

# ANÁLISE TÉCNICA PRELIMINAR DE REFORMA DE ETANOL PARA ACIONAMENTO DE CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE CARBONATO FUNDIDO

Márcio Evaristo da Silva<sup>1</sup>, Antonio Carlos Caetano de Souza<sup>2</sup>, José Luz Silveira<sup>3</sup>,

UNESP - Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333 – Guaratinguetá – SP

CEP: 12516-410

Tel.: 55-12-31232836

[mevaristo@feg.unesp.br](mailto:mevaristo@feg.unesp.br)<sup>1</sup>, [caetano@feg.unesp.br](mailto:caetano@feg.unesp.br)<sup>2</sup>, [jose luz@feg.unesp.br](mailto:jose luz@feg.unesp.br)<sup>3</sup>

Maria Isabel Sosa<sup>4</sup>

UNLP – Universidad Nacional de La Plata – Facultad de Ingeniería

Avda. 1 y 47, 1900, La Plata, BA, Argentina

Fax.: 54-221-4259471

[misosa@volta.ing.unlp.edu.ar](mailto:misosa@volta.ing.unlp.edu.ar)<sup>4</sup>

**Resumo.** A Célula de Combustível se destaca como um conversor energético promissor por propor mínimos impactos ambientais, mínima utilização dos recursos energéticos, elevadas eficiências de geração, entre outras vantagens. A Reforma Interna de Etanol processa o combustível para alimentar alguns modelos de células que operam com temperaturas acima de 500°C, e envolve a aplicação de Etanol direto no eletrodo da célula. Este tipo de reforma (interna) ocorre tanto nas células de Carbonato Fundido (MCFC) como nas de óxidos sólidos (SOFC). Este trabalho mostra a análise termodinâmica desta reforma, aplicada para células do tipo MCFC, determinando suas condições operacionais, através do balanço de massa e de energia. São concebidos os volumes dos reagentes e dos produtos da reforma, considerando a produção de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e pequenas parcelas de reagentes não consumidos pela reforma, no caso Etanol e vapor de Água que não reagiram no processo de reforma. Os resultados são relacionados ao acionamento de MCFCs, com densidades de potência variando entre 300 a 700 mW/cm<sup>2</sup>, com respectivos consumos de Etanol entre 100 e 210 L/h. A eficiência termodinâmica determinada nos fornece correlações entre as condições de operação e fatores energéticos, parâmetros que permitem um bom descritivo do processo de reforma interna do etanol para as MCFCs.

**Palavras-chaves:** Reforma a vapor de etanol, DIR-MCFC, Análise técnica, Eletricidade.

## 1. Introdução

Razões econômicas e sociais inspiram a utilização do álcool como combustível para a melhoria do meio ambiente. Combustível limpo, o álcool tornou-se grande aliado na luta contra a degradação ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. O maior diferencial ambiental do álcool (etanol) está na sua origem renovável. É extraído da biomassa da cana-de-açúcar, com reconhecido potencial para seqüestrar carbono da atmosfera, o que lhe confere grande importância no combate global às substâncias que provocam o efeito estufa e garante o ciclo do CO<sub>2</sub> na natureza. Segundo Ioannides (2001), o etanol é menos tóxico que o metanol, e é facilmente produzido a partir de fontes renováveis (biomassa), por isso pesquisar sua utilização na produção de hidrogênio.

Silveira e Leal, (2001) e Vasudeva et al. (1996) mostram que a aplicação mais recente do hidrogênio é para as células de combustível, que podem ser alternativas viáveis à geração de potência, especialmente em áreas remotas. Há tecnologias viáveis para a produção de hidrogênio através da reforma de gás natural, derivados de petróleo, etc. Estas tecnologias para a produção de hidrogênio utilizando estes diversos insumos energéticos têm sido desenvolvidas já há algum tempo.

Armazenar grandes quantidades de hidrogênio não é prático, pois seriam necessários volumes enormes para uma baixa densidade energética; Também haveriam os riscos relacionados à segurança, por tratar-se de um gás submetido a altas pressões e, além disso, altamente combustível. De acordo com Silveira e Leal, (2001), as células de combustível são dispositivos decisivos na geração descentralizada de eletricidade, as quais podem ser definidas como dispositivos eletroquímicos em que a energia química de um combustível é convertida em eletricidade em corrente contínua de baixa tensão como mostram Stoker et al. (1975). A tabela 1 mostra os principais tipos de células de combustível.

As células de combustível se destacam como uma das tecnologias de conversão energética mais promissoras para o século XXI. A maioria destes dispositivos necessita de (H<sub>2</sub>) hidrogênio combustível e (O<sub>2</sub>) oxigênio para a produção de eletricidade em um processo eletrolítico, que pode ser considerado como um processo reverso ao da eletrólise da água. Segundo Sosa e Fushimi, (2000) o hidrogênio não está disponível como fonte de energia primária e, então, precisa ser obtido através de processamento de combustíveis fósseis, como os hidrocarbonetos, ou de combustíveis não-fósseis, como a biomassa ou da água (caso de eletrólise).

Os reformadores são dispositivos “reatores” que convertem os combustíveis fósseis ou não-fósseis em misturas de hidrogênio e dióxido de carbono.

Tabela 1: Principais tipos de células de combustível (Leal et al., 2000).

