

Análises termodinâmica e físico-química da reforma a vapor do etanol: produção de hidrogênio para uso em PEMFC

THERMODYNAMIC AND PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSES OF STEAM REFORMING OF ETHANOL: HYDROGEN PRODUCTION FOR USE IN PEMFC

Márcio Evaristo da Silva
Antonio Carlos Caetano de Souza
José Luz Silveira
Universidade Estadual Paulista
Faculdade de Engenharia – Campus de Guaratinguetá
Departamento de Energia
María Isabel Sosa
Universidad Nacional de La Plata
Faculdade de Engenharia
Departamento de Mecânica

RESUMO

O etanol é uma fonte de energia renovável e tem vantagens se comparada com outros combustíveis. A produção de etanol permite a produção de biohidrogênio, que pode ser usado em células a combustível, cujas tecnologias são responsáveis por baixo impacto ambiental e desempenhos mais altos na geração de energia, entre outras vantagens. A reforma a vapor usa uma reação catalítica entre o etanol e a água superaquecida. Neste trabalho, foram executadas as análises termodinâmica e físico-química da reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio, este a ser usado em uma célula a combustível do tipo PEMFC de 1 kW. Os passos do processo da reforma a vapor do etanol, as condições operacionais, os catalisadores para atingir as reações de reforma a vapor, a relação combustível / vapor, considerando o processo de reação endotérmica do processo de reforma são descritos. Os volumes dos produtos de reforma, considerando a produção de CO_2 , H_2 e pequenos volumes de reagentes não-utilizados na reforma também são determinados. Os resultados estão correlacionados para uma maior produção de hidrogênio.

PALAVRAS-CHAVE

Reforma a vapor do etanol. Hidrogênio. PEMFC. Análise termodinâmica. Análise físico-química.

ABSTRACT

The ethanol is a renewable energy source and has advantages if compared with another fuels. The ethanol production allows the production of “biohydrogen”, that can be used in fuel cells, whose technologies are responsible for lower environmental impact and higher performances of energy generation, among other advantages. The steam reforming uses a catalytic reaction between ethanol and superheated water. In this work, the thermodynamic and physical-chemical analyses of steam reforming of ethanol for hydrogen production, for use in a 1 kW-PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), allowing the use of hydrogen as energetic vector are preformed. The process steps of steam reforming of ethanol, the operational conditions, the catalysts for acting of the steam reforming reactions, the ratio fuel / steam, considering the process of endothermic reaction of reforming process are described. The volumes of reforming products, considering the production of CO_2 , H_2 and small volumes of non-used reactants in the reforming are also determined. The results are co-related for a higher production of hydrogen.

KEY-WORDS

Steam reforming of ethanol. Hydrogen. PEMFC. Thermodynamic analysis. Physical-chemical analysis.

INTRODUÇÃO

As alternativas energéticas que substituem ou complementem as fontes convencionais de energia têm sido bastante pesquisados. Devido à grande capacidade de armazenar energia e por oferecer uma redução nas emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) e de carbono (COx), o hidrogênio também têm sido amplamente pesquisado. Mas este não está disponível como fonte de energia primária, precisando ser obtido através de processamento de combustíveis fósseis, ou da água (SOSA; FUSHIMI, 2000). As tecnologias de produção de hidrogênio têm sido desenvolvidas já há algum tempo. Se o seu processo de produção for a partir de fontes renováveis, como o etanol, o hidrogênio torna-se um combustível ecologicamente correto. A viabilidade e a seleção do processo de produção de hidrogênio dependem de fatores como escala de produção, localização, disponibilidade da matéria-prima e utilização do hidrogênio (FATSIKOSTAS; KONDARIDES; VERYKIOS, 2002).

Entre os vários combustíveis primários que têm sido estudados, o etanol é um combustível que se mostra bastante viável por ser derivado da biomassa, de fácil armazenamento e com grande infra-estrutura de produção e distribuição no Brasil.

