

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA DO ETANOL PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL¹

Aline Lima da Silva²
Célia de Fraga Malfatti³
Nestor Cezar Heck⁴

Resumo

No presente trabalho, foi realizada uma análise termodinâmica detalhada do sistema etanol/água, com o objetivo de fornecer informações úteis a respeito do uso do etanol em células a combustível. Os cálculos de equilíbrios foram feitos pela minimização da energia de Gibbs, empregando-se o método dos gradientes reduzidos generalizados. Estudou-se o sistema na faixa de temperatura de 500-1200K, considerando-se diferentes taxas de H₂O/etanol na reforma. As condições termodinâmicas em que ocorre a precipitação de carbono foram analisadas, procurando-se estabelecer faixas de temperatura e taxas de H₂O/etanol em que a formação de carbono é termodinamicamente impossível.

Palavras-chave: Reforma do etanol; Células a combustível; Equilíbrio químico; Deposição de carbono

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF ETHANOL STEAM REFORMING FOR APPLICATION ON FUEL CELLS

Abstract

In this work, a detailed thermodynamic analysis is performed involving ethanol/water system, in order to provide useful information about the use of ethanol in fuel cells. The equilibrium calculations were made through Gibbs energy minimization, using the generalized reduced gradient method. The system was studied in the temperature range of 500-1200K, considering different reforming ratios of H₂O/ethanol. The thermodynamic conditions for carbon deposition were analysed, intending to establish temperature ranges and H₂O/ethanol ratios where there is no thermodynamic feasibility of carbon formation

Key words: Ethanol reforming; Fuel cells; Chemical equilibrium; Carbon deposition

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Eng^a.Metalúrgica, Bolsista CNPq-Brasil, Mestranda do Progr. de Pós-Grad. em Eng. de Minas, Metal. e Mater. - PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, RS

³ Dra. Professora, Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão, ELETROCORR, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS

⁴ Dr.-Ing. Professor, Núcleo de Termod.Comp.para a Metal.-NTCM,DEMET,PPGEM,UFRGS,Porto Alegre,RS

1 INTRODUÇÃO

O uso de células a combustível é uma tecnologia promissora na conversão de energia química em energia elétrica. Dentre os vários tipos de célula a combustível, as células do tipo SOFC (eletrólito sólido) têm atraído um interesse considerável por ter um vasto campo de aplicações, possibilidade de operação com reforma interna e alta eficiência do sistema. O uso do etanol como combustível é uma alternativa viável, visto que se trata de uma fonte de energia renovável, colaborando, assim, para o desenvolvimento sustentável. Além disso, como o etanol é líquido à temperatura ambiente, o transporte e o armazenamento são muito mais seguros quando comparados com o hidrogênio puro. Ressalta-se, ainda, o fato de que o Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar.

Entretanto, quando os reagentes utilizados não são hidrogênio e oxigênio puros, como no caso das células a metanol/etanol, várias impurezas, principalmente produtos de reação, são inseridas no sistema, podendo diminuir a eficiência e, no caso em que ocorre a formação de carbono no interior da célula, é possível que ocorra a desativação do catalisador. Alberton, Souza e Schmal⁽¹⁾ estudaram a formação de carbono e sua influência na reforma do etanol sobre o catalisador do tipo Ni/Al₂O₃. Estes autores relatam que a desativação direta do catalisador ocorre pelo recobrimento de fases ativas, devido ao encapsulamento de carbono.

No caso de células a combustível de membrana polimérica (PEM), a concentração de CO é uma variável importante no processo, visto que o eletrodo de Pt é desativado para um teor tão baixo de 20 ppm de CO.⁽²⁾

Neste contexto, estudos termodinâmicos desempenham um papel fundamental na previsão de condições adequadas para uma maior eficiência do sistema, bem como na investigação de determinados parâmetros que ocasionam a precipitação de carbono no interior da célula. Apesar da relevância da análise termodinâmica, poucos estudos têm sido publicados a respeito da reforma do etanol em um reformador ou na própria célula. Mais recentemente, Assabumrungrat et al.⁽³⁾ fizeram análise termodinâmica com reforma interna direta do etanol, usando o método estequiométrico. Mas e demais pesquisadores,⁽²⁾ também empregando o método estequiométrico, procuraram estabelecer a taxa de mols de vapor de água por mol de etanol (H₂O/EtOH), em temperaturas moderadas, em que não há formação de carbono.

