticos para o Modelo 1 (lei de potência) e o Modelo 2 (modelo de Eiley-Rideal) (Akande, 2005).

Parâmetros	Modelo 1	Modelo 2
$K_o$	$2,08 \times 10^3$	$3,12 \times 10^{-2}$
$E$	$4,43 \times 10^3$	$4,41 \times 10^3$
$K_A$	---	$3,83 \times 10^7$
$n$	0,43	---

#### 4.2 Solução numérica das equações

As equações são resolvidas por um método de volumes finitos padrão em malha uniforme. O esquema UDS (a favor da corrente) é utilizado para o termo advectivo e o esquema CDS (diferenças centrais) é usado para o termo difusivo. As equações são resolvidas pelo método TDMA. A não linearidade decorrente da taxa de reação química é tratada por iterações sucessivas. Para discretização numérica, integra-se a equação de conservação em um volume de controle e aproxima-se os fluxos nas interfaces por um método de volumes finitos (Maliska, 2004).

Para a validação do modelo simulou-se o catalisador com as mesmas características físicas e químicas apresentadas por Akande(2005), reproduzidas na Tabela 5. Encontrou-se boa concordância com as medições, dentro de um desvio médio padrão de 5 %. A fim de permitir a extrapolação do modelo cinético para condições fora daquelas utilizadas por Akande (2005), decidiu-se adotar o modelo de Eiley-Rideal (Modelo 2), por ser capaz de limitar a velocidade de reação.

Tabela 5 - Nome e composição química do catalisador utilizado por Akande(2005).

Método de preparação	Nome catalisador	Composição		
		Ni(%)	Al(%)	O(%)
Co-precipitação	CP15	15	44,98	40,02

De posse do modelo numérico, as características geométricas do reator foram selecionadas de forma a se produzir 1 kW elétrico na célula PEM. Estas características são comprimento do reator  $L_t$ , diâmetro do reator  $D_t$ , diâmetro da partícula  $D_p$  e massa de leito catalítico  $m_b$ . Para este tipo de reator de leito empacotado, a porosidade varia de 0,3 a 0,5 (Mills, 1997) e um valor igual a 0,3 foi adotado. Na Tabela 6, apresenta-se as características físicas selecionadas para o reator usando este procedimento.

Tabela 6 - Parâmetros físicos selecionados para o catalisador.

Parâmetro	Magnitude	Unidades
Diâmetro do reator $D_t$	42	mm
Comprimento $L_t$	500	mm
Diâmetro da partícula $D_p$	0,6	mm
Densidade do catalisador $\rho_b$	2252,192	kg/m <sup>3</sup>
Massa de catalisador $m_b$	0,1423	kg
Porosidade do leito catalítico $\varepsilon_v$	0,3	adm.

Na Tabela 7, mostra-se as frações molares das espécies químicas obtidas da simulação para a temperatura de 893 K e uma relação da massa de catalisador com a vazão mássica de entrada de etanol ( $W/F_{ao}$ ) de 2000 kg<sub>cat</sub>-s/kg<sub>EtOH</sub>. Para uma dada carga de catalisador, o tempo de residência é inversamente proporcional a este valor. Este valor foi selecionado de forma a se obter condições próximas ao equilíbrio na saída do reator. Na Tabela 7, comparam-se as concentrações previstas pelo modelo numérico para o final do reator com os valores de equilíbrio químico fornecido pelo programa CEA NASA. A diferença média percentual entre as previsões do modelo numérico e os valores de equilíbrio para H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> é da ordem de 4,7 %. Observa-se que a produção de H<sub>2</sub> é muito próxima ao equilíbrio, indicando que o tempo de residência escolhido é suficientemente longo.

Tabela 7 - Valores das concentrações na saída do reator para  $T = 893 \text{ K}$  e  $W/F_{ao} = 2000 \text{ kg}_{cat} \text{ s/kg}_{EtOH}$ .

Espécie química	Fração molar	Fração molar de equilíbrio CEA NASA	Diferença (%)
$C_2H_5OH$	$4,37 \times 10^{-03}$	$1,60 \times 10^{-16}$	--
$H_2O$	0,681417	0,6969	2,0
$CO_2, CO, CH_4$	$7,86 \times 10^{-02}$	$8,57 \times 10^{-02}$	8,3
$H_2$	0,235662	0,245	3,8
Diferença média percentual $\sigma(\%)$			4,7

As distribuições de concentração das diferentes espécies químicas para a condição de operação de  $W/F_{ao} = 2000 \text{ kg}_{cat}\text{-s/kg}_{EtOH}$  e temperatura de  $893 \text{ K}$ , são apresentadas nas Figura 9.

