

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713708-7 A2**

(22) Data de Depósito: 13/06/2007
(43) Data da Publicação: 30/10/2012
(RPI 2182)



(51) *Int.Cl.:*
F02M 27/02

(54) **Título:** SISTEMAS DE ENERGIA A ÁLCOOL REFORMADO

(30) **Prioridade Unionista:** 13/06/2006 US 60/813,220,
13/03/2007 US 60/894,635

(73) **Titular(es):** Monsanto Technology LLC

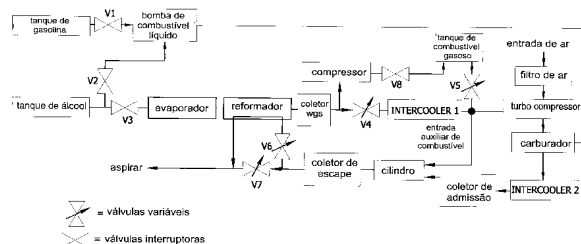
(72) **Inventor(es):** David A. Morgenstern

(74) **Procurador(es):** Dannemann ,Siemens, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007071131 de
13/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/147008de
21/12/2007

(57) **Resumo:** SISTEMAS DE ENERGIA A ÁLCOOL REFORMADO. A presente invenção refere-se a processos melhorados de reforma de álcool e sistemas de energia a álcool reformado utilizados esses processos. Em concretizações preferidas, os processos de reforma de álcool utilizam um catalisador de reforma termicamente condutivo que permite a reforma eficiente e à baixa temperatura de um álcool combustível para produzir uma mistura de gás reformado compreendendo hidrogênio. A presente invenção torna possível a utilização eficiente de álcool combustíveis em um motor de combustão interna para gerar energia elétrica ou mecânica tal como em aplicações veiculares.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"SISTEMAS DE ENERGIA A ÁLCOOL REFORMADO"**.

HISTÓRICO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se em geral a sistemas de energia utilizando reforma de álcool, e mais particularmente, a reforma eficiente de álcoois para produzir misturas de gás compreendendo hidrogênio para o uso como combustível em motores de combustão interna tal como aqueles usados para gerar energia elétrica ou mecânica em sistemas de energia veiculares.

Em aplicações de transporte, álcoois, particularmente etanol, vêm acumulando crescente interesse como uma alternativa para combustíveis fósseis para motores de combustão interna. O etanol é um combustível renovável, tipicamente derivado da fermentação de biomassa agrícola. Combustíveis fósseis distintos, o dióxido de carbono liberado durante a combustão de etanol não representa um aumento de gases de estufa, pois os átomos de carbono liberados durante a combustão representam dióxidos atmosféricos fixados pelas plantas a partir das quais o etanol é derivado.

Porém, existem dificuldades associadas ao uso de combustíveis a álcool em motores de combustão interna. Os valores caloríficos inferiores do metanol (15,9 MJ/litro) e etanol (21,3 MJ/L) são substancialmente menores do que de gasolina convencional (32 MJ/litro) conforme referido por F. Black em "An Overview of the Technical Implications of Methanol and Ethanol as Highway Vehicle Fuels", SAE Paper 912413, 1991. Assim, um volume maior de combustível a álcool é necessário se utilizado com mesma eficiência, que reduz o valor de etanol para o consumidor em uma base volumétrica.

Além disso, a partida a frio é um problema para motores movidos a álcool, pois sob baixa temperatura o combustível necessita de pressão a vapor suficiente para formar uma mistura ignitável. Motores operados com etanol anidro não podem arrancar em temperaturas ambiente abaixo de cerca de 15°C (59°F). Etanol, portanto, é usualmente misturado com gasolina nos Estados Unidos (tipicamente, 15% gasolina em mistura E85), de forma que a gasolina pode iniciar combustão em ambientes operacionais sob baixa

temperatura. Motores E85 podem realizar partida a frio sob baixas temperaturas por meio de um superabastecimento maciço a fim de forçar combustível volátil suficiente para dentro do cilindro para realizar a ignição. Isso resulta em níveis elevados de hidrocarbono e emissões de monóxido de carbono, um problema que é significativamente agravado pelo fato de o conversor catalítico não estar sob temperatura operacional. (Vide J.Ku ET. al., "Conversion of a 1999 Silverado to Dedicated E85 With Emphasis on Cold Start and Cold Driveability", SAE 2000-01-0590, 2000). Além disso, problemas da partida a frio podem persistir mesmo usando E85 e misturas de combustível similares sob baixas temperaturas. Como uma solução ao problema de partida a frio, G.W. Davis et al. sugere em Proc. Intersoc. Energy Conver. Eng. Con., 2000, 35, páginas 303-8 complementar a mistura E85/ar com hidrogênio.

A duas mais importantes variáveis que determinam a eficiência de um motor de combustão interna são a razão de expansão e a razão ar:combustível. A razão de expansão é a razão do volume no cilindro no momento em que a válvula de escape abre para o volume a máxima compressão. A razão de expansão é, muitas vezes, mas não sempre, equivalente à razão de compressão. Uma razão de compressão de motor é a razão do volume entre o pistão e o cabeçote cilíndrico antes e depois do curso de compressão. A razão ar:combustível, às vezes, é expressada como λ e às vezes como razão equivalente, indicado por ϕ . Lambda(λ) é calculada dividindo-se a atual razão ar:combustível pela razão estequiométrica de ar:combustível para o combustível que está sendo queimado. A razão equivalente é calculada dividindo-se a atual razão combustível:ar pela razão estequiométrica combustível:ar para o combustível que está sendo consumido.

Internal Combustion Engine Fundamentals por John B. Heywood (McGraw Hill, Nova York, 1988) descreve o efeito da razão de expansão e razão equivalente sobre a eficiência de motor de combustão interna. Ao aumentar a razão de expansão do motor, melhora a eficiência assim como aumentando λ . O λ crescente acima de 1,0 corresponde a usar combustível:ar "mais pobre" (por exemplo, misturas com um excesso de ar acima do

exigido pela estequiometria).

A razão de compressão atingível máxima é ajustada pelo limite de detonação. Compressão crescente leva a temperaturas e pressões aumentadas do gás no cilindro que causa ignição espontânea, prematura conhecida como detonação. A capacidade de um combustível resistir a detonação é quantificada pelo seu número octano. Ambos metanol e etanol são combustíveis com índice de octano relativamente alto, mas metano, hidrogênio, e monóxido de carbono são mais resistentes a detonação e, portanto, podem ser utilizados com elevada eficiência em um motor de combustão interna operado com uma elevada razão de compressão ou expansão.

Combustão pobre melhora a eficiência do combustível em parte pois ela assegura combustão completa do combustível, mas primeiramente reduzindo a temperatura do gás consumido. A temperatura baixa reduz a perda de calor para as paredes do cilindro e melhora a eficiência termodinâmica com a qual o gás opera no pistão. Por exemplo, J. Keller et al. Relata em SAE Special Publication 1574, 2001, páginas 117-22 que operando um motor de combustão interna de ignição por centelha, quatro-tempos, que utiliza hidrogênio como combustível sob condições pobres (razão equivalente = 0,35-0,45, correspondendo $\lambda = 2,2-2,9$) e razão de compressão elevada (até 20) obtém-se eficiências térmicas de até 47%. Uma outra vantagem de combustão a baixa temperatura reside no fato de a formação de óxidos de nitrogênio (NO_x) ser minimizada.

Se a razão ar:combustível se torna muito pobre (e a temperatura do gás muito fria) a mistura será insuficiente para ignificar ou "não detonará". Alternativamente, a mistura pode queimar lentamente ou incompletamente. Tendo em vista que hidrogênio queima no ar a concentrações abaixo de aproximadamente 4% e mostra uma elevada velocidade de chama, fomentando uma combustão rápida e completa, a suplementação do combustível com hidrogênio permite uma operação segura sob condições pobres. Conforme relatado por C.G. Bauer et al. In Int. J. Hydrogen Energy, 2001, 26, 55-70, as velocidades de combustão de hidrogênio, metano, e gasolina no ar sob temperatura e pressão normal (NTP) são 264-325, 37-45 e 37-43

cm/sec, respectivamente.

Reforma de álcoois é uma alternativa para combustão de combustíveis a álcool diretamente em um motor de combustão interna. Em um processo de reforma, o álcool é decomposto em gases permanentes que podem ser conduzidos a um motor de combustão interna. L. Petterson relata em Combust.Sci. and Tech., 1990, páginas 129-143, que a operação de um motor de combustão interna em metanol reformado em vez de metanol líquido pode melhorar a eficiência. Os fatores-chave responsáveis pela eficiência melhorada são a elevada razão ar: combustível, o aumento no calor de combustão de álcoois reformados comparado aos álcoois não reformados, e a capacidade de usar razões de compressão mais elevadas.

Sabe-se que a partida de um motor de combustão interna em uma mistura de gases permanentes produzida pela reforma de metanol é mais fácil do que a partida em combustível de metanol líquido quando a temperatura ambiente é baixa. Por exemplo, L. Greiner et al. Relata em Proceedings of the International Symposium on Alcohol Fuels Technology, 981, paper III-50, CAS Nº 1981: 465116, que a ignição e execução continua a -25°C pode ser conseguida pela reforma de metanol utilizando-se calor da corrente elétrica forçando uma transição prematura e difícil para o uso de combustível de metanol líquido e eliminando qualquer vantagem de eficiência energética co o uso de metanol reformado como combustível.

Na patente America Nº 4.520.764 publicada M.Ozawa et al. and in JSAE Review, 1981, 4, 7-13, de autoria de T. Hirota, é descrito o uso de metanol reformado para abastecer um motor de combustão interna no momento da partida e durante a operação de estado estacionário. O escape do motor é usado para aquecer o reformador de metanol. Usando combustão pobre ($\lambda = 1,7$) e uma razão de compressão elevada (14), obtém-se uma excelente eficiência térmica de 42%. Por comparação, o valor máximo para metanol não-reformado é de aproximadamente 33%. Ozawa et al. Relata que o motor pode ser ligado em reformado (hidrogênio e CO) armazenado em um vaso de pressão.

Sistemas de energia a metanol reformado tendem a estouros no

motor intensos se a mistura combustível-ar não for suficientemente pobre, devido à composição com elevado teor de hidrogênio. L.M. Das em *Int. J. Hydrogen Energy*, 1990, 15, 425-43, relata que quando a mistura de combustível-ar não é suficientemente pobre, estouros intensos no motor é um problema para motores que funcionam em hidrogênio. T.G. Adams em SAE Paper 845128, 1984, 4.151-4.157, relata que misturas de CO-H₂ a partir da reforma de metanol provocam estouros no motor em elevada concentração. Como resultado, a taxa na qual o combustível pode ser conduzido ao motor e a potência máxima do motor são limitadas.

10 Sistemas de energia veiculares que incluem uma célula a combustível alimentada com hidrogênio para produzir energia elétrica, também foram sugeridos. O veículo movido a célula a combustível pode ser equipado com tanques pressurizados de hidrogênio armazenado ou com um processador de combustível capaz de converter álcool ou outro combustível a hidrocarbono líquido em hidrogênio. Reforma integrada de combustíveis líquidos capacitaria veículos movidos a célula a combustível a atingir margens comparáveis a automóveis abastecidos com gasolina.

20 Na patente americana Nº 4.520.764, emitida para M. Ozawa et al. e JSAE Review, 1981, 4, 7-13, de autoria de T. Hirota, é informado o uso de metanol reformado para combustível em um motor de combustão interna na partida e durante a operação em estado constante. O escapamento do motor é usado para aquecer o reformador de metanol. Usando uma combustão pobre ($\lambda = 1,7$) e uma taxa de alta compressão (14), atingiram uma eficiência térmica de freio excelente de 42%. Por comparação, o valor máximo de metanol não reformado é cerca de 33%. Ozawa et al. informa que o motor pode ser iniciado em reformado (hidrogênio e CO) armazenado em um recipiente de pressão.

30 Os sistemas de energia por metanol reformado tendem a explodir fortemente, se a mistura combustível-ar não for suficientemente pobre devido a alta composição de hidrogênio. L.M. Das em *Int. J. Hydrogen Energy*, 1990, 15, 423-43, informa que quando a mistura de combustível-ar não é suficientemente pobre, a explosão forte é um problema para os moto-

res operando com hidrogênio. T.G. Adams em *SAE PAPER 845,128, 1994*, 4.151-4.157 informa que as misturas CO-H₂ de reforma de metanol explode em alta concentração. Como resultado, a taxa pela qual o combustível pode ser alimentado para o motor e a energia máxima do motor são limitados.

5 Os sistemas de energia veicular incluindo a alimentação da célula de combustível com hidrogênio para produzir potência elétrica também foi sugerido. O motor com célula de combustível pode ser equipado com tanques pressurizados de hidrogênio armazenado ou com processador de combustível capaz de converter um álcool ou outro combustível de hidrocar-
10 boneto líquido em hidrogênio. Reforma a bordo de combustíveis líquidos possibilitaria que os veículos com célula de combustível atingissem faixas comparáveis a automóveis abastecidos com gasolina.

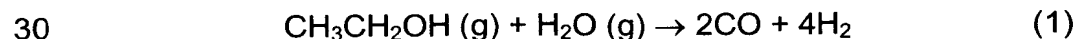
Reforma a bordo de combustível líquido ou gasoso para resultar em misturas de gás contendo hidrogênio pode ser conceitualmente dividido
15 em duas categorias, dependendo da temperatura requerida. É tanto termodinamicamente como cineticamente viável reformar metanol em hidrogênio e monóxido de carbono ou dióxido de carbono com conversão maior que 95% em temperaturas de cerca de 300°C. Uma revisão de reforma de metanol pode ser encontrada no artigo "Hydrogen Generation from Methanol", de J.
20 Agrell, B. Lindström, L. J. Petterson e S.G.Järas em *Catalysis-Specialist Periodical Reports*, 16, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002, páginas 67-132. Morgenstern et al. descreve a conversão completa de etanol em metano, hidrogênio e CO/CO₂ abaixo de cerca de 300°C. Vide ao Pedido de Patente americana publ. Nº 2004/0137288 A1; e "Low Temperature Reforming of Ethanol over Copper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustainable Hydrogen for Transportation," *Energy and Fuels*, Vol. 19, Nº 4, páginas
25 1708-1716 (2005). Embora outros combustíveis que reformam em cerca de 300°C sejam conhecidos, tais como glicerol, nenhum é suficientemente abundante para servir como combustível de motor.

30 Muitos outros processos de reforma são altamente endotérmicos, e portanto, requerem temperaturas de cerca de 700°C devido a estabilidade de ligação carbono-hidrogênio na molécula. Reforma de metano e ga-

solina bem como reforma de etanol em alta temperatura em hidrogênio e monóxido de carbono estão nesta categoria. Embora tenha sido devotada pesquisa considerável a geração a bordo de hidrogênio através de reforma em alta temperatura, abastecer um motor de combustão interna não é prática em alta temperatura de reforma, em grande medida devido ao custo de energia para gerar o calor necessário ao queimar uma parte do combustível.

Em contraste, abastecer um motor de combustão interna com metanol reformado é conhecido na técnica e é permitido pelo fato do reformador poder ser mantido na temperatura requerida (tipicamente cerca de 300°C) pelo calor do escapamento do motor. Mesmo assim, a alta condutividade térmica é necessária no catalisador e reformador para usar efetivamente o escapamento do motor como fonte de calor. Hirota informa em *JSAE REVIEW*, 1981, 4, 7-13, que, embora a reforma de metanol requeira uma temperatura somente de 300°C, considerando o desempenho do trocador de calor do reformador corrente, uma diferença de temperatura de cerca de 100°C entre o escapamento e catalisador é necessária, assim o limite inferior da temperatura do escapamento é aproximadamente 400°C. Este limite corresponde a uma velocidade do motor de cerca de 1400 rpm sem qualquer carga. Assim, existem dificuldades na técnica anterior em manter a temperatura do reformador (e assim a atividade do catalisador) quando o motor estiver quase ocioso.

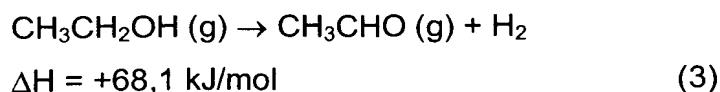
Diversos documentos também descreveram o vapor em alta temperatura da reforma de etanol em monóxido de carbono e hidrogênio usando alumina suportada, catalisador de cobre-níquel de acordo com a equação de reação (1) abaixo. Em sistemas de energia de célula de combustível, seria necessário contatar o reformado com catalisador de deslocamento água-gás em baixa temperatura adequada de acordo com a equação de reação (2) para gerar também hidrogênio e eliminar CO, um veneno em célula de combustível.

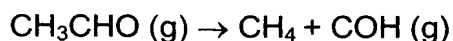


A reação (1) é altamente endotérmica, que responde pelo requi-

sito de reforma de temperaturas em cerca de 700°C para converter totalmente etanol em hidrogênio. A alta temperatura requerida para a reação causa grandes dificuldades ao tentar utilizar o etanol reformado desta forma pra a geração de energia elétrica e mecânica. Primeiramente, conforme observado
 5 acima, o escapamento do motor não está quente o suficiente para fornecer o calor necessário ao reformador. Consequentemente, o escapamento aquecido, alta temperatura do reformado de etanol para as aplicações do sistema de energia veicular não foram amplamente desenvolvidos e testados. Segundo, a desativação do catalisador durante a reforma de etanol a alta temperatura foi informada como severa. A principal causa de desativação é o coque devido a formação de polietileno na superfície do catalisador, que é convertida em grafite. A desidratação do etanol em etileno, catalizado pelos locais ácidos no apoio considera-se ser a causa raiz de desativação do catalisador. (Vide Freni, S.; Mondello, N.; Cavallaro, S.; Cacciola, G.; Parmon
 10 V.N.; Sobyannin, V.A.; React. Kinet. Catal. Lett. 2000, 71, 143-52.) Altos níveis de formação de etileno foram informados em catalisador suportado por alumina (Vide Haga, F.; Nakajima, T.; Yamashita, K.; Mishima, S.; Suzuki, S. *Nippon Kagaky Kaishi*, 1997, 33-6).

Morgenstern et al. exploraram os sistemas de energia veicular de célula de combustível alimentada com hidrogênio produzido a baixa temperatura (por exemplo, abaixo de cerca de 400°C) reforma de álcool, particularmente etano, em um catalisador compreendendo cobre em uma superfície de metal suportando a estrutura (por exemplo, níquel de Raney revestido de cobre). Morgenstern et al. propôs que a reforma de etanol em baixa temperatura possa ser dividida em duas etapas, embora um mecanismo associado
 25 também seja possível. De acordo com as equações de reação (3) - (5), o etanol é primeiro desidrogenado reversivelmente para acetaldeído, seguido pela descarbonilação de acetaldeído para formar monóxido de carbono e metano. Após o deslocamento água-gás, 2 mols de hidrogênio são produzidos por mol de etanol.





$$\Delta H = 19,0 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

Líquido após o deslocamento água-gás:



5 Quando comparado a reforma de etanol em alta temperatura, que produz 6 mols de hidrogênio por mol de etanol, após o deslocamento água-gás (equações de reação (1) e (2)), uma retirada aparente de caminho de reforma em baixa temperatura e seu resultado de baixo hidrogênio, produzindo dois mols de hidrogênio por mol de etanol, após o deslocamento
10 água-gás. Entretanto, Morgenster et al. ensina que a bordo um veículo com célula de combustível, o metano no reformado passaria através da unidade de célula de combustível sem degradar seu desempenho e o efluente de célula de combustível pode ser alimentado em um motor de combustão interna em curso descendente para capturar o valor do combustível do metano
15 (juntamente com qualquer hidrogênio, etanol e acetaldeído residuais). O calor eliminado pelo escapamento do motor é usado para aquecer o reformador e acionar a desidrogenação endotérmica do etanol.

Apesar das vantagens fornecidas no ensinamento de Morgens-
tern et al. e outros, o desenvolvimento comercial de sistemas de energia por
20 célula de combustível veicular é impedida pela complexidade e alto custo da unidade de célula de combustível bem como partida a frio e questões de resposta transiente. A armazenagem de hidrogênio a bordo do motor cria questões de segurança e impõe peso e penalidades de custo associadas com os tanques de armazenagem de alta pressão, bem como uma perda de
25 eficiência de energia causada pela necessidade de comprimir o hidrogênio a pressões de 0,034 a 68,95 MPa (5-10.000 psi).

Consequentemente, uma necessidade persiste para os sistemas de energia de álcool reformado em aplicativos veiculares e outros que utilizam o motor de combustão interna para geração de energia primária e efetivamente explorar o valor do combustível de álcoois com alta eficiência para
30 possibilitar a partida a frio sem misturar a gasolina convencional e permitir uma operação com combustível mais pobre do motor de combustão interna.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção é dirigida a processos para produzir a energia mecânica e elétrica de combustível compreendendo o álcool. Em uma concretização, o processo compreende o contato de uma mistura de gás de alimentação compreendendo o combustível de álcool com catalisador de reforma em uma zona de reação de reforma para produzir uma mistura de gás reformado do produto compreendendo o hidrogênio. A catalisador de reforma compreende uma estrutura de suporte de esponja de metal e um revestimento de cobre pelo menos, cobrindo parcialmente a superfície da estrutura de suporte da esponja de metal. A estrutura de suporte da esponja de metal é preparada por um processo compreendendo a lixiviação do alumínio desde uma liga metálica compreendendo o alumínio e um metal de base. De acordo com uma concretização, o catalisador de reforma é preparado ao depositar o cobre em uma estrutura de suporte da esponja de metal.

Uma mistura de gás de admissão compreendendo o oxigênio e a mistura de gás reformado do produto é introduzida em uma câmara de combustão de um motor de combustão interna e feita a combustão para produzir uma mistura de gás de escapamento. Um efluente de gás de escapamento compreendendo a mistura de gás de escapamento é descarregada desde a câmara de combustão e a energia da combustão é utilizada para a geração de energia mecânica ou elétrica. O efluente de gás do escapamento é levado ao contato térmico com a reforma da zona da reação para aquecer o seu catalisador de reforma.

De acordo com outra concretização desta invenção, é fornecido um processo para produzir energia mecânica ou elétrica a partir de combustível compreendendo etanol. O processo compreende o contato de uma mistura de gás de alimentação compreendendo o combustível de etanol com catalisador de reforma em uma zona de reação de reforma para produzir uma mistura de gás reformado de produto compreendendo hidrogênio e metano. O catalisador de reforma compreende cobre na superfície de uma estrutura de suporte de metal. Uma mistura de gás de admissão compreende oxigênio e a mistura de gás reformado do produto é introduzido em uma câ-

mara de combustão de um motor de combustão interna e feita a combustão para produzir uma mistura de gás de escapamento. Um efluente de gás de escapamento compreendendo a mistura de gás de escapamento é descarregada da câmara de combustão e a energia de combustão é utilizada para a geração de energia mecânica e elétrica. O efluente de gás de escapamento é levado ao contato térmico com a zona de reação de reforma para aquecer o seu catalisador de reforma.

Uma concretização adicional da presente invenção para a produção de energia mecânica ou elétrica desde um combustível compreendendo etanol, compreende o contato de uma mistura de gás de alimentação compreendendo o combustível de etanol com um catalisador de reforma compreendendo cobre em uma zona de reação de reforma para produzir uma mistura de gás reformado do produto, compreendendo hidrogênio, metano e componente de óxido de carbono, dióxido de carbono e suas misturas. A taxa molar de metano para o componente de óxido de carbono na mistura de gás reformado do produto é desde 0,9 até cerca de 1,25 e a taxa em que o metano é produzido na mistura de gás reformado é pelo menos cerca de 50% da taxa de etanol introduzida na zona de reação de reforma em base molar. Uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e a mistura de gás reformado do produto é introduzida na câmara de combustão de um motor de combustão interna e feita a combustão para produzir uma mistura de gás de escapamento. A energia da combustão é utilizada para a geração de energia mecânica ou elétrica.

A presente invenção é também direcionada a sistema de energia de álcool reformado para produzir a energia mecânica ou elétrica desde um combustível de álcool. O processo compreende primeiro, contatar uma mistura de gás de alimentação compreendendo o combustível de álcool com um catalisador de reforma em uma zona de reação de reforma para produzir uma mistura de gás reformado do produto compreendendo o hidrogênio. Uma mistura de gás na pré-câmara compreendendo o oxigênio e uma primeira parte da mistura de gás reformado do produto é introduzida na pré-câmara de combustão em uma comunicação de fluido com a câmara de

combustão de um motor de combustão interna. A mistura de gás de admissão compreendendo o oxigênio e uma segunda parte da mistura de gás reformado do produto é introduzida na câmara de combustão. A mistura de gás da pré-câmara acesa na pré-câmara de combustão para gerar um jato de chama rica em hidrogênio e fazer a combustão da mistura de gás de admissão introduzida na câmara de combustão, por este produzindo um efluente de gás de escapamento. A energia da combustão é utilizada para a geração de energia mecânica e elétrica.

