

Produção de Hidrogênio Através de Reforma de Etanol

C. H. F. da Silva, A. J. V. Madureira, E. S. Tôrres, A. M. Carvalho.

Resumo—O atual cenário energético mundial e a perspectiva de crescimento de demanda, considerando-se os atuais níveis de crescimento econômico exigem a busca por novas fontes e formas de geração de energia. Neste contexto, as tecnologias de geração distribuída se mostram como boas opções. O uso do hidrogênio tem sido pesquisado intensamente. A reforma a vapor é um método de comprovada eficiência na produção de gases ricos em hidrogênio. No Brasil, é de bastante interesse a obtenção de hidrogênio via reforma de etanol pelo fato deste combustível ser renovável e ambientalmente mais limpo que os combustíveis fósseis. Além disso, o país já possui uma infraestrutura estabelecida, o que favoreceria o uso de hidrogênio em sistemas mais eficientes, inclusive abrindo campo para aplicação veicular. Este artigo mostra os resultados do Projeto de P&D Cemig/Aneel 108 – Produção de Hidrogênio através de Reforma de Etanol. Os resultados indicam que a tecnologia é promissora.

Palavras-chave — Etanol, Geração Distribuída, Hidrogênio, Reformador a Vapor.

I. INTRODUÇÃO

Os crescentes danos ambientais associados aos processos de extração, processamento, transporte e utilização de combustíveis tradicionais têm levado a uma busca de alternativas energéticas renováveis que mitiguem esses danos e garantam o fornecimento de energia [1]. O hidrogênio, utilizado na indústria como importante matéria-prima gasosa, está sendo pesquisado para desempenhar o papel de vetor energético. Isso implica em produzir energia de fontes renováveis e armazenar grande parte dessa energia na forma química do gás hidrogênio, para utilização em sistemas de maior eficiência que os equipamentos tradicionais, chamados de células a combustível. A reforma a vapor é um processo catalítico provocado pela mistura reacional de vapor de água e hidrocarbonetos em uma temperatura elevada. O processo de reforma é amplamente conhecido na indústria química. Apesar do processo de reforma poder ser aplicada a qualquer hidrocarboneto, na prática industrial empregam-se somente hidrocarbonetos leves, como por exemplo, o metano [2]. Esse energético, contudo possui como desvantagens uma alta to-

xidade e obtenção principalmente através de combustíveis fósseis. Entre os vários combustíveis que podem ser convertidos em hidrogênio, o etanol apresenta grande viabilidade, considerando-se a facilidade de decomposição na presença de vapor de água e de gerar uma mistura rica em hidrogênio. No Brasil, por ocasião da crise do petróleo na década de 1970, foi criado o Pró-Álcool. Esse programa buscava a substituição do uso de combustíveis fósseis por álcool. Para tal foi montada toda a infra-estrutura de produção, transporte e comercialização, reconhecida hoje como uma ação de vanguarda na busca de alternativas energéticas. Percebe-se no momento um grande interesse internacional para implementação da experiência brasileira em outros países. O fato é que em função da popularização e estrutura que o etanol possui no Brasil ele pode também contribuir na realização da economia do hidrogênio. A pesquisa sobre o uso de hidrogênio aponta para algumas grandes barreiras a serem vencidas, como por exemplo: reduzir o custo de produção, aumentar a eficiência do uso em células a combustível, desenvolver novos materiais para catalisadores e armazenamento. O etanol pode ser visto como uma forma líquida de armazenar hidrogênio de maneira fácil e com tecnologia dominada. O etanol seria então convertido em hidrogênio quando necessário, em células a combustível com seu uso direto ou pela aplicação de reformadores. A análise termodinâmica da reforma a vapor de etanol mostra que a reação é possível em temperaturas entre 900 e 1000 °C [3]. A temperatura de reação pode ser reduzida pelo uso de catalisador, que também pode contribuir na melhor eficiência do sistema. O atual *status* de funcionamento de células a combustível exige que o gás hidrogênio utilizado seja relativamente puro, e principalmente, isento de monóxido de carbono. Esse composto químico é altamente prejudicial ao funcionamento de células a combustível, envenenando-a e levando ao término da sua operação.

Este artigo apresenta os desenvolvimentos realizados em reforma de etanol e indica as tendências para a pesquisa futura, tendo como referência, o projeto de pesquisa e desenvolvimento P&D CEMIG/ANEEL 108 – Produção de Hidrogênio através de Reforma de Etanol.

