

RAPHAEL MENECHINI NETO

**CONTRIBUIÇÃO AO PROJETO DE UM REATOR DE REFORMA A  
VAPOR DE METANOL DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL  
AUTÔNOMA**

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Cinética e Reatores.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

Co-orientador: Prof<sup>a</sup> Dra. Onélia Aparecida  
Andreo dos Santos

Co-orientador: Mauricio Pereira Cantão

Maringá

2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA

**CONTRIBUIÇÃO AO PROJETO DE UM REATOR DE REFORMA A  
VAPOR DE METANOL DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL  
AUTÔNOMA**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAPHAEL MENECHINI NETO

MARINGÁ, AGOSTO DE 2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

M541c Menechini Neto, Raphael  
Contribuição ao projeto de um reator de reforma a vapor de metanol de uma célula a combustível autônoma / Raphael Menechini Neto. -- Maringá, 2011. 84 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge.  
Co-orientadora: Prof.a Dr.a Onélia Aparecida Andreo dos Santos.  
Co-orientador: Prof. Dr. Mauricio Pereira Cantão

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011.

1. Reforma a vapor - Metanol. 3. Reforma a vapor. Hidrogênio. 4. Modelagem matemática. 5. Célula a combustível. I. Jorge, Luiz Mario de Matos, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

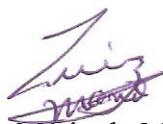
CDD 21.ed. 660.2832

ECSL-00089

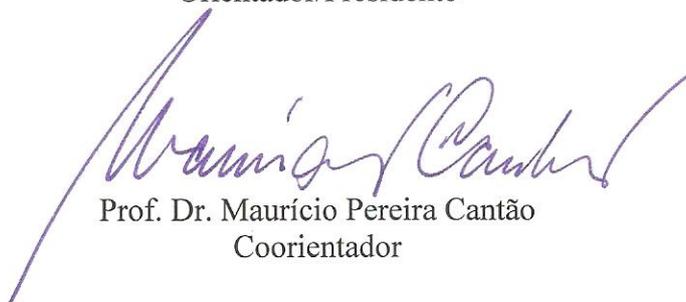
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Raphael Menechini Neto perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26 de agosto de 2011.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge  
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Maurício Pereira Cantão  
Coorientador



Prof. Dr. Marcos Antônio Coelho Berton  
Membro



Prof.ª Dr.ª Regina Maria Matos Jorge  
Membro

MENECHINI NETO, RAPHAEL

Contribuição ao Projeto de um Reator de Reforma a Vapor de Metanol  
de uma Célula a Combustível Autônoma [Paraná] 2011,  
XIX, 101p. 29,7 cm (PEQ/UEM, M.Sc.,  
Engenharia Química, 2011)

Dissertação – Universidade Estadual de Maringá – PEQ

1. Reforma a Vapor,
2. Hidrogênio, 3. Metanol,
4. Modelagem Matemática.

## **DEDICATÓRIA**

**Dedico esta dissertação aos meus pais Luiz Carlos e Elizabeth Cristina, ao meu irmão Luiz Felipe, a minha namorada Kelly Cristine e ao nosso filho Luiz Gabriel, que está a caminho. Pelo carinho, compreensão e, principalmente, pelo incentivo para que eu pudesse realizar este trabalho.**

## Agradecimentos

Agradeço a Deus pela saúde e coragem para vencer mais uma etapa da minha vida.

Agradeço ao meu orientador Luiz Mário pela orientação, amizade e paciência fornecida no decorrer da realização e enriquecimento deste trabalho e, por acreditar na minha capacidade.

Agradeço aos meus co-orientadores Onelia e Mauricio, por todo o conhecimento fornecido no decorrer da realização e enriquecimento deste trabalho e por acreditarem na minha capacidade.

Agradeço aos demais professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia Química da UEM pelo apoio e colaboração que prestaram.

Agradeço à CAPES pelo suporte financeiro e ao LACTEC pelo apoio a pesquisa.

## ÍNDICE

ÍNDICE.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
NOMENCLATURA.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 – Modelagem e Simulação.....	3
2.2 – Modelagem e Simulação da Reforma a Vapor.....	7
2.3 – Célula a Combustível.....	9
2.3.1 – Introdução .....	9
2.3.2 – Estrutura Básica de uma Célula a Combustível.....	10
2.3.3 – Produção de Energia Elétrica por Célula a Combustível .....	12
2.3.4 – Tipos de Células a Combustíveis .....	14
2.3.5 – Célula a Combustível de Membrana de Permuta Protonica.....	17
2.3.5.1 – Construção de uma Célula PEM .....	23
2.3.5.2 – Vantagens e Desvantagens da PEM .....	25
2.3.5.3 – Principais Contaminantes.....	26
2.3.5.3.1 – Contaminação por CO.....	26
2.3.5.3.2 – Contaminação por Metano.....	27
2.3.5.3.3 – Contaminação por Ácido Fórmico e Formaldeído .....	27
2.3.6 – Produção de Hidrogênio no Local de Consumo .....	27
3 – REFORMA A VAPOR DE METANOL EM REATOR DE LEITO FIXO ISOTÉRMICO.....	30
3.1 – Aparato Experimental de PURNAMA et al, (2004) .....	30
3.2 – Modelagem e Simulação de Reator Integral Isotérmico de Reforma a Vapor de Metanol (CH <sub>3</sub> OH).....	33