As células a combustível que operam em baixas temperaturas, por exemplo, a PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), requerem um fluxo de alimentação rico em hidrogênio e mínima concentração de CO, que é um veneno para o eletrocatalisador e ao eletrólito, o que diminui a sua eficiência e vida-útil. (BRASIL, 2005).

A reforma catalítica é o elemento chave na conversão de combustíveis líquidos ou gasosos em hidrogênio para células de combustíveis. A geração de hidrogênio pode ser realizada por reforma a vapor, método endotérmico, no qual o hidrocarboneto reage com vapor d'água através de reações catalíticas nas quais o calor requerido para a reação é provido de uma fonte externa. Isto ocorre dentro de reformadores, que convertem os combustíveis em uma mistura gasosa de H₂, CO₂ e CO.

ANÁLISE TERMODINÂMICA E FÍSICO-QUÍMICA DA REFORMA A VAPOR

A reforma a vapor é o processo mais empregado para produção de hidrogênio na indústria. Essa forma de produção ocorre em duas etapas catalíticas, sendo uma em alta temperatura (reações de reforma a vapor)

e a outra em temperatura mais baixa (reações de troca água-gás ou Water Gas Shift Reaction - WGSR). Na primeira etapa, há a conversão da mistura combustível/vapor d'água em um fluxo de gases que apresenta, geralmente, como produtos majoritários o hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂) e, como produtos secundários o monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) e outros subprodutos dependendo dos parâmetros de operação. Silveira e Leal (2001) mostram que a reforma a vapor pode ser um processo externo, em que a reforma ocorre dentro de reformadores, ou um processo interno, em que a reforma ocorre dentro das células de combustível que operam a altas temperaturas próximas aos locais eletroquimicamente ativos. Recomenda-se esta reforma entre 600 e 700°C. A etapa de baixa temperatura consiste na remoção de CO e, conseqüentemente, na produção adicional de hidrogênio.

REAÇÃO DE TROCA ÁGUA-GÁS

Esta etapa do processo se torna necessária devido à quantidade de CO presente nos produtos dos processos de reforma a vapor e, principalmente, pelos limites de concentração de CO suportados por determinados tipos de célula a combustível. Como, por exemplo, a PEMFC pode suportar no máximo 50 ppm de CO no fluxo de alimentação do ânodo, então é necessário removê-lo antes da alimentação desta célula a combustível. Os catalisadores WGS de alta temperatura, na faixa de 300 a 400°C, normalmente são compostos por óxidos de cromo e ferro, enquanto que os catalisadores WGS de baixas temperaturas, na faixa de 160 a 250°C, são compostos por óxidos de cobre e zinco. Os processos de troca água-gás de baixas ou altas temperaturas apresentam uma velocidade espacial características de 4000 h⁻¹ (HUANG; EL-AZZAMI; HO, 2005).

SISTEMA DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL

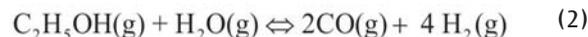
Entre os vários processos e combustíveis primários que tem sido proposto para a produção de hidrogênio, a reforma a vapor de etanol é um processo que se mostra bastante viável. Os três componentes principais do sistema de reforma do etanol são o vaporizador, reformador e o reator catalítico de troca água-gás. O vaporizador promove a vaporização da mistura de etanol anidro e água para alimentar o primeiro reformador. Os gases de síntese que saem do reformador são submetidos a uma segunda etapa

catalítica, no reator *shift*.

A equação 1 mostra a reação global da reforma a vapor de etanol:



A análise termodinâmica do processo de reforma a vapor do etanol, para a obtenção de hidrogênio, nos mostra que o processo não ocorre em uma única etapa e, está vinculado às seguintes reações [(SOSA et al., 2003); (SILVA; SOUZA; SILVEIRA, 2004)].



