



ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL PELO MÉTODO DOS MULTIPLICADORES DE LAGRANGE

André Batista Silva (PIBIC/CNPq/UEM), Nádia R. C. Fernandes-Machado (coorientadora), Marcos de Souza (orientador), e-mail: marcos@deq.uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Maringá, PR.

Engenharia Química – Tecnologia Química

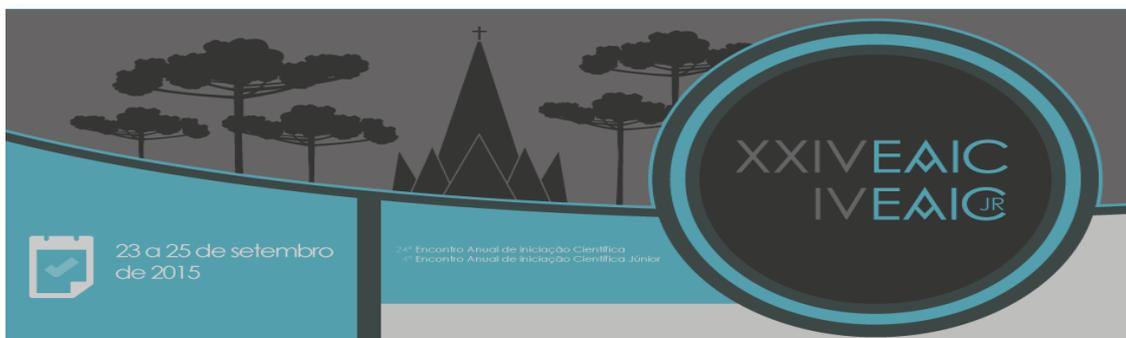
Palavras-chave: Produção de hidrogênio, Minimização da energia de Gibbs.

Resumo

A comunidade científica, nas últimas décadas, tem demonstrado grande interesse na produção de energia por células de hidrogênio. Além disso, a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis vem ganhando destaque. Com isso, este trabalho teve por objetivo efetuar uma análise termodinâmica da reação de reforma a vapor do etanol a partir da minimização da energia livre de Gibbs, utilizando-se o método dos multiplicadores de Lagrange. Os resultados obtidos mostraram que a razão água:etanol de alimentação para a qual se tem maior produção de H_2 é de três moles de água para cada mol de etanol. Ainda, com base nos resultados, verificou-se que o aumento da temperatura da reação promove o acréscimo da quantidade de H_2 produzido. Entretanto, a taxa de crescimento da produção de hidrogênio é reduzida bruscamente entre 600 K e 800 K, e a partir daí a quantidade de H_2 produzido permanece constante.

Introdução

Devido ao crescimento da população e da economia mundial, a demanda energética vem aumentando a cada dia e a geração de energia elétrica em células de hidrogênio vem se destacando no cenário mundial. O método mais utilizado mundialmente para produção de H_2 é a reforma a vapor do gás natural, sendo este principalmente retirado de poços de petróleo na forma de um combustível não renovável. Outro método de se obter H_2 é pela reação de reforma do etanol. Nesse sentido, um estudo termodinâmico para essa reação é de grande interesse. O objetivo desse trabalho foi determinar a composição de equilíbrio da reação de reforma a vapor do etanol em diferentes temperaturas e diferentes razões molares de alimentação dos reagentes. Para Fishtik et al. (2000) a temperatura ótima para a produção de H_2 é 980 K. Na análise termodinâmica deste trabalho



utilizou-se o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange para minimizar a energia livre de Gibbs e determinar a melhor condição de temperatura e razão molar de alimentação para a máxima produção de hidrogênio a partir da reação de etanol com água.