Tipo de célula	Eletrólito	Temperatura de operação
AFC (Alcalina)	KOH	50 – 200°C
PEMFC (Membrana de troca de prótons)	Membrana polimérica	50 – 90°C
PAFC (Ácido Fosfórico)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	180 – 210°C
MCFC (Carbonato Fundido)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	600 – 750°C
SOFC (Óxido Sólido)	ZrO <sub>2</sub> / Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800 – 1200°C

O hidrogênio é produzido a partir destes dispositivos, mediante um processo chamado reforma a vapor. Os dois principais métodos utilizados são a conversão pelo vapor de água e a oxidação parcial. Na conversão pelo vapor os hidrocarbonetos ou álcoois e o vapor de água reagem para formar a mistura gasosa de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO. Este processo é endotérmico (requer calor para ocorrer).

No processo de oxidação parcial é utilizado ar e, conseqüentemente, o gás resultante contém uma quantidade considerável de nitrogênio (N<sub>2</sub>). A oxidação parcial é uma reação exotérmica (gera calor). A combinação dos dois processos é designada por "reforma autotérmica" uma vez que, teoricamente, não produz nem requer o fornecimento de energia térmica para ocorrer.

## 2. Célula de Combustível: Carbonato Fundido (MCFC)

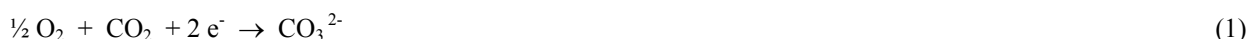
Selman, (1993) mostra que as células de carbonato fundido são consideradas células da segunda geração. Sendo que a primeira MCFC foi demonstrada por Broers e Ketelaar na década de 1950. A importância do estudo desta célula se deve à alta geração de eletricidade e eficiência, além da capacidade de utilizar vários combustíveis, baixas emissões de poluentes, etc.

De acordo com Giorgi et al., (1994) a MCFC possui as seguintes características:

- Temperatura de operação 600 a 700°C;
- Um anodo de níquel (Ni) poroso contendo um aditivo antissinterizante (usualmente cromo ou alumínio);
- Um catodo de óxido de níquel (NiO) poroso dopado com lítio;
- Uma matriz de aluminato de lítio (LiAlO<sub>2</sub>) impregnado com eletrólito carbonato alcalino (mistura de Li/K ou Li/Na), usualmente, em composição eutética.

### 2.1. O Processo Eletroquímico

Silveira e Leal, (2001) mostra que uma mistura de carbonato alcalino é retida por ação capilar em uma matriz porosa. No catodo, ocorre a Eq.1, o (O<sub>2</sub>) oxigênio reage com (CO<sub>2</sub>) dióxido de carbono e elétrons para formar (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) íons carbonatos como mostra Appleby, (1993):



Os íons carbonatos atravessam a matriz eletrolítica do catodo ao anodo. No anodo ocorre a Eq. 2, a oxidação do hidrogênio consome os íons carbonatos formando (H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>) vapor d'água e dióxido de carbono como mostra Appleby, (1993):



A reação eletroquímica líquida é a oxidação do hidrogênio a água, com a transferência de 2 elétrons do anodo para o catodo. Observa-se que uma molécula de CO<sub>2</sub> do fluxo de saída do anodo deve ser recirculada para o catodo, onde é consumida.

No anodo, outros gases combustíveis, tais como (CO) monóxido de carbono, (CH<sub>4</sub>) metano, etc., são oxidados para produzir hidrogênio. Embora a oxidação direta do CO seja possível, esta ocorre em baixa velocidade quando comparada com a do hidrogênio. Portanto, a oxidação do CO ocorre, principalmente, via reação de troca água-gás Eq.3:



Que na temperatura de operação da MCFC, o equilíbrio é rapidamente atingido sobre o leito catalítico (normalmente níquel).

A reação eletroquímica direta de combustíveis orgânicos, tais como, ((CH<sub>4</sub>) metano, (CH<sub>3</sub>OH) metanol, (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) etano, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) etanol, etc) tem velocidade de reação muito lenta, portanto esta reação pode ser desprezada. Logo, quando se utilizam tais combustíveis, deve-se utilizar o processo de reforma a vapor. Este processo pode ser realizado em um reformador separado (reforma externa) ou dentro da célula de combustível (reforma interna).

## 2.2. Processo de reforma interna

Silveira e Leal, (2001) mostra que o processo de reforma interna ocorre dentro das células de combustível, que operam a altas temperaturas, próximos aos locais eletroquimicamente ativos. A figura 1 mostra as principais configurações do processo de reforma a vapor interna para células de combustível que operam em altas temperaturas.

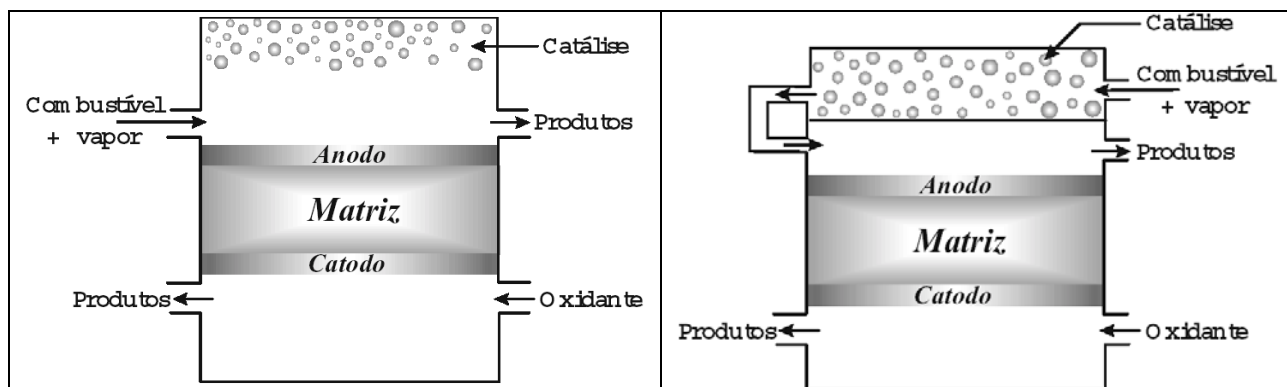


Figura 1: Principais configurações para o processo de reforma a vapor interna .

