

ENSINANDO OS PRINCÍPIOS BÁSICOS DA REFORMA A VAPOR PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Antonio C. C. de Souza - caetano@feg.unesp.br
Universidade Estadual Paulista - Campus de Guaratinguetá
Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333
12516-410 - Guaratinguetá - SP
José L. Silveira - joseluz@feg.unesp.br
Universidade Estadual Paulista - Campus de Guaratinguetá
Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333
12516-410 - Guaratinguetá - SP

Resumo: *Este trabalho destaca princípios básicos para a produção de hidrogênio, podendo ser exibidos no ensino da Engenharia, sobre o ponto de vista de fontes alternativas de energia. Trata-se do processo de produção de Hidrogênio por Reforma a Vapor, convertendo Etanol, Gás Natural, Biogás, etc. Dar-se-á ênfase para a reforma do Gás Natural e do Etanol, principais combustíveis pesquisados no Brasil. Na Reforma a Vapor, o combustível líquido ou gasoso é injetado em um reformador (um tipo de reator) juntamente com vapor d'água superaquecido (entre 300 e 800°C). Segundo pesquisas realizadas nesta área, o sucesso das reações dependem de vazões mássicas, temperaturas e pressões dos reagentes, razões mássicas combustível/água, das características do reformador, entre outros fatores. Os produtos são o hidrogênio (como vetor energético), CO₂, CO, CH₄ remanescente, produtos que podem ser reaproveitados para uma produção posterior de hidrogênio ou eliminados utilizando catalisadores. Normalmente o hidrogênio produzido é utilizado em células de combustível, sistemas de geração de energia, apresentando rendimentos elétricos maiores que os sistemas tradicionais, como o motor de combustão interna e o turbogerador. Dependendo da célula, o rendimento global pode ser aumentado ao utilizar o calor resultante do processo eletrolítico (reação do H₂ com o O₂) para aquecimento, resfriamento ou em diversos processos industriais. Por estas considerações, este trabalho pode ser importante para o ensino da Engenharia.*

Palavras-chave: *Reforma a vapor, Etanol, Gás Natural, Hidrogênio.*

1. INTRODUÇÃO

O hidrogênio é uma fonte promissora de produção de energia devido ao grande poder calorífico proporcionado, além de ser um produto que praticamente não polui o meio ambiente.

O hidrogênio é bastante utilizado em processos industriais consumindo diversos combustíveis. Para fins energéticos, o hidrogênio pode ser utilizado em motores de combustão interna e em células de combustível (uma das aplicações mais recentes).

As células de combustível são dispositivos que produzem eletricidade com um rendimento que pode atingir 50%, bem superior que dos motores de combustão interna e das turbinas a gás. A maior parte das células consomem hidrogênio e oxigênio (este como comburente).

A produção de hidrogênio para obtenção de energia térmica e elétrica mais eficiente e barata são tecnologias promissoras bastante estudadas em empresas, universidades, institutos de pesquisa.

Para a obtenção de hidrogênio, além do dispositivo de geração deste vetor energético, são necessários outros dispositivos como catalisadores, purificadores, etc.

As células de combustível são dispositivos interessantes na geração distribuída (GD) de energia, já que podem fornecer eletricidade e calor (através da cogeração) no local próximo ao consumo em caso de blecautes, uso em horários de pico e para fornecer energia em momentos onde o preço da eletricidade proveniente da rede é cara, como nos horários de pico, além de serem alternativas a outras fontes de GD altamente poluidoras como os geradores a diesel.

2. O HIDROGÊNIO

Além de ser quimicamente ativo, é o mais simples e mais comum elemento do universo, compondo 75% de sua massa e 90% de suas moléculas, além de compor aproximadamente 6% da massa de biomassa seca. Na CNTP, o hidrogênio é um gás incolor (dificultando a sua detecção, além da sua chama ser invisível), inodoro e insípido. É inclusive um condutor de energia (www.celulasacombustivel.com.br, 2004; Dincer, I., 2002).

O hidrogênio tem a maior relação energia-peso que qualquer outro combustível.