II. P&D CEMIG/ANEEL 108

O P&D CEMIG/ANEEL 108 se iniciou no ciclo 2002/2003 e foi encerrado em Agosto/2008, tendo um custo total de R\$639.583,48. Resultou da parceria entre a Cemig Geração e Transmissão SA e a Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita” (UNESP/Guaratinguetá). Seus principais objetivos foram:

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica regulado pela ANEEL e consta dos Anais do V Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (V Citenel), realizado em Belém/PA, no período de 22 a 24 de junho de 2009.

C. H. F da Silva (e-mail: chomero@cemig.com.br), A. J. V. Madureira (alaise.madureira@cemig.com.br) E. S. Tôrres (e-mail: estorres@cemig.com.br) e André Martins Carvalho (e-mail: amartins@cemig.com.br) trabalham na CEMIG GT SA.

- Estudar os componentes do reformador, identificando os diversos parâmetros para projeto;
- Desenvolver protótipos nacionalizados;
- Disseminar e contribuir para o desenvolvimento da geração distribuída;

Este projeto proporcionou:

- A obtenção de experiências e conhecimentos em reforma de etanol e uso de hidrogênio com vetor energético;
- Capacitou recursos humanos, através da formação de um mestre em ciências e divulgação dos resultados do projeto em seminários de transferência tecnológica;
- Promoveu a interação de diversas instituições de pesquisa;
- Gerou publicações científicas com participações em diversos fóruns de discussão, além de contribuir significativamente para o reconhecimento do Grupo de Otimização de Sistemas de Energia da UNESP/Guaratinguetá;
- Resultou no pedido de patente do protótipo desenvolvido.

III. RESULTADOS OBTIDOS - P&D CEMIG/ANEEL 108

A metodologia adotada para execução deste projeto pode ser resumida nas etapas mostradas a seguir [1]:

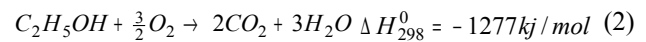
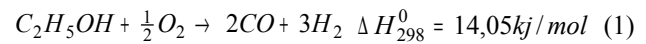
- Estudo de bibliografia disponível;
- Análise termodinâmica de sistemas reformadores de etanol;
- Caracterização e preparação de catalisadores para reforma de etanol;
- Estudo de dimensionamento de componentes para o sistema;
- Dimensionamento de protótipos de reformadores;
- Construção e ensaios experimentais no protótipo I;
- Análise do protótipo I e construção do protótipo II;
- Ensaios experimentais no protótipo II e dimensionamento do sistema de purificação;
- Construção do sistema de purificação e testes experimentais no sistema de reforma – protótipo II.

O projeto resultou na construção de dois protótipos. O protótipo I encontra-se no laboratório do Grupo de Otimização em Sistemas de Energia – Unesp/Guaratinguetá. O protótipo II, cujas descrições detalhadas serão apresentadas a seguir está instalado e operando para testes no Laboratório de Experimental de produção de Hidrogênio da Cemig, situado em Juatuba/MG, região metropolitana de Belo Horizonte, dentro da área industrial da Usina Térmica de Igarapé.

Os tipos de reações que dominam a produção de hidrogênio por reforma são: a reforma a vapor (SR), a oxidação parcial (POX) e a reforma autotérmica (ATR).

A oxidação parcial do etanol é um processo exotérmico onde a reação do combustível primário ocorre com uma quantidade insuficiente de oxigênio gerando uma combustão incompleta. As Equações (1)-(2) apresentam as reações para combustão incompleta e combustão completa respectiva-

mente. Entretanto a eficiência global do sistema pode estar sujeita a requerer energia devido a perdas de calor no processo. Esse processo é conduzido em temperaturas superiores à do processo de reforma a vapor. O reator para esse processo costuma ser mais compacto, com tempos de respostas mais rápidos e com ampla faixa de inflamabilidade da mistura.



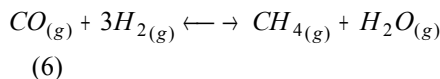
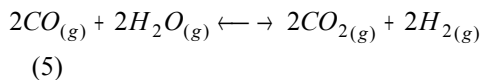
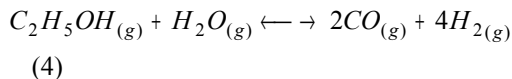
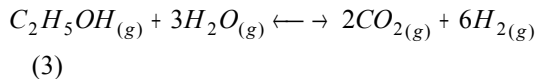
O processo de reforma a vapor é o processo mais empregado para a produção de hidrogênio em escala industrial. Trata-se de processo catalítico em mais de uma etapa, endotérmico e que promove a conversão de uma mistura de hidrocarboneto e vapor de água. Como principais vantagens para o uso desse tipo de reforma pode-se citar: o alto rendimento da produção de hidrogênio, não exige planta de oxigênio no local, apresenta menor risco de inflamabilidade. A desvantagem desse processo é o fato dele ser endotérmico, resultando em um maior gasto energético.

