

# Análise energética e exergetica da reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio

## ENERGETIC AND EXERGETIC ANALYSIS OF STEAM REFORMING OF ETHANOL TO HYDROGEN

### PRODUCTION

Antonio Carlos Caetano de Souza  
José Luz Silveira  
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista (UNESP)  
María Isabel Sosa  
Departamento de Mecánica, FI Facultad de Ingeniería, UNLP Universidad Nacional de La Plata

### RESUMO

Este trabalho mostra uma análise técnica e econômica da reforma a vapor de etanol. O objetivo é a produção de hidrogênio. A análise técnica consiste em estudos físico-químicos e termodinâmicos (incluindo a análise exergetica), que provém informações como faixas de temperatura e pressão para reforma a vapor e os volumes dos reagentes usados (neste caso, etanol e água). Através de um modelamento matemático, é possível obter resultados como os produtos da reforma (o hidrogênio e o dióxido de carbono são os principais produtos) e o grau de avanço da reação. As informações úteis para o modelamento foram obtidos na literatura. Também sobre as análises técnicas, uma análise exergetica foi realizada, permitindo obter as melhores condições (temperatura e pressão) para a reforma baseada nos menores índices de irreversibilidades para o processo. Este estudo indicou que a reforma a vapor de etanol é tecnicamente viável para a produção de hidrogênio como um dos combustíveis alternativos e renováveis.

### PALAVRAS CHAVE

Reforma a Vapor, Etanol, Produção de Hidrogênio, Análise Exergetica, Análise Energética.

### ABSTRACT

This work shows a technical and economic analysis of steam reforming of ethanol. The objective is hydrogen production. This technical analysis comprises of physical-chemical and thermodynamic analysis (inclusively exergetic analysis), which need findings such as temperature and pressure ranges, and reactants volumes to be utilized (in this case ethanol

and water) to develop steam reforming process. Through a mathematic modeling, some results such as the volume of these reforming process products (hydrogen and carbon dioxide are the most important products) and advance degree of reaction were obtained. Useful findings to modeling of this process were obtained on the specialized literature. More, about technical analysis, an exergetic analysis was carried out to obtain the best thermodynamic conditions (temperature and pressure) in this reforming process to attain the lowest irreversibilities. This work allowed concluding that steam reforming of ethanol is technically feasible to produce hydrogen, which is an alternative and renewable energy carrier.

### KEYWORDS

Steam Reforming; Ethanol; Hydrogen Production; Exergetic Analysis; Energetic Analysis.

### INTRODUÇÃO

O crescimento alarmante do consumo de recursos energéticos tem contribuído para o aumento da emissão de poluentes e as conseqüências ao meio ambiente têm sido diversas. Para solucioná-las, programas de diminuição de emissão de poluentes têm sido adotados por diversos países.

A eletricidade apresenta problemas com o seu armazenamento, sendo recomendado apenas produzir eletricidade no momento de seu consumo. Para solucionar estes e outros problemas, sugere-se o uso do hidrogênio, que pode ser extraída de diversos insumos energéticos. A reforma a vapor de gases e líquidos, a gaseificação de sólidos e a eletrólise da água são os principais processos de produção deste vetor

energético.

As células de combustível se destacam como uma das tecnologias de geração de energia mais promissoras, por proporem um mínimo impacto ao meio ambiente e elevados índices de eficiência de geração.

O reformador e a integração dos componentes também são alvos de pesquisas, na busca de redução de custos.

O etanol pode ser usado como matéria-prima para produção de hidrogênio, tendo em vista a facilidade de decomposição na presença de vapor de água e de gerar uma mistura rica em hidrogênio. Ele não é nocivo ao meio ambiente na ocorrência de derramamentos ou vazamentos. Por estas circunstâncias que o etanol tem se destacado como um dos combustíveis ideais para as células de combustível (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2004).

