

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**ANÁLISE E DESENVOLVIMENTO DE REFORMADOR COMPACTO DE
ETANOL PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Para a obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

RENZO FABRÍCIO FIGUEROA PIÑA

Florianópolis, março de 2006.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**ANÁLISE E DESENVOLVIMENTO DE REFORMADOR COMPACTO DE
ETANOL PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO**

RENZO FABRÍCIO FIGUEROA PIÑA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA

**sendo aprovada em sua forma final pelo programa de pós-graduação
em engenharia mecânica.**

AMIR ANTONIO MARTINS DE OLIVEIRA Jr., Ph.D
orientador

JOSÉ A. BELLINI DA CUNHA NETO, Dr. Eng.
Coordenador do curso

Banca Examinadora

Prof. Paulo César Philippi, Dr. Ing. – Presidente

Prof. Júlio César Passos, Dr.

Prof. Jader Riso Barbosa Jr. Ph.D.

Com muito carinho dedico este trabalho:

“A Deus e a Virgem por tudo que me deram...”

“A meus Pais Manuel Francisco e Rosalba Isabel por todos seu esforço e dedicação. A meus irmãos Jack, Oswaldo, Carlos e Santa por ensinar-me cada um com seu caráter e inteligência, o respeito à pluralidade de pensamentos que nos faz críticos de nosso dia a dia. A meus Sobrinhos Joel Fabrício, Juan David, Diego e à rainha da família Karla. Às minhas avós Otilia e Silvia.”

AGRADECIMENTO

Ao Professor Amir Antônio Oliveira Jr. pela confiança depositada, por sua efetiva orientação neste trabalho e sua amizade sincera, sendo sempre um verdadeiro exemplo de dinamismo e inteligência.

Ao Professor Edson Bazzo por seu carisma e sua grande amizade ao longo de todos estes anos; sempre um grande orientador, compartilhando suas experiências e vivências.

Aos amigos colombianos, ou melhor à família colombiana, os chamados “*colombianos em Floripa*”, com quem compartilhei tantos momentos importantes neste período de minha vida: Felix, Gubert, Rodrigo, Omar, Liliana, Mario, Patrícia, Wilson, Yesid e Cindy.

A meus amigos e irmãos: Luis Evelio, William Carillo e Leonel Rincon.

Ao Luis Evelio por compartilhar as alegrias e principalmente, por enfrentar junto comigo as dificuldades do dia a dia, que com nossos esforços, sempre foram superadas para alcançarmos os objetivos e as metas propostas.

Ao William, mais que um amigo, um irmão sempre caminhando junto na batalha do dia a dia, exemplo de superação e persistência.

Ao Leonel um grande amigo e irmão sempre disposto a dar conselhos, cheios de muita sapiência. Sempre lembro de sua celebre frase “ *se acordara de mi negrito...*”

Ao Janilson Rosa por sua grande amizade, por dedicar tempo valioso na correção e formatação do texto um sincero muito obrigado.

A Vanessa Michels minha amiga e professora de português, pelos momentos de alegria e tristeza compartilhados durante este período de nossas vidas ...muito obrigado por sua amizade minha Vane.

Ao Técnico do Laboratório Gilson Maia e ao mestrando Ricardo Hartmann, por sua constate alegria no trabalho e sua persistência na procura do conhecimento digno para as pessoas, exemplo de espírito de superação.

Aos amigos do Labcet que sempre foram como uma segunda família: Paulo Steidel, Alexandre Matelli, Eduardo , Fernando Pereira, Rafael Catapan ,Rafael (elemento), Tales G,Alexandro,William Lehmkhul, Rafaela, Heitor, Batata, Luis Clasen.

A minha segunda Família a Doris Brandel, Cadi, Angélica e Alcir e seus filhos Vincen e Fabrice.

A Antje Blumenauer pela parceria e os grandes momentos vividos durante sua estadia no Brasil.

Aos alunos de IC que posteriormente viraram meus colegas e amigos: Kami Choozo, Marcio Pierobom e Daniel Taqueda. A juventude sempre por perto, muito obrigado.

À Universidade Federal de Santa Catarina, aos seus profissionais e colaboradores, pelo convívio e pelas oportunidades oferecidas, em especial ao Departamento de Engenharia Mecânica. Aos Professores da banca examinadora, pelas sugestões, críticas e pela contribuição final que deram ao trabalho.

A Minha família por ser os financiadores deste projeto muito obrigado.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Introdução.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1	Introdução.....	7
2.2	Célula a combustível.....	7
2.2.1	Tipos de células a combustível.....	8
2.3	O hidrogênio.....	9
2.4	Técnicas de processamento de combustíveis.....	10
2.4.1	Reforma a vapor (SR).....	10
2.4.2	Oxidação parcial (POX).....	11
2.4.3	Reforma auto-térmica (ATR).....	11
2.5	Catálise heterogênea.....	11
2.5.1	Reatores de leito empacotado (Packed-bed reactors - PBR).....	12
2.6	Produção de hidrogênio via reforma a vapor catalítica de etanol.....	13
2.6.1	Etapas da reforma a vapor.....	17
2.6.2	Etapa da reação de deslocamento água-gás (WGS).....	18
2.6.3	Etapa de purificação.....	18
2.7	Catalisadores.....	19
2.8	Vaporização de etanol e água.....	21
2.9	Fonte de calor externa.....	23
3	ANÁLISE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO.....	25
3.1	Método do potencial dos elementos.....	25
3.2	Resultados e discussão.....	27
3.3	Conclusões.....	40
4	ANÁLISE DE PRIMEIRA E SEGUNDA LEIS DA TERMODINÂMICA.....	42
4.1	Potência elétrica da célula a combustível.....	42
4.2	Vazões de hidrogênio, água e etanol na reforma a vapor.....	44
4.2.1	Cálculo da vazão molar de hidrogênio.....	44
4.2.2	Cálculo da vazão mássica de água e etanol.....	45
4.2.3	Efeito dos parâmetros da célula PEM sobre as vazões.....	47
4.2.4	Efeito das condições de reforma sobre as vazões.....	48
4.3	Taxas de transferência de calor no processo de reforma a vapor de etanol.....	49
4.3.1	Região do evaporador.....	52
4.3.2	Região do reformador.....	54
4.4	Análise global.....	62
5	PROJETO DO EVAPORADOR.....	66
5.1	Modelagem do reformador de etanol.....	66
5.2	Modelagem do evaporador.....	67
5.3	Análise da região líquido subresfriado.....	67
5.3.1	Equações de conservação.....	68
5.3.2	Modelo de transferência de calor.....	72
5.3.3	Modelo para o queimador poroso.....	74
5.3.4	Dimensionamento da região de líquido subresfriado.....	78
5.4	Análise da região de mudança de fase.....	87
5.4.1	Cálculo do coeficiente de convecção na região de ebulição parcial em escoamento subresfriado.....	91

5.4.2	Cálculo do coeficiente de convecção na região de ebulição em escoamento saturado.....	92
5.4.3	Cálculo do coeficiente de convecção na região de escoamento de névoa.....	101
5.4.4	Estimativa do comprimento de tubulação na região de evaporação.....	104
5.5	Análise da região de vapor superaquecido	105
5.5.1	Cálculo do coeficiente de convecção interno	105
5.6	Análise para o etanol.	109
5.6.1	Cálculo do coeficiente de convecção interno para o etanol.....	109
5.6.2	Análise na região de saturação para o etanol.....	113
5.6.3	Análise na região de superaquecimento para o etanol.....	116
5.7	Conclusão	118
6	PROJETO DO REATOR CATALITICO	120
6.1	Modelo do reator catalítico.....	120
6.1.1	Equação de conservação da massa	121
6.1.2	Mecanismo de cinética química da reação de reforma a vapor de etanol	122
6.2	Parâmetros de acompanhamento da reação	129
6.3	Solução numérica das equações	130
6.3.1	Discretização das equações	130
6.3.2	Implementação computacional.....	133
6.4	Validação do modelo.....	134
6.4.1	Condições de simulação	134
6.4.2	Previsão da fração molar das espécies químicas	135
6.5	Dimensionamento do reator para produzir 1 kW elétrico na célula a combustível.....	138
6.5.1	Estimativa das dimensões geométricas do reator	139
6.5.2	Estimativa da conversão de etanol.....	140
7	Concepção final do sistema	144
8	Conclusões.....	149
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
	APÊNDICE A	162
	APÊNDICE B.....	165

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema dos componentes do sistema de reforma de etanol para alimentação de células a combustível de membrana polimérica (PEMFC).....	3
Figura 1.2 - Esquema detalhando os componentes do sistema de reforma de etanol.	3
Figura 1.3 - Transformações nos fluidos de trabalho (etanol e água) a medida que estes escoam pelo sistema de reforma.	4
Figura 1.4 - Esquema para análise dos componentes do reator de reforma.	5
Figura 2.1 - Esquema de uma célula a combustível (Células a combustível, 2006).	7
Figura 2.2 - Catalisador de leito de esferas empacotadas (PBR).	13
Figura 2.3 - Esquema dos caminhos da reação. (Benito, 2000).	14
Figura 2.4 - Esquema das etapas tradicionais da reforma a vapor.	17
Figura 3.1 - Moles de hidrogênio por mol de etanol na alimentação em função da relação água-etanol na alimentação (mol/mol) a diferentes temperaturas.	30
Figura 3.2 - Moles de hidrogênio por mol de etanol na alimentação em função da temperatura (K) a pressão $P = 1 \text{ atm}$ e diferentes relações de alimentação (R).	31
Figura 3.3 - Influência da pressão na produção de hidrogênio para uma razão molar água-etanol $R = 3$ em diferentes temperaturas.	32
Figura 3.4 - Moles de monóxido de carbono por mol de etanol na alimentação em função da razão molar água-etanol (moles/moles) a diferentes temperaturas.	33
Figura 3.5 - Moles de monóxido de carbono por mol de etanol na alimentação em função da temperatura a $P = 1 \text{ atm}$ em diferentes razões molares água-etanol.	33
Figura 3.6 - Moles de carbono sólido por mol de etanol na alimentação em função da razão molar água-etanol (moles/moles) em diferentes temperaturas.	34
Figura 3.7 - Moles de carbono por mol de etanol na alimentação em função da temperatura em diferentes razões molares água-etanol R e $P = 1 \text{ atm}$	35
Figura 3.8 - Influência da pressão na produção de carbono Sólido para a razão molar água-etanol $R = 4$ e diferentes temperaturas.	35
Figura 3.9 - Moles de metano (CH_4) por mol de etanol na alimentação em função da razão molar água-etanol R, a $P = 1 \text{ atm}$ e diferentes temperaturas.	36
Figura 3.10 - Moles de metano por mol de etanol na alimentação em função da temperatura a $P = 1 \text{ atm}$ e diferentes razões molares água-etanol R.	37
Figura 3.11 - Moles de metano por mol de etanol na alimentação em função da temperatura a diferentes pressões e $R = 3$	37
Figura 3.12 - Moles de dióxido de carbono por mol de etanol na alimentação em função da temperatura a $P = 1 \text{ atm}$ e diferentes valores de R.	38
Figura 3.13 - Moles das espécies químicas mais representativas como produtos de reforma por mol de etanol na alimentação em função da temperatura a $P = 1 \text{ atm}$ e $R = 3$	39
Figura 3.14 - Moles das espécies químicas mais representativas como produtos de reforma por mol de hidrogênio produzido (n_i/n_{H_2}) em diferentes razões molares água-etanol (R) a $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 800 \text{ K}$	39
Figura 4.1 - Esquema de uma célula a combustível como sistema termodinâmico aberto.	42
Figura 4.2 - Vazão mássica de água em função da temperatura de operação da célula T_c	47
Figura 4.3 - Vazão mássica de EtOH em função da temperatura de operação da célula T_c	47
Figura 4.4 - Variação da vazão mássica total em função da temperatura de reforma e da razão molar água/etanol.	48
Figura 4.5 - Variação da vazão mássica da água e de etanol em função da temperatura de reforma a 600 K e em diferentes valores de razão molar água / etanol.	49
Figura 4.6 - Esquema mostrando o evaporador, incluindo as regiões de aquecimento de líquido, mudança de fase e superaquecimento, o reformador, e as respectivas taxas de transferência de calor.	50
Figura 4.7 - Taxa de transferência de calor na evaporação (aquecimento do líquido, mudança de fase e superaquecimento) em função da razão molar água / etanol para 4 temperaturas de reforma.	52
Figura 4.8 - Variação das taxas de transferência de calor nas regiões de líquido (Q_{liq}), mudança de fase (Q_{sat}) e superaquecimento (Q_{sup}) com a razão molar água / etanol para a temperatura de reforma de 600 K	53
Figura 4.9 - Variação das taxas de transferência de calor nas regiões de líquido (Q_{liq}), mudança de fase (Q_{sat}) e superaquecimento (Q_{sup}) com a razão molar água / etanol para a temperatura de reforma de 900 K	54
Figura 4.10 - Taxa de transferência de calor na região de reforma (\dot{Q}_{ref}) em função da razão molar água-etanol R, para diferentes temperaturas de reforma.	55

Figura 4.11 - Reator de reforma como um sistema termodinâmico aberto.	56
Figura 4.12 - Variação de entalpia da reação de reforma em função da relação água/etanol para T=600 K calculados com os códigos STANJAN e CEA NASA.	57
Figura 4.13 - Variação da entalpia da reação de reforma em função da relação água/etanol para T=700 K calculados com os códigos STANJAN e CEA NASA.	58
Figura 4.14 - Variação da entalpia da reação de reforma em função da relação água/etanol para temperaturas de 600, 700, 800 e 900 K.	58
Figura 4.15 - Número moles dos produtos por mol de etanol na alimentação em função da temperatura para P = 1 atm e R = 6.	59
Figura 4.16 - Número de moles dos produtos por mol de etanol na alimentação em função da temperatura para P = 1 atm e R = 3.	59
Figura 4.17 - Variação de entalpia das reações em função da temperatura: R1 é a reação de reforma a vapor de etanol, R2 é a reação de decomposição de etanol, R3 é a reação de reforma de metano e R4 é a reação de deslocamento água-gás.	61
Figura 4.18 - Variação da constante de equilíbrio K _{pi} em função da temperatura para as 4 reações analisadas.	61
Figura 4.19 - Taxas de transferência de calor em função da razão molar água/etanol para T=900 K.	63
Figura 4.20 - Eficiência global do conjunto reformador-célula a combustível em função da temperatura de reforma para diferentes valores da razão molar água-etanol.	64
Figura 4.21 - Vazão mássica de combustível no queimador externo para T _{ref} =900 K.	65
Figura 5.1 - Conceito de reformador de etanol.	66
Figura 5.2 - Esquema do volume de controle do evaporador.	67
Figura 5.3 - Volume de controle para o balanço de massa.	68
Figura 5.4 - Esquema de integração da equação da energia para o evaporador.	71
Figura 5.5 - Vista transversal do evaporador, mostrando a caixa externa o tubo do evaporador e o queimador poroso que fornece calor para o evaporador. Na figura, Q' _r é o fluxo de calor radiante (kW/m), Q' _c é o fluxo de calor convectivo (kW/m), T _m é a temperatura média do fluido (K), T ₁ é a temperatura na parede no interior do tubo (K) e T ₂ é a temperatura na parede externa do tubo (K).	72
Figura 5.6 - Foto de um queimador poroso radiante em operação e esquema mostrando as transferências de calor internas no queimador (extraído de Pereira, 2002).	75
Figura 5.7 - Diagrama de regime de operação de um queimador poroso (Catapan et al., 2004).	76
Figura 5.8 - Número de Reynolds ao longo da região de líquido subresfriado para Di= 4,2 mm.	81
Figura 5.9 - Coeficiente de transferência de calor por convecção na região de líquido subresfriado h _{liq,agua} (kW/m ² K).	82
Figura 5.10 - Modelo de radiação e o circuito elétrico equivalente.	82
Figura 5.11 - Esquemas para obtenção dos fatores de forma na cavidade (A ₂ =A _q).	84
Figura 5.12 - Algoritmo para o cálculo do comprimento do tubo.	85
Figura 5.13 - Perfis das temperaturas da região líquida.	86
Figura 5.14 - Taxas de transferência de calor na região líquida.	87
Figura 5.15 - Região da mistura líquido-vapor.	88
Figura 5.16 - Regimes de ebulição em convecção forçada em tubo vertical (Lienhard e Lienhard, 2006).	90
Figura 5.17 - Efeito da magnitude do fluxo de calor no comportamento do escoamento bifásico (Lienhard e Lienhard, 2006).	90
Figura 5.18 - Valores do número de Reynolds (baseado no diâmetro do tubo) para as fases líquida e vapor em função do título para a vazão total de água 5,21×10 ⁻⁴ kg / s	94
Figura 5.19 - Perfis de temperaturas região de saturação.	98
Figura 5.20 - Coeficiente convectivo de saturação h _{sat}	99
Figura 5.21 - Coeficientes h _{sp} , h _{nb} e h _{sat} do modelo de Chen (apud Carey, 1992).	100
Figura 5.22 - Taxas de calor na região de saturação.	101
Figura 5.23 - Número de Reynolds ao longo da região de superaquecimento para Di = 4,2 mm.	106
Figura 5.24 - Coeficiente de transferência de calor por convecção na região de superaquecimento h _{agua,sup} (kW/m ² .K).	107
Figura 5.25 - Distribuições das temperaturas na região de superaquecimento.	108
Figura 5.26 - Taxas de transferência de calor na região de superaquecimento.	108
Figura 5.27 - Número de Reynolds na ao longo da região de líquido subresfriado Di= 4,2mm.	110
Figura 5.28 - Coeficiente de transferência de calor por convecção na região de líquido subresfriado h _{liq,EtOH} (kW/m ² K).	111
Figura 5.29 - Perfis de temperaturas na região líquida do etanol.	112
Figura 5.30 - Taxas de transferência de calor na região de líquido para o etanol.	112

Figura 5.31 - Número de Reynolds par as fases líquida e vapor para o etanol.....	113
Figura 5.32 - Coeficiente de transferência de calor por convecção na região de saturação para o etanol.....	114
Figura 5.33 - Coeficientes de transferência de calor monofásico do líquido hsp, de ebulição nucleada hnb e total $h_{sat,EtOH}$ para a região de saturação do etanol.....	114
Figura 5.34 - Distribuições de temperatura região de saturação de etanol.....	115
Figura 5.35 - Taxas de transferência de calor na região de saturação de etanol.....	115
Figura 5.36 - Número de Reynolds na região de superaquecimento.....	116
Figura 5.37 - Coeficiente de transferência de calor por convecção na região de superaquecimento $h_{sup, EtOH}$	117
Figura 5.38 - Distribuições de temperaturas na região de superaquecimento EtOH.....	117
Figura 5.39 - Taxas de transferência de calor na região de superaquecimento do etanol.....	118
Figura 6.1 - Reator de leito empacotado (Fogler, 1999).....	120
Figura 6.2 - Taxa de conversão de etanol r_A ($kmol_{EtOH}/kg_{cat}\cdot s$) em função do número de moles de etanol N_A para $T=593$ K.....	127
Figura 6.3 - Taxa de conversão de etanol r_A ($kmol_{EtOH}/kg_{cat}\cdot s$) em função do número de moles de etanol N_A para $T=693$ K.....	127
Figura 6.4 - Taxa de conversão de etanol r_A ($kmol_{EtOH}/kg_{cat}\cdot s$) em função do número de moles de etanol N_A para $T=793$ K.....	128
Figura 6.5 - Volumes definido para integração numérica do catalisador.....	131
Figura 6.6 - (a) Distribuição da fração molar de água, e (b) Distribuição das frações molares de H_2 , CO_2 e EtOH ao longo do catalisador para uma alimentação $W/Fao=2016$ kg_{cat} s/kg_{EtOH} e temperatura 593 K.....	136
Figura 6.7 - Efeito do comprimento do leito do catalisador sobre a conversão de etanol em diferentes temperaturas e $W/Fao=2000$ kg_{cat} s/kg_{EtOH}	137
Figura 6.8 - Efeito da relação W/Fao na conversão de etanol ao longo do comprimento do catalisador.....	137
Figura 6.9 - Conversão de etanol no reator com as dimensões mínimas na temperatura de 893 K e $W/Fao=2000$ kg_{cat} s/kg_{EtOH}	140
Figura 6.10 - Conversão de etanol para $L_{cat}=0,50$ m e diferentes diâmetros, em uma relação $W/Fao=2000$ kg_{cat} s/kg_{EtOH} e $T=893$ K.....	141
Figura 6.11 - Taxa de conversão de etanol em função da temperatura, para a relação $W/Fao=2000$ kg_{cat} s/kg_{EtOH}	141
Figura 6.12a - Distribuição da fração molar de água ao longo do catalisador com uma alimentação $W/Fao=2000$ kg_{cat} s/kg_{EtOH} e temperatura 893 K.....	142
Figura 7.1 - Vista lateral e frontal externa do reformador de etanol.....	147
Figura 7.2 - Vista interna do reformador de etanol.....	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Aplicação para sistema a células de combustível H_2/O_2 (Kordesch e Gunter, 1996).	8
Tabela 2.2 - Propriedades físicas do hidrogênio (Silva,1991).	9
Tabela 2.3 - Tipos de catalisadores para catálise heterogênea e alguns exemplos de reações que estes catalisam (ILCE, 2005).	12
Tabela 2.4 - Catalisadores utilizados na reforma a vapor de etanol para produzir H_2 . (Haryanto et al., 2005).	21
Tabela 3.1 - Condições de operação escolhidas.	28
Tabela 3.2 - Cálculo da composição de equilíbrio (1) considerando seis espécies químicas (excluindo carbono) e (2) considerando nove espécies químicas (incluindo carbono) como produtos da reforma para duas razões molares água-etanol a $T = 800\text{ K}$ e $P = 1\text{ atm}$	29
Tabela 3.3 – Resumo das condições de operação de temperatura (T), pressão (P) e razão molar água-etanol (R) mais favoráveis para a operação do reator do ponto de vista de equilíbrio para cada espécie química de interesse.....	40
Tabela 4.1 - Valores da variação da energia livre de Gibbs $\Delta\bar{g}_f$ para a reação $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ em várias temperaturas (Larminie e Dicks, 2000).	44
Tabela 4.2 - Parâmetros de operação da célula e do reformador para geração de 1 kW de potência elétrica. (condições de base).....	46
Tabela 4.3 - Parâmetros de operação do reformador.	51
Tabela 5.1 - Dados Operacionais do evaporador.	78
Tabela 5.2 - Constantes da correlação empírica de Hilpert. (Incropera e De Witt, 1998).....	80
Tabela 6.1 - Dados cinéticos obtidos experimentalmente por Akande (2005).	124
Tabela 6.2 - Valores dos parâmetros cinéticos para o Modelo 1 (lei de potência) e o Modelo 2 (modelo de Eiley-Rideal) (Akande, 2005).	126
Tabela 6.3 - Nome e composição química do catalisador.	134
Tabela 6.4 - Parâmetros físico do catalisador.	134
Tabela 6.5 - Valores das concentrações na saída do reator para $T=593\text{ K}$ e $W/F_{aO}=2016\text{ kg}_{cat}\text{ s/kg}_{EtOH}$	135
Tabela 6.6 - Frações molares das espécies químicas na saída do reator para $T=893\text{ K}$ e $W/F_{aO}=2000\text{ kg}_{cat}\text{ s/kg}_{EtOH}$	143
Tabela 7.1- Parâmetros de operação da célula e do reformador para geração de 1 kW de potência elétrica.....	144
Tabela 7.2– Parâmetros calculados em análise de equilíbrio químico.	144
Tabela 7.3– Parâmetros calculados na análise térmica.	145
Tabela 7.4 - Parâmetros da fonte de calor externa por queimador poroso.....	145
Tabela 7.5 – Parâmetros de eficiência global.	146

SIMBOLOGIA

Símbolo	Descrição	Unidade
C_{Ab}	Concentração molar da espécie química A	mol/m^3
$C_n H_m O_p$	Fórmula química genérica de um hidrocarboneto ou de um álcool.	
D_{cat}	Diâmetro do reator catalítico	m
D_p	Diâmetro do poro.	m
EtOH	Etanol	
F_{ao}	Vazão mássica de etanol.	kg/s
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs.	kJ
$\Delta \bar{g}_f$	Variação da energia livre de Gibbs específica em base molar.	kJ/mol
ΔH_R	Variação da entalpia de reação	kJ
h_{iv}	Entalpia específica de vaporização	kJ/kg
L_{cat}	Comprimento do reator catalítico.	m
L_i	Comprimento de tubo do reator na região i.	m
N_i	Número de moles da espécie química i.	mol
\dot{Q}_i	Taxa de transferência de calor.	kW
\dot{Q}'_i	Taxa de transferência de calor por unidade de comprimento.	kW/m

Símbolo	Descrição	Unidade
R	Relação molar água-etanol.	
r_A	Velocidade de reação de etanol por massa de catalisador.	kmol/kgcat.s
S_{H_2}	Seletividade de formação de hidrogênio	
T_c	Temperatura de operação da célula a combustível	K
T_i	Temperatura absoluta no ponto i .	K
W_{Ax}	Fluxo molar da espécie química A	mol/m ² .s
\dot{W}_{el}	Potência elétrica gerada pela célula a combustível.	kW
W/Fao	Relação entre a massa do catalisador e a vazão mássica do etanol.	kg _{cat} .s/kg _{EtOH}
X_A	Conversão de etanol	
X_i	Fração molar da espécie química i .	
x_{eq}	Título termodinâmico.	
Y_i	Produção total da espécie química i em relação ao consumo de etanol.	
Alfabeto Grego:		
μ	Potencial químico	kJ/mol
ε_v	Fração de vazio ou porosidade.	
ρ_b	Densidade do catalisador	kg/m ³

Símbolo	Descrição	Unidade
η_{Cel}	Eficiência da célula a combustível	
Φ	Relação estequiométrica com base no combustível	

RESUMO

As células a combustível são uma alternativa para a produção descentralizada de energia elétrica em relação aos sistemas tradicionais de geração (hidrelétricas e termelétricas) e permitem ampliar a base energética dos países. As células a combustível do tipo membrana de troca de prótons, ou PEM, utilizam hidrogênio como combustível, o qual pode ser produzido a partir da reforma de combustíveis hidrogenados, como os hidrocarbonetos e os álcoois. Neste aspecto, uma estratégia para reduzir o impacto ao meio ambiente, é a utilização, como fonte primária de hidrogênio, de combustíveis derivados de biomassa, dentre os quais, o etanol é uma possível alternativa.

O objetivo deste estudo é analisar a reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio e dimensionar os principais componentes de um reformador compacto de etanol capaz de alimentar uma célula a combustível para a geração de 1 kW de eletricidade. Para isto, inicialmente avaliam-se os limites termodinâmicos da reforma a vapor de etanol, visando determinar as concentrações de hidrogênio e subprodutos em equilíbrio e visando a selecionar as condições de concentração de reagentes, especificadas pela razão molar água-etanol na mistura reagente, temperatura e pressão do processo, a fim de maximizar a produção de hidrogênio, minimizar a produção de monóxido de carbono e inibir a formação de carbono sólido. A seguir, uma análise baseada na aplicação da Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica permite verificar as condições de equilíbrio das reações químicas na reforma a vapor e fornece as taxas de transferência de calor necessárias para a operação dos subsistemas de evaporação e reforma de etanol. Então, se analisa e se dimensiona o evaporador e o reator catalítico de reforma, baseando-se na aplicação das equações de conservação da massa e da energia, incluindo a cinética química das reações de reforma. Finalmente, apresenta-se uma concepção de projeto de um reformador de etanol compacto, modular e de alta eficiência.

Palavras Chave: *Hidrogênio, células a combustível, etanol, reforma a vapor.*

ABSTRACT

Fuel cells are a possible alternative for decentralized electrical energy generation, when compared to the more traditional hydroelectric and thermoelectric power generation, and allow for expanding the national energy generation infrastructure. The proton-membrane fuel cells, or PEMFC, use hydrogen as fuel, which can be obtained from the reforming of hydrogenated fuels, such as hydrocarbons and alcohols. A possible strategy to reduce the impact of energy generation systems into the natural carbon dioxide cycle is to obtain the hydrogen from a biomass derived fuel, such as ethanol.

The objective of this work is to analyze the ethanol steam reforming for hydrogen production and to size the main components of a compact and modular reforming unit designed for the generation of 1 kW of electrical power. For this, initially the thermodynamic limits for the steam reforming of ethanol are calculated in order to assess the limits in the production of hydrogen and other by-products and to select the best values of process stoichiometry, temperature and pressure for maximum hydrogen selectivity and minimum coke formation. In the following, a First and Second Laws analysis is performed to analyze the equilibrium conditions of the main chemical reactions and to estimate the magnitude of the heat transfer required by the heating, evaporation, superheating and reforming of ethanol. Then, the evaporator and the catalytic reformer are analyzed and sized, basing the analysis in the application of the laws of Conservation of Mass and Thermal Energy, including a chemical kinetic mechanism for ethanol steam reforming. Finally, a design is proposed accompanied by the corresponding sizes of the main components and operating conditions.

Keywords: *Hydrogen, fuel cells, ethanol, steam reforming.*

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

O Balanço Energético Nacional nos mostra que no Brasil a Matriz energética está sustentada em sua maior parte na geração hidrelétrica e geração a partir de combustíveis fósseis, carvão e petróleo (BEN, 2005). Seguindo uma tendência mundial, é necessário procurar e desenvolver novas fontes de energia, que sejam ambientalmente mais limpas e que expandam a base energética do país, tornando-o seguro e confiável do ponto de vista estratégico e de fornecimento. As células a combustível operando com combustíveis obtidos de fontes renováveis possuem um grande potencial de geração de energia com menor impacto ambiental do que as fontes baseadas em combustível fóssil. Este aspecto torna relevante o estudo da geração de potência elétrica a partir de células a combustível e o estudo das estratégias de produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, das quais destacam-se as fontes originadas em biomassa.

As células a combustível funcionam através de uma reação eletroquímica, convertendo a energia química do combustível em eletricidade sem partes móveis nem ruídos. O combustível mais utilizado é o hidrogênio, que pode ser gerado por meio de um grande número de processos, envolvendo diversas fontes. Uma das formas para obter o hidrogênio é pela extração a partir de combustíveis como etanol, metanol e hidrocarbonetos. O processo tem grande eficiência energética, o que favorece uma redução de impactos ambientais. O Brasil é um dos únicos países que desenvolveu uma infra-estrutura para a produção e distribuição de álcool combustível, produzido principalmente a partir de cana de açúcar, com uma produção média de 5931 litros por ano e por hectare (Nipe, 2004). Sendo o etanol um combustível obtido a partir de biomassa, uma fonte renovável e que não contribui para o aumento do inventário de carbono atmosférico, este se torna uma alternativa interessante para a produção de hidrogênio para células a combustível. Como combustível para geração descentralizada, o etanol possui a vantagem de ter uma alta densidade volumétrica de energia, podendo ser transportado e armazenado em fase líquida na pressão e temperatura ambiente.

A obtenção de hidrogênio a partir do etanol consiste basicamente na dissociação da molécula de etanol produzindo, como produtos saturados, moléculas de hidrogênio (H_2), água (H_2O), CO_2

e CO. A reação global é denominada de reação de reforma e tem um caráter endotérmico. A chamada reforma a vapor é realizada na presença de água como reagente e se processa em fase gasosa, em temperaturas da ordem de 700 a 900 K e pressões de 100 a 120 kPa. Para a evaporação e superaquecimento dos reagentes (água e etanol) e para suprir a energia necessária para manter a reação em temperaturas relativamente elevadas, utiliza-se normalmente uma fonte de calor externa.

A reforma a vapor é o principal método industrial de obtenção do hidrogênio. Industrialmente, ela é realizada a partir de hidrocarbonetos como o metano, a gasolina e a nafta, assim como a partir de álcoois e gases obtidos de gaseificação. Os processos industriais são realizados em plantas de larga escala, com alta escala de produção. Os parâmetros destes processos nem sempre são os mesmos que seriam adotados em unidades para pequena escala de produção, que são o foco deste trabalho. Em unidades pequenas, deseja-se modularidade, compactidade, ou seja, mínimos volume e massa, alta eficiência de conversão e energética e alta seletividade em relação ao hidrogênio, ou seja, alta produção de hidrogênio e baixa produção de monóxido de carbono e outros produtos secundários.

Os objetivos deste trabalho são conceber, analisar e dimensionar um reformador compacto de etanol capaz de alimentar uma célula a combustível para a geração de 1 kW de eletricidade.

Um reator de reforma a vapor de etanol deve compreender quatro aspectos básicos. Inicialmente, os reagentes, água e etanol devem ser aquecidos em fase líquida, vaporizados e superaquecidos à temperatura e pressão da reação de reforma. Em segundo lugar, o reator de reforma deve ser projetado para favorecer a formação de hidrogênio, ao invés de outros produtos indesejados e deve ter garantias de estabilidade e baixa desativação. Em terceiro lugar, a mistura de produtos na saída do reator deve ser purificada a fim de concentrar a fração de hidrogênio que será fornecida à célula a combustível. Em quarto lugar, a fonte externa de calor deve ser projetada e integrada ao sistema de forma a maximizar o desempenho dos componentes e obter alta eficiência energética global do processo.

Na figura 1.1, mostra-se um diagrama com os componentes de um possível sistema de reforma acoplado a uma célula a combustível. O reformador de etanol é composto por um evaporador de água e etanol, um reator de reforma a vapor e um queimador que fornece calor para a reação de reforma.

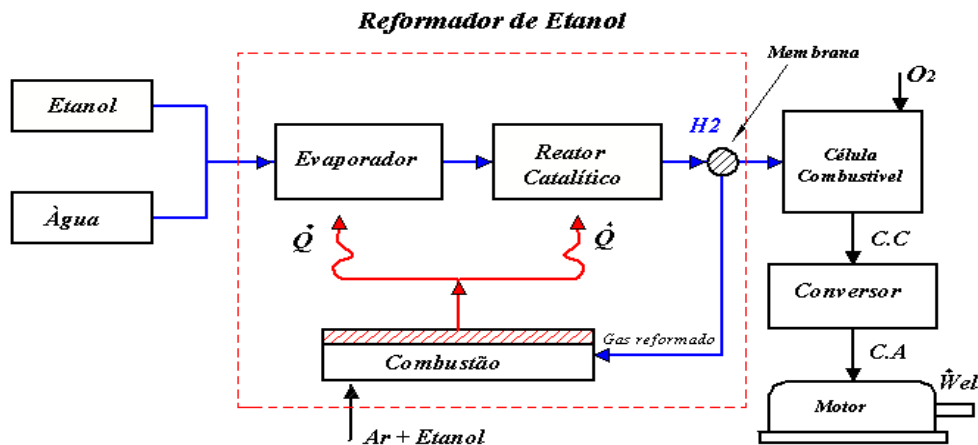


Figura 1.1 - Esquema dos componentes do sistema de reforma de etanol para alimentação de células a combustível de membrana polimérica (PEMFC).

Na figura 1.2, mostra-se um esquema detalhado dos componentes do sistema de reforma de etanol, detalhando o evaporador e o reator de reforma de etanol. O evaporador é composto por uma região de escoamento de líquido, uma região de mudança de fase e uma região de superaquecimento que conduz os reagentes na temperatura de reação para o reator catalítico de reforma.

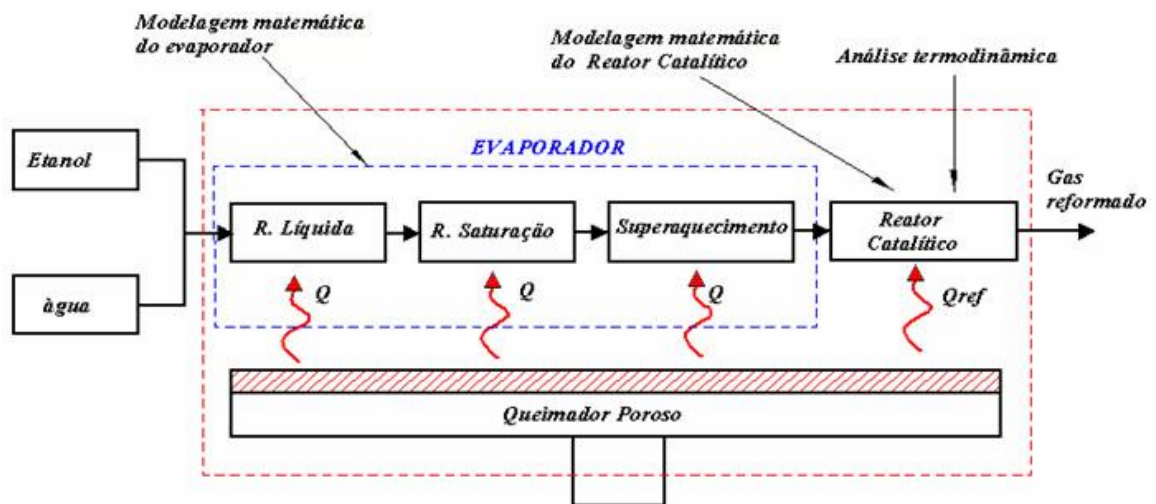


Figura 1.2 - Esquema detalhando os componentes do sistema de reforma de etanol.

A integração e o aumento da eficiência dos componentes da unidade de reforma são baseados no uso e correto dimensionamento de três processos críticos. O primeiro processo é a ebulição convectiva de água e etanol em uma geometria que proporcione altas taxas de evaporação e troca de calor no evaporador. O segundo processo é a reforma catalítica em uma combinação de geometria, suporte e catalisador de reforma que resulte na obtenção da maior

seletividade de hidrogênio, a qual é limitada pelo equilíbrio termodinâmico. O terceiro processo é o fornecimento de calor através do uso de queimadores que operem com ar e etanol e que permitam uma larga faixa de regulação e eficiência na transferência de calor para o conjunto. O reformador também poderia operar com reforma autotérmica, na qual a energia necessária para a dissociação do etanol é fornecida por reações de combustão que ocorrem simultaneamente. Porém, isto não eliminaria a necessidade de aquecimento externo para vaporização da água e do etanol, ou, no mínimo, tornaria a integração dos subsistemas ainda mais difícil. A reforma a vapor foi selecionada de forma a se procurar uma maior modularidade do sistema, que resultará em uma maior facilidade no projeto individual de cada subsistema e posterior integração.

Na figura 1.3 mostra-se as transformações que ocorrem com os fluidos de trabalho (etanol e água) à medida que estes escoam pelo sistema de reforma. Observa-se que a ebulição convectiva deve ocorrer nas taxas desejadas, sem que, no entanto, haja o risco de secagem dos tubos e geração de instabilidades no sistema. Os queimadores devem transmitir calor para a superfície externa dos tubos nas taxas adequadas de forma a otimizar o processo. Na figura 1.3, representa-se esquematicamente que nem sempre a condição isotérmica é a condição que leva a máxima seletividade para o hidrogênio.

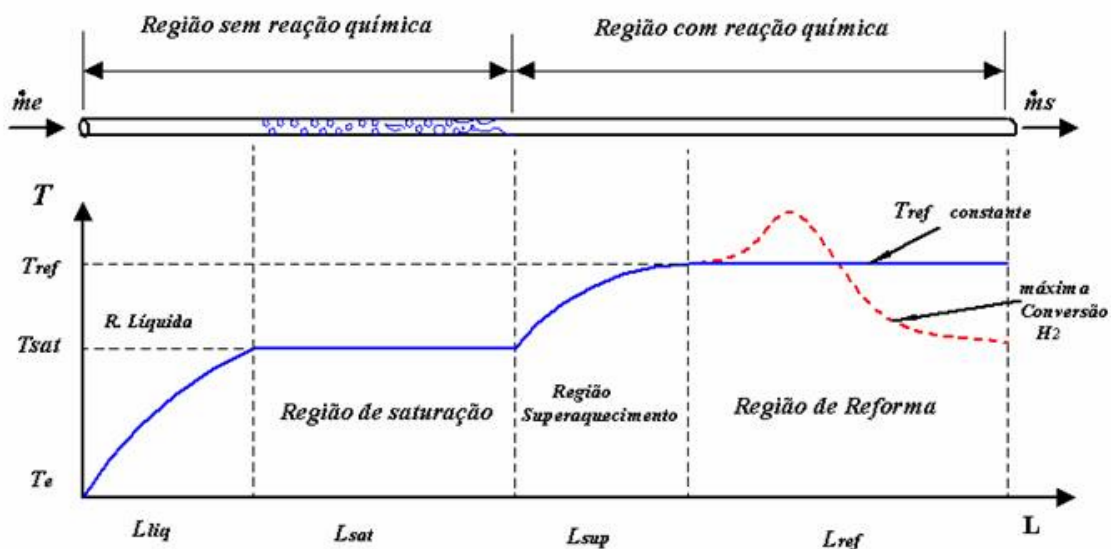


Figura 1.3 - Transformações nos fluidos de trabalho (etanol e água) a medida que estes escoam pelo sistema de reforma.

Neste trabalho, pretende-se analisar e desenvolver soluções de projeto térmico para o evaporador e para o reator catalítico. Não serão analisados neste estágio aspectos de integração e eficiência térmica global da unidade. Na figura 1.4 mostra-se uma concepção idealizada do sistema que será analisado. Nesta análise, considera-se que os fluidos reagentes sofrerão mudança de fase e superaquecimento separadamente. Após, serão misturados e escoarão através do reator de reforma, sofrendo o processo de decomposição. Este estudo permitirá analisar os aspectos térmicos e químicos do processo, obter as condições ótimas de funcionamento do sistema e dimensionar os componentes principais.

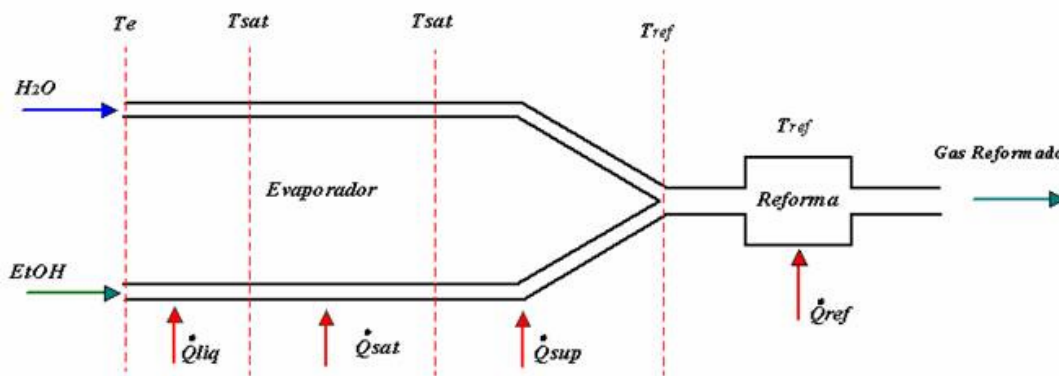


Figura 1.4 - Esquema para análise dos componentes do reator de reforma.

Os objetivos específicos deste trabalho podem ser resumidos como:

- 1) Conceber um projeto básico de reformador compacto de etanol, especificando os seus principais componentes e seus requisitos térmicos e químicos.
- 2) Desenvolver um modelo preditivo (simulação) para analisar os processos térmicos e químicos característicos, determinar os parâmetros construtivos e de operação, em função de variáveis do processo, e que possa ser utilizado no dimensionamento de componentes do sistema.
- 3) Dimensionar um reformador para condições de trabalho específicas, tendo como principal objetivo a versatilidade na facilidade de utilização, portabilidade, eficiência e modularidade.

- 4) Estimar através de simulação as condições de operação ótimas do reformador e seus principais parâmetros de desempenho.

Este estudo não é acompanhado neste momento por medições em laboratório. Ao contrário, os resultados deste trabalho servirão de ferramenta e subsídio para a construção de um sistema, em laboratório, para a reforma de etanol.

A metodologia utilizada no trabalho consta das seguintes etapas:

No capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica, visando a fundamentação teórica sobre a reforma a vapor de etanol e sobre catálise heterogênea.

A análise de equilíbrio químico da reação de reforma a vapor de etanol considerando nove espécies químicas nos produtos é apresentada no capítulo 3.

No capítulo 4, realiza-se uma análise de Primeira Lei da Termodinâmica para cada uma das etapas da reforma a vapor.

No capítulo 5, apresenta-se o projeto de evaporador, realizando a modelagem matemática unidimensional do evaporador de água e de etanol baseada nas equações de conservação da massa e da energia térmica.

No capítulo 6, apresenta-se o projeto do reator catalítico e a modelagem matemática unidimensional e isotérmica do reator, para obter as dimensões geométricas do catalisador necessárias para produzir a potência elétrica requerida.

No capítulo 7, apresenta-se a concepção final do sistema, integrando as duas etapas, geração de vapor e reação catalítica, e fornecendo um sumário dos principais parâmetros de projeto.

O texto desta dissertação é concluído com referências bibliográficas e apêndices.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Este capítulo tem como objetivos apresentar alguns conceitos básicos relevantes para este trabalho. Nele são incluídos conceitos sobre o hidrogênio, as células a combustível e os processos de obtenção de hidrogênio. Descreve-se também a produção de hidrogênio através da reforma a vapor de etanol para utilização em células a combustíveis.

2.2 Célula a combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química de uma reação em potência elétrica e energia térmica. A estrutura física da célula é constituída basicamente por um bloco que contém uma camada de eletrólito em contato com um ânodo e um cátodo poroso de cada lado. A figura 2.1 apresenta-se um esquema da célula a combustível.

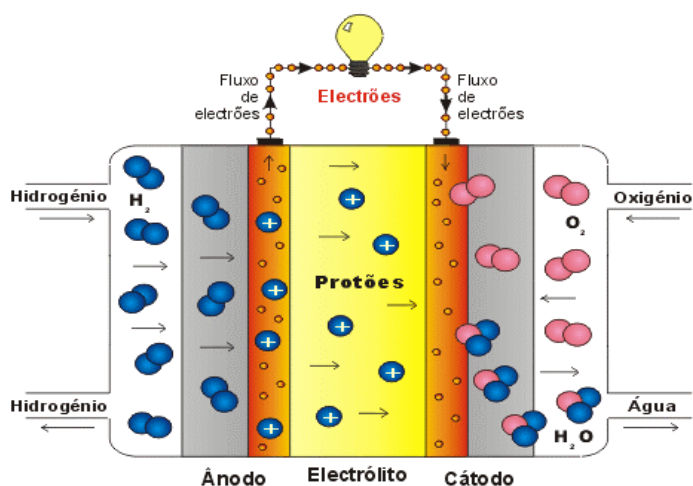
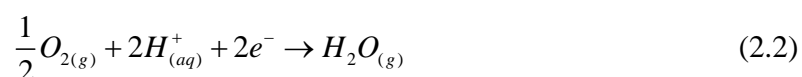


Figura 2.1 - Esquema de uma célula a combustível (Células a combustível, 2006).

Utilizando o hidrogênio como combustível e o oxigênio como oxidante, as reações no ânodo e no cátodo na célula a combustível de hidrogênio são as seguintes, respectivamente:

Ânodo:



Cátodo:

No ânodo existe a liberação de 2 elétrons por molécula de hidrogênio o qual circulam na carga e retornam ao cátodo, onde são absorvidos na formação de uma molécula de água.

2.2.1 Tipos de células a combustível

As células a combustíveis geralmente recebem o nome que designa o tipo de eletrólito que estas utilizam. Os tipos mais conhecidos são:

AFC, alkaline fuel cell, célula a combustível alcalina,

PAFC, phosphoric acid fuel cell, célula a combustível de ácido fosfórico,

MCFC, molten carbonate fuel cell, célula a combustível de carbonato fundido,

SOFC, solid oxide fuel cell, célula a combustível de óxido sólido,

SPFC, solid polymer fuel cell, célula a combustível de polímero sólido, e

PEMFC, proton exchange membrane fuel cell, célula a combustível de membrana de troca de prótons.

Algumas características gerais das células estão descritas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Aplicação para sistema a células de combustível H₂/O₂ (Kordesch e Gunter, 1996).

Sistema de Célula a Combustível	Faixa Temperatura (°C)	Eficiência (%)	Eletrólito	Área de aplicação
Alcalina (AFC)	60-90	50-60	35-50 % KOH	Aplicações espaciais / geração de potência
Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (PEMFC)	50-80	50-60	Membrana de polímero (Nafion)	Geração de potência isoladamente
Ácido Fosfórico (PACF)	160-220	55	Ácido Fosfórico	Geração de potência isoladamente (50-500 kW, 1MW, 5MW, 11MW)
Carbonato Fundido (MCFC)	620-660	60-65	Carbonato fundido (Li ₂ CO ₃ /Na ₃ CO ₃)	Geração de potência
Óxido Sólido (SOFC)	800-1000	55-65	Dióxido de zircônio (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)	Geração de potência

2.3 O hidrogênio

O hidrogênio é o mais simples e mais comum elemento químico do universo, e possui a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido, com poder calorífico inferior de 119.950 kJ/kg. No seu estado padrão (molécula diatômica a 298 K e 101 kPa), o hidrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido. É a mais leve de todas as substâncias conhecidas, possuindo uma densidade de 0,08987 g / l (a 0 °C e 1 atm). No estado líquido, o hidrogênio H₂ ocupa um volume equivalente a 1/700 daquele que ocuparia no estado gasoso, facilitando o seu armazenamento e transporte. Como é quimicamente muito ativo, raramente permanece isolado como um componente livre. A Tabela 2.2 sumariza as principais propriedades do hidrogênio.

Tabela 2.2 - Propriedades físicas do hidrogênio (Silva,1991).

Propriedade	Valor
Peso atômico	1,00797 kg/kmol
Ponto de fusão	-259,14 °C (14,01 K)
Densidade (a 1 atm)	0,08987 kg/m ³ (0,08987 g/l)
Calor específico do gás a 25 °C (pressão constante)	14296 J/kg °C (3,42 cal/g °C)
Relação de expansão volumétrica (líquido para gás a 20 °C)	1 : 851

Quimicamente, o hidrogênio é bastante reativo a quente e (ou) na presença de catalisadores. Na sua forma atômica apresenta-se como um forte agente redutor, reagindo com óxidos e cloretos de metais. Como maior constituinte dos componentes orgânicos, forma com estes um grande número de reações. Quando em combustão com oxigênio puro, os únicos produtos são calor e água. Quando em combustão adiabática com ar, constituído por cerca de 79 % de nitrogênio (ar seco padrão), óxidos de nitrogênio (NO_x) são formados devido às altas temperaturas atingidas.

O hidrogênio gasoso pode ser obtido de diversas formas, dentre as quais destacam-se a hidrólise da água e a reforma de combustíveis hidrogenados. Aqui, somente a reforma de

combustíveis hidrogenadas é revisada. Outras formas de obtenção de hidrogênio são descritas em Larminie e Dicks (2000) e Kordesch e Gunter (1996).

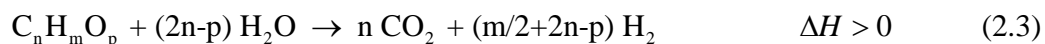
2.4 Técnicas de processamento de combustíveis

Os reformadores são processadores de combustíveis que convertem os hidrocarbonetos e os álcools em misturas de hidrogênio, dióxido de carbono e outros produtos. Os três principais métodos industriais de reforma são: 1) reforma a vapor (SR), 2) reforma por oxidação parcial (POX), e 3) reforma auto-térmica (ATR).

A reforma a vapor (SR) fornece altas concentrações de hidrogênio e pode-se obter uma alta eficiência de conversão. A oxidação parcial (POX) é um processo rápido, apresentando boa ignição e resposta rápida, e pequeno tamanho de reator. O POX não catalisado opera em temperaturas de aproximadamente 1400°C, mas adicionando-se um catalisador (catalisador POX ou CPOX) pode-se reduzir esta temperatura para valores abaixo de 870°C. A combinação da reforma a vapor com a CPOX é chamada reforma auto-térmica (ATR).

2.4.1 Reforma a vapor (SR)

Historicamente, a reforma a vapor tem sido o método mais empregado para converter hidrocarbonetos leves em hidrogênio. O combustível é aquecido e vaporizado, depois é injetado junto com vapor superaquecido dentro do reator catalítico. A relação molar de combustível-água geralmente está na ordem 2,5:1, mas é usado excesso de água para forçar a reação a se completar e inibir a formação de carbono sólido. A reforma a vapor geralmente é realizada em presença de um catalisador de níquel em substrato de alumina. Cobalto e metais nobres são também utilizados, no entanto são mais caros. A seguir, mostra-se a reação química global estequiométrica para produtos saturados da reforma a vapor:



Esta reação tem caráter global endotérmico.

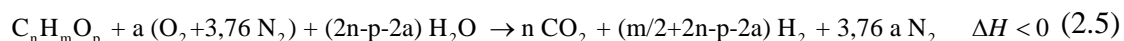
2.4.2 Oxidação parcial (POX)

A oxidação parcial é uma reação exotérmica, que conduz os reagentes a uma temperatura elevada, devido a que uma quantidade sub-estequiométrica de ar ou oxigênio é usada para a combustão parcial do combustível. Os produtos resultantes da reação de reforma são posteriormente reduzidos através da injeção de vapor superaquecido. A seguir, é apresentada a reação química global estequiométrica para produtos saturados da oxidação parcial com ar:



2.4.3 Reforma auto-térmica (ATR)

Este processo combina os dois métodos de reforma anteriores, POX e SR. A reforma a vapor absorve parte do calor gerado na reação de oxidação, limitando a máxima temperatura no reator, tendo por resultado um processo ligeiramente exotérmico. Este processo é realizado na presença de um catalisador, o qual controla os caminhos da reação, determinando as extensões da oxidação e da reforma a vapor. A reação química global estequiométrica para produtos saturados da reforma autotérmica, pode ser representada por:



2.5 Catálise heterogênea

A propriedade de uma substância para atuar como catalisador em um sistema específico depende de sua natureza química. Em catálise heterogênea, o fenômeno catalítico ocorre na superfície de uma partícula sólida e está relacionado com as propriedades químicas desta superfície.

Reações catalíticas em substratos cerâmicos impregnados têm sido utilizados desde longa data em conversores catalíticos de automóveis, reatores e câmaras de combustão. Aspectos destes processos são revisados por, entre outros, Arai e Fukuzawa (1995), Barresi et al. (1992), Pfefferle e Pfefferle (1986), Markatou et al. (1993), Maruko et al. (1995), Masel (1996), Mohamad et al. (1994), Neyestanaki e Lindfors (1994), Kaplan e Hall (1995), Howell et al. (1996), Oliveira e Kaviany (1997) e Oliveira e Kaviany (2001).

Na Tabela 2.3, mostra-se uma compilação de alguns exemplos de catalisadores sólidos (catálise heterogênea) e das reações que estes catalisam (ILCE, 2005).

Tabela 2.3 - Tipos de catalisadores para catálise heterogênea e alguns exemplos de reações que estes catalisam (ILCE, 2005).

Tipos de Sólido	Reações	Catalisadores
Metais (condutores)	Hidrogenação, desidrogenação, hidrólises (oxidação)	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh
Óxidos e sulfetos (semicondutores)	Oxidação, desidrogenação, desulfuração (hidrogenação)	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , BiO ₃ , MoO ₃ , WS ₂ , MoS ₂
Óxidos (isolantes)	Desidrogenação	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO ₂
Ácidos	Isomerização, polimerização	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂

A seguir, revisa-se alguns tipos de reatores classicamente utilizados.

2.5.1 Reatores de leito empacotado (Packed-bed reactors - PBR)

Os reatores de leito empacotado (PBR) são amplamente utilizados, particularmente para as reações heterogêneas com catalisadores sólidos. Existem várias configurações para este tipo de reator. As mais comuns são o tipo monolítico, que é utilizado quando se deseja minimizar perdas de carga ao longo do reator, e o tipo “*Pellets*”, no qual a partícula suporte do catalisador pode ter varias formas (esferas, cilindros, anéis de Rashig, “berl saddles”, etc.). Um exemplo de reação em fase gasosa catalisada sobre um sólido é a reforma a vapor de etanol, onde etanol é desidrogenado utilizando um catalisador à base de níquel em alumina em um reator de leito fixo.

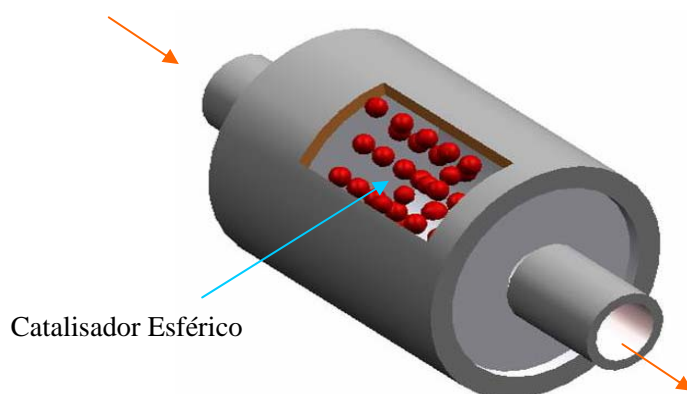


Figura 2.2 - Catalisador de leito de esferas empacotadas (PBR).