A equação 2 mostra a reação da reforma a vapor. A equação 3 mostra a reação de troca água-gás. Muitas reações químicas podem ocorrer simultaneamente às reações catalíticas de reforma a vapor do etanol. A equação 4 mostra a reação mais representativa que é a de formação de metano (CH_4) a partir do monóxido de carbono e, deve esta ser acrescentada à reação. A equação 5 mostra a possibilidade de formação de carbono por decomposição de monóxido de carbono pela conhecida reação de "Bouduard".

As constantes de equilíbrio podem ser assim expressas:

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

$$K_2 = \frac{y_{CO}^2 y_{H_2}^4}{y_{EtOH}^2 y_{H_2O}} P^4 \quad (7)$$

$$K_3 = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} \quad (8)$$

$$K_4 = \frac{y_{CH_4} y_{H_2O}}{y_{CO} y_{H_2}^3} P^{-2} \quad (9)$$

Onde: P é a pressão total e y_i são as frações molares dos componentes gasosos, dada por:

$$y_i = \frac{n_i}{n_{TOT}} \quad (10)$$

As constantes de equilíbrio das reações são relacionadas às energias livres das moléculas envolvidas no equilíbrio e podem ser determinadas uma vez que a temperatura absoluta for especificada. Com a determinação da temperatura é possível calcular as constantes de equilíbrio a partir de dados termodinâmicos como mostra Maggio, Freni e Cavallaro (1998).

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Sosa *et al.* (2003) mostra que a dependência da energia de Gibbs com a temperatura pode ser expressa de vários modos diferentes, dependendo da conveniência do problema. Conforme apresentado na equação 11 e na equação 12:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (11)$$

$$d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2} \quad (12)$$

De acordo com o princípio de Le Chatelier, um aumento na temperatura da reação de reforma do etanol proporcionará uma maior formação de produtos.

EQUILÍBRIO

Conhecendo-se as frações molares de cada componente no equilíbrio, determina-se a constante de equilíbrio (K) e o grau de avanço (α) da reação global da reforma a vapor do etanol mostrados a seguir:

$$K = \frac{3^3 \cdot \alpha^8 \cdot P^4}{(1+\alpha)^4 \cdot (1-\alpha)^4} = \frac{27 \cdot \alpha^8}{(1-\alpha^2)^4} \cdot P^4 \quad (13)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt[8]{K}}{\sqrt[4]{\sqrt[4]{K} + \pm \sqrt[4]{27 \cdot P}}} \quad (14)$$

O comportamento do grau de avanço da reforma a vapor de etanol em função da temperatura pode ser analisado através da figura 1. As porcentagens de hidrogênio e dióxido de carbono produzido em função da temperatura pode ser analisada através da figura 2.

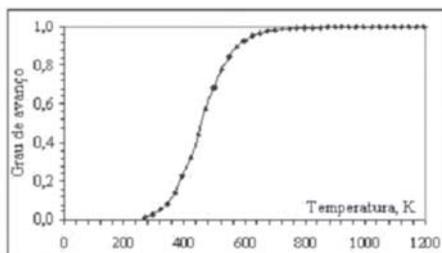


Figura 1 - Grau de avanço da reação global da reforma em função da temperatura

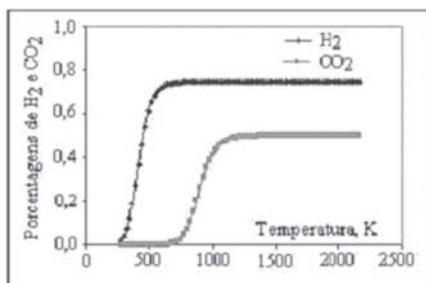


Figura 2 - Porcentagens de hidrogênio e dióxido de carbono produzido em função da temperatura

Pode-se observar que a produção de hidrogênio, atinge um valor máximo de produção próximo de 600 K, permanecendo constante a partir desta temperatura.