3.2.1 – Modelos Cinéticos .....	34
3.2.2. – Modelo Cinético Adotado.....	35
3.2.3 – Simulação.....	39
3.2.4 – Resultados Obtidos.....	41
3.3 – Conclusões.....	44
4 – REFORMA A VAPOR DE METANOL EM REATOR DE LEITO FIXO NÃO-ISOTÉRMICO.....	45
4.1 – Modulo a ser Estudado.....	45
4.2 – Modelagem e Simulação de Reator Integral Não-Isotérmico de Reforma a Vapor de Metanol (CH <sub>3</sub> OH).....	48
4.2.1 – Balanço de Massa.....	49
4.2.2. – Balanço de Energia.....	49
4.2.3 – Coeficiente Global de Transferência de Calor.....	50
4.3 – Solução Numérica do Modelo.....	51
4.3.1 – Análise de Sensibilidade Operacional.....	52
4.4 – Otimização Das Condições Operacionais.....	59
4.4.1 – Temperatura de Alimentação.....	60
4.4.2 – Razão Molar.....	62
4.4.3 – Temperatura do Forno.....	64
4.5 – Simulação e Projeto Preliminar de Reator Integrado a Célula a Combustível.....	67
4.5.1 – Sistema Integrado de Produção.....	67
4.5.2 – Células a Combustível do Tipo PEM de Diferentes Potências.....	68
4.6 – Conclusões.....	73
5 – CONCLUSÕES FINAIS .....	74
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de célula a combustível reagente/produto gasoso.....	11
Figura 2 – Tipos de células a combustível, suas reações e as temperaturas de funcionamento (BARBIR, 2005).....	12
Figura 3 – Esquema de produção de energia através de célula a combustível presente na maioria dos processos.....	15
Figura 4 – Purcell® instalada em um supermercado em Nova Iorque.....	18
Figura 7 – Célula a combustível – Abastece escola americana “South Windsor High School” .....	18
Figura 5 – Célula a combustível – Instalada na cidade de Curitiba/LACTEC – COPEL.....	19
Figura 6 – Célula a combustível – Instalada na cidade de Curitiba/LACTEC – COPEL.....	19
Figura 8 – Carro Toyota movido a hidrogênio – “Toyota FCHV fuel cell vehicle” .....	20
Figura 9 – MTI MicroFuel Cell Inc (MTI Micro) – Micro-célula a combustível fornece combustível por cerca de 2.700 horas de operação contínua.....	20
Figura 10 – Toshiba’s Micro Fuel Cell Battery Recharger – O primeiro eletroportátil desenvolvido pela Toshiba que pode ter sua célula a combustível recarregada, com metanol, pelo consumidor.....	21
Figura 11 – Dynario – Dispositivo desenvolvido e vendido pela Toshiba® produz energia elétrica a partir de célula a combustível alimentada por metanol.....	21
Figura 12 – Dynario – Conectado a um celular e fazendo a recarga da bateria do mesmo.....	22
Figura 13 – Dynario – Sendo recarregado com metanol. O frasco branco contém uma solução rica em metanol.....	22
Figura 14 – Princípio de operação de uma Célula de Permuta Protônica (PEM/PEMFC) (Imagem: Plug Power).....	24
Figura 15 – Esquema de uma pilha de células a combustível. MEA – Membrana Eletrolítica. (Imagem: Xcellsis).....	24

Figura 16 –.Representação esquemática do reator utilizado por PURNAMA et al. (2004).....	32
Figura 17 – .Corte perpendicular da representação esquemática do reator utilizado por PURNAMA et al. (2004).....	33
Figura 18 – Fluxograma da Resolução da Modelagem Desenvolvida.....	40
Figura 19 – Previsões do modelo frente aos dados experimentais de PURNAMA et al. (2004) a 230°C.....	42
Figura 20 – Previsões do modelo frente aos dados experimentais de PURNAMA et al. (2004) a 250°C.....	42
Figura 21 - Previsões do modelo frente aos dados experimentais de PURNAMA et al. (2004) a 270°C.....	43
Figura 22 - Previsões do modelo frente aos dados experimentais de PURNAMA et al. (2004) a 300°C.....	43
Figura 23 – Figura esquemática do modelo de reforma a vapor de metanol.	46
Figura 24 – Representação esquemática da disposição do catalisador no reator.....	48
Figura 25 – Representação esquemática do reator que está sendo adaptado.....	51
Figura 26 – Fluxograma do algoritmo de simulação do modelo proposto.....	52
Figura 27 – Análise de sensibilidade para a fração molar de monóxido de carbono (parâmetro temperatura da corrente de alimentação).....	53
Figura 28 – Análise de sensibilidade para a conversão de metanol alcançada (parâmetro temperatura da corrente de alimentação).....	54
Figura 29 – Análise de sensibilidade para a fração molar de monóxido de carbono (parâmetro fração molar de metanol na alimentação).....	54
Figura 30 - Análise de sensibilidade para a conversão de metanol alcançada (parâmetro fração molar de metanol na alimentação).....	55
Figura 31 – Análise de sensibilidade para a fração molar de monóxido de carbono (parâmetro fração molar de água na alimentação).....	56
Figura 32 - Análise de sensibilidade para a conversão de metanol alcançada (parâmetro fração molar de água na alimentação).....	56
Figura 33 – Análise de sensibilidade para a fração molar de monóxido de carbono (parâmetro coeficiente global de troca térmica, U).....	57