Reagido com oxigênio puro, os únicos produtos são calor e água. Com o ar (constituído por cerca de 71% de nitrogênio), alguns óxidos de nitrogênio (NO_x) são formados. Mesmo assim, a queima de hidrogênio produz menos poluentes atmosféricos que de combustíveis fósseis.

3. PRINCIPAIS COMBUSTÍVEIS

A escolha do combustível deve satisfazer as seguintes condições:

- A conversão em outra forma de energia deve ser fácil para o uso final.
- Deve ter alta eficiência.
- Deve ser seguro.

O combustível de um sistema célula de combustível depende da aplicação. Nos meios de transporte e em sistemas portáteis, podem ser utilizados metanol, etanol, gás natural, gasolina e diesel. Em sistemas estacionários, destacam o consumo de gás natural, propano, butano (os dois últimos gases também fazem parte da composição do gás liquefeito de petróleo, o GLP) ou combustíveis derivados da decomposição anaeróbia da biomassa, resíduos industriais ou biogás.

3.1. Combustíveis fósseis

Gás Natural

Aproximadamente 89% de seu volume é ocupado pelo metano (CH₄), possuindo também, embora em menores proporções etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀), dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂), água, entre outros produtos (Silveira e Tuna, 1999).

Hoje, aproximadamente a metade da produção de hidrogênio em escala industrial no mundo provém do gás natural, pelo processo de reforma a vapor (www.celuladecombustivel.com.br, 2004).

O gás natural como combustível automotivo está se popularizando no Brasil, com a instalação de uma infra-estrutura para o abastecimento, tornando cada vez mais acessível o uso deste insumo para as células de combustível.

Gasolina, Diesel e Querosene para Aviação

São constituídos basicamente por hidrocarbonetos (compostos orgânicos que contêm átomos de carbono e hidrogênio) e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio etc. Se estes combustíveis possuísem uma fórmula definida, a fórmula da gasolina seria $C_{7,14}H_{14,28}$, do óleo diesel seria $C_{13,57}H_{27,14}$ e do querosene para aviação seria $C_{15}H_{30}$ (Brown L.F., 2001).

A grande vantagem está no fato de aproveitar a infra-estrutura estabelecida em postos servindo como transição para prováveis postos a hidrogênio no futuro, pois ambos são alguns dos combustíveis automotivos mais consumidos no mundo.

Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

O Gás liquefeito de petróleo é composto por propano (em torno de 50%) e butano (em torno de 50%), sendo uma das alternativas a produção de hidrogênio por reforma a vapor, já que existem vários estudos abordando a reforma destes gases. Ele é utilizado em aquecimento de ambientes, empilhadeiras, preparação de gêneros alimentícios, solda forte (latão, prata), secagem de papel, iluminação, hospitais e laboratórios e diversas atividades industriais.

3.2. Biomassa

A biomassa é uma opção como fonte de energia renovável e como fonte de hidrogênio, sendo representado por combustíveis como o etanol, metanol, metano, matérias-primas nobres ou oriundas de rejeitos industriais, da agropecuária e de estações de tratamento de esgotos.

Etanol

O etanol é uma fonte de energia renovável, pouco poluente 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 do produto.

É um líquido incolor, volátil, com odor e sabor característicos. Sua fórmula molecular é C_2H_5OH . Pode ser dissolvido com água em todas as proporções e não libera fuligem com a sua queima.

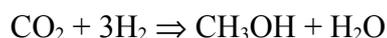
Segundo Ioannides (2001), o etanol é menos tóxico que o metanol, sendo este um dos motivos para a sua pesquisa para a produção de hidrogênio.

Em substituição ao petróleo, o álcool:

- Emite menos CO_2 , além de contribuir para o ciclo do carbono na natureza.
- O etanol não é nocivo ao meio ambiente no caso de ocorrerem derramamentos ou vazamentos.

Metanol

O metanol é um líquido incolor, possuindo um odor suave na temperatura ambiente. Sua fórmula molecular é CH_3OH . Atualmente essa é uma das matérias-primas mais consumidas na indústria química. Já foi conhecido como álcool da madeira, devido a sua obtenção comercial a partir de sua destilação destrutiva. Mas o metanol também pode ser produzido pelo gás natural e por outros combustíveis fósseis, além de ser mais fácil de reformar que a gasolina (Dincer, I, 2002). Há também a conversão química de CO_2 em metanol por reação catalítica (metanação) como podemos mostrar na seguinte equação (Bockris J.O.M., 1999):



A maior utilização do metanol atualmente está na produção de formaldeído, metil-terc-butil-éter (MTBE), aditivo para a gasolina e que está sendo banido aos poucos nos EUA, e como combustível puro ou em mistura com gasolina para automóveis leves.