O processo de reforma autotérmica é uma combinação dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial, resultando num processo onde a oxidação parcial, que é exotérmica, supre a energia para o processo de reforma a vapor, que é endotérmico. Torna-se necessário para obtenção de resultados satisfatórios que o processo sofra um rigoroso controle da quantidade de oxigênio na entrada da mistura.

A produção de hidrogênio através da reforma a vapor ocorre, basicamente, em duas etapas catalíticas, sendo que uma etapa ocorre em altas temperaturas “reações de reforma a vapor – *Steam Reforming Reactions (SRR)*” e a outra etapa em temperaturas mais baixas “reações de troca água-gás – *Water Gas Shift Reactions (WGSR)*” [4]. Na primeira etapa há a conversão catalítica da mistura combustível/vapor d’água em um fluxo de gases de síntese que apresenta, geralmente, como produtos majoritários o H₂ e CO₂ e, como produtos secundários o CO, CH₄ e outros subprodutos que depende dos parâmetros de operação do processo de reforma. A etapa *WGSR* do processo remove parte do CO e produz hidrogênio adicional através da reação catalítica reversível exotérmica entre o CO e vapor de água.

A Equação (3) mostra a reação global envolvida no processo de reforma, onde o etanol reage com água formando dióxido de carbono e hidrogênio. É interessante ressaltar que para cada mol de etanol utilizado são previstos teoricamente a produção de 6 moles de hidrogênio. A reação de reforma, etapa endotérmica do processo, é apresentada em (4). Pode-se observar que nesse caso os produtos formados são o monóxido de carbono e o hidrogênio. Na seqüência, (5) apresenta a reação de troca água-gás. Essa etapa é exotérmica e ocorre em baixas temperaturas. Essa etapa se faz necessário, bem como uma etapa posterior de purificação do gás produzido, considerando-se que as células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (*PEMFC*) são muito sensíveis à presença de monóxido de carbono, em torno de 10 μmol/mol. Esse composto químico desativa os sítios catalíticos responsáveis pela reação eletroquímica que gera a ener-

gia elétrica nas células a combustível. Muitas reações químicas podem ocorrer simultaneamente numa reação de reforma. Dentre elas, podem ser destacadas: a reação de formação de metano, mostrada em (6) e a reação de *Boudouard*, mostrada em (7).



Dentre os estudos necessários para o projeto de sistema de reforma, destaca-se análise termodinâmica. A seguir são mostrados nas Figuras 01 e 02 os comportamentos do sistema, relacionando o grau de conversão com a temperatura e a pressão respectivamente [6]. A Equação 6 apresenta a relação entre a constante de equilíbrio (K) e a temperatura (T), onde R é a constante universal dos gases e H é a entalpia. Na Equação 7 é mostrada a relação entre o grau de avanço (α) e a pressão e a relação entre grau de avanço e a fração de hidrogênio (x_{H_2}). Esse estudo leva a definição das condições operacionais favoráveis para a maior formação de hidrogênio, sendo então adotadas para condições de projeto e operacionais a temperatura de 973 K e 0,1 MPa.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt[8]{K}}{\sqrt[4]{K} + \pm \sqrt[4]{27P}}, \quad x_{H_2} = \frac{3\alpha}{2(1+\alpha)} \quad (7)$$

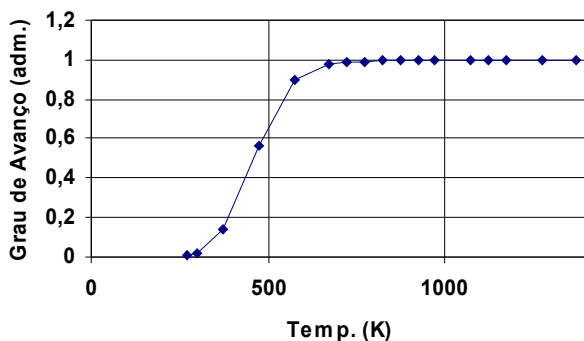


Figura 1 – Grau de avanço de reação x Temperatura (0,1 MPa) [6]

O estudo catalítico indicou como catalisador para testes iniciais no protótipo o NiCu/ γ -Al₂O₃ [7]. O leito catalítico

possui um volume útil de aproximadamente 1,63 l, totalizando uma massa de suporte de 1.222,5 g de γ -Al₂O₃ (suporte). A massa de precursores para catalisadores necessária é de 363,48 g de nitrato de níquel e 278,79 g de nitrato de cobre [8]. De maneira semelhante foi feita a análise termodinâmica resultando na indicação da temperatura de 220 °C e pressão de 0,1 MPa como condição operacional para o reator *Shift*.

