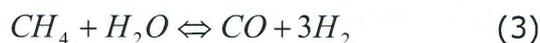
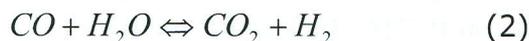
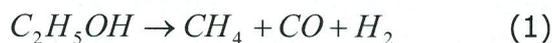


Modelagem e Integração da Produção de Hidrogênio pelo Processo de Reforma a Vapor do Bioetanol

Paulo Vitor Leite Penachio, Douglas Alves Cassiano e
Fátima Maria Sequeira de Carvalho
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

INTRODUÇÃO

O processo de produção de hidrogênio a partir de bioetanol consiste em três etapas distintas e simultâneas, como apresentado por Giunta et al. [1]. Inicialmente ocorre uma reação de reforma do álcool (formando H_2 , CO e CO_2); seguida por uma reação *water-gas shift* (reação do CO com H_2O para maximizar a formação de H_2) e uma reação de oxidação parcial do CO , que é um produto indesejável:



As reações (1) e (3) são endotérmicas e a reação (2) é exotérmica. O processo global entretanto é endotérmico, ocorrendo na faixa de 550-800°C. Um dos catalisadores que possui boa seletividade para o hidrogênio nessas condições é o de níquel/cobre, suportado em microesferas de zircônia (Bergamaschi et al. [2]).

No reator de *shift*, ocorre exclusivamente a segunda reação. Segundo Francesconi et al. [3] normalmente são utilizados dois reatores adiabáticos para reação *water-gas shift*, um trabalhando com temperaturas por volta de 350-500°C e outro em uma faixa menor de temperatura variando entre 150-250°C. Por se tratar de uma reação exotérmica, todo o calor produzido por esses reatores pode ser aproveitado utilizando-o no aquecimento para a vaporização da mistura etanol/água, ou para o aquecimento do reformador.

Finalmente, no reator de oxidação parcial, ocorrem as seguintes reações:



A reação (5) é uma reação indesejada, pois há consumo de hidrogênio e pode ser evitada utilizando-se um catalisador com alta seletividade para a reação (4). O processo é considerado exotérmico e trabalha-se com temperaturas por volta de 130°C. De modo análogo aos reatores de *water-gas shift*, toda a energia térmica produzida é reaproveitada no sistema.

Na construção do modelo computacional cada uma destas etapas possui um algoritmo distinto, que é integrado para análise do processo em relação ao balanço material e energético.

OBJETIVO

O presente trabalho tem por finalidade a construção de um modelo integrado do processo utilizando o *software* ASPEN PLUS®, visando o projeto de construção de equipamentos ou a otimização do processo.

METODOLOGIA

A simulação foi realizada utilizando-se reatores *estequiométricos* para as reações (1) e (4), pois são reações onde se deseja alta seletividade. Para as reações (2) e (3) utilizaram-se reatores de *equilíbrio* (*Gibbs*) almejando obter a composição de equilíbrio do sistema. A reação (5) foi considerada com baixa seletividade no reator COProx, ocorrendo neste um pequeno consumo de hidrogênio. Considerou-se o

reformador trabalhando em uma temperatura de 550°C, o reator *water-gas-shift* de alta temperatura operando a 250° e o de baixa temperatura a 180°C. A temperatura de operação do reator COProx utilizada foi de 130°C como estipulada por Giunta et al. [1]. Utilizou-se o método de *Peng-Robinson* na estimativa de propriedades, efetuando-se uma análise de sensibilidade da razão molar de alimentação água/etanol na composição dos produtos, relacionando a quantidade de hidrogênio produzido com a quantidade de etanol alimentando no sistema.

RESULTADOS

Através de diferentes relações molares de alimentação R_A , mol de água/ mol de etanol, mantendo-se constantes as temperaturas de operação, analisou-se a conversão de etanol a hidrogênio através da razão molar de produto, ou seja, mol de hidrogênio produzido por mol de etanol alimentado no reformador R_p .

Na tentativa de obtenção de dados para comparação com dados obtidos por outros autores, variou-se a razão de alimentação R_A de 1 até 20. Na figura 1 apresenta-se a variação de R_p em relação a R_A .

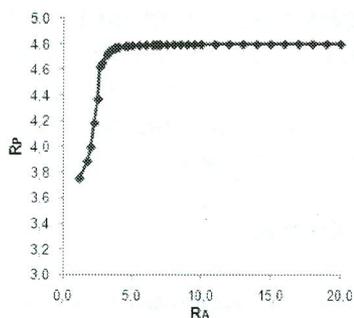


Figura 1 – Variação da razão molar de produto em função da razão de alimentação.

CONCLUSÕES

Os resultados são coerentes com dados publicados por outros autores (Francesconi *et al.*),[3], observando-se que o comportamento do gráfico, mostrado pela figura 1, segue o comportamento esperado. Em outras palavras, a razão molar de água/etanol aumenta proporcionalmente a quantidade de hidrogênio produzido, sendo esta limitada por uma razão ótima.

A partir de uma razão de alimentação, a razão de produto torna-se constante, sendo que o comportamento esperado era um acréscimo, menos acentuado do que a variação observada para uma variação em razões menores de alimentação, e não uma constância. Essa alteração pode ser devida às temperaturas adotadas, que diferem das utilizadas por outros autores, ou ainda ao sistema de aquecimento dos reatores, através do uso de trocadores de calor em série, que reaproveitam a energia liberada nos reatores onde ocorrem reações exotérmicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Giunta, C. Mosquera, N. Amadeo, M. Labordel. Simulation of a hydrogen production and purification system for a PEM fuel-cell using bioethanol as raw material. *J Power Sources* 2007 v164 336-343.
- [2] V. S. Bergamaschi, F. M. S. Carvalho, W. R. Santos, C. Rodrigues. Synthesis and Characterization of Ni-Cu/ZrO₂ and Co-Cu/ZrO₂ catalysts used for ethanol steam reforming. *Mat Sci Forum*, v.530/1, p. 619-624, 2006.
- [3] J. Francesconi, M. Mussati, R. Mato, P. Aguirre. Analysis of the energy efficiency of an integrated ethanol processor for PEM fuel cell systems. *J Power Sources* 2007 v167 151-161.