Figura 34 - Análise de sensibilidade para a conversão de metanol alcançada (parâmetro coeficiente global de troca térmica, U).....	57
Figura 35 – Análise de sensibilidade para a fração molar de monóxido de carbono (parâmetro temperatura do forno, Tf).....	58
Figura 36 - Análise de sensibilidade para a conversão de metanol alcançada (parâmetro temperatura do forno, Tf).....	58
Figura 37 – Efeito da razão molar vapor-metanol na seletividade de CO durante a SEM sobre Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a uma alimentação de líquido de 2,0 ml h <sup>-1</sup> (Retirado de AGRELL et al. (2002)).....	59
Figura 38 – Seletividade, [H <sub>2</sub> ]/[CO] – na saída do reator VS. a temperatura de alimentação dos reagentes de 102 à 352°C.....	61
Figura 39 – Conversão na saída do reator vs. a temperatura de alimentação dos reagentes de 102 à 352°C.....	61
Figura 40 – Concentração de CO e Conversão de Metanol – na saída do reator vs. a temperatura de alimentação dos reagentes, 102 à 352°C.....	62
Figura 41 – Seletividade, [H <sub>2</sub> ]/[CO] – na saída do reator em função da razão de alimentação, [H <sub>2</sub> O]/[MetOH], de 0,8 a 3,0.....	63
Figura 42– Conversão de Metanol – na saída do reator em função da razão de alimentação, [H <sub>2</sub> O]/[MetOH], de 0,8 a 3,0 .....	64
Figura 43 – Concentração de CO e Conversão de Metanol – na saída do reator em função da razão de alimentação, [H <sub>2</sub> O]/[MetOH], de 0,8 à 3,0.....	64
Figura 44 – Seletividade - na saída do reator em função da temperatura do forno, 102 à 352°C.....	65
Figura 45 – Conversão de Metanol - na saída do reator em função da temperatura do forno, 102 à 352°C.....	66
Figura 46 – Concentração de CO e Conversão de Metanol - na saída do reator em função da temperatura do forno, 102 à 352°C.....	66
Figura 47 – Perfis de Temperatura, Vazão Molar de Reagentes e Produtos no interior do reator de reforma capaz de alimentar uma célula a combustível de produção elétrica igual a 12W .....	71
Figura 48 - Perfis de Temperatura, Vazão Molar de Reagentes e Produtos no interior do reator de reforma capaz de alimentar uma célula a combustível de produção elétrica igual a 100W .....	72

Figura 49 - Perfis de Temperatura, Vazão Molar de Reagentes e Produtos no interior do reator de reforma capaz de alimentar uma célula combustivel de produção elétrica igual a 300W.....	72
--	----

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Constantes de Equilíbrio e da Equação de Arrhenius para o Modelo Cinético.....	6
Tabela 2 – Parâmetros da Equação de Van't Hoff para Espécies Adsorvidas.....	6
Tabela 3 – Tipos de células a combustível e características típicas.....	13
Tabela 4 – Densidade de energia do hidrogênio versus a de outros portadores de energia.....	29
Tabela 5 – Constantes de equilíbrio para a reação SR e rWGS como função de temperatura.....	37
Tabela 6 – Especificação do reator.....	47
Tabela 7 – Valores Adotados como Padrão.....	53
Tabela 8 – Parâmetros Operacionais Ótimos.....	67
Tabela 9 – Consumo de Hidrogênio para Células a Combustível do Tipo PEM de Diferentes Potências.....	68
Tabela 10 – Parâmetros Operacionais de Reatores para as Células Combustível Comercial .....	70

## NOMENCLATURA

$a, b$	Coeficientes da equação de van der Walls
$i$	Espécie gasosa
$j$	Representa o índice da reação
$r_{ij}$	Taxas de reação
$Ac$	Área da seção transversal ( $m^2$ )
$V$	Volume ( $m^3$ )
$n$	Número de mols
$D$	Diâmetro do reator (m)
$C_{pi}$	Calor específico da espécie $i$ na temperatura $T$ (cal/mol K)
$U$	Coeficiente global de transferência de calor ( $cal/m^2 s K$ )
$\rho_b$	Massa específica do leito catalítico ( $g/cm^3$ de leito)
$r_i$	Velocidade de geração da espécie A por unidade de volume ( $mol A/s dm^3$ )
$-r_i$	Velocidade de desaparecimento da espécie A por unidade de massa do catalisador ( $mol i/g s$ )
$F_i$	Fluxo molar da espécie $i$ ( $mol s^{-1}$ )
$A$	Fator pré-exponencial ou fator de frequência
$E$	Energia de ativação ( $J mol^{-1}$ )
$T$	Temperatura do leito (K)
$T_f$	Temperatura do forno (K)
$R$	Constante dos gases ideais ( $J mol^{-1}$ )
$G^0_i(T)$	Energia livre de Gibbs da espécie $i$ na temperatura $T$ (cal/mol K)
$H^0_i(T)$	Entalpia da espécie $i$ na temperatura $T_0$ (cal/mol $i$ )
$K$	Constante de equilíbrio
$k$	Velocidade específica de reação
$k_2$	Velocidade específica de reação direta da rWGS
$k_2$	Velocidade específica de reação inversa da rWGS
$P$	Pressão total (atm)
$P_i$	Pressão parcial da espécie $i$ (atm)
$z$	Comprimento do reator (m)
$\Delta H^0_f$	Varição da entalpia de reação