Em outra concretização do sistema de energia de álcool reformado, uma mistura de gás de alimentação compreendendo etanol é contactada com um catalisador de reforma na zona de reação de reforma para produzir uma mistura de gás reformado do produto compreendendo hidrogênio e metano. Uma mistura de gás da pré-câmara compreendendo oxigênio e a primeira parte da mistura de gás reformado do produto ou combustível de etanol é introduzida na pré-câmara de combustão na comunicação do fluido com a câmara de combustão de um motor de combustão interna. Uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e combustível é introduzida na câmara de combustão. A mistura de gás de pré-câmara é acesa na pré-câmara de combustão para gerar um jato de chama e fazer a combustão da mistura de gás de admissão introduzida na câmara de combustão, portando produzindo um efluente de gás de escapamento. A energia de combustão é utilizada para geração de energia mecânica e elétrica.

Ainda uma concretização adicional de um sistema de energia do álcool reformado para produzir uma energia mecânica ou elétrica do combustível de álcool compreende contatar uma mistura de gás de alimentação compreendendo o combustível de álcool com um catalisador de reforma na zona de reação de reforma para produzir uma mistura de gás reformado de produto compreendendo hidrogênio. Uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e a mistura de gás reformado do produto é introduzida na câmara de combustão de um motor de combustão interna e feita a combustão para produzir uma mistura de gás de escapamento. Um efluente de gás de escapamento compreendendo uma mistura de gás de escapamento

é descarregada da câmara de combustão e a energia de combustão é utilizada para a geração de energia mecânica ou elétrica. Pelo menos, uma parte do efluente de gás de escapamento é reciclado e combinado com a mistura de gás de admissão introduzida na câmara de combustão do motor de combustão interna.

Ainda uma concretização adicional é dirigida para o processo de produzir energia mecânica ou elétrica em um sistema de energia compreendendo um motor de combustão interna. O motor de combustão interna utiliza um ciclo de energia de quatro tempos e compreende pelo menos uma câmara de combustão e uma válvula de admissão na comunicação do fluido com a câmara de combustão. A válvula de admissão possui uma posição aberta e fechada. O motor de combustão interna é capaz de produzir uma taxa de expansão da câmara de combustão que é superior a taxa de compressão correspondente. O processo compreende a introdução de uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e um combustível selecionado do grupo consistindo em gasolina, álcool, álcool reformado e suas misturas na câmara de combustão de um motor de combustão interna. O tempo que a válvula de admissão permanece na posição aberta durante o ciclo de energia é controlado em resposta ao tipo de combustível introduzido na câmara de combustão. A mistura de gás de admissão é queimada na mistura de gás de admissão e a energia de combustão é utilizada para a geração de energia mecânica ou elétrica.

A presente invenção é também direcionada para o processo de estágio múltiplo para reformar um combustível de álcool compreendendo o etanol. O processo compreende contatar uma mistura de gás de alimentação compreendendo combustível de etanol com catalisador de reforma em uma primeira zona de reação de reforma a temperatura abaixo de cerca de 400°C para produzir uma mistura de gás parcialmente reformado compreendendo hidrogênio e metano. Um catalisador de reforma compreende cobre na superfície de uma estrutura de suporte de metal termicamente condutor. A mistura de gás parcialmente reformada é então contatada com o catalisador de reforma em uma segunda zona de reação de reforma em uma temperatura

superior a temperatura mantida na primeira zona de reação de reforma para reformar o metano contido na mistura de gás parcialmente reformada e produzir uma mistura de gás reformado do produto compreendendo hidrogênio adicional.

5 Outros objetos e características desta invenção estarão aparentes em parte e apontadas em parte a seguir.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é um esquema de um sistema de energia de álcool reformado que utiliza armazenagem a bordo de gases reformados.

10 A Figura 2 é um esquema de sistema de energia de álcool reformado adequado para aplicações veiculares.

A Figura 3 é corte transversal fragmentário de um sistema de ignição de jato de chama usado no sistema de energia de álcool reformado.

15 A Figura 4 é um esquema de um sistema de energia de álcool reformado que utiliza a ignição a jato adequada para as aplicações veiculares.

A Figura 5 é um esquema de um reformador usado no estudo de atividade de etanol reformado no Exemplo 7.

20 Figura 6 é uma descrição gráfica de emissões de NO_x predita para sistema de energia de motor de combustão interna reformado de gasolina, hidrogênio, etanol em alta condição de carga, conforme simulado no Exemplo 11.

25 A figura 7 é uma descrição gráfica de temperaturas de escape preditas para o sistema de energia do motor de combustão interna com etanol reformado conforme simulado no Exemplo 11.

A Figura 8 é uma descrição gráfica comparando a eficiência do motor com pico predito de um sistema de energia de motor de combustão interna com etanol reformado com aquele com sistemas de energia de hidrogênio, etanol e gasolina, conforme simulado no Exemplo 11.

30 DESCRIÇÃO DAS CONCRETIZAÇÕES PREFERIDAS

De acordo com a presente invenção, foram inventados os processos de álcool reformado melhorado e os sistemas de energia de álcool

de reforma utilizando aqueles processos. Os processos de álcool de reforma preferencialmente utilizam um catalisador de reforma termicamente condutor que permite eficiência, reforma em baixa temperatura de um combustível de álcool para produzir uma mistura de gás reformado compreendendo o hidrogênio. A presente invenção possibilita o uso eficiente de combustíveis de álcool em um motor de combustão interna para gerar energia elétrica ou mecânica.

Sem estar vinculado a qualquer teoria em particular, a eficiência aumentada de concretização preferida da invenção revelada é considerada ocorrendo pelo menos em três mecanismos. Primeiro, o próprio processo de reforma eleva o valor de aquecimento inferior (LHV) do combustível. No caso do etanol, o LHV é elevado em cerca de 7%. Como a energia requerida para dirigir a reação de reforma é fornecida pelo menos em parte pelo escapamento de combustão perdida, na concretização preferida não é necessário o uso do valor de aquecimento do combustível para dirigir a reação e não existe compensação do aumento no LHV. Segundo, a mistura de gás reformado é um combustível com alto octanagem que permite sejam atingidas altas taxas de compressão. Terceiro, a mistura de gás reformado pode ser queimada em condições pobres pois os produtos de reação são inflamáveis em concentrações relativamente diluídas. Os ganhos de eficiência do processo de reforma são verificados pelo modelo de combustão conforme descrito no Exemplo 11.

Em uma concretização preferida da presente invenção, as misturas de gás contendo hidrogênio para queima em um motor de combustão interna são produzidos pela reforma de um combustível de álcool de forma que permita serem satisfeitas as demandas de energia térmica do reformador usando calor perdido recuperado do escapamento do motor. Em outra concretização preferida, uma baixa temperatura de reforma de combustível de etanol produz uma mistura de gás reformado compreendendo hidrogênio e metano, enquanto minimiza a desativação de um catalisador de reforma devido ao coque. A invenção revelada neste instrumento fornece as vantagens sobre outras tecnologias usadas na exploração do valor de combustível

de álcoois com alta eficiência, incluindo a conversão de álcoois em hidrogênio através de processos de reforma em alta temperatura convencionais e utilização de um reformado contendo hidrogênio em células de combustível de sistemas de energia veicular.

5 A. O Combustível de álcool

Uma mistura de gás de alimentação compreendendo um combustível de álcool é contatado com o catalisador de reforma em uma zona de reação de reforma do reformador. Preferencialmente, o combustível de álcool compreende um álcool primário, tais como metanol, etanol e suas misturas. De acordo com uma concretização especialmente preferida, o combustível de álcool compreende o etanol. O catalisador de reforma preferido usado na prática da presente invenção é particularmente eficiente na reforma em baixa temperatura de mistura de gás de alimentação contendo etano, possibilitando este combustível ambiental e economicamente atraente seja
10 utilizado eficientemente em um sistema de energia veicular de custo relativamente modesto.

O uso de um combustível gasoso contendo hidrogênio a partir de etanol de reforma fornece um meio efetivo de iniciar o motor alimentado com etanol em baixas temperaturas, tornando desnecessário misturar etanol com gasolina, como em combustíveis misturados E85. Entretanto, o catalisador de reforma utilizado nas concretizações da presente invenção também são úteis na reforma de combustíveis de etanol/gasolina misturados (por exemplo E85) pois o enxofre na parte da gasolina do combustível não é liberado durante o processo de reforma devido a baixas temperaturas em
20 que a reação de reforma preferencialmente ocorre. Assim, o envenenamento por sulfeto das superfícies de cobre do catalisador não ocorrem apreciavelmente.

Nos exemplos em que o envenenamento por enxofre não afeta o desempenho do reformador, o impacto pode ser minimizado pelo uso da gasolina com baixo enxofre na mistura de combustível misturada. Como a gasolina serve primariamente como auxiliar de partida, os alcanos de produtos leves geralmente muito baixos em enxofre, tais como isooctano são pre-
30

feridos. Alternativamente, ou além disso, um fundo de cobre de Raney em área de alta superfície pode ser incluída em curso ascendente da zona de reação de reforma para adsorver o enxofre e proteger o catalisador de reforma e, opcionalmente, atuar como um preaquecedor e/ou evaporador. O

5 cobre de Raney é relativamente acessível e pode ser facilmente substituído, se necessário.

A prática da presente invenção permite o uso dos combustíveis de álcool que contêm água. Os combustíveis de etanol correntes são típica e substancialmente anidros e uma parte considerável do custo da produção de

10 etanol de grau combustível resulta da etapa de desidratação. Além disso, o etanol anidro, diferente do etanol contendo água, não pode ser transportado na infraestrutura de tubulações existente pois o etanol absorveria imediatamente a água presente na tubulação. Assim, na prática da presente invenção, não é necessário desidratar o estoque do combustível de etanol e o

15 custo da produção do combustível de etanol pode ser reduzido. Além disso, o uso da presente invenção em sistemas de energia veicular possibilita seja o etanol distribuído através da infraestrutura da oleoduto corrente em vez de vagão ferroviário.

Conforme observado acima, o combustível de álcool usado na

20 mistura de alimentação alimentado no reformador preferencialmente compreende etanol. Entretanto, as misturas de alimentação de álcool compreendendo metanol e misturas de metanol-etanol, opcionalmente também contendo água, podem também ser usadas. Em uma concretização preferida da presente invenção, a mistura de alimentação de álcool compreende uma

25 mistura molar 1:1 aproximadamente de etanol e água, ou aproximadamente 70% do volume de etanol. Em outra concretização preferida da presente invenção, o conteúdo de água da mistura de alimentação de álcool compreendendo o etanol é reduzida para não mais de 10% em peso, e mesmo mais preferencialmente não mais de 5% em peso.

30 B. Álcool de Reforma de Baixa Temperatura

De acordo com a presente invenção e descrito em mais detalhes abaixo, o combustível de álcool em uma mistura de gás de alimentação

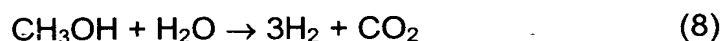
é introduzida no reformador e decomposta em um gás contendo hidrogênio em um catalisador de reforma de álcool (por exemplo, catalisador de níquel de Raney revestido com cobre) em uma zona de reação de reforma. Equação de Reação (6) descreve a reforma de metanol, enquanto a equação de reação (7) descreve a reforma de etanol na mistura de alimentação introduzida no reformador. Se a mistura de alimentação contendo o combustível de álcool também contém água (por exemplo, pelo menos um mol de água por mol de álcool), o conteúdo de hidrogênio da mistura de gás reformado pode ser enriquecida pela reação de monóxido de carbono com água para formar dióxido de carbono e hidrogênio através do deslocamento água-gás mostrado pelas equações de reação (8) e (5). Os catalisadores de reforma descritos abaixo podem exibir algum grau de atividade de deslocamento água-gás ou um catalisador de deslocamento água-gás separado pode ser opcionalmente empregado. A mistura de gás reformado do produto contendo hidrogênio refere-se ao gás saindo da zona de reação de reforma e seguindo qualquer deslocamento água-gás opcional.

Metanol

Sem deslocamento água-gás:

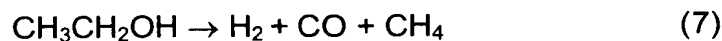


Líquido após deslocamento água-gás:



Etanol

Sem deslocamento água-gás:



Líquido após deslocamento água-gás:



C. O Catalisador de Álcool de Reforma

A reação de álcool de reforma é fortemente endotérmica e é desejada a transferência de calor eficiente para a zona de reação de reforma para uma boa conversão. De acordo com as concretizações preferidas da presente invenção, as misturas de cobre e outros metais, particularmente as misturas de cobre e níquel são usadas como catalisadores para a desidro-

genação a baixa temperatura (isto é, reforma) de álcoois. Os catalisadores contendo cobre compreendem uma estrutura de suporte de metal termicamente condutor, por exemplo um catalisador preparado pelo depósito de cobre em uma estrutura de suporte de esponja de níquel, mostrar alta atividade como catalisador em fase de gás de reforma de álcoois primários, tais como metanol e etanol. Os catalisadores usados na prática da presente invenção são mais estáveis e particularmente ativos para a decomposição térmica de etanol em hidrogênio, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono em baixas temperaturas.

Em uma concretização preferida da invenção, a desidrogenação ou catalisador de reforma compreende uma fase ativa contendo cobre ou região na superfície de uma estrutura de suporte de metal compreendendo cobre e/ou um ou mais metais não-cobre. O catalisador geralmente compreende pelo menos cerca de 10% em peso de cobre, preferencialmente de cerca de 10% a cerca de 90% em peso de cobre, e mais preferencialmente de cerca de 20% a cerca de 45% em peso de cobre. O catalisador pode compreender uma estrutura substancialmente homogênea, tais como esponja de cobre, uma liga monofásica contendo cobre ou uma estrutura heterogênea com mais de uma fase discreta. Assim a fase ativa contendo cobre pode estar presente na superfície de uma estrutura de suporte como uma fase discreta, tais como, revestimento de cobre ou um extrato externo; como um extrato de superfície ou como parte de uma estrutura de catalisador homogêneo. No caso de uma fase ativa contendo cobre compreendendo uma fase discreta na superfície de uma estrutura de suporte, a estrutura de suporte do metal pode ser total ou parcialmente coberta pela fase ativa contendo cobre. Por exemplo, em uma concretização particularmente preferida, o catalisador compreende uma fase ativa contendo cobre na superfície de estrutura de suporte de esponja de metal compreendendo níquel. Esses catalisadores compreendem desde cerca de 10% a cerca de 80% em peso de cobre e mais preferencialmente de cerca de 20% a cerca de 45% em peso de cobre. Também, em concretizações preferidas em que a estrutura de suporte do metal compreende níquel, é importante observar que o cobre e ní-

que são miscíveis em todas as proporções. Assim, o catalisador compreende uma fase ativa contendo cobre na superfície de uma estrutura de suporte de níquel, não necessariamente pode ter um delimitador de fase entre a fase ativa contendo cobre e a estrutura de suporte.

5 Como é comum em catalisador, a atividade do catalisador de desidrogenação é melhorado ao aumentar a área da superfície. Assim, é tipicamente preferido para o catalisador recém preparado compreendendo uma estrutura de apoio de esponja de metal ter uma área de superfície de pelo menos cerca de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ como medido pelo método Brunauer-Emmett-
10 Teller (BET). Mais preferencialmente, o catalisador possui uma área de superfície BET de cerca de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ a cerca de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ mesmo mais preferencialmente o catalisador possui área de superfície BET de cerca de $25 \text{ m}^2/\text{g}$ a cerca de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, e ainda mais preferencialmente o catalisador possui uma área de superfície BET de cerca de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a cerca de $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

15 Em determinadas concretizações preferidas para a reforma do etanol, a superfície do catalisador preferencialmente contém uma quantidade de átomos de níquel que promovem a descarbonilação de aldeídos, tais como acetaldeído. Preferencialmente, a superfície compreende desde 5 até cerca de $100 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}$ de níquel conforme medido pelo método descrito em
20 Schmidt, "Surfaces of Raney® Catalysts" em Catalysis of Organic Reactions, páginas 45-60 (M.G. Scaros e M.L. Prunier, eds. Dekker, Nova York, 1995). Mais preferencialmente, a concentração de níquel na superfície é cerca de $10 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}$ a cerca de $80 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}$, mais preferencialmente de cerca de $15 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}$ a cerca de $75 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}$.

25 Importante, o catalisador contendo cobre preferido compreendendo uma estrutura de suporte de metal descrita neste instrumento, exibe uma condutividade de calor superior quando comparado a catalisador de reforma convencional compreendendo suportes cerâmicos. O catalisador contendo cobre compreendendo uma estrutura de suporte de metal de acordo com uma concretização da presente invenção, preferencialmente exibe
30 uma condutividade térmica em 300K de pelo menos cerca de $50 \text{ W}/\text{m K}$, mais preferencialmente pelo menos cerca de $70 \text{ W}/\text{m K}$ e especialmente pelo

menos cerca de 90 W/m K.

As estruturas de suporte de metal adequadas podem compreender uma ampla variedade de estruturas e composições. Preferencialmente, a estrutura de suporte de metal compreende um metal de não-cobre selecionado em um grupo consistindo em níquel, cobalto, zinco, prata, paládio, ouro, estanho, ferro e suas misturas, mais preferencialmente selecionados de um grupo consistindo em níquel, cobalto, ferro e suas misturas. Mesmo mais preferencialmente, a estrutura suportando metal compreende níquel. O níquel é tipicamente mais preferido pois, por exemplo: (1) níquel é relativamente acessível comparado a outros metais adequados, tais como paládio, prata e cobalto; (2) as combinações de níquel e cobre foram mostradas para promover a descarbonilação de acetaldeído para metano e monóxido de carbono; e (3) depositando cobre em uma estrutura de suporte contendo níquel (por exemplo, pela deposição de deslocamento eletromecânico) é tipicamente menos difícil relativo ao depósito de cobre em uma estrutura de suporte contendo uma quantidade significativa de outros metais adequados. Nessa concretização preferida, pelo menos cerca de 10% em peso da estrutura de suporte de metal é metal não-cobre. em uma concretização particularmente preferida, pelo menos cerca de 50% (mais preferencialmente cerca de 65%, pelo menos cerca de 80%, pelo menos cerca de 85% ou mesmo pelo menos cerca de 90%) em peso da estrutura de suporte de metal é metal não-cobre. Em outra concretização, a estrutura de suporte compreende pelo menos cerca de 10% em peso de metal não-cobre e pelo menos cerca de 50% (mais preferencialmente cerca de 60% a cerca de 80%) em peso de cobre. O metal não-cobre pode compreender um único metal ou múltiplos metais. Quando a estrutura de suporte de metal compreende mais de um metal, é preferido que pelo menos cerca de 80% em peso (mais preferivelmente pelo menos cerca de 85% em peso, mesmo mais preferivelmente pelo menos cerca de 90% em peso, e ainda mais preferivelmente essencialmente todos) dos metais na estrutura de suporte estão na forma de uma liga.

Em uma concretização especialmente preferida, a estrutura de suporte é em esponja de metal compreendendo cobre e/ou um ou mais me-

tais não-cobre adequados relacionados acima. Como aqui utilizado, o termo "esponja de metal" refere-se a uma forma porosa de metal ou liga de metal com área de superfície BET de pelo menos cerca de 2 m²/g, preferivelmente pelo menos cerca de 5 m²/g, e mais preferivelmente pelo menos cerca de 10 m²/g. Particularmente preferida as estruturas de suporte de esponja de metal possuem uma área de superfície BET de pelo menos cerca de 20 m²/g, mais preferivelmente pelo menos cerca de 35 m²/g, mesmo mais preferivelmente pelo menos cerca de 50 m²/g e ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 70 m²/g. Foi encontrado de acordo com esta invenção que uma fase ativa contendo cobre na superfície de uma estrutura de suporte de esponja de metal resulta em um material exibindo a força mecânica, alta área de superfície, alta condutividade térmica e densidade da estrutura de suporte da esponja combinada com a atividade catalisadora desejada do cobre. As estruturas de suporte de esponja de metal podem ser preparadas pela técnica geralmente conhecida daqueles versados na técnica. As esponjas de metal adequado incluem o material disponível por W.R. Grace & Co (Davison Division, Chattanooga, TN), sob a marca comercial RANEY bem como materiais geralmente descritos na técnica como "metais Raney", independente da fonte. Os metais Raney podem ser derivados, por exemplo, ao lixiviar o alumínio de uma liga de alumínio e um ou mais metais de base (por exemplo, níquel, cobalto, ferro e cobre) com solução de soda caustica. As adequadas esponjas de níquel disponíveis comercialmente incluem, por exemplo RANEY 4200 (caracterizada pelo fabricante como tendo pelo menos 93% em peso de Ni, não superior a 6,5% em peso de Al, não superior a 0,8% em peso de Fe, um tamanho de partícula médio na faixa de 20-50 µm, uma gravidade específica de aproximadamente 7, e uma densidade de volume de 1,8 - 2,0 kg/l (15-17 lbs/gal) baseado no peso de pasta de catalisador de 56% de sólidos na água). A estrutura de suporte do metal é preferivelmente substancialmente livre de regiões inativadas e foi lavada substancialmente livre de óxidos de alumínio. O alumínio não reagente tende a reagir com vapor sob condições de reforma para formar óxidos de alumínio que podem obstruir a difusão e fornecer locais ácidos para a desidratação do

etanol.

A fase ativa contendo cobre pode ser depositada na superfície de uma estrutura de suporte de metal usando diversas técnicas bem conhecidas na técnica para depositar metal em superfícies de metal. Essas técnicas incluem, por exemplo, métodos de fase líquida, tais como deposição de deslocamento eletroquímico e sem galvanização; e métodos de fase de vapor tais como deposição física e deposição química. É importante observar que o cobre é pelo menos parcialmente miscível com muitos metais da estrutura de suporte de interesse e é completamente miscível com níquel.

Assim, foi descoberto que o processo de deposição do cobre pode resultar em um catalisador com cobre, ou mais particularmente uma fase ativa contendo cobre ou região na superfície de uma estrutura de suporte como parte de uma fase discreta tais como um extrato externo ou revestimento, na superfície de uma estrutura de suporte como parte de um extrato da superfície, ou cobre pode migrar da superfície da estrutura de suporte para o volume da estrutura de suporte. Sem ser mantido a uma teoria em particular, acredita-se que a superfície do catalisador pode mover, sintetizar ou de outra forma re-estruturar durante as condições de reação da deposição e processos De álcool de reforma resultando nessas variações de forma na fase ativa contendo cobre. Apesar de tudo, foi descoberto que o processo de deposição de cobre resulta em um aumento total no conteúdo de cobre do catalisador com o cobre depositado predominantemente presente ou próximo da superfície do recém preparado catalisador, que é mais rico em cobre do que antes da deposição. Um catalisador de álcool de reforma particularmente preferido compreende uma esponja de níquel de Raney revestida com cobre ou uma esponja de níquel de Raney revestida de cobre, cobre revelador. Se o níquel de Raney com cobre revelador é empregado como estrutura de suporte de metal, o conteúdo de cobre da esponja de metal é preferivelmente menor que cerca de 10% em peso.

O catalisador de álcool de reforma não deve compreender cobre revestido em uma estrutura de suporte de metal (isto é, não pode existir fase ativa contendo cobre discreto depositado ou revestindo a superfície do cata-

lisador). Em vez disso, o cobre pode ser misturado com outros metais que fornecem as propriedades desejáveis na composição do catalisador com fase ativa contendo cobre na sua superfície. A composição do catalisador pode ser substancialmente homogênea. Preferivelmente, esse catalisador
5 está na forma de uma esponja de metal contendo cobre (por exemplo, uma esponja de níquel/cobre).

As composições de catalisador de álcool de reforma para uso na prática da presente invenção e métodos e materiais para sua preparação são descritas por Morgenstern et al., na Solicitação do Pedido de Patente
10 americana com atribuição conjunta Pub. Nº US 2004/0137288 A1 e US 2002/0019564 A1; Patente americana Nº 6.376.708; e em "Low Temperature Reforming of Ethanol over Copper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustainable Hydrogen for Transportation", *Energy and Fuels*, Vol. 19, Nº 4, páginas 1708-1716 (2005), todo o conteúdo está aqui incorporado por refe-
15 rência.

Embora os catalisadores compreendam uma estrutura de suporte de esponja de metal com fase ativa contendo cobre na superfície, conforme descrito acima, são particularmente preferidos devido a sua alta condutividade térmica, catalisadores compreendendo uma fase ativa contendo co-
20 bre ou mistura de cobre e níquel na superfície de um suporte não-metálico também pode ser usado em baixa temperatura de reforma de álcool. Neste contexto, não-metálico significa não em estado metálico e portanto, por exemplo, não eletricamente condutor a temperatura ambiente. Muitos suportes de óxidos normalmente usados para catalisadores, tais como suportes
25 compreendendo alumina (Al_2O_3), óxido de lantânio (La_2O_3), sílica (SiO_2), titânio (TiO_2), zircônio (ZrO_2), siloxano, sulfato de bário e suas misturas contêm átomos de metal, mas são térmica e eletricamente isolados, e consequentemente, não estão classificados como metais. Os suportes de carbono possuem alguma condutividade elétrica, mas podem ser considerados não-
30 metálicos para fins desta especificação. O suporte não-metálico deveria ser selecionado assim este está quimicamente estável sob as condições de reação de reforma e exibe uma área de superfície alta o suficiente para fornecer

atividade suficiente para a reação de reforma. É tipicamente preferido que o catalisador recém preparado compreenda uma estrutura de suporte não-metálico tem uma área de superfície de pelo menos cerca de 200 m²/g conforme medido pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET). Os catalisadores
5 preparados com a superfície estrutura de suporte não-metálica geralmente compreende pelo menos cerca de 10% em peso de cobre, preferivelmente de cerca de 10% a cerca de 90% em peso de cobre e mais preferivelmente de cerca de 20% a cerca de 45% em peso de cobre.