Na Figura 2.2, mostra-se um catalisador de leito de esferas empacotadas com partículas suporte do catalisador (*pellets*) com forma aproximadamente esférica.

Outras informações sobre a análise destes reatores podem ser encontradas, entre outros, em Fogler (1991), Gates (1992) e Masel (1996).

2.6 Produção de hidrogênio via reforma a vapor catalítica de etanol.

A reforma a vapor de gás natural é a tecnologia disponível atualmente mais energeticamente eficiente para a produção de hidrogênio (Armor, 1999). O hidrogênio produzido é extraído tanto do combustível hidrogenado quanto da água. A reação é rápida e a produção de H_2 é normalmente limitada em reatores industriais pelo equilíbrio químico termodinâmico. Ainda, quando aplicado em grande escala de produção, o reator catalítico a vapor de gás natural é o processo que requer o maior investimento, quando comparado aos outros componentes de uma planta de produção de hidrogênio (Khaselev et al., 2002).

A reação global estequiométrica para produtos saturados para a reforma a vapor de etanol é



A variação de entalpia entre produtos e reagentes por mol de etanol, nas condições padrão (298 K e 101 kPa), é 347,4 kJ/mol, indicando que esta reação é endotérmica quando realizada nas condições padrão.

De um ponto de vista mais fundamental, a reação de reforma a vapor de etanol não ocorre na forma mostrada na equação (2.6), mas através de um grande número de etapas intermediárias.

Estas etapas formam o que se denomina de mecanismo detalhado de reação. O mecanismo que ocorre em um dado reator depende das concentrações de reagentes, das condições de temperatura e pressão e do catalisador utilizado. Este pode favorecer certos caminhos de reação, em detrimento de outros, ou selecionar caminhos que não ocorreriam na sua ausência. Um mecanismo proposto para a reforma de etanol é mostrado na Figura 2.3 (Benito, 2000).

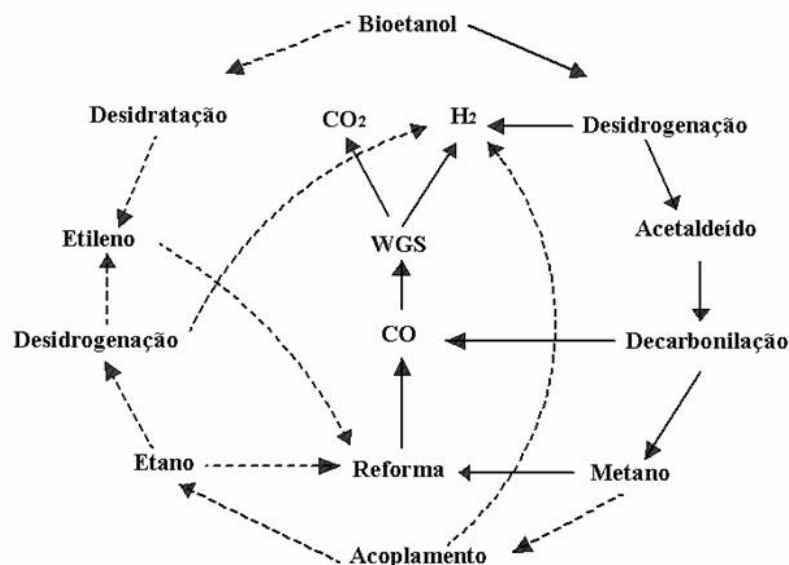


Figura 2.3 - Esquema dos caminhos da reação. (Benito, 2000)

Os diversos caminhos da reação são indicados, a seguir:

- 1) Desidratação de C_2H_5OH para etileno (C_2H_4) e água, seguido da possível polimerização de C_2H_4 para carbono sólido (Deluga et al, 2004):

Desidratação:



Polimerização:



- 2) Decomposição ou craqueamento de C_2H_5OH para CH_4 (Fatiskostas et al,2004), seguido pela reforma a vapor:

Decomposição:



Reforma a vapor:

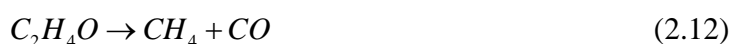


- 3) Desidrogenação do C_2H_5OH para acetaldeído (C_2H_4OH), seguido por descarbonatação ou reforma a vapor de C_2H_4OH :

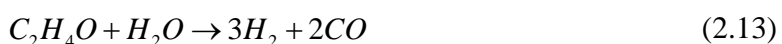
Desidrogenação:



Descarbonatação:

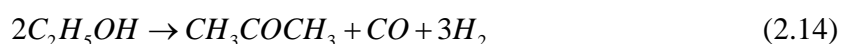


Reforma a vapor:



- 4) Decomposição de C_2H_5OH em acetona (CH_3COCH_3), seguido pela reforma a vapor (Llorca, 2001):

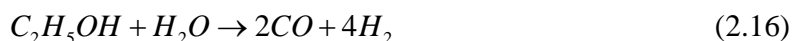
Decomposição:



Reforma a vapor:



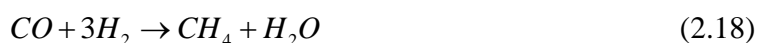
- 5) Reforma a vapor de C_2H_5OH diretamente para gás reformado ($CO+H_2$) (Deluga et al, 2004):



- 6) Reação de deslocamento água-gás (WGS):



- 7) Metanação:





8) Carbonização (formação de coque) a partir da descomposição de CH_4 :

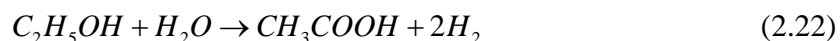


9) Carbonização a partir da reação de Boudouard:



10) Adsorção dissociativa da água para formar ácido acético (CH_3COOH) (Mariño, 2004):

Adsorção da água:



Estas reações listadas acima, identificam processos individuais globais, que ocorrem, na realidade, através de um número muito maior de reações químicas heterogêneas elementares. As reações elementares envolvem a adsorção e desorção física de espécies químicas na superfície do catalisador e reações tanto superficiais, como nas imediações da superfície, ou seja, ainda no campo de energia potencial característicos dos sítios catalíticos. A análise de mecanismos detalhados de reação heterogênea está além do escopo deste trabalho. Alguns pontos importantes destas análises serão, no entanto, discutidos no capítulo 6.

O objetivo final do processo de reforma é obter a maior concentração possível de H_2 e CO_2 . No projeto do reator, portanto, busca-se reduzir a formação de compostos intermediários indesejáveis. Particularmente, o CO é conhecido como uma espécie química responsável pela desativação por envenenamento permanente de membranas eletrolíticas de células tipo PEM (Kordesh, 2002). Assim, tipicamente, um processo de reforma é acompanhado por etapas subsequentes de purificação dos produtos da reforma. É usual, utilizar-se três etapas subsequentes, as quais são: a reação de deslocamento água-gás (WGS) realizada à alta temperatura (HTS), seguida de uma reação de deslocamento água-gás realizada à baixa temperatura (LTS), e finalmente uma etapa de purificação final por adsorção (por exemplo, adsorção por oscilação de pressão - PSA) ou por filtragem molecular, como é mostrado na

Figura 2.4.

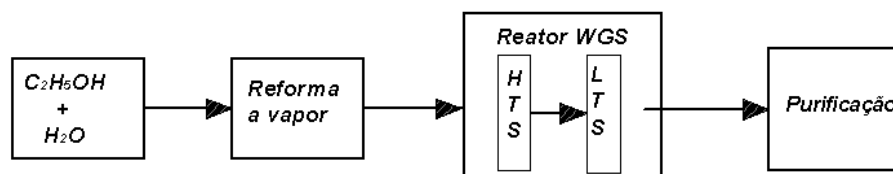


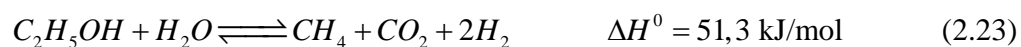
Figura 2.4 - Esquema das etapas tradicionais da reforma a vapor.

As células do tipo SOFC e MCFC resistem às concentrações de CO e outros subprodutos da reforma. No entanto, as células do tipo PEM operam com segurança quando a concentração de CO misturado ao hidrogênio situa-se em uma faixa inferior a 10 ppm (partes por milhão, ou, fração molar inferior a 10^{-5} moles de CO por mol de mistura). A etapa final de purificação visa adequar a concentração de CO para aplicações em células do tipo PEM.

A seguir, são detalhadas as três etapas no processo de reforma a vapor de etanol.

2.6.1 Etapas da reforma a vapor

A reforma a vapor propriamente dita é o primeiro passo do processo de produção de H_2 . Este processo ocorre com um catalisador em uma temperatura aproximadamente entre 1023 e 1073 K. Neste estágio, o C_2H_5OH é introduzido dentro de um reator junto com vapor de água, na forma de vapor superaquecido, onde reagem sob a presença de um catalisador produzindo uma mistura de H_2 e outros compostos, tais como CO, CO_2 , C_2H_4OH , C_2H_4 , ou CH_3CO e CH_3 . A conversão de C_2H_5OH a H_2 pode ser representada de forma simplificada através de um mecanismo com dois passos:



No primeiro passo, existe a formação de metano e no segundo passo este é reformado com água para produzir hidrogênio e monóxido de carbono. Ambas as reações são endotérmicas.

2.6.2 Etapa da reação de deslocamento água-gás (WGS).

A maioria dos catalisadores utilizados na reforma a vapor de C_2H_5OH produz CO , conforme mostrado na equação (2.24). Durante a reação WGS, o monóxido de carbono (CO) é convertido a CO_2 e H_2 através de uma reação com vapor, que é representada como:



Esta reação é exotérmica. Tipicamente, ao final da etapa de reação WGS, a fração molar de CO situa-se entre 0,5 % a 1 % da mistura (5000 a 10000 ppm). O equilíbrio químico para a reação WGS favorece a produção de CO e H_2O em alta temperatura e a produção de CO_2 e H_2 em baixa temperatura (o que pode ser intuído pelo princípio de Le Chatelier). No entanto, à baixa temperatura, a cinética de reação é mais lenta, requerendo um tempo de residência maior no reator, ou seja, requerendo um reator mais longo para uma dada velocidade de escoamento de reagentes. Por esta razão, a reação WGS é desenvolvida em duas etapas subseqüentes: deslocamento água-gás à alta temperatura (HTS), realizada entre 600 e 900 K, e deslocamento água-gás à baixa temperatura (LTS), realizada entre 400 e 600 K.

2.6.3 Etapa de purificação

Uma redução da fração molar de CO ainda abaixo de 5000 ppm, pode ser atingida através da metanação catalítica. O reator de metanação converte os óxidos de carbono para CH_4 , resultando em frações molares de CO abaixo de 100 ppm. Nota-se que H_2 pode ser consumido no processo, como se mostra a seguir nas reações:



Além da metanação, outros métodos são utilizados para purificar H_2 , como por exemplo, adsorção preferencial por oscilação de pressão (*pressure-swing adsorption*), destilação criogênica ou filtragem por permeação em membrana seletiva, com os quais pode-se atingir concentrações molares de hidrogênio acima de 99,9%. Logicamente, os custos do processo aumentam consideravelmente.

Os processos de reforma a vapor, WGS e metanação, podem ocorrer simultaneamente em um único reator de reforma a vapor (reformador), dependendo do tipo de catalisador utilizado,

ou, com maior eficiência, podem ser executados em três ou mais reatores independentes posicionados em série.

2.7 Catalisadores

As reações de reforma são praticamente irreversíveis, ou seja, o equilíbrio químico favorece largamente a formação de produtos. No entanto, a reação de deslocamento água-gás e a metanação operam com a mesma eficiência em ambos os sentidos, conforme indicado na Eq.(2.25). O catalisador tem um importante papel em atingir a conversão total, porque ele favorece a taxa de reação em uma determinada direção, inibindo a reação na direção contrária (Armor, 1999). Além disso, catalisadores diferentes conduzem a caminhos diferentes na reação para produzir H_2 (ver figura 2.3). Assim, a escolha do catalisador e do suporte tem um papel vital no processo de reforma. Ressalta-se ainda que como a catálise heterogênea ocorre na interface entre o sólido e o gás a própria rota de síntese do catalisador e de impregnação no substrato influenciam a catálise.

Dentre os parâmetros da reforma, os mais importantes são a carga de catalisador, normalmente expressa em massa de catalisador por volume de reator, o tempo de residência no reator, expresso como a razão entre o comprimento do reator e a velocidade média de escoamento dos gases (isto equivale ao inverso da velocidade espacial “LHSV” relatada na literatura), a razão entre o número de moles de água e o número de moles de etanol na mistura reagente (a razão molar água-etanol), a temperatura e a pressão no reformador. A maioria dos estudos disponíveis na literatura foram realizados para reatores de pequeno volume (menores que 10 cm^3) em laboratórios químicos.

Não é objetivo deste trabalho apresentar uma revisão detalhada de catalisadores para reforma de etanol. Como um exemplo dos resultados disponíveis na literatura, Cavallaro e Freni (1996) apresentaram um estudo sistemático do efeito da escolha do par metal e substrato na catálise de etanol. Eles testaram catalisadores a base de óxidos de Cu, Zn, Ni e Cr em substratos de Al_2O_3 e SiO_2 , catalisadores a base de Pt e Rh em substratos de Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 e catalisadores à base de óxidos e carbetos de tungstênio em substrato de Al_2O_3 . Os catalisadores à base de óxidos metálicos em cerâmicas foram preparados por técnicas de precipitação e impregnação a partir de nitratos, como $Cu(NO_3)_2$. Os catalisadores a base de metais nobres foram preparados através de impregnação partindo de soluções de H_2PtCl_6 e $RhCl_3$. Os catalisadores de

tungstênio foram obtidos através da decomposição térmica de soluções de $W(CO)_6$ sobre o substrato.

Os resultados mostram que em temperaturas inferiores a 600 K existe a formação de compostos oxigenados como acetaldeído (CH_3CHO), acetato etílico e ácido acético (CH_3COOH). O mecanismo parece ser de formação inicialmente de acetaldeído seguido de oxidação para acetato etílico ou ácido acético. Acima de 600 K, existe o favorecimento da formação de CO_2/CO , H_2 e CH_4 . Acima de 650 K, existem apenas traços de compostos oxigenados e, para os tempos de residência utilizados (velocidade média do etanol líquido dividida por comprimento de reator $< 2 h^{-1}$), todos os catalisadores conduzem às concentrações para o equilíbrio. Comparando-se os desempenhos relativos apresentados pelos diferentes catalisadores, observa-se que os catalisadores a base de $CuO/ZnO/Al_2O_3$ e $NiO/CuO/SiO_2$ apresentam boa seletividade de formação de H_2 e CO_2 , não produzem quantidades significativas de depósitos de carbono e de compostos oxigenados, possuem custos relativamente baixos e podem ser utilizados em temperaturas superiores a 800 K. As quantidades apreciáveis de CO formadas necessitariam de ser removidas por reatores de deslocamento água-gás à baixa temperatura ou reatores de oxidação seletiva.

Uma revisão da literatura mais recente foi realizada por Haryanto et al. (2005) e encontra-se sumarizada na Tabela 2.4. Nesta tabela apresenta-se uma lista de vários catalisadores utilizados na reforma a vapor de etanol para a produção de H_2 e uma revisão dos principais resultados obtidos nos trabalhos citados. Esta lista inclui catalisadores óxidos, catalisadores metálicos (por exemplo, Ni, Cu e Co) e catalisadores com misturas contendo metais.

De todos os catalisadores testados, aqueles a base de Ni/Al_2O_3 (níquel em suporte de alumina na forma de partículas esféricas) continuam sendo considerados os mais seletivos e com o melhor retorno econômico. A maior restrição no projeto do reator é a utilização de condições de temperatura e pressão na reforma que inibam a formação de carbono sólido, responsável pela desativação do catalisador por coqueificação. Os resultados da literatura indicam que em temperaturas acima de 650 K existe inibição da formação de produtos secundários (oxigenados) e redução da formação de coque. Estes catalisadores, aparentemente, podem operar em temperaturas acima de 800 K.

Tabela 2.4 - Catalisadores utilizados na reforma a vapor de etanol para produzir H₂. (Haryanto et al., 2005).

Catalisadores	Resultados principais	Referência
MgO; Al ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅ ; ZnO; TiO ₂ ; La ₂ O ₃ ; CeO ₂ ; Sm ₂ O ₃ ; La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; MgO-Al ₂ O ₃	Grupo catalisador de óxido: ZnO é o catalisador mais promissor em 723 K. O catalisador ZnO converte totalmente C ₂ H ₅ OH e produz H ₂ sem presença de CO. A produção de H ₂ é 5,1 mol por mol de C ₂ H ₅ OH reagido.	Deluga et al (2004), Fatsikostas et al (2004)
Co/Al ₂ O ₃ ; Co/La ₂ O ₃ ; Co/SiO ₂ ; Co/MgO; Co/ZrO ₂ ; Co-ZnO; Co/TiO ₂ , Co/CeO ₂ ; Co/Sm ₂ O ₃ ; Co/CeO ₂ -ZrO ₂ ; Co/C	Grupo catalisador de cobalto: Co/Al ₂ O ₃ mostrou alta seletividade para a supressão da metanação de CO e a decomposição de C ₂ H ₅ OH. Llorca (2003) reportou que Co/ZnO como o melhor par para a reforma a vapor de etanol. O catalisador produz 5,51 mol de H ₂ e 1,87 mol de CO ₂ , o qual equivale a 92% do coeficiente estequiométrico.	Mariño et al. (2004), Fatsikostas et al. (2004), Mariño et al. (2001), Llorca (2003), Fatsikostas et al. (2004)
Ni/La ₂ O ₃ ; Ni/(La ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃); Ni/Al ₂ O ₃ ; Ni/MgO; Ni-Cu/SiO ₂ ; Ni- Cu/γ-Al ₂ O ₃ ; Ni-Cu-K/γ- Al ₂ O ₃	Grupo catalisador de níquel: Ni/Al ₂ O ₃ converteu 100 % de C ₂ H ₅ OH e produz 70 % em volume de H ₂ (Fatsikostas, 2004). Em temperaturas maiores que 773 K e relação molar 6:1 água-etanol, Ni/γ Al ₂ O ₃ , obtém-se 5.2 mol de H ₂ com 91 % de seletividade. Ni/Al ₂ O ₃ sofre desativação por formação de carbono sólido.	Deluga et al (2004), Idriss (2004), Velu et al. (2002), Tóth et al. (2004), Diagne et al. (2002)

2.8 Vaporização de etanol e água

A maioria dos estudos disponíveis na literatura, e relatados acima, foram realizados para reatores de pequeno volume (menores que 10 cm³) em laboratórios químicos. Nestes reatores, o etanol e a água na fase líquida são pulverizados e aquecidos eletricamente para que ocorra a mudança de fase e o superaquecimento até a temperatura de reforma. O próprio reformador também é aquecido eletricamente para que opere de forma isotérmica.

No sistema proposto aqui, são requisitos fundamentais a compacidade, a modularidade e a eficiência energética. O sistema deve ser, dentro do possível, autosuficiente, apenas dependendo de uma fonte de ignição. Assim, é importante um projeto adequado das seções de preparação da mistura reagente e de aquecimento do reator de reforma.

A evaporação de líquidos em escoamento forçado é um importante tópico na literatura em transferência de calor, conforme mostrado, entre outros, pelas revisões de Carey (1992) e Collier

e Thome (1994). Na ebulição convectiva, o fluido pode entrar no tubo no estado de líquido saturado ($x_{eq}=0$) e sair no estado de vapor saturado seco ($x_{eq}=1$). Ao longo do processo de evaporação ideal, o escoamento, inicialmente subresfriado, atravessa sucessivamente vários regimes de ebulição em escoamento forçado, entre eles, ebulição parcial de escoamento subresfriado, ebulição plenamente desenvolvida de escoamento subresfriado e ebulição em escoamento em condições de saturação (Carey, 1992). Neste último, o escoamento atravessa regimes de escoamento de bolhas, escoamento de slugs, escoamento anular, escoamento anular com penetração de gotas na fase gasosa e escoamento de névoa. Collier e Thome (1994) observam também que para fluxos de calor suficientemente elevados, alguns destes regimes podem não ocorrer e o escoamento pode atingir rapidamente uma condição de secagem completa (*dry-out*) da superfície.

No processo em análise, as condições de mudança de fase devem ser tais que a evaporação ocorra no menor comprimento de tubulação possível para as vazões típicas, porém sem que exista o risco de comprometer a integridade do sistema quando houver variações na vazão de líquido. Estas variações podem ocorrer por ajuste da vazão à demanda da célula a combustível ou por oscilações geradas por outros componentes do reformador.

O correto projeto da seção de evaporação, para as vazões desejadas, deve incorporar o uso de modelos mais fundamentais, a fim de que o projeto possa ser analisado adequadamente e otimizado para atingir as condições desejadas no reformador. Para isto, utiliza-se modelos e correlações da literatura e aplica-se as equações de conservação da massa e energia para o fluido escoando em regime permanente.

A escolha de uma correlação adequada para o cálculo de coeficientes de transferência de calor por convecção requer que a correlação escolhida, de preferência, tenha sido desenvolvida para condições de escoamento, geometria e fluidos semelhantes aos utilizados neste trabalho. Enquanto que a água é um fluido largamente utilizado no estudo de ebulição em convecção, são poucos os trabalhos que relatam estudos em etanol.

Uma das primeiras correlações para a ebulição em escoamento forçado, foi proposta por Chen (1963). Esta considera que o coeficiente de transferência de calor por convecção na região de mudança de fase é igual à soma de uma contribuição microscópica (ebulição nucleada) e outra contribuição macroscópica (efeito convectivo), que é função do número de Reynolds. Esta

correlação foi subsequentemente modificada por Bennett et al. (1980), Bennett e Chen (1980) e Collier (1981) (*apud* Carey, 1992). Outra correlação foi sugerida por Kandlikar (1989) (*apud* Carey, 1992) e ajustada a um conjunto grande de dados experimentais.

A busca de pequenas dimensões e alta eficiência, possivelmente requer a utilização de tubos com pequenas dimensões. Micro canais e canais microaletados tem sido desenvolvidos para aplicações portáteis e automotivas, tanto como evaporadores, como para reatores catalíticos (Whyatt et al., 2001; Whyatt et al., 2002; Tonkovich et al., 1999; Brooks et al., 1999; TeGrotenhuis et al., 2002; Holladay et al., 2001, 2002; Palo et al., 2002). Recentemente, Zhang (2004) observou que a maioria das correlações disponíveis tratam o problema quando ambas as fases líquido e vapor apresentam escoamento turbulento, com relação ao número de Reynolds baseado no diâmetro do tubo (Lienhard e Lienhard, 2006; Carey, 1992). No caso de escoamento em microcanais, é comum que o escoamento da fase líquida permaneça no regime laminar. Assim, no trabalho de Zhang et al. (2004) a correlação de Chen (*apud* Carey, 1992) foi modificada para ser usada nas condições de líquido-laminar e vapor-turbulento, para a análise de micro canais.

Não é objetivo deste trabalho fazer uma revisão detalhada dos modelos de ebulição convectiva, mas selecionar um modelo que possa ser empregado nas estimativas e análises para este projeto. Assim, a revisão das correlações disponíveis será postergada até o capítulo 5, onde o modelo de evaporador é analisado.

2.9 Fonte de calor externa

Sistemas integrados com combustores catalíticos adaptados a reatores catalíticos têm sido utilizados para aumentar a eficiência energética de sistemas de reforma (Aguiar et al., 2001; Ismagilov et al., 2001; Grevskott et al., 2001; Kolios et al., 2002). Observa-se, entretanto, que os perfis axiais de absorção de calor em reatores de reforma a vapor e os perfis de geração de calor em reatores de oxidação são diferentes, dificultando um perfeito ajuste dos dois sistemas. Ainda, observa-se que temperaturas uniformes nem sempre são a melhor solução para os reatores de deslocamento água-gás, mas deve haver uma distribuição axial de temperaturas que maximize a reação de deslocamento água-gás (ver figura 1.3).

Neste trabalho, analisar-se o sistema operando com um queimador poroso radiante como fonte de calor externa. Os queimadores porosos podem ser utilizados para aquecer uma superfície externa, como é o caso dos queimadores porosos radiantes (Howell et al., 1996), aquecer uma superfície interna, como no aquecimento de fluidos (Mohamad et al., 1994) ou no caso de geração de energia elétrica com termoelementos (Kaviany, 1995), ou simplesmente aquecer um fluido escoando no seu interior, como é o caso dos regeneradores de calor. A recirculação de calor no interior da estrutura porosa garante a estabilidade da chama, uma pequena produção de poluentes e a queima de misturas pobres. Estes podem ser regulados para funcionar em uma ampla faixa de geração de calor (de 100 a 1000 kW/m²), possuem boa estabilidade e durabilidade, baixo custo de fabricação, e podem receber um catalizador para reduzir a temperatura de combustão (Pereira e Oliveira, 2002; Pereira, 2002).

O funcionamento do queimador poroso não será discutido aqui. Informações detalhadas podem ser encontradas em Pereira (2002) e Catapan et al. (2005). O interesse neste trabalho está no uso do queimador como fonte de calor para suprir energia térmica para a mudança de fase dos reagentes e para as reações endotérmicas de reforma. Uma análise mais detalhada do comportamento do queimador será realizada no capítulo

No próximo capítulo, avalia-se os limites termodinâmicos da reforma a vapor de etanol. Nesta análise, visa-se determinar os limites superiores de concentração de hidrogênio e subprodutos. O objetivo final da análise é selecionar as condições de concentração de reagentes, especificadas pela razão molar água-etanol na mistura reagente, temperatura e pressão do processo, a fim de maximizar a produção de hidrogênio, minimizar a produção de monóxido de carbono e inibir a formação de carbono sólido.

3 ANÁLISE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

A análise termodinâmica tem como objetivo resolver o equilíbrio químico do sistema água, etanol e produtos de reforma, analisando a produção de hidrogênio e demais subprodutos. Examina-se o efeito das variáveis temperatura, pressão e relação de alimentação R, ou seja a razão entre as concentrações molares de água e etanol nos reagentes, nos produtos obtidos da reforma a vapor. Para esta análise, utilizou-se o programa computacional de equilíbrio químico STANJAN, versão 3.95, o qual se baseia no método do potencial dos elementos para encontrar o estado de mínimo da energia livre de Gibbs do sistema (Reynolds, 1992).

3.1 Método do potencial dos elementos

A constante de equilíbrio químico $K_p(T)$ para uma mistura de gases ideais com N espécies químicas é definida como

$$K_p(T) = \prod_i \left(\frac{P_i^*}{P^0} \right)^{(v_i^* - v_i)} = \exp \left(\frac{-\Delta G^0}{\bar{R}T} \right) \quad (3.1)$$

onde P^0 é a pressão padrão de referência ($P^0 = 1$ atm), P_i^* é a pressão parcial de equilíbrio da espécie química i , ΔG^0 é a variação da energia livre de Gibbs no estado de referência, \bar{R} é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

A solução do problema de equilíbrio químico em uma mistura de gases ideais consiste em resolver a igualdade do lado direito da Eq. (3.1). Em muitos sistemas quimicamente reagentes, o número de espécies químicas N excede enormemente o número de átomos constituintes M de tal modo que o número de equações do tipo (3.1) necessárias para determinar completamente a pressão parcial de todos os componentes (N-M) é bastante elevado, tornando o cálculo de equilíbrio numericamente lento (Barreto, 2002). Assim, a solução torna-se computacionalmente difícil. Uma aproximação alternativa para encontrar o estado de equilíbrio de uma mistura reagente, que é computacionalmente mais eficiente, é chamada de Método do Potencial dos Elementos (Reynolds, 1992). A seguir este método é brevemente apresentado.

Em um sistema reagente, quando T e P são fixas, o estado de equilíbrio do sistema é obtido via minimização da energia livre de Gibbs, dada pela equação (3.2),

$$G = \sum_{i=1}^N \bar{g}_i N_i \quad (3.2)$$

sujeita à restrição de que o número total de átomos é conservado. O balanço de átomos pode ser escrito como,

$$\sum \eta_{ij} N_j = a_i \quad (3.3)$$

onde η_{ij} é o número de átomos i da espécie química A_j e a_i é o número total de átomos i no sistema.

Como,

$$G = G(T, P, N_j) \quad (3.4)$$

a P e T constante, tem-se

$$dG_{T,P} = \sum \bar{g}_j dN_j \quad (3.5)$$

sujeito à restrição

$$\sum \eta_{ij} dN_j = da_i = 0 \quad (3.6)$$

Devido á conservação dos átomos, a variável N_j não é completamente livre, e pode ser eliminada da equação (3.5) através do método dos multiplicadores de Lagrange λ_i , tal que:

$$dG_{T,P} - \sum \lambda_i \sum \eta_{ij} dN_j = 0 \quad (3.7)$$

ou,

$$\sum (\bar{g}_j - \sum \eta_{ij} \lambda_i) dN_j = 0 \quad (3.8)$$

No estado de equilíbrio, os coeficientes para cada dN_j devem desaparecer de modo que,

$$\bar{g}_j = \sum \eta_{ij} \lambda_i \quad (3.9)$$

para cada espécie química A_j .

A constante λ_i é chamada potencial do elemento i . A forma da equação (3.9) sugere que o potencial do elemento é equivalente à energia molar parcial de Gibbs do átomo i na molécula A_j . Isto implica que cada átomo i contribui com a mesma quantidade de energia livre de Gibbs para o sistema, independentemente da molécula ou fase do sistema.

Lembrando que para um gás ideal,

$$\bar{g}_j(T, P_j) = \bar{g}_j(T, P) + \bar{R}T \ln(X_j) \quad (3.10)$$

a equação (3.9) pode ser escrita, como:

$$\bar{g}_j(T, P) + \bar{R}T \ln(X_j) = \sum \eta_{ij} \lambda_i \quad (3.11)$$

ou,

$$X_j = \exp \left[\left(\frac{-\bar{g}_j(T, P)}{\bar{R}T} \right) + \sum \eta_{ij} \left(\frac{\lambda_i}{\bar{R}T} \right) \right] \quad (3.12)$$

ou, ainda,

$$\ln(X_j) = \left(\frac{-\bar{g}_j(T, P)}{\bar{R}T} \right) + \sum \eta_{ij} \left(\frac{\lambda_i}{\bar{R}T} \right) \quad (3.13)$$

Para determinar as frações molares dos produtos através da equação (3.13) é necessário conhecer os λ_i de todos os átomos envolvidos, que são obtidos através do sistema formado pela Eq. 3.9. O programa STANJAN (Reynolds, 1992) é uma implementação computacional, largamente conhecida, do método do potencial dos elementos e será utilizado neste trabalho.

3.2 Resultados e discussão

As condições de operação escolhidas para a análise termodinâmica são apresentadas na Tabela 3.1. Adotou-se condições semelhantes às empregadas por Vasudeva et al. (1995), as quais permitem uma comparação direta com os resultados daqueles autores.

Tabela 3.1 - Condições de operação escolhidas.

Variável	Faixa de trabalho
Temperatura (K)	400-1200
Pressão (atm)	1, 2, 5
Razão molar água-etanol (kmol/kmol)	0-80

Para o estudo da reforma de vapor, considerou-se que a água (H_2O) e o etanol ($EtOH$) estão presentes como reagentes na proporção de 1 mol de etanol e R moles de água, onde R é a razão molar água-etanol. Como produtos, considerou-se nove espécies químicas que são: hidrogênio (H_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), etanol (C_2H_5OH), etileno (C_2H_4), acetaldeído (CH_3CHO) e carbono sólido ($C(s)$). Todas as espécies anteriores são assumidas em fase gasosa, com exceção do carbono, que está na fase sólida. Os resultados obtidos foram comparados com trabalhos anteriores realizados por Garcia e Laborde (1990) e Vasudeva et al.(1995).

A primeira análise é a verificação da necessidade de se incluir todas as nove espécies químicas listadas acima. Para isto, tomou-se duas condições extremas de R e calculou-se as frações molares dos produtos, para condições de pressão atmosférica, na temperatura de 800 K. Na Tabela 3.2, apresenta-se os resultados dos cálculos das composições de equilíbrio para as espécies químicas anteriormente mencionadas.

Da Tabela 3.2 observa-se que para altas relação de alimentação (10:1) a composição de equilíbrio calculada assumindo nove espécies é a mesma que empregando só seis, ou seja, o acetaldeído, o etileno e o carbono sólido não estão presentes nos produtos. Para uma relação água-etanol de 1:1, no entanto, observa-se que os resultados diferem assumindo nove e seis espécies respectivamente, como resultado de uma presença expressiva de carbono sólido como um produto em equilíbrio.

Tabela 3.2 - Cálculo da composição de equilíbrio (1) considerando seis espécies químicas (excluindo carbono) e (2) considerando nove espécies químicas (incluindo carbono) como produtos da reforma para duas razões molares água-etanol a $T = 800\text{ K}$ e $P = 1\text{ atm}$.

Relação de água-etanol na alimentação (mol/mol)	[10:1]		[1:1]	
	Excluindo carbono	Incluindo carbono	Excluindo carbono	Incluindo carbono
C ₂ H ₅ OH	$7,81 \times 10^{-13}$	$7,81 \times 10^{-13}$	$1,22 \times 10^{-11}$	$4,92 \times 10^{-12}$
CH ₃ CHO	-	$1,28 \times 10^{-10}$	-	$6,64 \times 10^{-10}$
CH ₄	$3,45 \times 10^{-01}$	$3,45 \times 10^{-01}$	1,18	$7,47 \times 10^{-01}$
CO	$1,94 \times 10^{-01}$	$1,94 \times 10^{-01}$	$2,42 \times 10^{-01}$	$1,22 \times 10^{-01}$
CO ₂	1,46	1,46	$5,81 \times 10^{-01}$	$3,95 \times 10^{-01}$
H ₂	4,42678	4,42678	1,05	1,42
H ₂ O	7,88355	7,88355	$5,96 \times 10^{-01}$	1,09
C ₂ H ₄	-	$8,36 \times 10^{-09}$	-	$1,01 \times 10^{-07}$
C(s)	-	0	-	$7,36 \times 10^{-01}$

Assim, para os resultados calculados subsequentemente, optou-se por manter as nove espécies químicas e avaliar a presença do carbono sólido. O Apêndice A apresenta os valores calculados para as concentrações para as condições listadas na Tabela 3.1. Em todas as condições calculadas, verificou-se que a conversão de etanol é praticamente completa e somente se obtém traços nos produtos dos compostos acetaldeído (CH₃CHO) e etileno (C₂H₄) o que indica que as espécies químicas mais representativas para a análise são H₂, CH₄, CO, CO₂ e C(s) (além do etanol e da água).

Os valores apresentados no Apêndice A estão muito próximos aos obtidos por Vasudeva et al. (1995) e Garcia e Laborde (1990), submetidos às mesmas condições de operação. Por exemplo, Garcia e Laborde (1990) apresentam que para uma relação água-etanol $R = 10$, temperatura de 800 K e pressão atmosférica, a quantidade de hidrogênio obtido no equilíbrio da mistura é de 4,41 moles de hidrogênio por mol de etanol na alimentação e Vasudeva et al. (1995), para as mesmas condições de operação, apresentam uma produção de hidrogênio de 4,4103 moles. Aqui, nas mesmas condições, encontrou-se 4,43 moles de H₂ por mol de etanol na alimentação, um valor apenas 0,45% maior. Para a relação de alimentação $R = 20$, o valor encontrado por

Vasudeva et al. (1995) é 5,5596, enquanto que aqui, obteve-se o valor 5,57, o qual é 1,9% maior. Nota-se também, que estes valores se aproximam do valor estequiométrico da reação global, o qual é 6,0 nesta relação de alimentação.

A seguir, passa-se à análise gráfica destes resultados, verificando o efeito das variáveis temperatura (T), pressão (P) e taxa de alimentação água-etanol (R) na produção das diferentes espécies químicas, especialmente hidrogênio, monóxido de carbono e carbono sólido.

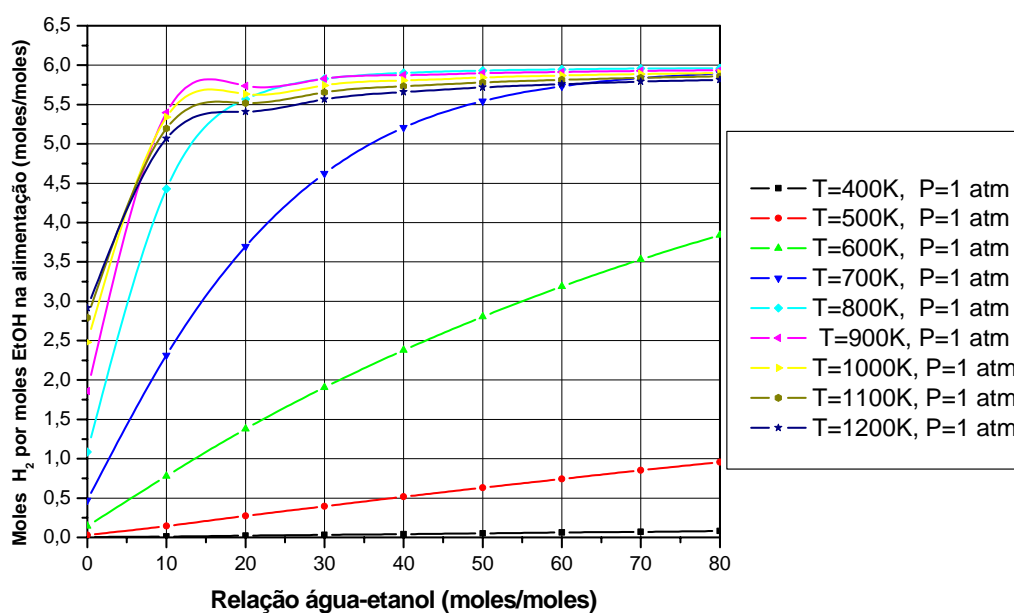
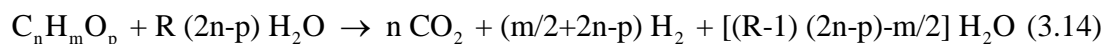


Figura 3.1 - Moles de hidrogênio por mol de etanol na alimentação em função da relação água-etanol na alimentação (mol/mol) a diferentes temperaturas.

Na Figura 3.1, observa-se a influência da temperatura e da relação de alimentação água-etanol na produção de hidrogênio. Quanto maior é a temperatura e a relação de alimentação tem-se maior produção de hidrogênio. Este comportamento pode ser explicado a partir da reação de reforma a vapor que é reproduzida abaixo para R moles de água por mol de etanol:



Pelo princípio de Le-Chatellier, o equilíbrio de uma reação química desloca-se na direção de eliminar os efeitos causados por uma perturbação em temperatura, pressão ou concentração de espécies químicas. Assim, um aumento de concentração de reagentes desloca o equilíbrio para os produtos, aumentando a produção de H_2 . Analogamente, uma vez que a reação de reforma é endotérmica, um aumento de temperatura desloca o equilíbrio para os produtos, novamente aumentando a produção de H_2 .

Na Figura 3.1, também se verifica que a produção de hidrogênio é menor na faixa de temperatura entre 400 K e 600 K do que na faixa de temperatura entre 700 K e 1200 K. À medida que se aumenta a relação de alimentação, aproxima-se do valor estequiométrico ou máximo de hidrogênio que se pode obter da reação água-etanol. A partir de 800 K e $R = 2$, é pequena a diferença entre as concentrações previstas.

Na Figura 3.2, reduz-se a região da análise para relações de alimentação entre 0 e 10, possibilitando uma melhor análise da influência da temperatura na produção de hidrogênio.

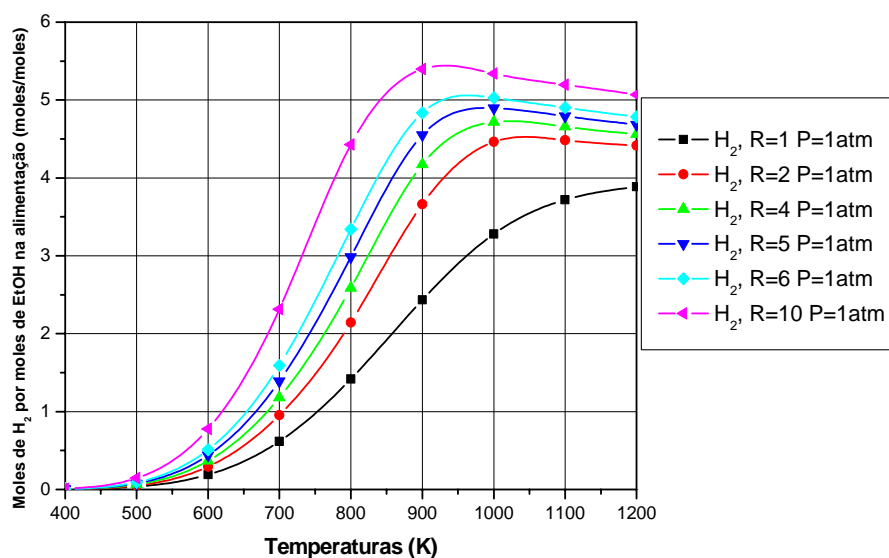


Figura 3.2 - Moles de hidrogênio por mol de etanol na alimentação em função da temperatura (K) a pressão $P = 1\text{atm}$ e diferentes relações de alimentação (R).

Observa-se que a produção de hidrogênio começa a ser significativa para temperaturas maiores que 650-700 K. A partir destas temperaturas, o equilíbrio da reação de reforma passa a favorecer a produção de hidrogênio. Também cresce a produção quando a relação de alimentação é aumentada. Observa-se um pico de produção em torno de 900 K, mais pronunciado para as razões de alimentação maiores.

Na Figura 3.3, mostra-se o efeito da pressão na produção de hidrogênio. Observa-se que o aumento de pressão diminui a produção de hidrogênio em todas as temperaturas.

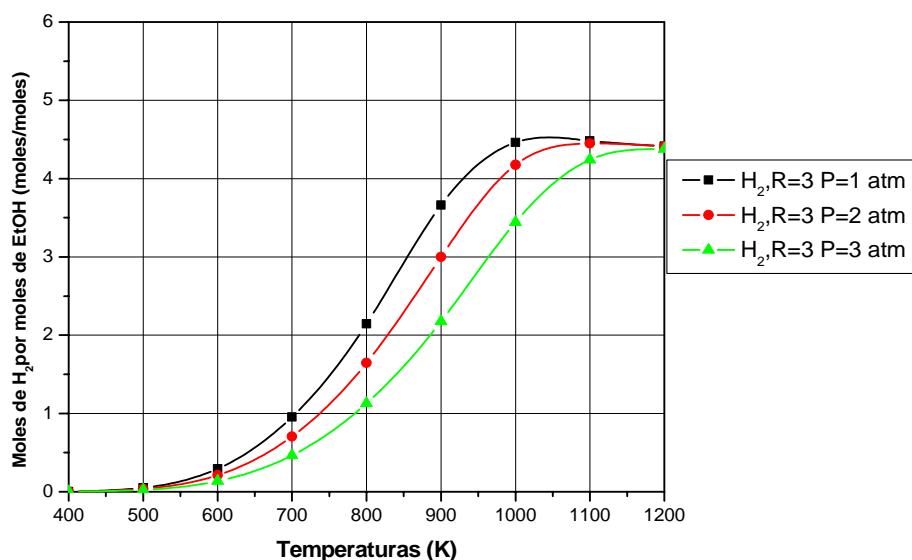


Figura 3.3 - Influência da pressão na produção de hidrogênio para uma razão molar água-etanol $R = 3$ em diferentes temperaturas.

Este efeito também pode ser analisado através do princípio de Le-Chatellier. A reação de reforma apresenta um número de moles totais de produtos maior que de reagentes (para reagentes, tem-se $n_R = 1 + R(2n-p)$, enquanto que para produtos tem-se $n_P = n + (m/2 + 2n-p)H + [(R-1)(2n-p) - m/2]$). O aumento de pressão é então contrabalanceado por uma diminuição de número de moles totais, visando uma redução do volume molar ocupado pela mistura. Assim, observa-se que o equilíbrio desloca-se para os reagentes, diminuindo a produção de H_2 .

Na figura 3.4, pode-se observar o efeito da temperatura na produção do monóxido de carbono (CO).

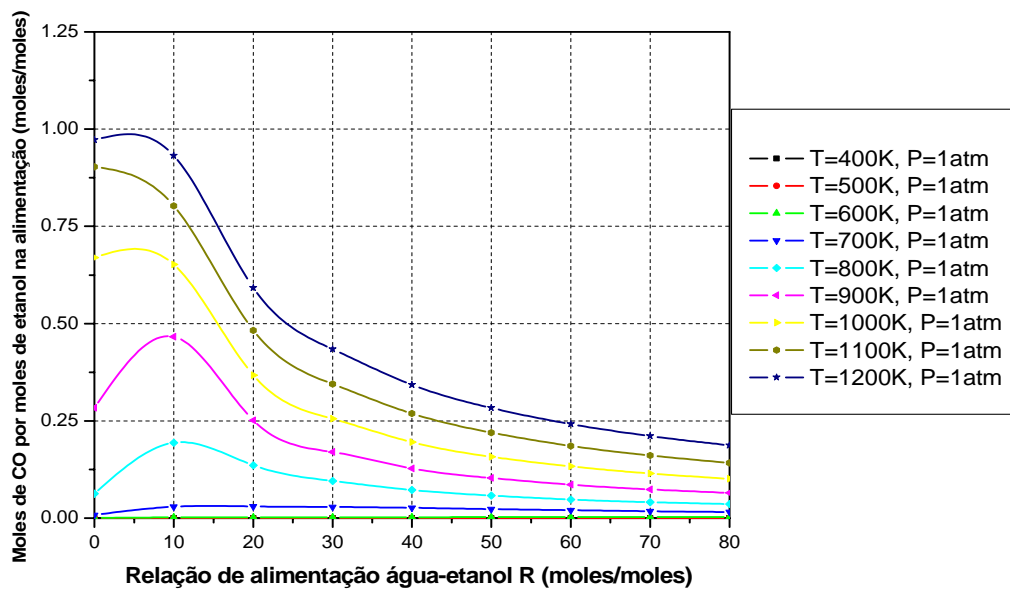


Figura 3.4 - Moles de monóxido de carbono por mol de etanol na alimentação em função da razão molar água-etanol (moles/moles) a diferentes temperaturas.

A produção de CO é significativa para temperaturas maiores que 700 K. Observa-se que a produção aumenta com o aumento da temperatura, ocasionado pelo deslocamento do equilíbrio na reação de deslocamento água-gás para o lado dos reagentes. A produção de monóxido de carbono diminui com o aumento da relação de alimentação, que é um efeito de deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos. No entanto, na faixa de R variando de 0 a 10 existe um incremento da produção de CO em temperaturas inferiores a 1100 K, provavelmente relacionado ao equilíbrio na metanação ou na decomposição de etanol. O efeito da temperatura é observado em maior detalhe na Figura 3.5.

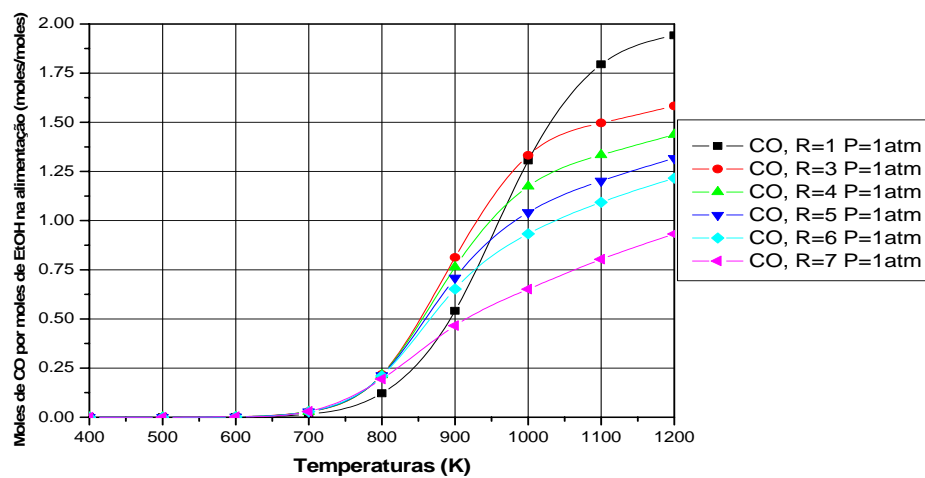


Figura 3.5 - Moles de monóxido de carbono por mol de etanol na alimentação em função da temperatura a $P=1$ atm em diferentes razões molares água-etanol.

Na Figura 3.5, observa-se que a produção de CO diminui com o aumento da taxa de alimentação a partir da taxa $R = 3$. Isto confirma que a reação de deslocamento água-gás, quando operada com excesso de água, pode reduzir substancialmente a concentração de CO. Da mesma forma que ocorre na produção de hidrogênio, a produção de monóxido de carbono aumenta quando a pressão decresce.

A formação de carbono sólido é também analisada por ser um produto causador de desativação por obstrução dos reatores. Na figura 3.6, mostra-se a produção de carbono sólido (C(s)).

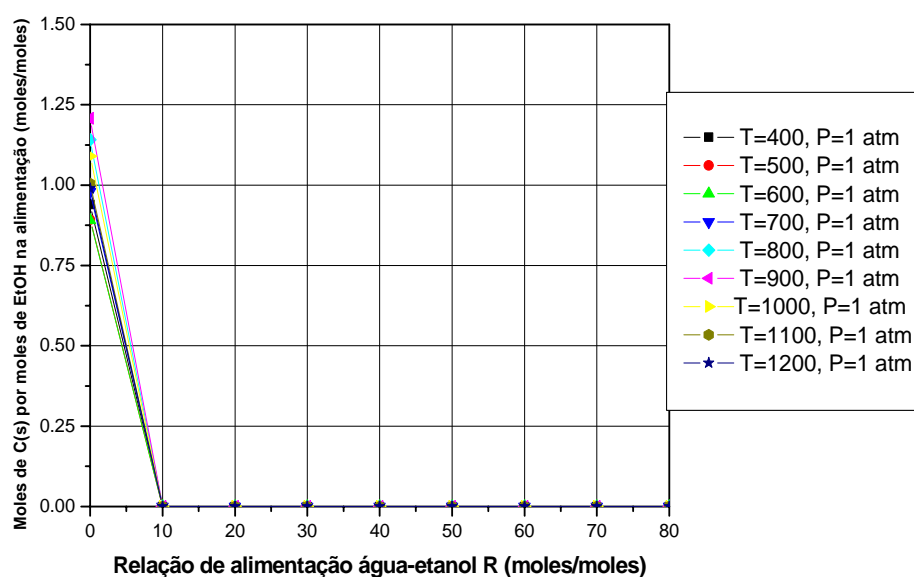


Figura 3.6 - Moles de carbono sólido por mol de etanol na alimentação em função da razão molar água-etanol (moles/moles) em diferentes temperaturas.

Observa-se que existe produção significativa de carbono sólido somente até $R = 10$. Na Figura 3.7, mostra-se a variação da concentração de carbono sólido em função da temperatura para valores pequenos de R.

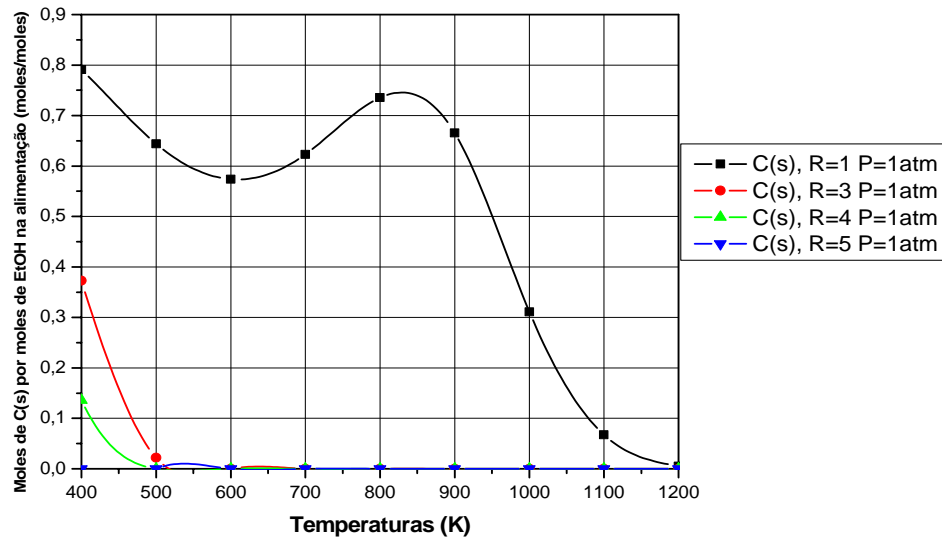


Figura 3.7 - Moles de carbono por mol de etanol na alimentação em função da temperatura em diferentes razões molares água-etanol R e P = 1 atm.

Observa-se que a partir de $R = 3$ e em temperaturas maiores que 550 K a produção de C(s) diminui drasticamente. Outro aspecto que se observa é que para a taxa de alimentação de $R = 1$ (estequiometria), existe formação de carbono sólido ao longo de toda a faixa de temperatura analisada.

Na Figura 3.8, apresenta-se a influência da pressão na produção de carbono sólido para uma razão molar água-etanol $R = 4$ e diferentes temperaturas. Observa-se que o efeito da pressão na produção do carbono sólido é mínimo, já que nas pressões de 1 a 5 atmosferas os valores obtidos de C(s) são quase iguais.

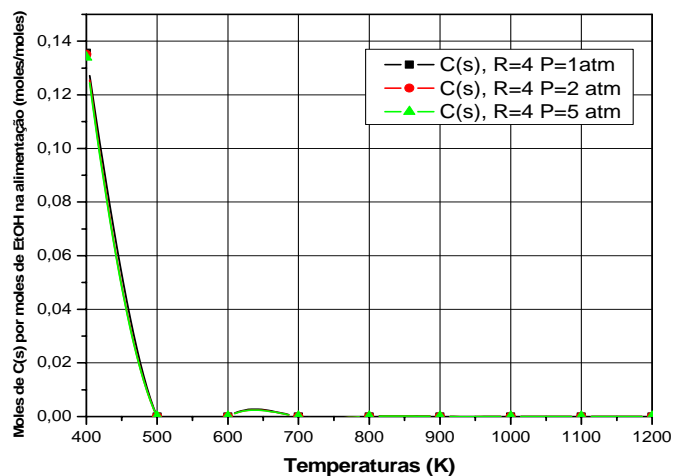


Figura 3.8 - Influência da pressão na produção de carbono Sólido para a razão molar água-etanol $R = 4$ e diferentes temperaturas.

Na Figura 3.9, mostra-se a produção de metano (CH_4), em função da razão molar água-etanol (R) para diferentes temperaturas.

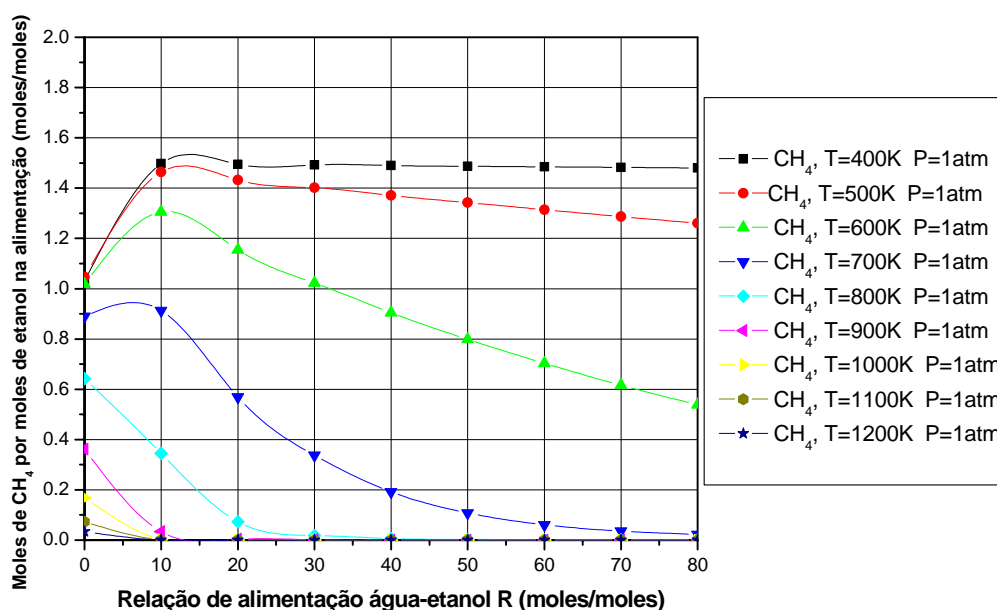


Figura 3.9 - Moles de metano (CH_4) por mol de etanol na alimentação em função da razão molar água-etanol R, a $P=1\text{atm}$ e diferentes temperaturas.