## 3. Análise Termodinâmica

Entre os métodos de obtenção de hidrogênio encontra-se a reforma a vapor do metano, processo bastante estudado. Uma alternativa, que se mostra bastante viável, é a produção de hidrogênio através da reforma a vapor de álcoois. Em particular, a reforma a vapor do etanol é interessante pelo fato do Brasil ser um dos grandes produtores mundiais de cana-de-açúcar, com domínio da produção de álcool combustível e, a reação global de produção de hidrogênio a partir do etanol corresponde à formação de 6 moles de hidrogênio por mol de etanol consumido.

Ioannides, (2000) mostra que esta reação, entretanto, tem sido realizada em 2 etapas:

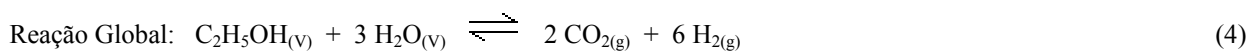
- Uma etapa em alta temperatura (reforma a vapor), na qual o etanol é convertido em uma mistura gasosa de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2O$  não reagido.

- E, uma outra, etapa em uma temperatura menor (reação de simples troca água-gás “WGS: Water Gas Shift Reaction”), na qual o  $CO$  reage com  $H_2O$  formando  $H_2$  e  $CO_2$ . 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.

A tecnologia da reforma a vapor do etanol envolve um processo catalítico que consiste em uma reação endotérmica entre o etanol e o vapor de água. O processo de reforma a vapor do etanol, para a obtenção de hidrogênio, na verdade, não ocorre em uma única etapa e, está vinculado às seguintes reações:

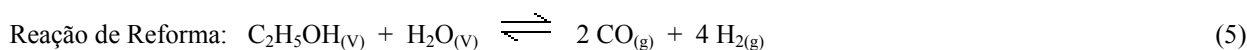
### ➤ Reação Global da Reforma do Etanol:

A reação global da conversão de etanol a hidrogênio como mostra Appleby, (1993), indica a produção de 6 moles de hidrogênio a partir de 1 mol de etanol através da reforma a vapor como mostra a Eq.4. Utilizando uma razão molar de vapor/etanol igual a (3).



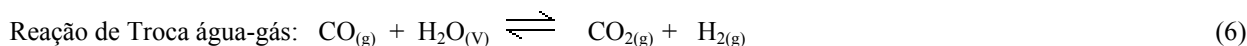
### ➤ Reação da Reforma a Vapor “Steam Reforming Reaction”:

A equação 5 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  $H_2$  (hidrogênio) através de um reator de reforma com um leito catalítico (reforma externa) ou através de uma MCFC (reforma interna). Esta reação é realizada em alta temperatura.



### ➤ Reação de Troca água-gás “Water Gas Shift Reaction”:

Consiste na produção adicional de ( $H_2$ ) hidrogênio e na eliminação de parte do ( $CO$ ) monóxido de carbono. Isto é, o ( $CO$ ) monóxido de carbono é reagido com vapor de água, formando ( $H_2$ ) hidrogênio e ( $CO_2$ ) dióxido de carbono, como mostra a Eq.6. Esta reação é realizada a temperaturas menores e, devido à reação de simples troca ser limitada pelo equilíbrio, a conversão de ( $CO$ ) monóxido de carbono é incompleta o que requer uma etapa adicional de remoção.



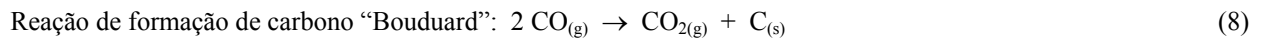
➤ Reação de formação de metano:

Muitas reações químicas podem ocorrer simultaneamente à reação de reforma a vapor do etanol. A equação 7 mostra a reação mais representativa que é a de formação de (CH<sub>4</sub>) metano a partir do (CO) monóxido de carbono e, deve-se esta ser acrescentada à reação.



➤ Reação de formação de carbono "Bouduard":

Deve-se considerar, adicionalmente, a possibilidade de formação de carbono por decomposição de monóxido de carbono pela conhecida reação de Bouduard como mostra a Eq.8.



As constantes de equilíbrio associadas às reações Eq. (4), Eq. (5), Eq. (6) e Eq. (7) podem ser expressas como:

$$K_1 = \frac{y_{\text{CO}_2}^2 y_{\text{H}_2}^6}{y_{\text{EtOH}} y_{\text{H}_2\text{O}}^3} P^4 \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{y_{\text{CO}}^2 y_{\text{H}_2}^4}{y_{\text{EtOH}}^2 y_{\text{H}_2\text{O}}} P^4 \quad (10)$$

$$K_3 = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (11)$$

$$K_4 = \frac{y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3} P^{-2} \quad (12)$$

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

$$y_i = \frac{n_i}{n_{\text{TOT}}} \quad (13)$$

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 et al. (1998).