Os catalisadores compreendem cobre e misturas de cobre e níquel nesses suportes não-metálicos isolados são ativos para álcool de reforma a baixa temperatura. Conforme mostrado no Exemplo 9, catalisadores adequados podem ser preparados pelo revestimento de cobre um catalisador de níquel em um suporte não-metálico isolado usando métodos similares àqueles usados para suportes de esponja de metal com revestimento de
10 cobre. O Exemplo 10 demonstra que o catalisador de cobre-níquel em um suporte não-metálico (por exemplo SiO₂) está ativo para etanol de reforma acima de cerca de 200°C, mas em temperaturas elevadas (por exemplo, acima de cerca de 220°C) seletivamente é diminuído devido a reação colateral não desejada de metanação.
15

Quando o catalisador de álcool de reforma é preparado por deposição de deslocamento eletroquímico de cobre em uma superfície de estrutura de suporte (independente se uma estrutura de suporte metálico ou não-metálico, suporte isolado é utilizado), é particularmente preferível que as superfícies do suporte em que o cobre é depositado contenha níquel pois o
20 níquel possui diversas características desejáveis, incluindo: (1) redução potencial para o metal que é menor que a redução potencial para o metal de cobre; (2) relativa estabilidade nas condições de reação de desidrogenação de álcool desta invenção. (3) maior potência mecânica e resistência ao atrito do que cobre; e (4) o catalisador de níquel/cobre promove a descarbonilação de acetaldeído pra monóxido de carbono e metano.
25
30

D. Projeto do Reformador

O processo de álcool de reforma da presente invenção geral-

mente compreende contatar a mistura de gás de alimentação compreendendo o combustível de álcool com o catalisador de reforma em uma zona de reação de reforma do reformador. Conforme descrito nos detalhes adicionais abaixo, o catalisador de reforma usado na prática da presente invenção exibe alta atividade para reforma em baixa temperatura de álcoois é adequado para incorporação no trocador-reformador de calor compacto termicamente eficiente.

A zona de reação de reforma preferivelmente compreende um sistema de fluxo contínuo configurado para garantir a baixa pressão de retorno e transferência de calor eficiente para iniciar e sustentar a reação de reforma endotérmica. Os projetos do reformador para atingir uma transferência de calor eficiente são bem-conhecidos e descritos, por exemplo, por Bushwell et al., na Patente americana Nº 3.522.019 e Autenrieth et al. na Patente americana Nº 5.935.277 e 5.928.614. Estas patentes descrevem os reatores de álcoois de reforma catalíticos em que o calor é fornecido para a zona de reação de reforma pela troca de calor indireta com a fonte de calor através da parede condutora de calor. As fontes de calor para aquecer a zona de reação de reforma incluem gases de escapamento da oxidação parcial de parte do álcool sendo reformado ou de uma reação de combustão separada usando o álcool ou outra fonte de combustível. Conforme descrito abaixo, uma concretização particularmente preferida da presente invenção emprega os efluentes de gás de escapamento descartados de uma câmara de combustão de um motor de combustão interna em curso descendente em que a mistura de produto reformada é queimada como fonte de calor para a zona de reação reformada ao trazer o efluente de gás de escapamento para o contato térmico com a zona de reação de reforma para aquecer o catalisador de reforma. Quando os gases do escapamento são usados como fonte de calor para aquecer a zona de reação de reforma, o fluxo de alimentação de álcool e o fluxo de escapamento são preferivelmente não misturados. Ao não misturar o fluxo de escapamento e reformado, um controle melhor na taxa de ar:combustível é atingida no motor e é evitado envenenamento de derivados de decomposição térmica e oxidativa de óleos lubrificantes do mo-

tor, mas a transferência de calor é mais difícil que seria o caso se os gases fossem simplesmente misturados. Portanto, o catalisador e o corpo do reformador são preferivelmente fabricados em materiais possuindo alta condutividade térmica. Por esta razão, os catalisadores de reforma compreendendo uma fase ativa contendo cobre na superfície de uma estrutura de suporte de esponja metálica descrita neste instrumento são particularmente preferidos na prática da presente invenção.

As funções do trocador de calor como um reformador de álcool em que o fluxo da mistura de alimentação do álcool é alimentada, onde contacta o catalisador de reforma e é aquecido para a temperatura de reação por transferência indireta de calor para a zona de reação de reforma. O fluxo de alimentação do álcool pode primeiro ser evaporado e pelo menos parcialmente aquecido para a temperatura de reação de reforma em um trocador de calor separado em curso ascendente da zona de reação de reforma. Em uma concretização, a vaporização da alimentação do álcool é conduzida em um evaporador aquecido pelo resfriador circulando através do motor de combustão interna do sistema de energia do álcool reformado. Embora a vaporização da alimentação do álcool possa também ser realizada no reformador, o uso de um evaporador separado evita o risco de soluto não-volátil no combustível depositarão no catalisador de reforma. Além disso, um evaporador separado aquecido com resfriador de motor complementa o radiador do veículo na manutenção da temperatura do resfriador do motor.

Em uma concretização preferida, a vaporização da alimentação do álcool para o reformador é conduzida em um evaporador aquecido pela mistura de gás reformada do produto. O evaporador pode ser separado ou integrado na mesma unidade como o reformador. Além disso, para evaporar o combustível, este serve para resfriar a mistura de gás reformada previamente a introdução no motor de combustão interna. Reduzir a temperatura da mistura de gás reformado melhora a eficiência volumétrica do motor e a energia de pico de um motor de combustão interna alimentado com reformado resfriado pela redução da quantidade de ar deslocado no cilindro (isto é, câmara de combustão) pelo combustível gasoso quente. Opcionalmente,

para atingir um projeto mais compacto, a vaporização do álcool e funções de reforma podem ser conduzidos em uma única unidade.

Em uma concretização preferida, o reformador é projetado para atingir uma transferência de calor rápida e eficiente do escapamento de um motor de combustão interna para a mistura de alimentação de álcool, permitindo que o sistema seja efetivamente operado a temperaturas de escapamento inferiores, por este possibilitando a combustão mais pobre no motor. Além disso, a alta condutividade térmica do catalisador de reforma metálico preferido possibilita uma partida mais rápida do reformador.

10 Preferivelmente o trocador-reformador de calor é construído assim o caminho térmico pelo qual o calor é transferido para o fluxo de alimentação do álcool é quase inteiramente metálico. Os metais preferidos para a construção das superfícies de troca de calor do reformador que separam o fluxo de alimentação de álcool do escapamento de um motor de combustão interna ou outro fluido de troca de calor adequado são aqueles resistentes a

15 corrosão, compatíveis com o catalisador de reforma e possui alta condutividade térmica. Cobre, níquel e suas ligas são metais especialmente preferidos. Em razão do uso de folhas metálicas de estanho serem preferidas, as folhas podem ser reforçadas por tela metálica ou outro meio bem-conhecido na técnica de projeto de trocador de calor, assim a estrutura do reformador

20 pode resistir a deformação e os efeitos de vibração (por exemplo, nas aplicações do sistema de energia veicular.) Como o cobre não pode catalisar a formação de fuligem no processo de reforma da presente invenção, os componentes do reformador expostos a zona de reação de reforma são preferivelmente

25 construídos com materiais que contêm superfície rica em cobre. Da mesma forma, é também preferido que os componentes em curso ascendente do reformador que contatam o combustível de álcool em temperaturas elevadas, (por exemplo, componentes do evaporador ou preaquecedor) sejam construídos com superfície rica em cobre. Uma superfície rica em

30 cobre pode ser atingida usando as ligas ricas em cobre, como MONEL pois o material de construção ou metais de revestimento, por exemplo, aço, com cobre. Um processo para produzir um componente de sistema com superfi-

cie de cobre, por revestimento com cobre é descrito no Exemplo 1.

Opcionalmente, um leito de catalisador de deslocamento água-gás pode ser fornecido em curso descendente da zona de reação de reforma. O leito de deslocamento água-gás não está preferivelmente em contato
5 térmico com os efluentes de gás do escapamento usado para aquecer a zona de reação de reforma, desde que a temperatura de saída do reformado é tipicamente adequada para conduzir a reação de deslocamento água-gás. Esses catalisadores são bem-conhecidos na técnica e as unidades catalíticas de deslocamento água-gás adequadas para incorporação nos reformadores veiculares foram descritos por P. Gray e C. Jaffray em "Fuel Cells
10 for Automotive Applications", R. Thring Ed. Willey, Nova York, 2004, páginas 61-73 e por B. J. Bowers, J. L. Zhao, d. Dattatraya e M. Ruffo em SAI Special Publication 1965 (Applications of Fuel Cells in Vehicles), 2005, páginas 41-46.

15 A incorporação do leito de catalisador de deslocamento água-gás não é necessária, se for usado o álcool anidro como combustível, nem é necessária se a reforma não for usada a bordo do veículo. Para os aplicativos veiculares, entretanto, o uso de um leito de catalisador de deslocamento água-gás causa monóxido de carbono no reformado a ser reduzido, que po-
20 de servir para reduzir as emissões de monóxido de carbono do veículo. Entretanto, devido a reação de deslocamento água-gás ser exotérmica, esta reduz o menor valor de aquecimento do reformado (por exemplo, de 317 para 307 kcal/mol para etanol). Além disso, o leito de deslocamento água-gás adiciona custo e peso ao veículo. Por essas razões, a operação sem o
25 leito de deslocamento água-gás é geralmente preferida, exceto em aplicações em que a preocupação é minimizar o monóxido de carbono.

O trocador-reformador de calor é preferivelmente isolado para minimizar a perda de calor para o meio ambiente. Isto possibilita a zona de reação de reforma ser suficientemente aquecida usando gases do escape-
30 mento em temperatura mais baixa do motor de combustão interna do sistema de energia de álcool reformado. A temperatura do catalisador de reforma e fluxo de alimentação do álcool é preferivelmente regulado pela medição do

fluxo de gases do escapamento através do reformador ao fornecer dois caminhos de escapamento, um através do reformador e um desviando-se deste. Nas configurações do motor que utilizam recirculação de gás do escapamento (EGR) é preferível usar o fluxo de gás de escapamento resfriado saindo do reformador como gás recirculado do que o fluxo de escapamento que desvia-se do reformador. Este projeto permite aumentar a eficiência volumétrica e é mais efetivo na redução de NO_x e melhora a eficiência da termodinâmica do motor.

Deve ser entendido que embora os processos de combustível de álcool de reforma e os projetos do reformador aqui revelados tenham uma aplicação em particular nos sistemas de energia de álcool reformado a bordo de veículos, os processos reformados e reformadores também podem ser usados com vantagem nos aplicativos estacionários bem como aplicativos independentes de geração de energia, (por exemplo, na produção de combustível reformado).

E. Incorporação de Catalisadores Preferidos no Reformador

A estrutura de suporte de metal (por exemplo, suporte da esponja de metal), suportes não-metálicos e cerâmicos e o catalisador de álcool de reforma com a fase ativa contendo cobre na sua superfície pode ser na forma de um pó para aplicativos de reformador de leito recheado ou fixo. De forma alternativa, um reformador de leito fixo pode utilizar um catalisador contendo cobre compreendendo uma estrutura de suporte de metal ou suporte não-metálico na forma de uma grande grânulo. Os exemplos dessas estruturas de suporte modeladas incluem os grânulos de esponja de níquel descritas na Publicação de Solicitação de Patente européia no EP 0 648 534 A1 e Patente americana Nº 6.284.703, as suas revelações são incorporadas neste instrumento por referência. Os grânulos de esponja de níquel, particularmente para uso como catalisadores de leito fixo, estão disponíveis comercialmente, por exemplo de W.R. Grace & Co (Chatanooga, TN) e Degussa Huls Corp (Ridgefield Park, NJ). Também, o catalisador de álcool de reforma pode ser usado na forma de um monólito produzido pela incorporação do catalisador na superfície de um substrato adequado (por exemplo, a superfí-

cie de uma folha não-porosa ou folha metálica ou substrato alveolar foraminoso). Geralmente, o catalisador na forma de grânulos e monólitos são preferidos para minimizar a pressão de retorno no reformador. Além disso, os catalisadores monolíticos podem ser mais estáveis contra degradação mecânica causada pela vibração (por exemplo, em um aplicativo de sistema de energia veicular) e/ou ataque mecânico no meio de reação de álcool de reforma.

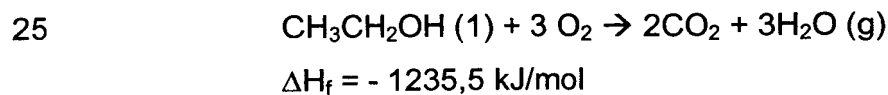
É importante observar que quanto o catalisador da invenção é usado na forma de um grânulo ou monólito, é contemplado que somente uma parte do grânulo ou monólito pode compreender uma esponja de metal ou suporte não-metálico para apoiar a fase ativa contendo cobre. Isto é, o catalisador de álcool de reforma pode compreender um substrato não-poroso para fornecer a força e formato a um leito fixo ou catalisador monolítico enquanto fornece ainda um ou mais regiões porosas (por exemplo, esponja de metal) com área de superfície BET de preferivelmente pelo menos 10 m² para suportar a fase ativa contendo cobre. Os materiais não-porosos adequados para uso como leito fixo ou substratos monolíticos geralmente podem incluir qualquer material que seja térmica e quimicamente estável sob o revestimento de cobre e condições de reforma. Embora os substratos de não-metal possam ser usados, os substratos de metal, tais como níquel, aço inoxidável, cobre, cobalto, zinco, prata, paládio, ouro, estanho, ferro e suas misturas são tipicamente mais preferidas. Alumínio inativado e ligas de alumínio são preferivelmente evitados no substrato pois reagem com etanol e causam vapor em temperatura de reforma.

Quando o suporte de esponja de metal está na forma de pó, o tamanho médio preferido da partícula da esponja de metal é pelo menos cerca de 0,1µm, preferivelmente de cerca de 0,5 a cerca de 100 µm, mais preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 100 µm, mais preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 75 µm, e ainda mais preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 65 µm. Quando o catalisador está na forma de um grânulo ou monolítico, as dimensões do grânulo ou substrato do monólito, as dimensões do granulo ou substrato do monólito em que a fase ativa contendo cobre

está incorporada, bem como o tamanho de qualquer abertura foraminal nas estruturas monolítica, podem variar conforme necessário de acordo com o projeto do reformador, conforme entendido por aqueles qualificados na técnica.

5 Conforme demonstrado no Exemplo 2 abaixo, um catalisador de níquel de reforma Raney revestido com cobre na forma de um pó pode ser preparado, assim este embala em uma densidade de pelo menos cerca de 1,8 g/cm³. A alta densidade do recheio desse catalisador em pó ajusta-o para uso em um reformador de leito fixo nas aplicações de sistema de pó veicular. Como a estrutura de metal é dura, o atrito não é um problema significativo pois pode surgir no caso de catalisadores suportados em alumina e outros suportes não-metálicos ou cerâmicos. O catalisador de reforma na forma de grânulos e outros catalisadores moldados também são adequados para aplicativos de reformador de leito fixo, mas exibem tipicamente menor densidade de recheio, e portanto, podem requerer um reformador maior. Geralmente, a seleção de um sistema de catalisador de reforma em particular e as consequências concomitantes com respeito ao projeto do reformador serão aparentes para aqueles qualificados na técnica e podem ser modificados, de acordo, para satisfazer os objetivos de um aplicativo em particular.

20 Para quantificar a eficiência de um motor operado com combustível de etanol (ou outro), é convencional expressar a eficiência como o pó produzido dividido pelo menor valor de aquecimento do combustível. No caso do etanol, o menor valor de aquecimento é 1235,5 kJ/mol conforme mostrado na equação de reação abaixo.



O reformador pode ser escalado ao assumir que o saída do pó mecânico do motor é 35% do menor valor de aquecimento do combustível de etano. O número de 35% é razoável à luz de eficiência de pico predita de um sistema reformado, conforme mostrado na Figura 8 e descrito no Exemplo 11 abaixo.

Os cálculos a seguir ilustram a determinação da escala requeri-

da para um reformador de leito fixo ou recheado usando um catalisador de reforma em pó, tais como o catalisador preparado no Exemplo 2. Considere, por exemplo um motor de 100 kW operando em uma mistura de reformado de etanol de baixa temperatura produzido de acordo com a presente invenção e compreendendo hidrogênio, metano e monóxido de carbono.

O combustível requerido na energia máxima é 13,9 mol/min (639 g/min) conforme determinado pela equação a seguir:

$$EtOH_fluxo\left(\frac{mol}{min}\right) * 1235,5 \frac{kJ}{mol} * 35\% = 100 \frac{kJ}{sec} * 60 \frac{sec}{min}$$

Conforme descrito por Morgesntern et al., em "Low Temperature Reforming of Ethanol over Cooper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustainable Hydrogen for Transportation", Energy and Fuels, Vol. 19, Nº 4, páginas 1708-1716 (2005 e mostrado na figura 5a daquela publicação, 2,5 g deste tipo de catalisador em pó completamente reforma 0,1 ml/min de 70% etanol (0,060 g etanol/min) a 270°C com pressão de retorno insignificante. O catalisador para esses experimentos foi contido em 0,375 inc. (9,5 mm) do tubo do diâmetro interno. A área em corte transversal da parte interior do tubo é 0,7 cm², assim a altura do leito do catalisador é aproximadamente 2 cm.

A mesma publicação de Morgenster et al. indica que a energia de ativação para etanol de reforma sobre o níquel de Raney revestido com cobre é 120 kJ/mol. Para fins de projeto, a temperatura máxima de operação para o catalisador de 350°C pode ser assumida, que aumentaria a atividade do catalisador em 30 vezes relativo a operação do catalisador a 270°C. A temperatura mínima de escapamento para um motor operando em metanol de reforma é informado em 350°C na figura 10 de JSAE Review, 1981, 4, 70-13, de autoria de T. Hirota. Assim, 2,5g de catalisador pode reformar completamente 30 x 0,06= 1,84 g etanol/min. Para prover um catalisador adequado para um motor de 100 kW sob uma temperatura de reforma de 350°C exige 869 g de catalisador de acordo com a seguinte equação:

$$Catalisador_exigido = \frac{2,5 \text{ catalisador} * 639 \text{ g etanol/min}}{1,84 \text{ g etanol/min}} = 869 \text{ g de catalisador}$$

Uma quantidade de do catalisador em pó ocupa 483 cm^3 . Se a altura do leito for 5 cm, para minimizar contra-pressão, é adequado um reformador em formato de disco recheado com um leito fixo de catalisador de reforma em pó de 11 cm de diâmetro e 5 cm de altura, para um veículo com 100 kW. Tal reformador pode ser construído simplesmente fornecendo primeiramente uma mistura de alimentação compreendendo etanol e opcionalmente água a um trocador de calor, onde é aquecida a temperatura de reforma e depois alimentando a corrente de etanol aquecida a um leito recheado de níquel de Raney revestido em cobre. A corrente de etanol é preferivelmente vaporizada no trocador de calor utilizando-se calor a partir do agente refrigerante do motor. No trocador de calor-reformador, a mistura de alimentação pode ser aquecida a temperatura de reforma utilizando-se calor a partir do escape de um motor de combustão interna. O escape também fornece o calor exigido para a reação de reforma endotérmica. Preferivelmente, em uma concretização de reformador de leito fixo, o catalisador e o trocador de calor são integrados recheando o catalisador em um recipiente isolado equipado com tubos através dos quais o escape passa, fornecendo calor ao catalisador de reforma e a corrente de etanol. A integração do trocador de calor e catalisador melhora o tempo de resposta térmica. O desempenho é particularmente melhorado quando o veículo precisa acelerar rapidamente após colocado em marcha lenta quando o calor disponível do escape do motor é relativamente baixo.

Em uma concretização, onde a reação de reforma do álcool é conduzida a um reformador de leito fixo compreendendo um catalisador contendo cobre em pó conforme descrito acima, podem ser tomadas medidas para minimizar pressão de retorno por exemplo adicionando-se um diluente sólido inerte ao catalisador de reforma para separar as partículas de catalisador e preservar espaços entre eles. O diluente é preferivelmente um material livre de sítios ácidos que podem catalisar desidratação de etanol formando etileno, e que é termicamente estável sob as condições de reforma de álcool. Carbetto de silício e carbono ativado que não foi ácido-ativado, são exemplos de diluentes preferidos. Alternativamente, pressão de retorno pode

ser minimizada pelo uso de um catalisador contendo cobre, compreendendo uma estrutura de suporte de esponja metálica na forma de péletes, ao invés de pós conforme aqui descritos. Em uma outra concretização preferida alternativa, o catalisador pode ser usado na forma de um monólito produzido pela
5 incorporação de catalisador de reforma de álcool na superfície de um substrato adequado não-poroso ou foraminoso a fim de minimizar a pressão de retorno dentro do reator de reforma.

Em uma concretização preferida, o catalisador de reforma está presente como uma camada ou filme de catalisador de esponja metálica folheada a cobre em um lado de uma folha ou lâmina metálica não-porosa. A
10 lâmina é usada para formar a zona de reação de reforma dentro do reformador-trocador de calor usando técnicas bem-conhecidas no estado da técnica, com o lado do catalisador em contato com o fluxo da corrente de alimentação de álcool. Assim, a lâmina metálica revestida com um filme do catalisador compreendendo uma estrutura de esponja metálica folheada a cobre
15 pode ser incorporada em placa-e-armação ou designs de trocador de calor enrolado em espiral. Alternativamente, as lâminas metálicas podem ser moldadas em tubos para uso em um design do reformador de trocador de calor do tipo invólucro-e-tubo. Este último é particularmente preferido para álcool, aplicações energéticas veiculares de reforma de álcool, pois é compacto e
20 termicamente eficiente.

Substratos de lâmina metálica ou folha metálica, que apresentam um catalisador Raney contendo cobre, sobre os quais pode ser produzida por deposição, tipicamente por aspersão térmica, uma camada de alumínio-níquel ou outra liga de Raney adequada no substrato, ativando a liga de
25 Raney, e depois folheando a cobre a liga ativada. Ligas de Raney preferidas para deposição por spray nos substratos de lâmina metálica incluem uma liga de níquel e alumínio a aproximadamente 50:50 (peso:peso). O substrato de lâmina metálica pode ser estável térmica e quimicamente sob condições de deposição de cobre e de reforma e geralmente compreende níquel, aço,
30 cobre ou outro metal, embora possam ser utilizados substratos não-metálicos. Para evitar resfriamento excessivamente rápido e para uma resis-

tência mecânica melhorada, o substrato de lâmina metálica possui preferivelmente pelo menos 20 μm de espessura. A espessura do filme ou camada de liga de Raney depositada é preferivelmente de acerca de 5 μm a aproximadamente 500 μm , mais preferivelmente de cerca de 10 μm a aproximadamente 150 μm . As lâminas metálicas aspergidas são preferivelmente tratadas com mínima flexão antes da ativação para prevenir delaminação da camada de liga de Raney ali depositada. A produção de filmes de esponja metálica suportada é descrita na patente Nº 4.024.044; por Sillitto et al. Em Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 549, páginas 23-9 (1999); e por P. Haselgrove e N.J.E Adkins em Ceramic Forum International cfi\Ber. DKG 82 (2005) Nº 11 E43-45.

A ativação de ligas de Raney por tratamento com cáustica é bem-conhecida no estado da técnica, particularmente para pós, e é facilmente adaptada a ativação de ligas de Raney estruturadas. Tipicamente, a ativação pode ser obtida por tratamento da liga com caustica (por exemplo 20% NaOH) por duas horas a uma temperatura de aproximadamente 80°C, conforme descrito por D. Ostgard et al. Na patente americana Nºs 6.284.703 e 6.573.213. A ativação de liga de Raney em substratos de lâmina ou folha metálica é facilmente realizada utilizando-se técnicas similares, como a seguir descritas no exemplo 5. O método exato de ativação não é crítico, desde que seja desenvolvida área de superfície adequada e o manejo dessas lâminas seja suave o suficiente para evitar delaminação excessiva da camada catalítica. Uma vez ativada, os substratos de lâmina ou folha metálica são inteiramente flexíveis e podem ser facilmente manipulados mecanicamente e ser moldados em um formato desejado para aplicações reformador. Preferivelmente as lâminas ativadas são protegidas contra o ar, por exemplo, por meio de operação sob atmosfera inerte ou submersão em água antes da deposição da camada de catalisador de Raney com cobre. Por essa razão, o filme de liga de Raney em um substrato de lâmina ou folha metálica é preferivelmente manipulado no formato desejado e montado na estrutura do reformador após deposição com cobre, e pode ser executado em ar ambiente.