Para contribuir na compreensão do sistema etanol/água, neste trabalho é feita a análise do equilíbrio químico deste sistema pela minimização da energia de Gibbs e os resultados são comparados com os de outros pesquisadores. Procura-se estabelecer as condições de temperatura e taxa de H₂O/Etanol em que a formação de carbono é termodinamicamente desfavorecida.

2 METODOLOGIA

No presente estudo, as composições de equilíbrio foram calculadas a partir da minimização da energia de Gibbs total do sistema. Para a realização dos cálculos, empregou-se o método dos gradientes reduzidos generalizados, cujo algoritmo está implementado na ferramenta 'solver' do Excel.

A energia livre de Gibbs (G) total do sistema é dada pela equação (1):

$$\frac{G}{RT} = \sum n_i \left[\left(\frac{g_i^0}{RT} \right) + \ln a_i \right] \quad (1)$$

Na equação (1), n_i é o número de mols da espécie i , R é a constante dos gases, T é a temperatura, g_i^0 é a energia de Gibbs padrão da espécie i e a_i é a atividade. A minimização da função objetivo, dada pela equação (1), ainda está sujeita ao balanço de massa elemental:

$$A_K - \sum n_i a_{iK} = 0 \quad (2)$$

Onde, na equação (2), A_K é o número de mols total do componente K e a_{iK} é o coeficiente estequiométrico da espécie i em relação ao componente K .

Na determinação da atividade do carbono, uma relação importante adotada nesse trabalho é dada pela equação (3):

$$\ln a_i = \left(-\frac{g_i^0}{RT} \right) + \sum \frac{\lambda_K}{RT} a_{iK} \quad (3)$$

Com a equação (3), é possível calcular atividade do carbono a partir dos multiplicadores de Lagrange, λ_K , obtidos no relatório de sensibilidade da ferramenta 'solver'.

As espécies consideradas no cálculo de equilíbrio foram: C(grafite), CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O, C₂H₄O e C₂H₄. Estas espécies foram selecionadas com base no trabalho experimental de Vasudeva et al.⁽⁴⁾

Os dados termodinâmicos na descrição da energia de Gibbs de cada uma das espécies consideradas foram compilados do trabalho de Knacke et al.⁽⁵⁾ e Sandler⁽⁶⁾.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, considerou-se somente a fase gasosa nos cálculos de equilíbrio, excluindo-se o C(grafite) das equações (1) e (2). Dessa forma, a Figura 1 obtida mostra o número de mols de H₂, CO e CH₄ em função da temperatura e das diferentes taxas de H₂O/etanol usadas na reforma. Os resultados são similares aos de Mas et al. Observa-se que altos valores de temperatura e da taxa H₂O/etanol favorecem a produção de hidrogênio. O metano, contudo, apresenta a tendência exatamente oposta ao do hidrogênio. Em relação ao CO, a sua formação pode ser minimizada com uso de baixas temperaturas e altas taxas de H₂O/etanol. Embora o aumento da taxa H₂O/etanol favoreça a produção de H₂ e minimize as quantidades de CO e CH₄, observa-se uma maior quantidade de água não reagida, conforme é verificado na Figura 2, de acordo com os cálculos realizados neste trabalho a 1000K. Mas et al.⁽²⁾ apontam que este fato desfavorece o balanço energético global da célula.