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

De acordo com o princípio de Le Chatelier, o aumento da pressão acarreta uma diminuição do grau de avanço da reforma e, conseqüentemente, diminui a produção de hidrogênio. A figura 3 mostra o grau de avanço da reação global da reforma a vapor do etanol em função das diferentes pressões e temperaturas.

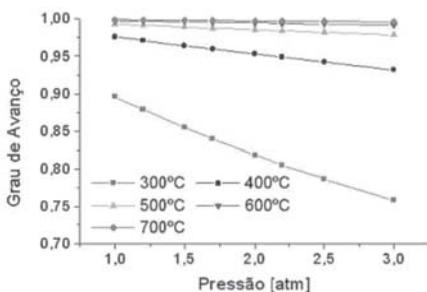


Figura 3- Grau de avanço em função da pressão em diferentes faixas de temperaturas

MATERIAIS E MÉTODOS

Marin (2004) mostra que o catalisador Ni-Cu / γ -Al₂O₃, para reforma a vapor de etanol, foi obtido através do método de impregnação convencional e derivado de nitratos precursores [Ni(NO₃)₂ · 6H₂O e Cu(NO₃)₂ · 3H₂O] e γ -Al₂O₃ comercial. O catalisador admitido possui 6% em massa (w/w) de ambos os elementos metálicos. Os precursores destes elementos serão seus nitratos e para que se possa alcançar suas concentrações adequadas deverá computar-se a quantidade destes precursores para que os seus elementos componentes que não o metal de interesse seja desprezado, assim como a sua hidratação. Assim admitem-se os valores apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Grandezas de interesse para construção do catalisador NiCu / γ -Al₂O₃ (PERRY, 1997)

	Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	% do elemento de interesse (x)
Ni	58,69	100% (Ni)
Cu	63,57	100% (Cu)
Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	290,80	20,18% (Ni)
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	241,63	26,31% (Cu)

Para que se possa alcançar a quantidade necessária dos precursores para a construção do catalisador deve-se considerar a massa admitida do suporte, uma vez que se adotam a técnica de impregnação para elaboração do catalisador, a concentração almejada dos elementos ativos no catalisador e sua concentração relativa nos precursores. O valor buscado estará conforme nas equações 13 a 15, a seguir:

$$m_{\text{precursor}} = \frac{m_{\text{suporte}} \cdot C_x}{X_{\text{precursor}}^x} \quad (13)$$

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{Ni}}}{X_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ni}}} \quad (14)$$

$$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{Cu}}}{X_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}^{\text{Cu}}} \quad (15)$$

O modelo aplicado para as variáveis de entrada citadas resulta numa quantidade de aproximadamente 363,48 g de nitrato de níquel e 278,79 g de nitrato de cobre.

DESEMPENHO DO CATALISADOR NiCu / γ -Al₂O₃

De acordo com Marin (2004), o catalisador proposto apresentou um desempenho que pode ser verificado através da Fig. 4, que mostra o melhor intervalo de sua atividade catalítica para reforma a vapor do etanol a 613°C, onde se atingiu uma concentração molar de hidrogênio de 68% e concentrações de monóxido de carbono em 6%, em que os reagentes foram associados em sua proporção estequiométrica. Os produtos da reforma foram quantificados por análise cromatográfica gasosa. Utilizou-se um TCD (Thermal Conductivity Detector), uma coluna Porapak N de 3,6 m (80-100 mesh) seguida por uma coluna recheada por uma peneira molecular 5A de 0,9 m (60-80 mesh) e argônio como fase móvel.

Os testes foram realizados com o reator numa situação de estabilidade térmica com flutuações não superiores a 4°C e com a mistura etanol/água sendo fornecida na vazão de 40 ml.h⁻¹. Nesta situação, a atividade catalítica do sistema testado foi sempre superior a 93%. A análise do gás de síntese mostrou que 5,38 mols de hidrogênio foram produzidos para cada mol de etanol processado, na temperatura de máxima produção deste gás, o que implica uma eficiência catalítica, obtida em relação à estequiometria da reação global do processo, de aproximadamente 89,7%.