A deposição de cobre de ligas de Raney revestidas em lâmina ou folha metálica ou outros substratos adequados é preferivelmente condu-

zido por métodos similares àqueles conhecidos no estado da técnica para pós metálicos de Raney e descrito nas publicações acima mencionadas por Morgenstern et al., incluindo o pedido de patente americano Publ. Nºs 2004/01377288 A1 e 2002/0019564 A1; patente americana Nº 6.376.708; e

5 "Low Temperature Reforming of Ethanol over Copper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustainable Hydrogen for Transportation", Energy and Fuels, Vol. 19, Nº 4, páginas 1708-1716 (2005). A deposição com cobre de revestimentos de liga de Raney ou filmes em substratos de lâmina ou folha metálica é adequadamente realizada pela circulação do banho de deposição sobre

10 o substrato enquanto minimiza a flexão ou vibração do substrato. O exemplo 6 abaixo descreve um método adequado para a deposição de cobre de um filme de liga de níquel de Raney ativado sobre um substrato de folha de níquel por deposição de deslocamento eletromecânica. Preferivelmente, a deposição utiliza cobre suficiente para incorporar cobre de aproximadamente

15 2% a aproximadamente 70% em peso em ou sobre a camada de Raney ativada, mais preferivelmente cobre de aproximadamente 10% a 50% em peso, e ainda mais preferivelmente cobre de aproximadamente 15% a aproximadamente 40% em peso.

Tipicamente, um pouco de deposição de cobre do substrato de

20 lâmina ou folha metálica transcorrerá normalmente, a menos que o lado exposto do substrato compreende cobre essencialmente puro, que é aceitável. Deposição de cobre da superfície do substrato de lâmina ou folha metálica, que é predominantemente deposição de cobre sobre cobre após a primeira camada de cobre ser depositada, é cineticamente mais fácil e mais rápida do

25 que a deposição de níquel no interior do filme metálico de Raney. A penetração de cobre para dentro do interior do filme metálico de Raney durante a deposição é impedida por difusão e pelo fato de que a superfície de metal de Raney (por exemplo, níquel) é provavelmente oxidada durante a deposição.

Deposição de cobre no lado exposto de um substrato de lâmina

30 ou folha metálica oposta ao revestimento ou filme de catalisador de Raney, pode ser substancialmente reduzida ou eliminada por passivação reversível do lado exposto do substrato antes da deposição de cobre. Por exemplo,

uma camada isolante pode ser aplicada no lado exposto do substrato e depois extraída do substrato após o procedimento de deposição de cobre ter sido concluído. Em uma concretização, uma camada isolante compreendendo um polímero acrílico é aplicado por aspersão no lado exposto do substrato revestido em metal de Raney e depois removida após a deposição de cobre, por exemplo, por imersão em um banho aquecido de xilenos. O exemplo 8 abaixo descreve a deposição de cobre de um filme de níquel de Raney ativado sobre um substrato de folha de níquel após a primeira passivação do lado exposto do substrato com uma camada isolante. A passivação do lado exposto do substrato antes da deposição de cobre não conserva apenas o cobre, mas ao impedir o cobre de ser depositado no lado exposto do substrato, acredita-se aumentar a penetração e difusão de cobre do banho de deposição para dentro da estrutura porosa do filme metálico de Raney no lado oposto da estrutura, ao invés de ser depositado predominantemente sobre a superfície da camada de metal de Raney. Além disso, ao fazer com que o cobre penetre mais profundamente na estrutura de metal de Raney, acredita-se que essa técnica de passivação reversível do lado exposto do substrato de lâmina ou folha metálica também pode aumentar a adesão da camada ativa de Raney revestida com cobre à superfície do substrato e fornecer uma estrutura de catalisador mais robusta mecanicamente.

Métodos para revestir monólitos (por exemplo a superfície de uma lâmina ou folha metálica não-porosa ou substrato alveolar foraminoso) com um material isolante não-metálico para servir como um suporte para a fase ativa catalítica contendo cobre do catalisador de reforma de álcool são bem-conhecidos no estado da técnica. Um método típico, utilizado para a preparação de catalisadores de escape automotivos, inclui prover um "washcoat" de alumina para produzir uma camada de suporte não-metálico ou cerâmico sobre a superfície de um monólito cerâmico (por exemplo alvéolo) conforme descrito por R.M. Heck e R.J Ferrauto na Encyclopedia of Catalysis, vol. 1., I.T. Horvath Ed., Wiley, Nova York, páginas 517-60 (2003). Processos para deposição e incorporação de metais tais como níquel ou cobre em substratos revestidos por imersão para produzir um catalisador de refor-

ma de álcool na forma de um monólito são amplamente conhecidos pelo versado na técnica. Um pouco menos preferidos, devido a sua condutividade térmica geralmente mais baixa, os catalisadores de reforma de álcool suportados isolantes, apresentam a vantagem de ser facilmente incorporados aos reformadores utilizando-se essas técnicas comerciais bem-conhecidas.

F. Condições Operacionais reformador

A temperatura do catalisador e da corrente ou mistura de gás reformado a álcool de produto pode ser variada dependendo da atividade requerida do catalisador a qualquer momento. Preferivelmente, porém, a temperatura de reforma é maior do que cerca de 200°C (abaixo da qual a reforma pode ser incompleta) e menor do que aproximadamente 400°C, já que temperaturas acima disso podem requerer materiais mais dispendiosos de construção. Mais preferivelmente, a temperatura de reforma é de aproximadamente 220°C a aproximadamente 350°C. No caso de catalisadores de reforma de álcool compreendendo uma fase ativa contendo cobre na superfície de uma estrutura de suporte não-metálica, a temperatura de reforma é preferivelmente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 220°C, a fim de impedir metanação indesejada e manter a seletividade. A temperatura da mistura de gás dentro da zona de reação de reforma e o catalisador dentro da zona de reação de reforma são tipicamente aproximadamente os mesmos.

É preferível operar o reformador aproximadamente abaixo de 3 atmosferas de pressão monométrica, primeiramente porque a configuração do reformador para operação a pressão alta impõe o uso de materiais mais dispendiosos ou mais pesados de construção (p.ex, para o invólucro e lâminas metálicas menos condutivas termicamente, e mais espessas, revestidas com catalisador de reforma de álcool). A pressão de saída do reformador é preferivelmente suficiente para permitir mistura controlada do gás reformado com ar ou outro gás contendo oxigênio na preparação da mistura de gás de entrada (por exemplo, combustível-ar), para introdução na câmara de combustão de um motor de combustão interna.

Em concretizações onde a mistura de gás de alimentação intro-

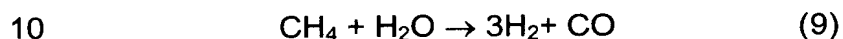
duzida na zona de reação de reforma do reformador compreende etanol, é preferido que o processo de reforma transcorra de acordo com a trajetória de reação a baixa temperatura mostrada em equações de reação (7) e (5) (após deslocamento opcional do equilíbrio água-gás quando água está presente na alimentação de etanol). Ou seja, mantendo a temperatura de reforma dentro da faixa preferida, não ocorre apreciavelmente decomposição de etanol de acordo com a trajetória da equação de reação (1), que é dominante em sistemas de reforma a vapor a alta temperatura. Assim, é preferido que a mistura de gás reformado de produto compreenda um componente hidrogênio, metano e um óxido de carbono, selecionado do grupo consistindo em monóxido de carbono, dióxido de carbono e misturas dos mesmos. Preferivelmente, os componente metano e óxido de carbono estão presentes em quantidades aproximadamente equimolares na mistura de gás reformado de produto. Razões molares de metano do componente óxido de carbono de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,25 são aproximadamente equimolares. Além disso, metanação indesejada é preferivelmente minimizada. Uma importante vantagem do catalisador de reforma preferido compreendendo uma fase ativa contendo cobre na superfície de uma estrutura de suporte de esponja metálica é que a metanação é dispensável sob as condições operacionais preferidas do reformador sob temperaturas de reforma de até aproximadamente 400°C.

Quando o combustível a álcool na mistura de gás de alimentação introduzida na zona de reação de reforma compreende etanol, é também preferido que a razão de produção de metano na mistura de gás reformado de produto seja no mínimo de aproximadamente 50% da razão de alimentação de etanol em uma base molar (ou seja, no mínimo de aproximadamente 50% de conversão de etanol em metano é obtida). Mais preferivelmente, pelo menos aproximadamente 60% de conversão de etanol em metano é obtida, mais ainda preferivelmente pelo menos aproximadamente 70% de conversão, pelo menos aproximadamente 80% de conversão, pelo menos aproximadamente 90% de conversão, e ainda mais preferivelmente pelo menos aproximadamente 95% de etanol na mistura de gás de alimen-

tação é convertido em metano no gás reformado em uma base molar. A mistura de gás reformado de produto compreende preferivelmente no máximo aproximadamente 10 mols por cento de acetaldeído e no máximo aproximadamente 20 mols por cento de etanol, mais preferivelmente no máximo aproximadamente 5 mols por cento de acetaldeído e no máximo aproximadamente 15 mols por cento de etanol. Para catalisadores contendo uma fase ativa com teor de cobre na superfície de uma estrutura de suporte metálica, são descritas cinéticas por Morgenstern et al. Em "Low Temperature Reforming of Ethanol over Copper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustainable Hydrogen for Transportation". Energy and Fuels, Vol. 19, Nº 4, PÁGINAS 1708-1716 (2005) como sendo uma função de taxa de alimentação de etanol, carregamento de catalisador, e temperatura de modo que as condições reformador podem ser facilmente determinadas e selecionadas com base em exigências de sistema de energia para produzir uma mistura de gás reformado de produto da composição desejada. De modo similar, esses parâmetros podem ser devidamente ajustados no caso de outros catalisadores de reforma compreendendo uma fase ativa contendo cobre na superfície de uma estrutura de suporte não-metálica para produzir uma mistura de gás reformado de produto da composição desejada.

Em outra concretização da presente invenção, um combustível a álcool é reformado em um processo de reforma de múltiplos estágios. Esse conceito é particularmente apropriado para aplicações estacionárias para a produção de combustíveis contendo hidrogênio através da reforma de álcoois. Em uma primeiro estágio a baixa temperatura do processo, o combustível contendo etanol é introduzido em uma primeira zona de reforma e fica em contato com um catalisador de reforma conforme descrito acima, compreendendo cobre na superfície de uma estrutura de suporte metálica termicamente condutiva sob uma temperatura de reforma aproximadamente abaixo de 400°C, preferivelmente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C, para produzir uma mistura de gás parcialmente reformado, compreendendo hidrogênio e metano de acordo com equações de reação (7) e (5) (após deslocamento opcional do equilíbrio água-gás se estiver pre-

sente água na alimentação de etanol). A mistura de gás reformado parcialmente da primeira zona de reação de reforma é então introduzida em uma segunda zona de reação de reforma e colocada em contato com um catalisador de reforma para reformar metano em hidrogênio e monóxido de carbono e produzir uma mistura de gás reformado preferivelmente substancialmente livre de metano. Tipicamente, a segunda zona de reação de reforma do processo de reforma é um estágio de reforma a vapor convencional de acordo com a equação de reação (9) e operado sob uma temperatura maior do que a temperatura mantida no primeiro estágio de reforma.



A reforma a vapor catalítica de metano e outros hidrocarbonos é bem-conhecido no estado da técnica e é tipicamente conduzida sobre catalisadores contendo níquel. A reação é altamente endotérmica e altas temperaturas, geralmente pelo menos acima de 700°C, são exigidas para obter conversões aceitáveis na segunda zona de reação de reforma. A reforma a vapor a alta temperatura de hidrocarbonos tal como ocorre no segundo estágio de reforma, é abordada por D.E. Ridler e M.V. Twigg em Catalyst Handbook, 2ª edição, M.V. Twigg Ed. Mason Publishing, Londres, páginas 225-282 (1996), sendo o relatório descritivo do mesmo incorporado aqui para fins de referência.

Toda a reação de reforma na primeira e segunda zona de reação de reforma é mostrada na equação de reação (1).

25 Opcionalmente, uma reação de deslocamento do equilíbrio água-gás pode ser empregada em uma concretização desse tipo resultando em toda a reação de reforma descrita na equação de reação (10).



30 Essa concretização de reforma de múltiplos estágios reduz a coqueificação que ocorre em reformadores a vapor de etanol a uma temperatura que opera de acordo com a equação de reação (1). Acredita-se que a coqueificação é causada por desidratação de etanol em etileno que forma rapidamente o coque. Sem fazer associação a qualquer teoria em particular, acredita-se que se o combustível etanol for primeiramente reformado resul-

tando em monóxido de carbono, metano e hidrogênio sob baixa temperatura, de acordo com a equação de reação (7) e o metano, além disso, reformado resultando em monóxido de carbono e hidrogênio em um estágio de reforma a vapor subsequente a elevada temperatura, de acordo com a equação de reação (9), a coqueificação poderá ser evitada ou substancialmente reduzida. Em um processo de reforma de etano de múltiplos estágios, a mistura de reformado a alta temperatura (ou porção do mesmo) que sai da segunda zona de reação de reforma pode ser usada para fornecer calor ao reformador a baixa temperatura, contendo a primeira zona de reação de reforma.

10 G. Design do Sistema de Energia a álcool reformado

A presente invenção realiza a utilização eficiente de um combustível a álcool em um sistema de motor de combustão interna para produzir energia mecânica e/ou elétrica. O sistema de motor de combustão interna pode produzir torque para dirigir um veículo ou em combinação com um gerador produzir energia elétrica. Em uma concretização, uma mistura de gás de alimentação, compreendendo o combustível a álcool é colocada em contato com um catalisador de reforma de álcool, conforme descrito acima (por exemplo, compreendendo cobre na superfície de uma estrutura de suporte metálica termicamente condutiva) em uma zona de reação de reforma de um reformador e reformado para produzir uma mistura de gás reformado de produto contendo hidrogênio. Uma mistura de gás de admissão, compreendendo a mistura resultante de gás reformado contendo hidrogênio e um gás contendo oxigênio (por exemplo ar), opcionalmente junto com combustível a álcool não-reformado, é introduzida e uma câmara de combustão (isto é, cilindro) de um motor de combustão interna e consumida para gerar energia e produzir uma mistura de gás de escape. Um efluente de gás de escape, compreendendo a mistura de gás de escape é descarregado da câmara de combustão do motor e colocado em contato térmico com a zona de reação de reforma para aquecer o catalisador de reforma ali a uma temperatura suficiente para suportar a reação de reforma de álcool e produzir a mistura de gás reformado de produto.

Em comparação com um motor abastecido com etanol líquido

não-reformado, motores de combustão interna abastecidos pela mistura de gás contendo hidrogênio, produzida pela reforma do combustível álcool de acordo com a presente invenção, podem ser operados com razões de compressão aumentadas e razões mais pobres de ar:combustível. Razões de compressão mais altas podem ser utilizadas, uma vez que hidrogênio, monóxido de carbono e metano são muito menos propensos para provocar estouros do que a gasolina. Assim, o motor pode ser operado mais eficientemente.

Os sistemas de energia a álcool reformado da presente invenção não incluem uma célula a combustível e a mistura de gás reformado contendo hidrogênio (após deslocamento opcional do equilíbrio água-gás, se estiver presente água na alimentação de álcool), é, ao invés disso, combinada com ar ou gás contendo oxigênio para formar a mistura de gás de admissão queimada no motor de combustão interna. Para maximizar os benefícios conexos da mistura de gás reformado contendo hidrogênio como um combustível para o motor de combustão interna, é preferido que pelo menos aproximadamente 80% do hidrogênio e outros componentes (por exemplo, metano no caso de reforma de etanol) obtidos na mistura de gás reformado de produto, seja introduzido no motor de combustão interna. Mais preferivelmente, pelo menos 90%, pelo menos 95%, ou substancialmente todo o hidrogênio e outros componentes obtidos na mistura de gás reformado de produto, seja utilizado como combustível no motor de combustão interna.

Tendo em vista que o sistema de energia, de acordo com a presente invenção, não inclui uma célula a combustível, é possível operar opcionalmente o motor com gasolina convencional ao invés de combustível a álcool. Isso permite que veículos sejam abastecidos com álcool, quando disponível, e com gasolina, caso não esteja disponível uma estação de abastecimento de álcool. Além disso, conforme discutido a seguir, enquanto o uso de álcoois reformados, particularmente etanol reformado, for preferido para o uso de álcoois líquidos, não-reformados como combustível de motor primário, devido a eficiência melhorada e partida a frio, pode ser desejada a operação que utiliza combustíveis a álcoois líquidos em um motor flex-

combustível, que usa o ciclo Miller ou Atkinson. O uso de combustível álcool líquido tal como o etanol, sem reforma, oferece eficiências volumétricas ligeiramente melhoradas em comparação com o uso de combustíveis a álcool reformado.

5 A operação de combustível flexível é feita mediante uso do ciclo Miller ou Atkinson, que habilita um motor de combustão interna de um sistema de energia que utiliza um ciclo de energia de quatro tempos, ser operado a razões de compressão reduzidas quando for usada gasolina e a razões de compressão aumentadas quando for usada mistura de gás reformado a álcool ou combustível a álcool líquido. Os ciclos de Miller e Atkinson geralmente são caracterizados pelo fato de eles habilitarem a razão de expansão para exceder a razão de compressão ali presente, aumentando a eficiência do sistema de energia.

15 Para ser capaz de operar em combustíveis a gasolina, álcool reformado ou álcool líquido, é necessário evitar razões de compressão que provoquem estouros. Isso pode ser feito operando no ciclo de Miller ou Atkinson com ajustes no tempo da válvula de admissão. No ciclo de Miller ou Atkinson, a válvula de admissão é deixada na sua posição de abertura ultrapassando o fim do curso de admissão (centro morto de fundo em espaço de ângulo de manivela). Quando o pistão começa o curso de compressão, a mistura de combustível - ar é empurrada para fora do cilindro para o coletor de admissão através da válvula de admissão. A compressão do gás começa somente depois de a válvula de admissão fechar. Assim, quando é operado em gasolina, é preferível fechar a válvula de admissão em um ponto que assegure que o limite de estouro não será ultrapassado. Tipicamente em misturas a gasolina, especialmente misturas contendo 90% de gasolina em volume (por exemplo, E10 ou gasolina não diluída por etanol) a razão de compressão não deve ser maior do que aproximadamente 10, embora isso dependa do índice de octano da gasolina.

30 Quando álcool reformado, especialmente etanol reformado é usado como combustível, a válvula de admissão é preferivelmente fechada mais cedo, possibilitando uma razão de compressão mais elevada para ser

usada. Um valor preferido é superior a aproximadamente 12, e, mais preferivelmente, em aproximadamente 14 (usado por Hirota et al. For reformed methanol).

Quando álcool, especialmente misturas contendo pelo menos 85% de etanol em volume (p. ex, E85 ou E100), é usado como combustível, a válvula de admissão é preferivelmente fechada mais cedo, possibilitando uma razão de compressão mais lata para ser usada. Um valor preferido é superior a aproximadamente 12, e mais preferivelmente, em aproximadamente 14 (usado por Hirota et al. Reformed methanol).

A razão de expansão não é afetada pelo ajuste de tempo da válvula, assim o sistema beneficiará das eficiências melhoradas associadas à razão elevada de expansão quando utilizados combustíveis a gasolina ou a álcool reformado. Porém, a razão de compressão aumentada usada com combustível a álcool reformado aumenta a quantidade de combustível no cilindro e, portanto, a energia.

Preferivelmente, o sistema de energia da presente invenção é capaz de controlar a duração do tempo que a válvula de admissão permanece na posição de abertura em resposta ao tipo de combustível enviado à(s) câmara(s) de combustão. Sensores de combustível (por exemplo, sensores de polaridade ou eletromecânicos) localizados em qualquer ponto ao longo da trajetória do combustível desde o reservatório até a câmara de combustão, podem ser usados para determinar o tipo de combustível que está sendo enviado às câmaras de combustão e podem ser do tipo e design comuns em veículos a flex-combustível, atualmente em operação.

Todos os motores de combustão interna operam com eficiência máxima em uma faixa ideal de carga e velocidade de motor. Motores que operam em correntes de alimentação ricas em hidrogênio, apresentam um nível otimizado relativamente amplo, conforme mostrado, por exemplo, nas publicações acima mencionadas de autoria de T.Hirota e Keller et al. Para obter a eficiência máxima sobre o ciclo de condução completo, sistemas de energia a álcool reformado, de acordo com a presente invenção, para aplicações veiculares e outras, incorporam preferivelmente tecnologias bem-

conhecidas no estado da técnica para manter a velocidade de motor e carga na faixa ideal acima tanto quanto possível do ciclo de condução.

Assim, em um modo preferido de operação, o trem de acionamento do veículo compreende uma transmissão continuamente variável ou "CVT". Transmissões continuamente variáveis, dentro dos limites, permitem que a razão da velocidade do eixo das rodas ou do eixo de acionamento em relação à velocidade do motor varie continuamente. CVTs melhoram a economia de combustível ao eliminar perdas do conversor de torque associadas a transmissões convencionais e ao permitir que o motor funcione a sua velocidade mais eficiente. Um concretização especialmente preferida utiliza a transmissão variável de Anderson, descrita na patente americana Nºs 6.575.856 e 6.955.620, seu teor integral aqui incorporado para fins de referência.

Outras técnicas, bem-conhecidas no estado da técnica, podem ser usadas para manter o motor de combustão interna a uma carga ideal por cilindro através do ciclo de acionamento. Um método consiste em rodar em marcha lenta alguns dos cilindros quando a demanda de energia for baixa. O outro, consiste em usar um trem de acionamento elétrico híbrido, do qual existe um número de exemplos comerciais, como o TOYOTA PRIUS ou FORD SCAPE. Um ou mais motores elétricos são usados para fornecer torque complementar quando a demanda de energia for alta. Os motores podem ser também usados para gerar energia via travagem regenerativa. Quando a demanda de energia é baixa, a energia do motor em excesso é usada para carregar a bateria acionando um alternador.

A combustão dos gases produzidos através da reforma de álcool de acordo com concretizações da presente invenção, especialmente CH_4 , CO e H_2 , reage ao problema da partida a frio que aflige sistemas que queimam diretamente combustível a álcool não-reformado. Em uma concretização preferida da presente invenção, é mantido um fornecimento de gás reformado a bordo do veículo. Esse fornecimento a bordo pode ser usado para abastecer o motor na partida e durante a operação subsequente até o reformador ter atingido temperatura operacional e pode ser empregado para pe-

riodos transientes de demanda alta de combustível tal como aceleração. O combustível é, preferivelmente, hidrogênio ou reformado de álcool contendo hidrogênio pois a combustão desses combustíveis produz um escape limpo, prevendo-se que ele não exija um conversor catalítico.

5 Um fornecimento a bordo de gás reformado pode ser feito aumentando-se o tamanho e taxa de pressão do reformador e provendo válvulas de admissão e de descarga de modo que a quantidade de gás reformado seja armazenada dentro do reformador quando o veículo estiver parado. Em um tal sistema, uma reação de metanação lenta pode ocorrer no reformador resultando na produção de uma mistura CH_4 e CO_2 . Essa configuração tam-
10 bém aumenta o tamanho e o peso do reformador, aumentando desse modo os custos e complicando a tarefa de assegurar um contato eficiente entre corrente gás de escape e o leito do catalisador do reformador.

Por esse motivo, é preferido prover um tanque se armazena-
15 mento de reformado a bordo e um pequeno compressor que possam ser usados para desviar uma pequena fração do reformado para o tanque de armazenamento conforme mostrado na figura 1. O reformado deve ser preferivelmente armazenado próximo à temperatura ambiente para aumentar a capacidade do tanque de armazenamento e melhorar a eficiência volumétrica do motor resultante do fornecimento do reformado ao motor a uma densi-
20 dade mais elevada. Adicionalmente, evitar temperaturas excessivas no tanque de armazenamento, previne a criação de pressão excessiva que possa causar a ruptura do vaso. Por esses motivos, o tanque de armazenamento é preferivelmente localizado em uma região do veículo que é exposta ao ar
25 ambiente e mantida a uma baixa temperatura tal como em ar do compartimento do motor. O tanque de armazenamento pode ser equipado com um dispositivo de alívio de pressão seguro como uma característica de segurança adicional.

Como uma alternativa ao armazenamento de reformado a bordo,
30 do, o leito do catalisador no reformador pode ser preaquecido a temperatura necessária para manter a reação de reforma por fonte elétrica ou termoquímica.

A figura 2 é uma representação esquemática de uma concretização de um sistema de energia a álcool reformado de acordo com a presente invenção, adequada para o uso em aplicações veiculares. Em uma concretização preferida, um turbocarregador ou supercarregador é empregado para pressurizar a mistura de ar e a alimentação de álcool reformado ao motor e a mistura combustível-ar é passada através de um "intercooler" (denominado "intercooler" 2 na figura 2) para reduzir sua temperatura antes da introdução no cilindro do motor. É preferido comprimir a mistura, ao invés de um pouco de ar como é convencional para combustíveis líquidos, pois isso permite que o reformador opere próximo à pressão atmosférica e melhore a mistura combustível-ar. O uso de misturas combustível-ar comprimidas como alimentação do motor aumenta a energia máxima disponível do motor. É além disso preferido usar um "intercooler" separado ("intercooler" 1 na figura 1), para resfriar o reformado de álcool antes de misturar com ar. O resfriamento do reformado de álcool pode ser executado mais eficientemente do que o resfriamento de uma mistura reformado-ar devido a elevada temperatura do reformado. Em uma concretização preferida da presente invenção, a alimentação a álcool é usada para resfriar o reformado de álcool no "intercooler" 1.