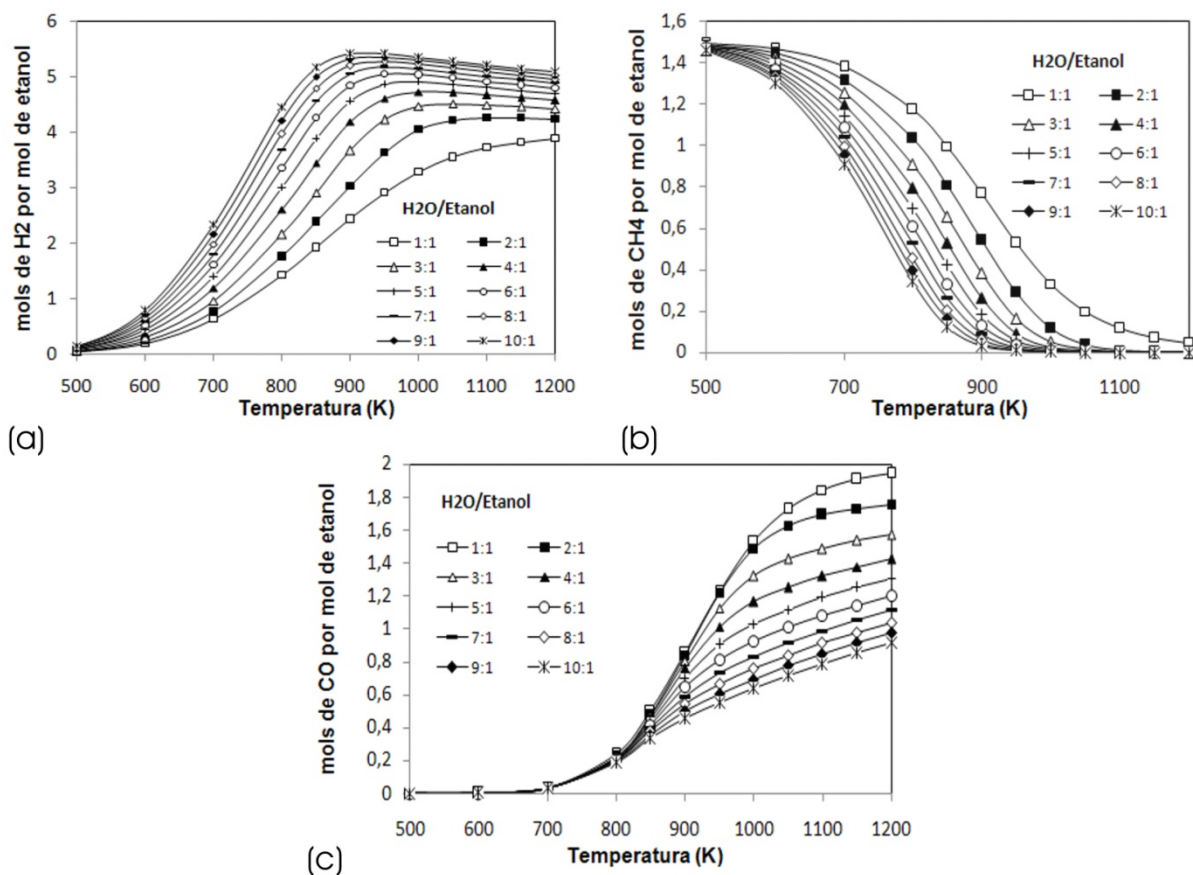


Figura 1. (a) Mols de H₂ por mol de etanol em diferentes taxas H₂O/etanol. (b) Mols de CH₄ por mol de etanol em diferentes taxas H₂O/etanol. (c) Mols de CO por mol de etanol em diferentes taxas H₂O/etanol.