Biogás

O metano é o principal componente do "biogás", produzido por bactérias anaeróbias metanogênicas, estas encontradas em grande quantidade no meio ambiente.

A proporção de cada gás na mistura depende de vários parâmetros, como o tipo de digestor e o substrato a digerir. De qualquer forma, esta mistura é essencialmente constituída por metano (CH₄), com valores médios na ordem de 55 a 65%, e por dióxido de carbono (CO₂) com aproximadamente 35 a 45% de sua composição (<http://www.net11.com.br/eccc/biogas/biogas.html>, 2004).

3.3. Outras fontes de Hidrogênio

Água

Este insumo deverá ser uma das principais fontes de hidrogênio no futuro, destacando as análises de viabilidade econômica de sua produção a partir da água de reservatórios das grandes usinas hidrelétricas brasileiras. A idéia é produzir durante a madrugada, período em que a demanda por energia é baixa e de menor custo.

A eletrólise, um dos métodos mais conhecidos, permite romper a molécula de água em átomos de hidrogênio e oxigênio através da passagem de corrente elétrica. Com isto, são criadas partículas carregadas (cátions e ânions). O hidrogênio se concentra no cátodo e o oxigênio, no anodo. A tensão necessária varia com a pressão e a temperatura de operação.

4. FORMAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Estes são outros processos de produção de hidrogênio pesquisados e (ou) utilizados:

- Oxidação parcial
- Reforma autotérmica
- Eletrólise da água
- Processos biológicos e fotobiológicos por enzimas
- Eletrólise a vapor
- Pirólise a plasma
- Processos fotoeletroquímicos (foto-eletrocatalise)
- Processo para obtenção de hidrogênio por decomposição catalítica da amônia
- Decomposição bacteriana de resíduos sólidos
- Fissão Nuclear
- Purificação de resíduos gasosos industriais

5. REFORMA A VAPOR

A reforma a vapor é provavelmente o método mais comum de produção de H_2 em indústrias químicas, podendo fornecer produtos com altas concentrações de H_2 (mais de 70% em volume seco) (Ahmed, S., et al, 2001).

A eficiência da reforma é relacionada com as propriedades físico-químicas do combustível, das pressões e temperaturas dos reagentes, de condições técnicas do reformador e do fluxo de combustível e da 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.

São necessárias instalações associadas ao reformador que permitam a remoção de diversos elementos químicos, com o intuito de purificar os produtos oriundos da reforma que possam contaminar os componentes de uma célula de combustível ou a obtenção de alguns elementos para a produção suplementar de H_2 , como os catalisadores. É importante destacar a remoção de CO, metanação, absorção de CO_2 , adsorção, entre outros processos.

Além disso, há a necessidade de pré-tratamento dos combustíveis a serem reformados, como o processo de dessulfurização, necessário para a reforma do gás liquefeito de petróleo (GLP).

Nas células que atuam em temperaturas mais altas (SOFC e MCFC), a alta temperatura de operação na própria célula ajuda no processo de reforma do combustível, ativando mais facilmente as reações. Assim, diz-se que a reforma ocorre internamente. Nas células a combustível que operam em temperaturas baixas, tipicamente de 80 a 200°C, a concentração de CO deve ser mínima, pois o monóxido de carbono é um veneno para o eletro-catalisador e o eletrólito, diminuindo a eficiência da célula, bem como sua vida-útil (www.celulasacombustivel.com.br, 2004).

Nos projetos de reformadores, a importância das taxas de transmissão de calor, da cinética de reação e da fluidodinâmica são grandes (Ahmed, S. et al, 2001; Reche T.V. et al, 2003).