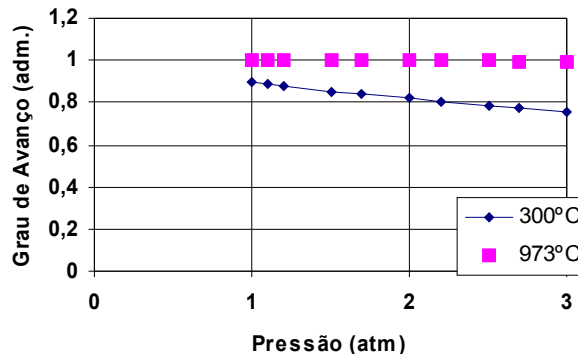


Figura 2 – Grau de avanço de reação x Pressão [6].

O catalisador proposto para este sistema é o CuZnO/ γ -Al₂O₃. O volume desse reator é de aproximadamente 3,1 l comportando uma massa catalítica de 1,97 kg. A parte estrutural dos protótipos foi executada pela empresa Termoquip e a elaboração dos catalisadores bem como as análises cromatográficas foram feitas pelo Laboratório de Hidrogênio (IFGW/Unicamp).

As Figuras 3 e 4 mostram as entradas e saídas dos reatores de reforma e de *Shift*. A Figura 5 mostra um esquema de funcionamento integrado do sistema de reforma.

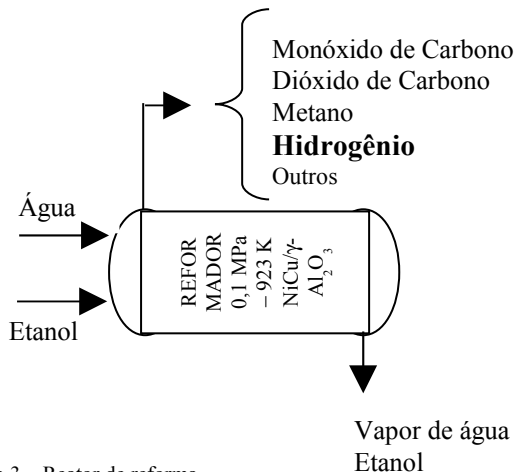


Figura 3 – Reator de reforma

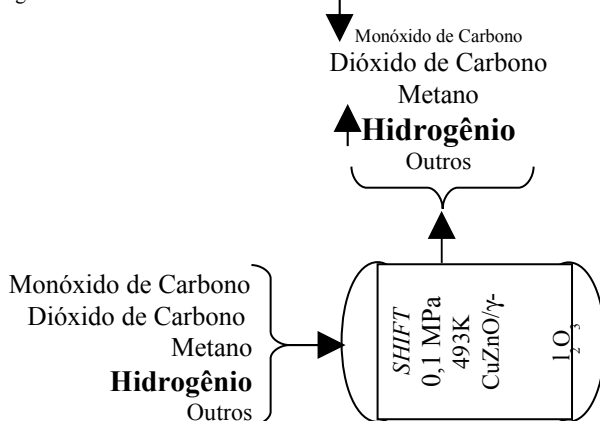


Figura 4– Reator Shift.

Torna-se bastante interessante ressaltar que a produção de gás de síntese, neste caso pesquisada como fins energéticos, encontra-se inserida em um contexto maior. Trata-se do conceito das biorrefinarias, onde pelo uso de gás de síntese, obtido principalmente de biomassa, através do processo de *Fischer-Tropsch* ocorre a síntese de hidrocarbonetos. Num primeiro momento pode até vir à idéia de que existe uma solução para o futuro energético. Contudo, através de uma análise preliminar chega-se a conclusão de que não há saída para a questão energética nesse contexto, considerando-se a quantidade de biomassa necessária para a síntese com objetivo de substituição dos combustíveis de origem fóssil. Entretanto, a grande revolução trata da possibilidade de continuar produzindo alguns compostos químicos essenciais para a indústria moderna e ainda a possibilidade de síntese de novos produtos que tenham já na sua base a característica renovável. A Figura 6 apresenta uma ilustração o conceito das biorrefinarias.