Foi utilizado um modelo matemático para calcular o sistema de equações de (9) a (13). Foram calculadas as composições de equilíbrio e de saída da célula. Maggio et al. (1998), mostra que quando a célula está operando com produção de eletricidade, o potencial correspondente é afetado por perdas devido aos sobrepotenciais do eletrodo, eletrólito e da resistência do material da célula. O potencial da célula,  $V$ , pode ser determinado pela expressão:

$$V = V_0 - (\mu_a + \mu_c) - IR_i \quad (14)$$

onde:  $\mu_a$  e  $\mu_c$  são os sobrepotenciais anódico e catódico, respectivamente (V),  $I$  é a intensidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>),  $R_i$  é a resistência interna da célula (Ω.cm<sup>2</sup>) e  $V_0$  é o potencial de equilíbrio (V) dado pela equação de Nernst como mostra Maggio et al., (1998):

$$V_0 = E_0 + \frac{R_G T}{2F} \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{CO}_2,c}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2,a}}\right) \quad (15)$$

onde:  $E_0$  é o potencial padrão (V),  $R_G$  é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K),  $T$  é a temperatura da célula (K),  $F$  é a constante de Faraday (96.487 C/g-eq) e  $p_i$  é a pressão parcial dos gases. A densidade de energia total é dada pela soma das contribuições elétrica, térmica e química como mostra Maggio et al., (1998):

$$W_{\text{tot}} = W_{\text{el}} + W_{\text{ter}} + W_{\text{ch}} \quad (16)$$

As densidades de energia térmica e elétrica podem ser calculadas da seguinte forma:

$$W_{el} = I.V \tag{17}$$

$$W_{ter} = W_{cel} + W_{lat} + \frac{1}{S} C_1 \sum_i j_i (-\Delta H_i) \tag{18}$$

onde:  $W_{cel}$  a densidade de energia devido ao calor desprendido eletroquimicamente pela célula e a resistência ôhmica ( $W/cm^2$ ),  $W_{lat}$  é a densidade de energia devido ao calor latente do vapor e etanol ( $W/cm^2$ ),  $S$  é a superfície da célula ( $cm^2$ ),  $\Delta H_i$  é a entalpia (cal/mol) associada com as reações no processo de reforma a vapor, isto é, as reações (4) e (5),  $j_i$  é o fluxo de saída do gás correspondente, que pode ser dado pelo número de moles do elemento que entra menos o número de moles convertidos (mol/h) e  $C_1$  ( $1,163 \cdot 10^{-3}$ ) é o fator de conversão de cal/h para W. A densidade de energia química pode ser calculada pela contribuição dos gases que não reagiram na célula e podem ser queimados em um queimador posterior a célula, com excesso de oxigênio como mostra Maggio et al., (1998):

$$W_{ch} = \left( -n_{EtOH} \Delta H_{EtOH} - n_{CH_4} \Delta H_{CH_4} - n_{CO} \Delta H_{CO} - n_{H_2} \Delta H_{H_2} \right) S^{-1} \tag{19}$$

A termodinâmica da reforma a vapor do etanol para aplicação em células de combustível do tipo carbonato fundido tem sido estudada por outros pesquisadores como mostram Freni, (1996) e Cavallaro, (1996).

### 3.1. Análise Físico-Química

#### 3.1.1. Influência da Temperatura

A dependência da energia de Gibbs com a temperatura pode ser expressa de vários modos diferentes, dependendo da conveniência do problema. Segundo as expressões:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ \tag{20}$$

$$d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2} \tag{21}$$

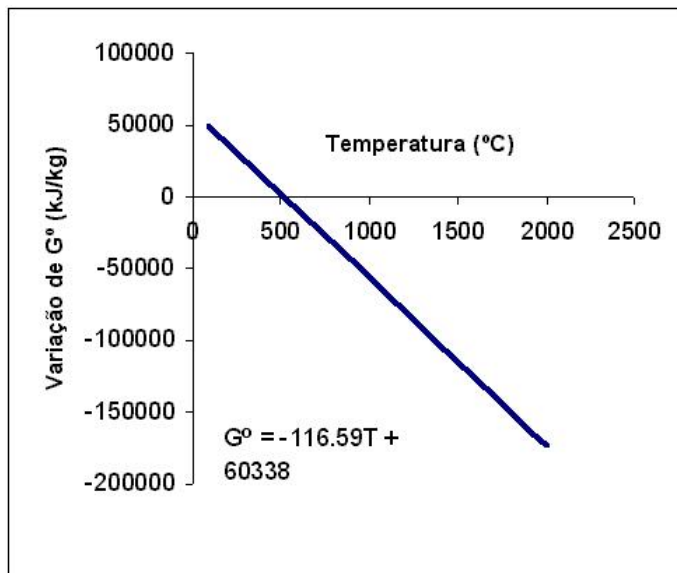


Figura 2: Variação da energia de Gibbs em função da temperatura.

A reação de reforma é endotérmica, tem-se que o  $\Delta H^\circ$  é positivo e a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura. A figura 2, mostra a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) em função da temperatura, na qual pode-se observar que a  $517,53^\circ C$  a  $\Delta G^\circ$  torna-se nulo indicando que a reação é possível somente a altas temperaturas. A interseção da reta com o eixo horizontal apresenta um valor positivo o que indica que a reação é endotérmica.

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

pela temperatura, ou seja um aumento de temperatura corresponde a um aumento da concentração de equilíbrio dos produtos.

### 3.1.2 Composição de equilíbrio

O grau de avanço da reação e o decréscimo na energia de Gibbs continuarão até que a energia de Gibbs do sistema atinja um valor mínimo, condição na qual a reação estará em equilíbrio. A composição de equilíbrio em função da temperatura pode ser determinada estabelecendo-se o equilíbrio químico da reação global, Eq. 4, como mostrado na Tab. 2.