Liebhafsky e Cairns (1968), Vasudeva et al (1996), entre outros, calcularam a deposição de carbono provocada pelo consumo de combustíveis. O primeiro trabalho considerou a temperatura de operação da reforma e a razão O/C (O oxigênio seria fornecido pela água). No segundo trabalho, os parâmetros avaliados foram a razão água / etanol e temperatura de operação. Manipulando estes parâmetros, foram observadas as formações de diversos produtos em diversas proporções e a energia total de Gibbs necessária para a reforma.

Ahmed e Krumpfelt (2001) realizaram estudos mostrando a eficiência dos reformadores na produção de hidrogênio, de acordo com o combustível consumido. As eficiências dependem de fatores como a razão atômica hidrogênio / carbono e o calor de reação de cada combustível. Os resultados podem ser vistos na figura a seguir:

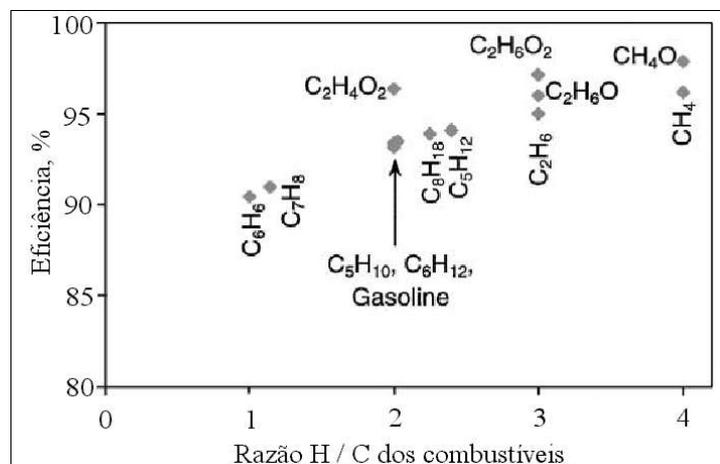


Figura 2 - O efeito da razão atômica hidrogênio / carbono de um combustível na eficiência teórica máxima de um reformador de combustíveis (Ahmed e Krumpfelt, 2001).

O cálculo das condições termodinâmicas (temperatura e pressão) do reformador pode ser feito com softwares comercialmente disponíveis.

Podemos mencionar a prática dos cálculos de energia e exergia para obter a eficiência dos reformadores a vapor, o impacto ambiental gerado com o reformador e a sua sustentabilidade, mas a importância e os métodos de cálculo não serão detalhados neste trabalho.

5.1. Reforma a vapor de etanol

Análise termodinâmica:

Ioannides, (2001) mostra que esta reação pode ser tem sido realizada em etapas:

- Reação Global da Reforma do Etanol:

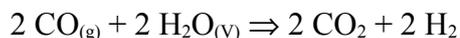


O calor de formação de hidrogênio necessário a reforma é de aproximadamente 30 kJ/mol (Brown L.F., 2001).

- Reação da Reforma a Vapor: A equação a seguir 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 H₂ (hidrogênio):



- Reação de Troca água-gás. É uma outra etapa em uma temperatura menor, por reação de simples troca água-gás. Devido à reação de simples troca ser limitada pelo equilíbrio, a conversão de CO é incompleta e uma etapa adicional de remoção de CO é necessária:



Muitas reações químicas podem ocorrer simultaneamente a reação de reforma a vapor do etanol. A equação seguinte mostra a reação mais representativa que é a da formação de metano a partir do monóxido de carbono:



Deve-se considerar, adicionalmente, a possibilidade de formação de carbono por decomposição de monóxido de carbono pela conhecida reação de Boudouard:



Foi utilizado um modelo matemático para calcular o sistema de equações, fornecidas a seguir. Foram calculadas as composições de equilíbrio e de saída da célula.