O etanol permite a formação de um ciclo fechado de CO<sub>2</sub>, o que não agrava o efeito estufa e, se aplicado em células de combustível, possibilita uma eficiência energética maior que a dos motores de combustão interna. Deve ser destacada a presença de uma ampla rede de distribuição deste combustível no Brasil.

## A REFORMA DE ETANOL

Existem diversas tecnologias de geração de hidrogênio. A reforma a vapor é provavelmente o método mais comum de produção de H<sub>2</sub> em indústrias químicas. A eficiência da reforma é relacionada com as propriedades físico-químicas do insumo energético utilizado, das pressões e temperaturas dos reagentes, das condições técnicas do reformador (como as suas dimensões) e do fluxo de insumo energético e de água. O método utilizado para reformar o combustível depende tanto de suas características quanto da célula de combustível que irá consumir os produtos da reforma. Sua tecnologia determina a pureza do hidrogênio e o conteúdo de outros produtos da reforma. Os compostos que podem ser utilizados neste processo reagem com água na presença de catalisadores, resultando numa mistura de gases contendo principalmente hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, metano, entre outros. Ajustes podem ser realizados com a intenção de minimizar reações paralelas.

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

não reagido.

## AS REAÇÕES DA REFORMA

Ioannides (2001) mostra que a reação descrita na equação 1 pode ser realizada em etapas.

- Reação Global da Reforma do Etanol, Eq. (1), a qual consiste na reação do vapor de etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(v)</sub>) com vapor de água (H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>) formando principalmente os gases, dióxido de carbono (CO<sub>2(g)</sub>) e hidrogênio (H<sub>2(g)</sub>):



A Fig. 1 mostra o esquema da reforma a vapor de etanol com os fluxos de entrada e de saída.

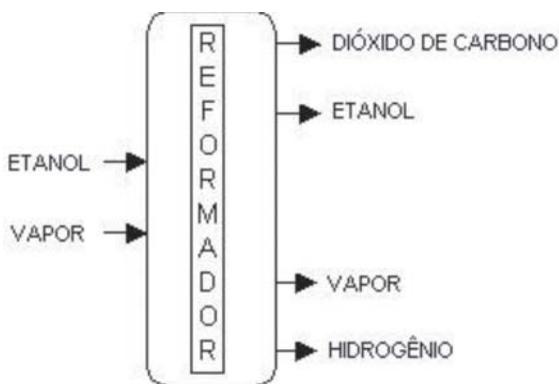


Figura 1- Esquema da reforma a vapor de etanol.

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



- Reação de Troca água-gás: Também chamada de "Water-Gas Shift Reaction", é um processo moderadamente exotérmico, reversível, podendo ocorrer a temperaturas mais baixas que as registradas na reação da reforma a vapor. Devido à reação de simples troca ser limitada pelo equilíbrio, a conversão de CO é incompleta e uma etapa adicional de remoção é necessária:



- Metanação: Muitas reações químicas podem ocorrer simultaneamente à reação de reforma a vapor do etanol. A Eq. (4) mostra a reação mais representativa que é a da formação de metano (CH<sub>4(g)</sub>) a partir do monóxido de carbono:



- Reação de Boudouard: É a reação que descreve a formação de carbono,  $C(s)$ , por decomposição de monóxido de carbono:



ficativa, onde "h" é a função entalpia, "s" a função entropia e "T" a temperatura absoluta, como mostram Silveira et al. (2003).

$$g = h - Ts \quad (6)$$

## ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

Num processo de escoamento em regime permanente, com reação química onde os reagentes e os produtos estejam em equilíbrio térmico com o meio, a função de Gibbs (Eq. (6)), torna-se uma função signi-

A Ta  $\bar{g}_f^0$  1 exibe as propriedades termofísicas a 298 K e 1 atm,  $\bar{c}_p^0$  o a energia molar de formação de Gibbs ( ), entalpia molar de formação ( ), entropia molar absoluta ( ) e constante dos gases (R) reagentes e produtos da reação.