Da Figura 3.9, observa-se que a produção de metano decresce quando aumenta a temperatura e decresce com o aumento da razão molar água-etanol, com exceção da faixa de temperatura de 400 K até 600 K, onde se tem uma ligeira diminuição da produção de CH_4 a medida que se aumenta a razão molar água-etanol. Este efeito está conectado com o aumento de produção de CO neste intervalo. Nota-se que a reação de decomposição de etanol



favorece a produção de ambos CH_4 e CO. Em baixas temperaturas e relações molares água-etanol, a produção de CH_4 e CO por esta equação é intensificada, em relação à reação de reforma a vapor de etanol.

O comportamento da concentração de metano é o oposto da concentração de hidrogênio, como se pode observar na Figura 3.10. Na reforma a vapor de etanol, busca-se obter nos produtos baixos níveis de metano, já que este gás retém quatro átomos de hidrogênio na sua molécula e é promotor de efeito estufa quando liberado na atmosfera (Ioannides, 2001).

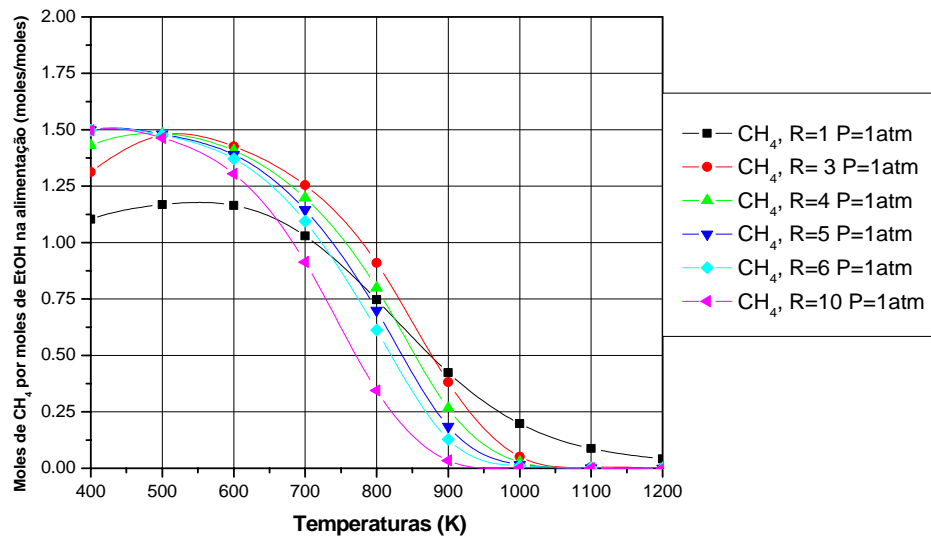


Figura 3.10 - Moles de metano por mol de etanol na alimentação em função da temperatura a $P = 1$ atm e diferentes razões molares água-etanol R .

A Figura 3.11, mostra o efeito da pressão na produção de CH_4 .

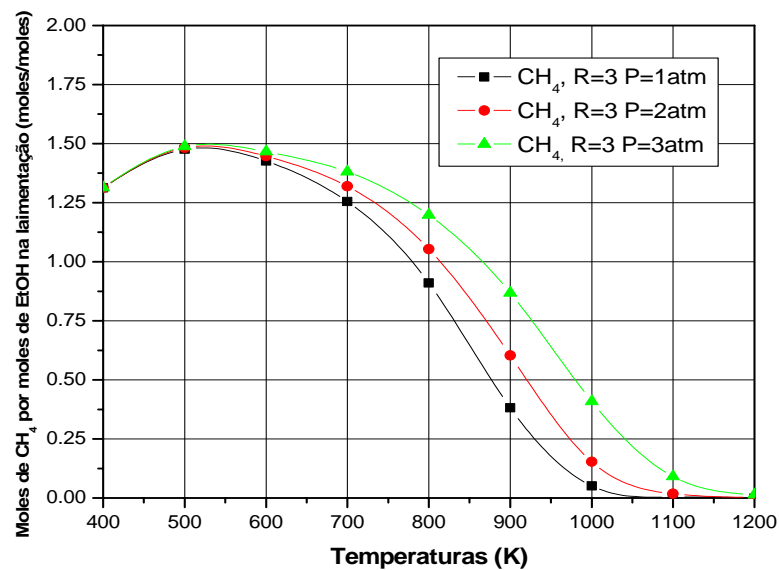


Figura 3.11 - Moles de metano por mol de etanol na alimentação em função da temperatura a diferentes pressões e $R = 3$.

Observa-se que a produção aumenta com o aumento da pressão em todas as temperaturas. O efeito da pressão na produção de metano (CH_4) é mais evidente em baixas pressões e altas temperaturas. Este efeito é provavelmente resultado do deslocamento do equilíbrio na reação de metanação





a qual favorece os produtos quando existe aumento de pressão (Le Chatelier).

A concentração de dióxido de carbono CO_2 é mostrada na Figura 3.12. O monóxido de carbono é reduzido para dióxido de carbono (CO_2) na reação de deslocamento água-gás (WGS). Em temperaturas elevadas, o equilíbrio nesta reação favorece o CO.

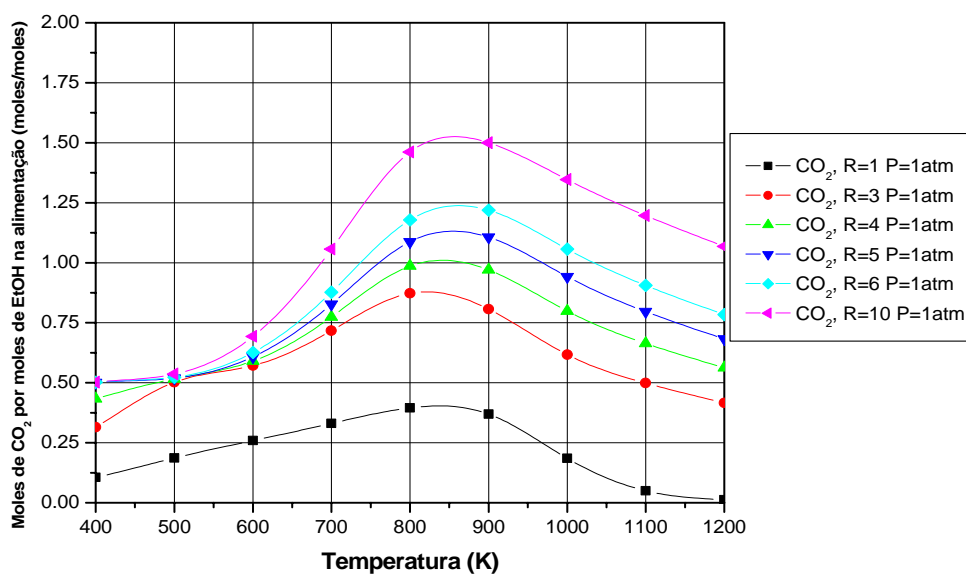


Figura 3.12 - Moles de dióxido de carbono por mol de etanol na alimentação em função da temperatura a $P = 1$ atm e diferentes valores de R .

Na Figura 3.13, mostra-se as concentrações das espécies mais representativas, que são hidrogênio (H_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e carbono sólido C(s) , para $R = 3$.

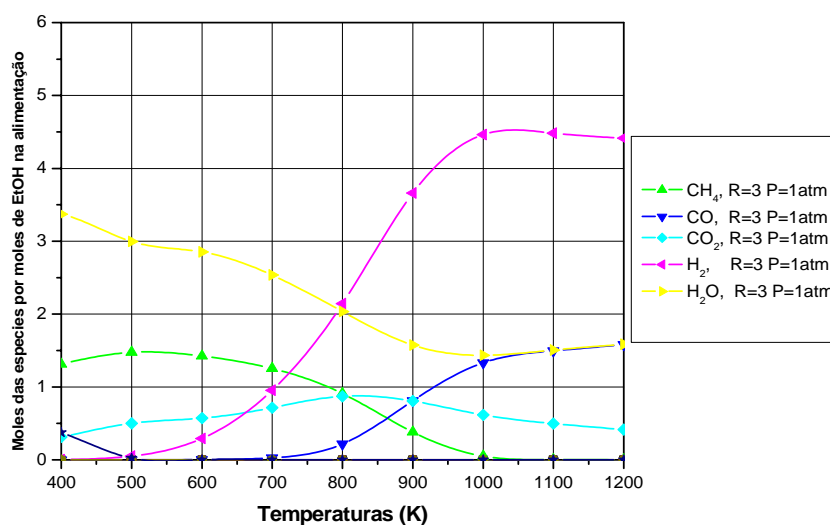


Figura 3.13 - Moles das espécies químicas mais representativas como produtos de reforma por mol de etanol na alimentação em função da temperatura a $P = 1 \text{ atm}$ e $R = 3$.

Conforme discutido acima, a produção de hidrogênio cresce a medida que aumenta a temperatura e o oposto acontece para o metano, água e carbono cuja produção diminui. No caso do monóxido de carbono, a concentração aumenta à medida que se incrementa a temperatura enquanto que o dióxido de carbono apresenta um aumento no início seguido de uma queda para temperatura maiores que 800 K. Os resultados mostrados na Figura 3.13 também foram calculados para outras pressões obtendo como resultado um comportamento semelhante.

Na Figura 3.13, mostra-se as concentrações das espécies químicas mais relevantes por mol de hidrogênio produzido. Os subíndices (e) e (s) na água e no etanol indicam entrada e saída.

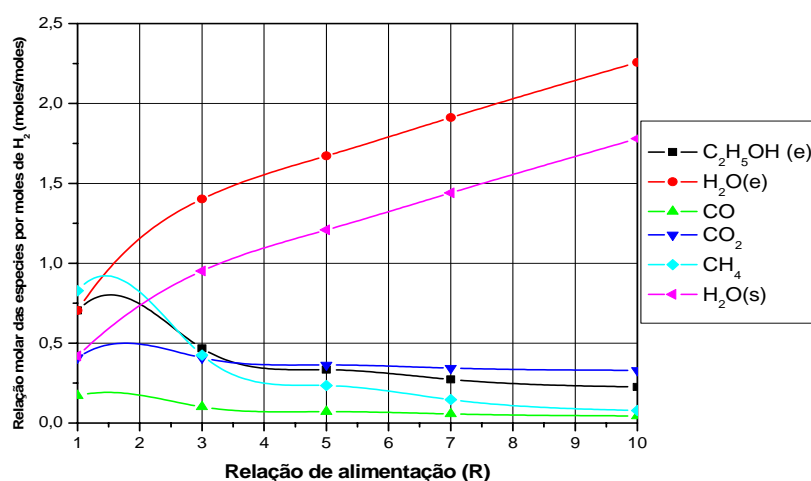


Figura 3.14 - Moles das espécies químicas mais representativas como produtos de reforma por mol de hidrogênio produzido (n_i/n_{H_2}) em diferentes razões molares água-etanol (R) a $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 800 \text{ K}$.

Observa-se que o uso de relações de alimentação água-etanol altas é favorável em todos os aspectos de equilíbrio.

3.3 Conclusões

Na Tabela 3.3 apresenta-se um resumo das principais conclusões da análise de equilíbrio químico relacionadas às produções de hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), carbono sólido (C(s)) e metano (CH_4). Nesta tabela, ressaltam-se as condições de operação de temperatura (T), pressão (P) e razão molar água-etanol (R) mais favoráveis do ponto de vista de cada espécie química. As premissas utilizadas são: (1) A presença de H_2 nos produtos em equilíbrio deve ser alta e os valores de equilíbrio devem já estar se aproximando assintoticamente do valor estequiométrico (6 moles de H_2 por mol de etanol); (2) A presença de CO deve ser baixa, de preferência, menor que 100 ppm nos produtos; (3) Deve haver apenas traços de presença de C(s) nos produtos e (4) A presença de CH_4 deve ser a menor possível.

Tabela 3.3 – Resumo das condições de operação de temperatura (T), pressão (P) e razão molar água-etanol (R) mais favoráveis para a operação do reator do ponto de vista de equilíbrio para cada espécie química de interesse.

Espécie química	Temperatura (K)	Pressão (atm)	Razão molar água-etanol R (moles/moles)
H_2	$T > 800$	1	$R > 10$
CO	$T < 700$	1	$R > 3$
$C_{(s)}$	$T < 550$	1	$R > 3$
CH_4	$T > 900$	1	$R > 10$

A análise de equilíbrio químico mostrou que a razão molar água-etanol e a temperatura são os parâmetros mais importantes na reforma a vapor. Observa-se na tabela 3.3, que a produção de hidrogênio começa a ser representativa em razões molares água-etanol maiores que 3 e temperatura maior que 800 K, atingindo valores próximos ao estequiométrico para $R > 10$. Por

exemplo, o valor de número de moles de hidrogênio em uma razão molar água-etanol $R = 20$ e a uma pressão de 1 atm é 5,57 moles, e este aproxima-se do valor estequiométrico de 6,0. Os resultados obtidos mostraram que o carbono sólido $C(s)$ desaparece para temperaturas maiores que 550 K e altas razões molares água-etanol e a produção de metano decresce em temperaturas maiores que 900 K. Por último, o monóxido de carbono, que é nocivo para a célula PEM, aparece de forma mais expressiva para temperaturas maiores que 700 K. Estes resultados sugerem que a janela de operação deve estar em torno de 800 K e 1 atm, para R maior que 3.

A seguir, amplia-se a análise termodinâmica para incluir aspectos de conservação de energia.

4 ANÁLISE DE PRIMEIRA E SEGUNDA LEIS DA TERMODINÂMICA

Os objetivos deste capítulo são obter as vazões de água e etanol, a vazão resultante de hidrogênio e obter as taxas de transferência de calor necessárias para a produção de 1 kW elétrico em uma célula a combustível PEM acoplada ao reformador. Os valores obtidos são baseados em uma certa eficiência assumida para a célula PEM. Esta eficiência fornece a vazão requerida de hidrogênio para a produção de 1 kW de potência elétrica. Então, as vazões de água e etanol na entrada do reformador são calculadas com base nos valores de concentração de hidrogênio de equilíbrio na saída do reformador mostrados no Capítulo 3. Da Primeira Lei da Termodinâmica, aplicada à reforma a vapor, obtém-se as taxas de transferência de calor necessárias para aquecer o líquido subresfriado, para produzir vapor saturado, para superaquecer o vapor saturado e para realizar a reforma a vapor a uma certa temperatura e pressão de reforma. Finalmente, uma análise baseada na Primeira e Segunda leis permite explicar o caráter endotérmico e exotérmico observado para as reações de reforma. A não ser que explicitamente observado, a pressão será mantida constante em 1 atm. Inicialmente, discute-se rapidamente a geração de potência elétrica na célula PEM.

4.1 Potência elétrica da célula a combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química do combustível (hidrogênio) em energia elétrica. Na Figura 4.1, apresenta-se um esquema funcional de uma célula PEM na qual entram o hidrogênio e o oxigênio para obter com

o produtos, eletricidade, calor e a água:

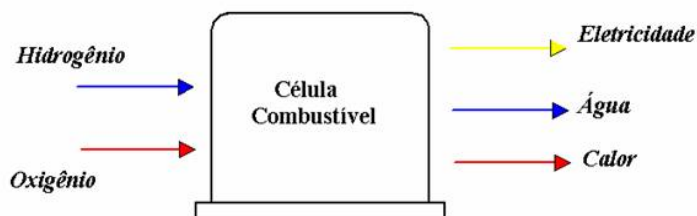


Figura 4.1 - Esquema de uma célula a combustível como sistema termodinâmico aberto.

Para a célula a combustível, a energia livre de Gibbs representa a energia química que se transforma em energia disponível para realizar trabalho externo, desprezando qualquer trabalho feito pela mudança de pressão ou volume.

A variação da energia livre de Gibbs dos reagentes para os produtos na célula é

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.1)$$

onde ΔH é a variação de entalpia, ΔS é a variação de entropia e T é a temperatura absoluta.

A energia livre de Gibbs de formação (ΔG_f) de uma reação é definida como:

$$\Delta G_f = G_{f,prod} - G_{f, reag} \quad (4.2)$$

onde $\Delta G_{f,i}$ é a energia livre de Gibbs de formação dos produtos e dos reagentes.

Para uma célula combustível, a reação global entre hidrogênio e oxigênio, formando água, pode ser escrita, por mol de hidrogênio, como:



A variação da energia livre de Gibbs, por mol de H_2 , é

$$\Delta \bar{g}_f = \bar{g}_{f,prod} - \bar{g}_{f, reag} \quad (4.4)$$

A partir do balanço molar pode-se escrever

$$\Delta \bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{H_2O} - (\bar{g}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{g}_f)_{O_2} \quad (4.5)$$

A energia livre de Gibbs de formação não é constante, pois ela varia com a temperatura e o estado dos reagentes e produtos (líquido ou gás). Na tabela 4.1, mostra-se os valores da energia livre de Gibbs em função da temperatura para a reação de formação da água.

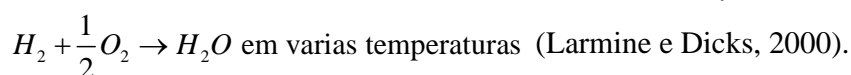
A eficiência da célula combustível pode ser definida como

$$\eta_{Cel} = \frac{\dot{W}_{el}}{\Delta \bar{g}_f \dot{n}_{H_2}} \quad (4.6)$$

onde \dot{n}_{H_2} indica o fluxo molar de hidrogênio (mol/s) e \dot{W}_{el} é a potência elétrica gerada nos terminais da célula (kW).

A quantidade de hidrogênio necessária para obter uma determinada potência elétrica pode ser calculada utilizando uma estimativa da eficiência da célula. A eficiência da célula depende de parâmetros construtivos desta e de parâmetros de operação, como a temperatura de operação, a umidade relativa das correntes de gases e da potência total de operação. Nota-se que a potência elétrica é o produto da corrente elétrica pela diferença de potencial nos terminais da célula. Enquanto que a diferença de potencial é função de parâmetros físicos e químicos da célula, a corrente depende da demanda acoplada à célula. Quanto maior a corrente, maiores serão as perdas por efeito joule nas seções condutoras de eletricidade. A eficiência é, portanto, um parâmetro que flutua durante a operação de uma determinada célula. Neste trabalho, adota-se um valor médio de eficiência, dentre os valores típicos relatados em Kordesch e Gunter (1996).

Tabela 4.1 - Valores da variação da energia livre de Gibbs $\Delta\bar{g}_f$ para a reação



Estado físico da água nos produtos	Temperatura de operação (°C)	$\Delta\bar{g}_f$ (kJ/mol)
Líquido	25	-237,2
Líquido	80	-228,2
Gás	80	-226,1
Gás	100	-225,2
Gás	200	-220,4
Gás	400	-210,3
Gás	600	-199,6
Gás	800	-188,6
Gás	1000	-177,4

4.2 Vazões de hidrogênio, água e etanol na reforma a vapor

As vazões de água, etanol e hidrogênio são obtidas a partir das condições assumidas para célula PEM e dos valores de equilíbrio químico relatados no Capítulo 3.

4.2.1 Cálculo da vazão molar de hidrogênio

Para a produção de 1 kW elétrico, a eficiência da célula escolhida como referência é 50% e a temperatura de operação adotada é 80°C, conforme valores de referência listados em Kordesch e Gunter (1996). Nesta referência de temperatura, a variação de energia livre de Gibbs molar, da tabela 4.1, é $\Delta\bar{g}_f = 226,1$ kJ/mol. Substituindo os valores na equação (4.6), tem-se,

$$\dot{n} = 8,84 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$$

A massa de uma substância $m(\text{kg})$ se relaciona com o número de moles $n(\text{kmol})$ por meio da massa molar $M(\text{kg/kmol})$. A vazão mássica de hidrogênio é, portanto,

$$\dot{m}_{H_2} = 17,69 \times 10^{-6} \text{ kg/s}$$

A massa específica do gás hidrogênio a 1 atm de pressão e temperatura de 25°C é $\rho_{H_2} = 0,0835 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Assim, a vazão volumétrica nesta referência (estado padrão) torna-se,

$$\dot{V}_{H_2} = 2,14 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{s}$$

4.2.2 Cálculo da vazão mássica de água e etanol

Para os cálculos da razão molar água-etanol necessária para produzir a potência requerida utiliza-se os resultados da análise termodinâmica da reforma a vapor apresentada no Capítulo 3, a qual mostrou que valores de razão molar água-etanol maiores que $R = 3$ e temperaturas acima de 800 K são adequados.

Assim, adotam-se os seguintes parâmetros: temperatura 900 K, razão molar água-etanol $R = 3$ e pressão $P = 1,1 \text{ atm}$ (111,46 kPa). Nestas condições, em equilíbrio químico, a produção de hidrogênio obtida é de $n_{H_2} = 3,573$ moles de H_2 / mol de EtOH.

A razão mássica água / etanol é portanto

$$R_{mas} = \frac{m_{H_2O}}{m_{EtOH}} = \frac{n_{H_2O} \times M_{H_2O}}{n_{EtOH} \times M_{EtOH}} \quad (4.7)$$

Para a razão molar de 3 moles de água por mol de etanol tem-se

$$R_{mas} = 1,1739 \frac{\text{kg}_{\text{agua}}}{\text{kg}_{\text{EtOH}}} \quad (4.8)$$

A partir da vazão molar de hidrogênio, a vazão molar de etanol é,

$$\dot{n}_{EtOH} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{n_{H_2}} = \frac{8,846 \times 10^{-3} \frac{\text{mol de } H_2}{s}}{3,57368 \frac{\text{mol de } H_2}{\text{mol de } C_2H_5OH}} = 2,4753 \times 10^{-3} \frac{\text{mol de } C_2H_5OH}{s} \quad (4.9)$$

As vazões mássicas de etanol e a água são por tanto

$$\dot{m}_{EtOH} = \dot{n}_{EtOH} \cdot M_{EtOH} = 1,14 \times 10^{-4} \text{ kg/s} \quad (4.10)$$

$$\dot{m}_{H_2O} = R_{mas} \cdot \dot{m}_{EtOH} = 1,34 \times 10^{-4} \text{ kg/s} \quad (4.11)$$

Na Tabela 4.2 mostra-se um resumo das condições calculadas acima para a geração de 1 kW de potência elétrica. Estas condições serão denominadas as condições de base. Outros pontos de operação serão analisados através da variação de parâmetros ao redor desta condição de base.

Tabela 4.2 - Parâmetros de operação da célula e do reformador para geração de 1 kW de potência elétrica. (condições de base).

Célula PEM			
Potência elétrica gerada	\dot{W}_{el}	kW	1
Eficiência	η_{cel}	adm.	0,5
Temperatura de operação	T_C	°C	80
Reformador de etanol			
Razão molar água / etanol	R	adm.	3
Pressão da reforma	P	atm	1,1
Temperatura da reforma	T	K	900
Condição termodinâmica e de operação do reformador			
Variação da energia livre de Gibbs	Δg_f	kJ/mol	226,1
Número de moles de H ₂ por mol de EtOH	n_{H_2}	mol	3,573
Vazão molar de H ₂	\dot{n}_{H_2}	mol/s	$8,85 \times 10^{-3}$
Vazão mássica de H ₂	\dot{m}_{H_2}	kg/s	$17,69 \times 10^{-6}$
Vazão mássica de H ₂ O	\dot{m}_{H_2O}	kg/s	$1,34 \times 10^{-4}$
Vazão mássica de EtOH	\dot{m}_{EtOH}	kg/s	$1,14 \times 10^{-4}$

Observa-se que os valores calculados são conservativos porque as concentrações de H₂ de equilíbrio são as máximas possíveis. A eficiência utilizada é baixa para garantir que a potência desejada (1 kW) seja atingida em uma célula a combustível PEM típica.

4.2.3 Efeito dos parâmetros da célula PEM sobre as vazões

Na Figura 4.2 e Figura 4.3, apresenta-se a variação da vazão mássica de água e de etanol em função da temperatura de operação da célula para dois valores de eficiência, para uma potência elétrica de 1 kW e uma relação água e etanol de $R = 3$. Observa-se que as vazões se comportam de forma proporcional à eficiência da célula. A variação máxima das vazões com relação à variação da temperatura de operação de célula, mantendo a eficiência constante, é da ordem de 1% na faixa de temperaturas de operação típicas das células PEM.

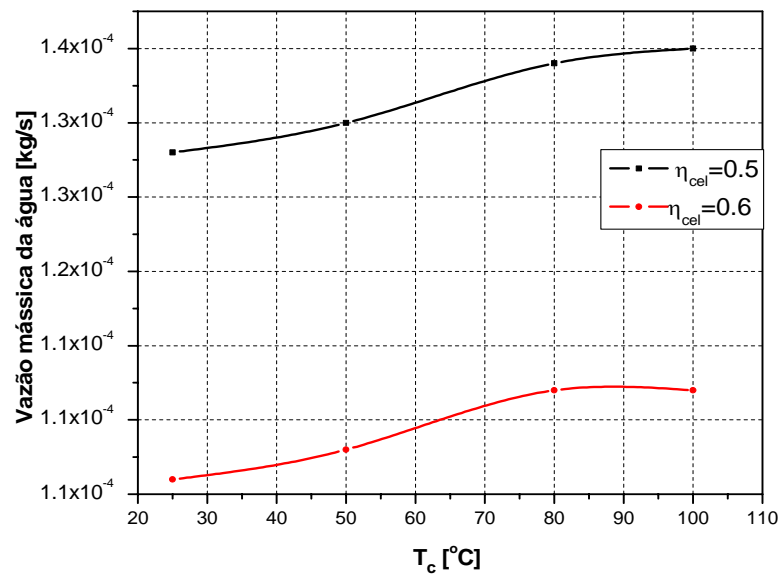


Figura 4.2 – Vazão mássica de água em função da temperatura de operação da célula T_c .

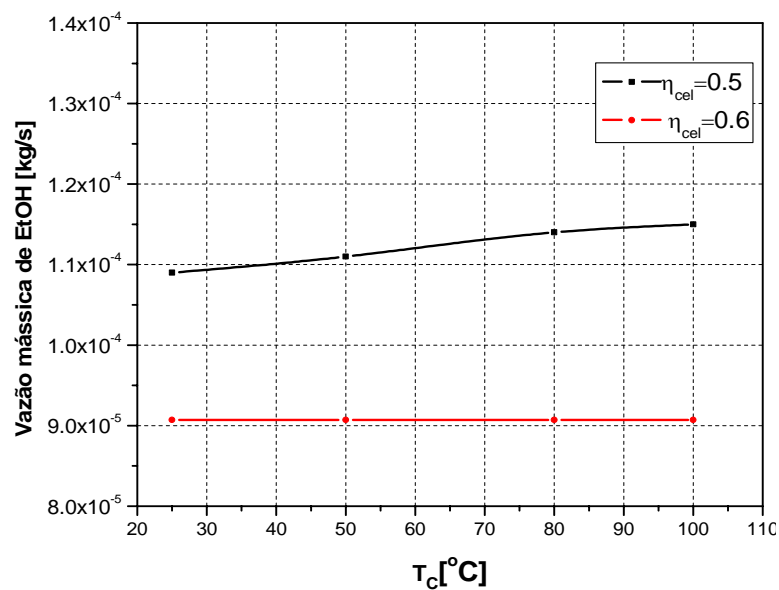


Figura 4.3 - Vazão mássica de EtOH em função da temperatura de operação da célula T_c .

A seguir, discute-se o efeito da temperatura de reforma sobre as vazões necessárias para o processo.

4.2.4 Efeito das condições de reforma sobre as vazões

A temperatura de reforma e a razão água / etanol influenciam o equilíbrio químico na saída do reformador, alterando a concentração de hidrogênio por mol de etanol utilizado. Com base nestes valores de concentração de hidrogênio em equilíbrio, obtém-se as vazões requeridas para a produção de 1 kW elétrico em função da temperatura do reator, assumindo pressão constante de 1 atm.

Na Figura 4.4, apresenta-se a variação da vazão mássica total em função da temperatura de reforma e da razão molar água / etanol para a produção de 1 kW de potência elétrica. A vazão mássica total é a soma da vazão mássica de etanol e da vazão mássica da água como reagentes.

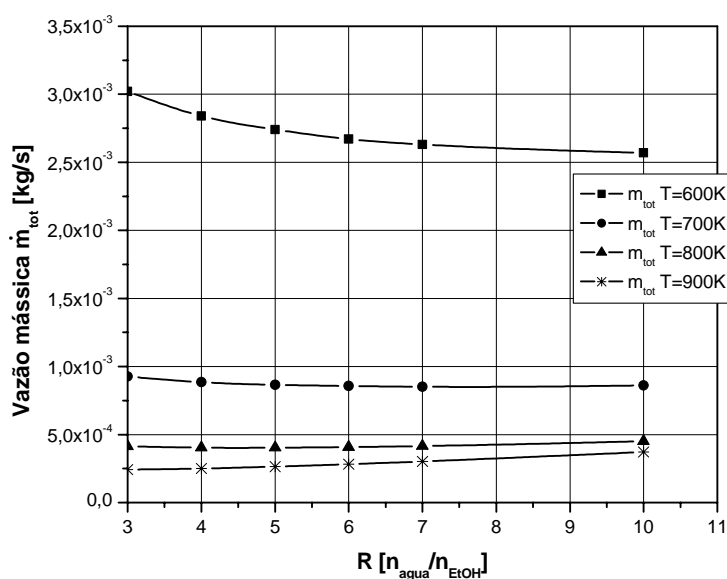


Figura 4.4 - Variação da vazão mássica total em função da temperatura de reforma e da razão molar água/etanol.

Nota-se que a diferença de energia livre de Gibbs diminui com a temperatura, conforme mostra a Tabela 4.3. Observa-se, porém, que em temperaturas mais altas, necessita-se de menor vazão total para a produção de 1 kW de potência elétrica, em razão de que o equilíbrio termodinâmico favorece a maior produção de hidrogênio.

Na Figura 4.5, apresenta-se a variação da vazão mássica total na temperatura de 600 K em diferentes valores da razão molar água / etanol.

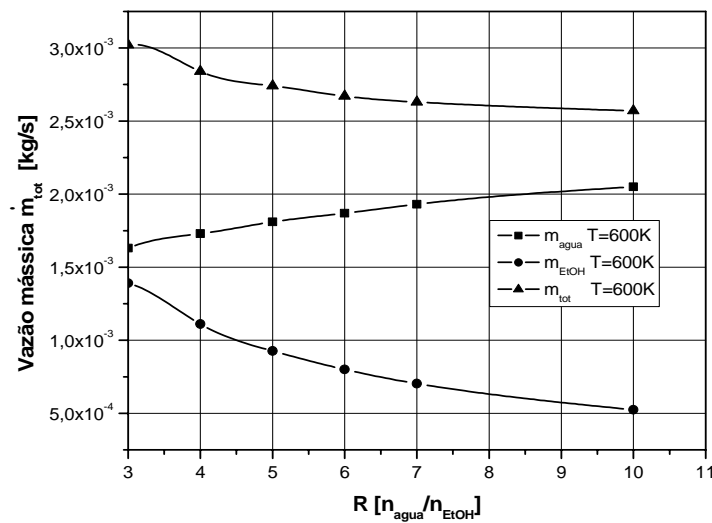


Figura 4.5 - Variação da vazão mássica da água e de etanol em função da temperatura de reforma a 600 K e em diferentes valores de razão molar água / etanol.

A massa total diminui com o aumento da razão molar água / etanol porque a produção de hidrogênio, em equilíbrio, cresce com R tendendo a um patamar no valor 6 moles de hidrogênio por mol de etanol.

Uma vez calculados os fluxos mássicos da água e de etanol o passo seguinte é a estimativa das taxas de transferência de calor requeridas em cada seção do sistema de reforma.

4.3 Taxas de transferência de calor no processo de reforma a vapor de etanol

Nesta seção, aplica-se a Primeira Lei da Termodinâmica para volumes de controle com escoamento uniforme, em regime permanente, no evaporador e no reformador. Na Figura 4.6, mostra-se um esquema da reforma de etanol que apresenta as taxas de transferência de calor que ocorrem em cada uma das regiões do evaporador, que inclui as regiões de aquecimento do líquido subresfriado, mudança de fase do escoamento saturado e superaquecimento do vapor, e do reformador. Nesta figura, T_e é a temperatura de entrada dos reagentes (água e etanol), T_{sat} é a temperatura de saturação, T_{ref} é a temperatura na qual se realiza a reforma, \dot{Q}_{liq} é a taxa de transferência de calor na região de líquido, \dot{Q}_{sat} é a taxa de transferência de calor na região de mudança de fase, \dot{Q}_{sup} é a taxa de transferência de calor na região de superaquecimento e \dot{Q}_{ref} é a taxa de transferência de calor na região da reforma.

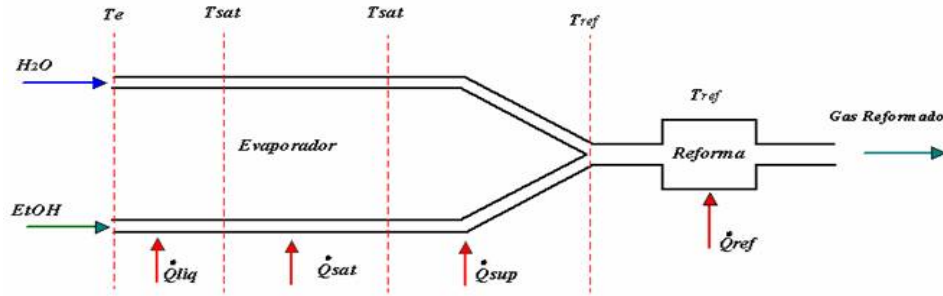


Figura 4.6 – Esquema mostrando o evaporador, incluindo as regiões de aquecimento de líquido, mudança de fase e superaquecimento, o reformador, e as respectivas taxas de transferência de calor.

A transferência de calor na reforma de etanol é calculada aplicando a Primeira Lei da Termodinâmica ao longo das diferentes regiões. Assume-se um referencial de que a taxa de transferência de calor é positiva quando entra no volume de controle. Inicialmente, mostra-se as equações e ao final mostra-se o significado das variáveis utilizadas.

A taxa de transferência de calor na região de líquido é calculada por

$$\dot{Q}_{liq} = \dot{Q}_{liq, \acute{a}gua} + \dot{Q}_{liq, EtOH} \quad (4.12)$$

$$\dot{Q}_{liq, \acute{a}gua} = \dot{m}_{\acute{a}gua} (h_{liq, \acute{a}gua} - h_{e, \acute{a}gua}) \quad (4.13)$$

$$\dot{Q}_{liq, EtOH} = \dot{m}_{EtOH} (h_{liq, Et} - h_{e, Et}) \quad (4.14)$$

A taxa de transferência de calor na região de mudança de fase é dada por

$$\dot{Q}_{sat} = \dot{Q}_{sat, \acute{a}gua} + \dot{Q}_{sat, EtOH} \quad (4.15)$$

onde

$$\dot{Q}_{sat, \acute{a}gua} = \dot{m}_{\acute{a}gua} (h_{vap, \acute{a}gua} - h_{liq, \acute{a}gua}) \quad (4.16)$$

$$\dot{Q}_{sat, EtOH} = \dot{m}_{EtOH} (h_{vap, EtOH} - h_{liq, EtOH}) \quad (4.17)$$

A taxa de transferência de calor na região de superaquecimento é dada por

$$\dot{Q}_{sup} = \dot{Q}_{sup, \acute{a}gua} + \dot{Q}_{sup, EtOH} \quad (4.18)$$

onde

$$\dot{Q}_{sup, \acute{a}gua} = \dot{m}_{\acute{a}gua} (h_{ref} - h_{vap, \acute{a}gua}) \quad (4.19)$$

$$\dot{Q}_{\text{sup},\text{EtOH}} = \dot{m}_{\text{EtOH}} (h_{\text{ref}} - h_{\text{vap},\text{EtOH}}) \quad (4.20)$$

A taxa de transferência de calor na região de reforma é dada por

$$\dot{Q}_{\text{ref}} = \dot{m}_{\text{mist}} \Delta H_{\text{ref}} \quad (4.21)$$

onde

$$\dot{m}_{\text{mist}} = \dot{m}_{\text{agua}} + \dot{m}_{\text{EtOH}} \quad (4.22)$$

Nas equações acima, $\dot{Q}_{\text{liq},\text{agua}}$ e $\dot{Q}_{\text{liq},\text{EtOH}}$ representam as taxas de transferência de calor na região de líquido de água e de etanol, $h_{e,\text{agua}}$ e $h_{e,\text{EtOH}}$ são as entalpias da água e do etanol na entrada do reformador, $h_{\text{liq},\text{ag}}$ e $h_{\text{liq},\text{Et}}$ são as entalpia de líquido saturado da água e do etanol; \dot{m}_{agua} e \dot{m}_{EtOH} são as vazões mássicas da água e de etanol; $\dot{Q}_{\text{sat},\text{agua}}$ e $\dot{Q}_{\text{sat},\text{EtOH}}$ são as taxas de transferência de calor na região da mudança de fase da água e de etanol, $h_{\text{vap},\text{agua}}$ e $h_{\text{vap},\text{EtOH}}$ são as entalpias de vapor saturado da água e de etanol, h_{ref} é a entalpia na temperatura e pressão de reforma; m_{mist} é a massa da mistura água-etanol e ΔH_{ref} é a variação de entalpia da reação de reforma.

Na tabela 4.3, mostra-se os parâmetros utilizados para avaliar as taxas de transferência de calor nas várias regiões da reforma a vapor. Na tabela 4.3, P_{ref} e T_{ref} são a pressão e temperatura de reforma, \dot{W}_{el} é a potência elétrica.

Tabela 4.3 - Parâmetros de operação do reformador.

Parâmetros	
Pressão (P_{ref})	1 atm
Temperaturas (T_{ref})	600 K, 700 K, 800 K, 900 K
Razão molar água-etanol (R)	3-10
Potência elétrica (\dot{W}_{el})	1 kW

A referência utilizada para se obter tais resultados, conforme mostrado acima, é que a reação de reforma produz o hidrogênio necessário que será consumido na célula para gerar a potência requerida de 1 kW, utilizando $\eta_{cel} = 0,5$ e $T_c = 80^\circ\text{C}$.

4.3.1 Região do evaporador

O evaporador inclui as regiões de escoamento de líquido subresfriado, a região de mudança de fase e a região de superaquecimento de vapor. Assume-se que a mudança de fase ocorre na temperatura de saturação para o etanol e para a água na pressão de 1 atm (341,45 K para o etanol e 373,15 K para a água). Assume-se que os líquidos entram no evaporador saturados a 298 K e 1 atm.

Na Figura 4.7, mostra-se a taxa de transferência de calor total de evaporação em função da vazão de água e etanol para diferentes temperaturas da reforma. A taxa de transferência de calor de evaporação é a soma das taxas nas regiões de líquido, mudança de fase e superaquecimento, conforme

$$\dot{Q}_{evap} = \dot{Q}_{liq} + \dot{Q}_{sat} + \dot{Q}_{sup} \quad (4.23)$$

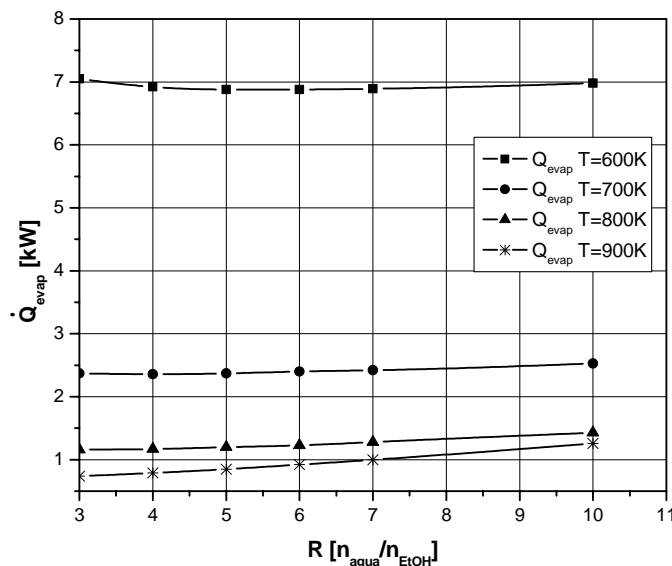


Figura 4.7 - Taxa de transferência de calor na evaporação (aquecimento do líquido, mudança de fase e superaquecimento) em função da razão molar água / etanol para 4 temperaturas de reforma.

Na Figura 4.7, mostra-se que a taxa de transferência de calor de evaporação é menor nas temperaturas mais altas, o que reflete, basicamente, a dependência com a variação da vazão

mássica para cada temperatura de reforma, mantendo constante a produção de 1 kW de potência elétrica (ver Figura 4.4).

Na Figura 4.8, mostra-se as taxas de transferência calor que atuam em cada uma das regiões do evaporador (região de líquido, região de mudança de fase e região de superaquecimento) e como elas variam em função da razão molar água / etanol na temperatura de 600 K. Observa-se que a maior taxa de transferência de calor é utilizada na mudança de fase, que representa cerca de 70% a 80% do total. A taxa de transferência de calor no superaquecimento é maior, mesmo embora o calor específico do vapor seja menor que do líquido, porque a variação de temperatura do vapor é maior que no líquido. Na Figura 4.9, mostra-se estas taxas de transferência calor para a temperatura de reforma de 900 K. Nesta temperatura, torna-se mais evidente o aumento das taxas de transferência de calor com o aumento de R porque a quantidade molar de hidrogênio já se aproxima do limite termodinâmico e o aumento de R ocasiona um aumento na vazão de água no sistema. Nota-se que aumenta de importância a contribuição da transferência de calor para o aquecimento de líquido e superaquecimento em relação à taxa de transferência de calor total. A transferência de calor na mudança de fase representa de 55% a 50% do total.

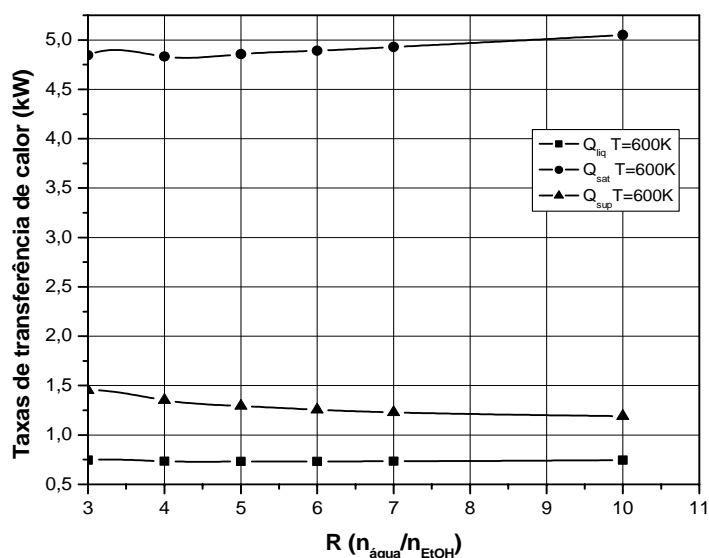


Figura 4.8 - Variação das taxas de transferência de calor nas regiões de líquido (Q_{liq}), mudança de fase (Q_{sat}) e superaquecimento (Q_{sup}) com a razão molar água / etanol para a temperatura de reforma de 600 K.

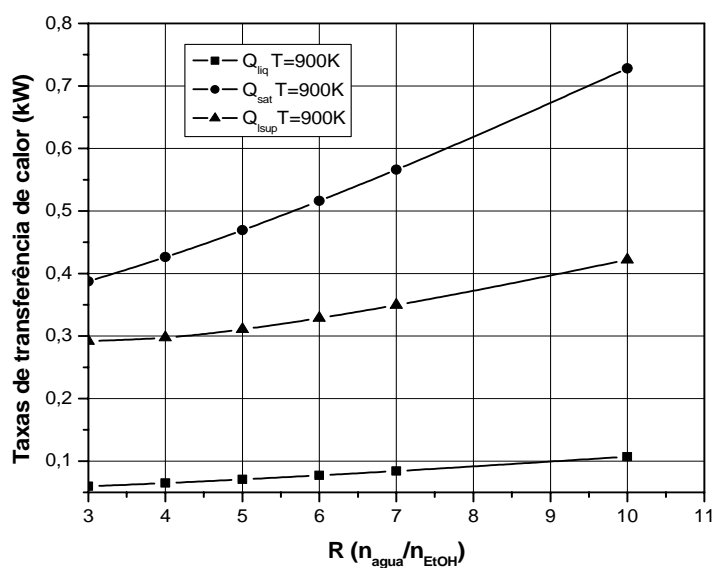


Figura 4.9 - Variação das taxas de transferência de calor nas regiões de líquido (Q_{liq}), mudança de fase (Q_{sat}) e superaquecimento (Q_{sup}) com a razão molar água / etanol para a temperatura de reforma de 900 K.

4.3.2 Região do reformador

Nesta seção é analisada a região onde ocorre a reação química de reforma. Assume-se que o reformador deve operar isotermicamente e calcula-se a taxa de transferência de calor para que isto aconteça.

Na Figura 4.10, apresenta-se a taxa de transferência de calor na região de reforma (\dot{Q}_{ref}) em função da razão molar água-etanol, para diferentes temperaturas de reforma.

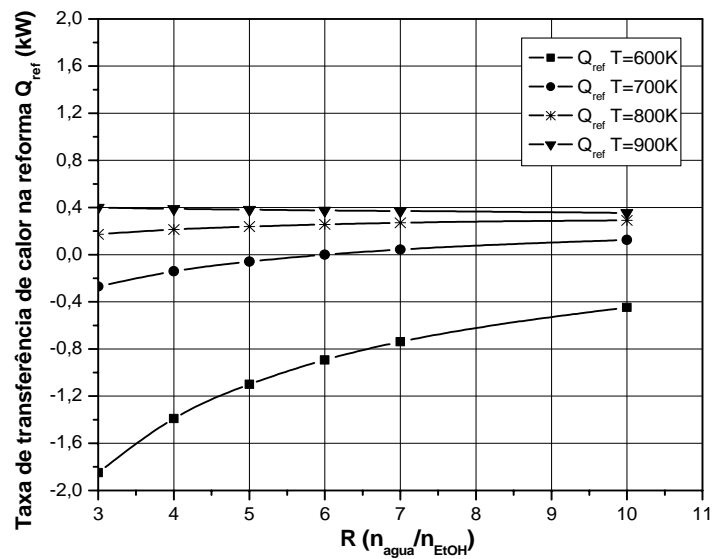


Figura 4.10 - Taxa de transferência de calor na região de reforma (\dot{Q}_{ref}) em função da razão molar água-etanol R, para diferentes temperaturas de reforma.

Na Figura 4.10, observa-se que para a temperatura de 600 K a reação de reforma é sempre exotérmica. Para a temperatura de 700 K, no entanto, existe uma região na qual esta é exotérmica, para valores de R inferiores a 6, e uma região na qual esta é endotérmica, para R maior que 6. A 800 K e 900 K o comportamento da reação é de caráter endotérmico. O comportamento exotérmico da reação de reforma será analisado a seguir, uma vez que os valores encontrados na literatura para variação de entalpia são positivos, indicando que esta reação é de caráter endotérmica. A análise a seguir, visa verificar o caráter endotérmico e exotérmico da reação de reforma.

Para calcular a quantidade de calor necessária para que a reforma a vapor de etanol ocorra isotermicamente, a energia necessária a ser fornecida externamente (ou retirada, quando o processo é exotérmico) deve ser igual à mudança de entalpia na reforma, ou seja,

$$Q_{ref} = \Delta H_{ref} \quad (4.24)$$

Os valores das entalpias foram tomados da análise de equilíbrio químico utilizando os programas STANJAN (Reynolds, 1981) e CEA NASA (McBride et al., 1996), com a finalidade de comparar os resultados fornecidos pelos dois programas. Ambos programas são amplamente conhecidos e aplicados em sistemas reativos.

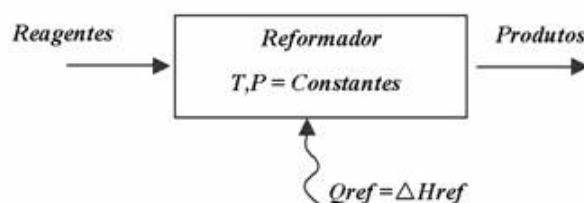


Figura 4.11 - Reator de reforma como um sistema termodinâmico aberto.

Na Figura 4.11, mostra-se o volume de controle que inclui o reformador. Aplicando-se a Primeira Lei ao processo em regime permanente e escoamento uniforme, tem-se:

$$\dot{Q}_{ref} + H_R = H_P \quad (4.25)$$

onde os índices R e P referem-se aos reagentes e produtos, respectivamente.

A entalpia dos reagentes e produtos é igual à soma ponderada da entalpia dos componentes. Assim,

$$\dot{Q}_{ref} + \sum_R n_e \bar{h}_e = \sum_P n_s \bar{h}_s \quad (4.26)$$

onde n_e e n_s são o número de moles e \bar{h}_e e \bar{h}_s são as entalpias específicas em base molar das espécies químicas na entrada e na saída, respectivamente.

A reação global estequiométrica para produtos saturados da reforma a vapor tem caráter endotérmico quando realizadas nas condições padrão de referência ($T_0 = 298 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$). Esta reação pode ser escrita como,



No entanto, em equilíbrio químico outras espécies químicas estão presentes nos produtos. Na análise de equilíbrio químico mostrado no Capítulo 3, considerou-se as espécies químicas CH_4 , H_2 , H_2O , C_2H_5OH , CO e CO_2 como produtos da reação. É a presença destes produtos intermediários que é responsável pela mudança de caráter endotérmico para exotérmico em determinadas condições. A seguir, explora-se este aspecto.

Na Figura 4.12, mostra-se o valor da variação da entalpia na reação de reforma em função da razão molar água/etanol considerando os reagentes a 600 K e os produtos em equilíbrio químico a 600 K , na pressão de 1 atm , conforme calculado no Capítulo 3.

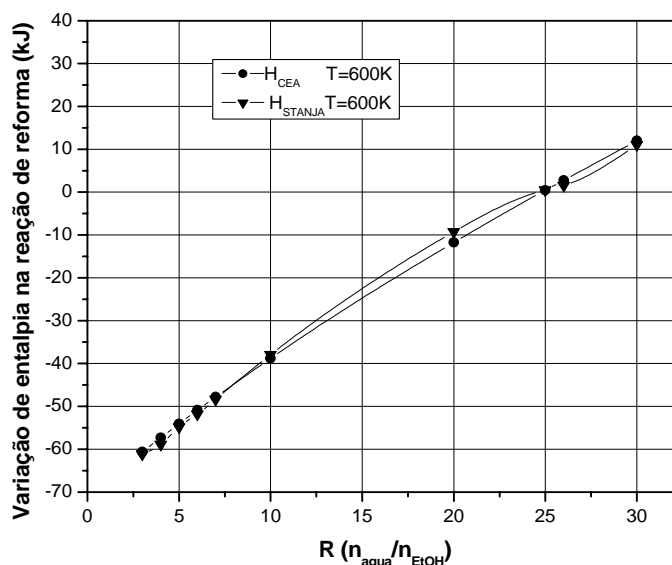


Figura 4.12 - Variação de entalpia da reação de reforma em função da relação água/etanol para $T=600$ K calculados com os códigos STANJAN e CEA NASA.

Na Figura 4.12, mostra-se os resultados obtidos com os códigos STANJAN e CEA NASA. Observa-se que ambos os códigos apresentam resultados semelhantes. A reação de reforma em equilíbrio apresenta um ponto termoneutro, ou seja, com variação de entalpia zero, em $R = 25$. Para $R > 25$, a reação endotérmica e para $R < 25$ a reação é exotérmica.

Na Figura 4.13, mostra-se a variação da entalpia da reação de reforma na temperatura de 700 K. Neste caso, encontra-se um ponto termoneutro em $R = 6$. Analogamente, para $R > 6$ a reação é endotérmica e para $R < 6$ a reação é exotérmica.

Na Figura 4.14, resume-se os resultados de variação da entalpia da reação em função da razão molar água/etanol para 4 temperaturas, utilizando-se os resultados do STANJAN. Nota-se que o ponto termoneutro desloca-se progressivamente para valores menores de R a medida que a temperatura da reforma aumenta (o ponto termoneutro para 800 K e 900 K ocorre em $R < 3$). A explicação para este comportamento relaciona-se com a composição da mistura em equilíbrio, conforme mostra as Figura 4.15 e Figura 4.16.

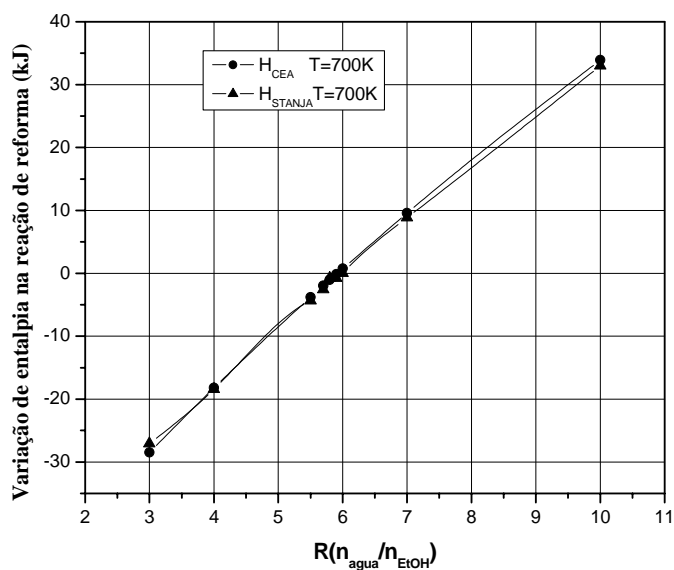


Figura 4.13 - Variação da entalpia da reação de reforma em função da relação água/etanol para $T=700$ K calculados com os códigos STANJAN e CEA NASA.

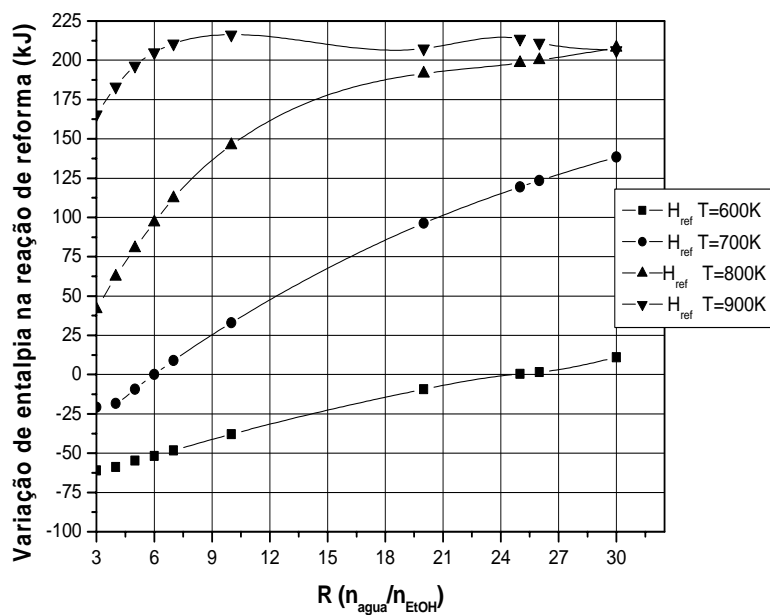


Figura 4.14 - Variação da entalpia da reação de reforma em função da relação água/etanol para temperaturas de 600, 700, 800 e 900 K.

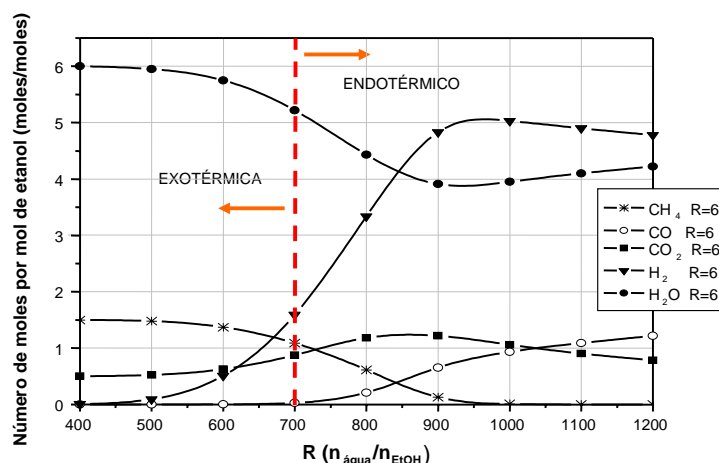


Figura 4.15 - Número moles dos produtos por mol de etanol na alimentação em função da temperatura para $P = 1$ atm e $R = 6$.