# **CONTRIBUIÇÃO AO PROJETO DE UM REATOR DE REFORMA A VAPOR DE METANOL DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL AUTÔNOMA**

**AUTOR: RAPHAEL MENECHINI NETO**

**ORIENTADORES: DSc. LUIZ MÁRIO DE MATOS JORGE**

**CO-ORIENTADOR: DSc. ONÉLIA APAECIDA ANDREO DOS SANTOS**

**DSc. MAURICIO PEREIRA CANTÃO**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL. E46 – 09; CEP 87020 – 900, Maringá – PR, Brasil, defendida em 26 de agosto de 2011. 84p.

## **RESUMO**

As células a combustível são uma alternativa interessante para a geração de energia elétrica, especialmente para equipamentos de pequeno e médio porte que apresentem a característica de portabilidade. Alguns modelos de células são compactos e operam a baixas temperaturas, porém essa tecnologia esbarra no transporte e armazenamento do seu principal combustível: o hidrogênio. O hidrogênio é muito reativo e o seu armazenamento geralmente demanda a utilização de sistemas complexos, operando muitas vezes a altas pressões.

Como alternativa pode-se armazená-lo na forma de combustíveis líquidos com alta concentração de hidrogênio, como por exemplo o metanol, o qual pode ser facilmente armazenado e convertido a hidrogênio mediante a reação de reforma a vapor. Este processo consiste basicamente na reação entre o metanol e o vapor de água, produzindo hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, segundo uma reação global endotérmica. A utilização do metanol como principal reagente na reforma a vapor, para produção de hidrogênio, é muito interessante, pois este álcool é o que apresenta a maior proporção entre hidrogênio e carbono (4:1), além de poder ser processado a baixas temperaturas e pressão atmosférica.

Nos vários processos de obtenção do hidrogênio por reforma a vapor, ocorre a produção do monóxido de carbono (CO), o qual é um subproduto

indesejado por ser um veneno para vários tipos de células a combustível. Tanto o projeto como a determinação das condições ótimas de operação de um reator de reforma a vapor de metanol, visando a sua integração as células a combustível, podem encontrar na modelagem e simulação importantes ferramentas auxiliares. Entretanto, encontram-se poucos estudos em literatura envolvendo a modelagem, simulação e projeto de reatores de reforma a vapor do metanol, bem como estudos teóricos que garantam a determinação das condições operacionais ótimas a fim de minimizar a produção do monóxido de carbono.

Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um modelo matemático de um reator de reforma a vapor de metanol, simulá-lo e obter dados preliminares para a o projeto de um reator de reforma a vapor de metanol. O modelo foi construído em duas partes: (i) considerando o reator isotérmico utilizando o modelo e as equações cinéticas da literatura. (ii) reator não isotérmico atribuindo à modelo o coeficiente de transferência de calor e a equação que descreve a transferência de calor ao longo do reator. O modelo matemático proposto foi implementado e resolvido numericamente no MATLAB. Os dados obtidos na simulação isotérmica foram comparados nas mesmas condições experimentais utilizada por PURNAMA *et. al.* (2004) o que indica que tanto o modelo desenvolvido como a metodologia empregada para a sua solução numérica são adequadas. Realizamos a análises de sensibilidade do reator não isotérmico e também os parâmetros ótimos de operação. A partir desses parâmetros ótimos levantou-se a massa de catalisador necessária para produzir hidrogênio em quantidade suficiente para alimentar células o combustível do tipo PEM comerciais. Contudo estabeleceu-se a condição mínima de 50ppm na corrente de produto e a conversão mínima de 70%. Essas condições mínimas garantem que não será necessária uma etapa de purificação e adequação do combustível, hidrogênio, utilizado nas células a combustível.

**Palavras-chaves:** Reforma A Vapor - Metanol ; Reforma A Vapor - Hidrogênio ; Modelagem Matemática ; Célula A Combustível

# **CONTRIBUTION THE PROJECT OF A REACTOR FOR METHANOL STEAM REFORMING OF A FUEL CELL AUTONOMOUS**

**AUTHOR: RAPHAEL MENECHINI NETO**

**SUPERVISOR: DSc. LUIZ MÁRIO DE MATOS JORGE**

**DSc. ONÉLIA APAECIDA ANDREO DOS SANTOS**

**DSc. MAURICIO PEREIRA CANTÃO**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL. E46 – 09; CEP 87020 – 900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 26 th August 2011. 84p.

## **ABSTRACT**

Fuel cells are an attractive alternative for generating electricity, especially for equipment to small and medium-sized businesses that have the character of portability. Some models of cells are compact and operate at low temperatures, but this technology coming up in the transport and storage of its primary fuel: hydrogen. Hydrogen is very reactive and its storage generally requires the use of complex systems, often operating at high pressures.