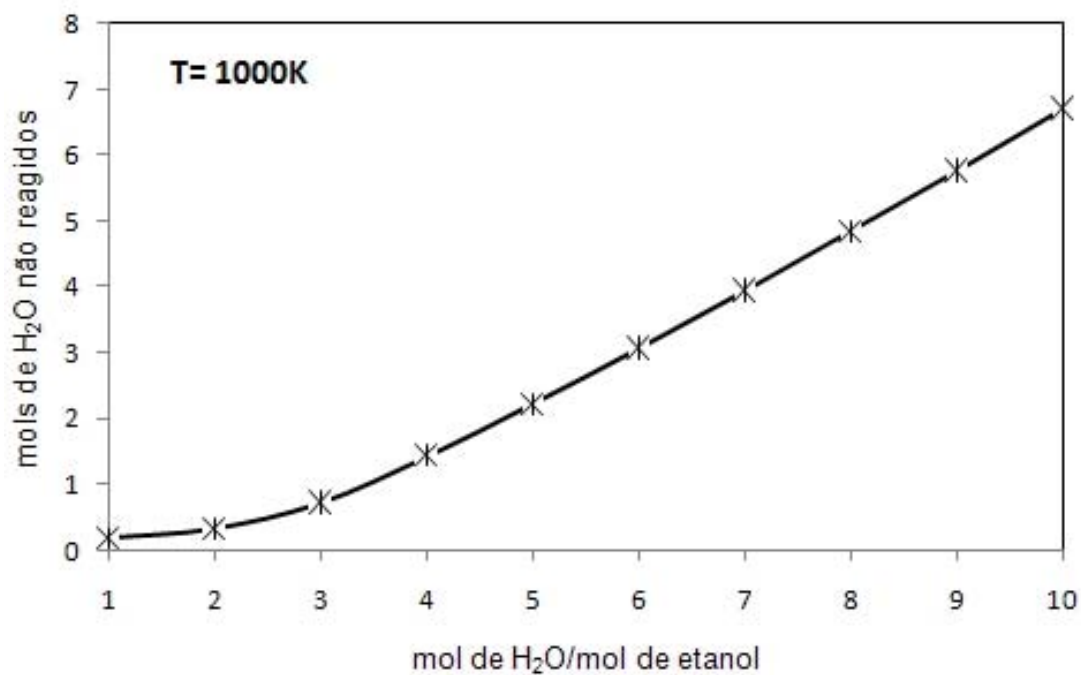


Figura 2. Quantidade de água não reagida, a 1000K, em função da taxa H₂O/etanol empregada na reforma.

Durante os cálculos, observou-se que, no equilíbrio, a quantidade de acetaldeído (C_2H_4O), eteno (C_2H_4) e etanol não-reagido é desprezível, para diferentes temperaturas e taxas H_2O /etanol como se verifica na Tabela 1.

Tabela 1. Fração molar de acetaldeído, eteno e etanol na composição de equilíbrio em diferentes temperaturas (K) e taxas H_2O /etanol

TEMPERATURA		500	800	1200
H ₂ O/etanol 0:1	Acetaldeído	3,55E-15	3,08E-11	3,03E-11
	Eteno	7,3E-13	3,46E-08	7,56E-07
	Etanol	1,56E-43	8,37E-28	1,14E-13
H ₂ O/etanol 5:1	Acetaldeído	1,84E-15	1E-11	3,02E-14
	Eteno	1,89E-13	5,38E-09	6,84E-12
	Etanol	6,29E-43	3,67E-27	7,21E-17
H ₂ O/etanol 10:1	Acetaldeído	5,85E-16	1,61E-12	1,56E-15
	Eteno	5,49E-14	5,86E-10	1,59E-13
	Etanol	7,5E-43	7,99E-27	2,69E-18

O valor baixo de etanol no equilíbrio, nesta faixa de temperatura estudada, indica a alta conversão mesmo na ausência de água (taxa H_2O /etanol = 0:1). Mas et al.⁽²⁾ também observaram este fato em seu trabalho, concluindo que para temperaturas maiores do que 500K o etanol praticamente não está presente no equilíbrio. As espécies acetaldeído (C_2H_4O) e eteno (C_2H_4) também foram analisadas por Vasudeva et al.⁽⁴⁾ e estes autores encontraram igualmente valores desprezíveis para estas espécies.

A atividade do carbono foi calculada pela equação (3), usando-se o multiplicador de Lagrange referente à restrição do balanço de massa do carbono. Pela Figura 3, verifica-se que para taxas baixas de H_2O /etanol a atividade do carbono é maior do que um, indicando que o sistema não está em equilíbrio e haverá precipitação de carbono. É o caso da taxa H_2O /etanol 1:1, que, para todo o intervalo de temperatura, mostrou ser favorável à formação de carbono. Em taxas maiores de H_2O /etanol, como 4:1, a formação de carbono é impossível termodinamicamente, pois, em todo intervalo de temperatura, a atividade de carbono foi menor do que a unidade. A Figura 4 mostra os valores do multiplicador de Lagrange empregados no cálculo da atividade. Os valores mais negativos são responsáveis pela diminuição do 2º termo da equação (3), fazendo com que a atividade do carbono diminua.