Tabela 2: Equilíbrio químico da reação global de reforma a vapor.

	$C_2H_5OH$	+	$3 H_2O$	$\leftrightarrow$	$2 CO_2$	+	$6 H_2$
	no início						
Nº moles $n_i$	n		3n		0		0
Nº moles total $n_{TOT}^{(início)}$	$n_{TOT}^{(início)} = n + 3n = 4n$						
	no equilíbrio						
Nº moles $n_i$	$n \cdot (1-\alpha)$		$3n \cdot (1-\alpha)$		$2n \cdot \alpha$		$6n \cdot \alpha$
Nº moles total $n_{TOT}^{(equil.)}$	$n_{TOT}^{(equil.)} = 4n(1+\alpha)$						
Frações molares $y_i$	$y_{EtOH}$		$y_{H_2O}$		$y_{CO_2}$		$y_{H_2}$
	$\frac{1}{4} \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}$		$\frac{3}{4} \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}$		$\frac{1}{2} \frac{\alpha}{(1+\alpha)}$		$\frac{3}{2} \frac{\alpha}{(1+\alpha)}$

Onde (i) representa os componentes da reação global.

Supondo comportamento ideal e desprezando os coeficientes de fugacidade, a constante de equilíbrio K é igual à  $K_p$  (constante de equilíbrio em função da pressão parcial de cada componente). Conhecendo-se as frações molares de cada componente no equilíbrio, determina-se a constante de equilíbrio, Eq. 9 e, o grau de avanço ( $\alpha$ ) da reação global da reforma a vapor do etanol mostrados na Tab.3.

Tabela 3: Constante de equilíbrio e grau de avanço.

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	$\alpha$	$\alpha = \frac{\sqrt[8]{K}}{\sqrt[4]{K} + \sqrt[4]{27 \cdot P}}$

Os valores da constante de equilíbrio, grau de avanço e das frações molares de hidrogênio e etanol como função da temperatura na faixa de operação de 0 a 1200°C e, a pressão de 1 atm, são calculados a partir das equações apresentadas na Tab.3.

O comportamento do grau de avanço em função da temperatura pode ser analisado através da Fig. 3.

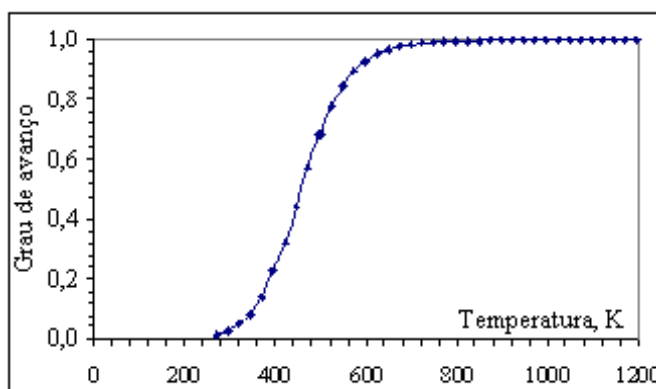


Figura 3: Grau de avanço da reação global da reforma a vapor do etanol em função da temperatura.

Pode-se observar que o aumento da temperatura favorece o progresso da reação global de reforma a vapor do etanol e, conseqüentemente, favorece a produção de hidrogênio.

As porcentagens de hidrogênio e dióxido de carbono produzidos em função da temperatura e, as porcentagens de hidrogênio produzido e etanol remanescente em função da temperatura, respectivamente, podem ser analisadas através das Figs.4 e 5.

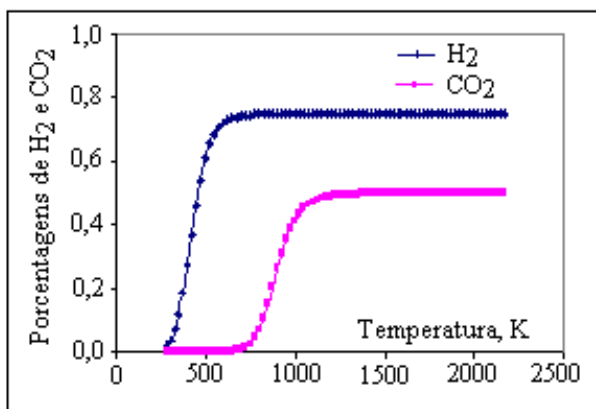


Figura 4: Porcentagens de hidrogênio e dióxido de carbono produzido em função da temperatura.

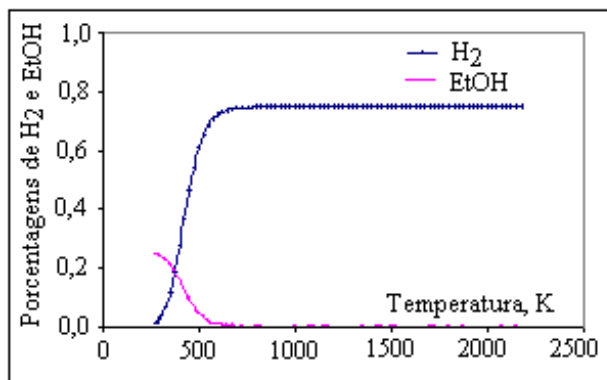


Figura 5: Porcentagens de hidrogênio produzido e de etanol remanescente em função da temperatura.

Pode-se observar que nas Figs. 4 e 5 a produção de hidrogênio é favorecida pelo aumento de temperatura, atingindo um valor máximo de produção próximo de 600 K, permanecendo constante a partir desta temperatura.