Alternatively you can "store" it in the form of liquid fuels with high concentrations of hydrogen, such as methanol, which can be easily stored and can be directly converted to hydrogen by steam reforming reaction. This process is basically the reaction between methanol and water vapor, producing hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide, a second endothermic overall reaction. The use of methanol as the main reagent in the steam reforming for hydrogen production is very interesting because this alcohol is what has the highest ratio of carbon and hydrogen (4:1), and can be processed at low temperatures and atmospheric pressure.

In various processes hydrogen production by steam reforming, occurs the production of carbon monoxide (CO), which is an unwanted byproduct, being a

poison to various types of fuel cells. Both the project and determining the optimal operating conditions of a reactor for steam reforming of methanol in order to integrate the fuel cells may find importance in modeling and simulation aids. However, there are few studies in literature involving modeling, simulation and design of reactors for steam reforming of methanol and theoretical studies aimed at determining the optimum operating conditions to minimize the production of carbon monoxide.

In this context, the objective of this study was to develop a mathematical model of a reactor for methanol steam reforming, simulate it and validate it against experimental data from literature. The mathematical model was implemented in MATLAB and solved numerically and comparison of its predictions in different experimental conditions indicates that both the model developed as the methodologies for its numerical solution were adequate. From this model were validated designed three reactors for steam reforming to meet with appropriate flow of hydrogen fuel cells available in three commercial fuel cell, and determine the operating conditions that minimize the generation of carbon monoxide and provide an effluent stream reactor with acceptable levels of CO that can be introduced directly into the fuel cell without requiring an intermediate step of removing this contaminant.

**Keywords:** Steam Reforming – Methanol ; Steam Reforming – Hydrogen ; Mathematical Modeling ; Fuel Cell

## 1 – Introdução

A busca por fontes renováveis de energia é crescente e necessária ao desenvolvimento da sociedade humana. O hidrogênio tem se mostrado uma fonte de energia promissora. Porém, a sua produção, transporte e armazenagem são fatores que dificultam e aumentam os custos dessa tecnologia. Pesquisadores estudam a disponibilização dessa tecnologia em larga escala e principalmente a um custo acessível. A utilização do metanol como fonte de hidrogênio vem se configurando como uma alternativa atraente tanto para o armazenamento, pois a sua disponibilização se dá via reação de reforma a vapor do metanol, via reação de reforma. O metanol é um líquido com alta concentração de hidrogênio (4 átomos de hidrogênio para cada átomo de carbono), que pode ser disponibilizado mediante a reação de reforma a vapor de metanol. Por sua vez esta reação é bastante conveniente, por poder ocorrer em temperaturas relativamente baixas, quando comparadas a outros processos de reformas, e a pressão atmosférica, o que viabiliza a sua utilização como fonte de hidrogênio para células a combustível autônomas.

Tanto o projeto como a análise deste sistema podem ser beneficiados pela modelagem matemática e simulação numérica. Modelagem e simulação são ferramentas poderosas na análise e síntese de projetos. O desenvolvimento de um modelo matemático que represente o processo de reforma a vapor de metanol é uma etapa atraente devido à possibilidade de obtenção de resultados rápidos que proporcionam economia de tempo e de recursos e pode vir associada ao desenvolvimento experimental. A reação de reforma a vapor de metanol é fortemente endotérmica e o desenvolvimento e validação de um modelo matemático contribuem para a avaliação do comportamento de reatores de leito fixo, nas diferentes condições operacionais. Com isso temos a possibilidade de desenvolver o projeto de um sistema capaz de alimentar uma célula a combustível autônoma a partir de um reator de reforma a vapor de metanol, bem como avaliar as condições ótimas de operação.

O principal objetivo desse trabalho é a modelagem do processo de reforma a vapor de metanol, a simulação e análise do sistema. Esse reator deverá

produzir hidrogênio com o menor teor possível de CO, minimizando ou eliminando a utilização de um processo de purificação do mesmo.

Para melhor desenvolver o modelo matemático e compreender o processo de reforma a vapor num reator de reforma a vapor de metanol. O desenvolvimento do trabalho foi dividido em duas etapas:

1<sup>a</sup> – Modelo de um reator isotérmico de reforma a vapor de metanol. A reação de reforma a vapor de metanol será conduzida em um reator isotérmico, ocorrendo assim algumas simplificações. O modelo desse reator será desenvolvido a partir de dados de literatura

2<sup>a</sup> – Ampliou-se o estudo para um reator de reforma não isotérmico integrado a um forno elétrico, utilizando como base o modelo isotérmico. Essa análise se assemelha ao comportamento real de um reator de reforma a vapor de metanol, e assim teremos parâmetros operacionais suficientes para desenvolver o projeto de um reator que será utilizado para alimentar células a combustível.

## 2 – Revisão Bibliográfica

### 2.1 – Modelagem e Simulação

A simulação pode ser vista como a representação e o estudo do comportamento de sistemas reais através da solução de modelos matemáticos. Um modelo incorpora características que permitem representar o comportamento do sistema real, através de modelos matemáticos. (LAW, 1982).