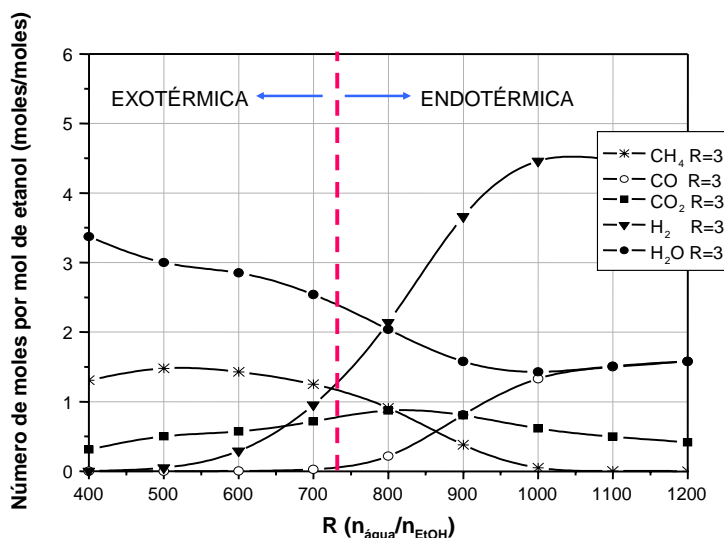
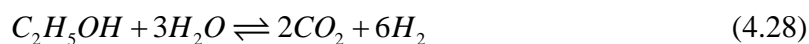


Figura 4.16 - Número de moles dos produtos por mol de etanol na alimentação em função da temperatura para $P = 1$ atm e $R = 3$.

Nas Figura 4.15 e Figura 4.16, mostra-se as concentrações em equilíbrio dos produtos principais (CH_4 , H_2O , CO_2 , CO e H_2) da reação de reforma em função da temperatura para razões molares $R = 6$ e $R = 3$ na pressão de 1 atm. Para $R = 6$, a reação de reforma tem um ponto termoneutro a $T = 700$ K. Na Figura 4.15 este ponto é identificado como uma linha tracejada vertical separando a região de comportamento exotérmico da região de comportamento endotérmico. Na Figura 4.16, para $R = 3$, o mesmo ocorre para uma temperatura ligeiramente maior que 700 K.

Nas Figura 4.15 e Figura 4.16, observa-se que na região exotérmica as concentrações de CH₄ e CO₂ são elevadas e a concentração de H₂O praticamente não é alterada. Nesta região, podem-se listar as seguintes reações como as mais importantes:

- ✓ Reforma a vapor de etanol



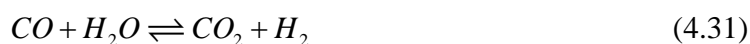
- ✓ Decomposição de etanol para metano



- ✓ Reforma de metano



- ✓ Reação de deslocamento água-gás (WGS)



As concentrações em equilíbrio indicam que a decomposição de etanol é favorecida na direção dos produtos (formando CH₄, CO e H₂), a reforma de metano é favorecida na direção de reagentes (formando CH₄ e H₂O) e a reação de deslocamento água-gás é favorecida na direção dos produtos (formando CO₂ e H₂). A ausência de H₂ nos produtos indica que o equilíbrio na reação combinada de reforma de metano e deslocamento água-gás,



favorece a formação de reagentes (CH₄ e H₂O).

Para confirmar estas observações, deve-se verificar as variações de entalpia das reações e as constantes de equilíbrio. Na Figura 4.17, apresenta-se a variação de entalpia das reações representadas nas equações (4.28) a (4.31) em função da temperatura (nota-se que estas entalpias são calculadas com os coeficientes estequiométricos constantes mostrados acima).

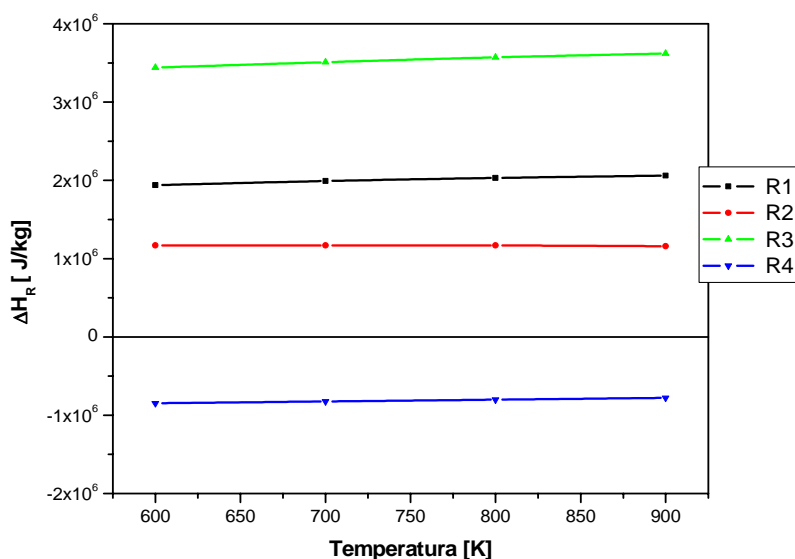


Figura 4.17 – Variação de entalpia das reações em função da temperatura: R1 é a reação de reforma a vapor de etanol, R2 é a reação de decomposição de etanol, R3 é a reação de reforma de metano e R4 é a reação de deslocamento água-gás.

Na Figura 4.17, R1 é a reação de reforma a vapor de etanol (4.28), R2 é a reação de decomposição de etanol (4.29), R3 é a reação de reforma de metano (4.30) e R4 é a reação de deslocamento água-gás (4.31). Observa-se que das 4 reações analisadas a única reação de caráter exotérmico em toda a faixa de temperatura analisada é a reação R4 correspondente à reação de deslocamento água-gás (WGS). Na Figura 4.18, mostra-se a variação das constantes de equilíbrio de cada uma das reações em função da temperatura.

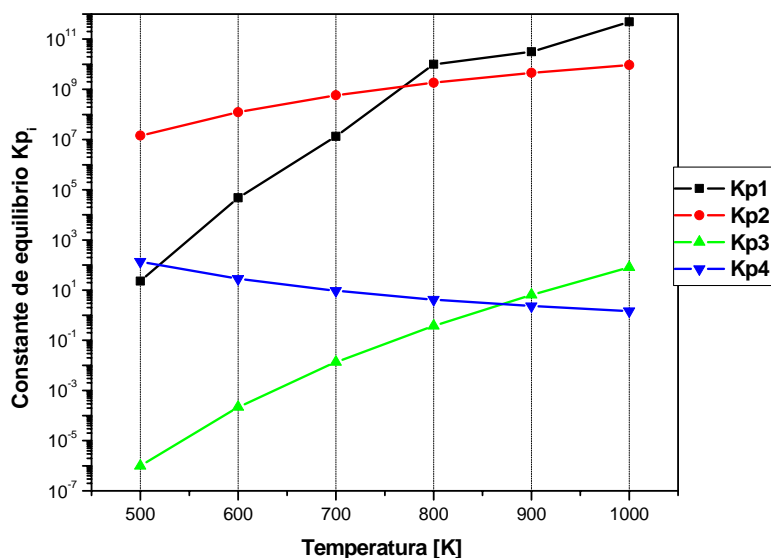


Figura 4.18 – Variação da constante de equilíbrio K_{p_i} em função da temperatura para as 4 reações analisadas.

O subíndice “i” representa o número correspondente a cada reação R_i representadas na Figura 4.17. Na região de baixa temperatura ($T < 700$ K), os valores das constantes de equilíbrio na Figura 4.18, mostram que o equilíbrio das reações R1 (reforma a vapor de etanol), R2 (decomposição de etanol) e R4 (deslocamento água-gás) desloca-se no sentido dos produtos ($K_{pi} > 1$). Por outro lado, o equilíbrio da reação R3 (reforma de metano) desloca-se na direção dos reagentes ($K_{p3} < 1$). O comportamento exotérmico advém da importância relativa da reação R4 (deslocamento água-gás) na variação total da entalpia. Como em baixa temperatura esta reação favorece produtos e é exotérmica, isto confirma a explicação anterior sobre o comportamento global exotérmico da reforma a vapor na região de baixa temperatura.

Na região de alta temperatura ($T > 700$ K), os comportamentos das reações R3 (reforma de metano) e R4 (troca-água gás) inverte-se. R3 passa a favorecer produtos e R4 passa a favorecer reagentes. O equilíbrio das reações R1, R2 e R3 passa a favorecer a formação dos produtos H_2 , CH_4 , CO e CO_2 . A concentração de CH_4 praticamente desaparece por ação da reação R3 (reforma de metano). A reação R4 passa a favorecer CO e H_2O e com isso reduz-se o seu caráter exotérmico. Desta forma, diminui a importância da reação R4 e a reação global torna-se endotérmica.

4.4 Análise global

Nesta seção, apresenta-se os resultados globais das taxas de transferência de calor e define-se a eficiência global do sistema reformador-célula a combustível.

Na Figura 4.19, mostra-se as taxas de transferência de calor para o reformador (endotérmico) (\dot{Q}_{ref}), para o evaporador (\dot{Q}_{evap}) e a taxa total (soma das duas) para uma temperatura de reforma de 900 K. Esta taxa de transferência de calor total deve ser fornecida pela fonte de calor externa, por exemplo, um queimador (\dot{Q}_{qp}). Nesta figura, observa-se que a taxa de transferência de calor necessária no evaporador é maior que a taxa de transferência de calor que se deve fornecer no reformador. A operação no ponto termoneutro tem a vantagem de potencialmente reduzir a zero a taxa de transferência de calor para o reformador. Entretanto, no momento em que a cinética de reação é levada em consideração, as condições de equilíbrio termodinâmico passam a ser condições limites e alguma taxa de transferência de calor ao reformador será provavelmente necessária.

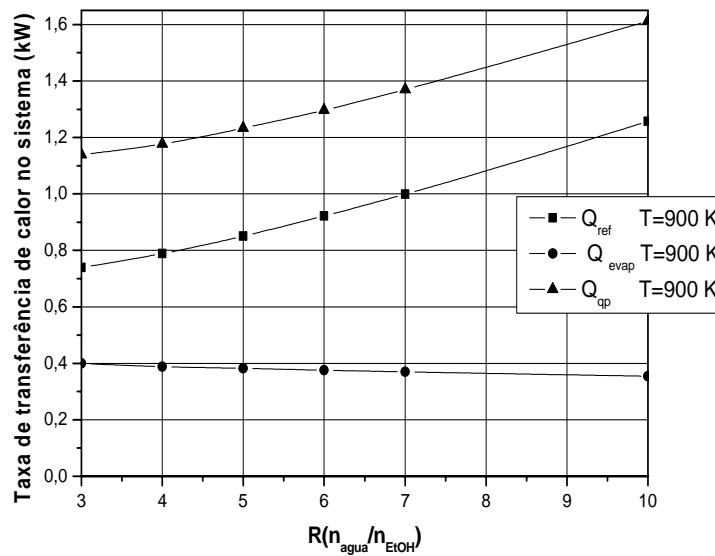


Figura 4.19 - Taxas de transferência de calor em função da razão molar água/etanol para T=900 K.

A eficiência global do sistema é calculada levando em consideração a potência elétrica gerada, a energia térmica que entra no reformador na forma de etanol e a taxa de transferência de calor fornecida externamente no evaporador e no reformador para que aconteça o processo. Esta eficiência é calculada por

$$\eta_{ref} = \frac{\dot{W}_{el}}{\dot{m}_{EtOH} PCI_{EtOH} + Q_{qp}} \quad (4.33)$$

onde, η_{ref} é a eficiência global do sistema reformador-PEM, \dot{W}_{el} é a potência gerada pela célula combustível proporcional à quantidade de hidrogênio produzida na reforma e \dot{Q}_{qp} é a taxa de transferência de calor total que deve ser fornecida ao evaporador e ao reformador.

O poder calorífico inferior é adotado como referência do potencial de uso do etanol como fonte de energia. Embora outros valores possam ser tomados como referência para o cálculo de eficiências (Lutz et al.,2003), estas possibilidades não serão exploradas aqui.

Na Figura 4.20, mostra-se a eficiência global em função da temperatura de reforma para diferentes razões molares água-etanol. Observa-se que as maiores eficiências são encontradas em altas temperaturas e baixas razões molares. As altas temperaturas favorecem a formação de hidrogênio que tende ao valor máximo de 6 moles de H₂ por mol de etanol. Por outro lado, em altos valores de R, apesar da formação de hidrogênio ser favorecida, aumenta a proporção de

água no sistema, aumentando a taxa de transferência de calor total. Portanto, a eficiência aumenta com a diminuição de R . Na faixa de valores calculados, para $T = 900\text{ K}$ e $R = 3$ encontrou-se um valor de eficiência global $\eta_{ref} = 78,88\%$. Aumentando a razão R para reduzir a formação de carbono sólido, por exemplo, adotando $R = 6$, a eficiência global torna-se $\eta_{ref} = 70\%$.

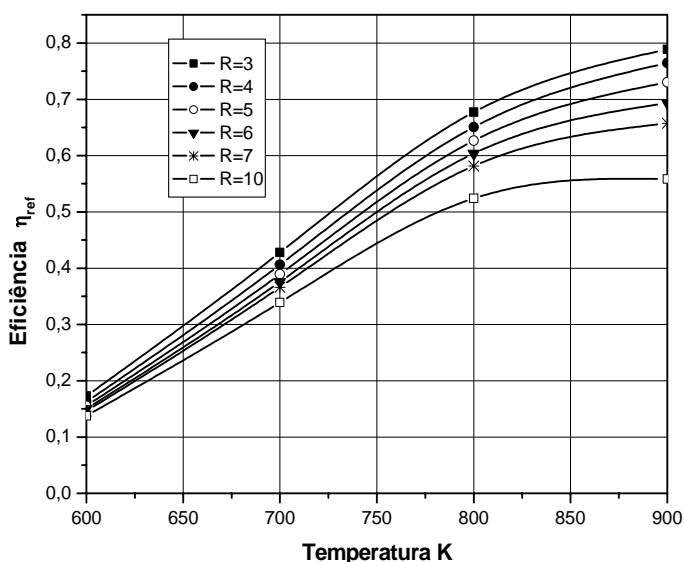


Figura 4.20 - Eficiência global do conjunto reformador-célula a combustível em função da temperatura de reforma para diferentes valores da razão molar água-etanol.

A fonte de calor externa, para que o sistema se torne autônomo, deverá ser um processo de combustão. Este processo pode ser alimentado com etanol ou com outro combustível disponível, como gás natural, em combustão com ar. Na Figura 4.21, mostra-se a vazão mássica mínima do combustível que deve ser utilizado neste queimador externo para gerar a energia necessária do processo de reforma, considerando como combustíveis o etanol e o metano (este último para representar o gás natural).

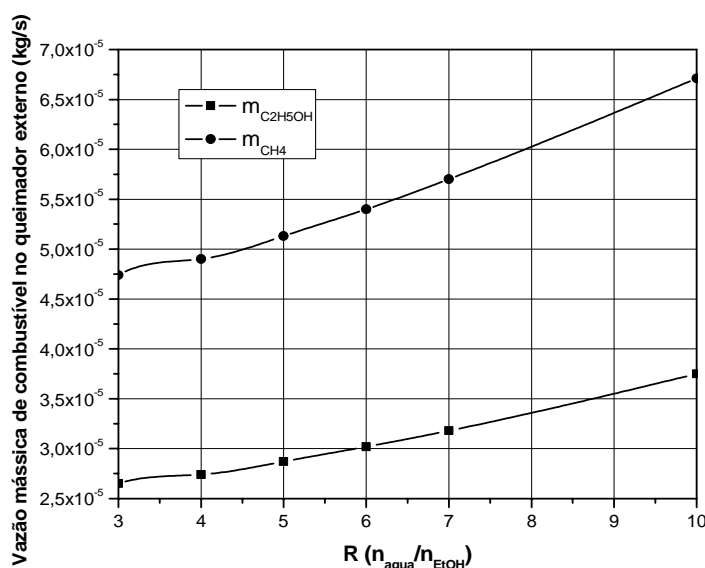


Figura 4.21 - Vazão mássica de combustível no queimador externo para $T_{ref}=900$ K.

Observa-se que a vazão necessária de etanol é aproximadamente a metade da vazão requerida de metano. Ainda, considerando que a densidade do etanol líquido é muitas vezes maior que a do metano, verifica-se a maior vantagem no armazenamento do etanol que é requerido pelo processo. A desvantagem do etanol está no projeto de um sistema de combustão que seja eficiente, compacto e confiável.

Em conclusão, a faixa de operação adequada está entre 800 K e 900 K para $R > 3$. Em temperaturas menores que 800 K, encontrou-se grandes quantidades de metano nos produtos, sendo este indesejável no processo de reforma de etanol, pois não é efetiva a conversão para hidrogênio.

Em temperaturas maiores que 900 K ocorre uma maximização da concentração de hidrogênio, porém, existe também um aumento da concentração de CO. Ainda, em temperaturas elevadas ocorre um maior risco de deterioração do catalisador por sinterização e formação de trincas e podem existir problemas relacionados com a resistência mecânica em altas temperaturas do material dos tubos. Portanto, recomenda-se que a reforma ocorra entre 800 K e 900 K.

A seguir, analisa-se o evaporador e o reformador com o objetivo de dimensionamento das tubulações.

5 PROJETO DO EVAPORADOR

5.1 Modelagem do reformador de etanol

Neste capítulo, apresenta-se a modelagem matemática do evaporador de água e de etanol. Com este modelo, baseado nas equações de conservação da massa e da energia térmica, busca-se estimar o comprimento de tubo necessário para satisfazer as condições de operação do evaporador.

Na Figura 5.1, apresenta-se um esquema do reformador como um tubo reto dividido em quatro regiões. A primeira região contém o escoamento da fase líquida subresfriada (liq), a segunda região contém uma mistura de líquido e vapor saturado (sat), a terceira região contém o escoamento de vapor superaquecido (sup) e a última região contém o escoamento onde ocorre a reação de reforma (ref).

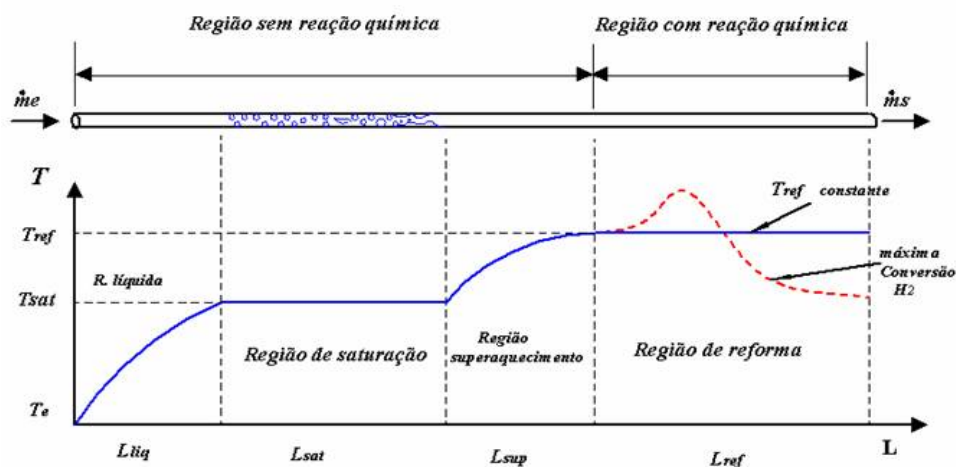


Figura 5.1 - Conceito de reformador de etanol.

Este mesmo esquema aplica-se à água e ao etanol individualmente. Assume-se que os dois fluidos são aquecidos, evaporados e superaquecidos separadamente e, então, são misturados e escoam pela região de reforma. Esta hipótese é assumida com o intuito de simplificar o dimensionamento. A operação com os fluidos misturados já em fase líquida apresenta algumas vantagens do ponto de vista de obter-se um sistema menor, mas esta não será analisada neste trabalho e é deixada como sugestão para análise em trabalhos futuros.

5.2 Modelagem do evaporador

Na Figura 5.2, mostra-se o esquema geral do evaporador, onde o fluido de trabalho (água ou etanol) recebe energia de uma fonte de calor externa (queimador poroso); e entra em ebulição, vaporizando-se totalmente e superaquecendo até atingir a temperatura da reação de reforma no reator catalítico.

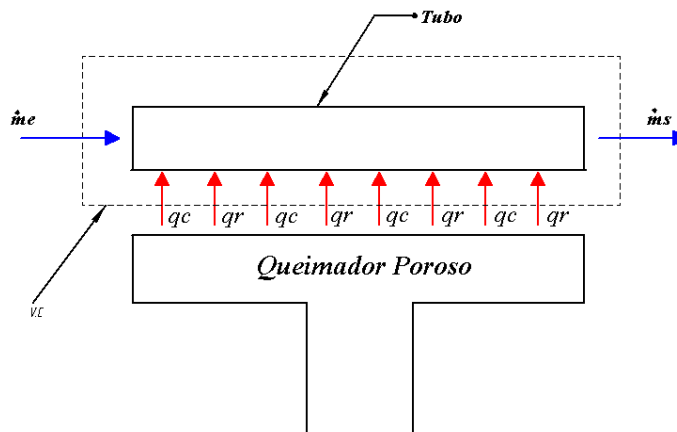


Figura 5.2 – Esquema do volume de controle do evaporador.

A Figura 5.2 mostra os fluxos e condições de entrada e de saída do evaporador. Nesta figura, \dot{m}_e e \dot{m}_s são os fluxos mássicos de entrada e saída no evaporador (kg/s); q_r é o fluxo de calor radiante externo (kW/m^2) e q_c é o fluxo de calor convectivo externo (kW/m^2). Cada região do evaporador foi modelada, separadamente e o comprimento total do evaporador é calculado por:

$$L_{Total} = L_{liq} + L_{Sat} + L_{Sup} \quad (5.1)$$

onde L_{total} é o comprimento total de tubo e L_{liq} , L_{sat} e L_{sup} representam os respectivos comprimento de cada região como mostrado na Figura 5.1.

5.3 Análise da região líquido subresfriado

Na análise desta primeira região do evaporador, considerou-se que o líquido entra a temperatura ambiente (T_e) e ganha calor sensível até atingir a temperatura de saturação (T_{sat}), como se observa na Figura 5.1. A seguir, apresenta-se os balanços de massa e energia para obter a formulação correspondente desta região do evaporador.

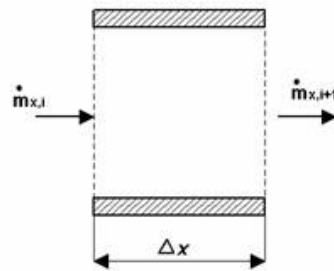


Figura 5.3 - Volume de controle para o balanço de massa.

5.3.1 Equações de conservação

As equações de conservação utilizadas são as equações da conservação da massa e a da conservação da energia térmica. Não será avaliada a equação da conservação da quantidade de movimento linear. A pressão será assumida constante. A seguir, as equações são derivadas e apresentam-se as principais hipóteses simplificativas.

5.3.1.1 Conservação da massa

A forma integral da equação de conservação da massa para um volume de controle estacionário fornece,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV + \int_A \rho \vec{v} \cdot \hat{n} dA = 0 \quad (5.2)$$

Aplicando esta equação ao volume de controle com comprimento Δx ao longo do evaporador conforme mostrado na Figura 5.3, tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Delta x} \left(\int_A \rho dA \right) dx + \int_{A_{x+\Delta x}} \rho u_{x+\Delta x} dA - \int_{A_x} \rho u_x dA = 0 \quad (5.3)$$

O primeiro termo do lado esquerdo representa a variação com o tempo da massa dentro do volume de controle, o segundo termo representa a vazão mássica cruzando a área do escoamento normal à direção x na posição $x+\Delta x$, sendo u a componente x do vetor velocidade, o terceiro termo representa a vazão mássica cruzando a área do escoamento normal à direção x na posição x .

Definindo as variáveis médias

$$\langle \rho \rangle_A = \frac{1}{A} \int_A \rho dA \quad (5.4)$$

$$\langle \rho u \rangle_A = \frac{1}{A} \int_A \rho u dA \quad (5.5)$$

e rearranjando a equação (5.3), tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Delta x} \langle \rho \rangle_A A dx + \langle \rho u \rangle_{A_{x+\Delta x}} A_{x+\Delta x} - \langle \rho u \rangle_{A_x} A_x = 0 \quad (5.6)$$

Dividindo a equação (5.6) por Δx e tomando o limite quando $\Delta x \rightarrow 0$, obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho \rangle_A A + \frac{\partial}{\partial x} \langle \rho u \rangle_A A = 0 \quad (5.7)$$

Para o escoamento em regime permanente, e definindo-se

$$\dot{m}_x = \langle \rho u \rangle_A A \quad (5.8)$$

tem-se

$$\frac{d}{dx} \dot{m}_x = 0 \quad (5.9)$$

onde \dot{m}_x é a vazão mássica na direção x . Integra-se a equação (5.9) para um volume de controle com comprimento L_{Total} , obtém-se

$$\dot{m}_{x,i+1} = \dot{m}_{x,i} \quad (5.10)$$

A seguir apresenta-se a formulação para a equação da conservação da energia.

5.3.1.2 Conservação da energia

A forma integral da equação da conservação da energia para um volume de controle estacionário fornece.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho e dV + \int_A (e + pv) \rho \vec{v} \cdot \hat{n} dA = \dot{Q} - \dot{W} \quad (5.11)$$

onde a energia específica e possui componentes de energia cinética, potencial e interna, \dot{Q} representa taxa de transferência de calor ganho pelo fluido e \dot{W} é taxa de produção de trabalho pelo fluido, excluindo o trabalho de compressão.

Aplicando esta equação ao volume de controle com comprimento Δx ao longo do evaporador, conforme mostrado na Figura 5.4, tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Delta x} (\rho e dA) dx + \int_{A_{x+\Delta x}} (e + pv) \rho u_{x+\Delta x} dA - \int_{A_x} (e + pv) \rho u_x dA = \dot{Q} - \dot{W} \quad (5.12)$$

O primeiro termo do lado esquerdo representa a variação com o tempo da energia dentro do volume de controle, o segundo termo representa o fluxo de energia cruzando a área do escoamento normal à direção x na posição $x + \Delta x$, sendo u o componente x do vetor velocidade, mais a potência de compressão, o terceiro termo representa o fluxo de energia cruzando a área do escoamento normal à direção x na posição x , mais a potência de compressão, o primeiro termo do lado direito representa a taxa de transferência de calor que entra no volume de controle e o segundo termo representa a taxa de trabalho gerado, excluindo o trabalho de compressão.

Definindo as variáveis médias

$$\langle \rho e \rangle_A = \frac{1}{A} \int_A \rho e dA \quad (5.13)$$

$$\langle \rho hu \rangle_A = \frac{1}{A} \int_A \rho h u dA \quad (5.14)$$

substituindo (5.13), (5.14) em (5.12) e utilizando-se a entalpia $h = (e + \frac{p}{\rho})$ na expressão resultante, obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Delta x} \langle \rho e \rangle_A A dx + \langle \rho hu \rangle_{A_{x+\Delta x}} A_{x+\Delta x} dA - \langle \rho hu \rangle_{A_x} A_x dA = \dot{Q} - \dot{W} \quad (5.15)$$

Após, dividindo por Δx e tomando-se o limite quando $\Delta x \rightarrow 0$ na expressão resultante, obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho e \rangle_A A + \frac{\partial}{\partial x} \langle \rho hu \rangle_A A = \dot{Q}' - \dot{W}' \quad (5.16)$$

sendo a taxa de transferência de calor avaliada por unidade de comprimento. Negligenciando a contribuição de efeitos viscosos na taxa de produção de trabalho, isto é, negligenciando a dissipação viscosa, tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho e \rangle_A A + \frac{\partial}{\partial x} \langle \rho hu \rangle_A A = \dot{Q}' \quad (5.17)$$

Define-se

$$h \dot{m}_x = \langle \rho hu \rangle_A A \quad (5.18)$$

e, para um escoamento em regime permanente, obtém-se

$$\frac{d}{dx} h \dot{m}_x = \dot{Q}' \quad (5.19)$$

onde h é a entalpia média do escoamento nas respectivas áreas do escoamento. Assumindo que o fluido é incompressível, $dh \approx c_p dT$ e substituindo na equação (5.19), tem-se

$$\dot{m}_x c_p \frac{dT}{dx} = \dot{Q}' \quad (5.20)$$

A equação (5.20) modela a variação da energia do fluido em função do comprimento. A taxa de transferência de calor que aparece no lado direito inclui a transferência de calor axial no fluido e a transferência de calor interfacial entre o fluido e a superfície do tubo. Assumindo que existam condições de escoamento termicamente e hidrodinamicamente plenamente desenvolvidas e que o número de Peclet característico do escoamento é suficientemente alto (como será mostrado nos resultados) a transferência de calor axial por condução de calor no fluido será negligenciada. Analogamente, o fluido é considerado opaco à radiação térmica (coeficiente de absorção elevado). Assim, a única parcela de transferência de calor que permanece é a transferência de calor interfacial entre o escoamento e a superfície do tubo que será modelada como uma transferência de calor por convecção superficial em escoamento interno forçado.

A equação da conservação da energia térmica será integrada numericamente ao longo de x , utilizando a formulação de volumes finitos como mostrado na Figura 5.4:

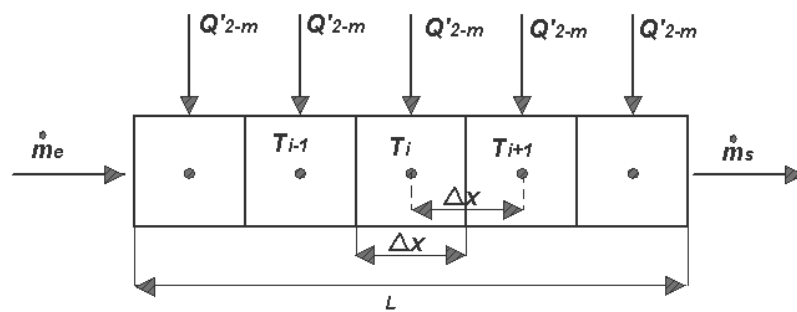


Figura 5.4 - Esquema de integração da equação da energia para o evaporador.

Integrando numericamente a equação (5.20) e fazendo $Q' = Q'_{2-m}$, (Maliska, 2004), obtém-se:

$$T_{m,i+1} = T_{m,i} + \frac{Q'_{2,m,i}}{\dot{m}_x c_p} \Delta x \quad (5.21)$$

O termo do lado esquerdo representa a temperatura média do fluido na posição $i+1$, o primeiro termo do lado direito é a temperatura média do fluido na posição i , e o segundo termo é constituído pelo fluxo de calor em função do comprimento, calculado da parede externa até o fluido ($Q'_{2,m,i}$) na posição i , Δx é o comprimento do volume de controle, \dot{m}_x a vazão mássica e C_p é o calor específico médio no volume de controle.

5.3.2 Modelo de transferência de calor

Na Figura 5.5, ilustra-se uma vista transversal da cavidade onde está inserido o tubo. Esta é formada por uma caixa metálica retangular isolada termicamente do ambiente externo. No seu interior, o tubo é aquecido por um queimador poroso que reveste uma das paredes da cavidade. O queimador poroso libera gás de combustão na temperatura T_f e emite calor por radiação da superfície na temperatura T_q .

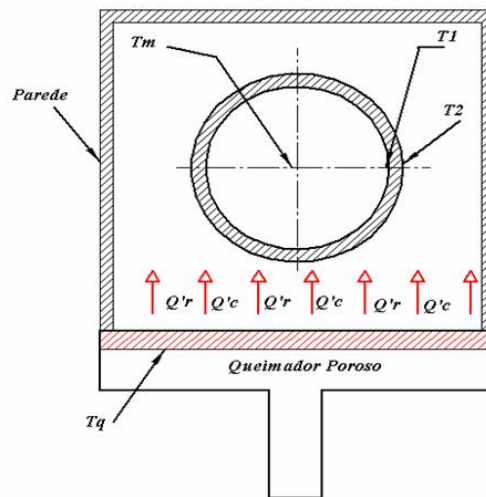


Figura 5.5 - Vista transversal do evaporador, mostrando a caixa externa o tubo do evaporador e o queimador poroso que fornece calor para o evaporador. Na figura, Q'_r é o fluxo de calor radiante (kW/m), Q'_c é o fluxo de calor convectivo (kW/m), T_m é a temperatura média do fluido (K), T_1 é a temperatura na parede no interior do tubo (K) e T_2 é a temperatura na parede externa do tubo (K).

A partir da Figura 5.5, fazendo o balanço de energia sobre o tubo, obtém-se a equação para calcular a taxa de transferência de calor por unidade de comprimento da parede externa do tubo para o fluido em escoamento interno $Q'_{2,m}$ em função das taxas de transferência de calor convectiva e radiante:

$$Q'_{2,m} = Q'_r + Q'_c \quad (5.22)$$

$$Q'_{2,m} = \frac{T_2 - T_m}{R'_{2,m}} \quad (5.23)$$

$$R'_{2,m} = \frac{1}{h_i p_i} + \frac{\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)}{2\pi k_t} \quad (5.24)$$

$$p_i = 2\pi R_i \quad (5.25)$$

onde $R'_{2,m}$ é a resistência térmica global composta pela resistência a transferência de calor por convecção e a transferência de calor por condução. Estas dependem do coeficiente de transferência de calor por convecção h_i (kW/K.m²) e da condutividade térmica k_t (kW/K.m), do material do tubo. Ainda, p_i é o perímetro interno do tubo que depende do radio interno R_i (m). Nesta formulação negligencia-se a transferência de calor axial ao longo das paredes do tubo.

Para calcular a taxa de transferência de calor por radiação térmica, assume-se que as superfícies são opacas, difusas e cinzas e faz-se ainda duas hipóteses simplificativas adicionais. Primeiro, assume-se que as paredes externas da câmara de aquecimento são perfeitamente isoladas termicamente, de forma que a superfície da parede será considerada rerradiante. Em segundo lugar, adota-se os fatores de forma bidimensionais para modelar a transferência de calor entre as superfícies. Com isto, negligencia-se a transferência de calor radiante tridimensional na câmara de aquecimento, mas simplifica-se consideravelmente a solução do problema. Com estas hipóteses, a taxa de transferência de calor por radiação é

$$Q'_r = \frac{\sigma(T_q^4 - T_2^4)}{R'_r} \quad (5.26)$$

onde $\sigma = 5,6697 \times 10^{-11}$ (kW/m².K⁴) é a constante de Stefan-Boltzmann, T_q é a temperatura superficial do queimador poroso (K), T_2 é a temperatura na superfície externa no tubo (K), e R'_r é a resistência térmica de radiação que existe entre a superfície do queimador e a superfície externa do tubo.

A taxa de transferência de calor por convecção entre os gases provenientes do queimador e o tubo do reformador é calculada por

$$Q'_c = \frac{(T_F - T_2)}{R'_e} \quad (5.27)$$

$$R_e' = \frac{1}{h_e p_e} \quad (5.28)$$

$$p_e = 2\pi R_e \quad (5.29)$$

onde h_e é o coeficiente de transferência de calor por convecção externo ao tubo ($\text{kW/m}^2\text{K}$), p_e é o perímetro externo, que depende do raio externo do tubo R_e (m), e T_F é a temperatura do fluido.

Assumindo que os gases de combustão deixam o queimador em equilíbrio térmico com o sólido, $T_F = T_q$.

5.3.3 Modelo para o queimador poroso

Os queimadores porosos produzem calor de processo através da combustão de gás combustível e ar pré-misturados. São formados por uma estrutura cerâmica rígida na forma de uma espuma. Nos poros da estrutura sólida ocorrem as reações químicas de combustão, havendo conversão da energia química do combustível em energia térmica. As reações têm caráter homogêneo, ou seja, ocorrem na fase gasosa à medida que esta escoar no interior do meio. A energia produzida na fase gasosa é transmitida para a fase sólida através de um mecanismo de convecção superficial. Na fase sólida, a energia é transmitida axialmente por condução de calor através da fase sólida e por troca de radiação térmica entre as superfícies aquecidas de sólido e as mais frias situadas a montante e a jusante da chama. Na superfície externa do queimador, a energia térmica é transmitida ao ambiente pelos mecanismos de radiação e convecção. Na Figura 5.6, apresenta-se uma fotografia de um queimador poroso radiante de laboratório em operação e um esquema mostrando os mecanismos de transferência de calor. No queimador mostrado na foto, a mistura reagente de ar e combustível entra pelo lado esquerdo, escoar e sofre combustão no interior da espuma cerâmica e deixa o queimador pelo lado direito. No esquema estão representados a velocidade média dos reagentes u_m , a frente de chama e as parcelas de transferência de calor a montante e a jusante da chama. Esta concepção de queimador radiante é formada por duas placas cerâmicas com tamanho de poros diferentes (região de pré-aquecimento - RP e região de estabilização de chama - REC), com o objetivo de facilitar a estabilização da chama na interface entre as duas placas (Pereira, 2002), aumentando a faixa de potências térmicas de operação do queimador.

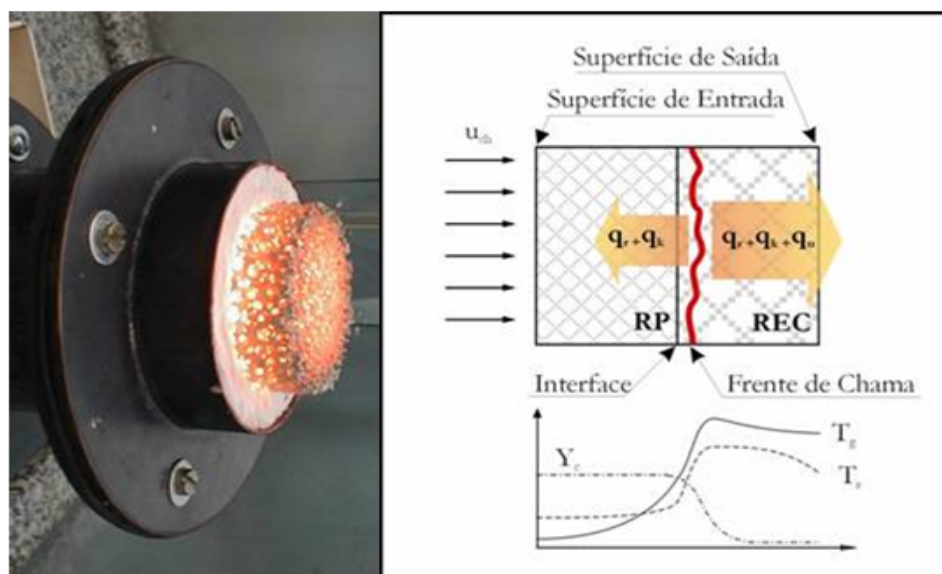


Figura 5.6 - Foto de um queimador poroso radiante em operação e esquema mostrando as transferências de calor internas no queimador (extraído de Pereira, 2002).

O funcionamento do queimador poroso não será discutido aqui. Informações detalhadas podem ser encontradas em Pereira (2002) e Catapan et al. (2004). O interesse neste trabalho está no uso do queimador como fonte de calor para suprir energia térmica para a mudança de fase dos reagentes e para as reações endotérmicas de reforma. Para o uso do queimador como fonte de calor, deve-se especificar a sua potência térmica de operação (total) e a sua temperatura superficial. Estes parâmetros definem a vazão de ar e a vazão de combustível a serem utilizados e definem também a característica de eficiência de radiação na qual operará o equipamento. A eficiência de radiação é a razão entre a taxa de transferência de calor por radiação do queimador para o ambiente e a taxa total de geração de energia térmica no queimador (a combustão do combustível é completa na presença de excesso de ar). Na Figura 5.7, mostra-se o diagrama de regime de operação de um queimador poroso operando em ambiente aberto (Catapan et al., 2004).

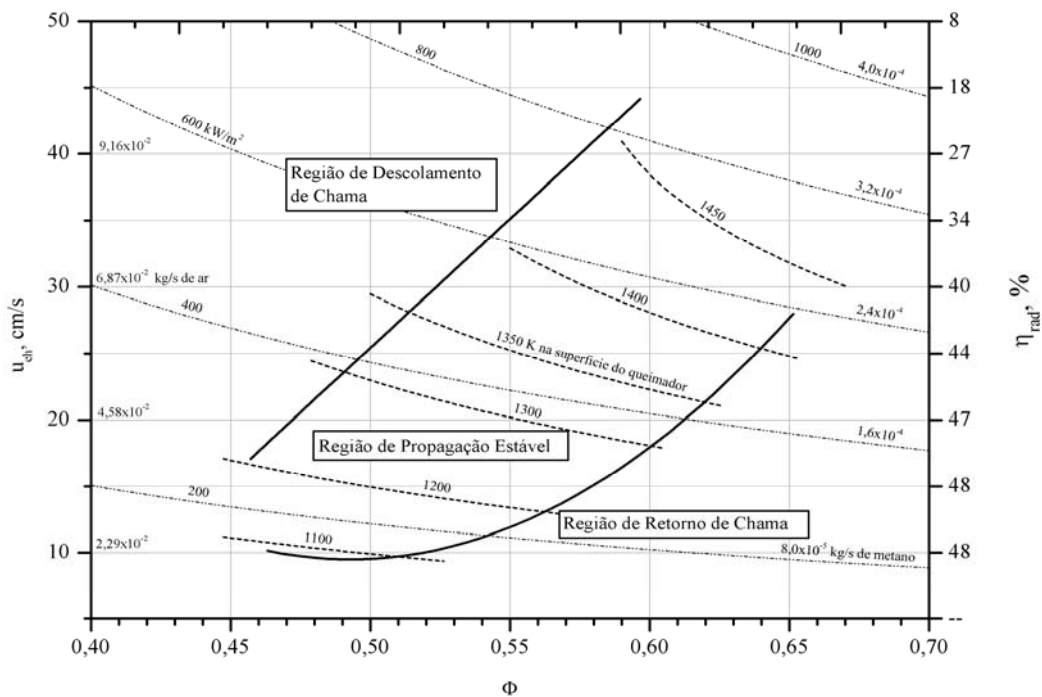


Figura 5.7 – Diagrama de regime de operação de um queimador poroso (Catapan et al., 2004).

Neste diagrama, o eixo vertical à esquerda é a velocidade média de entrada dos reagentes, que é equivalente à velocidade de chama laminar estabilizada no queimador u_{ch} (cm/s). O eixo horizontal é a razão de estequiometria, ou seja, a relação entre a razão massa de ar/massa de combustível no queimador e a razão massa de ar/massa de combustível estequiométrica para o combustível (assumido como metano). As curvas em linha cheia no interior da figura, ao redor da região definida como Região de Propagação Estável, definem os limites máximo e mínimo de operação estável do queimador. As linhas tracejadas e traço ponto no interior do queimador definem a temperatura superficial (K) e a potência térmica total (kW/m^2), respectivamente. Nota-se que a potência térmica total relaciona-se diretamente com a vazão de gás combustível (metano), através da entalpia de reação padrão a 298 K, ou, poder calorífico inferior do gás. Observa-se também na figura que os pares de potência térmica total e temperatura superficial não podem ser arbitrariamente escolhidos, mas devem estar na região de propagação estável para que sejam possíveis. O eixo vertical a direita mostra a eficiência de radiação do queimador. Em queimadores porosos radiantes, usualmente, deseja-se maximizar esta eficiência durante a operação (Catapan et al., 2004).

O diagrama mostrado na Figura 5.7 será utilizado para a escolha de um ponto de operação de temperatura superficial e potência térmica e para calcular a velocidade dos gases quentes que

saem do queimador poroso. No momento, não se possui um diagrama disponível para a operação do queimador poroso em ambiente confinado. Porém, resultados preliminares indicam que o queimador opera aproximadamente de forma semelhante tanto em ambiente confinado como em ambiente aberto (Catapan et al., 2005). Por isso, o diagrama medido para ambiente aberto será utilizado. Adotou-se como ponto de operação a temperatura superficial do queimador $T_q = 1100$ K e relação de equivalência $\Phi = 0,5$, o que implica em potência térmica total um pouco abaixo de 600 kW/m^2 . Este valor de temperatura foi escolhido por ser julgado suficiente para o processo sendo estudado e por julgar que a eficiência de radiação da ordem de 42% é suficientemente alta. A vazão de gás saindo do queimador inclui as vazões de gás combustível e ar. Assim, o balanço de massa no queimador fornece

$$\dot{m}_g = \dot{m}_a + \dot{m}_{comb} \quad (5.30)$$

A razão de estequiometria com base na massa de combustível, é definida por

$$\Phi = \frac{\left(\frac{\dot{m}_{comb}}{\dot{m}_{ar}} \right)}{\left(\frac{\dot{m}_{comb}}{\dot{m}_{ar}} \right)_{st}} \quad (5.31)$$

onde $(\dot{m}_{comb} / \dot{m}_{ar})$ é a relação entre a massa de combustível e ar no queimador e o subíndice st significa a relação estequiométrica. O combustível utilizado é metano e assim, $(\dot{m}_{comb} / \dot{m}_{ar})_{st} = 5,83 \times 10^{-2}$.

Para uma área superficial do queimador escolhida como $A_q = 2,25 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ e a partir do diagrama de regime da Figura 5.7, obtém-se $\dot{m}_{comb} = 1,001 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$. A partir da razão de estequiometria, tem-se $\dot{m}_{ar} = 3,435 \times 10^{-2} \text{ kg/s}$. Substituindo os valores das vazões mássicas na equação (5.30) obtém-se a vazão de gás

$$\dot{m}_g = 3,53 \times 10^{-2} \text{ kg/s}$$

A velocidade do gás que sai do queimador é dada por

$$u_g = \frac{\dot{m}_g}{\rho_g(T_q) A_q} \quad (5.32)$$

Assume-se que o gás deixa o queimador em equilíbrio térmico com o sólido (Pereira e Oliveira, 2004). Assim, a massa específica do gás é função da temperatura superficial do queimador. Para o valor de operação adotado, tem-se $\rho_g(T_q) = 0,2942 \text{ kg/m}^3$. Substituindo os valores m_g, ρ_g, A_q na equação (5.32), tem-se o valor da velocidade do gás que sai do queimador.

$$u_g = 5,34 \text{ m/s}$$

Assume-se que o gás quente escoar com este valor de velocidade em escoamento cruzado sobre o tubo do evaporador.

5.3.4 Dimensionamento da região de líquido subresfriado

O dimensionamento é feito com base nas equações de conservação da massa e da energia térmica através do uso de correlações adequadas para os coeficientes de transferência de calor por convecção e resistências equivalentes de transferência de calor. A seguir, descreve-se este dimensionamento e aplica-se ao sistema com água. O dimensionamento para o etanol é apresentado ao final do capítulo.

5.3.4.1 Dados operacionais do evaporador

Na Tabela 5.1, apresenta-se as variáveis selecionadas que são utilizadas no cálculo do comprimento desta primeira região do evaporador, baseados na potência elétrica de 1 kW.

Tabela 5.1 - Dados Operacionais do evaporador.

Discriminação	Símbolo	Quantidade
Vazão mássica da água	\dot{m}_{agua}	$5,21 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$
Temperatura de entrada da água	T_e	298 K
Temperatura de saída da água	T_s	375,35 K
Pressão de Trabalho	P	111,5 kPa
Diâmetro interno Tubo	D_i	$4,2 \times 10^{-3} \text{ m}$
Diâmetro externo Tubo	D_e	$5 \times 10^{-3} \text{ m}$
Condutividade do material tubo	k_t	$23 \times 10^{-3} \text{ kW/m.K}$
Emissividade do tubo	ε_t	0,9
Emissividade do Queimador	ε_q	1
Temperatura superficial do queimador	T_q	1200 K

O material selecionado para o tubo é o aço inox AISI 302 estirado a frio de diâmetro comercial, com condutividade térmica citada na Tabela 5.1 (Mills, 1997). A vazão mássica da água para produzir 1kW elétrico na célula combustível é calculada na seção 4.3. Para o dimensionamento do evaporador será utilizada uma vazão maior visando gerar uma maior potência no futuro. A temperatura de entrada é a temperatura ambiente e a temperatura de saída corresponde à temperatura de saturação na pressão indicada na Tabela 5.1. Os fatores de forma para a radiação foram selecionados de acordo com as geometrias envolvidas: queimador, parede e tubo (Howell, 2001). Os valores de emissividades foram escolhidos para aço inox oxidado, similarmente a temperatura da superfície do queimador foi selecionada do diagrama de operação deste tipo de queimador (Catapan et al., 2004). Na seção seguinte calculam-se os coeficientes de transferência de calor convectivo interno e externo.

5.3.4.2 Cálculo do coeficiente convectivo externo

Para o cálculo do coeficiente de transferência de calor por convecção externo (h_e), utilizou-se a correlação do escoamento transversal externo sobre um cilindro proposta por Hilpert (Incropera e DeWitt, 1998).

$$\bar{Nu}_{D_e} = \frac{\bar{h}_e D_e}{k_g} = C \cdot Re_{D_e}^m \cdot Pr^{1/3} \quad (5.33)$$

onde as constantes C e m são função do número de Reynolds do escoamento externo (gases dos produtos da combustão que saem do queimador poroso). O número de Reynolds externo é calculado por

$$Re_{D_e} = \frac{\rho_g u_g D_e}{\mu_g} \quad (5.34)$$

Aproximou-se as propriedades termofísicas como as do ar a temperatura $T_g = 1200$ K, obtendo-se a viscosidade dinâmica $\mu_g = 4,662 \times 10^{-5}$ (kg/m.s), a massa específica $\rho_g = 0,2942$ (kg/m³) e a condutividade térmica $k_g = 7,576 \times 10^{-5}$ (kW/m.K).

A velocidade u_g calculada por (5.32) é distribuída uniformemente na superfície do queimador. Assume-se que quando o tubo está suficientemente próximo, esta é a velocidade de

corrente livre atingindo o tubo em escoamento cruzado. Assim, da equação (5.34) obtém-se $Re_{D_e} = 160,50$.

Com o valor do Reynolds externo (Re_{D_e}) são selecionados os valores das constantes C e m os quais serão utilizadas na equação (5.33), apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Constantes da correlação empírica de Hilpert. (Incropera e De Witt, 1998)

Re_{D_e}	C	m	Pr
160,50	0,683	0,466	0,7222

Substituindo os valores da Tabela 5.2 na equação (5.33), obtém-se o valor do número de Nusselt médio

$$\bar{Nu}_{D_e} = 7,45 \quad (5.35)$$

Com este valor \bar{Nu}_{D_e} calcula-se o valor de h_e mediante a equação (5.33)

$$\bar{h}_e = \frac{\bar{Nu}_{D_e} k_g}{D_e} \quad (5.36)$$

obtendo-se

$$\bar{h}_e = 11,28 \times 10^{-2} \text{ kW/m}^2\text{K} \quad (5.37)$$

Este é um valor relativamente baixo devido à baixa velocidade dos gases e é da ordem de magnitude de um coeficiente de convecção por convecção livre (Incropera e DeWitt, 1994).

5.3.4.3 Cálculo do coeficiente de convecção interno para a água

Para o cálculo do coeficiente de convecção interno ($h_{i,agua}$), foi assumido que a água, nesta primeira etapa, é mantida na fase líquida. O número de Reynolds é dado por

$$Re_{liq,agua} = \frac{G_{agua} \cdot D_i}{\mu_{agua,liq}} \quad (5.38)$$

onde

$$G_{agua} = \frac{\dot{m}_{agua}}{A_c} \quad (5.39)$$

onde $A_c = \frac{\pi}{4} D_i^2$, G_{agua} é o fluxo mássico da água (kg/s.m²). A viscosidade dinâmica $\mu_{liq,agua}$ (kg/m-s) é calculada como função da temperatura interna do fluido $T_{m,i}$ e a pressão especificada na Tabela 5.1. A simulação realizada mostrou que o número de Reynolds encontram-se na faixa de $Re_{liq,agua} < 2300$, como se mostra na Figura 5.8. Isto indica que o escoamento na região de liquido é laminar. O número de Reynolds tem um aumento ao longo da região de liquido subresfriado devido à diminuição da viscosidade dinâmica com a temperatura.

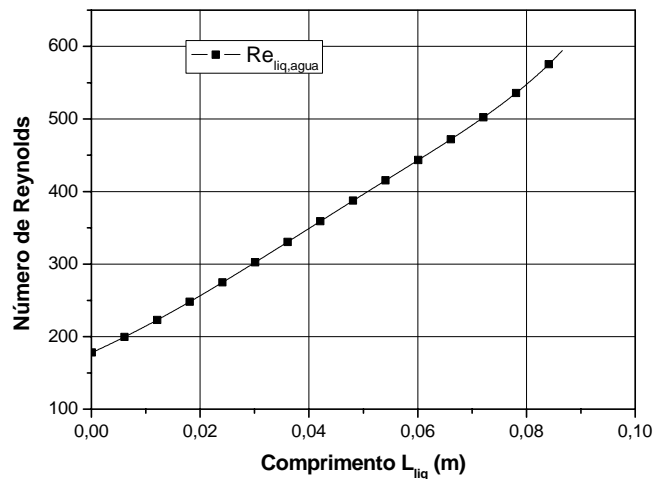


Figura 5.8 – Número de Reynolds ao longo da região de liquido subresfriado para $D_i = 4,2$ mm.

O valor do número de Reynolds encontrado indica que o escoamento está em regime laminar. Para o cálculo do coeficiente de convecção interno admite-se que o escoamento está completamente desenvolvido térmica e hidrodinamicamente. Adotando o número de Nusselt para a condição de temperatura prescrita tem-se

$$\bar{Nu}_D = \frac{\bar{h}_{liq,agua} D_i}{k_{agua}} = 3,657 \quad (5.40)$$

O valor do coeficiente de transferência de calor por convecção $h_{liq,agua}$ obtido da simulação, mostra-se na Figura 5.9

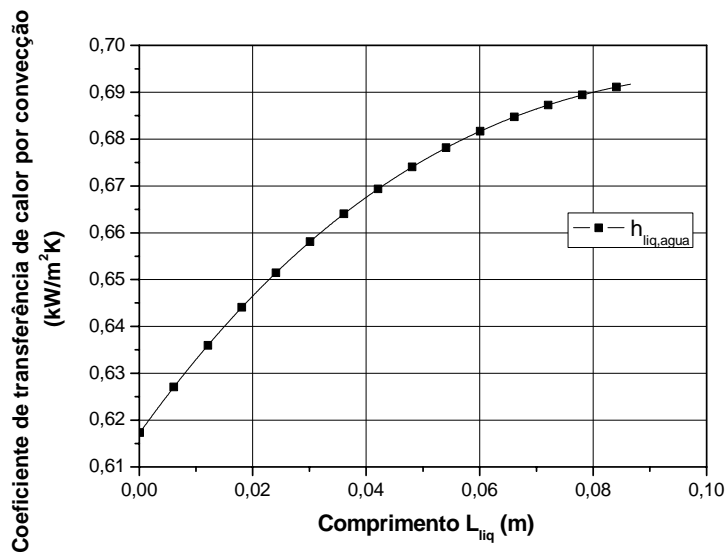


Figura 5.9 – Coeficiente de transferência de calor por convecção na região de fluido subresfriado $h_{liq,agua}$ (kW/m^2K).

5.3.4.4 Transferência de calor por radiação externa

A seguir, mostra-se o modelo de transferência de calor por radiação externa que atua sobre a superfície do tubo. A Figura 5.10 mostra as três superfícies que atuam na troca térmica: o queimador atua como fonte de calor, a parede metálica atua como superfície reradiante e a superfície do tubo recebe uma taxa líquida de transferência de calor. O modelo de transferência de calor por radiação assume que as superfícies são opacas, difusas e cinzas e pode ser representado por um circuito elétrico equivalente. Para tal circuito, identificou-se as resistências térmicas expressas em função dos fatores de forma da radiação e das emissividades das superfícies.