Conforme discutido acima, a válvula de admissão é preferivelmente deixada aberta até um pouco após o início do curso de compressão no cilindro, que tem o efeito de forçar um pouco da carga combustível-ar de volta ao coletor de admissão. Esse modo de operação, conhecido como ciclo de Miller, é preferido por duas razões. A primeira é que combustíveis gasosos deslocam volume que podem, de outra maneira, serem ocupados com ar se for empregado um combustível líquido. Quando é exigida energia máxima do motor, a prática usual é empregar uma razão ar:combustível estequiométrica de modo geral. Quando são usados combustíveis gasosos tais como um reformado de álcool, é exigida uma pressurização da carga para obter potência de pico similar àquela de um motor a combustível líquido. A segunda razão é que sem o "intercooler", a carga combustível-ar pode ser quente devido ao calor introduzido durante a reforma do álcool e a turbo-

compressão do ar. A carga quente é mais propensa a detonar prematuramente. Operação sem turbocarregador (o ciclo de Atkinson) ou sem fechamento retardado da válvula de admissão também são concretizações da invenção, mas o primeiro sacrifica um pouco de potencia de pico e o último um pouco da eficiência em comparação ao ciclo de Miller. Tanto o ciclo de Miller como o ciclo de Atkinson melhoram a eficiência em carga parcial, ao eliminar perdas de estrangulamento.

Uma importante vantagem dos ciclos de Miller e de Atkinson é que eles permitem que o motor opere em gasolina convencional sem estouros. Formulações típicas de gasolina provocam estouros em razões de compressão acima de 10, mas é preferível operar combustível de reformado de etanol e etanol líquido a razões de compressão mais altas a fim de melhorar a eficiência. Assim, quando a gasolina é usada para abastecer o motor, é preferível deixar a válvula de admissão aberta mais tempo após o início do curso de compressão a fim de reduzir a razão de compressão a um valor adequado para gasolina.

Em uma concretização preferida, um sistema de energia configurado para operar em combustível a álcool líquido, é provido combustível a álcool reformado e misturas dos mesmos. O sistema inclui um reformador de tamanho menor do que um reformador usado em um sistema que gerou energia somente do álcool reformado. Em concretizações onde etanol é o combustível reformado, o sistema opera tipicamente em etanol reformado na partida e em pontos no ciclo de acionamento perto de aproximadamente 1500 rpm. Quando a energia mais alta é solicitada do motor, o sistema opera em combustível não-reformado. Esse design de sistema apresenta muitas vantagens sobre outros designs, a saber o custo capital reduzido do reformador de menor tamanho, tempo reduzido para o reformador atingir temperatura operacionais suficientes para manter a reação de reforma e a capacidade de atingir eficiência volumétrica elevada sem a necessidade de turbocarregador. Eficiência volumétrica melhorada também permite um tamanho menor do motor de combustão interna. Por exemplo, de acordo com uma concretização preferida da presente invenção, em que a mistura de gás de

admissão compreende reformado de etanol compreendendo hidrogênio e metano e o combustível etanol não-reformado, a razão molar de etanol em relação ao metano na mistura de gás de admissão é de pelo menos cerca de 10 e em uma outra concretização, a razão molar de etanol em relação ao metano na mistura de gás de admissão é inferior a aproximadamente 0,4

Em uma concretização preferida, o motor é ligado mediante ignição por centelha. O uso de ignição por centelha provê mais combustão consistente e segura, particularmente quando se usa gasolina como combustível, e permite que o tempo do motor seja ajustado quando o combustível é variado.

Em uma concretização preferida, ignição a jato é utilizada para possibilitar uma ignição confiável e combustão completa utilizando-se combustível de etanol reformado em razões pobres ar:combustível. Tais sistemas são bem-conhecidos no estado da técnica como uma técnica para ampliar o limite operacional estável pobre e são discutidos por Heywood em Internal Combustion Engine Fundamentals (McGraw Hill, Nova York, 1988) nas páginas 447-50. A ignição ocorre em uma cavidade pré-câmara, contendo fonte de centelha, que é fica em comunicação fluida com o resto do cilindro (isto é, em relação à câmara principal de combustão), através de um orifício ou bocal. Uma concretização particularmente preferida, enriquece a pré-câmara com reformado de álcool quando o motor está operando em um combustível a álcool reformado.

Um exemplo de um sistema de ignição a jato de chama sendo que a mistura de gás da pré-câmara a mistura de gás de admissão da câmara de combustão são fornecidas de porções da mistura de gás de reformado de produto, aparece ilustrado na figura 3. A mistura de gás de reformado de produto é produzida em curso ascendente do sistema de ignição através do contato de uma mistura de gás de alimentação compreendendo combustível a álcool com um catalisador de reforma (por exemplo, catalisadores conforme descritos acima compreendendo uma fase ativa contendo cobre na superfície de um suporte cerâmico ou não-metálico, preferivelmente uma estrutura de suporte de esponja metálica) em uma zona de reação de reformador.

Com referência a figura 3, uma passagem 1 de admissão auxiliar conecta a saída do reformador com uma válvula de admissão auxiliar 2, que é conectada à pré-câmara 3 equipada com um plugue de centelha 4. A pré-câmara 3 fica em comunicação fluida com a câmara principal de combustão. Durante a admissão, a válvula auxiliar de admissão 2 fica aberta, produzindo uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e uma porção da mistura de gás de reformado de produto para passar através da pré-câmara 3, chegando na câmara principal 5. Isso resulta na purga da pré-câmara. A mistura de gás de reformado de produto pode, alternativamente, ser conduzida à câmara principal 5 através da válvula de admissão 7. A válvula auxiliar 2 (e válvula de admissão 7 se usada) é fechada antes de iniciar o curso de compressão. Durante a compressão, a mistura de gás de reformado de produto na câmara principal de combustão 5 do cilindro é forçada para dentro da pré-câmara e preferivelmente trazendo a composição de pré-câmara a uma composição levemente rica de estequiometria no momento da descarga de centelha. A chama que se desenvolve na pré-câmara 3 após descarga causa uma elevação na pressão que, sucessivamente, força um ou mais jatos de chama hidrogênio-ricos na câmara principal 5, assegurando uma combustão rápida e completa do mistura de gás de admissão ali.

Em uma concretização especialmente preferida, a mistura de gás da pré-câmara compreende reformado de etanol contendo hidrogênio e metano e a mistura de gás de admissão compreende oxigênio e combustível. A variedade de combustíveis pode ser selecionada para o uso na mistura de gás de admissão, incluindo, por exemplo, composições de reformado de álcool, álcool líquido não-reformado, álcool líquido/misturas de água (por exemplo, E10 ou E85) e gasolina. Em concretizações onde o combustível usado na mistura de gás de admissão é diferente da mistura de gás da pré-câmara (isto é, é diferente de reformado de etanol), é preferido que a mistura de gás de admissão seja fornecida à câmara principal 5 através da válvula de admissão 7 ao invés da válvula 2 de admissão auxiliar.

O abastecimento do sistema de ignição a jato com combustíveis

líquidos, tais como etanol e gasolina, é também viável, porém no caso em que o combustível líquido for preferivelmente fornecido à pré-câmara via um injetor de combustível.

5 A figura 4 mostra um sistema de energia a álcool reformado que utiliza ignição a jato. Um leito de deslocamento água-gás não está incluído como no sistema de energia mostrado na figura 2, em que se presume que o veículo opera em etanol com um baixo teor de água e que não existe turbo-carregador. O fluxo de reformado para o jato e o coletor de admissão é controlado por válvulas variáveis 9,10. O resto do sistema opera de acordo com
10 o sistema mostrado na figura 2 e descrito aqui.

Quando a ignição a jato permite combustão pobre de álcoois, ela é particularmente útil em um sistema de energia configurado para operar não só em combustível a álcool líquido como em combustível a álcool reformado e que emprega um reformador de tamanho menor do que um reformado de um sistema que gera energia a partir somente do álcool reformado
15 conforme descrito acima. K. Wakai et al. Em Effect of Small Hydrogen Jet Flame on Argumentation of Lean Combustion, SAE Paper 931943, 1993, demonstra o uso de ignição a jato a hidrogênio para manter combustão segura de methanol sob condições muito pobres, por exemplo, com um ϕ igual a aproximadamente 0,5. Jatos a hidrogênio com um ϕ igual a 0,5, 1,0 e 2,0
20 são gerados por ignição da mistura de H_2O_2 em uma pré-câmara com um volume de 1% do volume principal. K. Wakai et al. Relata que o ignidor a jato a hidrogênio inflama com segurança a mistura muito pobre e resulta em combustão mais completa e mais rápida.

25 Para conseguir o mesmo efeito com um sistema de reformado de etanol, é necessária uma pré-câmara mais ampla devido à velocidade de chama significativamente mais baixa. O motor (CVCC) de Combustão Controlada por Vortex Composto da Honda usou ignição a jato com pré-câmaras mais amplas e uma mistura gasolina-ar relativamente combustível-rica. T. Date et al. relata o uso de pré-câmaras com um volume de 4%, 7,3% e 16%
30 do volume de combustão total em Reserach and Development of the Honda CVCC Engine, SAE paper 740605, 1974. De acordo com os autores a razão

ideal de combustível para a pré-câmara para o combustível total é de 40% no estado parado e 35% a 50 mph.

Assim, reformado fornecido através da pré-câmara é preferivelmente de 5 a aproximadamente 20% do valor de combustível a elevada carga. Isso resulta em eficiência volumétrica melhorada conforme comparado ao sistema de energia onde todo o combustível é reformado. Em cargas mais baixas o reformador pode fornecer uma facção mais alta do combustível.

O restante da entrada de combustível pode ser composto de um combustível líquido, preferivelmente um álcool e mais preferivelmente etanol. O combustível líquido é introduzido através do coletor de admissão com uso de um carburador ao invés de injeção de combustível, uma vez que este possibilita o uso do ciclo de Atkinson e fornece a flexibilidade para usar tanto gasolina como etanol com combustível líquido.

De acordo com uma concretização preferida, o etanol reformado, sendo adicionalmente usado para ignição a jato, é acrescentado ao coletor de admissão. De acordo com E.J. Tully et al. em Lean-Burn Characteristics of a Gasoline Engine Enriched with Hydrogen from a Plamatron Fuel Reformer, SAE paper 2003-01-630, 2003 e Z. Ivanic et al. em Effect of Hydrogen Enhancement on Efficiency and NO_x, Emissions of Lean and EGR-Diluted Mixtures an in SI Engine, SAE paper 2005-01-0253, 2005, misturas de gasolina e 15-30% de gasolina reformada (CO, H₂, e N₂) com ignição normal são conhecidas para queimar misturas mais pobres com maior eficiência do que gasolina comum. Ganhos de eficiência similares são esperados no caso do etanol. Um versado na técnica pode otimizar experimentalmente o split entre etanol reformado para jato e etanol reformado para coletor de admissão, acima da velocidade e mapa de carga.

Em uma outra concretização preferida, a mistura de combustível-ar está sujeita a combustão de carga estratificada. Em uma outra concretização preferida, a mistura combustível-ar não é queimada por ignição por centelha, mas antes a ignição é obtida através do uso de Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI - Ignição de Compressão de Carga Ho-

mogênea) conforme descrito, por exemplo, por A.O. zur Loye et al. na patente americana Nº 6.915.776. HCCI é bem-conhecida no estado da técnica como um método para utilizar misturas combustível-ar bem misturadas, tais como aquelas produzidas na prática da presente invenção. Eficiência térmica elevada pode ser obtida pelo uso de HCCI com controle próprio de variáveis operacionais tais como razão equivalente, conforme definido por Loye et al.

H. Operação de Sistema de Combustível

1. Operação normal

Novamente com referência à figura 2, aparece ilustrada uma configuração preferida de acordo com a presente invenção. Se a temperatura ambiente for suficientemente alta para a volatilização adequada do combustível a álcool (por exemplo acima de aproximadamente 15°C para etanol), então o sistema de energia é iniciada de modo similar em um veículo convencional. Válvula V3, V4, V5, V7 e V8 são fechadas e válvula 6 é totalmente aberta. Se o veículo estiver operando em combustível a álcool, então a válvula V1 será fechada, a válvula V2 será aberta, e o álcool ser fornecido ao carburador através da bomba de combustível líquido. Se a gasolina tiver que ser usada na partida, a válvula V1 será aberta e a válvula V2 será fechada, e a gasolina será fornecida ao carburador através de uma bomba de combustível líquido. O sistema de energia da figura 2 pode ser configurado sem uma fonte de gasolina sem com isso abandonar o escopo da presente invenção.

Independentemente se for usado combustível a álcool ou gasolina, o escape do motor é forçado pelo reformador para aquecê-lo a temperatura desejada o mais rápido possível. Quando a temperatura operacional é atingida, válvulas variáveis V6 e V7 são devidamente ajustadas para regular o fluxo de gases de escape através do corpo do reformador e manter a temperatura operacional desejada na zona de reação de reforma ali presente.

2. Partida a baixas temperaturas ambiente

Se a temperatura ambiente for muito baixa para ligar o motor com segurança, então o motor será ligado com as válvulas V1, V2, V3, V4,

V7 e V8 fechadas e a válvula V6 totalmente aberta. O combustível gasoso do tanque de combustível gasosos é medido utilizando-se a válvula V5, misturado com ar e usado como combustível de partida. Logo depois do motor ter sido ligado, o combustível líquido (gasolina ou álcool) é fornecido ao carburador, a válvula 5 é fechada e a partida normal é resumida.

3. Estado estacionário em combustível a álcool reformado

Assim que o reformador tenha atingido a temperatura operacional, a válvula 3 é aberta (válvula 4 permanece fechada) e o álcool é bombeado para dentro do reformador através da bomba do reformador (não mostrada). Quando a pressão no reformador atinge o valor de cálculo, a válvula V4 da mistura de gás de álcool reformado é parcialmente aberta e a partir daí a válvula variável V4 é usada para medir o gás reformado no sistema de admissão de combustível. Nesse momento, a bomba de combustível líquido é interrompida, as válvulas V1 e V2 são fechadas, e a bomba do reformador é controlada para manter a pressão desejada no reformador. Conforme mostrado na figura 2, a mistura de gás de álcool reformado é passada através de um estágio de deslocamento água-gás contendo um catalisador adequado (leito WGS) antes do gás de reformado ser introduzido no sistema de admissão de combustível. O leito do catalisador para deslocamento água-gás pode ser dispensado, se desejado, por exemplo, se o combustível a álcool compreender etanol anidro.

Opcionalmente, durante a operação em estado estacionário, um pouco do gás reformado pode ser usado para recarregar o tanque de combustível gasoso através do compressor e abrindo-se a válvula V8. Se for operado dessa maneira, é preferível usar um combustível a álcool contendo menos do que um mol de água por mol de álcool, para impedir a condensação de água no tanque de combustível gasoso.

4. Operação em marcha lenta em combustível a álcool reformado

Conforme podemos observar na figura 7, temperaturas de escape do motor em marcha lenta em baixa são menores do que aquelas em demanda de energia maior. Assim, pode ser conveniente para o escape do motor para desviar o contato térmico com o reformador sob condições de

marcha lenta a fim de não esfriar o leito do catalisador. De acordo com uma concretização preferida, a válvula V6 é fechada e a V7 é aberta durante condições de marcha lenta de forma que o escape desvie o reformador.

5. Operação em estado estacionário em gasolina

5 Se o tanque de combustível a álcool estiver vazio, o sistema continua a operar abastecido com gasolina fornecida através da bomba de gasolina ao carburador.

10 O versado na técnica poderá pretender que a presente invenção seja usada em conjunção com uma grande gama de tecnologia de motor e trens de acionamento, indo além do que foi descrito. Por exemplo, o uso de motores rotatórios, injeção direta de álcool ou gasolina nos cilindros, a indução por redemoinho no cilindro para melhorar a velocidade de combustão, e o uso de outros ciclos de motor, tais como o ciclos de Westport, são todos viáveis utilizando-se álcoois reformados de acordo com a presente invenção.

15 Na medida que for preferido que a configuração do sistema a álcool reformado e operação do sistema de combustível sejam executadas com catalisadores de reforma de álcool descritos acima, tais configurações e operações não são limitadas a tais catalisadores, sendo compatíveis com outros catalisadores de reforma.

20 Os exemplos a seguir possuem caráter apenas ilustrativo e de explanação da presente invenção. Esta invenção, portanto, não é limitada a qualquer dos detalhes nesses exemplos.

Exemplo 1 - Deposição de cobre de um preaquecedor em aço inox para reforma de etanol

25 Esse exemplo descreve deposição de cobre de um preaquecedor usado para aquecer uma corrente de etanol em curso ascendente do leito do catalisador para suprimir reações laterais catalisadas pelo aço. O preaquecedor apresenta um comprimento verticalmente montado de tubos inox 316 (1/2" o.d.(1,27 cm), 3/8" i.d (0,95 cm) aquecido com calefator de bobina. Em operação, o etanol é bombeado através de um tubo (1/8" o.d. 30 (0,32 cm) também envolto ao redor do calefator. O etanol então passa dirigido para cima através do preaquecedor. O calefator é controlado por um con-

trolador de temperatura que detecta a temperatura do gás presente no preaquecedor.

A deposição de cobre foi aplicada a um tubo preaquecedor 316 SS (100 g) através de uma bomba peristáltica para circular um banho de deposição de cobre simples através dele. O banho era composto de CuCl_2 (5,37 g) acidificado com HCl concentrado (15 g) em água deionizada (135 g) para remover óxidos e permitir que toda a superfície interna do tubo seja revestida. O banho continha um total de 2 g de metal cobre. A mistura foi circulada através do banho por duas horas. A cor azul descorou e foi substituída por um verde profundo, provavelmente devido a níquel deslocado por cobre. Verificou-se um depósito de cobre grosseiro, porém uniforme no lado interno do tubo.

Exemplo 2 - Deposição de cobre em escala ampliada de esponja de níquel com secagem

Esse exemplo demonstra que a deposição de cobre de um suporte de esponja de níquel por deposição de deslocamento eletromecânico pode ser eficientemente conduzida em altos carregamentos de sólidos. O uso de altos carregamentos de sólidos reduz o custo de produção de catalisador melhorando a produtividade do processo e reduzindo o volume de água residual. Para reduzir ainda mais o custo, a quantidade de cobre usada na segunda etapa (ácida) do processo de deposição foi diminuída de 25% para 10% da massa de substrato de esponja de níquel.

A quantidade de NaOH usada foi reduzida de 1,5 equivalentes para 1,0 equivalentes (com base na quantidade de cobre no banho de deposição). Foi usado tampão de ácido glucônico suficiente para fornecer os prótons necessários para desproporcionar o Cu_2O formado na primeira etapa:



Esse exemplo também mostra que o catalisador de esponja de níquel revestida em cobre pode ser secado e conseqüentemente manuseado com segurança. Quando seco, o catalisador não apresenta comportamento pirofórico. Recomenda-se o uso de uma máscara antipoeira no manuseio de catalisador seco.

O pó de níquel de Raney (673g, grau 42000) foi pesado pelo método de Archimedes em um copo de 4 litros, utilizando-se um fator de densidade de 1,16. Na primeira etapa do processo de deposição, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (661 g, 25% em peso de cobre com relação ao substrato); mistura
5 de material do VWR e Mallinckrodt), e Versene 100 (2911 g, 1,1 equiv. da Na_4EDTA , Dow via Espectro) foram combinados e agitados para dissolver o sulfato de cobre. O excesso foi decantado do níquel de Raney e adicionada a mistura de cobre-EDTA. Depois, 50% de NaOH (212 g, 1,0 equiv.) foi adicionado em gotas durante 38 minutos durante agitação com um agitador superior.
10 O pH aumentou de 9,1 para 11,6. No fim da adição, a pasta ocupou 3,4 litros para um substrato na razão peso:volume de 19,8%.

O sobrenadante azul profundo foi decantado e o copo envolto com um filme de aquecimento. Na segunda etapa do processo de deposição, 50% de ácido glucônico (1038 g, 1,0 equiv. com relação ao cobre adicionado na primeira etapa, espectro), e água (1 litro), ambos aquecidos, foram adicionados ao copo e a agitação iniciada. Uma solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (264 g, 10% em peso de cobre com relação ao substrato) em água (1 litro) foi adicionada em gotas durante 82 minutos com aquecimento e agitação contínua. O pH caiu de 3,3 para 2,4. As temperaturas iniciais e finais
15 foram 56°C e 70°C, respectivamente. O volume final foi de 3,4 litros, que corresponde àquele na primeira etapa.
20

O sobrenadante verde-azul foi decantado e o catalisador lavado duas vezes com água deionizada. A lavagem foi conduzida adicionando-se água a um volume pastoso de 3,4 litros, agitando brevemente, e depois estabelecendo o catalisador e decantando o sobrenadante. A segunda lavagem apresentou um pH de 4,0 e estava mais limpa. O catalisador apresentou inicialmente uma cor cobreada brilhante, porém parcialmente escurecida passando a uma cor marrom cobreado durante a decantação.
25

O catalisador foi então transferido para um copo de 800 ml, onde ocupou 350 ml. Ele foi secado durante a noite a 120°C sob 24" Hg (610 mm Hg) de vácuo com purga de nitrogênio. O catalisador de cor cobreada foi transferido ao ar livre para um frasco. Ocorreu um pouco de aquecimento e
30

foram observadas algumas centelhas. 679 g de catalisador foram recuperados.

Para possibilitar que a superfície do catalisador seja passivada por oxigênio em uma via controlada sem superaquecimento, o frasco de catalisador foi evacuado, preenchido novamente com argônio e tampado com frouxidão. O frasco de catalisador foi colocado em um copo de água para resfriar o frasco quando entrou ar lentamente no frasco de catalisador. A cor do catalisador descorou levemente. Depois de meia hora, o vasilhame foi removido do banho de água. A capa foi deixada solta por mais uma hora, mas não se verificou aquecimento, então o frasco foi tampado para armazenagem. Não se observou aquecimento ou outra mudança de cor do catalisador quando o catalisador foi armazenado em ar sob temperatura ambiente.

Análise elementar do catalisador secado por Espectometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) determinou que sua composição é: 67,8% de Ni, 29,6% de Cu, e 2,7% de Al. O catalisador secado adensou a uma densidade de $1,8 \text{ g/cm}^3$.

Exemplo 3 - Reforma de etanol com e sem um preaquecedor revestido de cobre

Etanol anidro foi reformado sobre níquel de Raney revestido por cobre seco (2,5 g) produzido pelo processo do exemplo 2 a 280°C e a uma taxa de alimentação de 0,07 ml/min. O preaquecedor usado em curso ascendente do leito do catalisador não era revestido de cobre. A coqueificação provocou contrapressão do desenvolvimento no preaquecedor, forçando o experimento a ser concluído depois de 36 horas.

O preaquecedor obstruído foi substituído por um tubo em aço inox revestido por cobre preparado pelo processo do exemplo 1. Etanol anidro foi reformado por 118 horas com o mesmo catalisador a uma temperatura de 280°C sob uma taxa de fluxo de 0,07 ml/min. O catalisador não foi substituído. Não se observou coqueificação. A pressão manteve-se abaixo de 0,02 MPa manométrico (3 psig) (144 mm Hg indicado) a passagem de etanol aumentou de 4 a 16% durante as primeiras 75 horas e depois atingiu um platô.

Exemplo 4 - Reforma de E85 com um preaquecedor revestido por cobre

O experimento no exemplo 3 foi conduzido mas a alimentação foi trocada para um combustível E85 simulado. O simulante E85 era uma mistura de 85% de etanol absoluto e 15% de n-pentano em uma base volumétrica (8,2% de pentano sobre uma base molar). O pentano passou pelo reformador sem reação. Não se observou novos picos através da cromatografia a gás e a concentração de descarga de pentano foi de 8%, indicando que o pentano não foram consumido. O experimento foi prosseguido para um tempo de execução total de 125 horas (220 horas no total com 75 horas correspondentes à execução revestida por cobre do exemplo 3). A pressão manteve-se abaixo de 0,02 MPa manométrico (3 psig) (indicado 155 mm Hg) e desativação lenta continuou com passagem de etanol chegando a aproximadamente 21% no final da execução.

Exemplo 5 - Ativação de um filme de liga de níquel de Raney

Esse exemplo descreve a ativação de um filme de liga de níquel de Raney (50% de alumínio, 50% de níquel) revestido com uma folha de níquel de 38 μ m (CERAM, Stoke-on-Trent, Grã Bretanha). O carregamento nominal de liga de níquel de Raney na folha foi de 0,070 g/cm². As folhas revestidas com liga de níquel de Raney eram de 12 cm de largura e cortadas em comprimentos de 30-40 cms. A preparação das folhas metálicas revestidas de liga de Raney é descrita por P.Haselgrove e N. J.E. Adkins em Ceramic Forum International cfi/Ber. DKG 82 (2005) Nº 11 E43-45.