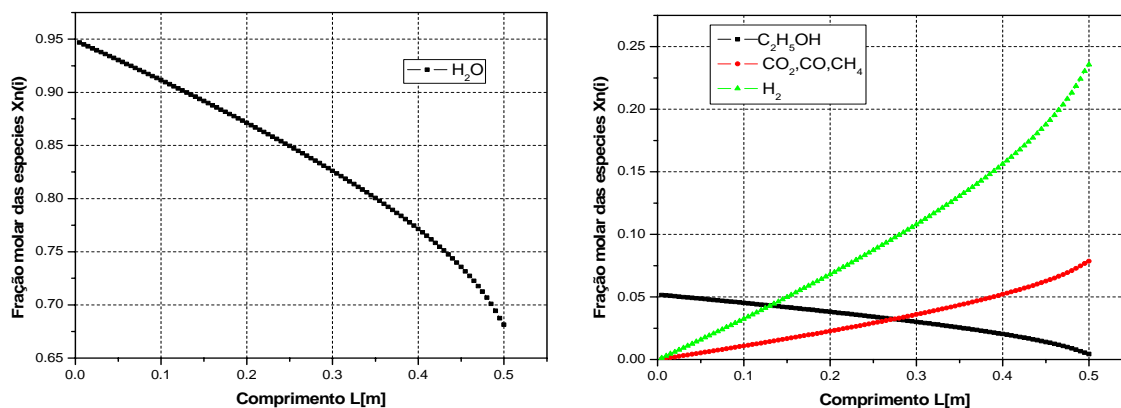


Figura 9 - Distribuição das frações molares de (a) água e (b) etanol, hidrogênio e dióxido de carbono ao longo do catalisador com uma alimentação  $W/F_{ao} = 2000 \text{ kg}_{cat} \text{ s/kg}_{EtOH}$  e temperatura  $893 \text{ K}$ .

Devido ao modelo de velocidade de reação adotado, observa-se que a taxa de produção de  $H_2$  aumenta no final do reator, quando o termo de inibição (denominador na equação para a velocidade de reação) tende a 1. Observa-se também que a equação da energia não foi resolvida e assim, o reator permaneceu isotérmico. A inclusão da transferência de calor no modelo resultaria em uma queda de temperatura no reator, alterando as previsões obtidas.

### 5. Conclusões

A análise de equilíbrio químico da reforma a vapor de etanol mostrou que a produção de hidrogênio começa somente a ser representativa em relações de alimentação maiores que  $R = 3$ , e mostrou que este parâmetro é um dos mais importantes na reforma. A análise de equilíbrio também indicou que temperaturas maiores que  $800 \text{ K}$  são ideais para a produção do hidrogênio. Para uma taxa de alimentação  $R = 20$ , temperatura de  $900 \text{ K}$  e pressão de  $1 \text{ atm}$  encontrou-se um valor de número de moles de hidrogênio de  $5,73$  moles, o qual é muito próximo do valor estequiométrico máximo de  $6$  moles de hidrogênio por mol de etanol.

Da análise termodinâmica para a estimativa das taxas de transferência de calor para cada uma das etapas do processo da reforma a vapor de etanol, concluiu-se que o melhor desempenho do reformador, dentro das temperaturas analisadas, ocorre a  $900 \text{ K}$ , porque nesta temperatura encontrou-se as maiores eficiências térmicas do sistema. A análise também identificou a possibilidade de operação na faixa de temperatura entre  $800 \text{ K}$  e  $1000 \text{ K}$ , sem que houvesse uma deterioração significativa da eficiência térmica. Nas temperaturas menores, porém, encontrou-se maiores quantidades de metano nos produtos, sendo este indesejável no processo de reforma de etanol por representar átomos de hidrogênio não convertido a hidrogênio gasoso. Da análise de equilíbrio químico, encontrou-se que a reação de reforma é exotérmica na temperatura de  $600 \text{ K}$  e em relações molares água-etanol menores que  $R = 25$ . Para a temperatura de reforma de  $700 \text{ K}$ , a reação é exotérmica para valores de  $R$  menores que  $6$ . Das duas etapas do processo de reforma, a mudança de fase e a reforma propriamente dita, identificou-se que a etapa de mudança de fase é a que requer a maior taxa de transferência de calor.

Na análise do reator de reforma, assumiu-se uma cinética de reforma de Eiley-Rideal baseada no trabalho de Akande (2005). Neste modelo, assume-se uma reação global de reforma de etanol com água produzindo hidrogênio e dióxido de carbono. O dióxido de carbono representa todos os produtos com carbono na molécula. A conversão de etanol encontrada para o catalisador proposto neste trabalho com relação de  $W/F_{ao} = 2000 \text{ kg}_{cat}\text{-s/kmol}_{EtOH}$ , temperatura de reforma de  $893 \text{ K}$  e pressão de  $1 \text{ atm}$ , foi de  $97 \%$  e a produção de hidrogênio obtida foi de  $23,5 \%$ , sendo este valor  $3,84 \%$  menor que o valor obtido da análise de equilíbrio nas mesmas condições de operação. O comprimento recomendado de reator de reforma é da ordem de  $50 \text{ cm}$  para um diâmetro de  $42 \text{ mm}$ .