Os números de moles dos componentes da mistura gasosa podem ser determinados pelas expressões, segundo Silveira et al.(2001):

$n_{EtOH} = a - x$ (9)	$n_{CO} = 2x - f - z$ (11)	$n_{H_2} = 4x + f - 3x - b$ (13)	$n_{TOT} = \sum_{i=1}^6 n_i$ (15)
$n_{CH_4} = z$ (10)	$n_{CO_2} = f + b$ (12)	$n_{H_2O} = b + c - x - f$ (14)	

Onde: a é o número de moles de entrada de etanol, b é o número de moles de hidrogênio convertido pela célula, c é o número de moles de entrada de vapor e x , f , z são os números de moles convertidos associados as reações (5), (6) e (7), respectivamente. As constantes de equilíbrio associadas as reações (5) a (7) podem ser expressas como:

$K_1 = \frac{y_{CO}^2 y_{H_2}^4}{y_{EtOH}^2 y_{H_2O}}$ (16)	P^4	$K_2 = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}}$ (17)	$K_3 = \frac{y_{CH_4} y_{H_2O}}{y_{CO} y_{H_2}^3}$ (18)	P^{-1}	$y_i = \frac{n_i}{n_{TOT}}$ (19)
--	-------	--	--	----------	-------------------------------------

Onde: P é a pressão parcial total e y_i são as frações molares dos componentes gasosos.

As constantes são relacionadas as energias livres das moléculas envolvidas no equilíbrio e podem ser determinadas assim que a temperatura absoluta for especificada. Determinando-a, é possível calcular as constantes de equilíbrio a partir de dados termodinâmicos como mostra Maggio et al. (1998).

Análise Físico-Química

A dependência da energia de Gibbs com a temperatura pode ser expressa de vários modos diferentes, dependendo do problema, conforme mostram as equações seguintes:

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$	$d \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2}$	$\frac{d(-R \cdot \ln K)}{dT} = -\frac{\Delta I}{T}$	$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta I}{R}$
--	---	--	--

Como a reação de reforma é endotérmica, o ΔH° é positivo e a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura. A variação da energia de Gibbs (ΔG°) em função da temperatura, na qual observa-se que, a 517,53°C, a ΔG° 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.

A temperatura desta reação pode ser reduzida com o uso de catalisadores. Entre os catalisadores metálicos já testados, um dos mais ativos é o cobalto suportado em alumina.

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

A composição de equilíbrio em função da temperatura pode ser determinada estabelecendo-se o equilíbrio químico da reação global como mostra a tabela a seguir:

Tabela 1: Equilíbrio químico da reação global de reforma a vapor

	C_2H_5OH	+	$3 H_2O$	\leftrightarrow	$2 CO_2$	+	$6 H_2$
Início	n		3n		0		0
Nº moles	$n^\circ = n + 3 \quad n = 4 n$						
Equilíbrio							
Nº moles	n. (1- α)		3n. (1- α)		2 n. α		6 n. α

Considerar que a constante de equilíbrio K seja igual a K_p (constante de equilíbrio em função da pressão parcial), que P indique a pressão parcial de cada componente, comportamento ideal e desprezo aos coeficientes de fugacidade. Na tabela a seguir estão em destaque a determinação da constante de equilíbrio e do grau de avanço (α) da reação global da reforma a vapor do etanol. Conhecendo-se o grau de avanço α , pode-se calcular as frações (χ_i) de cada componente no equilíbrio.

Tabela 2: Frações dos componentes no equilíbrio

etanol	C_2H_5OH	$\chi(\text{etanol}) = \frac{1-\alpha}{4 \cdot (1+\alpha)}$	dióxido de carbono	CO_2	$\chi(\text{dióxido}) = \frac{\alpha}{2 \cdot (1+\alpha)}$
vapor	H_2O	$\chi(\text{vapor}) = \frac{3 \cdot (1-\alpha)}{4 \cdot (1+\alpha)}$	hidrogênio	H_2	$\chi(\text{hidrogênio}) = \frac{3 \cdot \alpha}{2 \cdot (1+\alpha)}$
constante de equilíbrio	K	$K = \frac{3^3 \cdot \alpha^8 \cdot P^4}{(1+\alpha)^4 \cdot (1-\alpha)^4} = \frac{27 \cdot \alpha^8}{(1-\alpha^2)^4} \cdot P^4$			
grau de avanço	α	$\alpha = \frac{\sqrt[8]{K}}{\sqrt[4]{\sqrt{K} \pm \sqrt{27}} \cdot P}$			

Segundo Castellan, (1986), o valor do grau de avanço (α) aumenta a medida que a reação avança, atingindo um valor limite quando um ou mais reagentes é consumido. Esse valor limite do grau de avanço é a capacidade de avanço da mistura reacional.