A ativação foi conduzida em um tanque de desenvolvimento de vidro (7 cm x 27,5 cm em seção transversal) para cromatografia de camada fina. Para evitar a necessidade a flexão da folha revestida de liga de níquel de Raney, uma peça (31 cm de comprimento e 12 cm de largura) foi cortada em duas (17 cm x 12 cm e 14 cm x 12 cm) e as duas peças colocadas no tanque de desenvolvimento de vidro. O peso inicial da folha revestida de liga de níquel de Raney foi de 38,76 g. A quantidade total de liga de Raney na folha foi calculada como sendo 26 g. Gelo (1100 g) foi adicionado ao tanque seguido por 50% de NaOH (400 g). Água (1200 ml) foi adicionada para elevar o nível de água acima do topo do filme.

A folha foi mantida no tanque por seis horas durante as quais o banho esquentou atingindo a temperatura ambiente e a evolução de hidrogênio ficou estacionária. A cor do filme da liga de níquel de Raney escureceu bastante. Depois de passadas seis horas, o líquido foi drenado do tanque e substituído por água (aproximadamente 2 litros a 85°C), promovendo borbulhamento apesar da ausência de base, seguido imediatamente pela adição de 50% NaOH (200 g). A evolução de gás aumentou dramaticamente após adição de base, porém não houve espumação. Gradualmente, a evolução de gás diminuiu. Após 20 minutos, foram adicionados mais 50% NaOH (600 g) ao tanque. Isso levou a um aumento na evolução de hidrogênio de modo similar ao que ocorreu durante a primeira adição de base. Em quatro horas após primeira adição de base, a evolução de hidrogênio apresentou lentamente uma baixa taxa. Os filmes eram flexíveis.

O tanque de vidro foi então drenado e as folhas ativadas lavadas duas vezes no tanque com água deionizada (DI). A mais fina das duas peças de folha foi intensamente lavada sob torneira de água deionizada e cortada em duas peças. Uma peça foi armazenada em uma jarro de vidro sob água e a outra peça secada durante a noite a 120°C sob 24" Hg (610 mm Hg) de vácuo com purga de nitrogênio. A mais larga das duas peças originais de folha foi usada para a deposição de cobre no exemplo 6.

O catalisador ativado raspado da folha apresentou o seguinte teor de metal normalizado conforme determinado pelo ICP-MS: 90,5% de Ni, 9,4% de Al e 0,16% de Fe. A ativação das folhas revestidas com liga de níquel de Raney e observações aparecem resumidas na tabela 1 abaixo.

Tabela 1

Tempo (min)	Temp. °C)	Notas
0	-4	Tempo zero é o tempo de adição de NaOH e água
1	+8	Borbulhamento lento
2	+11	
15	+9	

Tempo (min)	Temp. °C)	Notas
40	+5	Gelo derretido, borbulhamento primariamente do fundo de filmes
60	+5	Borbulhamento acelerando
105	+7	Borbulhamento ainda vigoroso
165	+11	Zona rica em bolhas de aproximadamente 4 cm do fundo dos filmes
300	+21	Ainda existe borbulhamento, folhas ainda firmes, superfície da liga está escura
360	+20 → 85	Líquido drenado e NaOH diluído a quente adicionado, evolução vigorosa de H ₂ , decaindo um pouco ao passar do tempo
380	75	600 g de 50% NaOH adicionados, evolução de H ₂ aumenta
420	58	Borbulhamento quase acabando, filmes são flexíveis, tanque drenado

Exemplo 6 - Deposição de cobre do filme de liga de níquel de Raney em folha de níquel

Esse exemplo descreve uma deposição de cobre do filme de liga de níquel de Raney ativado em folha de níquel preparada no exemplo 5.

- 5 A peça mais larga da folha ativada (17 cm x 12 cm) foi lavada sob torneira de água deionizada e transferida para um copo de 1 litro. Ela então foi completamente submergida em água deionizada para protegê-la do ar e preservada durante a noite.

- 10 Para evitar a danificação da folha, um agitador magnético (Ika-mag REO) foi usado ao invés de um agitador superior. A barra de agitação foi levemente atraída para o filme devido ao ferromagnetismo de níquel, mas o agitador apresentava um magneto suficientemente potente para prender a barra de agitação no centro do copo, enquanto a folha foi enrolada para conformar a parede do copo à superfície de Raney voltada ao interior.

- 15 CuSO₄.5H₂O (6,21 g, 20% em peso de cobre com relação ao filme de Raney ativado conforme acima calculado), Versene 100 (27,4 g, 1,1

equivalentes de Na_4EDTA com base em cobre no banho de deposição) e água deionizada (700 ml) são combinados e aspergidos com nitrogênio. O copo contendo a folha foi drenado e a solução de cobre adicionada imediatamente. O copo foi completado com água deionizada (cerca de 200 ml, não nitrogênio-aspergido) para submergir completamente a folha. NaOH a 2,5N (15 ml, 1,5 equivalentes), foi adicionado em gotas enquanto era agitado por 48 minutos. O pH aumentou de 11,7 para 12,7. O lado ativado da folha adquiriu uma cor cobreada. O sobrenadante azul foi decantado no copo envolto com fita de aquecimento.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7,76 g, 25% em peso de cobre com relação ao filme de Raney ativado) foi dissolvido em água (100 ml) e adicionado ao funil gotejador. A mistura quente de 50% de ácido glucônico (37 g, 3 equivalentes), NaOH a 2,5N (12 ml) e água (400 ml) foi adicionada para cobrir a folha (aproximadamente 500 ml). Na mistura foi aspergido nitrogênio. A temperatura inicial era 45°C e o pH inicial era 3,3. Foi aplicada energia à fita de aquecimento, e a solução de cobre adicionada em gotas durante 70 minutos durante agitação. A solução desenvolveu progressivamente um verde profundo. O pH final era 3,2 e a temperatura final era 71°C. O sobrenadante verde foi decantado e a folha em cobre brilhante lavada e armazenada em água deionizada. O lado reverso (folha) também foi revestido em cobre.

O catalisador raspado da folha apresentou o seguinte teor de metal normalizado conforme determinado pela ICP-MS.: 48,4% de Ni, 47,0% de Cu, 4,50% de Al e 0,11% de Fe. Baseado em dados elementares de análise, a folha abrangeu aproximadamente 0,046 g/cm² de catalisador ativado.

Exemplo 7 - Reforma de Etanol utilizando-se filme de liga de níquel de Raney revestido por cobre em folha de níquel

Esse exemplo descreve o teste do catalisador de filme de liga de níquel de Raney revestido por cobre em folha de níquel preparada no exemplo 6 quanto à atividade de reforma de etanol. O diagrama esquemático do equipamento de reforma usado para testar a atividade aparece ilustrado na figura 5 e descrito por Morgenstern ET I. em "Low Temperature reforming of Ethanol over Cooper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustai-

nable Hydrogen for Transportation", Energy and Fuels, vol. 19, Nº 4, páginas 1708-1716 (2005).

Um retângulo (11 cm x 6 cm, 5,99 g integral) foi cortado do centro da folha revestida de cobre preparada no exemplo 6 e as arestas não cortadas foram cortadas. O retângulo foi enrolado bem longitudinalmente (isto é, para fazer um círculo de 6 cm de comprimento) e inserido no tubo de reforma apresentando um diâmetro interno de 9,5 mm (0,375 polegadas) do equipamento com o lado do catalisador voltado para o interior. A bobina se ajusta facilmente no tubo e ao redor 3,2 mm (0,125 in.) par térmico localizado no centro do tubo. O par térmico não estendeu os 6 cm inteiros, então o espaço aberto foi preenchido parcialmente com uma roda em aço inox com diâmetro de 3,2 mm (0,125 polegadas). O reformador foi conectado ao preaquecedor e lavado com jato de nitrogênio durante a noite.

O reformador foi colocado na temperatura sob fluxo de nitrogênio antes de iniciar a alimentação de etanol-água. Uma mistura de 70% de etanol em água (mol H₂O;mol de etanol = 1,1) foi usada como solução de alimentação e preparada adicionando-se água a etanol de teor alcoólico 100% (comercializado por Aaper, Shelbyville, KY). A solução de alimentação etanol-água foi fornecida ao reformador com uma bomba seringa.

O catalisador foi mantido sob condições substancialmente isotérmicas (dentro 1°C) pelo uso de dois aquecedores. A alimentação etanol-água fluiu dirigida para cima através do preaquecedor, que foi controlado para manter a temperatura de alimentação na entrada para o leito de catalisador no valor desejado. Um cabo aquecedor, alinhado com o leito do catalisador, fornecido o calor de reação e mantida a temperatura de descarga igual à temperatura de admissão do leito do catalisador.

Uma válvula Valco de seis portas foi usada para amostras diretas do efluente do reformador para a porta de injeção de um cromatógrafo (Varian 3400 GC) equipado com um detector de condutividade térmica. Foi usada uma coluna (Alltech) de revestimento Hayesep D 10 3,05 m x 3,2 mm x 2,2 mm (ft.x 0,125 in. X 0,085 in.).

A taxa de fluxo e temperatura foram variadas pelas primeiras 30

horas até um ponto operacional de 0,1 ml/min (correspondente a 1,318 mmoles de etanol/min) e 320°C foi escolhido. Sob essas condições, aproximadamente 10% de etanol mantidos não reagidos, permitindo monitorar a desativação do catalisador. Houve evidência de um pouco de metanação, provavelmente catalisada pelo níquel exposto no lado da folha oposta ao catalisador. Em um reformador automotivo, o níquel exposto no lado reverso da folha não pode ficar em contato com a mistura de alimentação de etanol (ele fica em contato com o escape), assim essa observação não é preocupante.

Após aproximadamente 100 horas em corrente, a pressão começou a aumentar e o experimento foi terminado. Antes desse intervalo, a pressão de admissão era inferior a 0,02 MPa manométrico (3 psig) (indicação 155 mm Hg). O aumento de pressão foi o resultado de algumas partículas de catalisador que vão se desprendendo da folha e criando um bloqueio parcial em curso descendente.

O rendimento dos produtos de reforma a baixa temperatura durante o período quando o reformador era operado a 320°C com uma taxa de alimentação de 0,1 ml/min, e a pressão abaixo de 0,02 MPa manométrico (3 psig), aparecem estabelecidos adiante na tabela 2 abaixo. A conversão ficou estacionária, indicando que o catalisador estava estável.

Tabela 2: Rendimento de produtos de reforma a baixa temperatura durante reforma do etanol a 320°C, 0,1 ml/min de 70% de mistura de alimentação de etanol.

Horas	CH ₄	CO	CO ₂	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ OH
30	94,6%	53,7%	22,6%	7,9%	6,6%
40	103,5%	53,7%	25,7%	2,4%	6,2%
50	103,4%	46,0%	24,9%	2,6%	10,2%
60	110,0%	39,1%	32,8%	1,8%	7,3%
70	110,5%	39,6%	29,9%	1,6%	8,4%
80	111,6%	31,8%	38,7%	1,4%	7,6%

Observe que rendimentos de metano e balanços de massa base de metano podem exceder 100% devido a incertezas analíticas e à me-

tanação de CO pela reação com hidrogênio para produzir metano e água. Observe também que o rendimento de hidrogênio é omitido da tabela 2. Embora o hidrogênio tenha sido medido diretamente no cromatógrafo a gás, o detector de condutividade térmica mostrou uma baixa sensibilidade a hidrogênio comparada a moléculas contendo carbono, resultando em mais dispersão nos dados. Correspondentemente, o rendimento de hidrogênio pode ser calculado mais precisamente a partir do rendimento de compostos contendo carbono tais como monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano.

10 Exemplo 8 - Deposição de cobre de filme de liga de níquel de Raney ativada em folha de níquel utilizando-se passivação reversível do reverso da folha

A microscopia de elétron do catalisador de filme de liga de níquel de Raney revestido por cobre em folha de níquel preparada no exemplo 6, revelou cobre depositado intensamente no reverso da folha (isto é, no lado oposto ao catalisador de níquel de Raney), porém o cobre penetrou menos do que aproximadamente 10µm na camada de filme de níquel de Raney. O níquel pode ser facilmente removido oxidativamente do interior do filme de níquel de Raney, mas a deposição de cobre na superfície da folha, que é predominantemente deposição de cobre sobre cobre, é mais rápida do que a deposição no interior do filme de níquel de Raney. A penetração de deposição de cobre é impedida pela difusão e pelo fato de que a superfície de níquel é provavelmente oxidada durante a deposição.

Nesse exemplo, a deposição de cobre no reverso da folha foi eliminada ao revesti-lo com uma camada isolante de um polímero acrílico. A camada polimérica foi então extraída após o procedimento de deposição de cobre ter sido concluído. A camada isolante foi aplicada utilizando-se Sprayon S00611 Clear Lacquer Electrical Spray, uma secagem rápida, selante de componente isolante a prova de água (marcas diversificadas, Cleveland, Ohio, comercializadas por distribuidores tais como Grainger). O Sprayon S00611 consiste em um polímero acrílico proprietário em solventes orgânicos mistos, primariamente acetona, tolueno, propano e butano.

Uma peça (11 cm x 9 cm) da folha revestida com liga de níquel

de Raney (CERAM, Stoke-on-Trent, Grã Bretanha), ativada de acordo com o procedimento no exemplo 5 foi revestida em cobre utilizando-se o procedimento descrito abaixo. A folha ativada foi armazenada sob água após ativação. A folha foi retirada da água, secada com tecidos, colocada para cima sobre um pano limpo, e aspergida com Sprayon S00611. A folha então foi transferida para um leito de tecidos totalmente impregnados em um copo de vidro onde ela foi depositada, outra vez lado para cima da folha. O propósito dos tecidos foi manter o lado de níquel de Raney úmido e protegido da oxidação enquanto o filme acrílico secava na folha.

10 A concentração de cobre padrão na fase do catalisador foi de 35% em peso com relação ao filme de Raney ativado. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (6,36 g), Versene 100 (27,6g, 1,1 equiv. De Na_4EDTA) e água deionizada (450 ml) foram combinados e adicionados a um copo equipado com uma barra de agitação e contendo a folha de níquel de Raney, revestida em polímero acrílico. NaOH a 2,5 N (13 ml, 1,3 equiv.) foi adicionado em gotas mais rapidamente do que o usual, para ser mais rápido do que qualquer deterioração da camada acrílica. A adição de NaOH foi executada por 7 minutos durante a agitação. O pH aumentou de 11,7 para 12,6. O sobrenadante azul escuro foi decantado. O lado reverso da folha (isto é, oposto ao lado de Raney ativado) estava livre de despoição de cobre.

20 O copo foi envolto com uma fita de aquecimento e o líquido decantado substituído por uma mistura quente (34°C) de 50% de ácido glucônico (9,8 g, 1,0 equivalente com relação a cobre na primeira etapa) e água (500 ml). O pH foi de 2,4. Foi aplicada energia à fita de aquecimento e a agitação iniciada para desproporcionar o Cu_2O . A temperatura atingiu 60°C em dez minutos e foi mantida nesse nível até o fim dessa etapa do experimento de deposição.

25 A agitação foi interrompida após 45 minutos. Nesse momento, o líquido estava praticamente incolor, o pH era de 2,3 e a temperatura de 60°C. A folha foi removida do copo, lavada com água deionizada e armazenada em um copo sob água deionizada. Não se observou nenhum sinal de deposição de cobre no reverso da folha.

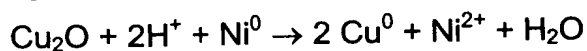
No dia seguinte, a água foi drenada e cortada uma pequena amostra da folha (aproximadamente 1 cm x 1 cm). A mostra da folha foi então recolocada no copo e adicionados xilenos (500 ml) quentes. Foi aplicada energia à fita de aquecimento e o copo foi agitado durante 30 minutos para
 5 remover a camada de polímero acrílico. A temperatura final foi de 150°C. Os xilenos foram decantados e a folha lavada com água deionizada e armazenada em um frasco de vidro sob água deionizada.

O lado do catalisador da folha estava quase preto com apenas alguns pedaços de cor cobreada fraca. Isso indica que o cobre não foi pre-
 10 dominantemente depositado na superfície do filme de níquel de Raney, mas certamente penetrado nela.

Outra amostra (aproximadamente 1 cm x 1 cm) foi obtida e ambas as mostras foram secadas durante a noite em um forno à vácuo a 120°C sob 24" Hg (610 mm Hg) de vácuo com purga de nitrogênio.

15 Exemplo 9 - preparação de um catalisador de cobre-níquel sobre um suporte de sílica

O método de depósito desse exemplo é similar àquele no exemplo 2, porém a adição de cobre na segunda etapa do exemplo 2 é omitida para manter o pH acima de 2. Isso foi feito para evitar a dissolução de
 20 sílica. Todo o cobre foi adicionado na primeira etapa, e a segunda etapa foi executada sob pH ácido para desproporcionar cobre depositado na primeira etapa (que foi planejado para ser predominantemente na forma de Cu₂O) através da seguinte reação.



25 O substrato usado foi 70% em peso de níquel em sílica, reduzido e estabilizado, a partir do Acros Organics, lote A013077801. O substrato (40 g) foi adicoinado a um copo (1 litro) contendo uma mistura nitrogênio-aspergida de CuSO₄.5H₂O (33,0 g; 21% em peso com relação ao substrato, 30% em peso com relação ao níquel), Versene 100 (145 g; 1,1 equiv. De
 30 Na₄EDTA, Dow via Spectrum) e água (300 ml). NaOH (58 ml; 1,1 equiv.: 2,5N) foi então adicionado em gotas durante 24 minutos enquanto é feita agitação com um agitador superior sob uma atmosfera de nitrogênio. O pH

aumentou de 11,6 a 13,4. O catalisador foi filtrado e lavado com água deionizada. O filtrado estava azul.

O catalisador recuperado foi levado de volta ao copo que foi envolto com fita de aquecimento. Foi adicionada uma solução quente de ácido láctico (18g; 1,5 equiv. com relação ao cobre adicionado; Aldrich), em água (300 ml), aplicada energia à fita de aquecimento, e a pasta foi suavemente agitada por 50 minutos sob uma atmosfera de nitrogênio. O pH inicial foi de 2,4 e a temperatura inicial era de 53°C. No fim da etapa, o pH tinha aumentado para 6,2, indicando que a desproporção havia ocorrido. A temperatura final era de 62°C.

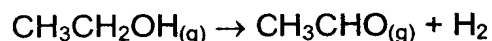
O catalisador foi recuperado por filtração e lavado com água deionizada. O filtrado exibiu uma cor verde de níquel forte. O catalisador foi secado durante a noite a 120°C sob 24" Hg (609 mm Hg) de vácuo com purga de nitrogênio. O catalisador preto (29,1 g) foi recuperado. Não se observou auto-aquecimento.

Exemplo 10 - Atividade de cobre-níquel em catalisador de sílica

O catalisador (2,5 g) do exemplo 9 foi usado para testar a atividade de catalisadores suportados em sílica cobre-níquel, utilizando-se o mesmo equipamento de reforma usado para testar a atividade no exemplo 7 e mostrado esquematicamente na figura 5. Foi usada a alimentação (de 0,1 ml/minuto) de 70% de etanol e 30% de água por volume e a temperatura variada. O catalisador estava ativo a baixa temperatura para a reforma de etanol em H_2O , CO , e CH_4 . Porém, acima de 200°C, ocorreu metanação, provavelmente catalisada por níquel não depositado.

Esse exemplo também ilustra a eficácia do uso de Monel como um material de construção para o preaquecedor para suprir coqueificação. Um novo tubo de preaquecedor feito de Monel foi usado durante a execução. Não se observou sinal de coqueificação no preaquecedor. A contra-pressão nunca excedeu a 0,041 MPa (6 psi) e ficava geralmente abaixo de 0,028 MPa (4 psi) (206 mm Hg) durante a execução com nenhum sinal de aumento. A execução foi prosseguida por 194 horas com dificuldade não operacional.

Distribuições de produto, em % em mol relativa a etanol fornecido, são providas na tabela 3, sendo que as abreviações "Acet" e "EtOH" representam acetaldeído e etanol, respectivamente. Um "plot" de Arrhenius entre 185°C e 210°C forneceu uma energia de ativação de 16,3 kcal/mol, que é idêntica a entalpia termodinâmica para desidrogenação de etanol. Assim, com esse carregamento de catalisador, a conversão de etanol é termodinamicamente limitada abaixo de aproximadamente 210°C.

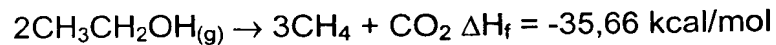
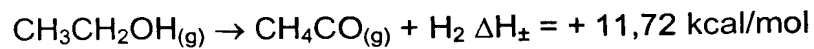


$$\Delta H_f = + 16,27 \text{ kcal/mol}$$

10 **Tabela 3:** Concentrações de produto de etanol reformado sobre um catalisador suportado em sílica de cobre-níquel

Temp (°C)	H ₂	CO	CH ₂	CO ₂	Acet	EtOH
185	42,8%	30,7%	33,9%	1,9%	6,1%	60,6%
190	54,0%	41,2%	45,7%	2,9%	5,3%	49,8%
195	65,8%	51,4%	58,4%	4,3%	4,4%	38,5%
200	77,5%	61,2%	71,3%	6,1%	3,3%	27,4%
2005	88,6%	74,2%	90,9%	9,4%	2,5%	10,2%
210	98,6%	74,2%	101,9%	16,6%	2,1%	1,6%
220	69,4%	72,3%	115,4%	12,4%	0,0%	0,0%
225	78,6%	54,2%	117,9%	27,9%	0,0%	0,0%
230	7,6%	0,1%	148,4%	51,5%	0,0%	0,0%

Entre aproximadamente 220°C e aproximadamente 230°C, a atividade de metanação aumenta rapidamente e a 230°C, a metanação é quase completa, com a estequiometria total mostrada pelas equações de reação abaixo. Isso corresponde a um deslocamento de química endotérmica para exotérmica. Como resultado, a instabilidade térmica foi observada nessa faixa de temperatura. Quando a química de metanação começou, ela tendeu a aquecer o catalisador, além disso aumentando metanação. O controlador de temperatura compensou pela redução da entrada de calor, porém a correção de temperatura foi lenta e oscilações de temperatura foram observadas.



Assim, catalisadores de cobre-níquel em sílica parecem ser altamente ativos a baixa temperatura, atingindo conversão termodinamicamente-limitada, porém são propensos a metanação sob temperaturas mais elevadas.

Exemplo 11 - Performance do motor referido gerada a partir da modelação de combustão

10 Eficiência e performance de emissões de vários sistemas de trem de força foram comparados pela modelação de combustão utilizando-se o programa de simulação "GT-POWR". Sistemas simulados incluem motores de combustão interna de ignição por centelha com uma carga pré-mista e abastecido com gasolina (1), (hidrogênio (2), etanol anidro (3) e reformado de álcool (4), gerado a partir do contato do etanol anidro com um

15 catalisador de reforma com cobre na superfície de uma estrutura de suporte metálica condutiva termicamente, e sem deslocamento de água-gás. O modelo de combustão usou um monodimensional, velocidade de chama de duas zonas com uma composição de equilíbrio. O desempenho foi avaliado no estado estacionário.

20 Razão de equivalência ar/combustível otimizada

Os modelos foram operados sob condições pobres conforme a potência do motor pode ser determinada a partir do fluxo de combustível sem variação do fluxo de ar e perdas de bombeamento associadas a estrangulamento foram evitadas. As razões de equivalência ar:combustível usadas

25 para as simulações do motor (ref.) a reformado de hidrogênio (H_2) e de etanol, sob uma faixa de pressões médias efetivas ao freio (BMEP) são mostradas na tabela 4 abaixo. Esses limites pobres foram determinados pelo aumento da razão ar:combustível na simulação até a eficiência referida se tornar desfavorável ou parâmetros de combustão tais como tempo de queima,

30 fração da massa total queimada, etc, se tornarem desfavoráveis.

Tabela 4: Razões de equivalência pobres ar:combustível otimizadas usadas na simulação

BMEP (bar)				
6		H ₂ : 2,20 Ref: 2,00	H ₂ : 2,20 Ref: 2,0	H ₂ : 2,20 Ref: 2,00
4		H ₂ : 2,86 Ref: 2,00	H ₂ : 2,86 Ref: 2,00	H ₂ : 2,86 Ref: 2,00
2		H ₂ : 3,12 Ref: 2,00	H ₂ : 3,12 Ref: 2,00	H ₂ : 3,12 Ref: 2,00
0,5	H ₂ : 3,85 Ref: 2,00			
Veloc. motor (RPM)	850	1500	2200	3000

Sob condições de baixa carga o motor de reformado simulado deve ser operado com estrangulamento leve. Quando o motor de reformado é operado destrangulado a baixas taxas de alimentação, a diluição do combustível com ar é bem alta. A simulação indicou que foi necessário estrangulamento parcial a baixas taxas de combustível para manter a combustão suficientemente rápida.