Métodos

No equilíbrio químico tem-se o menor valor de energia de Gibbs do sistema. Deve-se encontrar o conjunto $\{n_i\}$ (número de moles de cada espécie no meio reacional) que minimiza a energia de Gibbs do sistema em cada temperatura especificada, sujeito às restrições dos balanços de massa (SMITH et al., 2007). Apesar da espécie i não se conservar em um sistema reacional, o número total de átomos de cada elemento é constante. O balanço de massa para cada elemento k fornece

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (1)$$

Na qual, a_{ik} é o número de átomos do elemento k presente na molécula de i , A_k é o número total de moles do k -ésimo elemento. Após a inclusão dos multiplicadores de Lagrange na expressão da energia de Gibbs de cada espécie i , deriva-se a expressão resultante e iguala-a à zero, obtendo-se

$$\Delta G_{fi}^\circ + RT \ln \left(\frac{y_i \bar{\phi}_i P}{P_0} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (2)$$

Sendo ΔG_{fi}° a variação da energia de Gibbs padrão de formação da espécie i ; R a constante universal dos gases; T a Temperatura absoluta do sistema; $y_i \bar{\phi}_i P$ a Fugacidade da espécie i em solução; $P_0 = 1$ bar (pressão no estado padrão) e λ_k os multiplicadores de Lagrange de cada elemento. Fazendo $\bar{\phi}_i$ igual à unidade (gases ideais) e fixando $P = 1$ bar, tem-se

$$\frac{\Delta G_{fi}^\circ}{RT} + \ln \left(\frac{n_i}{\sum n_i} \right) + \sum_k \frac{\lambda_k}{RT} a_{ik} = 0 \quad (3)$$

Os valores de ΔG_{fi}° a 298,15 K são encontrados na literatura. Para se determinar ΔG_{fi}° em outras temperaturas, utilizou-se a equação

$$\frac{\Delta G_{fi}^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_{fi}^\circ - \Delta H_{fi}^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_{fi}^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_{p,i}^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_{p,i}^\circ}{R T} dT = 0 \quad (4)$$

Na qual ΔG_{fi}° e ΔH_{fi}° são valores já conhecidos na temperatura de referência, que nesse caso é 298,15 K (SMITH et al., 2007).

Resultados e Discussão

Determinação de ΔG_{fi}° em diferentes temperaturas

Os valores das energias de Gibbs de formação, ΔG_{fi}° , a diferentes temperaturas foram calculados a partir da Equação 4, com o auxílio do programa computacional Maple®. Os resultados são mostrados na Tabela 1.



Tabela 1 - Energia livre de Gibbs padrão de formação (em J/mol)

T (K)	298,15	373,15	473,15	573,15	673,15	773,15	873,15	973,15	1073,15
C ₂ H ₅ OH	-168490	-151356	-127569	-103032	-78001	-52650	-27101	-1439	24277,866
H ₂ O	-228572	-225153	-220364	-215368	-210211	-204924	-199533	-194055	-188505,81
CO ₂	-394359	-394560	-394792	-394992	-395163	-395307	-395426	-395520	-395590,07
CO	-137169	-143912	-152958	-162006	-171026	-180008	-188945	-197835	-206676,52

Aplicação do método de minimização da energia livre de Gibbs

Segundo Ni et al. (2007), a reação global que descreve a reforma do etanol é $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$. Considerando-se inicialmente uma alimentação com relação estequiométrica entre os reagentes (um mol de etanol para cada três moles de água), a aplicação da Equação 1 fornece: $A_C = 2$, $A_O = 4$, $A_H = 12$. Como as únicas moléculas presentes no equilíbrio que possuem átomos de carbono são etanol e dióxido de carbono, os dois moles de átomos de carbono presentes no início do processo dividem-se entre essas moléculas, sendo que há dois átomos de carbono por molécula de etanol e um átomo de carbono por molécula de CO₂. Assim, o balanço de massa para o átomo de carbono produz

$$2 n_{C_2H_5OH} + n_{CO_2} = 2 \quad (5)$$

O mesmo é feito para os átomos de oxigênio e hidrogênio, obtendo-se

$$n_{C_2H_5OH} + n_{H_2O} + 2 n_{CO_2} = 4 \quad (6)$$

$$6 n_{C_2H_5OH} + 2 n_{H_2O} + 2 n_{H_2} = 12 \quad (7)$$

O balanço de massa global é:

$$\sum n_i = n_{C_2H_5OH} + n_{H_2O} + n_{CO_2} + n_{H_2} \quad (8)$$

A Equação 3 aplicada à cada espécie, fornece:

$$\frac{\Delta G_{F_{C_2H_5OH}}}{RT} + \ln \left(\frac{n_{C_2H_5OH}}{\sum n_i} \right) + \frac{2\lambda_C}{RT} + \frac{6\lambda_H}{RT} + \frac{\lambda_O}{RT} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\Delta G_{F_{H_2O}}}{RT} + \ln \left(\frac{n_{H_2O}}{\sum n_i} \right) + \frac{2\lambda_H}{RT} + \frac{\lambda_O}{RT} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\Delta G_{F_{CO_2}}}{RT} + \ln \left(\frac{n_{CO_2}}{\sum n_i} \right) + \frac{\lambda_C}{RT} + \frac{2\lambda_O}{RT} = 0 \quad (11)$$

$$\ln \left(\frac{n_{H_2}}{\sum n_i} \right) + \frac{2\lambda_H}{RT} = 0 \quad (12)$$

Tem-se aqui um sistema de equações não lineares formados por oito equações (5 a 12) e oito incógnitas, que são $\sum n_i$, $n_{C_2H_5OH}$, n_{H_2O} , n_{CO_2} , n_{H_2} , λ_C , λ_O e λ_H . Esse sistema de equações foi resolvido pelo método MSLV da calculadora gráfica HP 50g.

A partir dos números de moles obtidos, podem-se calcular as frações de cada molécula no equilíbrio pela equação $y_i = n_i / \sum n_i$. A representação gráfica dos y_i em função de T é mostrada na Figura 1:

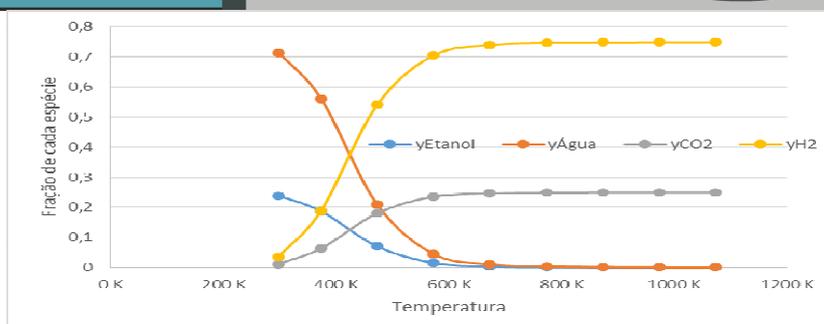


Figura 1 – Frações de equilíbrio em função da temperatura

Ao variar a proporção entre etanol e água na alimentação, obtiveram-se diferentes frações no equilíbrio. Os resultados obtidos indicaram que a melhor razão molar água:etanol de alimentação é 3:1. Para razões molares menores a reforma a vapor do etanol é incompleta, pois o etanol passa a ser o reagente limitante, enquanto para razões molares maiores a proporção de H_2 no meio diminui. Para a razão molar de 3:1 a quantidade de H_2 obtida por mol de etanol aumenta com a elevação da temperatura, sendo que a temperatura mais adequada para a máxima produção de H_2 é aproximadamente 700 K. Já para temperaturas mais elevadas as quantidades de H_2 obtidas mantêm-se praticamente constantes.

Conclusões

Os cálculos termodinâmicos realizados indicaram que as melhores condições operacionais, do ponto de vista termodinâmico, são: temperatura reacional de 700 K e razão molar estequiométrica na alimentação

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro, à UEM, ao DEQ e aos professores Marcos de Souza e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

Referências

- FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; e GEANA, D. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. **Int. J. Hydrogen Energy**, v.25, p. 31-45, 2000.
- NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3238-47, 2007.
- SMITH, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.