As constantes de equilíbrio, o grau de avanço e as frações molares de hidrogênio e etanol, ambos em função de temperaturas (entre 0 a 1100°C) e pressão de 1 atm, são apresentados na tabela 4.

Tabela 3: Constante de equilíbrio (K), grau de avanço (α) e fração molar (χ) em função da temperatura

$T_{\text{operação}} (^\circ C)$	K	α	χ_{H_2}	χ_{EtOH}
			produzido	remanescente
0	4,87E-15	0,0108	0,016	0,245
100	4,85E-06	0,1420	0,187	0,188
200	1,38	0,5677	0,543	0,069
300	7,40E+3	0,8959	0,709	0,014
400	4,16E+6	0,9757	0,741	0,003
500	5,70E+8	0,9927	0,747	0,001
700	8,11E+11	0,9988	0,750	0,000
900	1,49E+14	0,9997	0,750	0,000
1100	8,10E+15	0,9999	0,750	0,000

De acordo com o princípio de Le Chatelier, um aumento na pressão da reação global da reforma proporcionará um deslocamento no equilíbrio da reação no sentido de diminuir o número de moles isto é, no sentido dos reagentes.

A análise do comportamento do grau de avanço em diferentes faixas de temperaturas e pressões, pode ser verificada na próxima tabela:

Tabela 4: Comportamento do grau de avanço em diferentes faixas de operação (temperaturas na faixa de 300 a 700°C e pressões na faixa de 1 a 3 atm)

Efeito da Pressão			
T(°C) =	300	500	700
Kp =	7,40E+3	5,70E+8	8,11E+11
Pressão (atm)	Grau de avanço		
1	0,8959	0,9927	0,9988
1,5	0,8548	0,9891	0,9982
2	0,8188	0,9856	0,9976
2,5	0,7870	0,9821	0,9970
3	0,7587	0,9786	0,9964

Demandas para a produção de hidrogênio

A tabela a seguir apresenta os volumes de vapor e de etanol para diferentes temperaturas, para uma produção de hidrogênio constante e igual a 0,7 m³.

Tabela 5: Volumes de vapor e etanol, relação etanol / vapor e grau de avanço para temperaturas diversas

Temperatura	Demanda de H ₂	Demanda de vapor	Grau de avanço α
°C	m ³	m ³	%
300	0,7	0,0085	0,8959
500	0,7	0,0042	0,9927
700	0,7	0,0027	0,9988
900	0,7	0,0018	0,9997
1100	0,7	0,0013	0,9999

As células de combustível com etanol usado diretamente são conhecidas como DEFCs (Direct Ethanol Fuel Cells). Esta célula utiliza a tecnologia PEMFC, SOFC e a MCFC. Mas a quebra das ligações químicas carbono-carbono requer mais energia, exigindo maior temperatura de operação e assim diminuindo a eficiência do processo de conversão energética. (www.celulasacombustivel.com.br, 2004).

5.2. Reforma a vapor de gás natural

A produção de hidrogênio do gás natural é um processo bem conhecido e descrito por diversos autores (Steinberg M, 1996; Poirier M. G et al, 1997). É uma das mais simples e econômicas formas de produzir hidrogênio (www.celulaacombustivel.com.br, 2004).

Para analisar o equilíbrio termodinâmico de um reformador a vapor de metano, a reforma pode ser descrita desta forma:



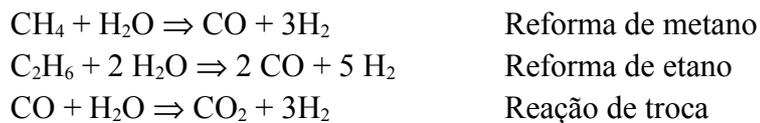
A variação de entalpia na reforma a vapor de metano a qualquer temperatura onde a reforma possível é superior a 200 kJ/mol (Brown L.F., 2001).