Assim a vazão de hidrogênio obtida pode ser submetida a uma reação de troca água-gás e, se necessário, a um sistema de purificação do fluxo de gases de síntese para as diversas aplicabilidades do hidrogênio. Conforme as avaliações termodinâmicas do processo da reforma e as condições de operação da PEMFC, determinaram-se as condições de operação do sistema de reforma a vapor de etanol, mostrado na figura 4.

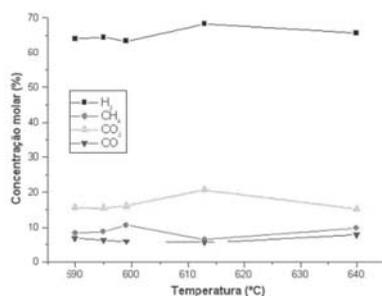


Figura 4 - Desempenho do catalisador NiCu / γ -Al₂O₃ na reforma a vapor do etanol



Figura 5 - Protótipo I: Sistema de reforma a vapor de etanol

A tabela 2 apresenta os principais parâmetros de operação dos principais componentes do sistema de reforma a vapor de etanol proposto.

Tabela 2 - Parâmetros de operação do sistema de reforma a vapor de etanol proposto

Componente do sistema:	Parâmetro de operação:
Vaporizador	Vazão de alimentação da mistura água/etanol: 120 g/h
	Razão volumétrica água/etanol: 1/0,95
	Temperatura dos gases gerados: 923 K
Reformador	Catalisador: NiCu / g - Al ₂ O ₃
	Temperatura de reação: 923 K. Pressão: 1 atm
Reator Shift	Catalisador: CuZnO/g - Al ₂ O ₃
	Temperatura de reação: 493 K. Pressão: 1 atm

RESULTADOS E ENSAIOS EXPERIMENTAIS

Para os cálculos foi considerada a equação global da reforma a vapor de etanol, no qual o balanço do sistema foi implementado, considerando todos os fluxos de entrada e saída do sistema, a estequiometria da reação global da reforma a vapor e o grau de avanço da reação global correlacionado às condições operacionais de temperaturas e pressão. Neste caso consideramos uma reação perfeita, conforme apresenta a estequiometria da reação global da reforma a vapor de etanol. De acordo com Sosa *et al.* (2003), a condi-

ção estequiométrica indica que para cada mol de etanol são necessários três mols de vapor de água, ou seja, a razão é de 1:3. Se considerarmos que o número de mols de reagentes que entra no sistema de reforma a vapor é igual a 1, então, o número de mols de etanol será 0,25 e o de vapor de água será 0,75 no balanço estequiométrico da reação global.

A tabela 3 apresenta os fluxos de entrada de combustível e fluxos de produtos da reforma a vapor para a condição de operação de 700° C e 1 atm. Observa-se que para produzir 0,7 N.m³/h é necessário uma vazão de etanol, aproximadamente, igual a 110 l/h.

Tabela 3 - Fluxo de entrada de combustível e fluxos de produtos da reforma [l/h]

etanol	vapor de água	hidrogênio	CO ₂	etanol não convertido	vapor de água não convertido
100	317,22	632,72	210,91	0,19	0,571
120	380,67	759,26	253,09	0,228	0,685
140	444,11	885,8	295,27	0,266	0,799
160	507,56	1012,35	337,45	0,304	0,913
180	571	1138,89	379,63	0,342	1,027
200	634,45	1265,43	421,81	0,38	1,141

Tabela 4 - Resultado da análise do gás de síntese do processo de reforma a vapor de etanol