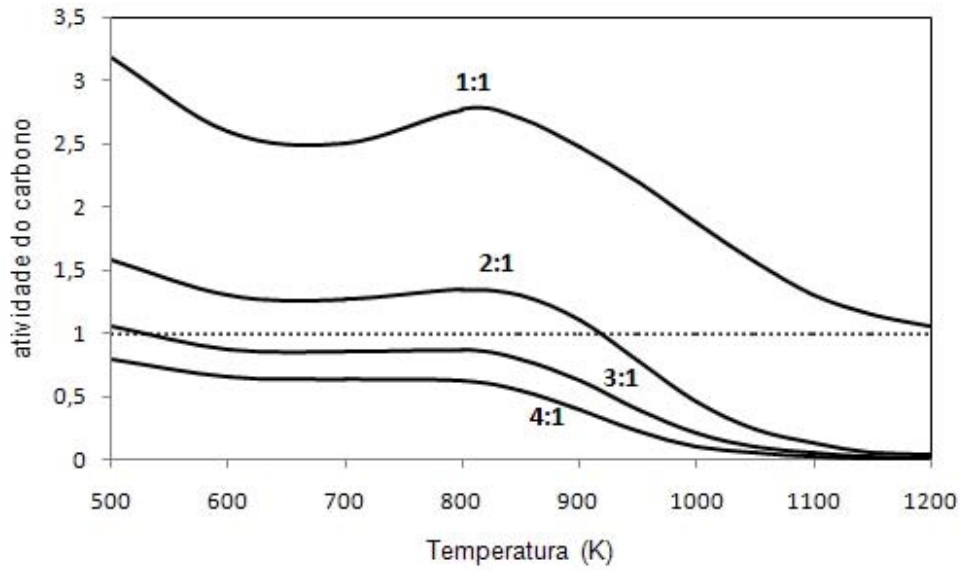


Figura 3. Atividade do carbono em função da temperatura analisada para diferentes taxas H₂O/etanol (mols de H₂O/mol de etanol)

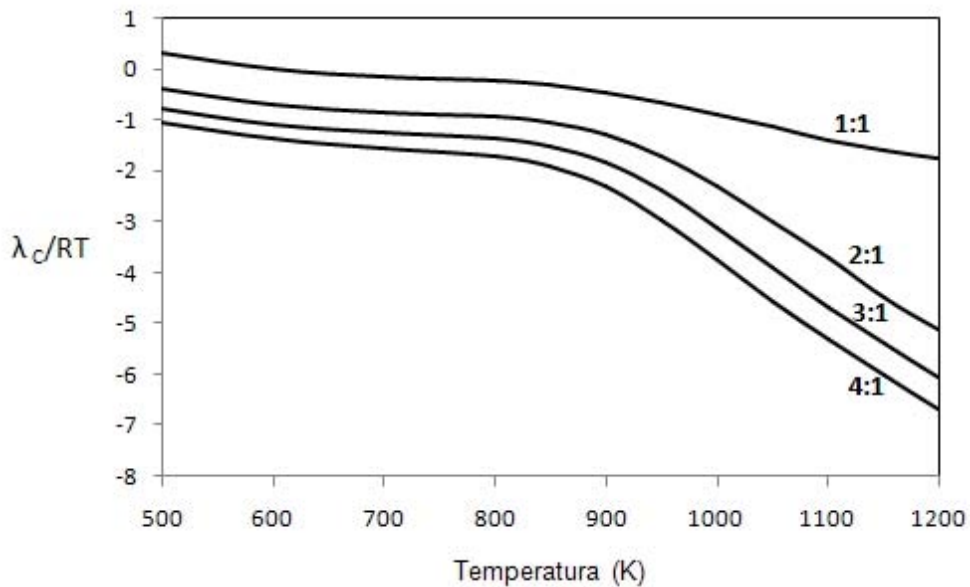


Figura 4. Valores do multiplicador de Lagrange associado à restrição do balanço de massa do carbono em função da temperatura para diferentes taxas H₂O/etanol (mols de H₂O/mol de etanol).

Os equilíbrios, então, passaram a ser calculados considerando a descrição da energia de Gibbs da fase carbono grafite na equação (1), acrescentando-o, também, na equação (2) do balanço de massa. Procurou-se estabelecer um mapa da região de operação onde ocorre a precipitação de carbono, como se observa na Figura 5. Percebe-se que para a taxa H₂O/etanol = 1:1 é possível a precipitação de carbono em todo o intervalo de temperatura considerado. Observe que este fato concorda com os valores de atividade do carbono, da Figura 3, quando se calculou considerando somente a fase gasosa.