Os produtos podem ser CH₄, H₂O, H₂, CO, CO₂, C(sólido). H, O, OH, HO₂, HCO, CH ou CH₂ são radicais que podem ser produzidas pela reforma. Como a reforma a vapor é um processo endotérmico, a transferência de calor no ambiente externo ao reformador controla a temperatura do reformador, esta podendo variar entre 500 a 1000°C. Um catalisador sugerido para uso industrial é o de níquel (Brown L.F., 2001). A temperatura do reformador afeta de

forma significativa as composições de equilíbrio e a formação de carbono sólido conforme podemos observar nos estudos Seo Y. S. et al (2002).

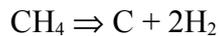
A eficiência de conversão em hidrogênio depende fortemente da proporção hidrogênio / carbono (o metano possui, então, a proporção 4:1 e o etano, 3:1). Mas a razão de conversão do etano é de 2,5:1 (Sosa M. I., 2003). O reator pode aproveitar a energia do gás residual de saída e queima-lo para a produção de calor para o reformador. (www.celulaacombustivel.com.br, 2004).

O reformador a vapor converte o gás natural em hidrogênio em dois passos. No primeiro ocorre uma reforma primária dos hidrocarbonetos constituintes e o segundo passo compreende uma reação secundária (de troca), acionada por um catalisador de níquel a altas temperaturas, conforme estão descritos nas equações seguintes:



Na reforma a vapor de gás natural, é necessária a remoção de monóxido de carbono, o que pode prejudicar o catalisador. No caso de uma PAFC, o conteúdo máximo de CO_2 no gás natural é de aproximadamente 3%. (Sosa M. I., 2003).

Outro método interessante para o processamento de gás natural é a decomposição catalítica com formação de hidrogênio e carbono. Esta reação é endotérmica ($\Delta H > 0$), como na seguinte equação:



A formação de hidrogênio a partir do metano é praticável a partir de 622°C se, a pressão de 1 atm. A constante de equilíbrio, calculada a partir de ΔG^0 indica uma forte dependência térmica, aumentando de 0,49 a 600°C para 11,81 a 700°C. Para o etano, a partir de 480°C, é possível a produção de hidrogênio, aumentando a constante de equilíbrio de 0,80 a 475°C para 190 a 550°C.

Sosa et al (2003) analisaram um reformador a vapor de gás natural, onde a vazão mássica do gás é de 54 Nm^3/h , a temperatura de reforma igual a 800°C e a pressão de operação igual a 1 atm. O hidrogênio compõe 53% da vazão mássica total dos produtos da reforma, sendo altamente dependente da temperaturas, estas altamente dependentes do grau de avanço da reforma. Se a pressão aumenta, a eficiência diminui. As temperaturas altas, ao contrário, aumentam a eficiência da reforma, podendo atingir a rendimentos de produção de hidrogênio próximos a 100% se estas forem superiores a 1000°C.

5.3. Reforma a vapor de metanol

A reação global é descrita na equação a seguir:



O calor de formação de hidrogênio necessário a reforma é de aproximadamente 20 kJ/mol (Brown L.F., 2001).

O metal mais utilizado neste caso é o paládio ou suas ligas a temperaturas abaixo de 300°C, e gases contendo enxofre, cloro e bromo devem ser evitados (Ledjeff-Hey K., 1998). Aumentando a pressão também aumenta as atividades do catalisador mas reduz a conversão do metanol.

A tecnologia conhecida como metanol direto (DMFC) é uma variação da tecnologia PEMFC no qual faz uso do metanol diretamente sem a necessidade de reforma.

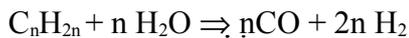
5.4. Reforma a vapor de grandes hidrocarbonetos

A expressão geral para a reforma a vapor destes hidrocarbonetos é a seguinte:



Para estes combustíveis, a reforma a vapor ocorre entre 700 e 950°C (Brown L.F., 2001).

Para a gasolina, óleo diesel e querosene para aviação, é usada a estrutura molecular C_nH_{2n} , conforme podemos observar na reforma a vapor seguinte:



6. CONCLUSÕES

Neste estudo apontamos uma das formas de obtenção de hidrogênio, a reforma a vapor, destacando combustíveis como etanol e gás natural. É um processo promissor devido ao crescente uso do hidrogênio como fonte de energia elétrica e térmica.