O termo simulação é bastante genérico, visto que são variadas as formas e mecanismos utilizados para a representação do comportamento de sistemas. O termo simulação também possui grande abrangência em relação ao seu campo de aplicação. Por exemplo, a simulação pode ser aplicada na indústria, organizações públicas, na representação de “software/hardware”, entre outros. Os benefícios da simulação de sistemas, aliados à agilidade oferecida pelos meios computacionais, têm sido largamente utilizados como ferramenta auxiliar na solução de problemas diversos. Justifica-se tal afirmação considerando que, com o uso de um computador, uma grande quantidade de eventos pode ser executada em curto espaço de tempo.

De modo geral, o uso da modelagem e simulação numérica é recomendado principalmente em dois casos. Primeiro, quando a solução de problemas é muito cara ou mesmo impossível através de experimentos. E em segundo, quando os problemas são muito complexos para tratamento analítico. Com o uso da simulação, principalmente quando se observam características estocásticas, sistemas podem ter seu comportamento representado com maior fidelidade e realismo.

São fatores que tornam desejável o uso de técnicas de simulação aliadas aos benefícios computacionais:

- Tempo: em computador é possível realizar experimentos que, se executados sobre o sistema real, levariam horas;
- Custo: geralmente o custo se mantém muito abaixo se comparado à execução de experimentos reais;
- Impossibilidade de experimentação direta: há situações em que experimentações diretas no sistema real não podem ser realizadas por questões

de segurança, de tempo, de acesso, ou ainda de inexistência (sistema em construção);

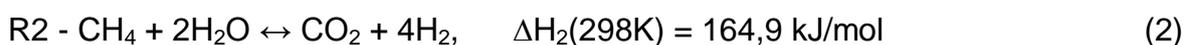
- Visualização: as simulações em computadores oferecem recursos que facilitam a visualização de processos ocultos;
- Repetição: depois de construído, um modelo de representação pode ser executado inúmeras vezes;
- Interferência: um modelo é extremamente flexível para a realização de mudanças se comparado a um sistema real. Esta é a característica mais importante e desejável no estudo de sistemas com objetivos de geração de informações de apoio a tomada de decisões ou na construção de novos equipamentos e unidades industriais.

## 2.2– Modelagem e Simulação da Reforma a Vapor

Muitos processos de produção de combustível estão sendo desenvolvido para produzir hidrogênio puro o suficiente e de forma rápida para alimentar células a combustível dos mais diversos tipos em especial as células a combustível do tipo PEM. (TAKAHASI et al, 2004; IKEDA et al, 2004; GIGLIUCCI et al., 2004).

Como exemplo a modelagem da reforma do metano que é um dos precursores de hidrogênio muito estudado atualmente, assim como o metanol. O metano é um dos principais componentes do gás natural, sendo assim a sua utilização como precursor de hidrogênio é bem aceita.

DANTAS et al (2008) apresentaram e validaram um modelo para um pequeno reator de metano para a reforma endotérmica do metano, e também descreveram a influencia da temperatura sobre os perfis de conversão do metano. DANTAS et al. (2008) estudaram a reforma autotérmica de metano (RAM) utilizando como base os trabalhos publicados por HOANG et al. (2006) e BARRIO et al. (2007) que definem a RAM como uma combinação de oxidação parcial e reforma a vapor de metano. As reações que ocorrem no interior do reator são as dadas pelas equações 1 a 4.





O reator considerado por DANTAS e seus colaboradores foi um reator de 4 mm de comprimento, que é operado com uma vazão de alimentação de 120 mL/min e possui um volume de catalisador de 1 cm<sup>3</sup>.

Algumas hipóteses foram adotadas a fim de simplificar o fenômeno:

- (i) a resistência à transferência de massa interfacial é desprezível;
- (ii) as limitações de difusão dentro das partículas do catalisador são desprezíveis;
- (iii) a queda de pressão, é conseqüentemente a variação da pressão por perda de carga, é desprezível;
- (iv) o reator pode ser considerado como sendo isotérmico.

Com as hipóteses adotadas anteriormente, a vazão molar ao longo da direção axial, para cada componente,  $F_i$  (mol/s), pode ser descrita pela seguinte equação de balanço de massa (Barrio et al., 2007):

$$\frac{dF_i}{dz} = \rho_b \cdot Ac \cdot \sum_j r_{ij} \quad (5)$$

A taxa de consumo ou formação de cada espécie gasosa é determinada pelo somatório das taxas de reação de cada espécie em todas as quatro reações.

$$r_{CH_4} = -R_1 - R_2 - R_4 \quad (6)$$

$$r_{O_2} = -2R_4 \quad (7)$$

$$r_{CO_2} = R_2 + R_3 + R_4 \quad (8)$$

$$r_{H_2O} = -R_1 - 2R_2 - R_3 + 2R_4 \quad (9)$$

$$r_{H_2} = 3R_1 + 4R_2 + R_3 \quad (10)$$

$$r_{CO} = R_1 + R_3 \quad (11)$$

As equações de taxa correspondentes às reações consideradas estão apresentadas nas Equações 12-15. As constantes de equilíbrio e os parâmetros da equação de Arrhenius ( $k_j = k_{0j} \cdot \exp(-E_j/RT)$ ) estão na Tabela 1 e as constantes de adsorção ( $K_i = K_{0i} \cdot \exp(-\Delta H_i/RT)$ ) na Tabela 3.