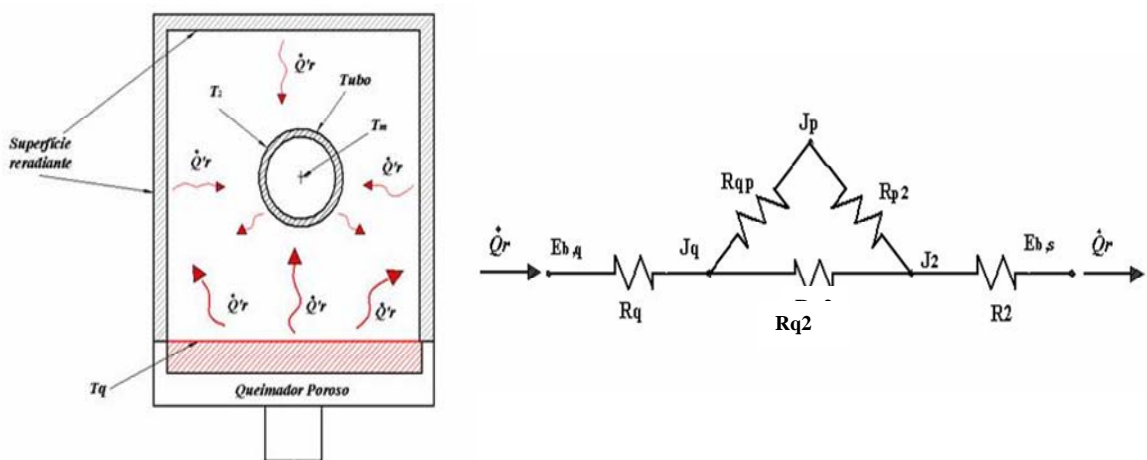


Figura 5.10 - Modelo de radiação e o circuito elétrico equivalente.

Na Figura 5.10, $E_{b,q}$ é o poder emissivo hemisférico total (integrado em todo os comprimentos de onda) do queimador, J_q é a radiosidade do queimador, J_p é a radiosidade da parede metálica, J_2 é a radiosidade do tubo, $E_{b,s}$ é o poder emissivo total do tubo, R_q é a resistência térmica superficial do queimador, R_{q2} é a resistência térmica de fator de forma do queimador para ao tubo, R_{p2} é a resistência térmica de fator de forma da parede ao tubo, R_2 é a resistência térmica superficial do tubo.

A taxa de transferência de calor líquida por radiação do queimador para o tubo é então obtida de

$$\dot{Q}_r = \frac{E_{b,q} - E_{b,2}}{R'_r} = \frac{\sigma(T_q^4 - T_2^4)}{R'_r} \quad (5.41)$$

onde

$$R'_r = R'_q + R'_{equiv} + R'_2 \quad (5.42)$$

$$R'_{p2} = \frac{1}{F_{q2}\pi D_e} \quad (5.43)$$

$$R'_{equiv} = \left[\frac{1}{R'_{qp} + R'_{p2} + R'_{q2}} \right]^{-1} \quad (5.44)$$

$$R'_q = \frac{1 - \varepsilon_q}{\varepsilon_q A'_q} \quad (5.45)$$

$$R'_2 = \frac{1 - \varepsilon_t}{\varepsilon_t \pi D_e} \quad (5.46)$$

$$R'_{q2} = \frac{1}{F_{q2} A'_q} \quad (5.47)$$

$$R'_{qp} = \frac{1}{F_{qp} A'_q} \quad (5.48)$$

Os valores das emissividades ε_i do tubo e do queimador são especificadas na tabela 4.1 de acordo com o tipo de material. Para os fatores de forma F_{ij} da radiação, assumiu-se, por simplicidade, uma geometria bidimensional, conforme esquematizado da Figura 5.11.

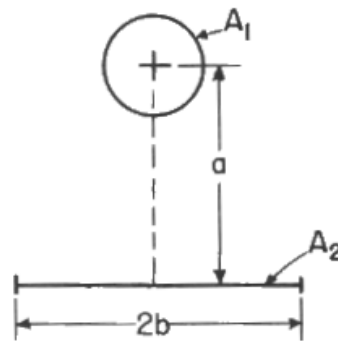


Figura 5.11 – Esquemas para obtenção dos fatores de forma na cavidade ($A_2=A_q$).

Adota-se as equações listadas por Howell (2001),

$$F_{q2} = \frac{D_e}{A_q'} \tan^{-1} \beta ; \quad \beta = \frac{A_q'}{2a} \quad (5.49)$$

$$F_{qp} = \frac{A_q' - D_e \tan^{-1} \beta}{A_q'} \quad (5.50)$$

$$F_{q2} = 1 - \frac{\tan^{-1} \beta}{\pi} \quad (5.51)$$

onde β é a relação entre a largura do queimador (A_q') e a distância entre a superfície do queimador e o tubo (a). Os valores utilizados são $a = 5 \times 10^{-2} m$ e $A_q' = 15 \times 10^{-2} m$.

5.3.4.5 Cálculo do comprimento do tubo da região de líquido subresfriado

Para o cálculo do comprimento realizou-se um programa em linguagem FORTRAN 6.0 que contém a formulação anteriormente descrita. A seguir descreve-se as etapas do algoritmo desenvolvido:

- 1) Especificar as propriedades termofísicas do fluido, o diâmetro do tubo e o incremento axial Δx .
- 2) Resolver o problema de troca de calor assumindo que a temperatura superficial do tubo é igual à temperatura de entrada $T(0)=T_e$.
- 3) Calcular o valor da temperatura superficial do tubo $T_{2,i}$ através do método Newton Raphson.

- 4) Calcular o fluxo de calor $\dot{Q}_{2,m}$ e a temperatura $T_{m,i+1}$.
- 5) Avaliar as condições de fluxo de calor total e temperatura final.
- 6) Obter o comprimento total L_{liq} .

A Figura 5.12 apresenta um diagrama de blocos do algoritmo utilizado.

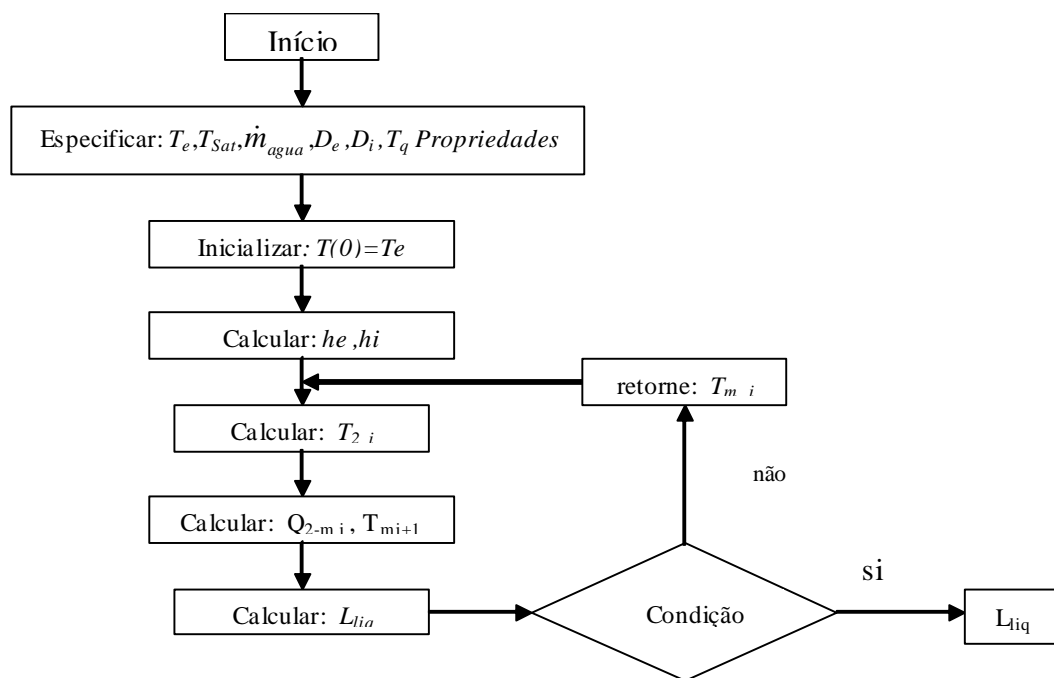


Figura 5.12 - Algoritmo para o cálculo do comprimento do tubo.

O valor de comprimento encontrado para a fase líquida e o calor absorvido pela água são

$$L_{liq} = 8,86 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$\dot{Q}_{liq} = 0,168 \text{ kW}$$

Na Figura 5.13, mostra-se os perfis de temperatura do reformador na região líquida. Na figura apresenta-se a temperatura do queimador (T_q), a temperatura superficial da parede do tubo ($T_{2,i}$) e a temperatura do fluido ($T_{m,i}$). Observa-se que a temperatura superficial do tubo aumenta a medida que a temperatura do fluido vai ganhando calor ao longo do comprimento. A temperatura superficial $T_{2,i}$ varia de 511 K na entrada até 593 K no final desta região (saída).

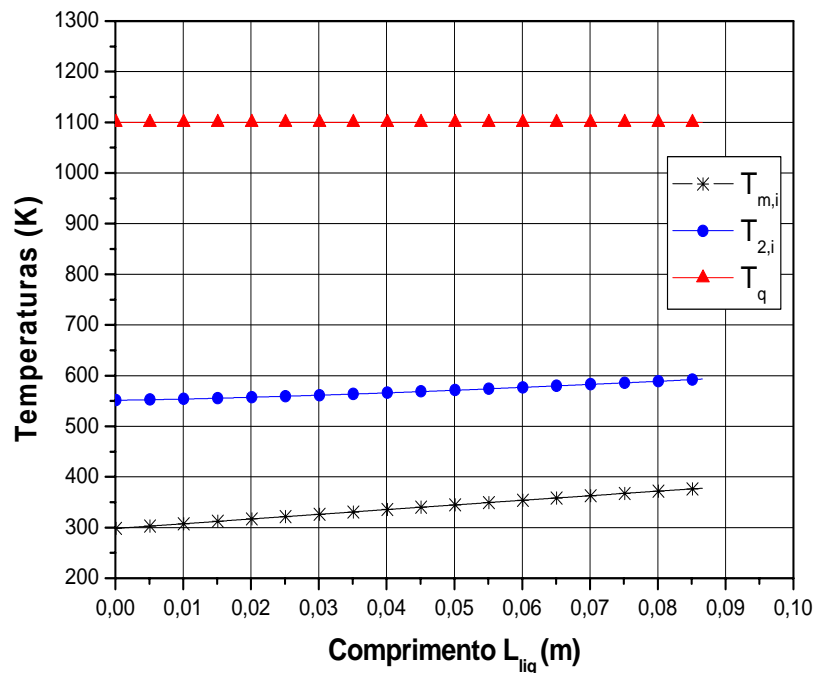


Figura 5.13 - Perfis das temperaturas da região líquida.

Observa-se também que as resistências à transferência de calor interna e externa são aproximadamente iguais. Devido às baixas vazões, obtém-se um coeficiente de convecção interno relativamente baixo. Por isso, as temperaturas na parede do tubo são excessivamente altas, indicando que provavelmente ocorre começo de ebulição nucleada em alguma região na superfície do tubo na região de escoamento subresfriado. Esta questão será abordada na seção correspondente ao escoamento com mudança de fase.

Na Figura 5.14, apresenta-se as taxas de transferência de calor total (\dot{Q}_{liq}) e as taxas de transferência de calor radiante (\dot{Q}_r) e convectivo (\dot{Q}_c). Os resultados obtidos do modelo mostraram que a transferência de calor por radiação (\dot{Q}_r) é maior que a transferência de calor por convecção (\dot{Q}_c).

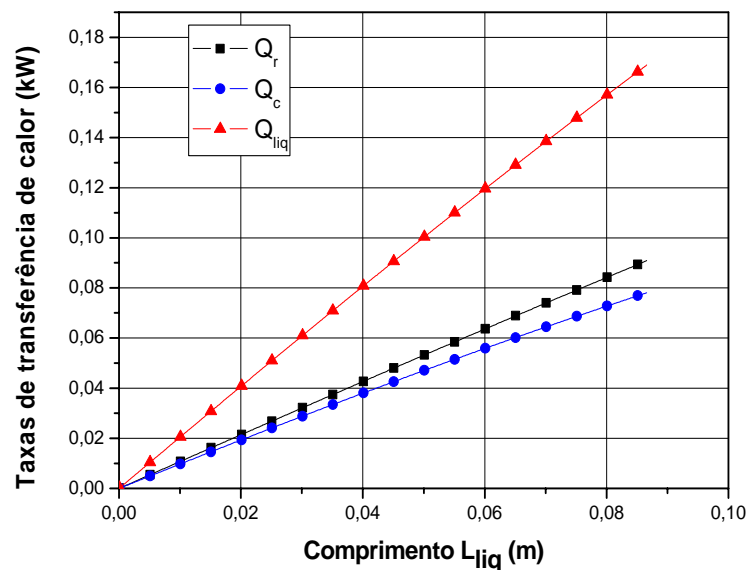


Figura 5.14 - Taxas de transferência de calor na região líquida.

A seguir, analisa-se a região de mudança de fase.

5.4 Análise da região de mudança de fase

Para o cálculo do comprimento de tubo para esta região de mudança de fase (líquido-vapor) foram empregadas correlações de ebulição convectiva que permitiram calcular o coeficiente de transferência de calor (h_{sat}). Na Figura 5.15, mostra-se um esquema da região de evaporação. Assume-se que o tubo é vertical e tem superfície interna lisa, ou seja, não possui intensificadores internos de transferência de calor por ebulição. Nesta região, o fluido entra no estado de líquido saturado ($x_{eq}=0$) e sai no estado de vapor saturado seco ($x_{eq}=1$). A Figura 5.16 (Collier e Thome, 1994; Lienhard e Lienhard, 2006; Carey, 1992) apresenta os regimes de ebulição em convecção forçada em tubo vertical com condição de contorno de fluxo de calor uniforme prescrito. Observa-se na figura que durante a evaporação, o escoamento atravessa sucessivamente os regimes de ebulição parcial de escoamento subresfriado, ebulição plenamente desenvolvida de escoamento subresfriado e ebulição de escoamento em condições de saturação. Neste último, identificam-se os regimes de escoamento de bolhas, escoamento de bolsões (slugs), escoamento anular, escoamento anular com penetração de gotas na fase gasosa e, após a secagem do filme de líquido na parede (dry-out), escoamento de névoa. O escoamento de névoa já apresenta temperaturas de vapor maiores que a de saturação e marca a transição para o escoamento monofásico de vapor. Collier e Thome (1994) observam também que para fluxos de calor

suficientemente elevados, alguns destes regimes podem não ocorrer e o escoamento pode atingir rapidamente uma condição de ebulição em filme na parede causando a secagem completa (*dry-out*) da superfície. Isto é mostrado na Figura 5.17. Nesta figura, o eixo vertical indica o fluxo de calor na superfície. Nota-se que para fluxo de calor suficientemente alto, pode ocorrer ebulição em filme imediatamente no início da região de mudança de fase. No processo em análise, as condições de mudança de fase devem ser tais que a evaporação ocorra no menor comprimento de tubulação possível, porém sem que exista o risco de comprometer a integridade do sistema quando houver variações na vazão de líquido. Estas variações podem ocorrer por ajuste da vazão à demanda da célula combustível ou por oscilações geradas por outros componentes do reformador. Assim, nesta análise será considerado que o fluxo de calor superficial é moderado, ou seja, muito menor que o fluxo de calor necessário para ocorrência de ebulição em filme na superfície do tubo. Com isto, assume-se que o escoamento atravessa todos os regimes mostrados na Figura 5.16.

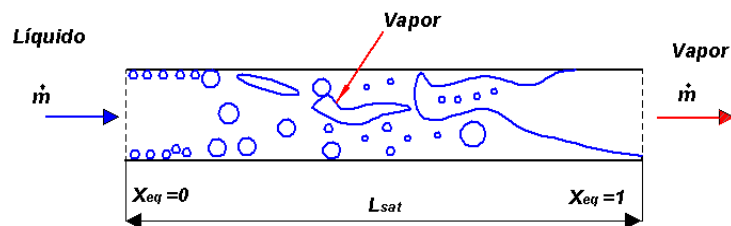


Figura 5.15 - Região da mistura líquido-vapor.

Com esta hipótese, observa-se que o líquido apresenta um pequeno subresfriamento no começo da região de escoamento em bolhas (regiões marcadas como B e C na Figura 5.16). Nesta região, a transferência de calor é controlada pela ebulição nucleada na superfície da tubulação, em condições semelhantes às que ocorrem em ebulição livre (*pool boiling*) e o coeficiente de transferência de calor por convecção é fracamente influenciado pela fração de vazio local. Após esta região, a evaporação começa a ocorrer com maior intensidade nas interfaces entre as fases líquida e vapor já presentes no interior do escoamento. Estas são as regiões D e E mostradas na Figura 5.16. Neste caso, as taxas de transferência de calor através do filme de líquido constantemente em contato com as paredes controlam a taxa de evaporação do líquido nas interfaces afastadas das paredes. Nestas regiões, o coeficiente de transferência de calor por convecção torna-se praticamente independente da magnitude do fluxo de calor aplicado nas paredes, porém, torna-se uma função da vazão total e da fração de vazio local. Nota-se também que as fases vapor e líquido podem ter velocidades médias locais (resultados de média

volumétrica local e média temporal, quando turbulento) bastante diferentes entre si, gerando condições de arraste hidrodinâmico nas interfaces líquido-vapor. Embora as temperaturas médias das fases permaneçam diferentes, ou seja, não existe equilíbrio térmico local entre fases (nota-se que equilíbrio térmico na interface é assumido nesta análise, ou seja, não existe resistência cinética ao estabelecimento de equilíbrio termodinâmico nas interfaces líquido-vapor), esta diferença tende a ser pequena e é muitas vezes negligenciada. Assim, assume-se que ambas as fases líquido e vapor permanecem na temperatura de saturação na pressão local até o final da região de escoamento anular com penetração de gotas na fase vapor, marcada como F na Figura 5.16. Assim, assume-se que o título termodinâmico x_{eq} , a temperatura média e a pressão média do escoamento definem a entalpia local da mistura, ou seja,

$$h(x) = x_{eq}(x) h_{vap}(x, T, p) + (1 - x_{eq}(x)) h_{liq}(x, T, p) \quad (5.52)$$

onde as entalpias do líquido $h_{liq}(x, T, p)$ e do vapor $h_{vap}(x, T, p)$ são avaliadas na temperatura média do escoamento.

Ao final da região marcada como F, o molhamento da superfície pela fase líquida é interrompido e as paredes tornam-se secas. Este é o limite de secagem (dry-out). A partir deste ponto (região G) existe o escoamento de uma névoa composta de gotas de líquido em um fluxo contínuo de vapor. Nesta região, em regime de escoamento de névoa, as gotas de líquido recebem calor da fase vapor, por convecção superficial e das paredes do tubo, por radiação e por contato direto. Estas gotas absorvem calor evaporando até que o escoamento se torne completamente de vapor saturado seco.

Podemos dividir o problema de obtenção das equações para a região de mudança de fase em três regiões. Primeiro, a região de ebulição parcial em escoamento forçado, a segunda de ebulição em escoamento saturado e a terceira em escoamento de névoa.

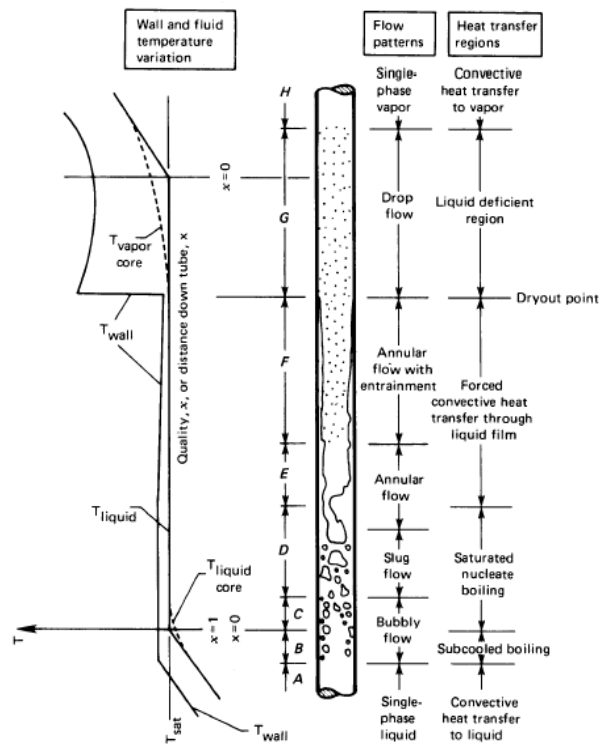


Figura 5.16 - Regimes de ebulição em convecção forçada em tubo vertical (Lienhard e Lienhard, 2006).

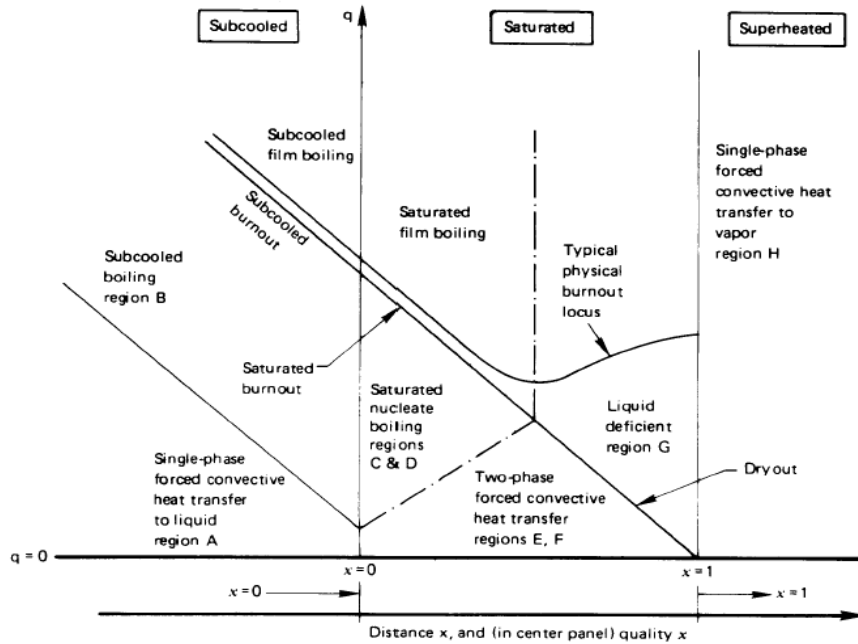


Figura 5.17 – Efeito da magnitude do fluxo de calor no comportamento do escoamento bifásico (Lienhard e Lienhard, 2006).

5.4.1 Cálculo do coeficiente de convecção na região de ebulição parcial em escoamento subresfriado

Nesta região, a ebulição se concentra sobre a superfície. Tão logo as bolhas formadas deixam a superfície estas encontram o escoamento de líquido subresfriado e uma parcela significativa destas volta a condensar. Para a análise desta região, assume-se então que o escoamento permanece homogêneo de fase líquida e apenas o coeficiente de transferência de calor por convecção superficial é modificado para levar em consideração a presença de ebulição. Negligenciando a condução de calor axial no fluido, a equação da conservação da energia térmica aplicada no limite em que $\Delta x \rightarrow 0$ fornece

$$\dot{m}.Cp_{liq} \frac{dT}{dx} = \dot{Q}_{ep} \quad (5.53)$$

onde \dot{Q}_{ep} é o fluxo de calor superficial no tubo por unidade de comprimento, (kW/m), \dot{m}_{agua} é a vazão mássica de água (kg/s), e Cp_{liq} é o calor específico da fase líquida.

A taxa de transferência de calor é calculada da mesma forma que esquematizado para o escoamento do líquido subresfriado.

Esta região inicia-se no ponto onde a superfície do tubo atinge condições de nucleação. O início da nucleação, considerando condições de contorno de fluxo de calor prescrito pode ser obtido da correlação de Davis e Anderson (Carey, 1992) dada por

$$(T_w - T_{sat})_{ONB} = \frac{(R.T_{sat}^2 / h_{lv}) \ln(1 + \xi')}{1 - (R.T_{sat} / h_{lv}) \ln(1 + \xi')} + \frac{q_{ONB}''}{k_l} \quad (5.54)$$

onde,

$$y' = \frac{C_\theta \sigma}{P} + \sqrt{\left(\frac{C_\theta \sigma}{P}\right)^2 + \frac{2C_\theta k_l \sigma T_{sat}}{q_{ONB}'' h_{lv} \rho_v}} \quad (5.55)$$

$$\xi' = \frac{2C_\theta}{P y'} \quad (5.56)$$

$$C_\theta = 1 + \cos\theta \quad (5.57)$$

O ângulo de contato depende do par fluido-superfície. Na falta de dados específicos, adota-se 90° como ângulo de contato entre água e inox e entre etanol e inox.

Após o ponto que marca o início da nucleação, Rohsenow (Carey, 1992) propõe que a taxa de transferência de calor total da parede para o fluido seja obtida por

$$q_{total}'' = q_{spl}'' + q_{snb}'' \quad (5.58)$$

onde q_{spl}'' é uma contribuição do escoamento monofásico de líquido e q_{snb}'' é uma contribuição da ebulição nucleada

Defini-se o coeficiente de convecção interno total por

$$h_{pb} = q_{total}'' / (T_w - T_1) \quad (5.59)$$

A contribuição do escoamento monofásico subresfriado é dada por uma correlação para o escoamento monofásico de líquido, conforme já mostrado. A contribuição da ebulição nucleada é obtida da correlação de Rohsenow, ou seja,

$$q_{snb}'' = \mu_l h_{lv} \left[\frac{g(\rho_l - \rho_v)}{\sigma} \right]^{1/2} Pr_l^{-s/r} \left[\frac{Cp_l [T_w - T_{sat}(P_l)]}{C_{sf} h_{lv}} \right]^{1/r} \quad (5.60)$$

Pode-se definir um coeficiente de convecção equivalente de ebulição por

$$h_{snb} = q_{snb}'' / (T_w - T_1) \quad (5.61)$$

e portanto o coeficiente de convecção total é

$$h_{pb} = h_{spl} + h_{snb} \quad (5.62)$$

5.4.2 Cálculo do coeficiente de convecção na região de ebulição em escoamento saturado.

Esta região inicia-se em um determinado título para o qual ocorre uma transição entre o escoamento com ebulição nucleada e o escoamento de bolhas, saturado, contendo um filme de líquido recobrando a superfície do tubo.

Para a análise desta região de saturação, inicialmente aplica-se um balanço de energia térmica local. Negligenciando a condução de calor axial no fluido, a equação da conservação da energia térmica aplicada no limite em que $\Delta x \rightarrow 0$ fornece

$$\dot{Q}_{sat} = \dot{m}_{agua} \cdot \Delta h_{lv} \frac{dx_{eq}}{dx} \quad (5.63)$$

onde \dot{Q}'_{sat} é o fluxo de calor superficial no tubo por unidade de comprimento, (kW/m), \dot{m}_{agua} é a vazão mássica de água (kg/s), Δh_v é o calor latente de vaporização (entalpia de mudança de fase líquido-vapor) (kJ/kg) e $\frac{dx_{eq}}{dx}$ é a variação com o comprimento do título da mistura.

Da Figura 5.5, o balanço de energia entre o queimador e o escoamento interno no tubo fornece

$$Q'_{2,m} = Q'_r + Q'_c \quad (5.64)$$

onde a taxa de transferência de calor para o fluido é dada por

$$Q'_{2,m} = \frac{T_{2,i} - T_{m,i}}{R_k + \frac{1}{p_i h_{sat}(x_{eq}, T_{2,i})}} \quad (5.65)$$

As taxas de transferência de calor por radiação (Q'_r) e por convecção (Q'_c) são calculadas pelas mesmas equações (5.26) e (5.27) já apresentadas, respectivamente.

A integração da equação (5.66) ao longo do comprimento, entre dois pontos i e $i+1$, fornece

$$x_{eq,i+1} = x_{eq,i} + \frac{\dot{Q}'_{sat,i}}{\dot{m} \cdot \Delta h_v} \quad (5.66)$$

Esta integração permite o cálculo do título local em uma forma de volumes finitos.

A seguir mostra-se a formulação para o cálculo do coeficiente de transferência de calor por convecção na região de mudança de fase h_{sat} .

De acordo com a discussão acima, na região de ebulição em escoamento saturado (regiões E e F) o coeficiente de convecção deve ter uma relação funcional com o coeficiente de convecção da fase líquida. Este carrega a influência das propriedades termofísicas da água líquida e da vazão de líquido, através do número de Reynolds. Além deste efeito, uma correlação para o coeficiente de convecção da ebulição em escoamento saturado deve incluir os efeitos do título, do calor latente de mudança de fase, do fluxo de calor superficial, do diâmetro do tubo e das densidades do líquido e do vapor (Lienhard e Lienhard, 2006).

Uma das primeiras correlações, proposta por Chen (1963), considera que o coeficiente de transferência de calor por convecção nesta região de mudança de fase é igual à soma de uma contribuição microscópica (ebulição nucleada) e outra contribuição macroscópica (efeito convectivo) na forma (Carey, 1992)

$$h_{sat} = S.h_{nb} + F.h_{sp} \quad (5.67)$$

onde h_{nb} é o coeficiente de ebulição nucleada, S é o fator de supressão, h_{sp} é o coeficiente de convecção de uma fase pura e F é um fator que é função do número de Reynolds. O fator de supressão S leva em consideração a existência de um superaquecimento menor na parede, quando comparado com a ebulição livre, como consequência da convecção forçada. O fator de número de Reynolds F leva em consideração o aumento da turbulência da fase líquida como consequência da transferência de quantidade de movimento através da interface líquido-vapor como resultado das altas velocidades da fase vapor.

Observa-se que o escoamento das fases, se estas preenchessem o tubo individualmente, pode ocorrer tanto em regime laminar como em regime turbulento, dependendo da vazão total e do título da mistura. Tomando uma determinada vazão total de água e estimando as propriedades termofísicas na região de mudança de fase na temperatura $T_{sat}=375,45$ K e na pressão $P=111,45$ kPa, pode-se calcular os valores do número de Reynolds, baseado no diâmetro do tubo, para a fase líquida e para a fase vapor em função do título da mistura. Na Figura 5.18 apresenta-se os resultados desta estimativa para a vazão total de água $5,21 \times 10^{-4}$ kg / s .

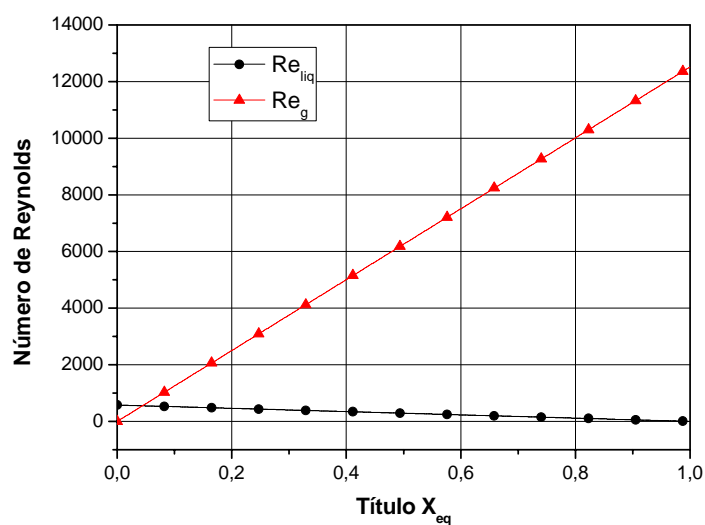


Figura 5.18 - Valores do número de Reynolds (baseado no diâmetro do tubo) para as fases líquida e vapor em função do título para a vazão total de água $5,21 \times 10^{-4}$ kg / s .

Da Figura 5.18 observa-se que o escoamento de líquido ocorre sempre em regime laminar, enquanto que o escoamento de vapor ocorre em regime laminar no começo da tubulação e sofre transição para turbulento logo a seguir.

Para a estimativa do coeficiente de transferência de calor por ebulição convectiva (h_{sat}) utilizou-se uma modificação da correlação de Chen (1963) proposta por Zhang et al. (2004). Zhang et al. (2004) analisaram a aplicabilidade dos modelos de ebulição convectiva de Chen (1963), Shah (1976), Gungor e Winterton (1986), Kandlikar (1990) e Steiner e Taborek (1992) em prever medições realizadas por um grande número de pesquisadores em escoamentos em canais de pequenas dimensões, mini e micro canais para água e fluidos refrigerantes. Dentre estes modelos, o modelo de Chen (1963) ainda apresentou o menor desvio médio em relação ao grupo de dados analisados, porém, ainda em alguns casos, com desvios da ordem de 100%. Zhang et al. (2004) observaram que o cálculo do fator de número de Reynolds F é baseado na estimativa do parâmetro de Martinelli usando fatores de atrito para escoamento turbulento para ambos líquido e vapor. No entanto, muitos dos escoamentos analisados apresentavam escoamento laminar para o líquido e alguns apresentavam escoamentos laminares tanto para o líquido como para o vapor. Ainda, na formulação de Chen, é utilizada a equação de Dittus-Boelter para calcular o número de Nusselt para a fase líquida. Zhang et al. (2004) propuseram então duas generalizações no modelo de Chen. Primeiro, foi permitir o cálculo do parâmetro de Martinelli usando correlações para fator de atrito para o regime local do escoamento de líquido e vapor. A constante de Chrisholm também é obtida especificamente para o regime utilizado. Segundo, permitir que o número de Nusselt local para o escoamento monofásico de líquido h_{sp} seja calculado com uma correlação apropriada para o escoamento local, seja este laminar ou turbulento, plenamente desenvolvido ou em região de entrada. Com isso, a previsão do grupo de dados experimentais apresentou desvios máximos da ordem de 30%. Assim, no trabalho de Zhang (2004) a correlação de Chen foi generalizada para ser usada nas condições de líquido-laminar e vapor-turbulento. Esta será a correlação utilizada aqui e passa a ser apresentada a seguir, com aplicação ao escoamento de líquido.

Para o escoamento laminar da fase líquida ($Re_{liq} < 2300$), plenamente desenvolvido, em tubos circulares, o número de Nusselt é dado por :

$$NU_{SP} = 4,36 \quad (5.68)$$

O coeficiente de transferência de calor por convecção para o escoamento monofásico é então dado por

$$h_{sp} = \frac{NU_{SP} \cdot k_{liq}}{D_i} \quad (5.69)$$

Substituindo as propriedades termofísicas avaliadas à pressão e temperatura de saturação na equação (5.69) obtém-se

$$h_{sp} = 0,70 \text{ kW} \quad (5.70)$$

O fator do número de Reynolds F de Chen é simplificado e reescrito como

$$F \approx 0,64(\phi_f^2)^{0,5} = 0,64\phi_f \quad (5.71)$$

$$F' = 0,64\phi_f \quad (5.72)$$

onde F' é a aproximação do fator F de Chen.

O termo ϕ_f é o multiplicador de atrito bifásico. Este é calculado em função do parâmetro de Martinelli X e da constante de Chisholm C através de

$$\phi_f^2 = 1 + \frac{C}{X} + \frac{1}{X^2} \quad (5.73)$$

Os valores de C dependem do número de Reynolds das fases líquida e vapor e são dados por

$$Re_f < 1000 \text{ e } Re_g < 1000, C = 5 \quad (5.74)$$

$$Re_f > 2000 \text{ e } Re_g < 1000, C = 10 \quad (5.75)$$

$$Re_f < 1000 \text{ e } Re_g > 2000, C = 12 \quad (5.76)$$

$$Re_f > 2000 \text{ e } Re_g > 2000, C = 20 \quad (5.77)$$

Para outros valores de Re_k , ($k = f$ ou g), o valor de C é obtido por interpolação linear dos valores listados acima.

O parâmetro de Martinelli é obtido de

$$X = \left[\frac{\left(\frac{dp}{dz} \right)_f}{\left(\frac{dp}{dz} \right)_g} \right]^{1/2} = \left(\frac{f_f}{f_g} \right)^{0,5} \left(\frac{1 - x_{eq}}{x_{eq}} \right) \left(\frac{\rho_g}{\rho_f} \right)^{0,5} \quad (5.78)$$

Para o escoamento laminar, plenamente desenvolvido, em tubo circular, o fator de atrito de Darcy (ou Moody) é obtido de

$$f_k = \frac{16}{\text{Re}_k}, \quad \text{Re}_k < 1000 \quad (5.79)$$

e, para o escoamento turbulento plenamente desenvolvido em tubo liso, é aproximado por

$$f_k = 0,64 \text{Re}_k^{-0,2}, \quad \text{para} \quad \text{Re}_k > 2000 \quad (5.80)$$

Para valores de $1000 \leq \text{Re}_k \leq 2000$, o fator de atrito é obtido por interpolação linear dos valores calculados pelas relações acima.

O fator de supressão S é obtido de

$$S = \left(\frac{1}{1 + 2,53 \times 10^{-6} \cdot \text{Re}_f^{1,17}} \right) \quad (5.81)$$

O coeficiente de convecção de ebulição nucleada h_{nb} é finalmente obtido de

$$h_{nb} = 0,00122 \left(\frac{k_f^{0,79} C_{pf}^{0,45} V_g^{0,24}}{\sigma^{0,5} \mu_f^{0,29} h_{fg}^{0,24} V_f^{0,49}} \right) \Delta T_{sat}^{0,24} \Delta P_{sat}^{0,75} \quad (5.82)$$

onde os termos do lado direito são as propriedades termofísicas da água avaliadas à temperatura e pressão de saturação, ΔT_{sat} é o superaquecimento $[T_w - T_{sat}(p_1)]$, onde T_w é a temperatura da parede do tubo, e ΔP_{sat} é a diferença na pressão de vapor correspondente a $[P_{sat}(T_w) - P_1]$, onde P_1 é a pressão da fase líquida.

Para calcular o coeficiente de convecção local utilizou-se um algoritmo semelhante ao utilizado nas seções anteriores para a região de líquido e de superaquecimento, escrito em linguagem Fortran 6.0. O algoritmo permite calcular de maneira iterativa a temperatura superficial do tubo $T_{2,i}$, o título termodinâmico x_{eq} e o coeficiente de convecção local h_{sat} .

A seguir, descreve-se as etapas do algoritmo:

- 1) Especificar as propriedades termofísicas do fluido e diâmetros do tubo na pressão e temperatura de saturação e especificar o incremento Δx (utilizou-se $\Delta x = 1 \times 10^{-4}$).

- 2) Resolver o problema de troca de calor assumindo que a temperatura do fluido permanece constante $T_{m,i}=T_{sat}$ e assumindo título inicial $x_{eq}(0) = 1 \times 10^{-4}$.
- 3) Calcular o valor da temperatura superficial do tubo $T_{2,i}$ através do método Newton Raphson.
- 4) Calcular o coeficiente de convecção h_{sat} e o fluxo de calor $\dot{Q}'_{2,m}$.
- 5) Calcular o fluxo de calor total e o valor do título.
- 6) Obter o comprimento total L_{sat} .

Para a vazão de $5,21 \times 10^{-4}$ kg/s, obtém-se os seguintes valores de taxa de transferência de calor para a mudança de fase e de comprimento de tubo na região de saturação:

$$\dot{Q}_{sat} = 1,17 \text{ kW}$$

$$L_{sat} = 0,4861 \text{ m}$$

Os perfis de temperaturas da superfície do tubo $T_{2,i}$ e a temperatura de saturação do fluido $T_{m,i}$ são apresentadas na Figura 5.19.

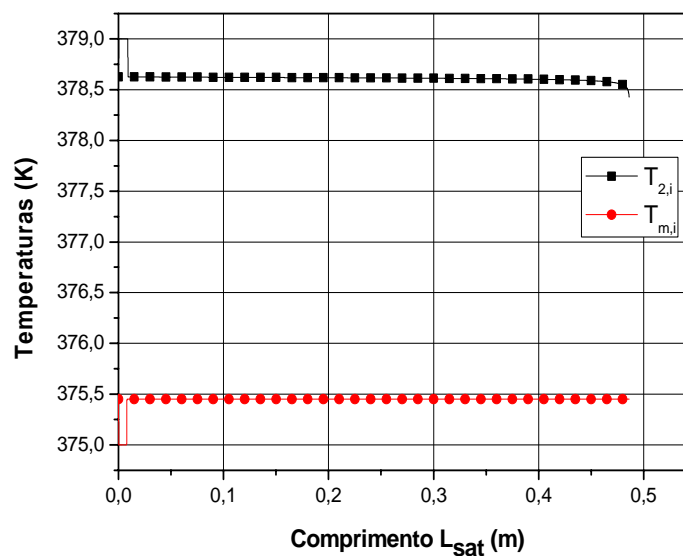


Figura 5.19 - Perfis de temperaturas região de saturação.

A temperatura superficial do tubo permanece constante a medida que o fluido escoar ao longo desta região, indicando que a troca térmica entre a parede do fluido e o escoamento torna-se constante nesta região. Na Figura 5.20, mostra-se o comportamento do coeficiente de h_{sat} ,

calculado pela correlação de Chen modificada por Zhang et al.,2004 ao longo do comprimento do tubo.

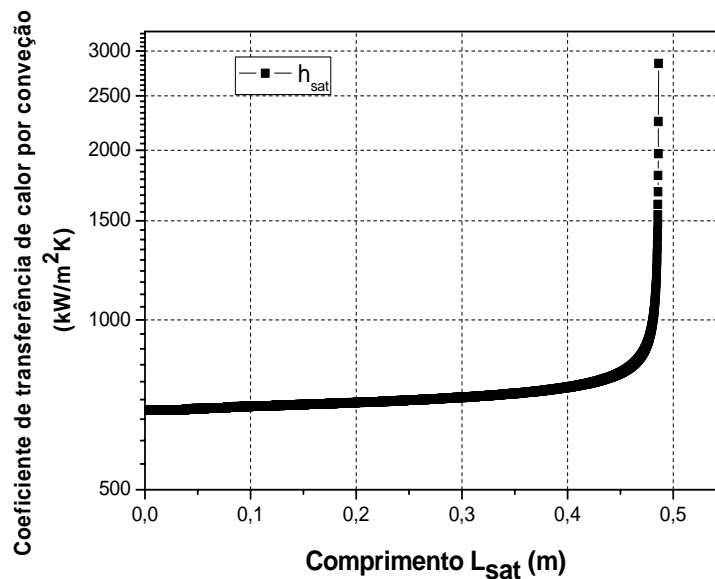


Figura 5.20 - Coeficiente convectivo de saturação h_{sat} .

O coeficiente de convecção cresce ao longo do comprimento do tubo, com o aumento do valor do título termodinâmico. Os maiores valores de h_{sat} obtidos foram em títulos elevados no final do comprimento desta região. A correlação de Chen deixa de ser válida quando acontece a secagem do filme de líquido na parede do tubo (dry-out). Este ponto é associado como sendo em torno do valor de título 0,95. Na Figura 5.21, observa-se a variação dos valores dos coeficientes de ebulição nucleada (h_{nb}), monofásico do líquido (h_{sp}) e o coeficiente de convecção total de saturação h_{sat} em função do título termodinâmico. O coeficiente de convecção atinge um valor próximo a $832,55 \text{ kW/m}^2\text{K}$ no ponto onde o título termodinâmico atinge 0,95. Da Figura 5.21, observa-se que este ponto ocorre na posição 0,46 m no tubo.

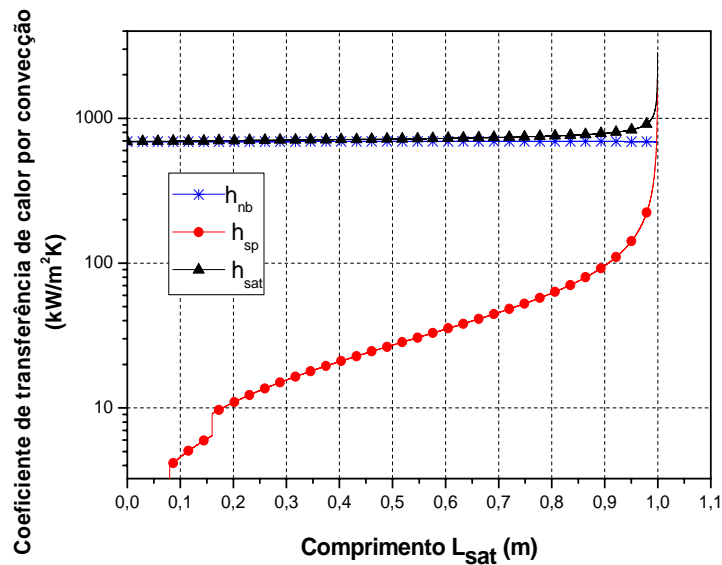


Figura 5.21 - Coeficientes h_{sp} , h_{nb} e h_{sat} do modelo de Chen (*apud* Carey, 1992).

A partir da ocorrência de secagem na parede, o escoamento passa a ocorrer em um regime de escoamento de névoa. Nesta região, assume-se que o coeficiente de convecção calculado para o escoamento monofásico de vapor passa a ser aplicável. Deste ponto em diante, assume-se que o escoamento de líquido e vapor torna-se homogêneo e o calor específico médio da mistura é uma média volumétrica entre valores para o líquido e para o vapor. A absorção de calor para a evaporação das gotas de líquido na névoa passa a ser um termo fonte na equação da energia e a variação do título ao longo do comprimento é calculado com base em uma equação para a evaporação por transferência de calor de uma gota típica com o diâmetro médio das gotas no escoamento, como será analisado a seguir.

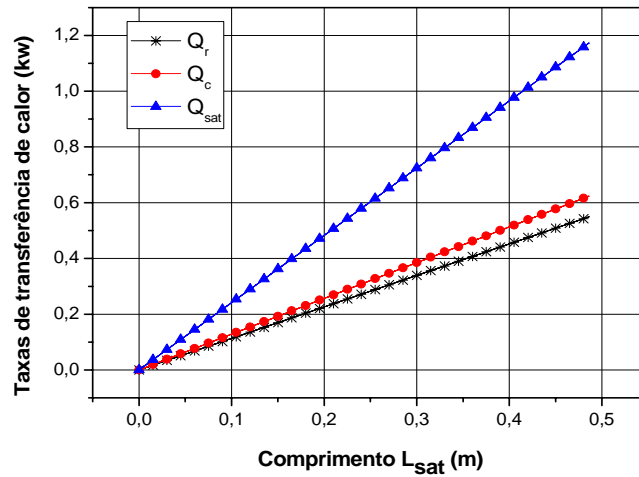


Figura 5.22 - Taxas de calor na região de saturação.

Para completar a análise na região de saturação, na Figura 5.22 apresenta-se as taxas de transferência de calor. A fração de transferência de calor por radiação (\dot{Q}_r) é menor que a parcela de transferência de calor por convecção (\dot{Q}_c).

5.4.3 Cálculo do coeficiente de convecção na região de escoamento de névoa

A transição do regime anular para o regime de névoa ocorre no ponto onde a superfície do tubo sofre secagem. Levitan e Lantsman (Carey, 1992) propõe uma correlação para o fluxo de calor crítico de transição como

$$q''_{crit} = \left[10,3 - 7,8 \left(\frac{P}{98} \right) + 1,6 \left(\frac{P}{98} \right)^2 \right] \left(\frac{G}{1000} \right)^{1,2 \left[\frac{0,25(P-98)}{98} - x \right]} e^{-1,5x} \quad (5.83)$$

Para tubos de diâmetro 8 mm, estes autores propõe que o título no ponto crítico é correlacionado por

$$x_{crit} = \left[0,39 + 1,57 \left(\frac{P}{98} \right) - 2,04 \left(\frac{P}{98} \right)^2 + 0,68 \left(\frac{P}{98} \right)^3 \right] \left(\frac{G}{1000} \right)^{-0,5} \quad (5.84)$$

Nestas correlações, q''_{crit} é dado em MW/m² para P em bar e G em kg/m².s. Para o escoamento de água em tubulações com diâmetro diferente de 8 mm uma correlação na forma

$$x_{crit} = (x_{crit})_{8mm} \left(\frac{8 \times 10^{-3}}{D} \right)^{0,15} \quad (5.85)$$

onde D é dado em m, é proposta.

Para a análise da região de escoamento de névoa, assume-se uma formulação homogênea, e aplica-se um balanço de energia térmica local. Negligenciando a condução de calor axial no fluido, a equação da conservação da energia térmica aplicada no limite em que $\Delta x \rightarrow 0$ fornece

$$\dot{m}_{\text{agua}} C_{p_{\text{ave}}} \frac{dT}{dx} = \dot{Q}_h - h_{lv} \dot{m}_{\text{agua}} \frac{dx_{eq}}{dx} \quad (5.86)$$

onde \dot{Q}_h é o fluxo de calor superficial no tubo por unidade de comprimento, (kW/m), \dot{m}_{agua} é a vazão mássica de água (kg/s), Δh_{lv} é o calor latente de vaporização (entalpia de mudança de fase líquido-vapor) (kJ/kg) e $\frac{dx_{eq}}{dx}$ é a variação com o comprimento do título da mistura.

O calor específico médio da mistura homogênea é dado por

$$c_{p_{\text{ave}}} = [x_{eq} \rho_v C_{p_v} + (1-x_{eq}) \rho_l C_{p_l}] / [x_{eq} \rho_v + (1-x_{eq}) \rho_l] \quad (5.87)$$

A taxa de variação do título é calculada a partir de estimativas do diâmetro das gotas na névoa e da taxa de evaporação por transferência de calor da gota média (Rosner, 2000). A taxa de evaporação da gota média é obtida de

$$dm_g/dt = \pi d_g (k_l/C_{p_l}) \ln(1+B_h) Nu_g \quad (5.88)$$

onde d_g é o diâmetro médio das gotas, Nu_g é o número de Nusselt médio para uma gota com diâmetro d_g e B_h é o potencial de transferência de calor (de Spalding) dado por

$$B_h = C_{p_l}(T - T_{\text{sat}}) / h_{lv} \quad (5.89)$$

Assumindo que não existe escorregamento entre a gota e a fase vapor, o número de Nusselt para a gota pode ser estimado de

$$Nu_g = 2 \alpha_t / \alpha_v \quad (5.90)$$

visto que, neste caso, a gota aparecerá estacionária em relação ao vapor. Porém, com o escoamento do vapor em regime turbulento, a condutividade térmica na fase vapor é aumentada pela presença da turbulência e corrige-se a correlação acima com a razão entre a difusividade térmica turbulenta e a difusividade térmica molecular.

Com a mesma hipótese de não escorregamento, o tempo de residência da gota no escoamento é proporcional à velocidade média do vapor e pode-se escrever a taxa de evaporação por unidade de comprimento como

$$G x_{eq}/\rho_v \, dm_g/dx = \pi d_g (k_l/Cp_1) \ln(1+B_h) \, Nu_g \quad (5.91)$$

Com a taxa de evaporação acima, um balanço de massa na gota permite determinar a variação do diâmetro da gota ao longo do escoamento. O balanço de massa na gota fornece

$$\frac{d[\rho_l 4\pi/3 (d_g/2)^3]}{dx} = - dm_g/dx \quad (5.92)$$

Integrando esta equação, tem-se

$$d_g^2 = d_{go}^2 - 4 \, Nu_g \{ \alpha_l (\rho_v/\rho_l) \ln[1+B_h] \} x/[G x_{eq}/\rho_v] \quad (5.93)$$

onde d_{go} é o diâmetro inicial estipulado para a gota média e α_l é a difusividade térmica para o líquido.

A taxa de variação do título na mistura é então dado por

$$dx_{eq}/dx = - n_g x_{eq}/\rho_v \, dm_g/dx \quad (5.94)$$

onde n_g é o número de gotas por unidade de volume de mistura (gotas/m³).

O número de gotas por unidade de volume assim como o diâmetro inicial das gotas são valores estimados. As equações são aplicadas até que a gota atinja um diâmetro suficientemente pequeno.

As gotas evaporadas no escoamento de névoa possuem origem, principalmente, nos últimos trechos de escoamento anular com penetração de gotas, a partir de uma região em que a taxa de penetração torna-se maior que a taxa de deposição. Uma proposta de cálculo da densidade e diâmetro das gotas é basear este cálculo em modelos de escoamento anular com penetração de gotas. Como exemplo, pode-se propor o seguinte modelo.

Do modelo de Lokhart e Martinelli (Carey, 1992) a fração de vazio do escoamento pode ser estimada por

$$\alpha = [1 + 0,28 \times X^{0,71}]^{-1} \quad (5.95)$$

Observa-se que esta correlação falha ao prever $\alpha = x_{eq}$ quando $\rho_v = \rho_l$ e $\mu_v = \mu_l$. Isto é observado pela análise de Butterworth (Carey, 1992), que propõe um modelo mais geral.

Para o escoamento anular, conhecendo o valor de alpha, pode-se obter as velocidades das fases líquida e sólida por

$$u_v = \frac{Gx_{eq}}{\rho_v \alpha} \quad u_l = \frac{G(1-x_{eq})}{\rho_l(1-\alpha)} \quad (5.96)$$

Utilizando o modelo de Ganic e Rohsenow, o diâmetro médio das gotas de vapor pode ser previsto por

$$\bar{a} = \frac{0,732}{u_v - u_l} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_l}} \left[\frac{\mu_v}{(u_v - u_l) D \rho_v} \right]^{1/2} \quad (5.97)$$

Este valor torna-se o diâmetro inicial das gotas.

Para calcular a concentração volumétrica de gotas, assume-se que toda a fase líquida após a secagem da parede encontra-se no escoamento na forma de gotas com o diâmetro d_g . Assim, calcula-se a concentração local de gotas por

$$n_g = (1-x) \frac{\rho_{ave}}{\rho_l} \frac{1}{\left[\frac{4\pi}{3} \left(\frac{d_g}{3} \right)^3 \right]} \quad (5.98)$$

Esta equação forneceria a concentração inicial de gotas, a qual assume-se que permanecerá constante, ou seja, não haverá coalescência nem quebra de bolhas ao longo do escoamento.

Este modelo simplificado indicado nesta seção não leva em consideração o aquecimento das gotas por radiação térmica e nem o aquecimento e evaporação por contato direto com as paredes do tubo. Este último efeito depende também em grande parte se a temperatura da parede do tubo encontra-se acima do ponto de Leidenfrost para o fluido.

5.4.4 Estimativa do comprimento de tubulação na região de evaporação

Embora os modelos delineados acima possam ser resolvidos sequencialmente, optou-se no momento, por calcular o comprimento de tubulação baseando-se somente no modelo de escoamento saturado. Isto implica na adoção das seguintes hipóteses:

1. A região de escoamento com ebulição parcial é relativamente curta.

2. A absorção de calor pelas gotas na região de escoamento de névoa será negligenciada, incluindo esta região junto com a região de superaquecimento.

Com estas hipóteses, o valor total de tubo necessário calculado para a evaporação da água sob as condições apresentadas utilizando a equação (5.1), somando os valores de cada uma das regiões analisadas obtém-se

$$L_{Total,agua} = 0,58 \text{ m} \quad (5.99)$$

A seguir, discute-se a região de vapor superaquecido.

5.5 Análise da região de vapor superaquecido

A metodologia de cálculo e a modelagem para o comprimento de tubo nesta fase é semelhante à utilizada na região de líquido subresfriado. Basicamente, mudam as propriedades termofísicas da água. Nesta região, o fluido entra à temperatura de saturação (T_{sat}), como vapor saturado seco, e sai com a temperatura de reforma (T_{ref}). Nesta análise, a temperatura de saída desta região é fixada em $T_{ref} = 900 \text{ K}$ e as propriedades são calculadas como função da temperatura do fluido ($T_{m,i}$).

5.5.1 Cálculo do coeficiente de convecção interno

Assume-se que a água encontra-se totalmente na fase vapor, e obtém-se o número de Reynolds por

$$\text{Re}_{agua,sup} = \frac{G_{agua} D_i}{\mu(T_{m,i})_{agua,sup}} \quad (5.100)$$

onde G_{agua} é a vazão mássica da água, D_i diâmetro interno e $\mu(T_{m,i})_{agua,sup}$ é a viscosidade dinâmica calculada como função da temperatura interna do fluido $T_{m,i}$ e da pressão do sistema. A simulação realizada mostrou que os valores do número de Reynolds encontram-se na faixa de $\text{Re}_{agua,sup} > 2300$, como é antecipado na Figura 5.24. Isto indica que o escoamento de vapor na região de vapor superaquecido é turbulento. O número de Reynolds tem uma queda ao longo da região de superaquecimento devido ao aumento da viscosidade dinâmica com a temperatura.

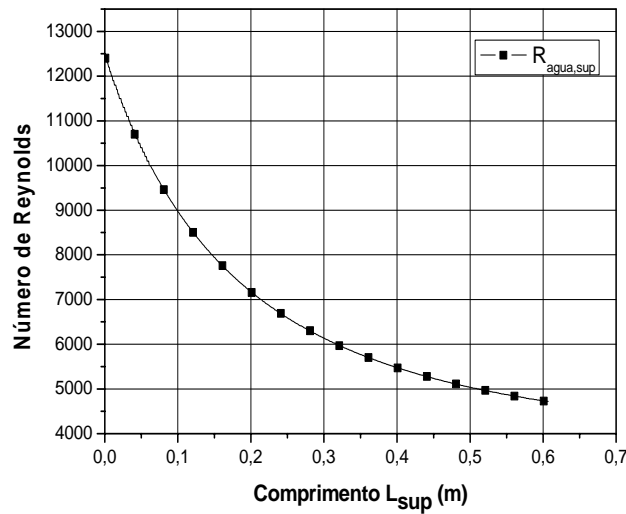


Figura 5.23 – Número de Reynolds ao longo da região de superaquecimento para $D_i = 4,2$ mm.