Há outros estudos paralelos que podem ser realizados como a análise exérgica e energética da reforma dos insumos utilizados, um maior detalhamento dos estudos sugeridos para incrementar o estudo de diretrizes importantes em projetos de reformadores a vapor, bem como estudar também o sistema que o reformador inclui, como os que incluem as células de combustível, para uma otimização das fontes de energia utilizadas, dando o exemplo do fornecimento de calor por um queimador de gases residuais das células de combustível para o reformador a vapor, aumentando a sua eficiência global e contribuindo para um menor impacto ambiental.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, S.; KRUMPELT, M. **Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 26, p. 291-301, 2001.
- BOCKRIS, J.O.M. **Hydrogen economy in the future**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 24, p. 1-15, 1999.
- BROWN, L.F. **A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 26, p. 381-397, 2001.
- CASTELLAN, G. **Fundamentos da Físico/Química**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1986.
- DINCER, I. **Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 27, p. 265-285, 2002.
- IOANNIDES, T. **Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications**. Journal of Power Sources, v. 92, p.17-25, 2001.
- LEDJEFF-HEY, K.; FORMANSKI, V.; KALK, T.; ROES, J. **Compact hydrogen production systems for solid polymer fuel cells**. Journal of Power Sources, v.71, p.199-207, 1998.
- LIEBHAFSKY, H.A.; CAIRNS, E.J. **Fuel cells and fuel batteries, a guide to their research and development**. New York-EUA: Wiley, 1968.
- MAGGIO, G.; FRENI, S.; CAVALLARO, S. **Light Alcohols/Methane Fuelled Molten Carbonate Fuel Cells: A Comparative Study**. Journal of Power Sources, v.74, n. 1, p.17-23, 1998.

RECHE, T.V.; BATISTA, M.S.; ASSAF E.M. Reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores de níquel / cobalto suportados em γ -alumina. In: 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE. 2002, Angra dos Reis-RJ. **Anais**, p.627-631.

SEO, Y.S.; SHIRLEY, A.; KOLACZKOWSKI, S.T. **Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies**. Journal of Power Sources, v.108, p.213-225, 2002.

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-SP. **Anais**, p. 1-6.

SILVEIRA, J.L.; TUNA, C. Thermo-economic analysis method for optimization of combined heat and power systems, In: 5th ASME/JSME THERMAL ENGINEERING JOINT CONFERENCE. 1999, San Diego-California-E.U.A. **Anais**, p.1-6.

SOSA, M.I; SILVEIRA, J.L., FUSHIMI, A. Balances termodinamicos en el proceso de reformado de gas natural para la obtencion de hidrogeno para una celda de combustible. In: IX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS TÉRMICAS. 2002, Caxambu-MG. **Anais**, p. 1-12.

VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P.; DHINGRA, S.C. **Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 21, n. 1, p. 13-18, 1996.

WWW.CELULASACOMBUSTIVEL.COM.BR, 2004

WWW.NET11.COM.BR/EECC/BIOGAS/BIOGAS.HTML, 2004

TEACHING BASIC PRINCIPLES ABOUT STEAM REFORMING TO HYDROGEN PRODUCTION

Abstract: *This work shows basic principles to hydrogen production, which can be exhibited in Engineering teaching in Energy Alternative Sources. It is the process of hydrogen production by Steam Reforming using ethanol, natural gas, biogas, etc. This work emphasizes the natural gas and ethanol reforming, main studied fuels in Brazil. At Steam Reforming, liquid or gas fuels are injected in a reformer (a reactor) with superheated steam water (between 300 to 800°C). In some researches are written that the success of the reactions depends on mass flows, temperatures, pressures of reactants, fuel / water mass proportions, reformer features, etc. The products are hydrogen (as energetic resource), CO₂, CO, CH₄ and remaining products, that can be reused for additional hydrogen production or extracted by catalysts for example. Generally, the hydrogen is used in fuel cells, energy generation system showing electric performances higher than common systems, as internal combustion engine and turbogenerator. Depending on the fuel cell, the overall performance can be increased using heat produced by electrolytic process (using H₂ and O₂) for heating, cooling or for industry processes. For those considerations, this work can be important for teaching in Engineering.*

Keywords: *Steam reforming, Ethanol, Natural Gas, Hydrogen.*