$$R_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2,5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_I} \right) \times \frac{1}{\Omega^2} \quad (12)$$

$$R_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{3,5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{II}} \right) \times \frac{1}{\Omega^2} \quad (13)$$

$$R_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{III}} \right) \times \frac{1}{\Omega^2} \quad (14)$$

$$R_1 = \frac{k_{4a} P_{CH_4} P_{O_2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C P_{CH_4} + K_{O_2}^C P_{O_2}\right)^2} + \frac{k_{4b} P_{CH_4} P_{O_2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C P_{CH_4} + K_{O_2}^C P_{O_2}\right)^2} \quad (15)$$

$$\Omega = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (16)$$

Tabela 1 – Constantes de equilíbrio e da equação de Arrhenius para o modelo cinético

Reação, j	Constante de Equilíbrio, $K_j$	$K_{0j}$ (mol/kg <sub>cat</sub> s)	$E_j$ (m <sup>3</sup> ·bar/mol)
1	$K_I = \exp\left(\frac{-26830}{T} + 30,114\right)$ (bar <sup>2</sup> )	1,17x10 <sup>15</sup> (bar <sup>0,5</sup> )	2,401
2	$K_{II} = K_I \cdot K_{III}$	2,83x10 <sup>14</sup> (bar <sup>0,5</sup> )	2,439
3	$K_{III} = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4,036\right)$	5,43x10 <sup>5</sup> (bar <sup>-1</sup> )	0,6713
4		8,11x10 <sup>5</sup> (bar <sup>-2</sup> ) 6,82x10 <sup>5</sup> (bar <sup>-2</sup> )	0,8600 0,8600

Tabela 2 – Parâmetros da equação de Van't Hoff para espécies adsorvidas

	$K_{0i}$ (bar <sup>-1</sup> )	$\Delta H_i$ (m <sup>3</sup> ·bar·mol <sup>-1</sup> )	$K_{0i}^C$ (bar-1)	$\Delta H_i^C$ (m <sup>3</sup> ·bar·mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>4</sub>	6,65x10 <sup>-4</sup>	-0,38280		
CO	8,23x10 <sup>-5</sup>	-0,70650		
H <sub>2</sub>	6,12x10 <sup>-9</sup>	-0,82900		
H <sub>2</sub> O	1,77x10 <sup>-5</sup> (bar)	0,88680		
CH <sub>4</sub> (combustão)			1,26x10 <sup>-1</sup>	-0,27300
O <sub>2</sub> (combustão)			7,78x10 <sup>-7</sup>	-0,92800

Esse conjunto de parâmetros e equações diferenciais ordinárias compõe o modelo matemático proposto por DANTAS et al (2008) para a reforma autotérmica do metano sobre um catalisador de níquel.

Com o auxílio do programa livre Scilab<sup>TM</sup>, DANTAS et al (2008) resolveu o sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs), não lineares, de valor inicial no comprimento.

DANTAS et al (2008) comparou os resultados do modelo matemático com os dados experimentais de AYABE et al. (2003), o resultado do modelo matemático se ajustou apresentando uma boa concordância da conversão de metano em toda a faixa estudada (299,85°C à 799,85°C). Os dados simulados mostraram que as melhores condições reacionais visando à máxima produção de hidrogênio são a temperaturas próximas a 449,85°C, a qual é muito alta comparada com a reforma a vapor de metanol que ocorre na faixa de 200°C à 300°C.

O trabalho de DANTAS e colaboradores é um bom exemplo de modelagem e simulação utilizada na obtenção de parâmetros ótimos de operação do reator sem a necessidade de trabalho experimental.

### **2.3 – Modelagem e Simulação da Reforma a Vapor**

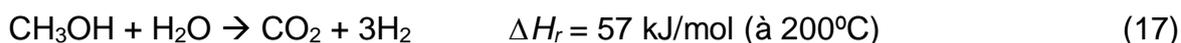
A modelagem e simulação da reforma a vapor tem sido uma ferramenta promissora a fim de obter uma melhor compreensão e desempenho do processo.

LIMA DA SILVA e MULLER (2011) utilizaram a modelagem e a simulação de condições termodinâmicas de diferentes hidrocarbonetos oxigenados (etanol, glicerina, n-butanol e metanol) e utilizaram CaO como adsorvente de impurezas. A simulação do modelo proposto pelos mesmos apresentou bons resultados para a qualidade do H<sub>2</sub> produzido, atendendo as especificações de células como a PEMFC – Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons.

GONZO (2007) realizou a modelagem e simulação de um reator monolítico de reforma a vapor de metanol. As simulações do reator monolítico foram realizadas considerando um canal quadrado de vários tamanhos, distribuições diferentes da *washcoat* (área coberta por catalisador) e foi levada em conta a operação isotérmica ou adiabática. A comparação com os dados experimentais

bem como os resultados de outros autores mostrou um bom fator de concordância para a computação.

GONZO (2007) utilizou o modelo simples para representar a reforma a vapor de metanol e utilizou a Equação 1 para expressar o modelo cinético adotado. GONZO (2007) queria estudar o fator de efetividade para diferentes espessuras da camada de reação nos reatores monolíticos.