Parâmetros de Motor Otimizados

- Parâmetros de motor usados na simulação foram otimizados para cada sistema para atingir eficiência máxima, satisfazendo os padrões de emissões de NO_x (CA LEV II 50k, 0,05 g/1,61 km (0,05 g/mile), 14 ppm média acima do ciclo de acionamento). Primeiro, encontrou-se a razão máxima de compressão admissível aumentando-se a razão de compressão progressivamente até detonar. Em seguida, foi estabelecido o tempo de centelha para torque máximo de frenagem nos momentos operacionais de interesse. Os parâmetros foram então otimizados quanto à elevada eficiência e ajustados para satisfazer padrões de emissões de NO_x com base em resultados de emissões simuladas para cada configuração de motor com exceção do motor de reformado. No caso do motor de reformado, testes preliminares de operação de hidrogênio pobre no laboratório sugeriram que a mistura

ar:combustível é suficientemente pobre para produzir os baixos níveis exigidos de NO_x dos padrões de emissões CA LEV II 50 K.

Os parâmetros-chave de motor usados nas simulações são mostrados abaixo na tabela 5.

5 **Tabela 5:** Parâmetros-chave de motor usados na simulação

Motor	Razão de compressão	Estrangulado?	Mistura ar: combustível	Catalisador de três vias?	Sobrealimentado?
Gasolina ICE	9	Sim	Estequiométrica	Sim	Não
Hidrogênio ICE	14,5	Não	Pobre (vide tabela 4)	Não necessário	Sim
Etanol anidro ICE	14	Sim	Estequiométrica	Sim	Não
Reformado de Etanol anidro ICE	14	Parcial	Pobre (vide tabela 4)	Não necessário	Sim

Cada sistema de motor foi otimizado para comparar cenários de melhor-caso para cada combustível utilizando-se um motor de combustão interna por injeção de combustível de porta. Não foram consideradas tecnologias que tenham proporcionado em geral melhorias tais como redução do tamanho do motor. Configurações de etanol e de reformado usam etanol anidro sem um desnaturante como a gasolina. Na prática, um desnaturante pode reduzir a atual razões de compressão obtidas.

Conforme mostrado na tabela 5, a otimização de cada sistema de motor simulado para eficiência elevada prevista e baixo NO_x previsto, resultou em várias estratégias operacionais de sistema.

Sistemas de gasolina e etanol foram simulados a razões estequiométricas ar:combustível para permitir operação de catalisador de três vias (isto é, conversor catalítico) enquanto motores a hidrogênio e reformado foram simulados como pobres, sob condições de carga parcial para reduzir perdas de bombeamento devido a estrangulamentos e mantidos a razões ar:combustível que resultaram em um catalisador de três vias, sendo desnecessário satisfazer padrões de emissões. Motores a hidrogênio e reformado simulados foram sobrealimentados para prover uma melhor saída de energia

durante a operação pobre. Outros ajustes foram feitos na simulação para assegurar operação suave de motor prevista incluindo um aumento de 25% no tamanho da centelha para o motor a reformado.

Resultados

5 Os resultados das simulações estão indicados nas figuras 6 e 7. A figura 6 descreve as previsões de emissões de NO_x da simulação para sistemas a gasolina, hidrogênio e etanol. Os dados de sistema de reformado foram gerados a partir de casos testados previamente de operação a hidrogênio pobre. Conforme podemos observar na figura 6, e conforme configurado na simulação, emissões de NO_x para cada configuração são mantidas
10 abaixo de padrões de emissões CA LEV II 50 k, isto é, abaixo de aproximadamente 14 ppm. Na prática, emissões de NO_x são esperadas como mais altas, talvez por uma ordem de grandeza que não a simulação devido à adoção da chama de duas zonas da simulação. O caso de carga alta onde
15 BMEP é igual a 0,6 MPa (6 bar) e onde emissões são as mais altas, aparece ilustrado na figura 6. A figura indica que por um ciclo de acionamento, emissões médias previstas de NO_x são esperadas abaixo do limite de 14 ppm.

Temperaturas de escape previstas para o sistema de reformado são mostradas na figura 7. A temperatura de escape do motor a reformado é
20 prevista para permanecer alta, isto é, pelo menos em aproximadamente 400°C, sob todas as condições exceto em marcha lenta. Correspondentemente, o contato térmico entre o gás de escape e o reformador mostra ser suficiente para manter o reformador operando temperaturas de pelo menos aproximadamente 300°C.

25 Eficiências de pico calculadas para os sistemas de motor são indicadas na figura 8. Conforme podemos observar na figura, o sistema de etanol anidro resulta em melhorias de eficiência previstas sobre o sistema a gasolina. Além disso, o sistema de reformado de etanol aumenta muito aqueles benefícios devido ao aumento de 7% em LHV do combustível como
30 um resultado de reforma.

A saída de energia configurada para cada motor foi constituída para ser 108 kW, porém a maior parte de energia de ciclo de acionamento é

inferior a 50 kW, com uma carga máxima de 0,6 MPa (6 bar) e velocidade máxima de 6000 RPM. As eficiências mostradas na figura 8 são eficiências de melhor caso. O motor não estará em eficiência de pico em todos os momentos do ciclo de acionamento. A energia exigida para sobreliamentação não foi levada em conta nos casos de hidrogênio e reformado, porém isso não deve resultar em uma grande queda de eficiência se o motor for convenientemente turbocarregado.

Em vista do exposto, veremos que são obtidos muitos objetos da invenção e atingidos outros resultados vantajosos.

10 São possíveis várias modificações nos métodos e construções sem abandonar o escopo da invenção, subentendendo-se que todas matérias contidas na descrição acima e mostradas nos desenhos em anexo devem ser interpretadas como ilustrativas e não no sentido limitativo.

15 Quando são introduzidos elementos da presente invenção ou as concretizações preferidas dos mesmos, os artigos "um" "uma", "o" "a" e "dito" são colocados para significar que existem um ou mais dos elementos. Os termos "compreendendo", "incluindo", "contendo" e "apresentando" são colocados para serem inclusivos e significam que podem existir elementos adicionais diferentes daqueles elementos listados.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir energia mecânica ou elétrica a partir de um combustível compreendendo álcool, compreendendo o processo:

5 contatar uma mistura de gás de alimentação compreendendo o álcool combustível com um catalisador de reforma em uma zona de reação de reforma para produzir uma mistura de gás reformado de produto compreendendo hidrogênio, em que o catalisador de reforma compreende uma estrutura de suporte de esponja metálica e uma deposição de cobre que cobre pelo menos parcialmente a superfície da estrutura de suporte da esponja metálica, em que a estrutura de suporte de esponja metálica é preparada
10 através de um processo que compreende lixiviar alumínio de uma liga compreendendo alumínio e um metal base;

 introduzir uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e a mistura de gás reformado de produto em uma câmara de combustão de um motor de combustão interna e inflamar a mistura de gás de admissão para produzir uma mistura de gás de escapamento;

15 descarregar um efluente de gás de escapamento compreendendo a mistura de gás de escapamento da câmara de combustão;

 utilizar a energia de combustão para a geração de energia mecânica ou elétrica; e
20

 trazer o efluente de gás de escapamento em contato térmico com a zona de reação de reforma para ali aquecer o catalisador de reforma.

2. Processo para produzir energia mecânica ou elétrica a partir de um combustível compreendendo álcool, compreendendo o processo:

25 contatar uma mistura de gás de alimentação compreendendo o álcool combustível com um catalisador de reforma em uma zona de reação de reforma para produzir uma mistura de gás reformado de produto compreendendo hidrogênio, em que o catalisador de reforma é preparado através de um processo que compreende depositar cobre sobre uma estrutura de suporte de esponja metálica;
30

 introduzir uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e a mistura de gás reformado de produto em uma câmara de com-

bustão de um motor de combustão interna e inflamar a mistura de gás de admissão para produzir uma mistura de gás de escapamento;

descarregar um efluente de gás de escapamento compreendendo a mistura de gás de escapamento da câmara de combustão;

5 utilizar a energia de combustão para a geração de energia mecânica ou elétrica; e

trazer o efluente de gás de escapamento em contato térmico com a zona de reação de reforma para ali aquecer o catalisador de reforma.

3. Processo para produzir energia mecânica ou elétrica a partir de um combustível compreendendo etanol, compreendendo o processo:

10 contatar uma mistura de gás de alimentação compreendendo o etanol combustível com um catalisador de reforma em uma zona de reação de reforma para produzir uma mistura de gás reformado de produto compreendendo hidrogênio e metano, em que o catalisador de reforma compreende cobre na superfície de uma estrutura de suporte metálica;

15 introduzir uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e a mistura de gás reformado de produto em uma câmara de combustão de um motor de combustão interna e inflamar a mistura de gás de admissão para produzir uma mistura de gás de escapamento;

20 descarregar um efluente de gás de escapamento compreendendo a mistura de gás de escapamento da câmara de combustão;

utilizar a energia de combustão para a geração de energia mecânica ou elétrica; e

25 trazer o efluente de gás de escapamento em contato térmico com a zona de reação de reforma para ali aquecer o catalisador de reforma.

4. Processo para produzir energia mecânica ou elétrica a partir de um combustível compreendendo etanol, compreendendo o processo:

30 contatar uma mistura de gás de alimentação compreendendo o etanol combustível com um catalisador de reforma compreendendo cobre em uma zona de reação de reforma para produzir uma mistura de gás reformado de produto compreendendo hidrogênio, metano e um componente de óxido de carbono selecionado do grupo consistindo em monóxido de carbo-

- no, dióxido de carbono e suas misturas, em que a razão molar de metano para componente de óxido de carbono na mistura de gás reformado de produto é de cerca de 0,9 a cerca de 1,25 e a taxa na qual o metano é produzido na mistura de gás reformado é de cerca de pelo menos 50% da taxa de etanol introduzido na zona de reação de reforma em uma base molar; e
- 5 introduzir uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e a mistura de gás reformado de produto em uma câmara de combustão de um motor de combustão interna e inflamar a mistura de gás de admissão para produzir uma mistura de gás de escapamento; e
- 10 utilizar a energia de combustão para a geração de energia mecânica ou elétrica.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, em que o catalisador de reforma compreende cobre na superfície de uma estrutura de suporte.
- 15 6. Processo de acordo com a reivindicação 5, em que o catalisador de reforma compreende uma estrutura de suporte não-metálica selecionada do grupo consistindo em carbono, alumina, óxido de lantânio, sílica, titânia, zircônia, siloxano, sulfato de bário e suas misturas.
- 20 7. Processo de acordo com a reivindicação 6 em que o catalisador de reforma compreende uma mistura de cobre e níquel na superfície da estrutura de suporte não-metálica.
8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que a estrutura de suporte não-metálica compreende sílica.
- 25 9. Processo de acordo com a reivindicação 5, em que a estrutura de suporte compreende metal.
- 30 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 ou 9, em que a estrutura de suporte metálica compreende uma esponja metálica.
11. Processo de acordo com a reivindicação 10, em que o catalisador compreende uma deposição de cobre pelo menos parcialmente revestindo a superfície da estrutura de suporte de esponja metálica.
12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

ou 11, em que a preparação do catalisador de reforma compreende depositar cobre sobre a estrutura de suporte de esponja metálica.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 ou 12, em que a preparação do catalisador de reforma compreende a deposição de cobre por deslocamento eletroquímico sobre a estrutura de suporte de esponja metálica.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 ou 12, em que a preparação do catalisador de reforma compreende deposição de cobre sem corrente sobre a estrutura de suporte de esponja metálica.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 ou 10, em que a estrutura de suporte de esponja metálica é preparada através de um processo que compreende a lixiviar alumínio de uma liga compreendendo alumínio e um metal base.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 10, em que a estrutura de suporte de esponja metálica compreende cobre e/ou metal não de cobre selecionado do grupo consistindo em níquel, cobalto, zinco, prata, paládio, ouro, estanho, ferro e suas misturas.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, em que a estrutura de suporte de esponja metálica compreende cobre e/ou um metal não de cobre selecionado do grupo consistindo em níquel, cobalto, ferro e suas misturas.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, em que a estrutura de suporte de esponja metálica compreende níquel.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, em que o catalisador de reforma compreende pelo menos cerca de 10% em peso de cobre.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, em que o catalisador de reforma compreende de cerca de 10% a cerca de 90% em peso de cobre.

21. Processo de acordo com a reivindicação 20, em que o catalisador de reforma compreende de cerca de 20% a cerca de 45% em peso de cobre.

22. Processo de acordo com a reivindicação 16, em que a estrutura de suporte de esponja metálica compreende cerca de pelo menos 50% em peso de níquel.

5 23. Processo de acordo com a reivindicação 22, em que a estrutura de suporte de esponja metálica compreende cerca de pelo menos 85% em peso de níquel.

24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 22 ou 23, em que o catalisador de reforma compreende cerca de 10% a cerca de 80% em peso de cobre.

10 25. Processo de acordo com a reivindicação 24, em que o catalisador de reforma compreende cerca de 20% a cerca de 45% em peso de cobre.

15 26. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 25, em que o catalisador de reforma está na forma de um pó ou grânulo e o catalisador de reforma está disposto em um leito fixo no interior de uma zona de reação de reforma por onde passa a mistura de gás de alimentação.

20 27. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 25, em que o catalisador de reforma está disposto sobre um substrato monolítico no interior de uma zona de reação de reforma.

28. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, em que a mistura de gás de alimentação compreende um álcool selecionado do grupo consistindo em metanol, etanol e suas misturas.

25 29. Processo de acordo com a reivindicação 28, em que a mistura de gás de alimentação compreende etanol e a mistura de gás reformado de produto compreende hidrogênio, metanol e um componente de óxido de carbono selecionado do grupo consistindo em monóxido de carbono, dióxido de carbono e suas misturas.

30 30. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 29, em que o monóxido de carbono é produzido na zona de reação de reforma e é reagido com a água presente na mistura de gás de alimentação em uma reação de troca de água-gás para aumentar o teor de hidrogênio da

mistura de gás reformado de produto.

31. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 30, em que a mistura de gás de alimentação é contatada com o catalisador de reforma na zona de reação de reforma a uma temperatura superior a cerca de 200°C para produzir a mistura de gás reformado de produto.

32. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 31, em que a mistura de gás de alimentação é contatada com o catalisador de reforma na zona de reação de reforma a uma temperatura inferior a cerca de 400°C para produzir a mistura de gás reformado de produto.

33. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 32, em que a mistura de gás de alimentação é contatada com o catalisador de reforma na zona de reação de reforma a uma temperatura de cerca de 220°C a cerca de 350°C para produzir a mistura de gás reformado de produto.

34. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 6 a 8, em que a mistura de gás de alimentação é contatada com o catalisador de reforma na zona de reação de reforma a uma temperatura de cerca de 200°C a cerca de 220°C para produzir a mistura de gás reformado de produto.

35. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 ou 29, em que a razão molar de metano para o componente de óxido de carbono na mistura de gás reformado de produto é de cerca de 0,9 a cerca de 1,25 e a taxa na qual o metano é produzido na mistura de gás reformado de produto é de cerca de pelo menos 50% da taxa de etanol introduzida na zona de reação de reforma em uma base molar.

36. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 ou 35, em que a taxa na qual o metano é produzido na mistura de gás reformado de produto é de cerca de pelo menos 95% da taxa de etanol introduzida na zona de reação de reforma em uma base molar.

37. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 ou 35, em que a mistura de gás reformado de produto compreende não mais que cerca de 10 mols por cento de acetaldeído e não mais que cerca de 20

mols por cento de etanol.

38. Processo de acordo com a reivindicação 37, em que a mistura de gás reformado de produto compreende não mais que cerca de 5 mols por cento de acetaldeído e não mais que cerca de 15 mols por cento de etanol.

39. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 ou 35, em que a mistura de gás de admissão compreende ainda etanol combustível.

40. Processo de acordo com a reivindicação 39, em que a razão molar de etanol para metano na mistura de gás de admissão é de cerca de pelo menos 10.

41. Processo de acordo com a reivindicação 39, em que a razão molar de etanol para metano na mistura de gás de admissão é inferior a cerca de 0,4.

42. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 41, em que uma porção da mistura de gás reformado de produto é armazenada para posterior combustão na câmara de combustão durante a condição de arranque do motor de combustão interna.

43. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 41, em que o efluente de gás de escapamento compreendendo a mistura de gás de escapamento é descarregado da zona de combustão e pelo menos uma porção do efluente de gás de escapamento é reciclada e combinada com a mistura de gás de admissão introduzida na câmara de combustão do motor de combustão interna.

44. Processo de acordo com a reivindicação 43, em que compreende ainda trazer o efluente de gás de escapamento em contato térmico com a zona de reação de reforma para ali aquecer o catalisador de reforma e resfriar o efluente de gás de escapamento e em que o efluente de gás de escapamento reciclado e combinado com a mistura de gás de admissão é pelo menos uma porção do efluente de gás de escapamento resfriado.

45. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 43 ou 44, em que pelo menos cerca de 50% do efluente de gás de escapa-

mento é reciclado e combinado com a mistura de gás de admissão introduzida na câmara de combustão do motor de combustão interna.

46. Processo para produzir energia mecânica ou elétrica, em que compreende:

5 contatar uma mistura de gás de alimentação compreendendo um álcool combustível com um catalisador de reforma em uma zona de reação de reforma para produzir uma mistura de gás reformado de produto compreendendo hidrogênio;

10 introduzir uma mistura de gás de pré-câmara compreendendo oxigênio e uma primeira porção da mistura de gás reformado de produto em uma pré-câmara de combustão em comunicação fluida com uma câmara de combustão de um motor de combustão interna;

15 introduzir uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e uma segunda porção da mistura de gás reformado de produto na câmara de combustão;

 inflamar a mistura de gás de pré-câmara na pré-câmara de combustão para gerar um jato de chama rico em hidrogênio e causar a combustão da mistura de gás de admissão introduzida na câmara de combustão, produzindo assim um efluente de gás de escapamento; e

20 utilizar a energia de combustão para a geração de energia mecânica ou elétrica.

47. Processo de acordo com a reivindicação 46, em que a mistura de gás de alimentação compreende etanol, a mistura de gás reformado de produto compreende hidrogênio, metano e um componente de óxido de carbono selecionado do grupo consistindo em monóxido de carbono, dióxido de carbono e suas misturas, e a razão molar de metano para o componente de óxido de carbono na mistura de gás reformado de produto é de cerca de 0,9 a cerca de 1,25.

48. Processo para produzir energia mecânica ou elétrica, em que compreende:

30 contatar uma mistura de gás de alimentação compreendendo etanol com um catalisador de reforma em uma zona de reação de reforma

para produzir uma mistura de gás reformado de produto compreendendo hidrogênio e metano;

5 introduzir uma mistura de gás de pré-câmara compreendendo oxigênio e uma primeira porção da mistura de gás reformado de produto ou do álcool combustível em uma pré-câmara de combustão em comunicação fluida com uma câmara de combustão de um motor de combustão interna;

introduzir uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e combustível na câmara de combustão;

10 inflamar a mistura de gás de pré-câmara na pré-câmara de combustão para gerar um jato de chama e causar a combustão da mistura de gás de admissão introduzida na câmara de combustão, produzindo assim um efluente de gás de escapamento; e

utilizar a energia de combustão para a geração de energia mecânica ou elétrica.

15 49. Processo para produzir energia mecânica ou elétrica a partir de um combustível compreendendo álcool, em que compreende:

contatar uma mistura de gás de alimentação compreendendo o álcool combustível com um catalisador de reforma em uma zona de reação de reforma para produzir uma mistura de gás reformado de produto compreendendo hidrogênio;

20 introduzir uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e a mistura de gás reformado de produto em uma câmara de combustão de um motor de combustão interna e inflamar a mistura de gás de admissão para produzir uma mistura de gás de escapamento;

25 descarregar um efluente de gás de escapamento compreendendo a mistura de gás de escapamento da câmara de combustão;

utilizar a energia de combustão para a geração de energia mecânica ou elétrica; e

30 reciclar e combinar pelo menos uma porção do efluente de gás de escapamento com a mistura de gás de admissão introduzida na câmara de combustão do motor de combustão interna.

50. Processo de acordo com a reivindicação 49, em que com-

preende ainda trazer o efluente de gás de escapamento em contato térmico com a zona de reação de reforma para ali aquecer o catalisador de reforma e resfriar o efluente de gás de escapamento e em que o efluente de gás de escapamento reciclado e combinado com a mistura de gás de admissão é

5 pelo menos uma porção do efluente de gás de escapamento resfriado.

51. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 49 ou 50, em que cerca de pelo menos 50% do efluente de gás de escapamento é reciclado e combinado com a mistura de gás de admissão introduzida na câmara de combustão do motor de combustão interna.

10 52. Processo para produzir energia mecânica ou elétrica em um sistema de energia, compreendendo um motor de combustão interna utilizando um ciclo de potência a quatro tempos, o motor de combustão interna compreendendo pelo menos uma câmara de combustão e uma válvula de admissão em comunicação fluida com a câmara de combustão e tendo uma

15 posição aberta e fechada, o motor de combustão interna sendo capaz de produzir uma relação de expansão de câmara de combustão que é maior do que a relação de compressão correspondente, em que compreende:

introduzir uma mistura de gás de admissão compreendendo oxigênio e um combustível selecionado do grupo consistindo em gasolina, álcool, álcool reformado e suas misturas, na câmara de combustão do motor

20 de combustão interna;

controlar o espaço de tempo em que a válvula de admissão permanece na posição aberta durante o ciclo de potência em resposta ao tipo de combustível introduzido na câmara de combustão;

25 inflamar a mistura de gás de admissão; e
utilizar a energia de combustão para a geração de energia mecânica ou elétrica.

53. Processo de acordo com a reivindicação 52, em que o espaço de tempo em que a válvula de admissão permanece aberta é controlado

30 de forma tal que a relação de compressão não exceda cerca de 10,5 quando o combustível compreender pelo menos cerca de 90% em volume de gasolina e seja maior que cerca de 12 quando o combustível compreender mais

do que cerca de 85% em volume de álcool ou mais que cerca de 10% em volume de álcool reformado.

54. Processo de acordo com a reivindicação 52, em que o espaço de tempo em que a válvula de admissão permanece aberta é controlado de forma tal que a relação de compressão não exceda cerca de 10,5 quando o combustível compreender cerca de pelo menos 90% em volume de gasolina e seja maior que cerca de 12 quando o combustível compreender mais que cerca de 85% em volume de etanol ou mais que cerca de 10% em volume de etanol reformado.

55. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 52 a 54, em que a mistura de gás de admissão compreende um combustível selecionado do grupo consistindo em gasolina, etanol reformado e suas misturas.

56. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 52 a 54, em que a mistura de gás de admissão compreende um combustível selecionado do grupo consistindo em gasolina, etanol e suas misturas.

57. Processo de acordo com a reivindicação 56, em que a gasolina compreende menos que cerca de 10% em volume de etanol.

58. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 56 ou 57, em que o etanol compreende menos que cerca de 15% em volume de gasolina.

59. Processo para reformar um álcool combustível compreendendo etanol, em que compreende:

contatar uma mistura de gás de alimentação compreendendo o álcool combustível com um catalisador de reforma em uma primeira zona de reação de reforma a uma temperatura abaixo de cerca de 400°C para produzir uma mistura de gás parcialmente reformada compreendendo hidrogênio e metano, em que o catalisador de reforma compreende cobre na superfície de uma estrutura de suporte metálica;e

contatar a mistura de gás parcialmente reformada com um catalisador de reforma em uma segunda zona de reação de reforma a uma temperatura maior que a temperatura mantida na primeira zona de reação de

reforma para reformar o metano contido na mistura de gás parcialmente reformada e produzir uma mistura de gás reformado de produto compreendendo hidrogênio adicional.

5 60. Processo de acordo com a reivindicação 59, em que o catalisador de reforma na primeira zona de reação de reforma compreende uma estrutura de suporte de esponja metálica.

61. Processo de acordo com a reivindicação 60, em que o catalisador na primeira zona de reação de reforma compreende uma deposição de cobre que reveste pelo menos parcialmente a superfície da estrutura de
10 suporte de esponja metálica.

62. Processo de acordo com a reivindicação 61, em que a preparação do catalisador de reforma na primeira zona de reação de reforma compreende depositar cobre sobre a estrutura de suporte de esponja metálica.

15 63. Processo de acordo com a reivindicação 62, em que a preparação do catalisador de reforma na primeira zona de reação de reforma compreende a deposição por deslocamento eletroquímico de cobre sobre a estrutura de suporte de esponja metálica.

20 64. Processo de acordo com a reivindicação 62, em que a preparação do catalisador de reforma na primeira zona de reação de reforma compreende

a deposição de cobre sem corrente sobre a estrutura de suporte de esponja metálica.

25 65. Processo de acordo com a reivindicação 60, em que a estrutura de suporte de esponja metálica do catalisador na primeira zona de reação de reforma é preparada através de um processo que compreende lixiviar alumínio de uma liga compreendendo alumínio e um metal base.

30 66. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 60 a 65, em que a estrutura de suporte de esponja metálica do catalisador na primeira zona de reação de reforma compreende cobre e/ou um metal não de cobre selecionado do grupo consistindo em níquel, cobalto, zinco, prata, paládio, ouro, estanho, ferro e suas misturas.

67. Processo de acordo com a reivindicação 66, em que a estrutura de suporte de esponja metálica do catalisador na primeira zona de reação de reforma compreende cobre e/ou um metal não de cobre selecionado do grupo consistindo em níquel, cobalto, ferro e suas misturas.

5 68. Processo de acordo com a reivindicação 67, em que a estrutura de suporte de esponja metálica do catalisador na primeira zona de reação de reforma compreende níquel.

69. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 59 a 68, em que o catalisador de reforma na primeira zona de reação de reforma compreende cerca de pelo menos 10% em peso de cobre.

10

70. Processo de acordo com a reivindicação 69, em que o catalisador de reforma na primeira zona de reação de reforma compreende de cerca de 10% a cerca de 90% em peso de cobre.

71. Processo de acordo com a reivindicação 70, em que o catalisador de reforma na primeira zona de reação de reforma compreende de cerca de 20% a cerca de 45% em peso de cobre.

15

72. Processo de acordo com a reivindicação 60, em que a estrutura de suporte de esponja metálica do catalisador na primeira zona de reação de reforma compreende cerca de pelo menos 50% em peso de níquel.

20 73. Processo de acordo com a reivindicação 72, em que a estrutura de suporte de esponja metálica do catalisador na primeira zona de reação de reforma compreende cerca de pelo menos 85% em peso de níquel.

74. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 72 ou 73, em que o catalisador de reforma na primeira zona de reação de reforma compreende de cerca de 10% a cerca de 80% em peso de cobre.

25

75. Processo de acordo com a reivindicação 74, em que o catalisador de reforma na primeira zona de reação de reforma compreende de cerca de 20% a cerca de 45% em peso de cobre.

76. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 59 a 75, em que o catalisador de reforma na segunda zona de reação de reforma compreende níquel.

30

77. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações

59 a 76, em que a mistura de gás parcialmente reformada é contatada com o catalisador de reforma na segunda zona de reação de reforma a uma temperatura de cerca de pelo menos 700°C para produzir a mistura de gás reformado de produto.

- 5 78. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 59 a 77, em que a mistura de gás de alimentação é contatada com o catalisador de reforma na primeira zona de reação de reforma a uma temperatura de cerca de 220°C a cerca de 350°C para produzir a mistura de gás parcialmente reformada.

FIG. 1

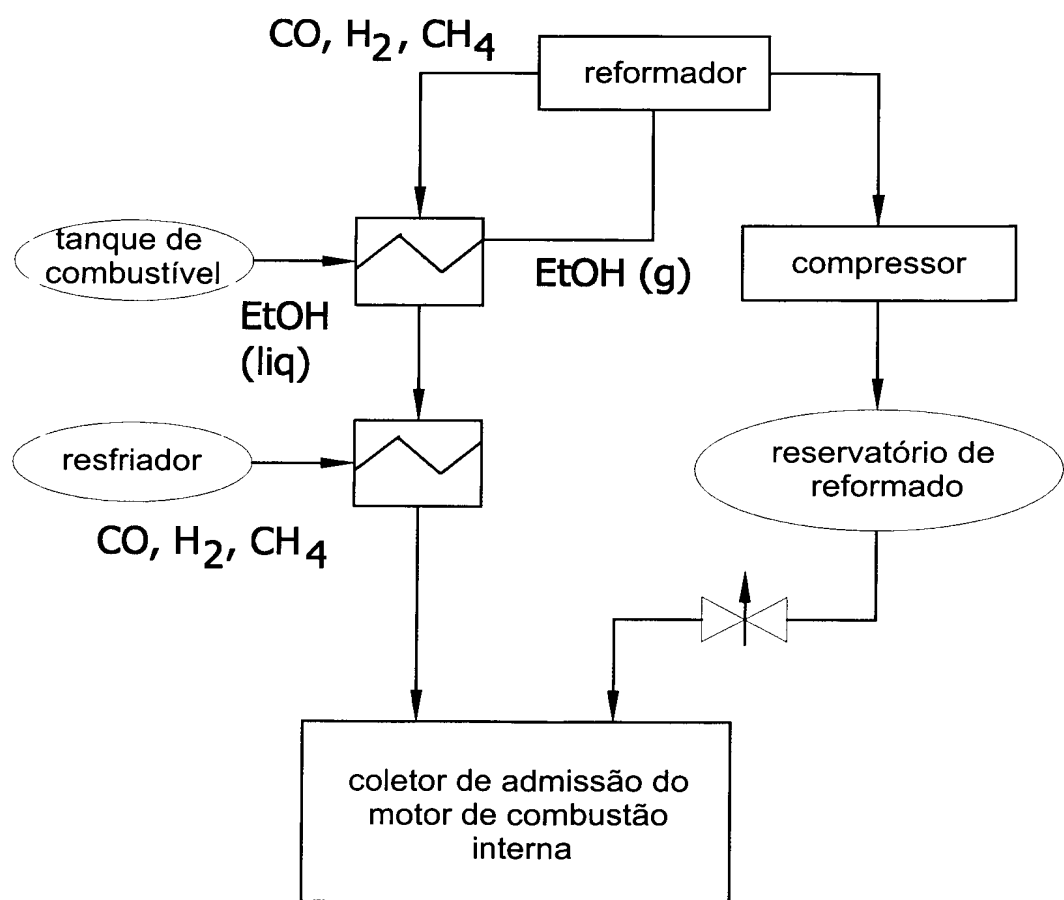


FIG. 2

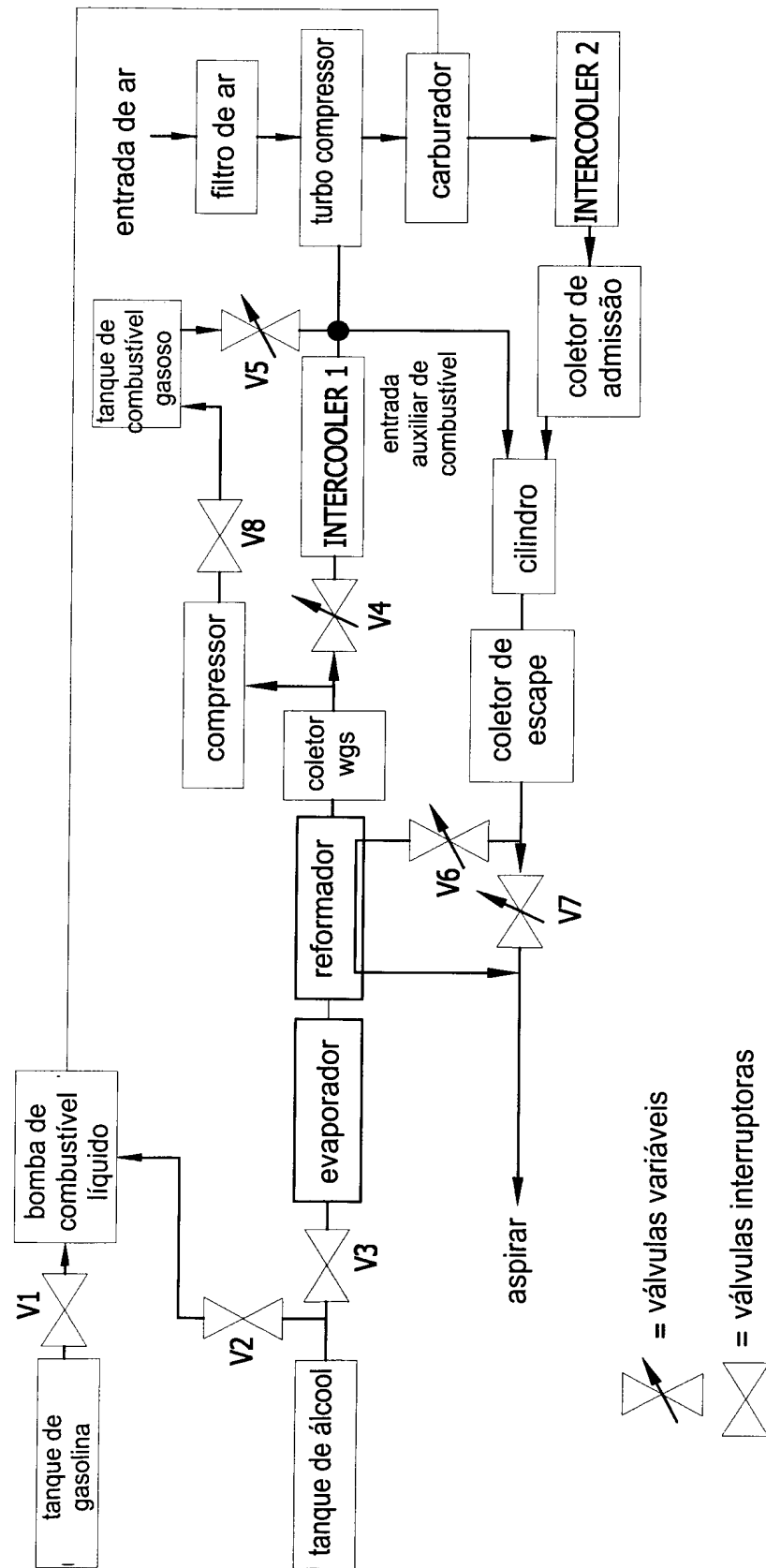


FIG. 3

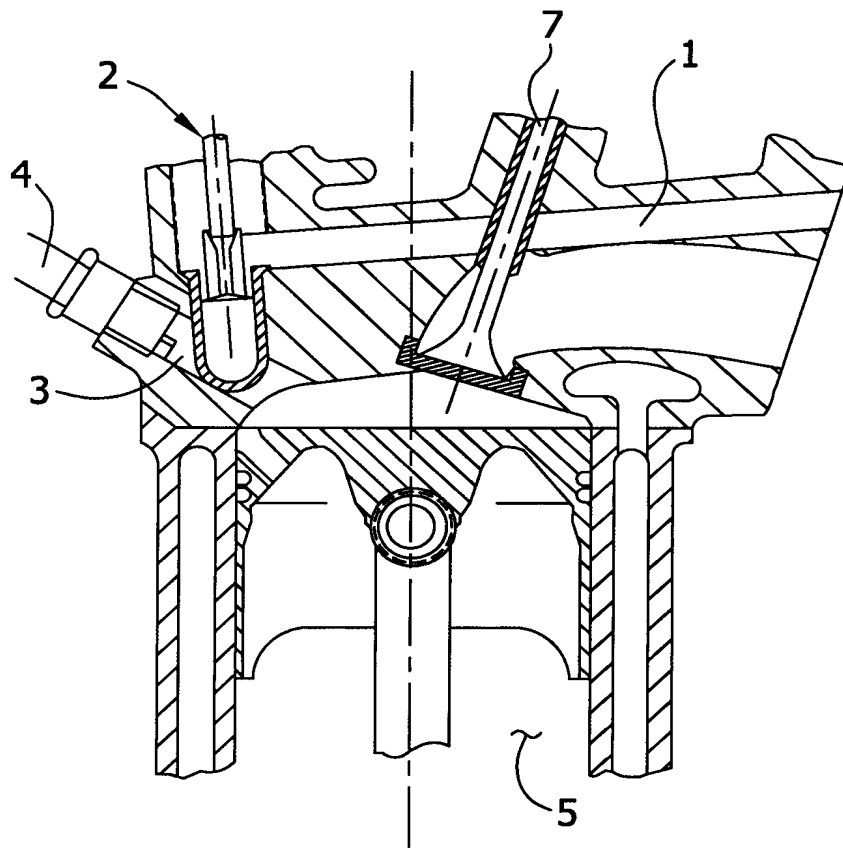


FIG. 4

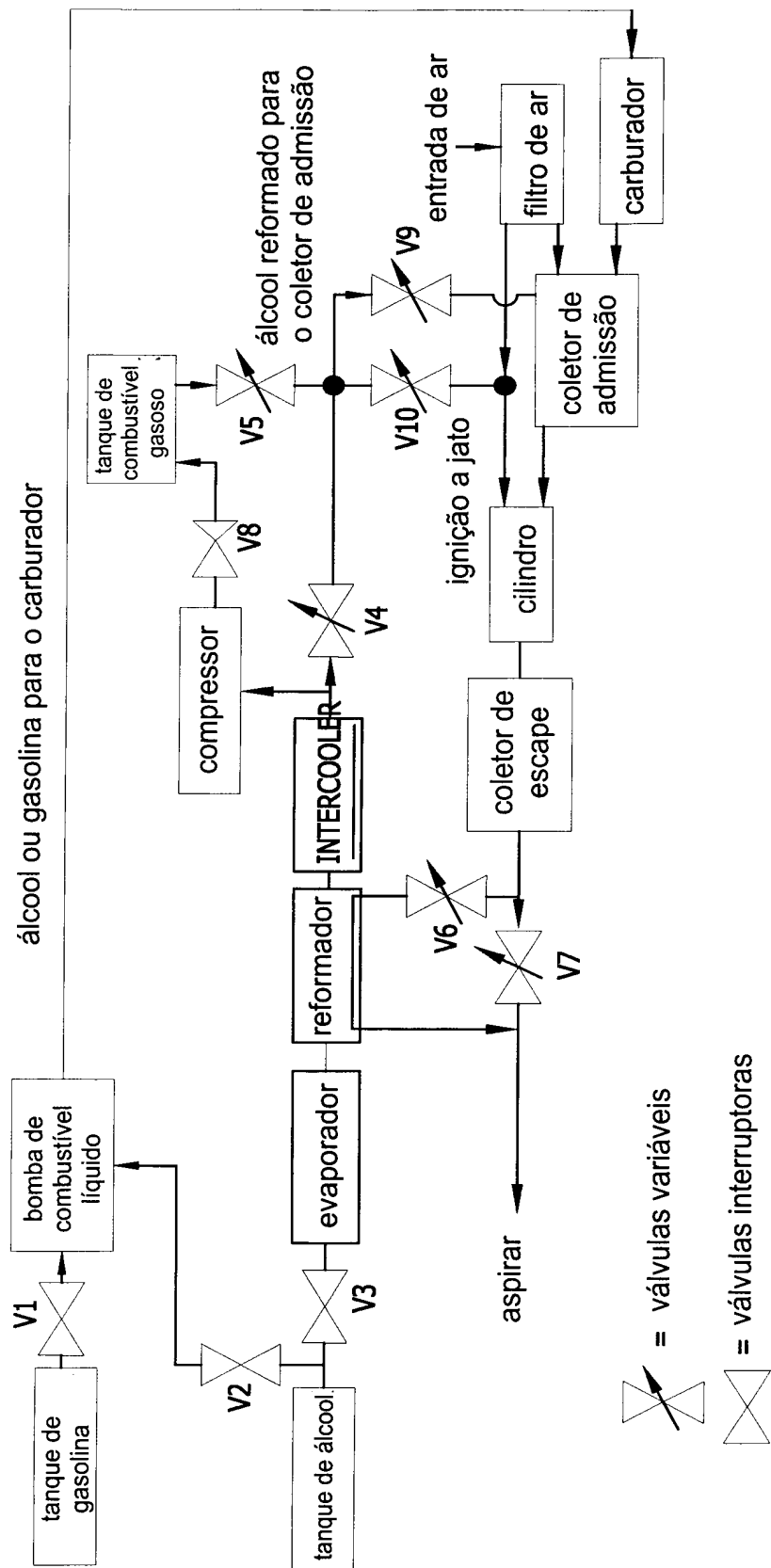


FIG. 5

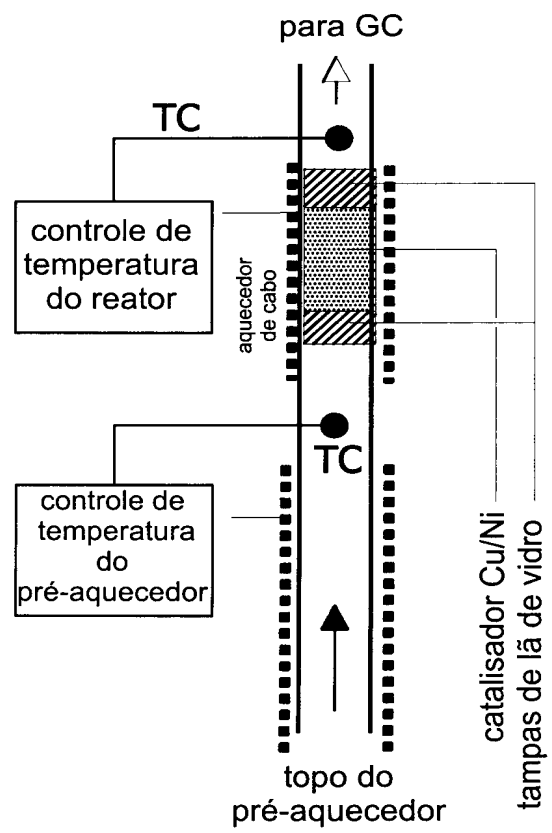


FIG. 6

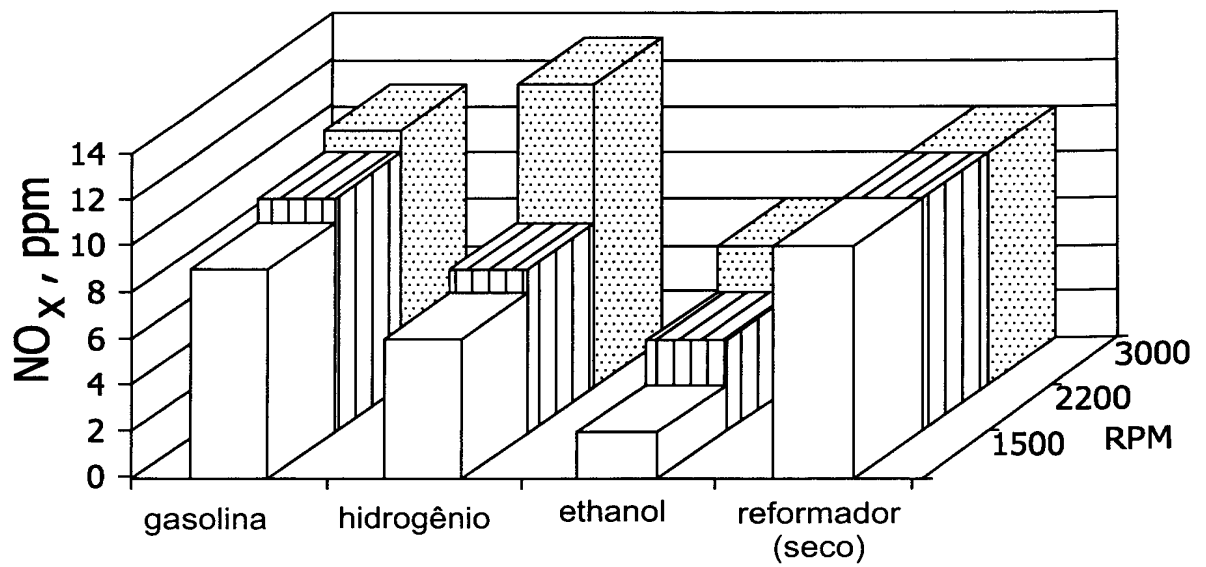


FIG. 7

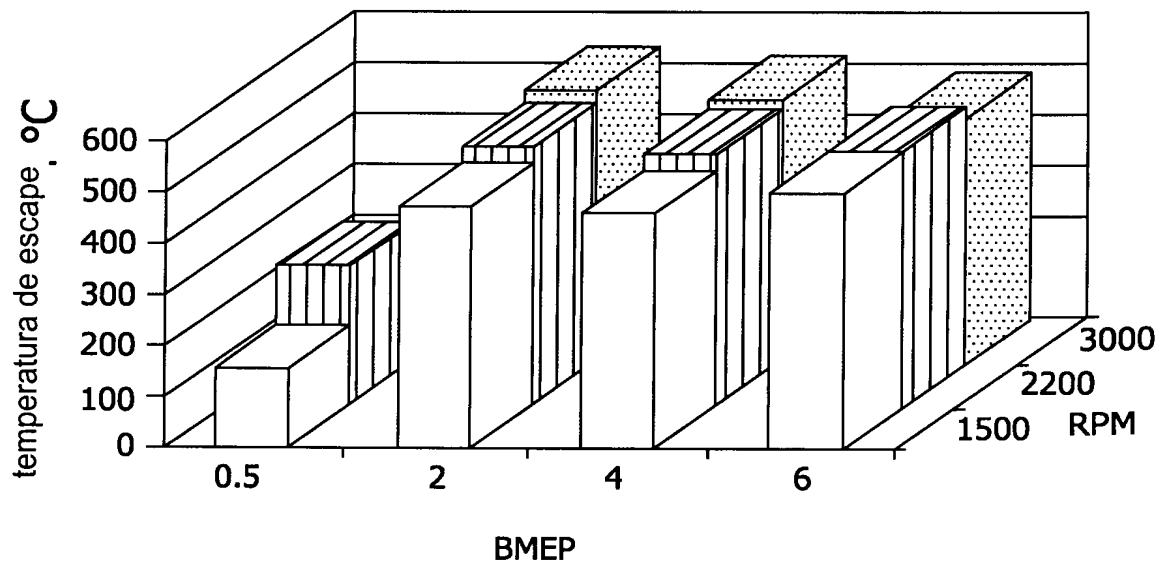
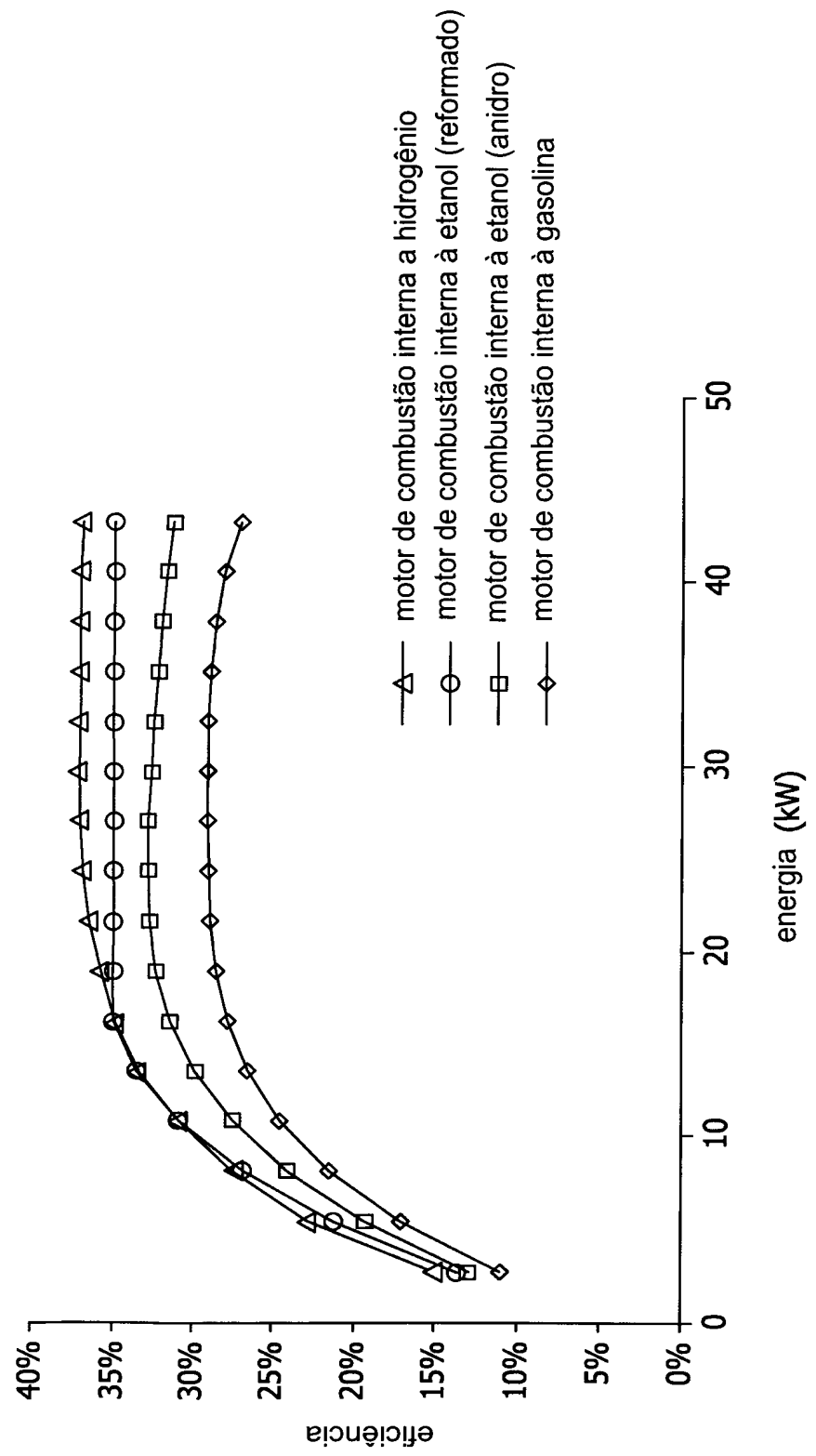


FIG. 8



RESUMO

Patente de Invenção: **"SISTEMAS DE ENERGIA A ÁLCOOL REFORMADO"**.

A presente invenção refere-se a processos melhorados de reforma de álcool e sistemas de energia a álcool reformado utilizados em esses processos. Em concretizações preferidas, os processos de reforma de álcool utilizam um catalisador de reforma termicamente condutivo que permite a reforma eficiente e à baixa temperatura de um álcool combustível para produzir uma mistura de gás reformado compreendendo hidrogênio. A presente invenção torna possível a utilização eficiente de álcool combustíveis em um motor de combustão interna para gerar energia elétrica ou mecânica tal como em aplicações veiculares.