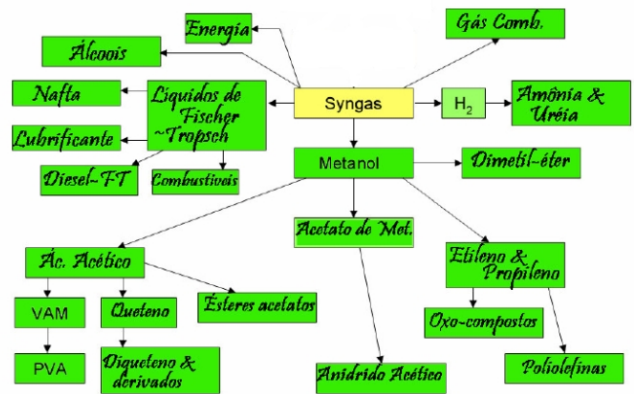


Figura 6– Biorrefinarias [13].

O protótipo de reforma de etanol (II) além de contar com os equipamentos indicados na Figura 5, ainda possui um sistema de purga líquida de solução não reagida e secagem do gás que deve estar isento de líquidos para que seja feita a conexão com o sistema de purificação.

A Figura 7 mostra o Laboratório Experimental de Produção de Hidrogênio da Cemig. O mesmo encontra-se instalado dentro da área industrial da usina Térmica de Igarapé e é operado pela Gerência de Alternativas Energéticas. Essa instalação tem capacidade de produção de 10 m³ de hidrogênio por eletrólise da água alcalina e ainda uma célula a combustível de 1kW de potência. Esses foram resultados dos projetos de P&D Cemig/Aneel de nº 050 e 008 respectivamente. O reformador de etanol – protótipo II vem agregar a instalação em mais uma tecnologia de produção e uso de hidrogênio. A operação conjunta dos equipamentos do laboratório está sendo realizando dentro do projeto de P&D 181.

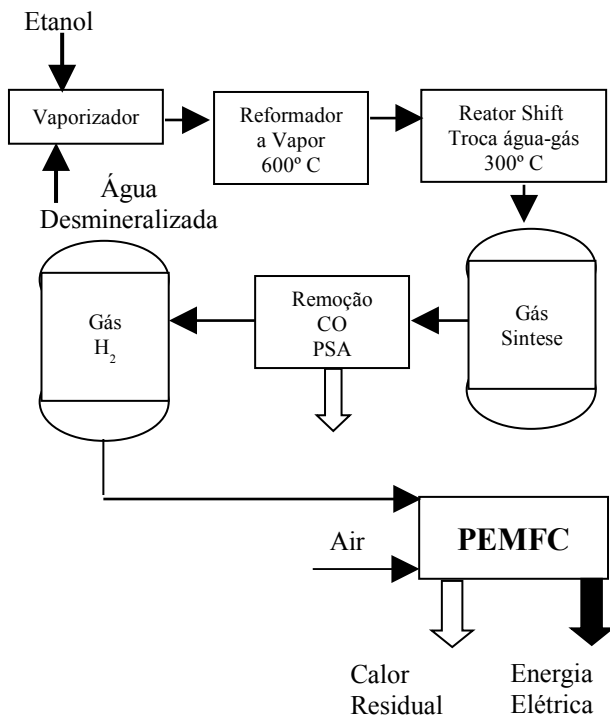


Figura 5– Esquema de funcionamento integrado.



Figura 7 – Laboratório Experimental de Produção de Hidrogênio.

A Figura 8 mostra o reformador de etanol. A Figura 9 mostra o sistema de purificação PSA (*Pressure Swing Adsorption*) utilizado para a remoção de CO. Essa denominação envolve os ciclos termodinâmicos aos quais as peneiras moleculares encontram-se submetidas a fim de alterar a condição de equilíbrio de adsorção entre a peneira e as moléculas constituintes da mistura, a fim de separar componentes e regenerar o estado de ativação da estrutura de peneira molecu-

lares [9]. Considerando a inconsistência entre as vazões requeridas/disponibilizadas pelos equipamentos acima citados, se fez necessário à adoção de um sistema de compressão e sistema de armazenamento, apresentado na Figura 10. O sistema é composto de um tanque de 1,5 m³ para armazenamento de gás de síntese e 0,5 m³ para armazenamento de hidrogênio 4.0, ou seja, 99,99% [10], resultante da saída da coluna de purificação PSA. Devido uma inconsistência entre as vazões de gás requerido pela coluna de purificação e a vazão disponibilizada pelo sistema de reforma foi adaptado um sistema de armazenamento e compressão intermediário ao sistema de armazenamento de forma a contornar essa limitação.



Figura 8: Reformador de etanol – protótipo II.



a) Vista Frontal



b) Vista Traseira

Figura 9: Coluna de purificação PSA - Hytron.