### 3.1.3. Influência da Pressão

De acordo com o princípio de Le Chatelier, um aumento na pressão operacional da reação global de reforma a vapor do etanol proporcionará um deslocamento no equilíbrio da reação no sentido de diminuir o número de moles. Isto é, um aumento de pressão desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes. A análise das equações da Tab.3, nos mostra que o aumento da pressão acarreta uma diminuição do grau de avanço da reação global de reforma a vapor do etanol e, conseqüentemente, diminui a produção de hidrogênio.

A figura 6 mostra o esse comportamento do grau de avanço da reação global da reforma a vapor do etanol em função das diferentes pressões e temperaturas.

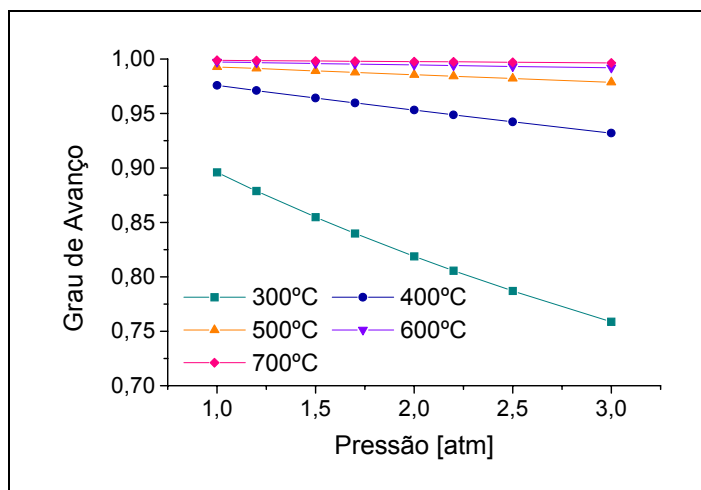


Figura 6: Grau de avanço em função da pressão em diferentes faixas de temperaturas.

Pode-se observar que, com exceção do comportamento na faixa de temperatura de 300°C, o grau de avanço não apresenta uma variação significativa com a variação da pressão. Portanto, pode-se concluir que a pressão não favorece a produção de hidrogênio.

#### 4. Resultados e Discussão

Conforme as avaliações termodinâmicas da reforma a vapor do etanol e da faixa de temperatura de operação da (MCFC), foram consideradas 3 temperaturas de operação (600°C, 650°C e 700°C) e uma pressão de operação de 1 atm para o sistema proposto. Um modelo matemático foi utilizado para o cálculo do sistema de equações, onde 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 do etanol e as condições operacionais de temperaturas e pressão. A influencia da temperatura de operação sobre a voltagem da célula, pode ser analisada através da Fig.7, que apresenta a voltagem em função da densidade de corrente da célula, como mostra Silveira e Leal, (2001).

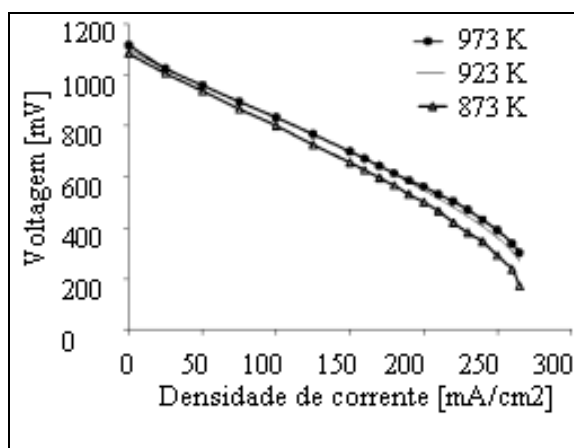


Figura 7: Voltagem em função da densidade de corrente da célula a P = 1 atm (Silveira et al, 2001).

Os potenciais em circuito aberto diminuem com a diminuição da temperatura de operação (1,12 V a 923 K, 1,10 V a 923 K e 1,08 V a 873 K). Isto se deve a redução de H<sub>2</sub>, disponível no anodo, proveniente da reforma a vapor que é influenciada pela temperatura da célula. O fluxo gasoso proveniente do processo de reforma contém uma porcentagem de H<sub>2</sub> que varia de 46,8% a 58,9%, quando a temperatura varia de 873 K a 973 K, como mostra Silveira e Leal, (2001). A densidade de corrente limitante calculada foi de aproximadamente 280 mA/cm<sup>2</sup>, independente da temperatura e pressão. É importante, também, observar a densidade de potência do combustível. A figura 8 mostra a densidade de potência versus o fluxo de entrada de combustível, para o etanol, nas condições (T = 923 K, P = 1 atm, R<sub>i</sub> = 0.75 Ω.cm<sup>2</sup>), como mostra Cavallaro et al., (1992).