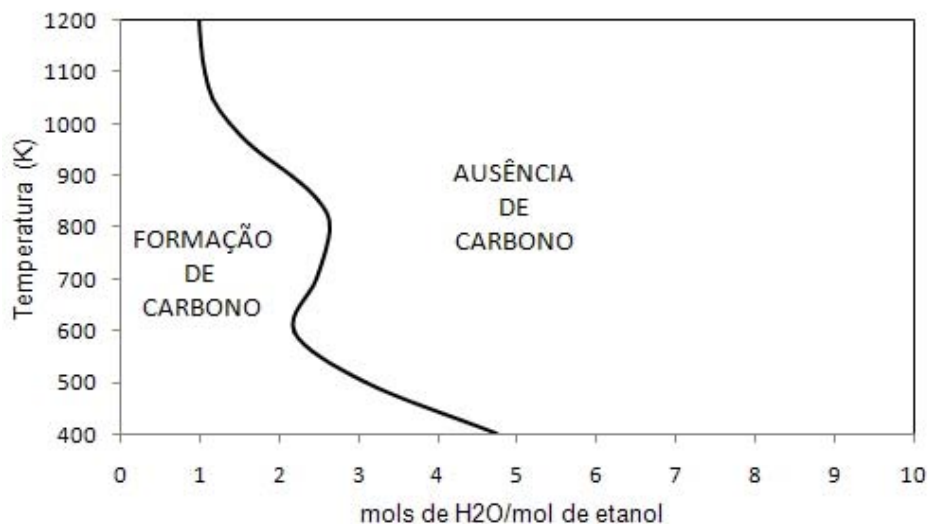


Figura 5. Condições em que há formação de carbono.

Ainda na Figura 5, constata-se que, para operar-se na região livre de formação de carbono, a uma taxa H₂O/etanol = 2, a temperatura deve ser maior de que 900K. Já para um taxa igual a 3, temperaturas maiores do que 500K são apropriadas. Estes resultados concordam satisfatoriamente com os de Mas et al.

A quantidade de mols formada de carbono por mols de etanol foi também analisada. A Figura 6 mostra o intervalo de temperatura, em torno de 770-880K, em que a formação de carbono é maximizada.

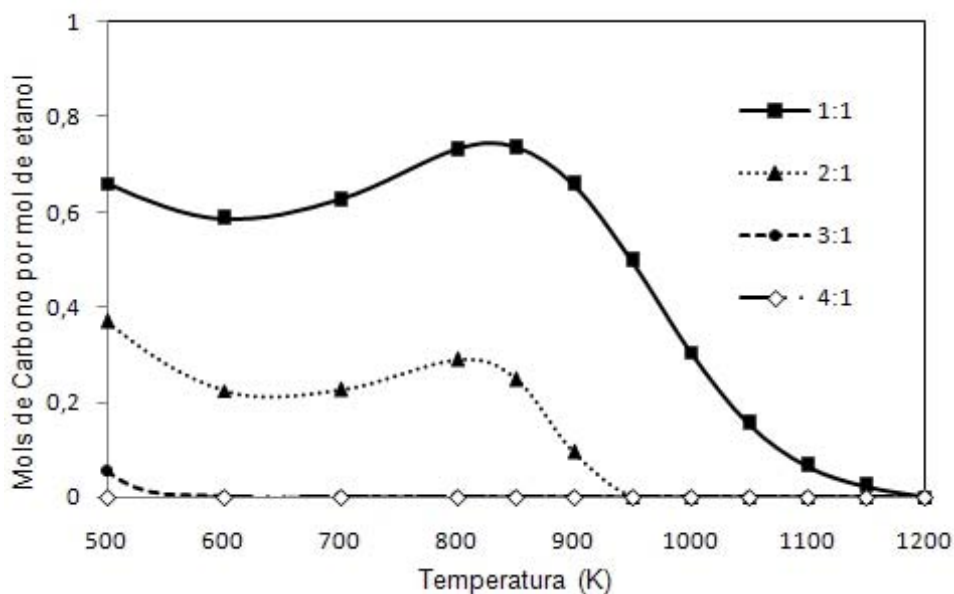


Figura 6. Mols de carbono formado por mol de etanol para várias taxas H₂O/etanol como função da temperatura.

As células a combustível do tipo SOFC operam na faixa de temperatura de 800 K a 1.200 K. A Figura 7a mostra, em detalhe, a fronteira de carbonização nestas temperaturas. Pode-se observar que o aumento na temperatura faz com que seja necessária uma taxa menor de H₂O/etanol para evitar a formação de carbono. De acordo com as Figuras 7b e 7c, seguindo-se as linhas B e A, verifica-se que o aumento na taxa H₂O/etanol e o aumento da temperatura, respectivamente, fazem

com que a atividade do carbono diminua, afastando-se da unidade. Assabumrungrat et al.⁽³⁾ mencionaram esta dependência da atividade do carbono com a temperatura, mas não apresentaram valores.