Concentrações analisadas (% mol/mol)						
Amostra	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Seringa 1A	50,3	9,2	18,6	17,5	0,6	0,9
Seringa 1C	49,5	12,2	18,1	15,7	0,5	0,9
Seringa 2B	53,2	7,5	17,4	19,5	0,4	0,8
Seringa 3B	52,9	4,9	17,1	18,9	0,4	0,7
Seringa 4A	53,0	10,0	17,3	17,0	0,4	0,7
Seringa 4C	52,7	10,1	17,1	16,9	0,7	1,6

Tabela 5 - Resultado da análise do gás de síntese do processo de reforma a vapor de etanol com reator shift - 4º ensaio

Concentrações analisadas (% mol/mol)						
Amostra	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Seringa 1B	52,7	19,3	13,3	7,9	1,1	3,5
Seringa 2B	54,1	20,7	12,9	8,8	0,4	0,9
Seringa 3B	57,1	18,1	10,7	9,7	0,4	0,9

A tabela 4 mostra o resultado da análise cromatográfica do gás de síntese obtido no ensaio experimental do sistema de reforma a vapor de etanol.

A análise cromatográfica foi realizada num cromatógrafo configurado com colunas de peneira molecular e porapak, utilizando como método de quantificação o método externo com auxílio das misturas LH₂-068/04: [H₂] = 44,73% mol/mol; [N₂] = 30,22% mol/mol; [CO₂] = 12,89% mol/mol; [CO] = 8,14% mol/mol; [CH₄] = 4,02% mol/mol; LH₂-071/0: [H₂] = 42,9 % mol/mol; [O₂] = 3,0% mol/mol; [N₂] = 11,1% mol/mol; [Ar] = 43,0% mol/mol.

Após a instalação do reator shift, realizou-se um outro ensaio experimental do sistema de reforma a vapor de etanol - Protótipo I. A tabela 5 apresenta o resultado da análise cromatográfica do gás de síntese obtido no quarto ensaio experimental do sistema de reforma a vapor de etanol (Protótipo I com o reator shift).

Após um estudo dos resultados e da configuração do sistema de reforma a vapor proposto no protótipo I, foi desenvolvida uma nova configuração do sistema de reforma a vapor para o protótipo II, conforme mostra a figura 6.

Desenvolveu-se esta nova configuração para o protótipo II com o objetivo de minimizar as perdas térmicas e, conseqüentemente, otimizar a produção de hidrogênio através da reforma a vapor de etanol. Observa-se que após estabelecer as condições de operação e instalação do reator shift no sistema de reforma do protótipo I, houve uma maior produção de hidrogênio e uma diminuição significativa das concentrações de N₂ e O₂ presentes no fluxo de gases de síntese. Em relação ao protótipo II, a mudança na configuração do sistema de reforma a vapor proporcionará uma otimização do sistema, uma vez que ocorrerão menos perdas de calor e, também, pelo fato de o sistema ser mais compacto e como o regime é mais contínuo haverá uma maior estabilidade térmica do sistema.