Desta forma foi realizada a aquisição de um contentor de gás (Figura 11), de um rotâmetro para aferição de vazão e de um compressor isento de óleo, válvulas e conexões. Foi também proposto e executado um procedimento para interligação do sistema de forma a operar o reformador e encher o contentor e comprimir o gás do contentor e encher o tanque de gás de síntese passando o gás de síntese pela coluna de purificação e armazenar o hidrogênio produzido no tanque de 0,5 m³ seguido do descarte da purga no sistema de neutralização.



Figura 10: Sistema de armazenagem de gás.



Figura 12: Sistema para neutralização do gás de purga.



Figura 11: Contendor de gás.

A Figura 12 mostra o sistema de neutralização do gás de purga da coluna de purificação, basicamente monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. Esse tanque contém uma solução de cal virgem (CaO) que em contato com o dióxido de carbono (CO_2) produz carbonato de cálcio (CaCO_3). O restante dos gases é descartado para a atmosfera. A Figura 13 mostra a sala do sistema de reforma e integração do mesmo no laboratório de hidrogênio.



Figura 13: Sistema de Reforma – Operação integrada.

A Figura 14 mostra o cromatógrafo instalado no laboratório de hidrogênio, onde serão preparadas curvas de calibração para análise do gás produzido ao longo do processo de produção de hidrogênio e uso na célula a combustível. A Figura 15 mostra a célula a combustível onde será utilizado o gás hidrogênio produzido no sistema reformador a vapor/coluna de purificação.



Figura 14: Sistema de cromatografia.



Figura 15: Célula a combustível.

Operação integrada do sistema ocorre na seguinte seqüência:

- Operar reformador e encher o contentor;
- Comprimir o gás do contentor usando o compressor isento de óleo e seu reservatório;
- Descarregar o gás do compressor no tanque de gás de síntese;
- Usar sistema para acondicionamento adequado do gás (válvulas reguladoras de pressão e direcionais);
- Operar a coluna de purificação produzindo hidrogênio purificado;
- Armazenar o hidrogênio no tanque de gás purificado;
- Descartar o gás de purga da coluna no sistema de neutralização do gás;
- Usando válvula reguladora de pressão conectar tanque de gás à célula a combustível.

Alguns do problema ocorridos ao longo do projeto são listados abaixo:

- Atrasos na entrega de material por parte dos fornecedores;
- Dificuldade de se encontrar o material especificado para atendimento dos requisitos de projeto;
- Problemas no cromatógrafo do laboratório de hidrogênio. Este item merece um comentário maior. Instalado o

equipamento no laboratório; o mesmo não atingiu a sensibilidade necessária para gases ultrapurificados e, além disso, houve freqüentes falhas em diversos de seus componentes. A assistência técnica por parte do fabricante (Cromacon Ciola) se mostrou de grande dificuldade e não atendeu a condição de funcionamento exigida pelo processo. Diante disso, espera-se fazer análises apenas no limite de sensibilidade do equipamento. É importante ressaltar que esse equipamento é uma peça chave no processo, uma vez que ele será responsável pela qualificação do gás produzido.

- Demora na entrega dos vasos de pressão;
- Necessidade de realização adequações e prontuários de NR 13 nos vasos adquiridos;
- Necessidades de adaptações na sala onde o sistema seria instalado (sistema elétrico, sistema de ventilação);
- Adaptação do processo para interligação.
- Opção por rota tecnológica de maior gasto energético;
- Isolamento térmico de maior peso;
- Desmontagens do sistema para retirada de pontos de aterramento da carcaça;
- Peças frágeis do sistema, como por exemplo, a bomba peristáltica, que exigiu reparos ou os sistema de purga líquida que apresentou alta corrosão após algumas operação, necessitando ser substituído.

Cabe ressaltar que todas as dificuldades devem ser tratadas no âmbito dos projetos de P&D e sendo assim, pode-se encarar-lo como uma oportunidade de aprendizado e de possibilidades de atuação em projetos futuros.

A operação nos laboratórios da UNESP resultou na produção de um gás com a seguinte composição, conforme laudo de análises cromatográficas [11], conforme apresenta a Tabela I.

Tabela 1.

Resultados de Análise do gás de síntese com <i>Shift</i> – Protótipo II - Unesp						
Amostra	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
1	48,7	4,0	15,4	17,0	0,2	1,0
2	48,4	3,3	11,8	13,3	1,9	6,9
3	50,4	3,2	12,0	13,9	1,7	6,0
4	52,9	3,0	11,4	13,7	1,3	4,7