Para calcular o coeficiente de transferência de calor por convecção $h_{agua,sup}$ ($\text{kW/m}^2\cdot\text{K}$), assumiu-se escoamento plenamente desenvolvido e utilizou-se a correlação proposta por Gnielinski (Lienhard, 2006).

$$Nu_{DT}(\text{Re}, \text{Pr}) = \frac{\frac{f(R_e)}{8} \cdot (\text{Re}_{agua,sup} - 1000) \cdot \text{Pr}_{agua,sup}}{1 + 12,7 \left(\frac{f(\text{Re}_{agua,sup})}{8} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\text{Pr}_{agua,sup}^{\frac{2}{3}} - 1 \right)} \quad (5.53)$$

onde o fator de atrito de Darcy (ou Moody) para tubo liso pode ser aproximado por (Lienhard, 2006)

$$f(\text{Re}) = \frac{1}{(1,82 \cdot \log(\text{Re}_{agua,sup}) - 1,64)^2} \quad (5.54)$$

No lado direito da equação, além do fator de atrito $f(R_e)$, aparece o número de Prandtl na fase vapor $Pr_{agua,sup}$. Na Figura 5.24 mostra-se a variação do coeficiente de transferência de calor ao longo da região de vapor superaquecido.

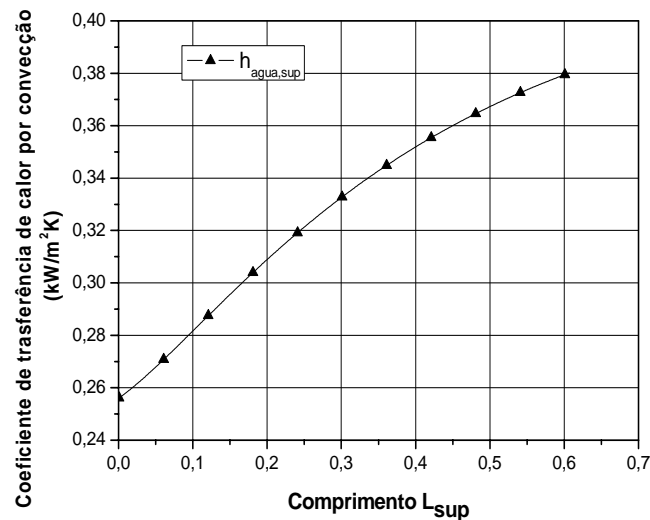


Figura 5.24 - Coeficiente de transferência de calor por convecção na região de superaquecimento $h_{agua,sup}$ ($\text{kW/m}^2\cdot\text{K}$).

Observa-se que os valores encontrados para $h_{agua,Sup}$ aumentam a medida que o fluido torna-se mais aquecido ao longo do comprimento, tornando mais efetiva a troca de calor entre o tubo e o fluido. Também, encontrou-se que os valores de $h_{agua,Sup}$ variam de $0,255 \text{ kW/m}^2\text{K}$ até $0,38 \text{ kW/m}^2\text{K}$ e são menores que os valores calculados para a região de líquido subresfriado.

Os valores de comprimento calculado (L_{Sup}) e a taxa de transferência de calor entregue ao fluido para atingir a temperatura de reforma ($Q_{agua,sup}$) foram

$$L_{Sup} = 0,607 \text{ m}$$

$$Q_{agua,sup} = 0,315 \text{ kW}$$

Na Figura 5.25, observa-se as distribuições de temperaturas na região de superaquecimento. Mostra-se também que a temperatura superficial do tubo aumenta a medida que aumenta a temperatura interna do fluido ao longo do comprimento, indicando que a resistência térmica nesta região entre a parede do tubo e o escoamento é menor que a resistência térmica externa.

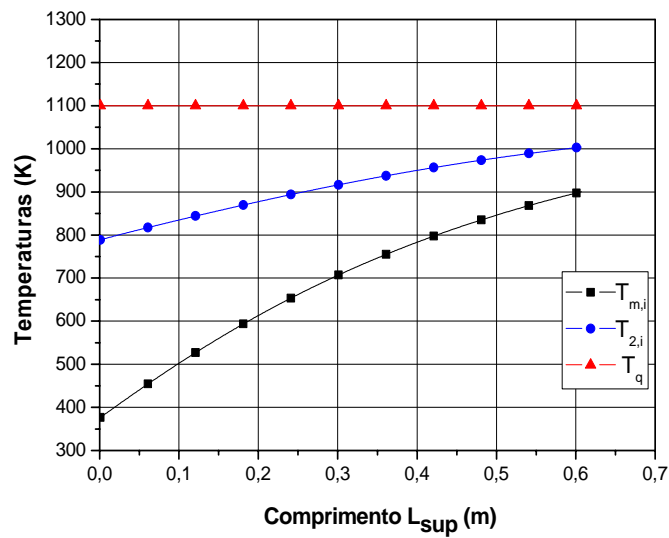


Figura 5.25 - Distribuições das temperaturas na região de superaquecimento.

A temperatura da parede do tubo é bastante elevada nesta região, o que a torna um fator preocupante de projeto.

Na Figura 5.26, mostra-se as taxas de transferência de calor por radiação e convecção. Observa-se que a parcela de radiação recebida pelo fluido é predominante em relação à parcela de convecção.

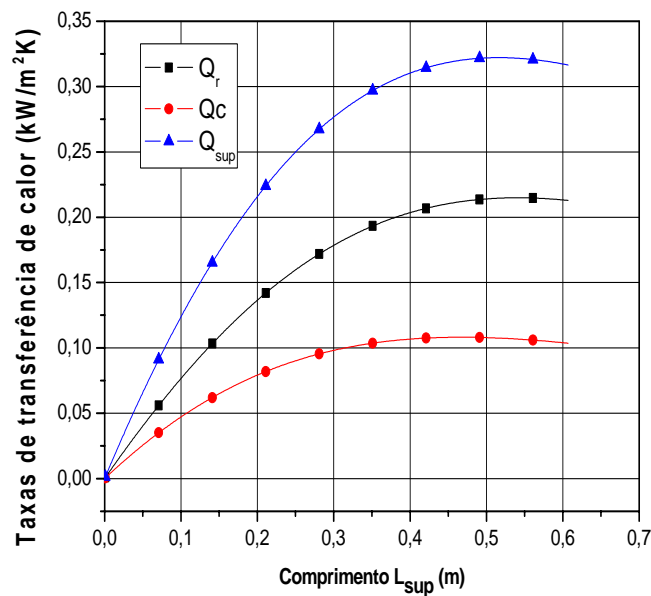


Figura 5.26 – Taxas de transferência de calor na região de superaquecimento.

5.6 Análise para o etanol.

O procedimento de cálculo da quantidade de tubo necessária para evaporar etanol e levá-lo até a temperatura da reforma catalítica é a mesma utilizada nas seções anteriores para o processo de evaporação da água. A análise também baseou-se-se em três regiões, como se mostra na figura 5.1, quais sejam, a região de líquido subresfriado, a região de mudança de fase, modelada como região de saturação, apenas, e a região de superaquecimento. A formulação empregada para cada região é a mesma apresentadas nas seções anteriores e o que varia são as propriedades termofísicas do fluido, Por exemplo, o etanol tem ponto de saturação com temperatura menor em relação a água na mesma pressão de trabalho. Na tabela 5.2, mostra-se os principais parâmetros de operação do evaporador de etanol.

Tabela 5.2. Dados Operacionais do evaporador etanol

Discriminação	Símbolo	Quantidade
Vazão mássica do etanol	\dot{m}_{EtOH}	$4,441 \times 10^{-4}$ kg/s
Temperatura de entrada de etanol	T_e	298,15 K
Temperatura de saída de etanol	T_s	353,51 K
Pressão de Trabalho	P	111,4575 kPa
Diâmetro interno Tubo	D_i	$4,2 \times 10^{-3}$ m
Diâmetro externo Tubo	D_e	5×10^{-3} m
Condutividade do tubo	k_t	23×10^{-3} kW/mK
Emissividade do tubo	ε_t	0,9
Temperatura superficial do queimador	T_q	1200 K
Emissividade do Queimador	ε_q	1

5.6.1 Cálculo do coeficiente de convecção interno para o etanol

Para o cálculo do coeficiente de convecção interno ($h_{i,EtOH}$), foi assumido que o etanol nesta primeira etapa, é mantido na fase líquida. Os valores de número de Reynolds encontrados da simulação se mostram na Figura 5.27.

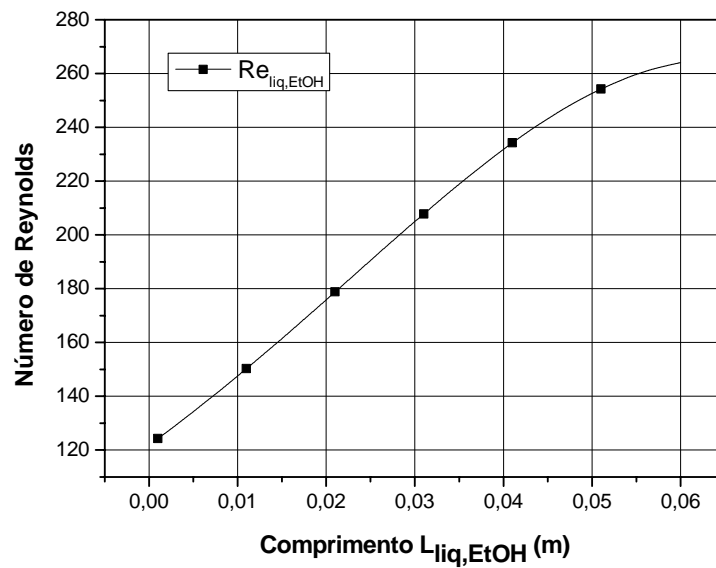


Figura 5.27 –Número de Reynolds ao longo da região de líquido subresfriado $D_i = 4,2\text{mm}$.

O valor do número de Reynolds da fase líquida monofásica indica que o escoamento está no regime laminar ($Re_{liq,EtOH} < 2300$). Para o cálculo do coeficiente de convecção interno admite-se que o escoamento está totalmente desenvolvido térmica e hidrodinamicamente. Adotando o número de Nusselt para temperatura prescrita tem-se

$$\bar{N}_{UD,Et} = \frac{\bar{h}_{i,EtOH} D_i}{k_{EtOH}} = 3,657 \quad (5.101)$$

As propriedades termofísicas foram calculadas em função da temperatura interna do fluido $T_{m,i}$ e da pressão do sistema. Na Figura 5.28 mostra-se a variação do coeficiente de transferência de calor por convecção ao longo da região de líquido subresfriado. A diminuição do valor do coeficiente de transferência de calor ao longo do comprimento é devido à diminuição do valor da condutividade térmica em função do aumento na temperatura interna do fluido $T_{m,i}$.

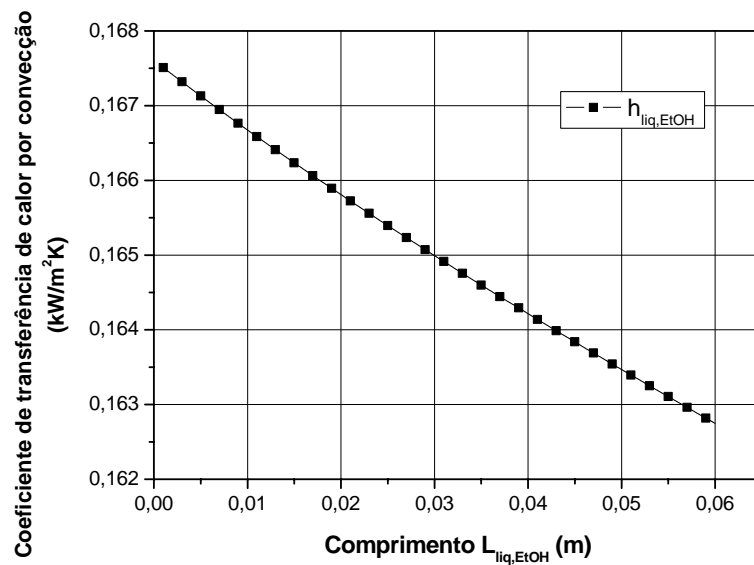


Figura 5.28 – Coeficiente de transferência de calor por convecção na região de líquido subrefriado $h_{liq,EtOH}$ (kW/m²K).

O coeficiente de transferência de calor externo é o mesmo utilizado na análise para a água,

$$\bar{h}_e = 11,28 \times 10^{-2} \text{ kW/m}^2\text{K}$$

O valor encontrado do comprimento e a taxa de transferência de calor absorvida pelo etanol são

$$L_{liq,EtOH} = 6 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$\dot{Q}_{liq,EtOH} = 6,97 \times 10^{-2} \text{ kW}$$

Na Figura 5.29, mostra-se as distribuições de temperatura do queimador T_q , da superfície do tubo $T_{2,i}$ e do fluido $T_{m,i}$. Observa-se que a temperatura superficial $T_{2,i}$ da parede do tubo aumenta a medida que o fluido ganha energia ao longo do comprimento. Os valores de temperatura superficial $T_{2,i}$ encontradas são maiores em relação às temperaturas desta mesma região na análise da água. Isto se deve a o coeficiente de transferência de calor convecção do etanol $\bar{h}_{liq,EtOH}$ ser menor em relação ao da água $\bar{h}_{liq,agua}$.

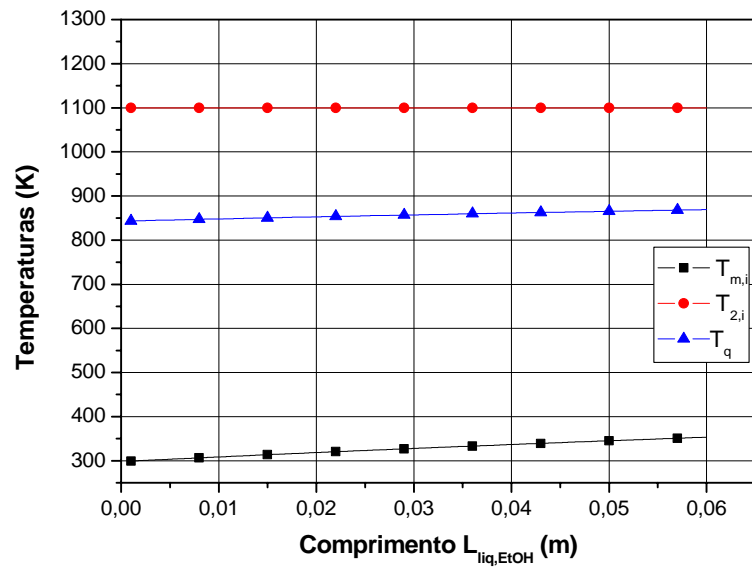


Figura 5.29 - Perfis de temperaturas na região líquida do etanol.

Na Figura 5.30, apresenta-se as taxas de transferência de calor por radiação e por convecção que são fornecidos pelo queimador poroso ao fluido ao longo do comprimento do tubo. Observa-se também que a fração de calor por radiação é maior que a convectiva.

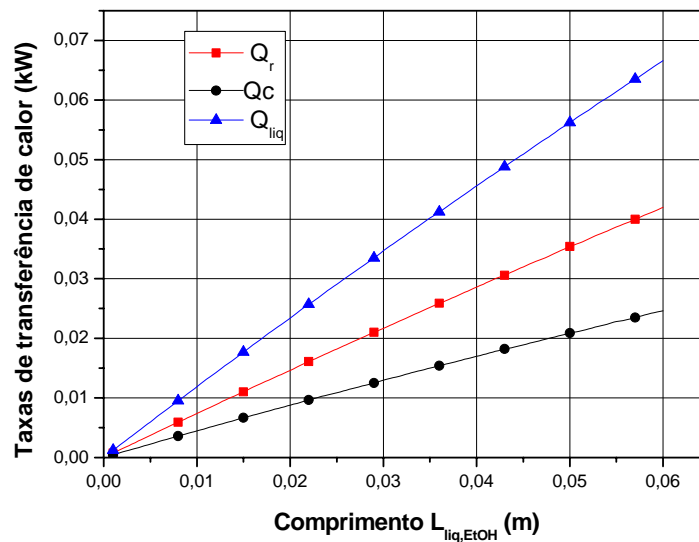


Figura 5.30 - Taxas de transferência de calor na região de líquido para o etanol.

5.6.2 Análise na região de saturação para o etanol

Para calcular o comprimento de tubo necessário nesta região aplica-se a mesma análise apresentada nas seções anteriores. As propriedades termodinâmicas desta região foram calculadas a $T_{\text{Sat}}=353,45 \text{ K}$ e $P_{\text{sat}}=111,45 \text{ kPa}$.

Na Figura 5.31, apresenta-se os valores de número de Reynolds para o líquido e para o vapor correspondente a esta região de mistura. Observa-se que a fase líquida do etanol ao longo desta região encontra-se em regime laminar $Re_{\text{liq}} < 2300$ e que a fase vapor torna-se turbulenta além do comprimento $L_{\text{sup,EtOH}}=4 \times 10^{-2} \text{ m}$.

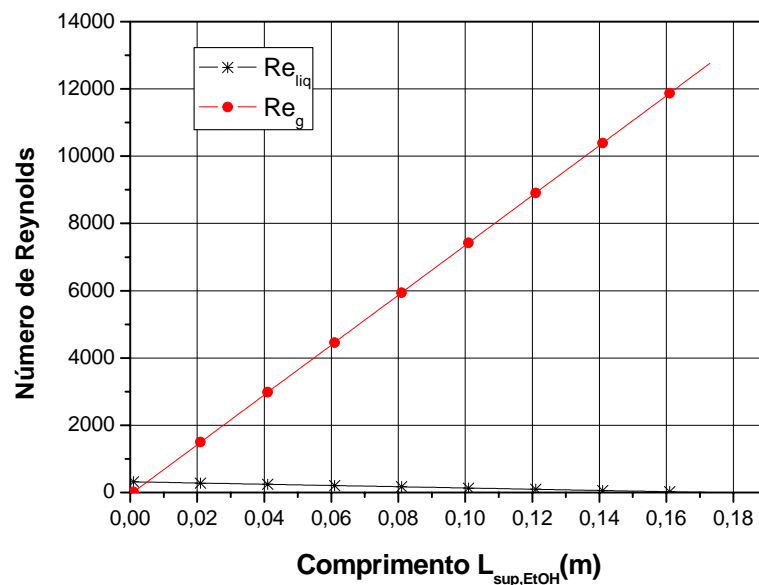


Figura 5.31 - Número de Reynolds par as fases líquida e vapor para o etanol.

A Figura 5.32 mostra o comportamento do coeficiente de transferência de calor por convecção superficial $h_{\text{sat,EtOH}}$ ao longo da tubulação. Observa-se que este aumenta a medida que o fluido ganha calor e aumenta no valor do título termodinâmico.

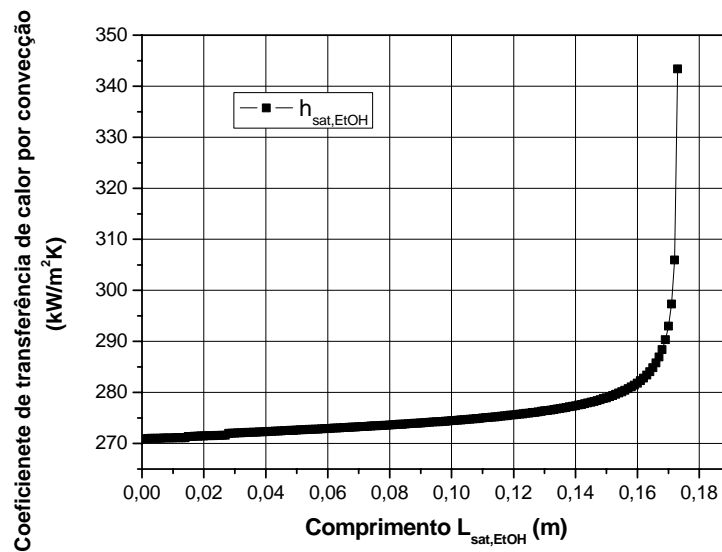


Figura 5.32 - Coeficiente de transferência de calor por convecção na região de saturação para o etanol.

Na Figura 5.33, mostra-se os coeficientes de transferência de calor por ebulição nucleada h_{nb} e monofásico do líquido h_{sp} em função do título termodinâmico.

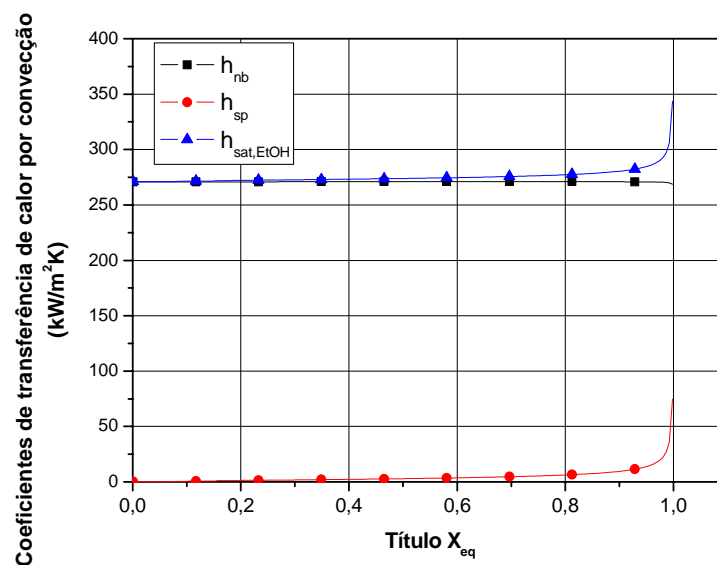


Figura 5.33 – Coeficientes de transferência de calor monofásico do líquido h_{sp} , de ebulição nucleada h_{nb} e total $h_{sat,EtOH}$ para a região de saturação do etanol.

Observa-se que a ebulição nucleada h_{nb} se mantém constante a medida que o título termodinâmico aumenta. Por outro lado, a contribuição do coeficiente monofásico do líquido h_{sp} , aumentando a medida que o valor de título cresce. Os valores encontrados do coeficiente de transferência de calor por convecção na região de saturação se encontram na faixa de 275 a 280 kW/m²K.

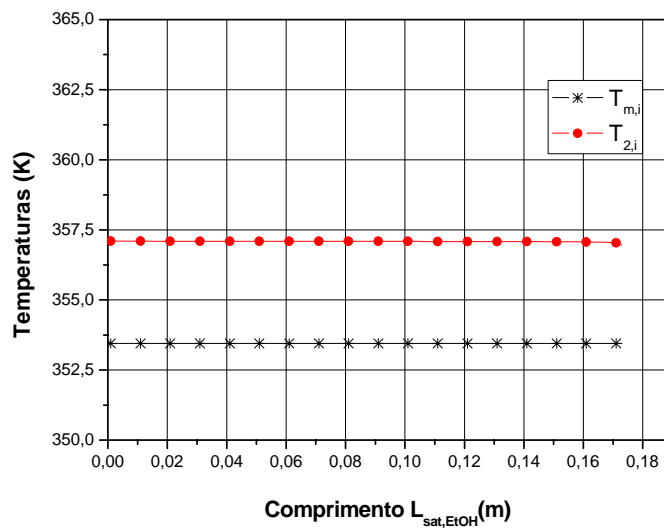


Figura 5.34 – Distribuições de temperatura região de saturação de etanol.

Na Figura 5.34, apresenta-se as distribuições de temperatura de saturação de etanol $T_{m,i}=353,45$ K e a temperatura superficial do tubo $T_{2,i}$. A forte queda na temperatura superficial do tubo é devido aos altos valores do coeficiente de transferência de calor encontrados na região de título elevado.

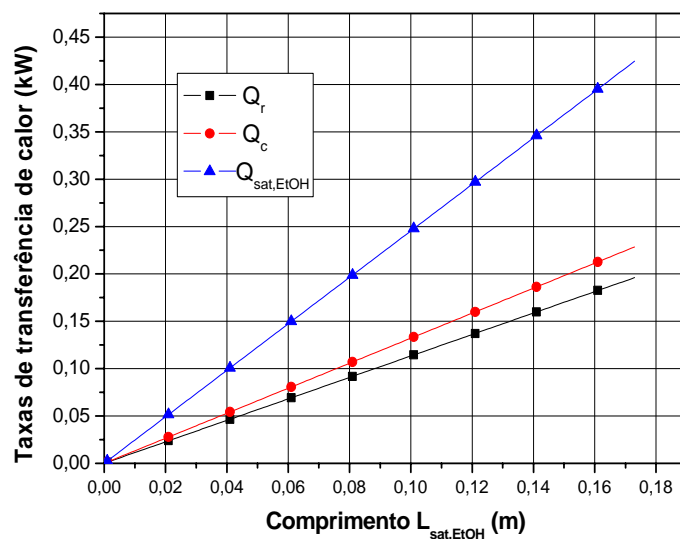


Figura 5.35 - Taxas de transferência de calor na região de saturação de etanol.

Na Figura 5.35, apresenta-se as taxas de transferência de calor na região de saturação. Observa-se que a parcela de transferência de calor por radiação é menor que a fração de calor por convecção.

O valor de comprimento de tubo calculado para esta região e a taxa de transferência de calor total de saturação é apresentado a seguir

$$L_{sat,EtOH} = 17,3 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$\dot{Q}_{sat,EtOH} = 0,424 \text{ kW}$$

5.6.3 Análise na região de superaquecimento para o etanol

Para o cálculo do coeficiente de convecção interno nesta região de superaquecimento ($h_{sup,EtOH}$), assume-se que o etanol encontra-se totalmente na fase vapor. Na Figura 5.36, apresenta-se o número de Reynolds na região de superaquecimento.

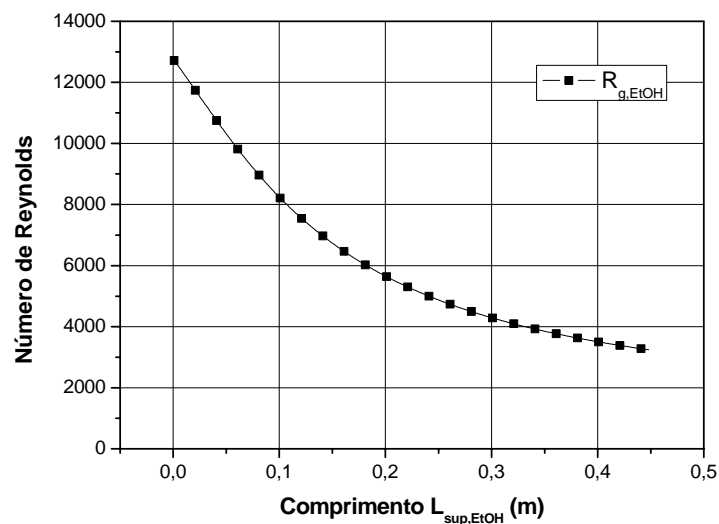


Figura 5.36 – Número de Reynolds na região de superaquecimento.

Os valores do número de Reynolds encontrados indicam que o regime do escoamento é turbulento nesta região. Também, observa-se uma diminuição do número de Reynolds a medida que a temperatura do vapor de etanol aumenta ao longo do comprimento. Isto se deve ao aumento da viscosidade em função da temperatura do fluido.

Na Figura 5.37, mostra-se o comportamento do coeficiente de transferência de calor por convecção ao longo do comprimento do tubo na região de superaquecimento.

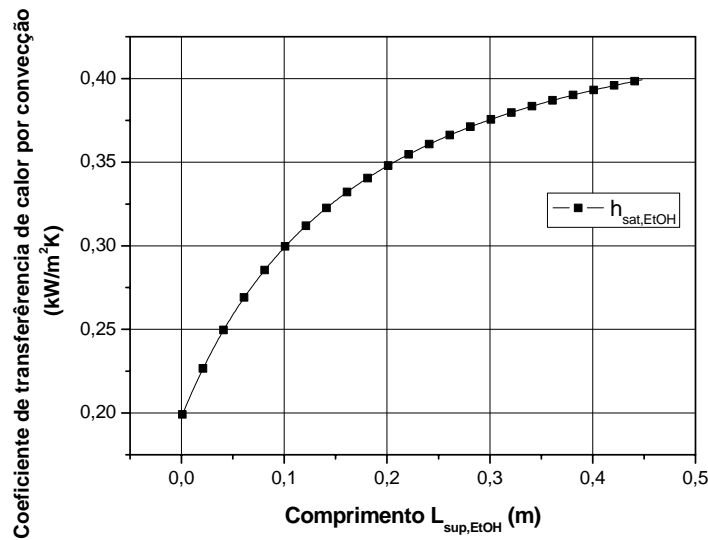


Figura 5.37 - Coeficiente de transferência de calor por convecção na região de superaquecimento $h_{sup, EtOH}$.

O coeficiente de transferência de calor nesta região de superaquecimento aumenta a medida que o fluido escoar ao longo do comprimento, tornando mais efetiva a troca térmica entre o fluido e a parede do tubo.

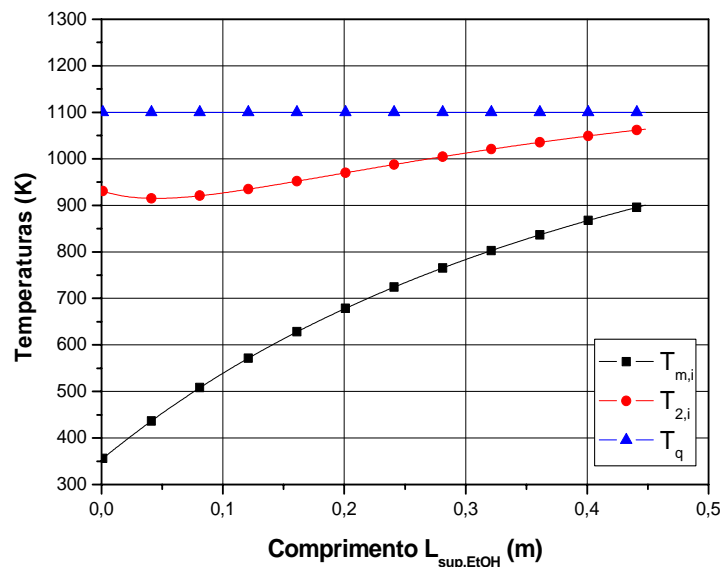


Figura 5.38 – Distribuições de temperaturas na região de superaquecimento EtOH.

Na Figura 5.38, apresenta-se a distribuição de temperatura do etanol $T_{m,i}$, a temperatura da superfície do tubo $T_{2,i}$ e a temperatura do queimador. O máximo valor de temperatura do tubo encontrado nesta região foi $T_{2,i}=1265,6$ K.

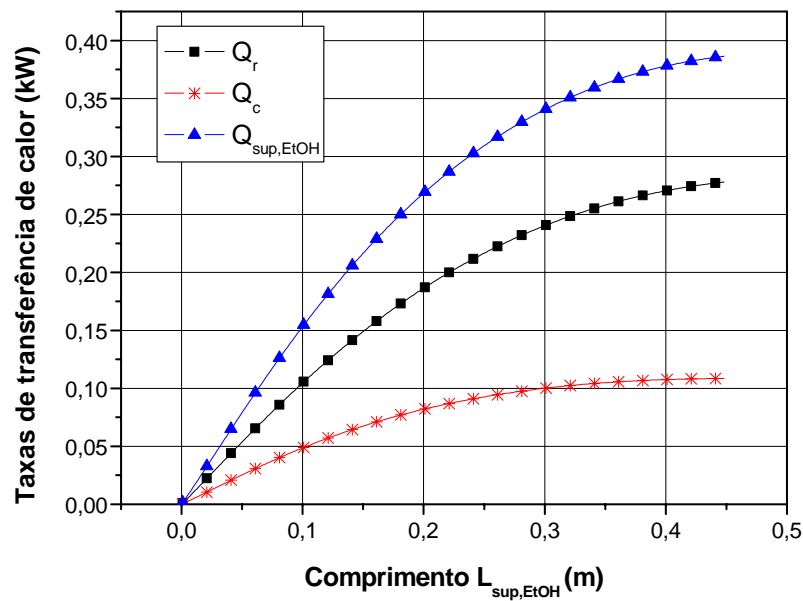


Figura 5.39 - Taxas de transferência de calor na região de superaquecimento do etanol.

A taxa de transferência de calor por radiação (\dot{Q}_r) é maior que a parcela de calor aportado pela convecção (\dot{Q}_c), como se pode apreciar na Figura 5.39. Nesta figura, também está mostrado a taxa de transferência de calor total na região de superaquecimento $Q_{sup,EtOH}$.

Para esta região de superaquecimento encontrou-se os seguintes valores de comprimento de tubo e taxa de transferência de calor total ganho pelo fluido

$$L_{Sup,EtOH} = 0,448 \text{ m} \quad (5.102)$$

$$Q_{Sup,EtOH} = 0,39 \text{ kW} \quad (5.103)$$

5.7 Conclusão

Conclui-se observando que o valor total de tubo necessário calculado para a evaporação de água, obtido da soma do comprimento de cada região, é

$$L_{Total,agua} = 0,58 \text{ m}$$

Para o etanol, o valor total de tubo necessário, obtido da soma do comprimento de cada região é

$$L_{Total,EtOH} = 0,4038 \text{ m}$$

Um fator preocupante no projeto do sistema é a elevada temperatura da parede da tubulação o que obriga a uma revisão do projeto utilizando fluxos de calor menos acentuados. Entretanto, a metodologia de projeto adotada é a mesma. A solução com fluxos de calor menores, utilizando as mesmas correlações para os coeficientes de transferência de calor, resultarão em comprimentos de tubulação diferentes, possivelmente, ligeiramente maiores que os indicados acima. De qualquer forma, os valores estimados neste trabalho permanecem como uma referência para o dimensionamento de um sistema de evaporação e superaquecimento.

6 PROJETO DO REATOR CATALÍTICO

O reator catalítico de reforma do etanol recebe a mistura de etanol e água na forma de vapor superaquecido e promove as reações de reforma a vapor para a produção de hidrogênio. Conforme visto na seção de análise termodinâmica, as reações de reforma para os parâmetros de interesse são endotérmicas. Para que a reação se processe de forma isotérmica, é necessário portanto que o reator receba calor externamente. O desempenho do reator catalítico em promover a reação de reforma é medido pela sua eficiência em relação ao valor máximo de hidrogênio que pode ser produzido, o qual é fornecido pelo equilíbrio químico.

A seguir, descreve-se o modelo de reator catalítico e apresenta-se os resultados da previsão da formação de hidrogênio.

6.1 Modelo do reator catalítico

Nesta seção é apresentado o modelo utilizado para o reator catalítico. O reator analisado é do tipo reator de leito empacotado (*packed-bed reactor*) com escoamento em regime permanente. Na figura 6.4, mostra-se um esquema do reator indicando o sistema de coordenadas utilizado para a análise e o volume de controle para o balanço de massa. O modelo a ser desenvolvido visa calcular a distribuição da concentração das espécies químicas ao longo do reator e com isto, obter a concentração de hidrogênio e subprodutos na saída como função dos parâmetros de operação.

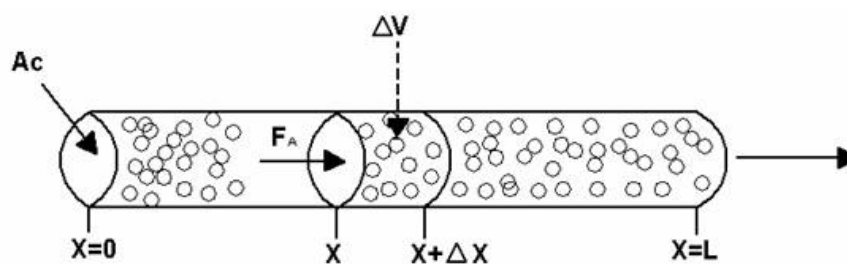


Figura 6.1 - Reator de leito empacotado (Fogler,1999).

As hipóteses utilizadas no modelo são:

1. O escoamento ocorre em regime permanente,
2. O fluido é modelado como uma mistura de gases perfeitos,

3. A difusão binária de massa é modelada pela Lei de Fick e a dispersão axial é assumida uma função do número de Peclet de massa,
4. Todas as espécies químicas possuem difusividades na mistura iguais,
5. A temperatura do reator é assumida uniforme (reator isotérmico),
6. As propriedades termofísicas são avaliadas na temperatura da reforma,
7. A pressão é assumida uniforme (isobárico),
8. Não existem variações na direção radial (o modelo é unidimensional),
9. As equações são escritas em termos de variáveis médias volumétricas.

6.1.1 Equação de conservação da massa

Formula-se o problema no reator em termos da equação da conservação da massa do etanol, identificado como a espécie química A. Fazendo-se um balanço de massa da espécie química A sobre o volume de controle elementar $\Delta V = A_c \Delta x$, desprezando qualquer variação radial da concentração e assumindo que o leito é operado em regime permanente, obtém-se:

$$A_c W_{Ax} \Big|_x - A_c W_{Ax} \Big|_{x+\Delta x} + r_A \rho_b A_c \Delta x = 0 \quad (6.1)$$

onde A_c é a área da seção transversal do tubo, m^2 , W_{Ax} é o fluxo molar axial da espécie química A, kmol/s m^2 (nota-se que $F_A = A_c W_{Ax}$ é a vazão molar de A, kmol/s), r_A é a taxa de reação por massa de catalizador, kmol/kgcat.s , e ρ_b é a concentração de catalizador no leito catalítico, kgcat/m^3 .

Dividindo-se por $A_c \Delta x$ e tomando o limite quando $\Delta x \rightarrow 0$, obtém-se:

$$-\frac{dW_{Ax}}{dx} + r_A \rho_b = 0 \quad (6.2)$$

Assumindo que a concentração total C é constante, pois o leito é isotérmico e isobárico e o gás comporta-se como gás perfeito, utilizando a Lei de Fick para a difusão molecular e assumindo que a difusividade efetiva D_{AB} inclui efeitos de dispersão axial de massa, W_{Ax} pode ser escrito como:

$$W_{Ax} = -D_{AB} \frac{dC_{Ab}}{dx} + y_{Ab}(W_{Ax} + W_{Bx}) \quad (6.3)$$

onde C_{Ab} é a concentração volumétrica da espécie química A, kmol/m^3 , y_{Ab} é a fração molar da espécie química A e D_{AB} é a difusividade efetiva axial do componente A no reator, m^2/s .

O primeiro termo do lado direito da equação (6.3) representa o transporte difusivo da espécie química A na direção axial e o segundo termo representa o transporte convectivo.

O termo convectivo pode ser reescrito na seguinte forma,

$$y_{Ab}(W_{Ax} + W_{Bx}) = y_{Ab}CU = UC_{Ab} \quad (6.4)$$

onde U é a velocidade superficial, m/s , equivalente a V_o/A_c , onde V_o é a vazão volumétrica da mistura, m^3/s .

Assim, a equação (6.2) pode ser reescrita como

$$D_{AB} \frac{d^2C_{Ab}}{dx^2} - U \frac{dC_{Ab}}{dx} + r_A \rho_b = 0 \quad (6.5)$$

As condições de contorno são:

Em $x = 0$, $C_{Ab} = C_{Ab,o}$ (concentração molar prescrita)

Em $x = L$, $\frac{dC_{Ab}}{dx} = 0$ (condição de saída).

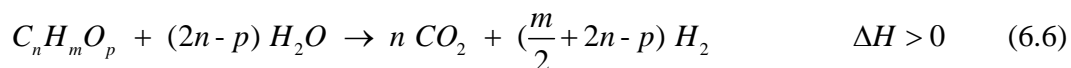
Embora para a condição de contorno em $x = 0$ pudesse ser utilizada uma condição de fluxo total prescrito (Condição de Dankwertz; Fogler, 1999), optou-se por utilizar uma condição de concentração prescrita por facilidade. A condição de fluxo prescrito não traria grande variação nos resultados finais. Para a solução da equação acima, precisa-se definir um modelo de cinética química para o cálculo da taxa de reação.

6.1.2 Mecanismo de cinética química da reação de reforma a vapor de etanol

Poucos trabalhos foram encontrados na literatura que relatam a cinética da reforma de etanol. Embora alguns artigos apresentem resultados de experimentos em reatores integrais e diferenciais, poucos artigos apresentam modelos de cinética química. Akande (2005) desenvolveu experimentos e correlacionou seus resultados em termos de modelos cinéticos

baseados em mecanismos de reação heterogênea e por isso foi selecionado para utilização aqui. A seguir apresentam-se os resultados e modelos de Akande (2005).

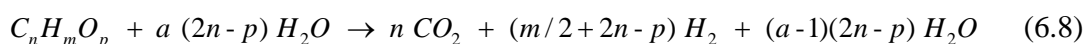
A reação global, estequiométrica, para produtos saturados, da reforma a vapor de etanol é



Nesta reação, a relação estequiométrica molar água-etanol como reagentes é dada por

$$R_s = (2n - p) \quad (6.7)$$

Akande (2005) assume que o etanol sofre a reforma a vapor de acordo com a reação global



onde a representa o excesso de água na mistura reagente.

A relação molar água-etanol como reagentes é dada por

$$R_a = a (2n - p) \quad (6.9)$$

Neste modelo, Akande (2005) considera que a concentração de CO_2 é na verdade representativa de todas as espécies químicas com carbono que são produtos de reação (com exceção do etanol), especialmente, CO , CO_2 e CH_4 .

No trabalho de Akande (2005) os valores dos coeficientes estequiométricos são medidos para diferentes condições de operação do reator e, com base nestes valores, modelos de cinética química são propostos. O reator utilizado é suficientemente pequeno para que seja mantido isotérmico e seja considerado diferencial.

Os experimentos foram realizados em um reator cilíndrico de leito empacotado (PBTR), fabricado em aço, com diâmetro de 8 mm e comprimento de 53 mm. A reação de reforma acontece sobre um catalisador níquel em suporte de alumina ($Ni-Al_2O_3$) fabricado por um método de co-precipitação, o qual foi identificado pelo autor como de melhor desempenho. Os experimentos foram realizados em temperaturas de reação de 593 K, 693 K, 793 K e com diferentes relações de massa de catalisador por vazão mássica de entrada de etanol (W/F_{ao}) de 2143, 1382, 1071, 952 e 779 (kg_{cat}/m^3)/(kg_{EtOH}/s). Como catalisador, foram utilizadas partículas de alumina de 0,6 mm de diâmetro impregnadas superficialmente por níquel metálico. Na Tabela 6.1, apresenta-se os dados cinéticos obtidos experimentalmente por Akande (2005). Na Tabela

6.1, mostra-se a temperatura de reação T (K), a taxa de conversão de etanol r_A (kmol/kg_{cat}.s), a constante de equilíbrio químico da reação de reforma a vapor de etanol K_p , e a vazão molar N_i (mol/s) de cada um dos componentes na saída do reator. Na tabela, i representa cada uma das espécies químicas, sendo $A = C_2H_5OH$, $B = H_2O$, $C = CO_2$ e $D = H_2$.

Tabela 6.1 - Dados cinéticos obtidos experimentalmente por Akande (2005).

T (K)	Taxa da reação (kmol/kg-cat.s)	N_A (kmol/s)	N_B (kmol/s)	N_C (kmol/s)	N_D (kmol/s)	K_p	Testes #
593	3,03286E-06	5,70596E-09	1,57331E-07	8,40614E-09	2,40685E-08	2,45431E+11	1
593	3,38489E-06	6,96321E-09	1,81138E-07	8,66974E-09	2,48233E-08	2,45431E+11	2
593	3,8669E-06	8,43861E-09	2,0793E-07	8,81142E-09	2,52289E-08	2,45431E+11	3
593	4,51138E-06	1,03925E-08	2,4341E-07	8,99906E-09	2,57662E-08	2,45431E+11	4
593	5,41583E-06	1,64558E-08	3,51408E-07	9,27356E-09	2,65521E-08	2,45431E+11	5
693	3,8669E-06	5,02195E-09	1,57821E-07	1,0229E-08	2,92878E-08	3,36674E+15	6
693	4,73885E-06	6,94639E-09	1,91534E-07	1,02336E-08	2,93008E-08	3,36674E+15	7
693	4,87424E-06	9,80704E-09	2,41648E-07	1,02403E-08	2,93201E-08	3,36674E+15	8
693	5,41583E-06	1,27534E-08	2,91574E-07	1,00001E-08	2,86323E-08	3,36674E+15	9
693	6,31485E-06	1,73306E-08	3,66116E-07	9,18524E-09	2,62993E-08	3,36674E+15	10
793	4,06187E-06	5,11495E-09	1,60744E-07	1,04184E-08	2,98302E-08	4,45742E+18	11
793	4,64136E-06	6,56813E-09	1,86765E-07	1,05044E-08	3,00763E-08	4,45742E+18	12
793	4,73885E-06	8,52993E-09	2,21894E-07	1,06204E-08	3,04085E-08	4,45742E+18	13
793	5,41583E-06	1,20164E-08	2,81443E-07	1,04052E-08	2,97921E-08	4,45742E+18	14
793	6,76978E-06	1,62475E-08	3,50781E-07	9,71516E-09	2,78165E-08	4,45742E+18	15

Akande (2005) ajustou vários modelos de cinética química aos valores medidos e obteve as constantes cinéticas dos modelos. Dois modelos ajustam os resultados medidos com menor desvio médio padrão. O primeiro, é um modelo completamente empírico que é denominado de lei de potência (*power law*). O segundo, é baseado em modelo de Eiley-Rideal para a reação catalítica e é desenvolvido assumindo que o passo que controla a reação (*rate controlling step*) é a dissociação do etanol adsorvido na superfície catalítica. A seguir, apresentam-se as equações correspondentes à taxa de conversão de etanol para cada um dos modelos.

6.1.2.1 Modelo da Lei de Potência

Neste modelo, assume-se que a reação global comporta-se como uma reação de ordem n na concentração de etanol. Assim, a taxa de reação é

$$R_A = k N_A^n \quad (6.10)$$

onde k é uma constante cinética, n é a ordem da reação com respeito ao etanol e N_A é o número de moles de etanol.

Assume-se para a constante cinética de reação um comportamento de Arrhenius, na forma

$$K = K_0 e^{(-E/RT)} \quad (6.11)$$

onde, K_0 é a frequência de colisão $(\text{kmol}_{\text{EtOH}})^{1-n} \cdot (\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$, E é a energia de ativação (kJ/kmol), T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante universal dos gases (kJ/kmol.K).

Portanto, a taxa de reação é escrita como

$$r_A = K_0 e^{-E/RT} N_A^n \quad (6.12)$$

onde r_A resulta nas unidades de $(\text{kmol}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$.

Os parâmetros do modelo a ajustar são n , K_0 e E .

6.1.2.2 Modelo de Eiley-Rideal

O modelo de Eiley-Rideal, com a hipótese de que a dissociação do etanol adsorvido é o passo que controla a reação, pode ser escrito como

$$R_A = k N_A / G \quad (6.13)$$

onde k é uma constante cinética $(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$, N_A é o número de moles de etanol $(\text{kmol}_{\text{EtOH}})$ e G é um parâmetro de inibição da reação por ocupação em excesso de sítios catalíticos.

Assume-se para a constante cinética de reação um comportamento de Arrhenius, na forma

$$K = K_0 e^{(-E/RT)} \quad (6.14)$$

onde, K_0 é a frequência de colisão $(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$, E é a energia de ativação (kJ/kmol), T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante universal dos gases (kJ/kmol.K).

O parâmetro de inibição, derivado da teoria de Eiley-Rideal, com a hipótese de controle pela dissociação de etanol, torna-se

$$G = (1 + K_A N_A)^2 \quad (6.15)$$

onde K_A é a constante de equilíbrio termodinâmica para a reação de dissociação do etanol $(\text{kmol}_{\text{EtOH}})^{-1}$.

Assim, pode-se escrever a taxa de reação como

$$r_A = \frac{K_0 e^{-E/RT} N_A}{(1 + K_A N_A)^2} \quad (6.16)$$

onde r_A resulta nas unidades de (kmol_{EtOH}/kgcat.s).

Observa-se que este modelo apresenta um comportamento de ordem 1 com relação ao etanol para baixas concentrações de etanol e apresenta forte inibição (redução da taxa de reação) para altas concentrações de etanol.

Os parâmetros do modelo a serem ajustados são K_0 , E e K_A .

6.1.2.3 Comparação dos modelos com os resultados para o reator experimental.

Na Tabela 6.2, apresenta-se os dados dos parâmetros cinéticos dos modelos ajustados por Akande (2005) com o critério de mínimo desvio padrão médio em relação aos pontos medidos.

Tabela 6.2 - Valores dos parâmetros cinéticos para o Modelo 1 (lei de potência) e o Modelo 2 (modelo de Eiley-Rideal) (Akande, 2005).

Parâmetros	Modelo 1	Modelo 2
K_0	$2,08 \times 10^3$	$3,12 \times 10^{-2}$
E	$4,43 \times 10^3$	$4,41 \times 10^3$
K_A	---	$3,83 \times 10^7$
n	0,43	---

A seguir, os resultados de taxa de reação previstos pelos modelos são comparadas com as taxas de reação medidas para o reator experimental, para as diferentes temperaturas.

A Figura 6.2 mostra a taxa de reação de etanol em função do número de moles de etanol para a temperatura de reação de 593 K. Observa-se que nenhum dos modelos ajusta completamente os dados experimentais. O modelo 2 é o que apresenta o menor desvio médio.

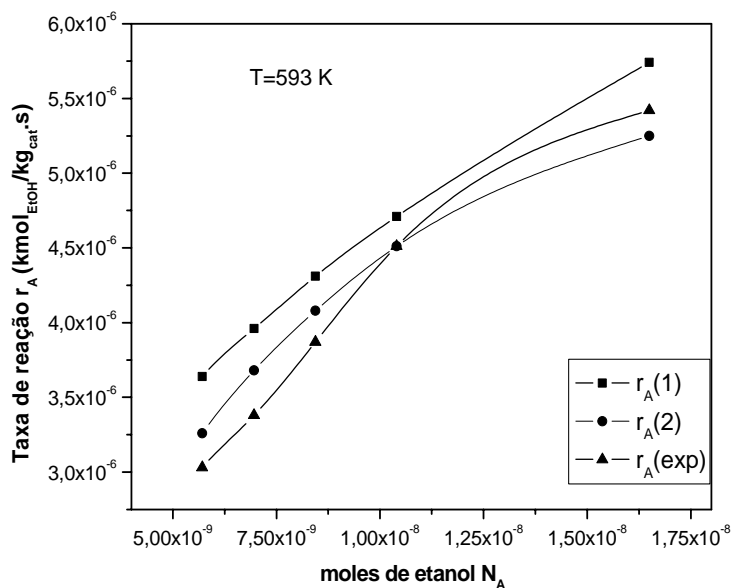


Figura 6.2 - Taxa de conversão de etanol r_A ($\text{kmol}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$) em função do número de moles de etanol N_A para $T=593$ K.

A Figura 6.3 mostra a taxa de reação de etanol em função do número de moles de etanol para a temperatura de reação de 693 K. Novamente, os resultados experimentais apresentam um comportamento diverso do previsto pelos modelos. O modelo 2 novamente é o que apresenta o menor desvio médio.

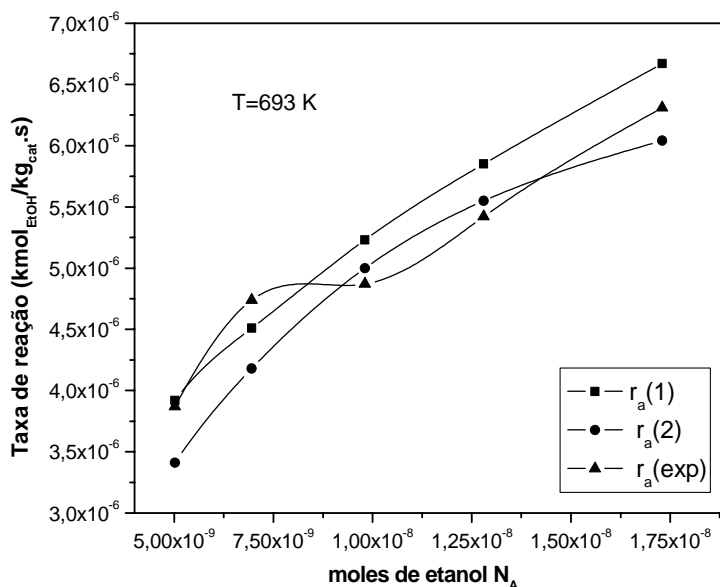


Figura 6.3 - Taxa de conversão de etanol r_A ($\text{kmol}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$) em função do número de moles de etanol N_A para $T=693$ K.

A Figura 6.4 mostra a taxa de reação de etanol em função do número de moles de etanol para a temperatura de reação de 793 K. Os modelos desviam-se mais dos resultados experimentais do que nas temperaturas menores. O modelo 2 é o que apresenta o menor desvio médio.

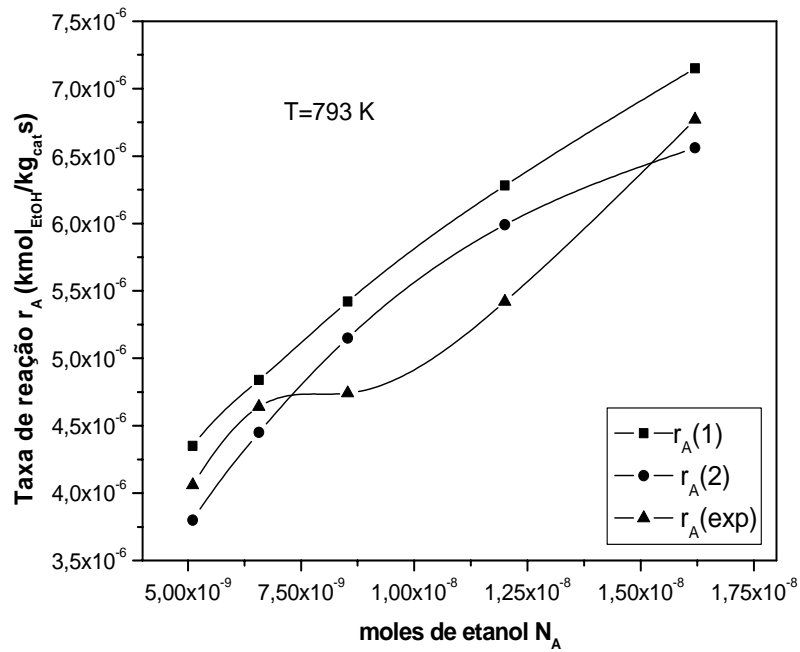


Figura 6.4 - Taxa de conversão de etanol r_A ($\text{kmol}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$) em função do número de moles de etanol N_A para $T=793$ K.

Akande (2005) verificou que o desvio médio absoluto do Modelo 2 em relação aos dados experimentais em todas as temperaturas foi menor que 11 %. Este modelo não é completamente empírico, como o modelo 1, pois apresenta alguma base física baseada na teoria de Eiley-Rideal. Com isso, Akande (2005) considera que ele é adequado para prever os dados experimentais de taxa de reação de etanol. Ressalta-se que a extrapolação do uso do modelo para valores de temperatura e de número de moles fora da faixa experimental pode acarretar em desvios consideravelmente maiores em relação aos valores reais de taxa de reação. No entanto, este será o modelo utilizado aqui, visto que é o melhor modelo disponível no momento.

A seguir, a equação de conservação da massa de etanol é discretizada e resolvida por um método de volumes finitos.

6.2 Parâmetros de acompanhamento da reação

Os principais parâmetros de acompanhamento da reação são a conversão de reagentes, a produção de produtos e a seletividade de produtos (Fogler, 2000). Estes são definidos como segue:

Conversão:

A conversão expressa a fração molar de um reagente convertida para produtos em relação à concentração molar inicial do reagente. A conversão local é definida como

$$X_i = (N_{i,o} - N_{i,x}) / N_{i,o} \quad (6.17)$$

onde $N_{i,o}$ é o número de moles da espécie química i na entrada do reator e $N_{i,x}$ é o número de moles da espécie química i na posição x ao longo do reator.

A conversão total da espécie química i é avaliada em $x = L$. A conversão é calculada para os reagentes etanol e água.

Produção:

A produção da espécie química i (*yield*) é a fração molar produzida da espécie química i ao longo do reator em relação à concentração molar inicial do reagente mais importante. A produção total da espécie química i em relação ao consumo de etanol é definida como

$$Y_i = (N_{i,L} - N_{i,o}) / (N_{EtOH,o} - N_{EtOH,L}) \quad (6.18)$$

A produção é calculada para as espécies químicas hidrogênio e dióxido de carbono.