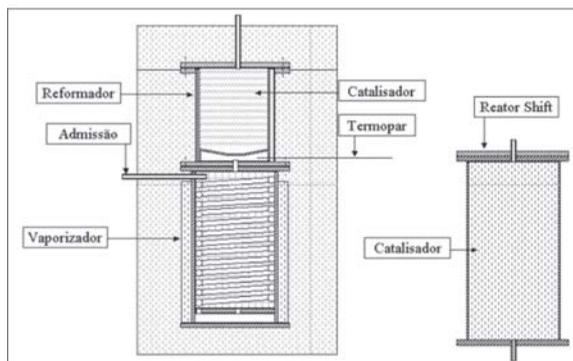


Figura 6 - Sistema de reforma a vapor - Protótipo II

CONCLUSÕES

Através do estudo das condições de operação, identificando os diversos parâmetros associados ao processo de reforma a vapor de etanol, dimensionam-se os componentes do sistema de reforma vapor para otimizar a produção de hidrogênio. Os resultados obtidos no primeiro reformador “protótipo I”, foram importantes no dimensionamento do sistema de reforma a vapor de etanol do reformador final de etanol “protótipo II”. Como o sistema de reforma a vapor de etanol envolve um conjunto de reações catalíticas, então o estudo das condições de operação como, por exemplo, temperatura, pressão, relação molar água / etanol foi muito importante para a construção do sistema de reforma a vapor e para otimizar a produção de hidrogênio. Portanto para aumentar a produção de hidrogênio e diminuir os produtos indesejáveis foi necessário estudar o efeito destas condições de operação através dos ensaios experimentais realizados nos protótipos desenvolvidos.

Os resultados obtidos são satisfatórios, principalmente, considerando que a quantidade de H₂ e CO encontram-se na faixa verificada por outros pesquisadores. Portanto, a utilização do etanol para a produção de hidrogênio, é tecnicamente viável, através do processo termoquímico de reforma a vapor o qual consiste numa importante rota para obtenção de hidrogênio combustível que pode ser utilizado para gerar eletricidade em célula a combustível e, desta forma, o hidrogênio se torna um insumo energético alternativo e renovável para país contribuindo para a geração distribuída e descentralizada de energia.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. *Programa brasileiro de células a combustível*. Disponível em: <<http://www.celulaacombustivel.com.br>>. Acesso em: 14 mar. 2005.

BROWN, L. F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 26, p. 381–397, 2001.

FATSIKOSTAS, A.; KONDARIDES, D.; VERYKIOS, X. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today*, v. 75, p.145–155, 2002.

HUANG, J.; EL-AZZAMI, L.; HO, W. S. W. Modeling of CO₂ selective water gas shift membrane reactor for fuel cell, *Journal of Membrane Science*, 2005.

MARIN, N. A. J. Hydrogen production by allothermal reforming of ethanol for fuel cell applications. Prototype development. *International Conference on New and Renewable Energy Technologies for Sustainable Development*, Évora, jun./jul. 2004.

MARIN, N. A. J. *Elaboração do catalisador escolhido para implementação do protótipo de reformador de etanol fundamentado no processo de reforma-vapor*. Relatório Técnico do Projeto de P&D ANEEL CEMIG nº 1.192/2003. Campinas, mai. 2004.

MAGGIO, G.; FRENI, S.; CAVALLARO, S. Light alcohols/methane fuelled molten carbonate fuel cells. A comparative study. *Journal Power Sources*, v. 74, p. 17–23, 1998.

PERRY, R. H. *Chemical engineers' handbook*. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

SILVA, M. E. da; SOUZA, A. C. C., SILVEIRA, J. L. Preliminary technical analysis of ethanol reforming to operation of molten carbonate fuel cell. In: BRAZILIAN CONGRESS OF THERMAL SCIENCES AND ENGINEERING, 10., 2004, Rio de Janeiro. *Proceedings...* Rio de Janeiro: ABCM, 2004, v. 1, p. 1-10.

SILVEIRA, J. L.; LEAL, E. M. Análise do uso de etanol em células de combustível do tipo carbonato fundido. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E DE PÓS-GRADUAÇÃO, 2001, Guaratinguetá, *Anais... Guaratinguetá*, 2001. p. 1-6.

SOSA, M. I.; FUSHIMI, A. La cogeneración em el contexto de las tecnologías de conversión energética del futuro. *AVERMA – Avances em Energias Renovables y Médio Ambiente*, Resistência, v. 4, 2000.

SOSA, M. I.; SILVA, M. E.; MARTINELLI JÚNIOR, L. C.; REIS, J. A.; SILVEIRA, J. L. *Análise termodinâmica da reforma a vapor de etanol*. Relatório Técnico do Projeto de P&D ANEEL CEMIG nº 1.192/2003. Guaratinguetá, 2003.