Tabela 1. Propriedades termoquímicas dos reagentes e produtos (Van Wylen et al., 1998).

Substância	Massa molar (kg/kmol)	$\bar{h}_f^0$ (kJ/kmol)	$\bar{g}_f^0$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^0$ (kJ/kmol.K)	R (kJ/kg . K)
Etanol (vapor)	46,07	-235310	-168570	282,59	0,18048
Água (vapor)	18,02	-241820	-228590	188,72	0,46152
Dióxido de carbono (gasoso)	44,01	-393520	-394380	213,69	0,18892
Hidrogênio (gasoso)	2	0	0	130,57	4,12418

A Eq. (7) mostra o cálculo da constante de equilíbrio K associada a reação exibida na Eq. (1). Essa é a fórmula que vincula as frações molares dos reagentes e produtos desta reação, como mostram Silveira et al. (2003) e Van Wylen et al. (1998):

$$K_1 = \frac{y_{CO_2}^2 y_{H_2}^6}{y_{EtOH} y_{H_2O}^3} P^4 \quad (7)$$

onde "P" é a pressão total e "i" a fração molar de cada componente gasoso "i". O valor numérico da

constante de equilíbrio pode ser calculada através da a Eq. (8), onde " G°" indica a variação da energia livre de Gibbs da reação, a constante universal dos gases e T temperatura absoluta, como mostra Castellan (1986).

A composição de equilíbrio em função da temperatura pode ser determinada estabelecendo-se o equilíbrio químico da reação global. Conhecendo-se o grau de avanço (a) da reação global da reforma, pode-se calcular as frações de cada componente no equilíbrio, conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Frações dos componentes no equilíbrio (Silveira et al, 2003).

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

A variação da energia de Gibbs em função da temperatura é nula para o equilíbrio da reação, conforme pode ser mostrada na Eq. (9), que é uma variante da Eq. (6):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (9)$$

Observa-se que, a 479,85 K (206,7 °C), a DG° torna-se nula, indicando que a reação é possível somente a altas temperaturas. A intersecção da reta com o eixo horizontal apresenta um valor positivo, o que indica que a reação é endotérmica, conforme podemos observar na Fig. 2.

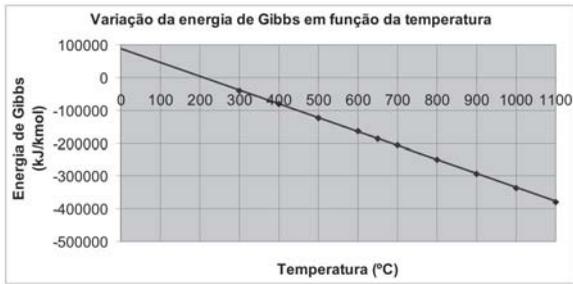


Figura 2- Energia de Gibbs em função da temperatura da reforma de etanol.

Um aumento na temperatura da reação de reforma do etanol favorece a formação de produtos, e um aumento na pressão proporcionará um deslocamento no equilíbrio da reação no sentido dos reagentes, conforme é mostrada na Fig. 3. Os cálculos foram realizados baseando-se na fórmula do grau de avanço, disposta na tabela 2.

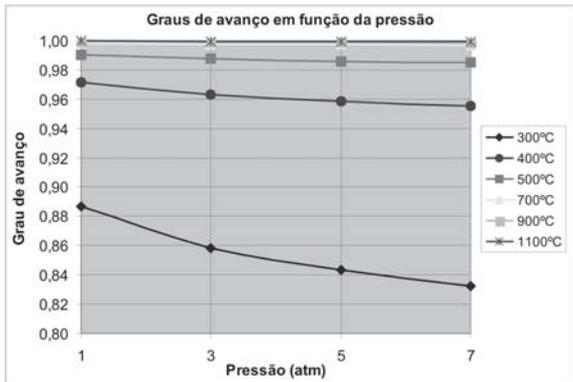


Figura 3- Grau de avanço em função da pressão em diferentes faixas de operação.