Para o modelo de Akande (2005), a produção de hidrogênio e dióxido de carbono estão diretamente vinculadas ao consumo de etanol através do coeficiente estequiométrico da reação. Portanto, neste modelo, para qualquer condição de operação obtém-se

$$Y_{H_2} = \left(\frac{m}{2} + 2n - p \right) \quad (6.19)$$

$$Y_{CO_2} = n \quad (6.20)$$

Portanto, neste modelo, a produção não fornece informação adicional.

Seletividade:

A seletividade da espécie química i é a fração molar produzida da espécie química i ao longo do reator em relação à fração molar produzida de um produto indesejável. A seletividade do hidrogênio em relação ao dióxido de carbono é definida como

$$S_{H_2} = (N_{H_2,L} - N_{H_2,o}) / (N_{CO_2,L} - N_{CO_2,o}) \quad (6.21)$$

No caso do modelo de Akande (2005), a produção de hidrogênio está diretamente vinculada à produção de dióxido de carbono através do coeficiente estequiométrico da reação. Portanto, neste modelo, para qualquer condição de operação obtém-se

$$S_{H_2} = [(\frac{m}{2} + 2n - p)] / n \quad (6.22)$$

Portanto, neste modelo, a seletividade não fornece informação adicional.

Observa-se que ao utilizar um modelo mais detalhado para as reações catalíticas de reforma, a produção e a seletividade expressam a informação importante de que o catalisador pode favorecer a produção de uma espécie química em particular, como o hidrogênio, em detrimento de outras espécies químicas indesejáveis, como o monóxido de carbono. Na falta de um modelo de cinética química mais completo, este aspecto não será avaliado aqui.

A seguir, mostra-se a solução numérica do modelo do reator.

6.3 Solução numérica das equações

As equações são resolvidas por um método de volumes finitos padrão em malha uniforme. O esquema UDS (a favor da corrente) é utilizado para o termo advectivo e o esquema CDS (diferenças centrais) é usado para o termo difusivo. As equações são resolvidas pelo método TDMA. A não linearidade decorrente da taxa de reação química é tratada por iterações sucessivas com sub-relaxação. A seguir, mostra-se detalhes do método de solução.

6.3.1 Discretização das equações

Para a discretização numérica, integra-se a equação de conservação em um volume de controle, identificado como volume P na figura 6.5, e aproxima-se os fluxos nas interfaces por um método de volumes finitos (Maliska, 2004).

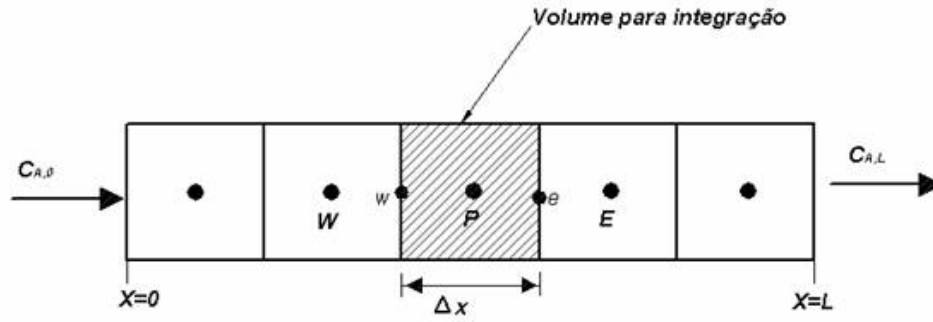


Figura 6.5 - Volumes definido para integração numérica do catalisador.

Escrevendo a equação de conservação na forma conservativa, assumindo que a difusividade de massa é constante e integrando ao longo da coordenada axial, tem-se

$$D_z \int_w^e \frac{d^2(C_A)}{dx^2} dx - \int_w^e \frac{d(UC_A)}{dx} dx + \int_w^e r_A \rho_b dx = 0 \quad (6.23)$$

Denotando-se os fluxos nas interfaces pelos subscritos e e w , tem-se :

$$D_z \left. \frac{d(C_A)}{dx} \right|_e - D_z \left. \frac{d(C_A)}{dx} \right|_w - (UC_A)|_e + (UC_A)|_w + B_p \Delta x = 0 \quad (6.24)$$

onde, $B_p = r_A \rho_b$.

Agora, aplicando na equação (6.24) os esquemas de interpolação UDS (esquema de primeira ordem) e CDS (esquema de segunda ordem) para os termos advectivos e difusivos respectivamente, tem-se as seguintes aproximações:

$$(UC_A)|_e = U_e C_p \quad (6.25)$$

$$(UC_A)|_w = U_w C_w \quad (6.26)$$

$$D_z \left. \frac{d(C_A)}{dx} \right|_e = (D_z)_e \left(\frac{C_E - C_p}{\Delta x} \right) \quad (6.27)$$

$$D_z \left. \frac{d(C_A)}{dx} \right|_w = (D_z)_w \left(\frac{C_p - C_w}{\Delta x} \right) \quad (6.28)$$

Finalmente, substituindo-se as equações (6.25), (6.26), (6.27) e (6.28) na equação (6.24), obtém-se a equação (6.29), sendo esta última a equação discretizada pelo método dos volumes finitos. É importante ressaltar que os valores de Δx são escritos sem índice por terem valores iguais (malha igualmente espaçada).

$$(D_z)_e \left(\frac{C_E - C_p}{\Delta x} \right) - (D_z)_w \left(\frac{C_p - C_w}{\Delta x} \right) - U_e C_p + U_w C_w + B_p \Delta x = 0 \quad (6.29)$$

Para facilitar a implementação computacional e a estruturação do sistema de equações resultante, reecre-se a equação (6.29) na forma,

$$A_p C_p = A_e C_E + A_w C_w + B'_p \quad (6.30)$$

onde,

$$A_p = - \left(U + \frac{2D_z}{\Delta x} \right) \quad (6.31)$$

$$A_e = - \frac{D_z}{\Delta x} \quad (6.32)$$

$$A_w = - \left(U + \frac{D_z}{\Delta x} \right) \quad (6.33)$$

$$B'_p = -B_p \Delta x \quad (6.34)$$

Estes coeficientes são válidos para todos os volumes internos. Resta agora aplicar as condições de contorno para se obter as equações para os volumes de fronteiras.

Para o volume de fronteira oeste (*w*) será aplicada uma condição de contorno de concentração prescrita ou constante ($C_{A,0}$), correspondente ao valor de concentração do gás antes da entrada do catalisador. A equação para o primeiro nó da fronteira é a seguinte:

$$A_p C_p = A_e C_E + B'_{p1} \quad (6.35)$$

onde,

$$A_p = - \left(U + \frac{3D_z}{\Delta x} \right) \quad (6.36)$$

$$A_e = - \frac{D_z}{\Delta x} \quad (6.37)$$

$$B'_{p1} = - \left[2 \frac{D_z}{\Delta x} C_{A,0} + U C_{A,0} + B_p \right] \quad (6.38)$$

Resta ainda aplicar a condição de contorno na fronteira leste (*e*) do domínio. Aplicando-se a condição de contorno de fluxo zero $\left. \frac{d(C_A)}{dx} \right|_{x=l} = 0$, tem-se:

$$A_p C_p = A_w C_w + B_{pn}' \quad (6.39)$$

onde,

$$A_p = -\left(U + \frac{D_z}{\Delta x}\right) \quad (6.40)$$

$$A_w = -\left(U + \frac{D_z}{\Delta x}\right) \quad (6.41)$$

$$B_{pn}' = -B_p \quad (6.42)$$

Uma vez que a taxa de reação para os pontos nodais é calculada, as equações para os volumes finitos formam um sistema de equações lineares e a solução deste sistema de equações, fornece as concentrações no centro dos volumes. Como a taxa de reação é uma função não linear das concentrações, iterações são utilizadas para a convergência aos valores finais.

Para a resolução do sistema de equações optou-se por utilizar o método TDMA (*Tri-Diagonal Matrix Algorithm*), que no caso de um modelo unidimensional e linear é um método de solução direta. Neste trabalho, devido à não linearidade imposta pela taxa de reação química, o método torna-se iterativo. O método TDMA com enfoque voltado para volumes finitos é apresentado por Maliska (2004).

6.3.2 Implementação computacional

Para a implementação utilizou-se a linguagem Fortran 6.0. O algoritmo de solução é o seguinte:

- 1) Leitura das condições iniciais.
- 2) Cálculo das taxas de reação nos pontos nodais e especificação das propriedades.
- 3) Cálculo das constantes da equação discretizada.
- 4) Solução do sistema linear.
- 5) Teste de convergência. Se não obteve convergência, retorna ao passo 2.
- 6) O programa termina quando for atingida a convergência com um erro na concentração molar de etanol menor ou igual à 1×10^{-4} .

6.4 Validação do modelo

Nesta primeira etapa da análise buscou-se simular o catalisador com as mesmas características físicas e químicas apresentadas por Akande(2005). Na Tabela 6.3 apresenta-se a composição química e o método utilizado para a fabricação do catalisador.

Tabela 6.3 - Nome e composição química do catalisador.

Método de preparação	Nome catalisador	Composição Ni(%)	Composição Al(%)	Composição O(%)
Co-precipitação	CP15	15	44,98	40,02

6.4.1 Condições de simulação

Na Tabela 6.4, apresentam-se as características físicas do reator. Os parâmetros geométricos comprimento do reator L_t , diâmetro do reator D_t , diâmetro da partícula D_p e massa de leito catalítico m_b , foram tomadas do trabalho de Akande(2005). A porosidade ε_v foi escolhida segundo as recomendações da literatura. Para este tipo de reator de leito compactado a porosidade varia de 0,3 a 0,5, segundo Mills (1997). O valor 0,5 corresponde a um leito pouco compactado de esferas com diâmetro uniforme (a porosidade para o arranjo cúbico simples é 0,47).

Tabela 6.4 - Parâmetros físico do catalisador.

Parâmetro	Magnitude	Unidades
Diâmetro do reator D_t	8,0	mm
Comprimento L_t	53	mm
Diâmetro da partícula D_p	0,6	mm
Densidade do catalisador ρ_b	2252,192	kg/m ³
Massa de catalisador	3×10^{-3}	kg
Porosidade do leito catalítico ε_v	0,5	(adm.)
Difusividade efetiva no reator, D_{AB}	$1,074 \times 10^{-4}$	m ² /s

A simulação numérica é comparada com os resultados numéricos e experimentais obtidos no trabalho de Akande. A seguir apresentam-se os resultados das simulações.

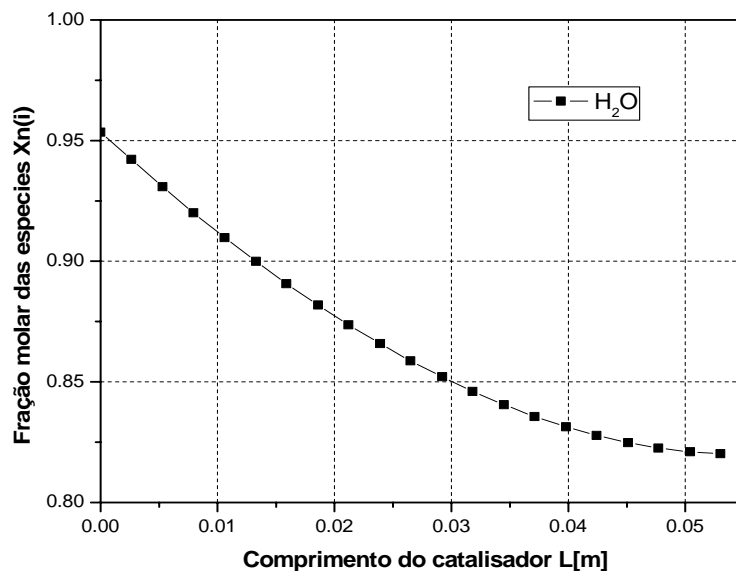
6.4.2 Previsão da fração molar das espécies químicas

As distribuições das concentrações das espécies químicas ao longo do reator foram simuladas usando os dados mostrados acima.

Na Figura 6.6, mostra-se a distribuição das frações molares das espécies químicas obtidas da simulação para a temperatura de 593 K e uma relação da massa de catalisador com a vazão de entrada de etanol W/F_{ao} de 2016 $\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s/kg}_{\text{EtOH}}$. Na tabela 6.4, compara-se as concentrações previstas pelo modelo numérico para o final do reator com os valores experimentais relatados em Akande (2005). Observa-se uma boa concordância. O desvio padrão do modelo foi de 5,6%, menor que o encontrado no trabalho de referência.

Tabela 6.5 - Valores das concentrações na saída do reator para $T=593 \text{ K}$ e $W/F_{ao}=2016 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s/kg}_{\text{EtOH}}$.

Espécies	Fração molar medida	Modelo numérico de Akande	Solução com Modelo 2	Desvio médio $\sigma(\%)$ Akande	Desvio médio $\sigma(\%)$ Mod. 2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,029	0,028	0,02903	3,45	0,1
H_2O	0,805	0,822	0,8202	2,11	1,89
$\text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4, \text{etc}$	0,0403	0,039	0,03768	9,30	12,35
H_2	0,123	0,111	0,1130	9,76	8,07
	Desvio médio $\sigma(\%)$			6,15	5,6



(a)

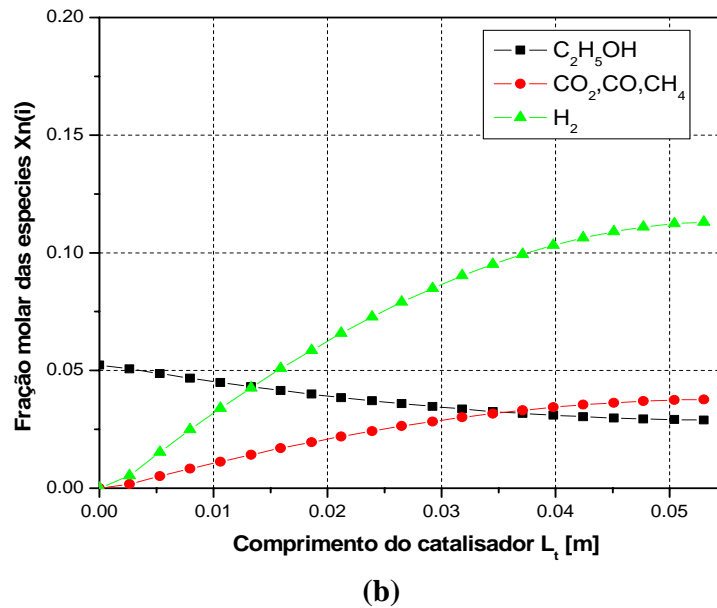


Figura 6.6 - (a) Distribuição da fração molar de água, e (b) Distribuição das frações molares de H_2 , CO_2 e EtOH ao longo do catalisador para uma alimentação $W/F_{ao}=2016 \text{ kg}_{cat} \text{ s/kg}_{EtOH}$ e temperatura 593 K.

6.4.2.1 Efeito do comprimento do reator e relação W/F_{ao}

Normalmente, deseja-se maximizar a produção de hidrogênio, a fim de atingir condições próximas ao equilíbrio. Isto pode ser conseguido aumentando o comprimento do reator, ou, diminuindo a vazão de reagentes. Em ambos os casos, aumenta-se o tempo de residência da mistura no interior do reator. A relação W/F_{ao} é proporcional ao comprimento do reator e inversamente proporcional à vazão dos reagentes. Portanto, é proporcional ao tempo de residência no reator.

Inicialmente, verificou-se o efeito de aumento do comprimento do reator de 0,05 m até 0,2 m em temperaturas na faixa de 373 K a 873 K. Na Figura 6.7, mostra-se o efeito do comprimento do reator na conversão de etanol utilizando-se uma relação W/F_{ao} fixa de $2000 \text{ kg}_{cat} \text{ s/kg}_{EtOH}$ para as faixas de temperaturas anteriormente mencionadas. Observa-se que o aumento do comprimento e da temperatura da reação aumenta a conversão de etanol. Para temperaturas acima de 773 K, a reação é praticamente completa após o comprimento de 0,13 m, indicando que a partir deste ponto, a conversão obtida no reator é somente marginal. Em baixas temperaturas (373 K), não existe conversão adicional após 0,2 m. Isto é atribuído ao alto grau de reversibilidade da reação de reforma nesta temperatura, atingindo um valor final de concentração limitado pelo equilíbrio químico a 373 K.

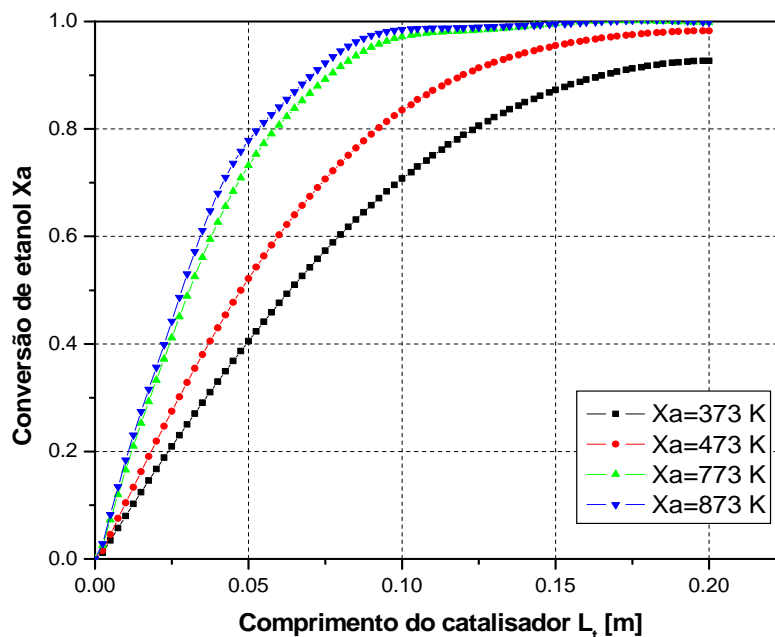


Figura 6.7 - Efeito do comprimento do leito do catalisador sobre a conversão de etanol em diferentes temperaturas e $W/F_{ao}=2000 \text{ kg}_{cat} \text{ s/kg}_{EtOH}$.

Na figura 6.8, apresenta-se a influência da variação da relação W/F_{ao} no desempenho do reator, para um reator com comprimento de 0,053 m e temperatura de 693 K. A relação W/F_{ao} é variada na faixa de $1000 \text{ kg}_{cat} \text{ s/kg}_{EtOH}$ até $8000 \text{ kg}_{cat} \text{ s/kg}_{EtOH}$. Observa-se que nas relações mais baixas, de $1000 \text{ kg}_{cat} \text{ s/kg}_{EtOH}$ e $2000 \text{ kg}_{cat} \text{ s/kg}_{EtOH}$, devido ao baixo tempo de residência, existe um conversão incompleta de etanol. A conversão é praticamente completa para a relação $8000 \text{ kg}_{cat} \text{ s/kg}_{EtOH}$.

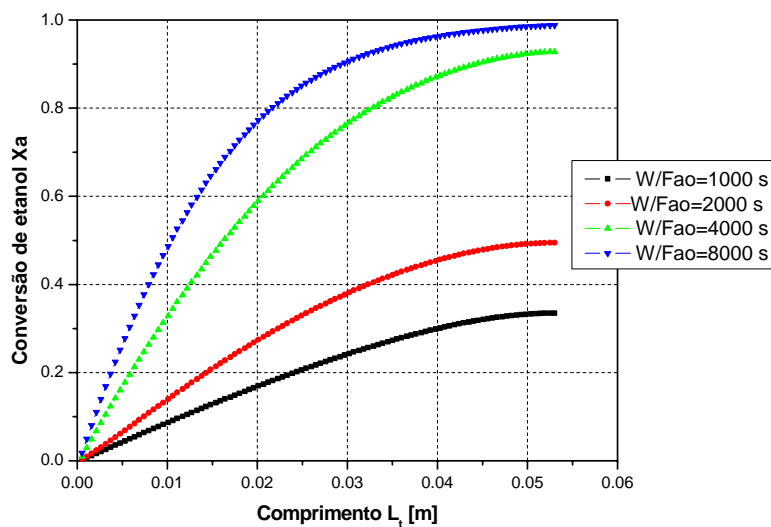


Figura 6.8 - Efeito da relação W/F_{ao} na conversão de etanol ao longo do comprimento do catalisador.

Pode-se arguir que em termos de conversão de etanol, provavelmente a relação de $8000 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s/kg}_{\text{EtOH}}$ resultaria em um bom aproveitamento do reator. Um cálculo econômico, baseado nos custos do etanol e nos custos do reator, poderia fornecer o parâmetro necessário para o dimensionamento do reator. Nota-se porém, duas exceções a esta regra. A primeira relaciona-se com restrições de massa e volume do reator e outras restrições de processo, como perdas de carga, desativação por formação de coque, aquecimento externo, etc.. Estas outras restrições poderiam limitar mais o comprimento, além do cálculo econômico. A segunda exceção, relaciona-se com a produção de poluentes. Observa-se que mesmo que a conversão de etanol atinja, por exemplo, 0,99, pode ocorrer que neste 1% de falta de conversão esteja sendo produzido, como um passo intermediário de reação química, um produto nocivo ou poluente em concentrações, na faixa de ppm, acima das aceitáveis. Neste caso, mesmo que anti-economicamente, o tempo de residência poderia ser aumentado ainda mais.

Com base nos resultados numéricos obtidos nas simulações anteriores e utilizando-se o modelo cinético proposto por Akande (2005), o próximo passo será o desenvolvimento das dimensões geométricas do catalisador necessárias que para produzir o hidrogênio para gerar 1 kW elétrico na célula combustível. É importante lembrar que, devido aos poucos modelos cinéticos encontrados na literatura para representar a reforma a vapor de etanol, o projeto do reator catalítico é baseado totalmente na informação cinética encontrada e validada com o modelo proposto por Akande (2005).

6.5 Dimensionamento do reator para produzir 1 kW elétrico na célula a combustível

Nos capítulos anteriores, identificou-se as vazões necessárias de água e etanol de alimentação para produzir 1 kW elétrico na célula combustível. A análise de equilíbrio químico apontou como adequada a temperatura de reforma de 900 K. Os resultados cinéticos da Figura 6.7 igualmente mostraram a importância da temperatura na conversão de etanol ao longo do reator, indicando a temperatura de 873 K como a de maior conversão. A partir dos resultados cinéticos e do equilíbrio químico fixou-se a temperatura de 893 K para o dimensionamento do reator catalítico. Para determinar as dimensões geométricas do reator utilizou-se conceitos encontrados na literatura utilizados na construção deste tipo de reator. Nota-se que a vazão mássica necessária para produzir a potência elétrica de 1 kW é 47,44 vezes à utilizada no trabalho de Akande (2005) para uma relação $W/F_{\text{ao}}=2000 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s/kg}_{\text{EtOH}}$.

Em resumo, os parâmetros escolhidos para o dimensionamento do reator são: temperatura de 893 K, $W/F_{ao}=2000 \text{ kg}_{cat} \text{ s/kg}_{EtOH}$, relação água-etanol $R = 20$, vazão mássica de etanol $F_{ao} = 7,117 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$ e densidade do catalisador $\rho_b = 2252,192 \text{ kg/m}^3$.

Depois de analisar diferentes relações de massa de catalisador sobre a vazão mássica de etanol foi escolhido $W/F_{ao}=2000 \text{ s}$ para o dimensionamento do reator. A seleção de uma relação maior implicaria no aumento significativo das dimensões, do peso e sobretudo do custo do reator, uma vez que a quantidade de massa de catalisador empregada seria maior.

6.5.1 Estimativa das dimensões geométricas do reator

Nesta seção são calculados o comprimento e o diâmetro do catalisador, considerando as relações disponíveis na literatura para o projeto do reator de leito compactado. A relação entre o comprimento, o diâmetro do reator e a massa de catalisador é.

$$L_{cat} = \frac{W}{\rho_b A_c} \quad (6.43)$$

onde L_{cat} é o comprimento do catalisador, ρ_b é a densidade do catalisador e A_c é área transversal do catalisador. A seguir, definem-se duas condições, que de acordo com Rase (1987), Geankoplis (2000), e Froment et al (1990), são necessárias para garantir que o reator de leito compactado tenha as condições de escoamento próximas a um perfil de velocidade plano na seção transversal de escoamento (*plug flow*). Estas condições são:

$$\frac{L_{cat}}{D_p} > 50 \quad (6.44)$$

$$\frac{D_{cat}}{D_p} > 10 \quad (6.45)$$

onde D_p e D_{cat} são os diâmetros da partícula esférica do catalisador e o diâmetro do reator respectivamente. Substituindo as equações (6.44) e (6.45) na equação (6.43) obtém-se a equação para o cálculo do diâmetro da partícula em função da massa e da densidade do catalisador,

$$D_p = \left[\frac{W}{1250 \rho_b \pi} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (6.46)$$

Adota-se aqui os valores limites recomendados pela literatura, ou seja,

$$L_{cat} = 50 \times D_p \quad (6.47)$$

$$D_{cat} = 10 \times D_p \quad (6.48)$$

A partir destes valores, a quantidade de massa de catalisador calculada é $W = 0,1423$ kg. O diâmetro da partícula calculada da equação (6.46) é 2,54 mm, o comprimento e o diâmetro mínimo do reator calculados das equações (6.47) e (6.48) são $L_{cat} = 126,24$ mm e $D_{cat} = 25,44$ mm respectivamente.

Com base nas dimensões mínimas calculadas, a seguir apresenta-se a simulação numérica do reator com as condições de operação estabelecidas.

6.5.2 Estimativa da conversão de etanol

Na Figura 6.9, mostra-se a conversão de etanol no reator utilizando as dimensões mínimas de projeto. Observa-se que a conversão é inferior a 8% indicando que o tempo de residência é insuficiente para atingir a conversão total do sistema reagente. Uma das possíveis soluções para melhorar o desempenho é variar as dimensões geométricas e a relação W/F_{ao} , a fim de aumentar o tempo de residência no reator.

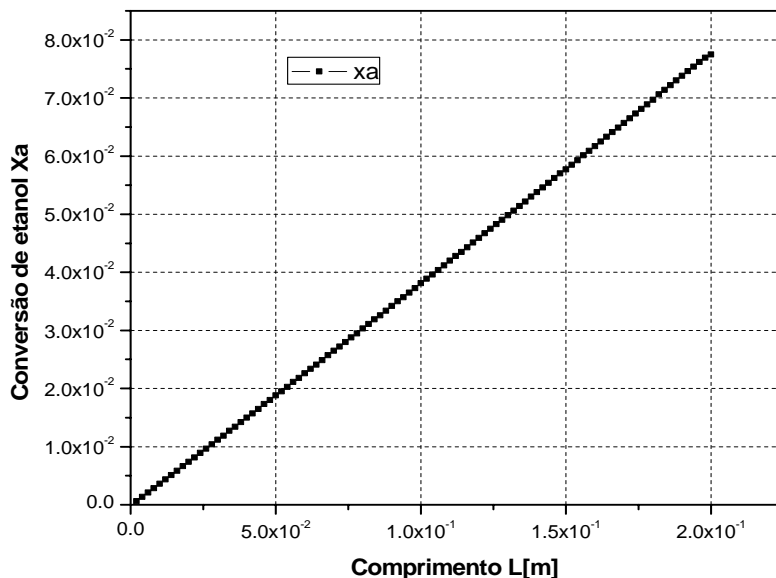


Figura 6.9 - Conversão de etanol no reator com as dimensões mínimas na temperatura de 893 K e $W/F_{ao} = 2000 \text{ kg}_{cat} \text{ s/kg}_{EtOH}$.

A seguir mostra-se a influência do aumento do comprimento e da variação do diâmetro na conversão de etanol. Na Figura 6.10, observa-se que a conversão de etanol é mais alta para diâmetros maiores em relação ao diâmetro mínimo necessário. Para um diâmetro de 42 mm teve-se uma conversão de etanol 89,9% e para um diâmetro de 25,4 mm a conversão foi de 20,7%

mantendo-se fixo o comprimento do reator. Isto ocorre porque o tempo de residência é maior no reator de maior diâmetro, por efeito da redução velocidade superficial.

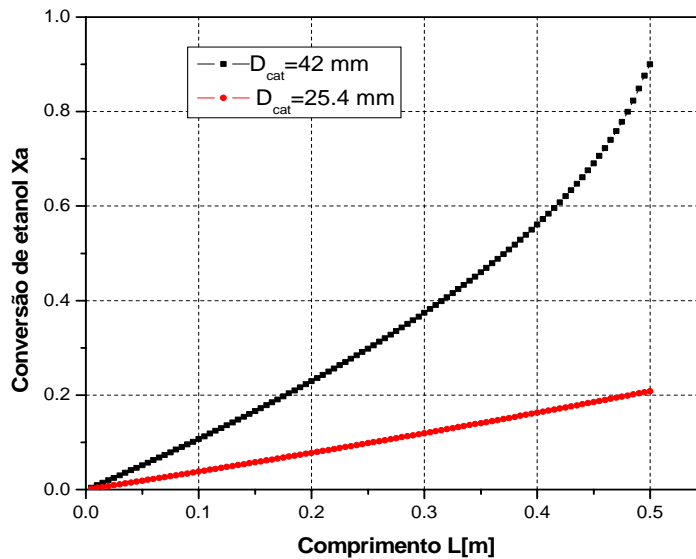


Figura 6.10 - Conversão de etanol para $L_{cat}=0,50$ m e diferentes diâmetros, em uma relação $W/F_{a0}=2000$ kg_{cat} s/ kg_{EtOH} e $T=893$ K.

Com base nos resultados obtidos na Figura 6.11, analisou-se o efeito da temperatura no desempenho do reator. Na Figura 6.11, na temperatura de 893 K obteve-se a maior conversão de etanol, confirmando a importância da temperatura como parâmetro de operação. Observa-se que a medida que se avança no comprimento do reator a diferença nas curvas de conversão de etanol a diferentes temperaturas se tornam mais visíveis.

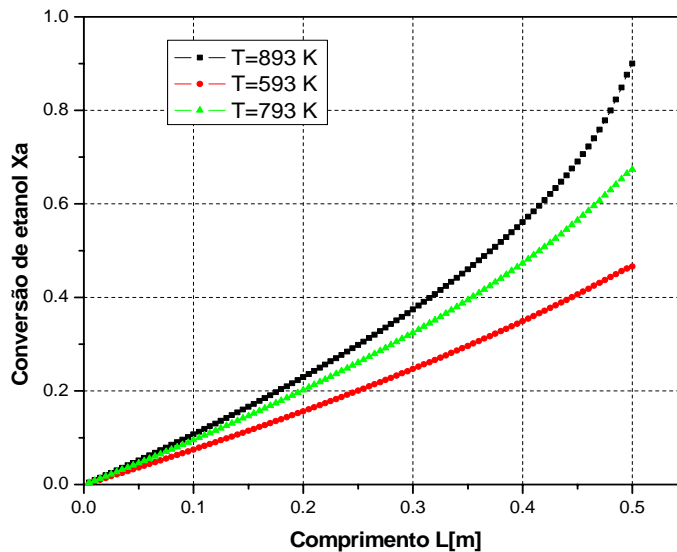


Figura 6.11 - Taxa de conversão de etanol em função da temperatura, para a relação $W/F_{a0}=2000$ kg_{cat} s/ kg_{EtOH} .

As distribuições de concentração das diferentes espécies químicas para a condição de operação de $W/F_{a0}=2000 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s/kg}_{\text{EtOH}}$ e temperatura de 893 K e dimensões do reator $D_{\text{cat}}=42 \text{ mm}$ e $L_{\text{cat}}=500 \text{ mm}$, são apresentadas nas Figura 6.12(a) e Figura 6.12(b). Na Figura 6.12(a), apresenta-se a fração molar da água ao longo do comprimento e na Figura 6.12(b), apresentam-se as frações molares do etanol, hidrogênio e dióxido de carbono equivalente.

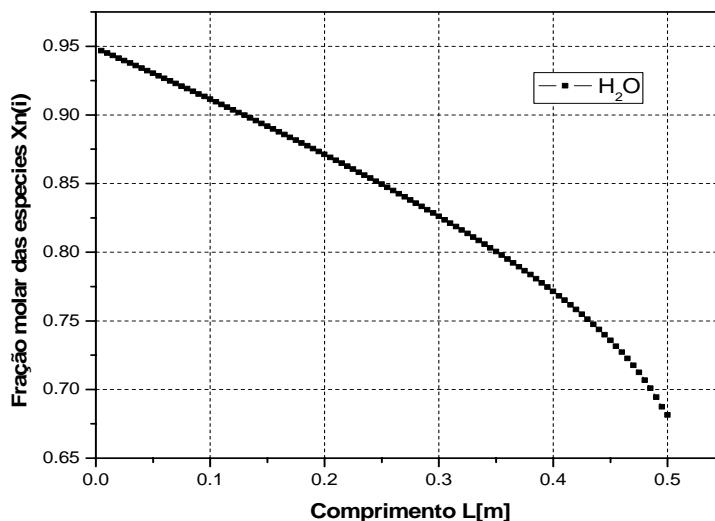


Figura 6.12a - Distribuição da fração molar de água ao longo do catalisador com uma alimentação $W/F_{a0}=2000 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s/kg}_{\text{EtOH}}$ e temperatura 893 K.

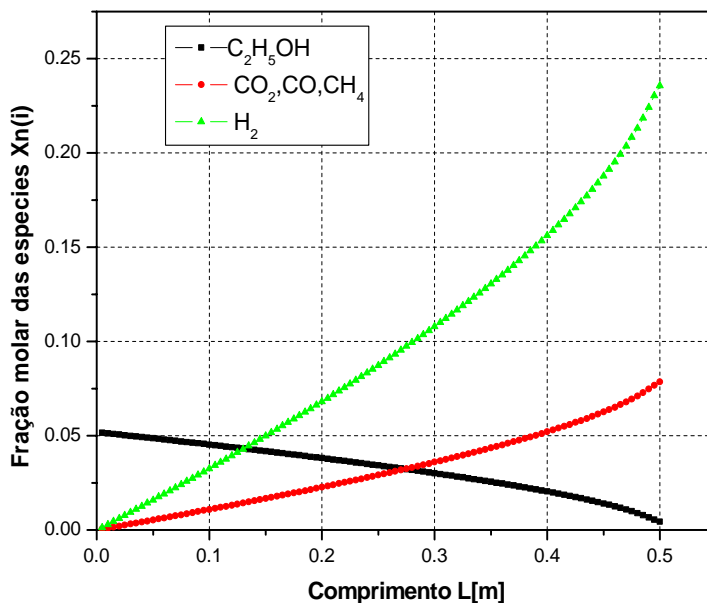


Figura 6.13b – Distribuição das frações molares de etanol, hidrogênio e dióxido de carbono ao longo do catalisador com uma alimentação $W/F_{a0}=2000 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s/kg}_{\text{EtOH}}$ e temperatura 893 K.

Na Tabela 6.6, mostram-se as frações molares das espécies químicas na saída do reator, comparando-se com as composições em equilíbrio conforme obtidas no Capítulo 4.

Tabela 6.6 - Frações molares das espécies químicas na saída do reator para $T=893\text{ K}$ e $W/F_{aO}=2000\text{ kg}_{\text{cat}}\text{ s/kg}_{\text{EtOH}}$.

Espécie química	Fração molar na saída do reator	Fração molar de equilíbrio (CEA NASA)	Diferença percentual (%)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$4,37 \times 10^{-03}$	$1,60 \times 10^{-16}$	-
H_2O	0,6814	0,6969	2,0
$\text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4$	$7,86 \times 10^{-02}$	$8,57 \times 10^{-02}$	8,3
H_2	0,2357	0,2450	3,8

Observa-se que a concentração de hidrogênio na saída é muito próxima da concentração de equilíbrio.

7 CONCEPÇÃO FINAL DO SISTEMA

Na tabela 7.1, mostra-se um resumo das condições especificadas para a geração de 1 kW de potência elétrica na célula PEM acoplada ao reformador.

Tabela 7.1- Parâmetros de operação da célula e do reformador para geração de 1 kW de potência elétrica.

Célula PEM			
Potência elétrica gerada	\dot{W}_{el}	kW	1
Eficiência	η_{cel}	adm.	0,5
Temperatura de operação	TC	oC	80
Reformador de Etanol			
Razão molar água / etanol	R	adm.	3
Pressão da reforma	P	atm	1,1
Temperatura da reforma	T	K	900

Na tabela 7.2, mostra-se um resumo dos parâmetros obtidos da análise de equilíbrio termodinâmico para as condições listadas na tabela 7.1.

Tabela 7.2– Parâmetros calculados em análise de equilíbrio químico.

Condição termodinâmica e de operação do reformador			
Varição da energia livre de Gibbs	Δg_f	kJ/mol	226,1
Número de moles de H ₂ por mol de EtOH	n_{H_2}	mol	3,573
Vazão molar de H ₂	\dot{n}_{H_2}	mol/s	$8,85 \times 10^{-3}$
Vazão mássica de H ₂	\dot{m}_{H_2}	kg/s	$17,69 \times 10^{-6}$
Vazão mássica de H ₂ O	\dot{m}_{H_2O}	kg/s	$1,34 \times 10^{-4}$
Vazão mássica de EtOH	\dot{m}_{EtOH}	kg/s	$1,14 \times 10^{-4}$

Na tabela 7.3, mostra-se um resumo dos parâmetros obtidos da análise termodinâmica de primeira lei e da análise de transferência de calor para as condições listadas na tabela 7.1.

Tabela 7.3– Parâmetros calculados na análise térmica.

Região de líquido			
Taxa de transferência de calor para água	\dot{Q}_{liq}	kW	0,168
Taxa de transferência de calor para etanol	\dot{Q}_{liq}	kW	$6,97 \times 10^{-2}$
Comprimento da tubulação	$L_{liq,agua}$	m	$4,37 \times 10^{-2}$
Comprimento da tubulação	$L_{liq,EtOH}$	m	$3,56 \times 10^{-2}$
Diâmetro externo do externo	D_{int}	m	$5,0 \times 10^{-3}$
Diâmetro interno do tubo	D_{ext}	m	$4,2 \times 10^{-3}$
Região de evaporação			
Taxa de transferência de calor para água	\dot{Q}_{sat}	kW	1,17
Taxa de transferência de calor para etanol	$\dot{Q}_{sat,EtOH}$	kW	0,424
Comprimento da tubulação para água	$L_{sat,agua}$	m	0,29
Comprimento da tubulação para o etanol	$L_{sat,EtOH}$	m	$10,63 \times 10^{-2}$
Região de superaquecimento			
Taxa de transferência de calor para água	$\dot{Q}_{agua,sup}$	kW	0,568
Taxa de transferência de calor para etanol	$\dot{Q}_{Sup,EtOH}$	kW	0,477
Comprimento da tubulação para água	$L_{sup,agua}$	m	0,249
Comprimento da tubulação para o etanol	$L_{sup,EtOH}$	m	0,261
Região de reforma			
Vazão de hidrogênio na saída do reator			
Taxa de transferência de calor	\dot{Q}_q	kW	0,4
Comprimento	L_{cat}	m	0,50

Na tabela 7.4, mostra-se um resumo dos parâmetros obtidos para o queimador poroso externo para as condições listadas na tabela 7.1.

Tabela 7.4 - Parâmetros da fonte de calor externa por queimador poroso.

Queimador externo			
Relação de equivalência	φ	Adm.	0,6
Vazão de combustível – gás natural	$(\dot{m}_{comb} / \dot{m}_{ar})_{st}$	Adm.	$5,83 \times 10^{-2}$
Vazão de combustível – etanol	$(\dot{m}_{comb} / \dot{m}_{ar})_{st}$	Adm.	3×10^{-2}
Vazão de ar seco	\dot{m}_{ar}	kg/s	$6,75 \times 10^{-3}$
Temperatura superficial	T_q	K	1423
Taxa de transferência de calor total	\dot{Q}_q	kW/m ²	600
Eficiência de radiação	η_{rad} (%)	Adm.	43

Na tabela 7.5, mostra-se um resumo dos parâmetros de eficiência global para as condições listadas na tabela 7.1.

Tabela 7.5 – Parâmetros de eficiência global.

Eficiências			
Eficiência térmica global	$\eta_{global}(\%)$	adm	78
Vazão de hidrogênio em relação à vazão de equilíbrio	\dot{m}_{H_2}	Kg/s	$17,69 \times 10^{-6}$

A seguir, mostra-se a concepção final de um reformador experimental como um sistema integrado, constituído por um evaporador, um reator catalítico e os queimadores porosos. No evaporador, a água e o etanol entram a temperatura ambiente, passam pela mudança de fase e atingem a temperatura de reforma (região de superaquecimento). A mistura do vapor das duas substâncias ocorre na câmara de mistura a jusante do reator de reforma catalítica. O reformador consta de dois queimadores porosos os quais são alimentados com gás premisturado de ar-combustível como foi explicado no capítulo 5. A Figura 7.1 mostra vistas lateral e frontal externas do reformador

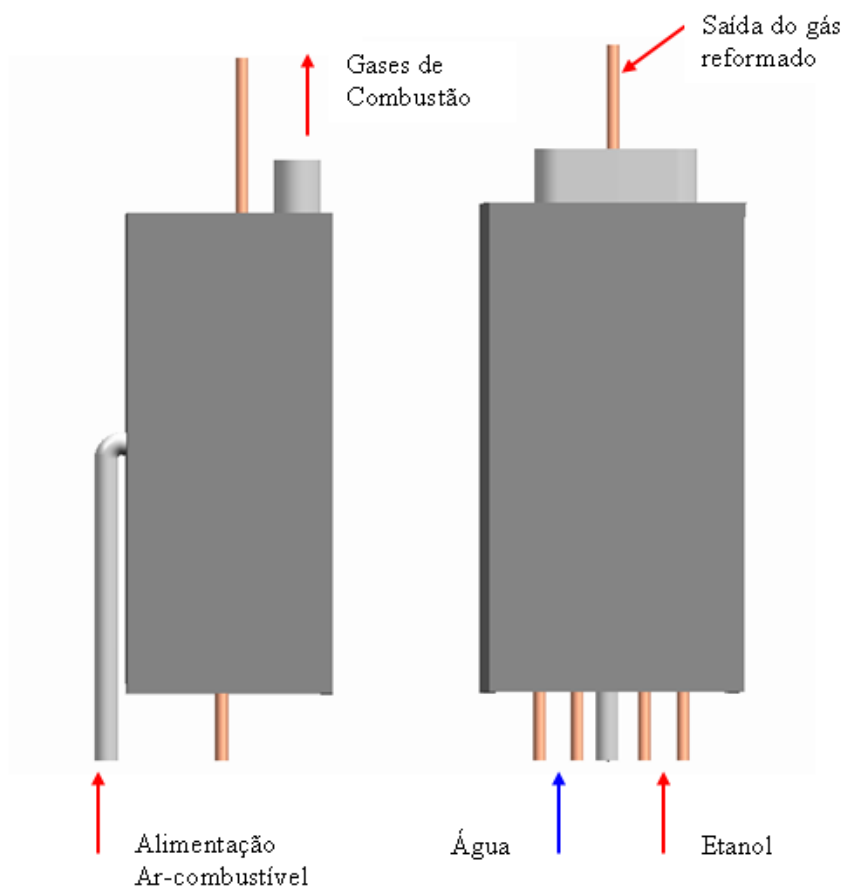


Figura 7.1 - Vista lateral e frontal externa do reformador de etanol.

A Figura 7.2, mostra uma visão interna do reformador, indicando os queimadores porosos, as seções de evaporação, superaquecimento e de reforma catalítica. Nesta concepção, são usados dois queimadores com operação independente e dois conjuntos evaporadores/supaquecedores. Os conjuntos evaporador e supraquecedor possuem dois passes em frente ao queimador, uma passe de evaporação, mais próximo, e um passe de superaquecimento, mais afastado do queimador. Esta concepção permite flexibilidade o suficiente para o teste dos subsistemas sob condições diversas de operação.

A escolha dos materiais de fabricação é coerente com os regimes de temperatura de operação. A temperatura de operação do queimador é um parâmetro a ser melhor estudado e redimensionado, a fim de não comprometer a escolha de materiais e a integridade dos outros componentes durante a operação.

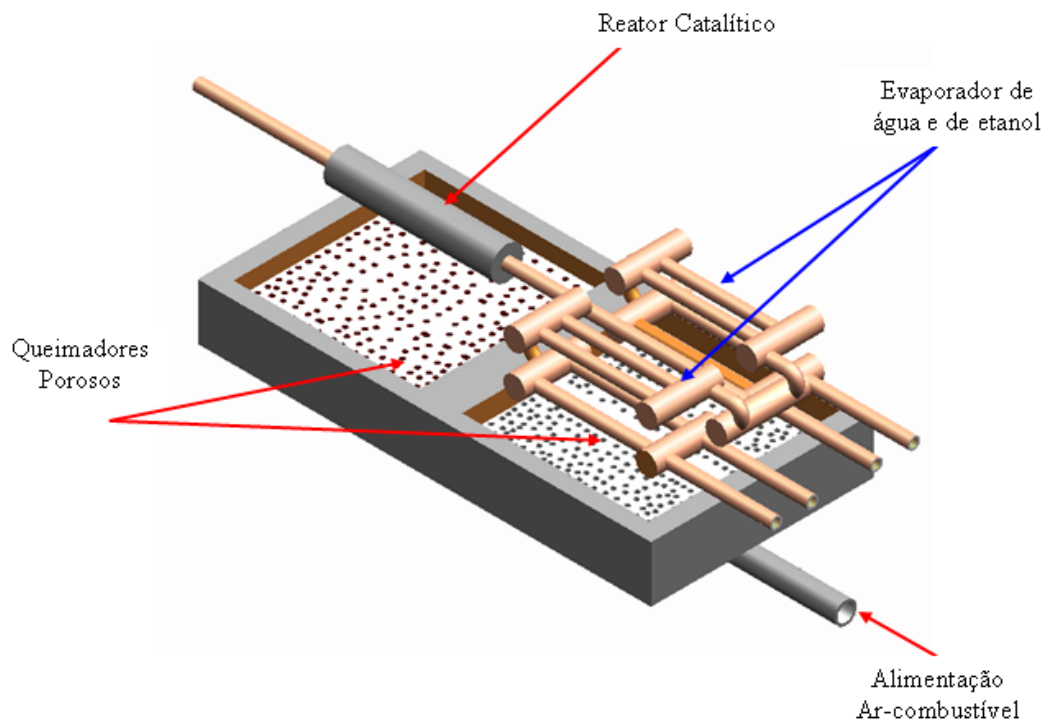


Figura 7.2 - Vista interna do reformador de etanol.

8 CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizou-se uma análise de um reformador de etanol para a produção de hidrogênio para geração de potência elétrica em células a combustível tipo PEM. Inicia-se com a análise termodinâmica da reforma a vapor visando determinar as concentrações em equilíbrio dos produtos da reação e as taxas de transferência de calor necessárias aos processos. Nesta análise, verificou-se as condições termodinâmicas ótimas de operação do sistema. A seguir, analisou-se a transferência de calor nos processos de ebulição no escoamento de misturas de água e etanol e o superaquecimento da mistura de vapor. Finalmente, analisou-se a reforma a vapor em reator catalítico tubular.

A análise de equilíbrio químico da reforma a vapor de etanol mostrou que a produção de hidrogênio começa somente a ser representativa em relações de alimentação maiores que $R=3$, e mostrou que este parâmetro é um dos mais importantes na reforma. A análise de equilíbrio também indicou que temperaturas maiores que 800 K são ideais para a produção do hidrogênio. Para uma taxa de alimentação $R = 20$, temperatura de 900 K e pressão de 1 atm, encontrou-se um valor de número de moles de hidrogênio de 5,73 moles, o qual é muito próximo do valor estequiométrico máximo de 6 moles de hidrogênio por mol de etanol. Os resultados obtidos mostraram que o carbono elementar C(s) desaparece em temperaturas maiores que 500 K e altas relações de alimentação e a produção de metano decresce em temperaturas maiores que 900 K. Por último, o monóxido de carbono que é nocivo para a membrana de células tipo PEM, aparece em temperaturas maiores que 700 K. Observou-se também que a reforma deve operar em pressões baixas, perto da pressão atmosférica, pois na pressão atmosférica obteve-se a maior produção de hidrogênio. O aumento de pressão, aumenta a produção de CH_4 , CO e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ não reagido. Os resultados anteriores foram comparados com os trabalhos encontrados na literatura sobre reforma a vapor de etanol, e foram considerados consistentes.

Da análise termodinâmica para a estimativa das taxas de transferência de calor para cada uma das etapas do processo da reforma a vapor de etanol, concluiu-se que o melhor desempenho do reformador, dentro das temperaturas analisadas, ocorre a 900 K, porque nesta temperatura encontrou-se as maiores eficiências térmicas do sistema. A análise também identificou a possibilidade de operação na faixa de temperatura entre 800 K e 1000 K, sem que houvesse uma deterioração significativa da eficiência térmica. Nas temperaturas menores, porém, encontrou-se

maiores quantidades de metano nos produtos, sendo este indesejável no processo de reforma de etanol por representar átomos de hidrogênio não convertido a hidrogênio gasoso. Da análise de equilíbrio químico, encontrou-se que a reação de reforma é exotérmica na temperatura de 600 K e em relações molares água-etanol menores que $R = 25$. Para a temperatura de reforma de 700 K, a reação é exotérmica para valores de R menores que 6. Das duas etapas do processo de reforma, a mudança de fase e a reforma propriamente dita, identificou-se que a etapa de mudança de fase é a que requer a maior taxa de transferência de calor.

Na análise da região de mudança de fase, assume-se que o fluido entra no estado de líquido saturado e sai no estado de vapor saturado seco travessando, sucessivamente, os regimes de escoamento de bolhas, escoamento de bolsões (*slugs*), escoamento anular e escoamento anular com penetração de gotas na fase gasosa. Assumiu-se que os regimes de ebulição parcial de escoamento subresfriado e escoamento de névoa ficam restritos a regiões muito pequenas do evaporador. Após a secagem do filme de líquido na parede assumiu-se que o escoamento sofre transição para escoamento monofásico de vapor.

Assumiu-se as condições de temperatura de reforma de 900 K, pressão de 1 atm, relação água-etanol $R = 3$, vazão de água de $5,21 \times 10^{-4}$ kg/s e vazão de etanol de $4,41 \times 10^{-4}$ kg/s. Estes valores foram julgados suficientes para produzir 1 kW de potência elétrica em uma célula combustível PEM funcionando a 80°C com eficiência de 50%. A análise das regiões de líquido saturado, de mudança de fase e de superaquecimento de vapor resultou na necessidade de comprimentos de tubulação da ordem de 40 cm para etanol e 50 cm para a água.

Na análise do reator de reforma, assumiu-se uma cinética de reforma de Eiley-Rideal baseada no trabalho de Akande (2005). Neste modelo, assume-se uma reação global de reforma de etanol com água produzindo hidrogênio e dióxido de carbono. O dióxido de carbono representa todos os produtos com carbono na molécula. O mecanismo cinético utilizado reproduziu as medições de Akande (2005) com desvio médio absoluto da ordem de 5,6%.

A conversão de etanol encontrada para o catalisador proposto neste trabalho com relação de $W/F_{ao} = 2000 \text{ kg}_{\text{cat.s}}/\text{kmol}_{\text{EtOH}}$, temperatura de reforma de 893 K e pressão de 1 atm, foi de 97 % e a produção de hidrogênio obtida foi de 23,5%, sendo este valor 3,84 % menor que o valor obtido da análise de equilíbrio nas mesmas condições de operação. O comprimento recomendado de reator de reforma é da ordem de 50 cm.

Das análises realizadas, verificou-se que a tubulação atinge temperatura superficial máxima da ordem de 1200 K, o que pode ser preocupante do ponto de vista de escolha de materiais. No entanto, ressalta-se que a pressão de trabalho é muito próxima à atmosférica.

Como recomendações para trabalhos futuros, podem-se citar:

1. Desenvolver estudos de cinética química de reforma a vapor de etanol a fim de elucidar os mecanismos químicos relevantes na faixa de temperatura e pressões adequadas e desvendar os mecanismos de formação de coque na superfície do catalisador. Atualmente, existem poucos trabalhos que enfocam na reforma de etanol.
2. Desenvolver estudos de ebulição convectiva de etanol, água e misturas destes na faixa de vazões e fluxos de calor superficiais característicos deste processo. Estes estudos devem abordar a ebulição convectiva em mini e micro canais como forma de aumentar as taxas de evaporação. Também, deve avaliar os efeitos de condução de calor axial nas paredes dos canais como um mecanismo adicional de controle da ebulição convectiva. O trabalho experimental também verificaria a ocorrência dos diferentes regimes de ebulição convectiva.
3. Desenvolver e aplicar novos modelos teóricos de ebulição convectiva em mini e micro canais para os fluidos e faixa de operação de interesse. Os modelos seriam validados com os resultados das medições e observações em laboratório.
4. Melhorar a interação entre o queimador poroso e os tubos do evaporador e reator catalítico, de forma a intensificar a transferência de calor, mas mantendo a superfície dos tubos dentro de valores adequados de temperatura.
5. Desenvolver uma concepção integrada de reator catalítico com evaporador e queimador poroso, de forma a aumentar a eficiência térmica global do equipamento.
6. Desenvolver em laboratório um protótipo experimental de reator e realizar as medições necessárias para validar os modelos teóricos.
7. Estudar formas alternativas de produção de hidrogênio a partir da decomposição do etanol, como, por exemplo, a geração de hidrogênio por combustão parcial de etanol

no interior de um queimador poroso catalítico, utilizando-se de princípios de reforma autotérmica.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, P., LAPENA-REY, N., CHADWICK, D. e KERSHENBAUM, L., Improving Catalyst Structures and Reactor Configurations for Autothermal Reaction Systems: Application to Solid Oxide Fuel Cells, Chem. Eng.Science, Vol. 56, p. 651-658, 2001.

AKANDE, A. J. Production of Hydrogen by Reforming of Crude Ethanol. 2005. 140 f. Master of Science. Department of Chemical Engineering. University of Saskatchewan. Saskatoon, Saskatchewan. Canada. 2005.

ARAI, H. e FUKUZAWA, H., Research and Development on High Temperature Catalytic Combustion, Catalysis Today, Vol. 26, p. 217-221,1995.

ARMOR, J. N. Review: The Multiple Roles for Catalysis in the Productions of Hydrogen. Appl. Catalyse, Vol 176, p. 159-176, 1999.

ARMOR, J. N., Catalytic Removal of Nitrogen Oxides: Where are the Opportunities, Catalysis Today, Vo. 26, p. 99-105, 1995.

BALANÇO ENERGETICO NACIONAL (BEN, 2005).Disponível em:<<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 18 de novembro de 2005

BARREIS, A. A., HUNG, S. L. e PFEFFERLE, L. D., Methane Combustion in a Catalytic Stabilized Thermal Burner, The Chemical Engineering Journal, Vol.50, 1992, p. 123-131.

BARRESI, A. A., HUNG, S. L. e PFEFFERLE, L. D., (1992), Methane Combustion in a Catalytic Stabilized Thermal Burner, The Chemical Engineering Journal, 50, 123-131.

BENITO, M., Sanz, J.L., Isabel, R., Padilla, R., Arjona, R., Daza, L. Bio-ethanol Steam Reforming: Insights on the Mechanism for Hydrogen Production. Journal of Power Sources, Vol 1, p. 2-7, 2005.

BRASIL H₂ FUEL CELL ENERGY. Portal Célula a Combustível. Disponível em: <www.celulaacombustivel.com.br>. Acesso em: 20 de dezembro 2005.

BROOKS, K. P., MARTIN, P. M., DROST, M. K. e CALL, C. J., (1999), Mesoscale Combustor/Evaporator Development, ASME IMECE Conference, Nashville, TN.

CACCIOLA, G., ANTONUCCI, V. e FRENI, S., (2001), Technology up Date and New Strategies on Fuel Cells, Journal of Power Sources, 100, 67-79.

CAREY, V. P., Liquid-vapor Phase Change Phenomena: Na Introduction to the Thermophysics of Vaporization and Condensation Processes in Heat transfer Equipment United Stated of America. 1992. 644 p.

CATAPAN, R. C., PEREIRA, F. M., OLIVEIRA, A A. M., 2005, Development of a Radiant Porous Burners with a Novel Hydrodynamic Stabilization Mechanism, Proceedings of the 18th International Congress of Mechanical Engineering, COBEM 2005, November 6-11, 2005, Ouro Preto, MG.

CATAPAN, R. C., PEREIRA, F. M., OLIVEIRA, A M.,2004, “Relatório de Caracterização de Queimadores Porosos Radiantes de Alta Temperatura”, Relatório Técnico Final de Projeto, Projeto FINEP-Queimapor, RedeGás Energia, UFSC.

CAVALLARO, S. e FRENI, S., (1996), Ethanol Steam Reforming in a Molten Carbonate Fuel Cell. A Preliminary Kinetic Investigation, Int. J. Hydrogen Energy, 21(6), 465-469.