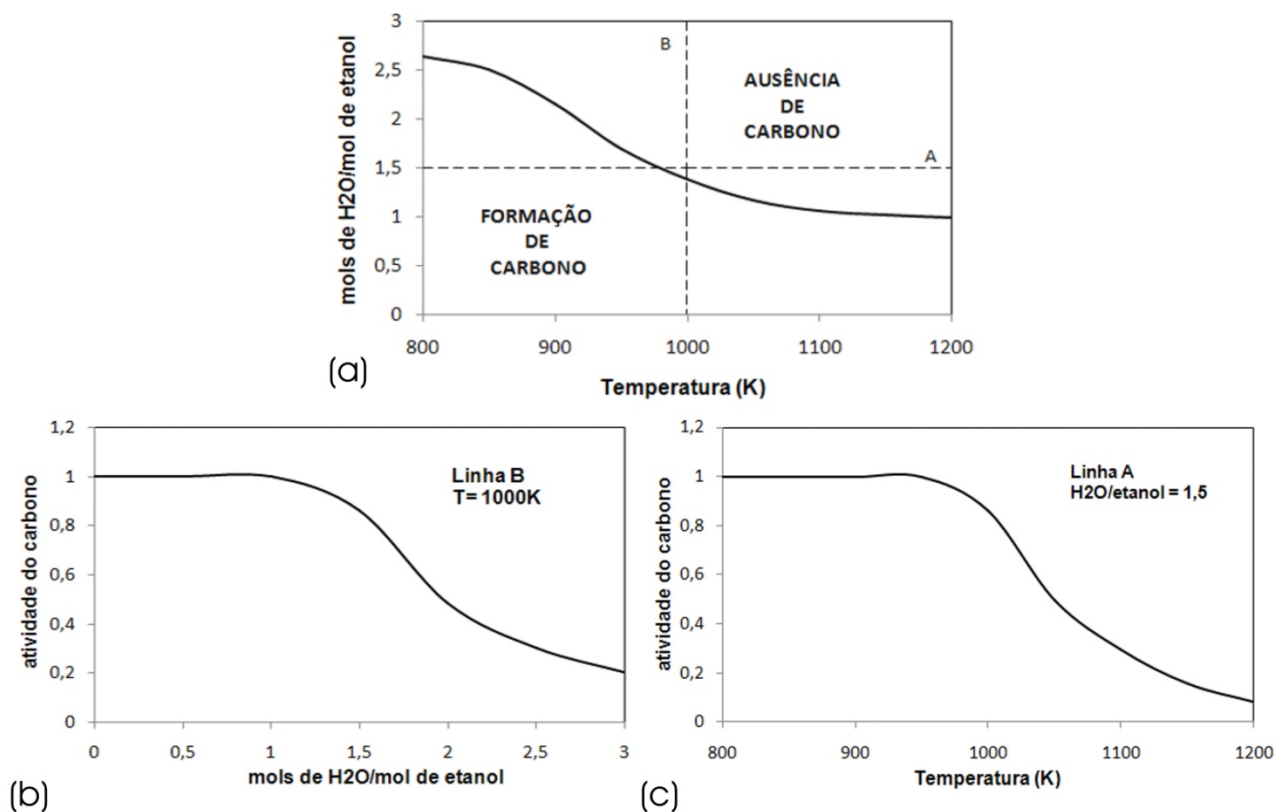


Figura 7. (a) Efeito da temperatura na fronteira de carbonização para temperaturas elevadas. (b) Atividade do carbono, ao longo da linha B, para diferentes taxas H₂O/etanol. (c) Atividade do carbono, ao longo da linha A, para diferentes temperaturas.

Neste trabalho, procurou-se analisar, também, o efeito da temperatura na composição de equilíbrio na fronteira de carbonização apresentada na Figura 7a. A Figura 8, portanto, apresenta o comportamento das espécies H₂, H₂O, CO, CO₂ e CH₄ na faixa de temperatura de 800K a 1.200K. Observa-se que acima de 1.100K somente traços, sem interesse prático, de metano, água e dióxido de carbono podem estar presentes no equilíbrio. Estes resultados são consistentes com os de Tsiakaras e Demin.⁽⁷⁾ Estes autores mostram em seu trabalho como essa composição de equilíbrio na fronteira de carbonização pode se usada no cálculo da força eletromotriz.