## ANÁLISE EXERGETICA

A função exérgica ou exergia ( $ex_{\text{espécies}}$ ), inclui parcelas devidas à diferença de concentração entre espécies químicas, de potencial químico associado, à efeitos eletromagnéticos, elétricos, etc. (Silveira et al., 2003), pode-se computar utilizando a equação Eq. (9):

$$ex_{\text{espécies}} = ex_{TD} + ex_C + ex_P + ex_{CH} \quad (10)$$

onde  $ex_{TD}$  é a parcela referente ao equilíbrio termodinâmico (vide Eq. (10)),  $ex_C$  ao cinético (vide Eq (11)),  $ex_P$  ao potencial (vide Eq (12)) e  $ex_{CH}$  ao químico (vide Eq. (13)).

$$ex_{TD} = (h_i - h_0) - T_0(s_i - s_0) \quad (11)$$

$$ex_{CH} = ex_Q + RT_0 \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) \quad (12)$$

$$ex_C = \frac{V_i^2}{2} \quad (13)$$

$$ex_P = gz \quad (14)$$

onde o subscrito "i" indica uma propriedade termodinâmica na condição final em um processo, o subscrito "o" na condição inicial, "V" é a velocidade de um corpo, "g" é a aceleração da gravidade, "z" é a variação altimétrica de um fenômeno, " $ex_Q$ " é a exergia química padrão de cada substância, "PM" é o peso molecular de uma substância estudada e "R" é a constante universal dos gases.

A Eq. (15) mostra a contribuição das exergias levantadas, da Eq. (10) a Eq. (13):

$$ex_{\text{espécies}} = (h_i - h_0) - T_0(s_i - s_0) + \frac{V_i^2}{2} + gz + \left(\frac{ex_Q}{PM}\right) + RT_0 \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) \quad (15)$$

Na Tabela 3 constam as exergias químicas padrões  $ex_Q$  das substâncias da reação estudada.

Tabela 3. Exergias padrões (Silveira et al., 2003).

Substância	$ex_Q$ (kJ/kg)
Hidrogênio (gasoso)	120900
Dióxido de carbono (gasoso)	457
Água (vapor)	482
Etanol (vapor)	27765

O fluxo de exergia, a irreversibilidade, a eficiência racional e a eficiência exérgica (exérgica) são calculados utilizando as seguintes equações, conforme mostram Silveira et al. (2003).

$$\dot{E}x = (\dot{m}_{\text{espécies}})(ex_{\text{espécies}}) \quad (16)$$

$$\dot{I} = \sum_{I=1}^N \dot{E}x_{\text{entrada}} - \sum_{I=1}^N \dot{E}x_{\text{saida}} \geq 0 \quad (17)$$

$$\frac{\sum_{I=1}^N \dot{E}x_{\text{saida}}}{\sum_{I=1}^N \dot{E}x_{\text{entrada}}} \times 100 = \psi \quad (18)$$

$$\eta_{\text{exérgica}} = \frac{\dot{E}x_{H_2}}{\sum \dot{E}x_{\text{entrada}} - \sum \dot{E}x_{CO_2}} \quad (19)$$

onde espécie é o fluxo mássico da espécie.

Realiza-se uma análise exerérgica do reformador de etanol com a intenção de determinar as suas condições operacionais ótimas (pressão e temperatura em função do índice de irreversibilidade) utilizando a Eq. (14). A Fig. 4 mostra as taxas de irreversibilidades nas pressões e temperaturas estudadas:

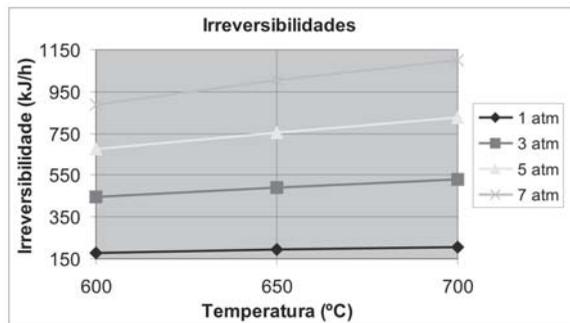


Figura 4- Irreversibilidade ( ) em função das temperaturas para as pressões sugeridas.