CAVALLARO, S. e FRENI, S., 1996, Ethanol Steam Reforming in a Molten Carbonate Fuel Cell: A preliminary Kinetic Investigation, Int. J. Hydrogen Energy, vol 21, no. 6, pg. 465-469.

CÉLULA A COMBUSTÍVEL ENERGIA DO FUTURO. Portal Disponível. <<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/comofuncionam.html>>. Acesso em: 21 de dezembro 2005.

ÇENGEL, Y. e BOLES, M. Termodinâmica, Tomo II, 2^{da} edição no espanhol., Colômbia, 1998, 866 p.

CHEN J. C., 1963, A Correlation for Boiling Heat Transfer to Saturated Fluids in Convective Flow. ASME Prepr. 63-HT-34, 5th ASME-AIChE Heat Transfer Conference, Boston, August 1963.

CLARK II, W. W., PAOLUCCI, E. e COOPER, J., (2002), Commercial Development of Energy - Environmentally Sound Technologies for the Auto-Industry: the Case of Fuel Cells, Journal of Cleaner Production, (in press).

COLLIER, J.G. e THOMÉ, J.R., Convective Boiling and Condensation, Oxford University Press, Oxford, 3^a. Edição, 1994.

DALLA BETTA, R. A., SCHLATTER, J. C., YEE, D. K., LOFFLER, D. G. e SHOJI, T., Catalytic Combustion Technology to Achieve Ultra Low NOx Emissions: Catalyst Design and Performance Characteristics, Catalysis Today, Vol. 26, p. 329-335, 1995

DELUGA, G. A., SALGE, J. R.,SCHMIDT, L. D., VERYKIOS, X. E. Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming. Science, Vol. 303, p. 993-997, 2004.

DOE-OAAT, (2002), Fuels Cells for Transportation, Office of Transportation Technologies, US Department of Energy. Disponível em <http://www.carttech.doe.gov/research/fuelcells/STAR-processor.html>.

DOUVARTZIDES, S. L., COUTELIESRIS, F. A., DEMIN, A. K. e TSIAKARAS, P. E., (2003), Fuel Options for Solid Oxide Fuel Cells: A Thermodynamic Analysis, *AICHE Journal*, 49(1), 248-257.

EGUCHI, K. e ARAI, H., Recent Advances in High Temperature Catalytic combustion, *Catalysis Today*, Vol. 29, 1996, p. 379-386.

FATSIKOSTAS, A. N., et al. Steam Reforming of Biomass-Derived Ethanol for the Production of Hydrogen for Fuel Cell Applications. *Chem. Commun.*, p. 851-852, 2001.

FISHTIK, I., ALEXANDER, A., DATTA, R., GEANA, D., (2000), A Thermodynamics Analysis of Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol Via Response Reactions, *Int. J. Hydrogen Power*, 25, 31-45.

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reactions Engineering*. Third Edition. New Jersey Prentice Hall International Series, Inc, 1999. 967 p.

FROMENT, G. F. e BISCHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design* 2nd Edition. John Wiley & Sons, (1990).

GARCIA, E. Y. e LABORDE, M.. Hydrogen Production by the Steam Reforming of ethanol: Thermodynamic Analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.16, No. 55, p307-312, 1991.

GATES, B. C., (1992), *Catalytic Chemistry*, Wiley.

GATTES, B. C., *Catalytic Chemistry*, Wiley, 1992.

GEANKOPLIS, C. J. *Transport Processes and Separation Process Principles*, Pearson Education , (2000).

GILOT, P., GUYON, M. e STANMORE, B. R., A Review of NO_x Reduction on Zeolitic Catalysts under Diesel Exhaust Conditions, *Fuel*, Vol. 76, 1997, p. 507-515.

GONÇALVES, J. M. *Desenvolvimento e Aplicação de uma Metodologia para a Análise Térmica de Refrigeradores Domésticos em Regime Permanente*. 2004. 180 f. Tese de Doutorado, Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2004.

GOSSELINK, J. W., (2002), Pathways to a More Sustainable Production of Energy: Sustainable Hydrogen - a Research Objective for Shell, *Int. J. Hydrogen Power*, 27, 1125-1129.

GREVSKOTT, S., RUSTEN, T., HILLESTAD, M., EDWIN E. e OLSVIK, O., (2001), Modeling and Smulation of a Steam Reforming Tube with Furnace, *Chem Eng. Science*, 56, 597-603.

HAGA, F., NAKAJIMA, T., MIYA, H., MISHIMA, S. Catalytic Properties of Supported Cobalt Catalysts for Steam Reforming of Ethanol. *Catalysis Letters*, Vol 48, p.223-227, 1997.

HARYANTO, A., FERNANDO, S., MURALI, N., ADHIKARA, S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy & Fuel*. Vol. 19, p. 2098-2106.

Holladay, J. D., Jones, E. O., Phelps, M. e Hu, J., (2002), Microfuel processor for use in a miniature power supply, *Journal of Power Sources*, 108, 21-27.

HOLLADAY, J. D., JONES, E. O., PHELPS, M. e HU, J., (2001), High-Efficiency Microscale Power Using a Fuel Processor and Fuel Cell, The Internaional Society for Optical Engineering (SPIE) conference on MEMS Components and Aplications for Industry, Automobiles, Aerospace, and Communications. San Francisco, CA.

HOWELL R. J, A Catalog of Radiation Heat Transfer Configurations Factors, 2^{da} edição. Disponível em: <http://www.me.utexas.edu/~howell/tablecon.html> Acesso em: 6 de Novembro 2004.

HOWELL, J. R., HALL, M. J. e ELLZEY, J. L., (1996), Combustion of Hydrocarbons Fuels Within Porous Insert Media, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 22, 121-145.

HOWELL, J. R., HALL, M. J. e ELLZEY, J. L., Combustion of Hydrocarbons Fuels within Porous Insert Media, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 22, 1996, p. 121-145.

IKEDA, H., LIBBY, P. A. e WILLIAMS, F. A., Catalytic Combustion of Hydrogen-Air Mixtures in Stagnation Flows, *Combustion and Flame*, Vol. 93, 1993, p. 138-148.

INCROPERA, F. P., et al. Fundamentos de transferência de calor e de massa. LTC. Rio de Janeiro, 1998. 494 p.

INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA. Laciencia para todos. Disponível em:

IOANNIDES, T., (2001), Thermodynamic Analysis of Ethanol Processors for Fuel Cells Applications, *Journal of Power Sources*, 92, 17-25.

IONNIDES, T., et al. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications. *Journal of Power Sources* , Vol 9, p. 2 17-25, 2001.

ISMAGILOV, Z. R., PUSHKAREV, V. V., PODYACHEVA, O.Y., KORYABKINA, N. A., e VERINGA, H., (2001), A catalytic Heat-Exchanging Tubular Reactor for Combining of High temperature Exothermic and Endothermic Reactions, *Chem Eng. Journal*, 82, 355-360.

JONES, R. L., Surface and Coatings effects in Catalytic Combustion in Internal Combustion Engines, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 94-95, 1997, p. 118-122.

KAPLAN, M. e HALL, M. J., (1995), The Combustion of Liquid Fuels Within a Porous Media Radiant Burner, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 11, 13-20.

KAVIANY, M., (1995), Principles of Heat Transfer in Porous Media, 2nd edn., Springer-Verlag.

KAVIANY, M., 1995, Principles of Heat Transfer in Porous Media, Springer-Verlag, 2^a Edição, 1995.

KHASELEV, O., BANSAL, A., KOCHA, S., TURNER, J. Photoelectrochemical Based Direct Conversion Systems for Hydrogen Production. In DOE Hydrogen Program Review; United States Department of Energy (DOE), Washington, DC, 1999.

KLEIN, S. A.; ALVARADO, F. L. Engineering Equations Solver, Professional Version 6.596, 2002.

KLOUZ, V., FIERRO, V., DENTON, P., KATZ, H., LISSE, J. P., BOUVOT-MAUDUIT, S., MIRODATOS, C., Ethanol Reforming for Hydrogen Production in a Hybrid Electric Vehicle: Process Optimisation, *Journal of Power Sources*, 105, 26-34.

KOLIOS, G., FRAUHAMMER, J., EIGENBERG, G., (2002), Efficient Reactor Concepts for Coupling of Endothermic and Exothermic Reactions, *Chem. Eng. Science*, in press.

KORDESCH, K. e GUNTER, S. Fuel Cells and Their Applications, VCH. 1996. 300 P.

KUNG, H. H. e KUNG, M. C., Catalytic Lean NO_x Reduction Over Mixed Metal Oxides, and its Common Features with Selective Oxidation of Alkanes, *Catalysis Today*, Vol. 30, 1996, p. 5-14.

LARMINIE, J. e DICKS, A. *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, England, 2000, p. 1-36.

LARMINIE, J. e DICKS, A., *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley, 2000.

LIENHARD, IV, J. H. e LIERNHAD, V, J. H., 2006, *A Heat Transfer Textbook*, 3^a. Edição, Phlogiston Press, Cambridge, Massachusetts. Versão eletrônica em: <http://web.mit.edu/lienhard/www/ahtt.html>

LLORCA, J., DE LA PISCINA, P. R., SALES, J., HOMS, N. Direct Production of Hydrogen from Ethanolic Aqueous Solutions Over Oxide Catalysts. *Chem. Commun*, p. 641-642, 2001.

LUTZ, A. M., BRADSHAW R. W, KELLER, O. J., WITMER, D.E, Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production by Steam Reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 28, p. 159-167, 2003

MALISKA, C. R. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*, 2^{da} edição, LTC editora. 2004. 453 p.

MARIÑO, F., BOVERI, M., BARONETTI, G., LABORDE, M. Hydrogen Production Via Catalytic Gasification of Ethanol. A Mechanism Proposal Over Copper-Nickel Catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29, p. 67-71. 2004

MARKATOU, P., PFEFFERLE, L. D. e SMOOKE, M. D., A Computational Study of Methane-Air Combustion Over Heated Catalytic and Non-Catalytic Surfaces, *Combustion and Flame*, Vol. 93, 1993, p. 185-201.

MARUKO, S., NAOI, T. e Onodera, M., Multistage Catalytic Combustion Systems and High Temperature Combustion Systems Using SiC, *Catalysis Today*, Vol. 26, 1995, p. 309-317.

MASEL, R. I., (1996), *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, Wiley.

McBRIDE, J., Zehe, J. M., Gordon, S. *Chemical Equilibrium with Applications* (CEA NASA). Disponível em: <ftp://ftp.grc.nasa.gov/users/aemc/cea/>. Acesso em: 5 de maio 2005.

MILLS, A. *Transferência de Calor*. Mc Graw-Hill/Irwin. Colombia. 1997. 932 p.

MOHAMAD, A. A., RAMADHYANI, S. e VISKANTA, R., Modelling of Combustion and Heat Transfer in a Packed Bed with Embedded Coolant Tubes, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 37, 1994, p. 1181-1191.

NASTARI, M. P. Tendências Mundiais para o Uso de Etanol. Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético (NIPE) Universidade de Campinas. Disponível em: < <http://www.nipeunicamp.org.br/noticias2.php> >. Acesso em: 20 de dezembro de 2005.

NAUMAN, E. B. *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup*. New York. McGraw-Hill, 2002. 581 p.

NEYASTANAKI, A. K. e LINDORFS, L. E., Catalytic Combustion Over Transition Metal Oxides and Platinum-Transition Metal Oxides Supported on Knitted Silica Fibre, *Combust. Sci. and Tech.*, 97, 121-136, 1994.

NORBERG-BOHN, V., (2000), Creating Incentives for Environmentally Enhancing Technology Change: Lessons From 30 Years of US Energy Technology Policy, *Technology Forecasting and Social Change*, 65, 125-148.

OLIVEIRA, A. A. M. e KAVIANY, M., Nonequilibrium in the Transport of Heat and Reactants in Combustion in Porous Media, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 27, pp. 523-545, 2001.

OLIVEIRA, A. A. M. e KAVIANY, M., Catalytic Conversion and Filtration Potential of Regenerative Inserts in IC Engines: Part I. Catalytic Conversion of Gas Pollutants, Technical Report, prepared for Mr. John Clark, Caterpillar Incorporated, Technical Services Division, Peoria, IL, August 8, 1997.

PALO, D. R., HOLLADAY, J.D., ROZMIAREK, R.T., GUZMAN-LEONG, C.E., WANG, Y., HU, J., CHIN, Y., DAGLE, R.A. e BAKER, E.G., Development of a Soldier-Portable Fuel Cell Power System Part I: A Bread-Board Methanol Fuel Processor, *Journal of Power Sources*, 108, 28-34, 1992.

PARAÍSO, R. P.; ANDRADE G. M. C.; ZEMP J. R. Destilação da Micela I: Modelagem e Simulação da Evaporação do Hexano. *Ciência Tecnologia de Alimentos*, Campinas. 2003.

PEREIRA, F. M., e OLIVEIRA, A.A.M., Medição Dos Limites de Estabilização de Chamas Pré-Misturadas de Metano e ar em Meios Porosos de Esponja Cerâmica, *Anais do IX Congresso*

Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas (em CD, Paper CIT02-0731), ENCIT 2002, Caxambu, MG, Outubro de 2002, 10 pgs.

PEREIRA, F.M., Medição dos Limites de Inflamabilidade de Queimadores Porosos Radiantes, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Eng. Mecânica, UFSC, 2002.

PEREIRA, FERNANDO MARCELO, Medição de Características Térmicas e Estudo do Mecanismo de Estabilização de Chama em Queimadores Porosos Radiantes. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

PFEFFERLE, L. D., Heterogeneous/Homogeneous Reactions and Transport Coupling for Catalytic Combustion Systems: a Review of Model Alternatives, *Catalysis Today*, Vol.26, p. 225-265, 1995.

PFEFFERLE, W. C. e PFEFFERLE, L. D., Catalytically Stabilized Combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 12, p. 25-41, 1986.

RASE, H.F. *Chemical Reactor Design for Process Plants*. Wiley New York, (1987).

REYNOLDS, W. C., STANJAN: Interactive Computer Program for Chemical Equilibrium Analysis. Stanford University Report, January, 1981.

SORENSE, B., Hydrogen Programme of the Danish Energy Agency, Final Report, Project 1763/99-0001. Disponível em <http://mmf.ruc.dk/energy/report.htm>, 2001.

TAMARU, K. e MILLS, G. A., Catalysts for Control of Exhaust Emissions, *Catalysis Today*, Vol. 22, p. 349-360, 1994.

TeGROTEMHUIS, W.E., KING, D.L, BROOKS, K.P, GOLLASAY, B.J. e WEGENG, R.S, Optimizing Microchannel Reactors by Trading-Off Equilibrium and Reaction Kinetics through Temperature Management, AICHE Spring National Meeting, New Orleans, LA, 2002.

TONKOVIC A.Y., FITZGERALD, S.P., ZILKA, J.L., LAMONT, M.J., WANG, Y., VANDERWIEL, D.P. e WEGANG, R.S., Microchannel Chemical Reactors for Fuel Processing Applications. II. Compact Fuel Vaporization, 3rd International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt, Germany, 1999.

TONKOVICH AY, JL ZILKA, MJ LAMONT, Y WANG, and RS WEGENG, Microchannel Reactors for Fuel Processing Applications. I. Water Gas Shift Reactor, Chem. Eng. Sci, 1999.

VASUDEVA, K., et al. Steam Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Thermodynamic Analysis. Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 21, No.1, p.13-18, 1996.

WHYATT, G. A., FISCHER, C. M. e DAVIS, J.M, Progress on the Development of a Microchannel Steam Reformer for Automotive Applications, AIChE Spring National Meeting, New Orleans, LA, 2002.

WHYATT, G.A, TeGROTENHIUS, W.E., GEETING, J.G.H, DAVIS, J.N., WEGENS, R.S. e PEDERSON, L.R., Demonstration of Energy Efficient Steam Reforming in Microchannels for Automotive Fuel Processing, IMRET 5 2001 International Conference on Microreaction Technology, Strasbourg, France.

YOSHIZAWA, Y., KISOYOSHI, S. e ECHIGO, R., Analytical Study of the Structure of Radiation Controlled Flame, Int. J. Heat Mass Transfer, 31, 311-319, 1988.

ZHNAG, W.; HIBIKI, T.; MISHIMA, K. Correlation for Flow Boiling Heat Transfer in Mini-Channels. International Journal of Heat and Mass Transfer. Vol. 47, 2004, p. 5749-5763.

APÊNDICE A

A seguir, apresentam-se as tabelas com os resultados dos cálculos das composições de equilíbrio para as nove espécies mencionadas no capítulo 3. Os cálculos apresentados são a pressão atmosférica, a diferentes temperaturas e taxas de alimentação água-etanol.

Tabela A.1. Cálculo da composição de equilíbrio, (i) considerando seis espécies (excluindo carbono); e (ii) considerando nove espécies (incluindo carbono)(mol por mol de etanol na alimentação). Temperatura = 800 K; Pressão = 1 atm.

Razão molar de água-etanol na alimentação (mol/mol)	R[10:1]		R[1:1]	
	Excluindo carbono	Incluindo carbono	Excluindo carbono	Incluindo carbono
Espécies				
C₂H₅OH	$7,81 \times 10^{-13}$	$7,81 \times 10^{-13}$	$1,22 \times 10^{-11}$	$4,92 \times 10^{-12}$
CH₃CHO	xxxx	$1,28 \times 10^{-10}$	xxxx	$6,64 \times 10^{-10}$
CH₄	$3,45 \times 10^{-01}$	$3,45 \times 10^{-01}$	1,18	$7,47 \times 10^{-01}$
CO	$1,94 \times 10^{-01}$	$1,94 \times 10^{-01}$	$2,42 \times 10^{-01}$	$1,22 \times 10^{-01}$
CO₂	1,46	1,46	$5,81 \times 10^{-01}$	$3,95 \times 10^{-01}$
H₂	4,42678	4,42678	1,05	1,42
H₂O	7,88355	7,88355	$5,96 \times 10^{-01}$	1,09
C₂H₄	xxxx	$8,36 \times 10^{-09}$	xxx	$1,01 \times 10^{-07}$
C(S)	xxxx	0	xxx	$7,36 \times 10^{-01}$

Dos resultados obtidos da Tabela A.1 pode-se observar que para altas razão de alimentação 10:1 a composição de equilíbrio calculada assumindo nove espécies é a mesma que empregando só seis. Para uma razão água-etanol 1:1, observa-se que os resultados diferem assumindo nove e seis espécies respectivamente. A diferença pode ser devida á formação de carbono elementar nos cálculos de equilíbrio para as nove espécies.

As quantidades de equilíbrio das maiores espécies são apresentadas a seguir.

Tabela A.2 (a). Efeito da água na composição de equilíbrio T= 800 K ; P= 1 atm.

Espécies	Razão molar água - etanol na alimentação (mol/mol)						
	R[0:1]	R[2:1]	R[2:1]/R[0:1]	R[10:1]	R[10:1]/R[0:1]	R[20:1]	R[20:1]/R[0:1]
C₂H₅OH	$3,58 \times 10^{-12}$	$6,02 \times 10^{-12}$	1,68	$7,81 \times 10^{-13}$	$2,18 \times 10^{-01}$	$4,86 \times 10^{-09}$	$1,36 \times 10^{03}$
CH₃CHO	$4,31 \times 10^{-10}$	$8,65 \times 10^{-10}$	2,01	$1,28 \times 10^{-10}$	$2,98 \times 10^{-01}$	$1,10 \times 10^{-11}$	$2,56 \times 10^{-02}$
CH₄	$6,42 \times 10^{-01}$	$8,68 \times 10^{-01}$	1,35	$3,45 \times 10^{-01}$	$5,37 \times 10^{-01}$	$7,31 \times 10^{-02}$	$1,14 \times 10^{-01}$
CO	$6,29 \times 10^{-02}$	$1,80 \times 10^{-01}$	2,87	$1,94 \times 10^{-01}$	3,08	$1,36 \times 10^{-01}$	2,17
CO₂	$1,54 \times 10^{-01}$	$6,56 \times 10^{-01}$	4,26	1,46	9,48	1,79	$1,16 \times 10^{01}$
H₂	1,09	1,7559	1,62	4,43	4,07	5,57	5,12
H₂O	$6,29 \times 10^{-01}$	1,50852	2,40	7,88	$1,25 \times 10^{01}$	$1,73 \times 10^{01}$	$2,75 \times 10^{01}$
C₂H₄	$8,64 \times 10^{-08}$	$1,17 \times 10^{-07}$	1,35	$8,36 \times 10^{-09}$	$9,67 \times 10^{-02}$	$4,12 \times 10^{-10}$	$4,77 \times 10^{-03}$
C(s)	1,1411	$2,96 \times 10^{-01}$	$2,60 \times 10^{-01}$	0	0	0	0

Tabela A.2 (b). Efeito da água na composição de equilíbrio T=900 K; P= 1 atm.

Espécies	Razão molar água etanol na alimentação (mol/mol)						
	R[0:1]	R[2:1]	R[2:1]/R[0:1]	R[10:1]	R[10:1]/R[0:1]	R[20:1]	R[20:1]/R[0:1]
C₂H₅OH	$4,45 \times 10^{-12}$	$7,50 \times 10^{-12}$	1,69	$8,54 \times 10^{-14}$	$1,92 \times 10^{-02}$	$1,76 \times 10^{-15}$	$3,96 \times 10^{-04}$
CH₃CHO	$1,28 \times 10^{-09}$	$2,56 \times 10^{-09}$	2,0	$4,11 \times 10^{-11}$	$3,21 \times 10^{-02}$	$1,34 \times 10^{-12}$	$1,05 \times 10^{-03}$
CH₄	$3,61 \times 10^{-01}$	$4,95 \times 10^{-01}$	1,37	$3,44 \times 10^{-02}$	$9,51 \times 10^{-02}$	$3,47 \times 10^{-03}$	$9,60 \times 10^{-03}$
CO	$2,83 \times 10^{-01}$	$7,95 \times 10^{-01}$	2,80	$4,66 \times 10^{-01}$	1,64	$2,51 \times 10^{-01}$	$8,87 \times 10^{-01}$
CO₂	$1,48 \times 10^{-01}$	$6,05 \times 10^{-01}$	4,09	1,50	$1,01 \times 10^{01}$	1,75	$1,18 \times 10^{01}$
H₂	1,86	3,02	1,62	5,40	2,91	5,73	3,09
H₂O	$4,20 \times 10^{-01}$	$9,95 \times 10^{-01}$	2,37	7,53	$1,79 \times 10^{01}$	$1,73 \times 10^{01}$	$4,11 \times 10^{01}$
C₂H₄	$4,12 \times 10^{-07}$	$5,65 \times 10^{-07}$	1,37	$2,15 \times 10^{-09}$	$5,21 \times 10^{-03}$	$3,24 \times 10^{-11}$	$7,86 \times 10^{-05}$
C(s)	1,2073	$1,05 \times 10^{-01}$	$8,71 \times 10^{-02}$	0	0	0	0

Tabela A.2 (c). Efeito da água na composição de equilíbrio T=1000 K; P= 1 atm.

Espécies	Razão molar água etanol na alimentação (mol/mol)						
	R[0:1]	R[2:1]	R[2:1]/R[0:1]	R[10:1]	R[10:1]/R[0:1]	R[20:1]	R[20:1]/R[0:1]
C₂H₅OH	$2,37 \times 10^{-12}$	$1,66 \times 10^{-12}$	$7,00 \times 10^{-01}$	$3,77 \times 10^{-15}$	$1,59 \times 10^{-03}$	$8,47 \times 10^{-17}$	$3,58 \times 10^{-05}$
CH₃CHO	$1,59 \times 10^{-09}$	$1,29 \times 10^{-09}$	$8,13 \times 10^{-01}$	$4,93 \times 10^{-12}$	$3,11 \times 10^{-03}$	$1,75 \times 10^{-13}$	$1,10 \times 10^{-04}$
CH₄	$1,68 \times 10^{-01}$	$1,16 \times 10^{-01}$	$6,89 \times 10^{-01}$	$2,25 \times 10^{-03}$	$1,34 \times 10^{-02}$	$2,36 \times 10^{-04}$	$1,41 \times 10^{-03}$
CO	$6,70 \times 10^{-01}$	1,50	2,23	$6,52 \times 10^{-01}$	$9,73 \times 10^{-01}$	$3,67 \times 10^{-01}$	$5,48 \times 10^{-01}$
CO₂	$7,23 \times 10^{-02}$	$3,88 \times 10^{-01}$	5,37	1,35	$1,86 \times 10^{01}$	1,63	$2,26 \times 10^{01}$
H₂	2,48	4,04	1,63	5,34	2,15	5,63	2,27
H₂O	$1,86 \times 10^{-01}$	$7,27 \times 10^{-01}$	3,92	7,66	$4,12 \times 10^{01}$	$1,74 \times 10^{01}$	$9,35 \times 10^{01}$
C₂H₄	$1,06 \times 10^{-06}$	$3,58 \times 10^{-07}$	$3,38 \times 10^{-01}$	$1,72 \times 10^{-10}$	$1,62 \times 10^{-04}$	$2,84 \times 10^{-12}$	$2,68 \times 10^{-06}$
C(s)	1,09027	0	0	0	0	0	0

Tabela A.2 (d). Efeito da água na composição de equilíbrio T=1200 K ; P= 1 atm.

Espécies	Relação molar água etanol na alimentação (mol/mol)						
	R[0:1]	R[2:1]	R[2:1]/R[0:1]	R[10:1]	R[10:1]/R[0:1]	R[20:1]	R[20:1]/R[0:1]
C₂H₅OH	$2,38 \times 10^{-13}$	$8,63 \times 10^{-15}$	$3,62 \times 10^{-02}$	$2,27 \times 10^{-17}$	$9,55 \times 10^{-05}$	$6,94 \times 10^{-19}$	$2,91 \times 10^{-06}$
CH₃CHO	$6,57 \times 10^{-10}$	$2,91 \times 10^{-11}$	$4,43 \times 10^{-02}$	$1,37 \times 10^{-13}$	$2,09 \times 10^{-04}$	$6,54 \times 10^{-15}$	$9,96 \times 10^{-06}$
CH₄	$3,41 \times 10^{-02}$	$1,48 \times 10^{-03}$	$4,33 \times 10^{-02}$	$2,82 \times 10^{-05}$	$8,28 \times 10^{-04}$	$3,53 \times 10^{-06}$	$1,04 \times 10^{-04}$
CO	$9,72 \times 10^{-01}$	1,76	1,82	$9,32 \times 10^{-01}$	$9,59 \times 10^{-01}$	$5,92 \times 10^{-01}$	$6,09 \times 10^{-01}$
CO₂	$4,60 \times 10^{-03}$	$2,34 \times 10^{-01}$	$5,091 \times 10^{01}$	1,07	$2,32 \times 10^{02}$	1,41	$3,06 \times 10^{02}$
H₂	2,91	4,23	1,45	5,07	1,74	5,41	1,86
H₂O	$1,88 \times 10^{-02}$	$7,67 \times 10^{-01}$	$4,07 \times 10^{01}$	7,93	$4,21 \times 10^{02}$	$1,76 \times 10^{01}$	$9,34 \times 10^{02}$
C₂H₄	$2,80 \times 10^{-06}$	$4,43 \times 10^{-09}$	$1,58 \times 10^{-03}$	$2,42 \times 10^{-12}$	$8,63 \times 10^{-07}$	$5,55 \times 10^{-14}$	$1,98 \times 10^{-08}$
C(s)	$9,89 \times 10^{-01}$	0	0	0	0	0	0

Das tabelas A.2 (a)-(d) pode se ver que a conversão de etanol é quase completa e somente se obtém traços nos produtos dos compostos acetaldeído (CH₃CHO) e etileno (C₂H₄) o que indica que as espécies mais representativas para a análise são H₂,CH₄,CO,CO₂,C(s).

APÊNDICE B

POLINÔMIOS DAS PROPRIEDADES TERMO-FÍSICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA ETANOL E A ÁGUA

Este apêndice B tem como objetivos apresentar os polinômios em função da temperatura utilizados para calcular as propriedades termo-físicas da água e o etanol para a modelagem da reforma a vapor de etanol.

B.1 Propriedades termo-físicas do etanol (C_2H_5OH)

Nesta seção são apresentadas as figuras das propriedades de etanol com seus respectivos polinômios em função da temperatura. Os polinômios foram ajustados utilizando as correlações contidas no programa EES (*Engineering Equation Solver*). Uma das correlações utilizada é a proposta por Dillion e Penoncello, 2003 para o cálculo das propriedades termodinâmicas de etanol na faixa de aplicação de temperatura $250\text{ K} < T < 650\text{ K}$ e a pressão $0 < P < 280\text{ MPa}$. Para a viscosidade de etanol líquido foi utilizada a correlação Assael e Polimatidou, 1994 faixa de aplicação $290\text{-}340\text{ K}$ e a pressão acima de 30 MPa . A condutividade térmica de etanol líquido foi calculada pela correlação proposta Assael et. al, 1988. As correlações anteriormente citadas foram utilizadas para calcular as propriedades na modelagem da região da fase líquida do etanol.

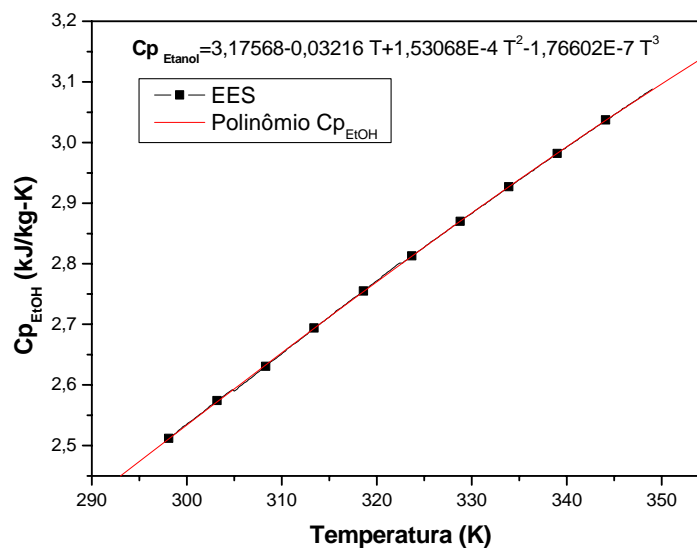


Figura B.1 – Variação do calor específico do etanol Cp_{EtOH} (kJ/kg-K) em função da temperatura.

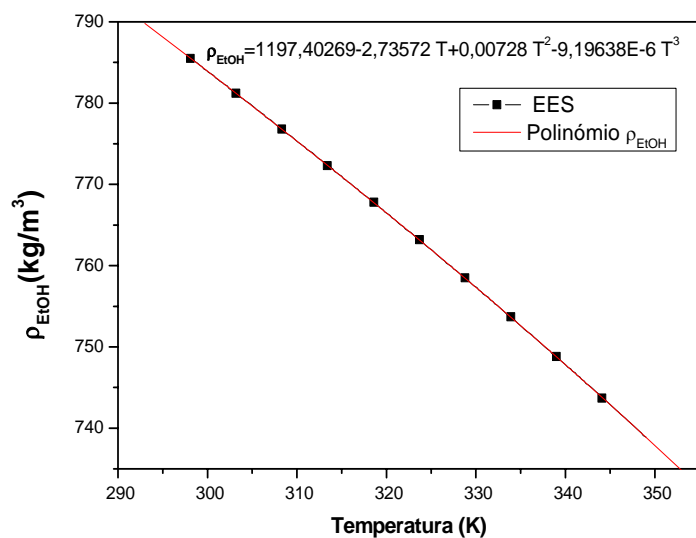


Figura B.2 – Variação da densidade do etanol ρ_{EtOH} (kg/m^3) em função da temperatura.

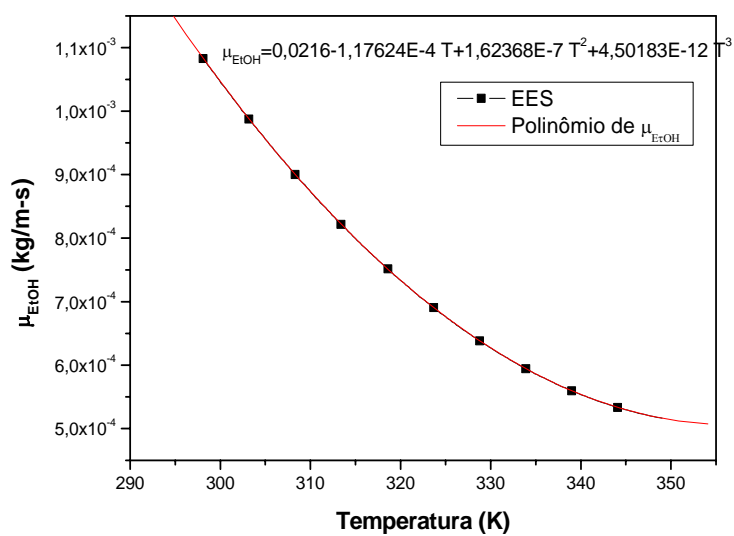


Figura B.3 – Variação da viscosidade do etanol μ_{EtOH} (kg/m-s) em função da temperatura.

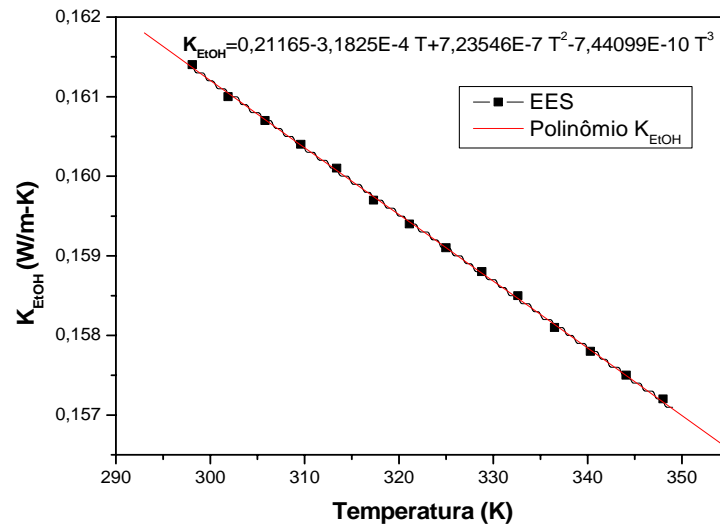


Figura B.4 – Variação da condutividade do etanol K_{EtOH} (W/m-K) em função da temperatura.

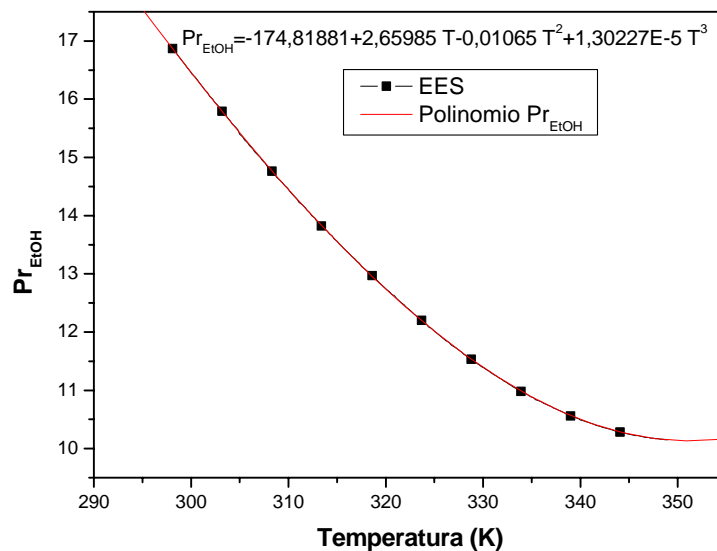


Figura B.5 – Variação do número de Prandtl do etanol Pr_{EtOH} em função da temperatura.

A seguir se mostram as figuras com os respectivos polinômios com as propriedades utilizadas para a modelagem da região de superaquecimento de etanol (C_2H_5OH). O etanol nesta região foi assumido como um gás ideal utilizando-se os dados oferecidos no EES.

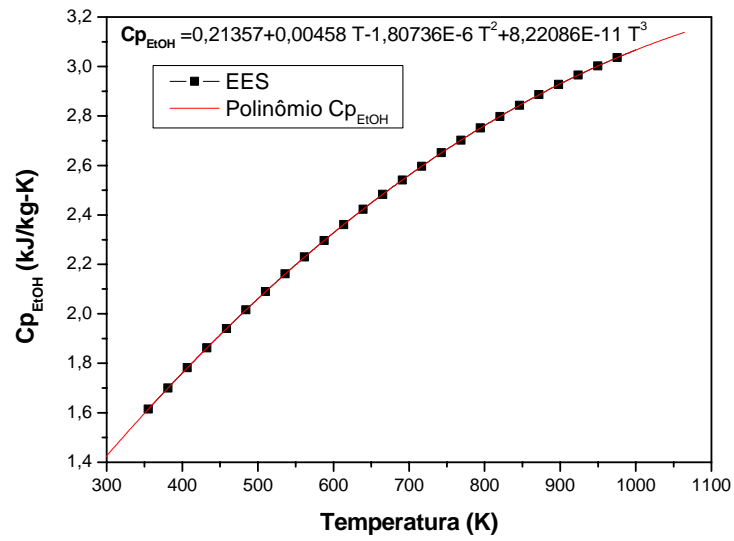


Figura B.6 – Variação do calor específico Cp_{EtOH} (kJ/kg-K) em função da temperatura.

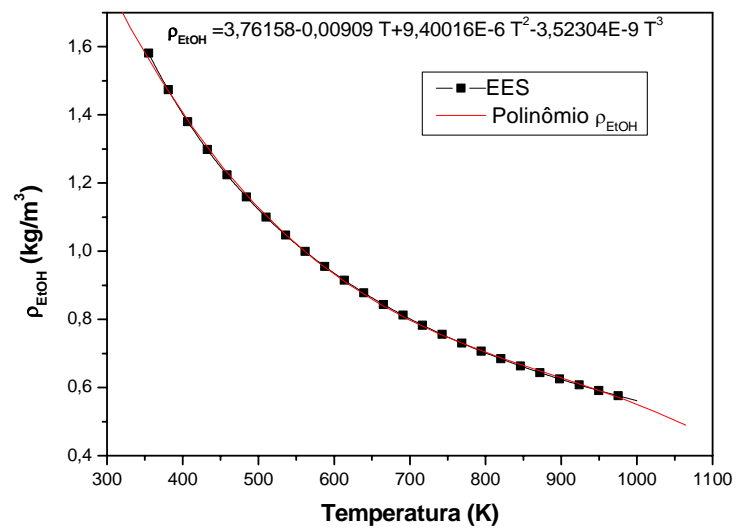


Figura B.7 – Variação da densidade do etanol ρ_{EtOH} (kg/m³) em função da temperatura.

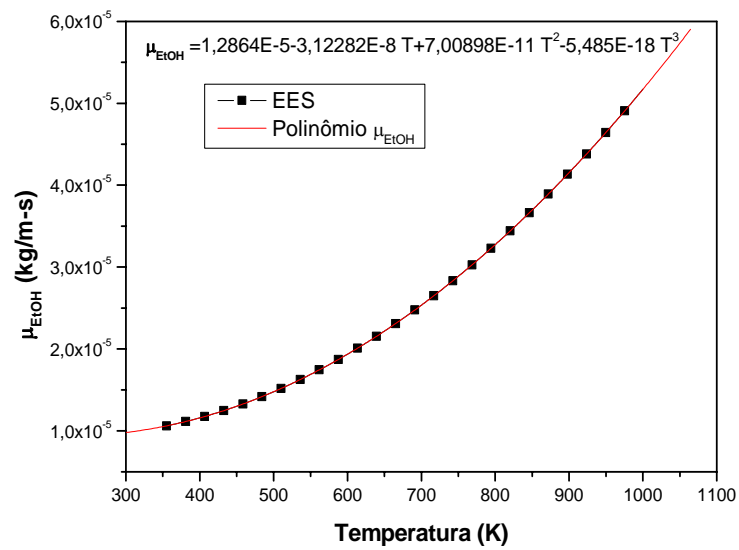


Figura B.8 – Variação da viscosidade do etanol μ_{EtOH} (kg/m-s) em função da temperatura.

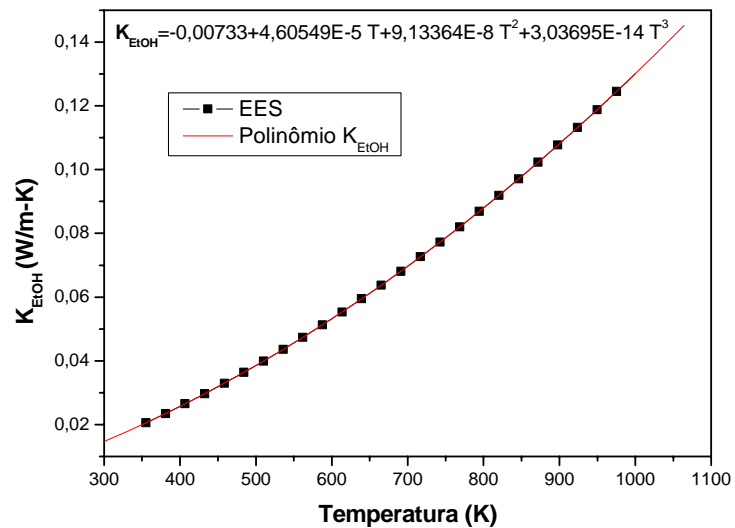


Figura B.9 – Variação da condutividade do etanol K_{EtOH} (W/m-K) em função da temperatura.

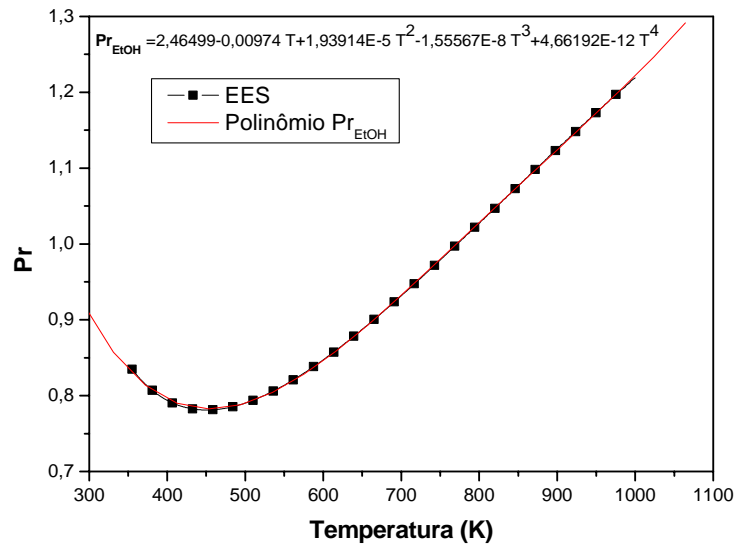


Figura B.10 – Variação do número de Prandtl do etanol Pr_{EtOH} (W/m-K) em função da temperatura.

B.2 Propriedades termo-físicas da água

Nesta seção são apresentadas as propriedades termo-física da água em função da temperatura. Os dados utilizados para ajustar os polinômios correspondentes as propriedades contidas no programa EES (*Engineering Equation Solver*). A seguir mostra-se as propriedades utilizadas para a modelagem da região líquida da água

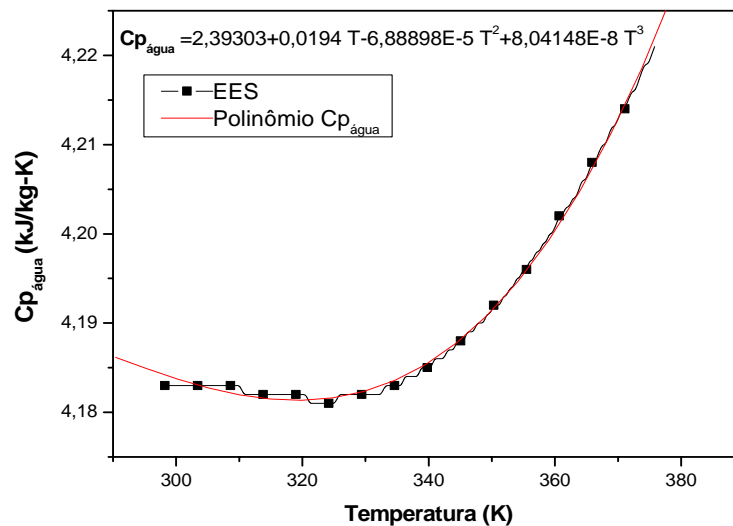


Figura B. 11 – Variação do calor específico da água $Cp_{\text{água}}$ (kJ/kg-K) em função da temperatura.

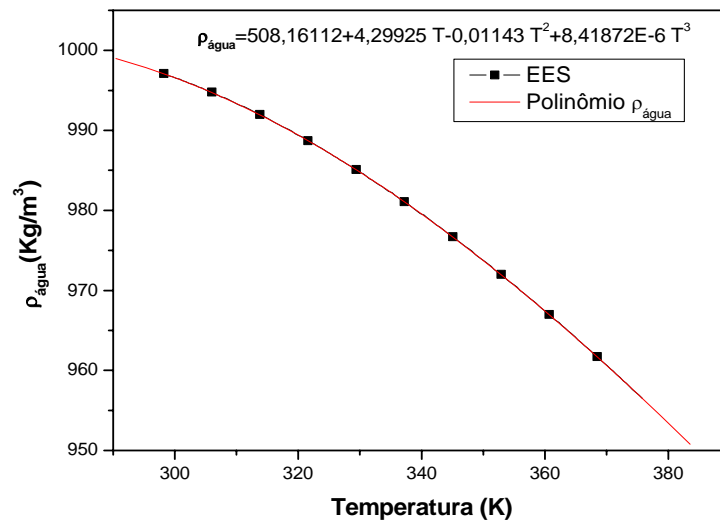


Figura B. 12 – Variação da densidade da água $\rho_{\text{água}}$ (kg/m³) em função da temperatura.

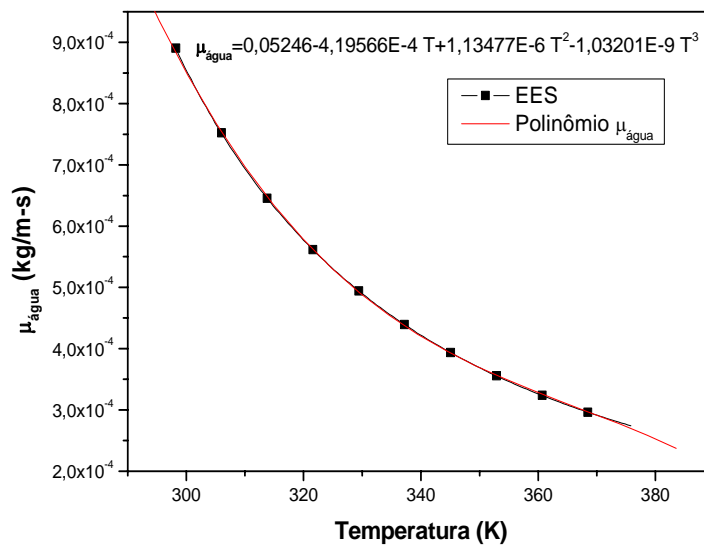


Figura B.13 – Variação da viscosidade da água $\mu_{\text{água}}$ (kg/m-s) em função da temperatura.

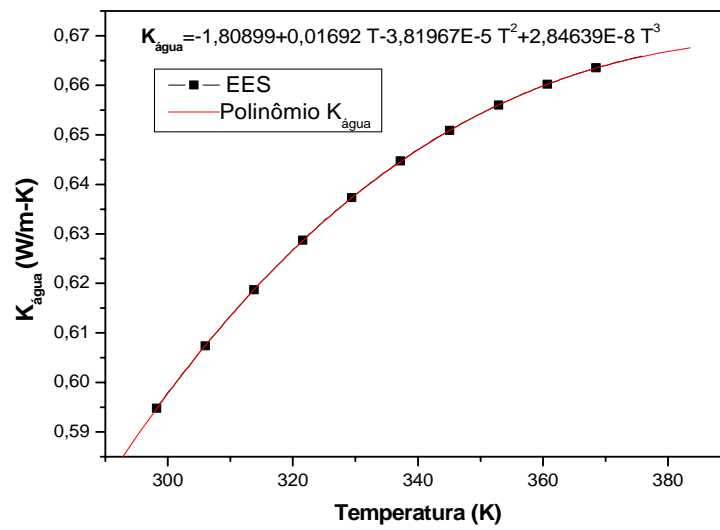


Figura B.14 – Variação da condutividade da água $K_{\text{água}}$ (W/m-K) em função da temperatura.

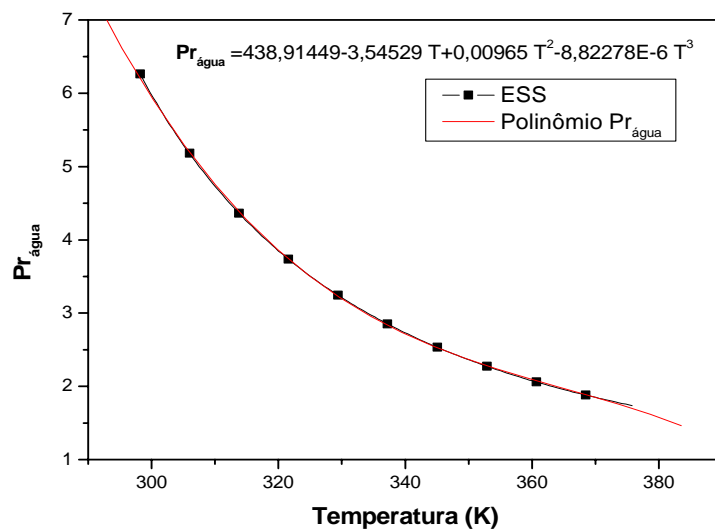


Figura B.15 – Variação do número de Prandtl da água $Pr_{\text{água}}$ em função da temperatura.

A seguir, apresentam-se as respectivas figuras e polinômios das propriedades utilizadas na modelagem para região de superaquecimento da água em função da temperatura.

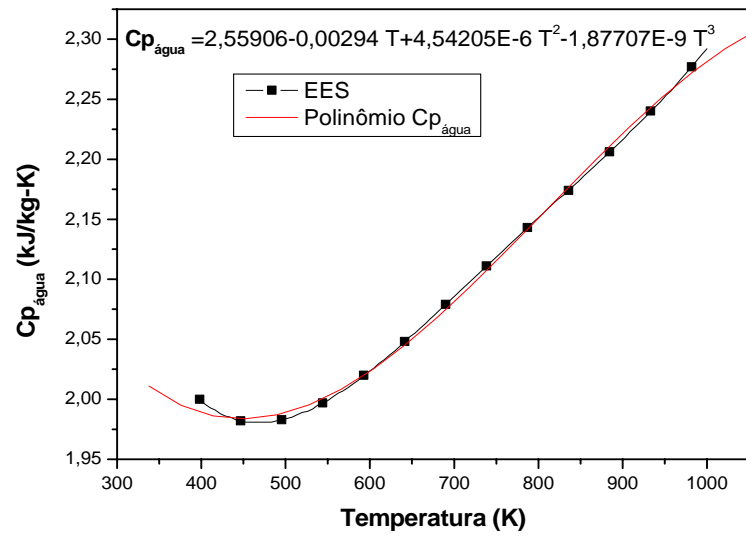


Figura B. 16 – Variação do calor específico da água $Cp_{\text{água}}$ (kJ/kg-K) em função da temperatura.

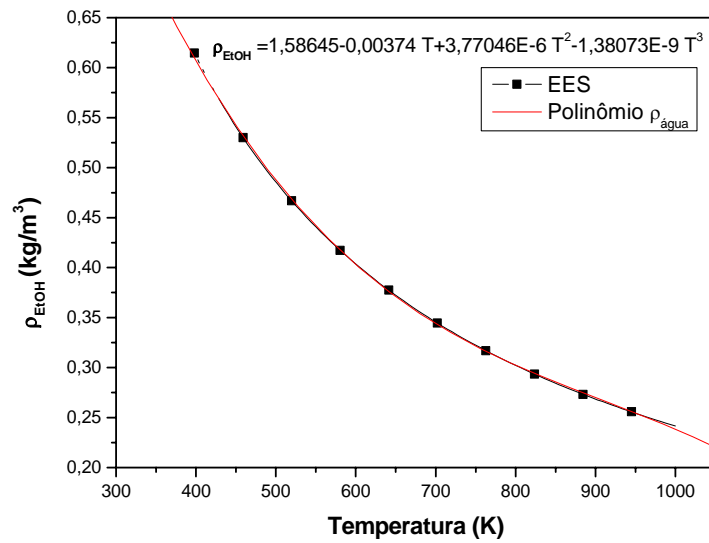


Figura B. 17 – Variação da densidade da água $\rho_{\text{água}}$ (kg/m³) em função da temperatura.

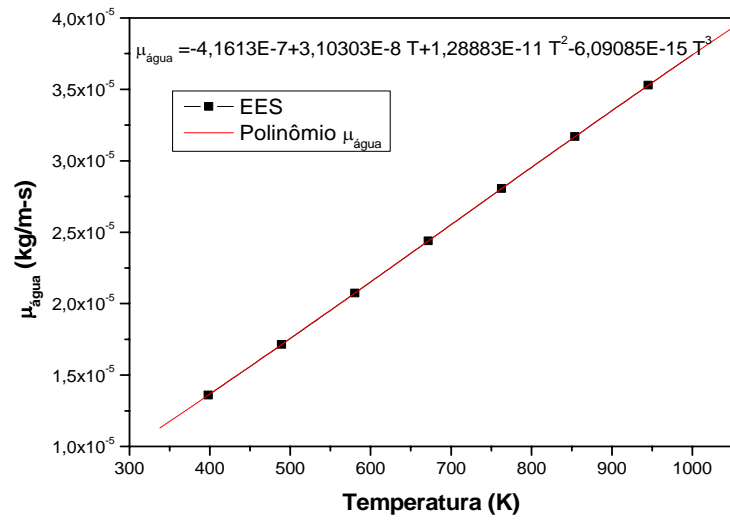


Figura B.18 – Variação da viscosidade da água $\mu_{\text{água}}$ (kg/m-s) em função da temperatura.

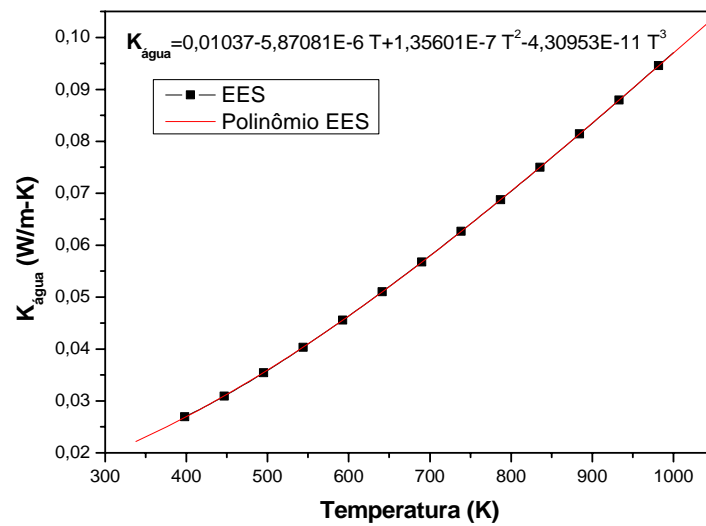


Figura B.19 – Variação da condutividade da água $K_{\text{água}}$ (W/m-K) em função da temperatura.

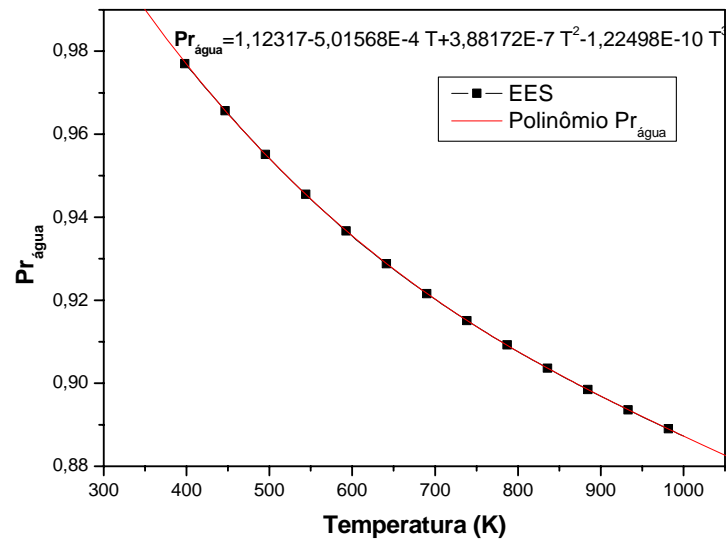


Figura B.20 – Variação do número de Prandtl da água $Pr_{\text{água}}$ em função da temperatura.