Em trabalhos futuros deve-se verificar a capacidade do modelo de velocidade de reação de Akande em prever a taxa de formação de hidrogênio em outras condições experimentais e para outros catalisadores. Embora seja certo que os valores dos parâmetros do modelo devam mudar para outros catalisadores, resta verificar se as reações ainda se comportarão segundo um modelo de Eiley-Rideal. Para isto, é necessário construir um reator de reforma, segundo as informações sugeridas neste trabalho. Do ponto de vista de modelagem teórica do reator, é necessário incluir a equação da energia, a fim de prever a absorção de calor pelas reações, e prever a limitação por transporte de massa e por difusão nas partículas catalíticas. A remoção de CO deve também ser analisada para a aplicação em sistemas baseados em células PEM.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFSC. (POSMEC).

## 7. Referências

- Akande, A. J. Production of Hydrogen by Reforming of Crude Ethanol. Master of Science Thesis. Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, 2005.
- Figueroa, P.F.R, e Oliveira,A.A.M. Análise Termodinâmica da Reforma a Vapor de Etanol. Congreso Latino Americano de Transferência de Calor y Masa (LATCYM). Caracas,Venezuela, 2005.
- Fogler, H. S. Elements of Chemical Reactions Engineering. Third Edition. New Jersey Prentice Hall International Series, 1999.
- Froment, G. F. e Bischoff, K. B. Chemical Reactor Analysis and Design” 2nd Edition. John Wiley & Sones, 1990.
- Garcia, E. Y. e Laborde, M.. Hydrogen Production by the Steam Reforming of ethanol: Thermodynamic Analysis, Int. J. Hydrogen Energy, Vol.16,No. 55, p307-312, 1991.
- Geankoplis, C. J. Transport Processes and Separation Process Principles, Pearson Education, 2000.
- Kordesch, K. e Gunter, S. Fuel Cells and Their Applications, VCH. 1996.
- Larminie, J. e Dicks, A. Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons, England, 2000.
- Maliska, C. R. Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional, 2da edição, LTC editora. 2004.
- McBride, J., et al. Chemical equilibrium with Applications (CEA NASA). Disponível em: <ftp://ftp.grc.nasa.gov/users/aemc/cea/>. Acesso em: 5 de maio 2005.
- Nastari, M. P. Tendências Mundiais para o Uso de Etanol. Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético (NIPE) Universidade de Campinas. Disponível em: < <http://www.nipeunicamp.org.br/noticias2.php> >. Acesso em: 20 de dezembro de 2005.
- Rase, H.F.Chemical Reactor Design for Process Plants. Wiley New York, 1987.
- Reynolds, W. C. Stanja: interactive Computer Program for Chemkin Equilibrium Analysis. Stanford University report, January ,1981.
- Vasudeva, K., et al. Steam Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Thermodynamic Analysis. Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 21, No.1, p.13-18, 1996.

## TITLE

ANALYSIS AND DEVELOPMENT OF AN ETHANOL COMPACT REFORMER FOR HYDROGEN PRODUCTION FOR FUELL CELL

### FIGUEROA, P. R. F

Federal University of Santa Catarina – UFSC  
Department of Mechanical Engineering  
Laboratory of Combustion and Thermal Systems Engineering  
Campus Universitario, 88040-900, Florianopolis – SC  
Email: [renzo@labcet.ufsc.br](mailto:renzo@labcet.ufsc.br)

### OLIVEIRA, A.A.M

Federal University of Santa Catarina – UFSC  
Department of Mechanical Engineering  
Laboratory of Combustion and Thermal Systems Engineering  
Campus Universitario, 88040-900, Florianopolis - SC  
Email: [amirol@emc.ufsc.br](mailto:amirol@emc.ufsc.br)

**Abstract.** The objective of this work is to analyze the ethanol steam reforming for hydrogen production in a compact and modular reforming unit designed for the generation of 1 kW of electrical power. For this, initially the thermodynamic limits for the steam reforming of ethanol are calculated in order to assess the limits in the production of hydrogen and other by-products and to select the best values of process stoichiometry, temperature and pressure for

maximum hydrogen selectivity and minimum coke formation. In the following, a First and Second Laws analysis is performed to analyze the equilibrium conditions of the main chemical reactions and to estimate the magnitude of the heat transfer required by the heating, evaporation, superheating and reforming of ethanol. Then, the catalytic reformer reactor is analyzed and sized, basing the analysis into the application of the equation for the conservation of mass of the chemical species and a model for the chemical kinetics. A basic reactor design is then proposed accompanied by the corresponding sizes and operating conditions.

Keywords. Hydrogen, fuel cells, ethanol, steam reforming