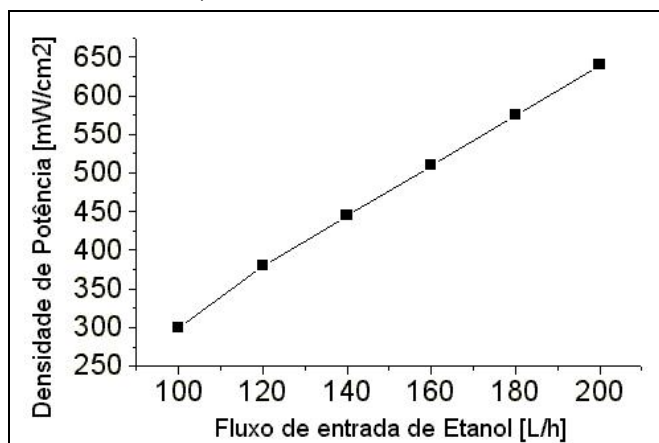


Figura 8: Densidade de potência total em função da entrada de combustível ( $T = 923 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $R_1 = 0.75 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

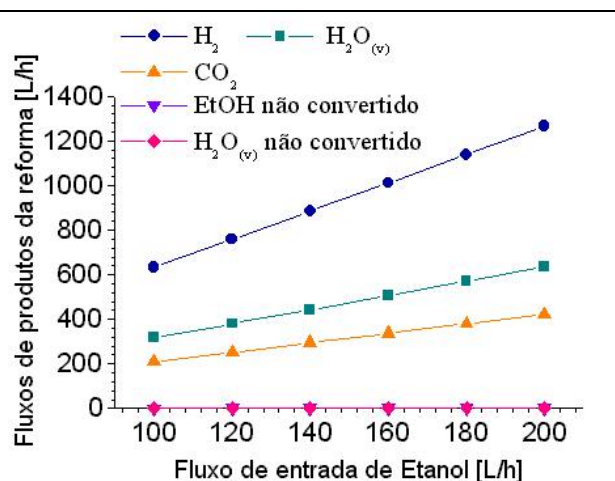


Figura 9: Fluxo de entrada de combustível [L/h] e fluxos de produtos da reforma [L/h].

Observa-se que a densidade de potência aumenta com o aumento da vazão de entrada de combustível. Isto se deve ao fato de que, à medida que se aumenta a vazão de alimentação de etanol no processo de reforma, há um aumento na produção de hidrogênio. Este aumento da densidade de potência total pode ser observado quando correlacionamos os fluxos de produtos da reforma com o fluxo de entrada de etanol conforme mostra a Fig. 9.

Observa-se que a densidade de potência aumenta com o aumento da vazão de etanol, porque com o aumento da vazão de etanol ocorre uma maior produção de hidrogênio através do processo de reforma a vapor.

A figura 10 mostra a densidade de potência versus a densidade de corrente, para as 3 temperaturas de operação (973 K, 923 K, 873 K) e pressão de 1 atm.

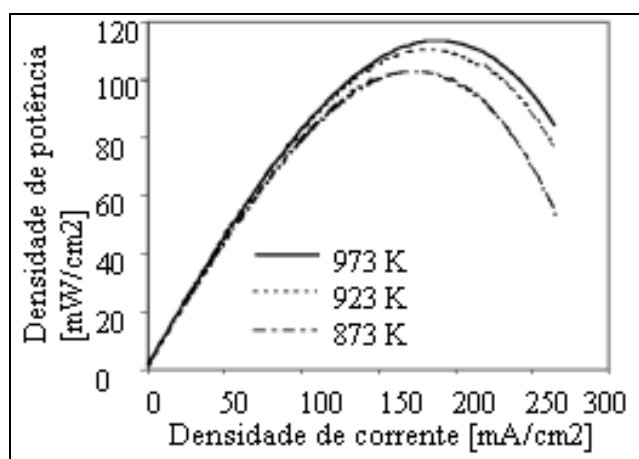


Figura 10: Densidade de potência total em função da densidade de corrente da célula (Silveira et al, 2001).

Observa-se que a energia produzida tem um máximo próximo a  $190 \text{ mA/cm}^2$  ( $99,8 \text{ mW/cm}^2$ ,  $109,8 \text{ mW/cm}^2$ ,  $113,7 \text{ mW/cm}^2$  para 873 K, 923 K e 973 K, respectivamente) mas as curvas estão limitadas em altos valores de densidade de corrente devido à falta de hidrogênio como mostra Silveira e Leal, (2001).

A performance do dispositivo DIR-MCFC, utilizando etanol como combustível, pode ser avaliada através da comparação com o mesmo dispositivo utilizando metano como combustível, como mostra a Fig. 11. As condições de operação consideradas são: temperatura de 923 K, pressão de 1 atm e razão vapor/combustível igual a 2, como mostrado em Silveira e Leal, (2001).

Foram considerados os fluxos de entrada de metano e etanol iguais a 142,5 l/h e 95 l/h, respectivamente.

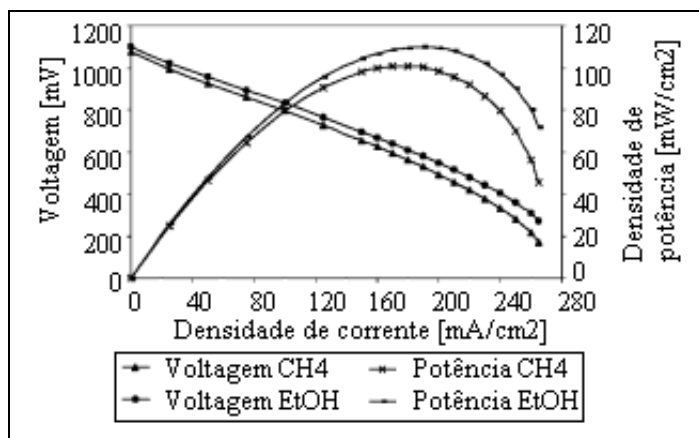


Figura 11: Comparação entre metano e etanol como combustível para o dispositivo DIR – MCFC (Silveira et al, 2001).

### Conclusões

Os resultados teóricos alcançados neste artigo fornecem correlações entre as condições de operação e fatores energéticos, que são parâmetros importantes para a avaliação da viabilidade da reforma a vapor de etanol em um dispositivo DIR-MCFC.