Incerteza analítica $\pm 0,7\%$ mol/mol

No dia 20/06/2008, aconteceu à operação integrada do sistema, conforme descrito a seguir. Houve desmontagem/montagem previamente e feita avaliação das condições dos catalisadores em novembro/2007, conforme [12]. Foi detectado que durante a operação do sistema no laboratório de hidrogênio houve sinterização de parte do catalisador dos reatores, o que pode comprometer na produção de hidrogênio. O sistema foi montado e posto em condição de funcionamento. Antes da operação de produção foi realizada a ativação do catalisador por secagem do sistema, pela passagem de gás inerte (nitrogênio) e passagem de gás hidrogênio, durante período de aproximadamente 1 hora, estando o processo com o sistema em condição apropriada de aquecimento. Após a ativação, uma solução de 500 ml de água e 475 ml de etanol, que representa uma relação de massa água/etanol igual a 0,95, o que equivale a uma relação de

3 moles de água por mol de etanol, foi preparada e alimentada no sistema por meio do bombeamento peristáltico. Foi variada a condição operacional da vazão até atingir a vazão máxima de saída. A Tabela II foi obtida através de análises cromatográficas de amostras coletadas. As análises cromatográficas e de espectrofotometria de infravermelho foram realizadas na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). Para os resultados cromatográficos foi utilizado como método de ensaio a norma ASTM 1975/96 [14]. Para os resultados de espectrofotometria de infravermelho utilizou-se à biblioteca espectral NIST 2005 [15].

Tabela II.

Resultados de Análise do gás de síntese com *Shift* – Protótipo II - Cemig

Amostra	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Síntese	75,24	8,64	6,79	8,12	< 1	< 1
Hidrog.	99,84	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

Um resumo da análise de espectrofotometria de infravermelho nas amostras gasosas e em uma amostra da purga líquida do sistema é apresentado na Tabela III:

Tabela III.

Resultados de Análise de espectrofotometria – Protótipo II.

TR	Composto Identificado	1	2	3
2,350	1-metoxi-2propanol	-	-	X
2,464	2-isopropoxy; methyl, ester, propionic acid	-	-	X
2,670	1-metoxi, acetato, ethanol	-	-	X
3,261	1-ciclopropil, 2-propanone	-	-	X
4,222	benzene	X	-	X
4,792	1-ethylmethyl, hydroperoxide	-	-	X
6,952	toluene	X	-	X
9,585	p-xilene	X	-	X
10,124	o-xilene	X	-	X
11,901	vinylfuran	-	-	X
12,168	2-clorophenol	-	-	X
12,798	2-ethyl-4methyl, pentanol	-	-	X
13,037	indane	X	-	X
13,223	1-propynyl-benzene	X	-	X
14,314	2-methyl-benzofuran	X	-	X
15,219	1-2-3-4-tetrahydronaphthalene	-	-	X
15,643	naphthalene	X	-	X
17,264	1-methyl-naphtaleno	-	-	X
	2-methyl-naphtaleno	-	-	X
17,495	2-methyl-naphtaleno	-	-	X
18,377	Biphenyl	-	-	X
20,214	Dibenzofuran	-	-	X
21,026	Fluoreno	-	-	X

TR é o tempo de retenção, 1 trata-se da amostra de gás de síntese, 2 é a amostra de hidrogênio purificado e 3 é a amostra de purga líquida. Não foi identificado nenhum composto no gás hidrogênio purificado. Alguns dos compostos encontrados acima podem ser resultantes de contaminação do sistema, como por exemplo, pintura do novo sistema de purga, graxa em conexões e outros. Haja vista a impossibilidade de formação desses compostos pela simples operação de etanol com vapor de água.

IV. CONCLUSÕES

A Cemig GT SA obteve com esse projeto um conhecimento aprofundado a respeito de processos de produção de hidrogênio por reforma de etanol, composto pelos relatórios técnicos e de levantamento bibliográfico. Além disso, pode-se agregar ao laboratório experimental de hidrogênio da Cemig o protótipo de reformador II, oferecendo mais uma rota de produção de hidrogênio. A operação deste sistema de forma integrada e em conjunto com as demais partes da instalação contribuem para a formação de mão de obra e desenvolvimento de tecnologia em reforma de etanol.

A UNESP realizou a formação de recursos humanos na área de reforma de etanol e obtenção de reconhecimento científico pela participação em seminários e divulgação do trabalho em diversos fóruns de discussão científica, sendo 8 artigos em congressos nacionais e internacionais e ainda 4 resumos em eventos nacionais e internacionais. Cabe ressaltar a relevância dos fóruns científicos, como por exemplo, *ASME* e o *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. A instituição participou ainda da organização de eventos com tema de hidrogênio e células a combustível e teve demanda de serviços de consultoria na área.