O aumento da temperatura de operação pouco contribui para o aumento das taxas de irreversibilidades, mas o aumento da pressão contribui de forma significativa.

Em valores absolutos, a variação da irreversibilidade em função da temperatura de operação é de 14,4% a 1 atm, de 600 a 700°C, e de 24,1% a 7 atm, de 600 a 700°C. A irreversibilidade da reforma a 600°C e a 7 atm é 4,91 vezes maior que a irreversibilidade da reforma na mesma temperatura e a 1 atm e a irreversibilidade a 700°C e a 1 atm é 5,39 vezes maior que a irreversibilidade na mesma temperatura e a 7 atm.

A Fig. 5 mostra as eficiências racionais nas pressões e temperaturas estudadas e a Fig. 6 mostra as eficiências exerérgicas, calculadas baseando-se nas Eq. (17) e Eq. (18), respectivamente.

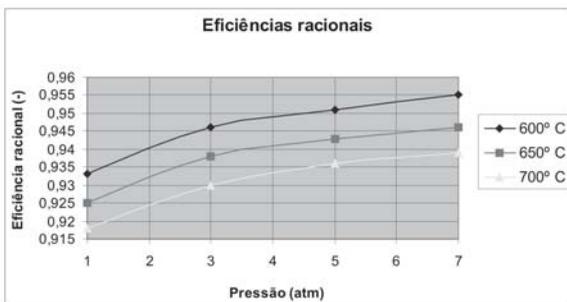


Figura 5 - Eficiência racional (γ) em função da pressão para as temperaturas sugeridas.

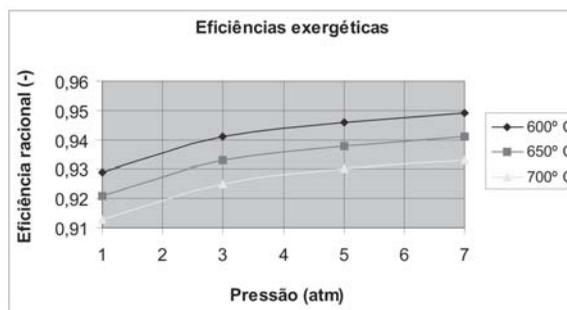


Figura 6 - Eficiência exerérgica ( $h_{\text{exerérgica}}$ ) em função da pressão para as temperaturas sugeridas.

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

## CONCLUSÕES

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

Observa-se que o aumento da eficiência da reforma a vapor de etanol ocorre com o aumento da temperatura mas, com o aumento da pressão desfavorece a reação, aumentando as frações molares dos reagentes da reação, etanol e água, fato comprovado na literatura.

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

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

Na análise exerérgica, podemos observar um aumento da irreversibilidade com o aumento da pressão e da temperatura. Podemos concluir que a pressão

ideal de trabalho é de 1 atm, que indica as menores irreversibilidades, e com os maiores graus de avanço da reforma. Já a temperatura ideal para a reforma é a que registra as menores irreversibilidades, e maior grau de avanço, ou seja 600°C.

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

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

## REFERÊNCIAS

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

Fishtik, I., et al. A thermodynamic analysis of hydrogen

production by steam reforming of ethanol via response reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 25, p.31-45, 2000.

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

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

SILVEIRA, J. L., et al. Análise exerética do reformador de etanol: escolha do nível de pressão e da temperatura de reforma em função do índice de irreversibilidade, In: *Relatório técnico do projeto de cooperação CEMIG - UNESP - UNICAMP*, Guaratinguetá, 2003.

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