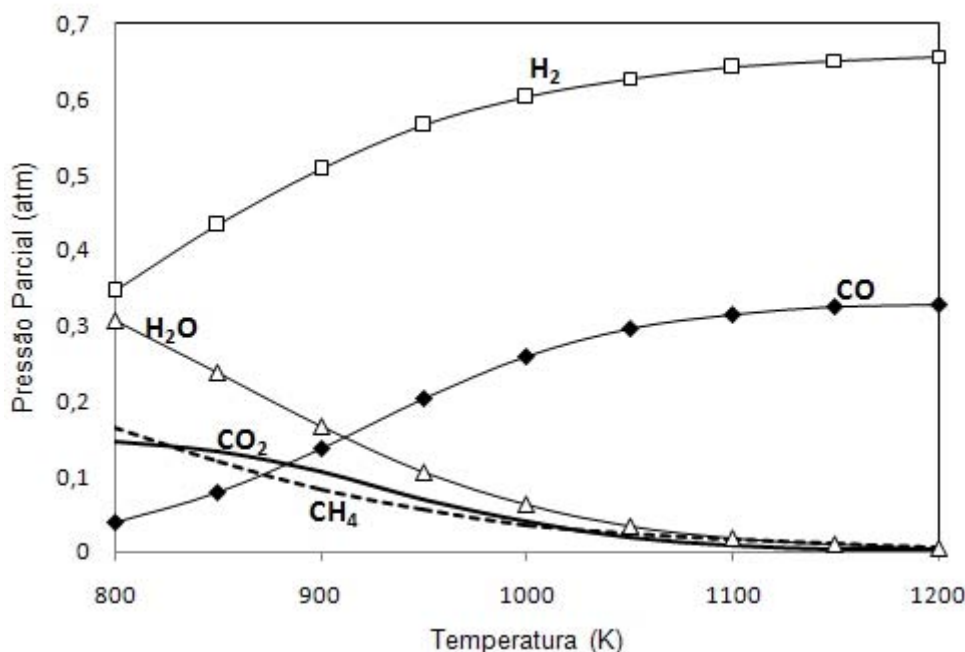


Figura 8. Efeito da temperatura na composição de equilíbrio na fronteira de carbonização.

4 CONCLUSÕES

A análise termodinâmica feita neste trabalho, com a minimização da energia de Gibbs, concorda com resultados de trabalhos anteriores da literatura. Verificou-se que altas temperaturas e altas taxas H₂O/etanol favorecem a produção de H₂. Contudo, temperaturas elevadas também favorecem a produção de monóxido de carbono.

Foram apresentadas, também, as condições termodinâmicas em que a formação de carbono é termodinamicamente impossível. Para temperaturas moderadas, sugere-se a taxa H₂O/etanol maior do que 3. Salienta-se que, embora altas taxas H₂O/etanol aumentem a produção de hidrogênio, a composição de equilíbrio terá quantidade significativa de água não reagida, o que desfavorece o balanço energético total do sistema célula+reformador.

Estes resultados são baseados somente na análise termodinâmica. Há uma escassez de dados experimentais na literatura para que os resultados pudessem ser comparados com dados práticos. Trabalhos experimentais envolvendo um estudo cinético na taxa de formação de carbono deveriam ser conduzidos paralelamente à análise termodinâmica para determinar a taxa mais apropriada de H₂O/etanol.

Agradecimentos

Um dos autores (Aline Lima da Silva) agradece ao CNPq pelo auxílio recebido (bolsa de mestrado).

REFERÊNCIAS

- 1 ALBERTON, A.L., SOUZA, M, M, V, M., SCHMAL, M. Carbon Formation and its Influence on Ethanol Steam Reforming over Ni/Al₂O₃ Catalysts. **Catalysis Today**, 123, 2007, p.257-264
- 2 MAS,V., KIPREOS,R., AMADEO,N., LABORDE, M. Thermodynamic Analysis of Ethanol/Water System with Stoichiometric Method. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 31, 2006, p. 21-28
- 3 ASSABUMRUNGRAT,S.,PAVARAJARN, V., CHAROJROCHKUL, S.,LAOSIRIPOJANA, N. Thermodynamic Analisis for a Solid Oxide Fuel Cell with Direct Internal Reforming Fueled by Ethanol. **Chemical Engineering Science**, 59, 2004, p.6015-6020
- 4 VASUDEVA, K., MITRA, N., UMASANKAR, P., DHINGRA, S.C. Steam Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Thermodynamic Analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol.21, nr.1, 1996, p.13-18
- 5 KNACKE,O., KUBASCHEWSKI,O., HESSELMANN,K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Vol.1, 1991.
- 6 SANDLER, S. Chemical and Engineering Thermodynamics, 3^oed. New York, John Wiley, 1999, p.745
- 7 TSIAKARAS, P., DEMIN, A. Thermodynamic Analysis of a Solid Oxide Fuel Cell System Fueled by Ethanol. **Journal of Power Sources**,102,2001, p.210-217