Através dos resultados obtidos, podemos concluir que com o aumento da temperatura da reforma, ocorre o aumento do potencial e da densidade de corrente, devido a maior produção de hidrogênio, oriundo de um maior consumo de etanol no processo de reforma (processo endotérmico).

Porém, podemos constatar que é viável trabalhar com a célula de combustível numa densidade de corrente próxima a 190 mA/cm<sup>2</sup>, onde foram registradas as maiores densidades de energia.

Podemos concluir também que este modelo de célula é uma ótima alternativa para sistemas de cogeração, pois pode consumir produtos oriundos da reforma, estes a altas temperaturas.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES – Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a CEMIG – Companhia Energética de Minas Gerais, pelo suporte financeiro.

### Referências

- Appleby, A. J.; Characteristics Of Fuel Cell Systems; In: Blomen, L.J.M.J. And Mugerwa, M.N. (Eds.); Fuel Cell Systems; 1 Ed., New York: Plenum Press, Cap.5, pp.157-199, 1993.
- Castellan, G.; Fundamentos da Físico/Química; Editora LTC, Rio de Janeiro, 1986.
- Cavallaro, S.; Freni, S.; Ethanol Steam Reforming in a Molten Carbonate Fuel Cell: A Preliminary Kinetic Investigation; Int. J. Hydrogen Energy; Vol.21, N°6, pp. 465-469, 1996.
- Cavallaro, S.; Freni, S.; Cannistraci, R.; Aquino, M; Giordano, N.; Steam Reforming Of Various Fuels. International Journal Of Hydrogen Energy. Vol. 17, N° 3, pp. 181 – 210, 1992.
- Freni, S.; Maggio, G.; Cavallaro, S.; Ethanol Steam Reforming in a Molten Carbonate Fuel Cell: a Thermodynamic Approach; J. Power Sources; Vol. 62, pp. 67-73, 1996.
- Ioannides, T.; Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cells applications; Journal of Power Sources; Vol. 92, pp.17-25, 2001.
- Leal, E.M.; Análise Técnico-Econômica de Sistemas de Cogeração Utilizando Células de Combustível: Estudos De Casos; Guaratinguetá, 1999p, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica-Transmissão e Conversão de Energia), Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, 2000.
- Maggio, G.; Freni, S.; Cavallaro, S.; Light Alcohols/Methane Fuelled Molten Carbonate Fuel Cells: A Comparative Study; J. Power Sources; Vol.74, N°1, pp.17-23, 1998.
- Selman, J.R.; Research, Development and Demonstration of Molten Carbonate Fuel Cell Systems; In: Blomen, L.J.M.J. and Mugerwa, M.N. (Eds.); Fuel Cell Systems; 1 Ed., New York: Plenum Press, Cap.9, pp. 345-463, 1993.
- Silveira, J.L.; Leal, E.M.; 2001, Análise do Uso de Etanol em Células de Combustível do Tipo Carbonato Fundido; Anais da Jornada de Iniciação Científica e de Pós-Graduação – CD-ROM, 2001, pp. 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, Argentina, Vol. 4, N° 2, pp. 07.01-07.06, 2000.
- Vasudeva, K.; Mitra, N.; Umasankar, P.; Dhingra, S. C.; Steam Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Thermodynamic Analysis; Int. J. Hydrogen Energy; Vol. 21, N° 1, pp. 13-18, 1996.

## Direitos autorais

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

# PRELIMINARY TECHNICAL ANALYSIS OF ETHANOL REFORMING TO OPERATION OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELL

**Márcio Evaristo da Silva<sup>1</sup>, Antonio Carlos Caetano de Souza<sup>2</sup>, José Luz Silveira<sup>3</sup>,**

UNESP - Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333 – Guaratinguetá – SP

CEP: 12516-410

Tel.: 55-12-31232836

[mevaristo@feg.unesp.br](mailto:mevaristo@feg.unesp.br)<sup>1</sup>, [caetano@feg.unesp.br](mailto:caetano@feg.unesp.br)<sup>2</sup>, [jose luz@feg.unesp.br](mailto:jose luz@feg.unesp.br)<sup>3</sup>

**Maria Isabel Sosa<sup>4</sup>**

UNLP – Universidad Nacional de La Plata – Facultad de Ingeniería

Avda. 1 y 47, 1900, La Plata, BA, Argentina

Fax.: 54-221-4259471

[misosa@volta.ing.unlp.edu.ar](mailto:misosa@volta.ing.unlp.edu.ar)<sup>4</sup>

Abstract. The fuel cells are a promising energy sources due to the small environmental impacts, low consume of energetic resources, high generation efficiencies, among other advantages. The Internal Steam Reforming of Ethanol process the fuel to feed fuel cells that operate in temperatures over 500°C and involve the use of Ethanol directly in the fuel cell anode. The Internal Reforming occurs in Molten Carbonate Fuel Cells (MCFCs.) and in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs.). This paper shows the thermodynamic analysis of the reforming applied in MCFCs., determining your operational conditions, using the mass and energy balances. The reactants and products of the reforming flows are calculated, considering the production of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and other reactants as water and ethanol portions that don't react in the reforming. The power densities reach between 300 to 700 mW/cm<sup>2</sup> and the consume of Etanol, between 100 to 210 L/h. The thermodynamic efficiency shows relations among operation conditions and energetic parameters, elements that permit a good analysis of the processing of internal reforming of Ethanol for MCFCs.

**Keywords:** Steam Reforming of Ethanol, DIR-MCFC, Technical Analysis, Electricity.