O sistema de reforma encontra-se no laboratório montado e operando de forma integrada. Para tal foram necessárias adequações e modificações. É possível a produção de aproximadamente 0,7 m³/h de gás de síntese em condição de máxima alimentação de solução líquida. O gás hidrogênio purificado possui pureza de 99,84 %. Os procedimentos para operação do mesmo foram levantados e elaborados conforme documentação baseada no sistema de gestão integrada.

Pode-se considerar que os objetivos propostos para o projeto foram alcançados.

Como sugestão de trabalhos futuros ou continuação deste projeto podem ser citados:

- Melhoria do balanço energético;
- Melhoria do arranjo do sistema, otimizando os sistema de isolamento e aquecimento;
- Automatização e instrumentação do sistema;
- Pesquisa e desenvolvimento de novos catalisadores com características multifuncionais, mais eficientes e barato específicos para reforma de etanol;
- Interligação reformador/purificação/célula a combustível de forma direta.

O dispositivo construído contribui para o desenvolvimento de tecnologia de energia limpa e, conseqüentemente, busca reduzir a dependência do petróleo. Nesse contexto, a reforma a vapor de etanol apresenta um vasto potencial no desenvolvimento de soluções energéticas sustentáveis.

A reforma de etanol permanece como uma opção viável para a geração de energia elétrica e como amplo campo de pesquisas rumo ao amadurecimento da tecnologia.

V. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as contribuições da equipe do Grupo de Otimização de Sistemas de Energia da Universidade Estadual “Julio Mesquita” – UNESP/Guaratinguetá, chefiada pelo Prof. Dr. José Luz Silveira e da equipe do Laboratório

rio de Hidrogênio da Unicamp, liderado pelo Prof. Dr. Ennio Peres da Silva.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. M. Carvalho, J. L. Silveira, "P&D108 – Produção de Hidrogênio através de Reforma de Etanol", Projeto Cemig/Aneel Ciclo 2002/2003.
- [2] R. N. Shereve, J. A. Brink, "Industria de Processos Químicos", Editora LTC,
- [3] J. L. Silveira, M. I. Sosa, J. A. dos Reis, L. C. M. Junior, M. E. Silva, "Processo de Reforma a Vapor do Etanol", Relatório de Pesquisa Bibliográfica – Mês 1, Nov./2003
- [4] C. H. F. da Silva, A. M. Carvalho, E. S. Tórres, "Laboratório Experimental de Produção de Hidrogênio e seu Uso como Vetor Energético", in Proc. IV Citenel, Novembro, 2007
- [5] A. C. C de Souza, J. L. Silveira, M. I. Sosa, "Análises Físico – Química e Termodinâmica do Reformador de Etanol para Produção de Hidrogênio", ???
- [6] J. L. Silveira, M. I. Sosa, J. A. dos Reis, L. C. M. Junior, M. E. Silva, "Análise Termodinâmica da Reforma de Etanol: influência da temperatura e da pressão no processo de produção de hidrogênio", Relatório– Mês 2, Nov./2003
- [7] J. L. Silveira, M. I. Sosa, J. A. dos Reis, L. C. M. Junior, M. E. Silva, "Elaboração do catalisador escolhido para implementação do protótipo de reformador de etanol fundamentado no processo de reforma -vapor", Relatório– Mês 6, Maio/2004
- [8] J. L. Silveira, M. I. Sosa, J. A. dos Reis, L. C. M. Junior, M. E. Silva, "Catalisadores para o processo de reforma-vapor do Etanol", Relatório– Mês 6, Julho/2004
- [9] E. P da Silva, A. J. M. Neto, J. C. Camargo, C. K. N. Cavaliero, "Cartalisadores para o processo de reforma a vapor de etanol – parte VIII", relatório de pesquisa bibliográfica, P&D 108, Mês 15, Fevereiro/2005.
- [10] Hytron, "Sistema de Purificação de Hidrogênio PSA – Manual de instalação, operação e manutenção", Manual modelo PRT 0106, Abril, 2006
- [11] J. L. Silveira, M. I. Sosa, J. A. dos Reis, L. C. M. Junior, M. E. Silva, "Relatório Final", Maio/2006
- [12] J. L. Silveira, M. I. Sosa, J. A. dos Reis, L. C. M. Junior, M. E. Silva, "Estudo e assistência técnica –desmontagem, montagem e interligação do sistema de reforma", Relatório de assistência técnica, Maio, 2008
- [13] Martins, A.F. "Biorrefinarias", apresentação, 1º Seminário Internacional de Madeira Energética, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
- [14] Knupp, W. F. "Certificado de ensaio nº 213496", Relatório técnico, Belo Horizonte, Brasil, junho/2008.
- [15] Knupp, W. F. "Certificado de ensaio nº 213497", Relatório técnico, Belo Horizonte, Brasil, junho/2008.