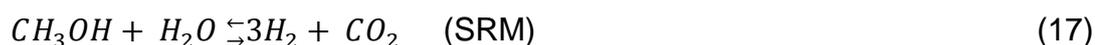


A equação cinética utilizada por GONZO (2007) foi a Equação 18 que descreve o consumo de metanol e a produção de hidrogênio.

$$r = 2,19 \times 10^9 \exp\left(-\frac{103 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) P_M^{0,564} (11,6 \text{ kPa} + P_H)^{-0,647} \quad (\text{molM/Kg s}) \quad (18)$$

PATEL et al. (2007) utilizaram um modelo cinético para a reforma a vapor oxidativa de metanol (OSRM) baseado na abordagem da isoterma de Langmuir sobre o catalisador composto por Cu/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foi considerado que a temperatura do catalisador ficava em torno de  $\pm 2$  K da temperatura do forno utilizando assim um sistema praticamente isotérmico, a temperatura do forno era de 200°C à 300°C.

PATEL e colaboradores utilizaram um modelo cinético composto por três equações: uma para representar a oxidação parcial do metanol dada pela Equação 19, a reforma a vapor dada pela Equação 17 e a equação reversa da reação de deslocamento do vapor de água dada pela Equação 20.



Os autores realizaram tanto a análise experimental como a análise através da simulação numérica e concluíram que a modelagem pode prever o comportamento da reação de reforma a vapor de metanol.

PURNAMA et al. (2004) realizaram uma série de experimentos para realizar alguns ajustes. O seu principal objetivo era a equação de velocidade de reação na forma de lei de potências. Para isso eles utilizaram procedimentos computacionais para ajustar o seu modelo aos dados experimentais.

## **2.3 – Célula a Combustível**

### **2.3.1 – Introdução**

Uma célula a combustível é uma célula eletroquímica, em que um combustível é consumido e energia elétrica é liberada.

As células a combustível são equipamentos eletroquímicos que convertem energia química do combustível em energia elétrica diretamente, uma promissora fonte de energia com alta eficiência e baixo impacto ambiental. Por evitar os passos intermediários como produção de calor e trabalho mecânico da maioria dos métodos típicos de geração de energia, as células a combustível não possuem limitações termodinâmicas como os motores a combustão. (KURZON et al., 1975. HIRSCHENHOFER et al., 1994. CHEN et al. 2003).

Diversas pesquisas têm sido realizadas a fim de promover o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível do tipo PEM para a produção de energia utilizada em motores para a propulsão de veículos e a produção elétrica em pequena escala.

A comercialização, transporte e armazenamento do hidrogênio certamente é um fator que promove o aumento do custo de instalação dessa tecnologia, pois o hidrogênio é um elemento químico altamente reativo; necessita de altas pressões para o armazenamento e quando fora de controle se torna um potente explosivo.

A grande questão no desenvolvimento das células a combustível e principalmente nas células a combustível do tipo PEM é como transportar o hidrogênio de forma eficiente e segura.

Um interessante método refere-se à utilização do metanol, que vem sendo identificado como um dos principais fornecedores de hidrogênio para essa tecnologia. O metanol oferece uma boa relação hidrogênio-carbono (4:1), é livre

de ligações do tipo carbono-carbono e possui uma alta capacidade de produção de  $H_2$ , além de se encontrar na forma líquida a temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Um gás rico em hidrogênio pode ser produzido a bordo de um veículo ou para suprir as necessidades de uma pequena central elétrica através da reforma a vapor de metanol – SRM – *Steam Reforming of Methanol* utilizando para isso um catalisador de cobre, como indicado por vários pesquisadores: POUR et al. (1975), BARTON et al. (1980), TAKAHASHI et al. (1982), SANTACESARIA et al. (1983), AMPHLETT et al. (1985), JIANG et al. (1993), BREEN et al. (1999), PEPPEY et al. (1999), ASPREY et al. (1999), WILD et al. (2000), LINDSTRÖM et al. (2001), PURNAMA et al. (2004).

Infelizmente, a reação SRM descrita na Equação 17 não produz somente  $H_2$  e  $CO_2$ . Ocorre a produção de CO como um subproduto em concentrações significativas. A reação que leva a produção de CO é amplamente discutida sendo mais aceita a hipótese da reação reversa do deslocamento do vapor de água da pela Equação 20.



A célula a combustível do tipo PEM utiliza platina como metal eletrocatalítico no anodo. Esse metal sofre envenenamento por CO em concentrações maiores que 50 PPM e possuem pouca tolerância a partículas de enxofre (WEE, 2007., ANDÚJAR et al., 2009)

Existem diversas estratégias para minimizar a produção de CO durante a SRM, diversas soluções são estudadas como o desenvolvimento de novos catalisadores e estudos baseados na engenharia de reatores.

### 2.3.2 – Estrutura Básica de uma Célula a Combustível

A estrutura básica de uma célula a combustível, ou bloco de construção, de uma célula a combustível consiste de uma camada eletrolítica em contato com um

anodo e um catodo do outro lado. Uma representação esquemática de uma célula a combustível com hidrogênio como combustível, oxigênio como oxidante. Ambos reagentes e produtos estão no estado gasoso. O fluxo de íon no interior do eletrólito é demonstrado na Figura 1 bem como a condução e direção dos elétrons através do circuito elétrico. (APPLEBY et al., 1989., PENNER et al., 1995)

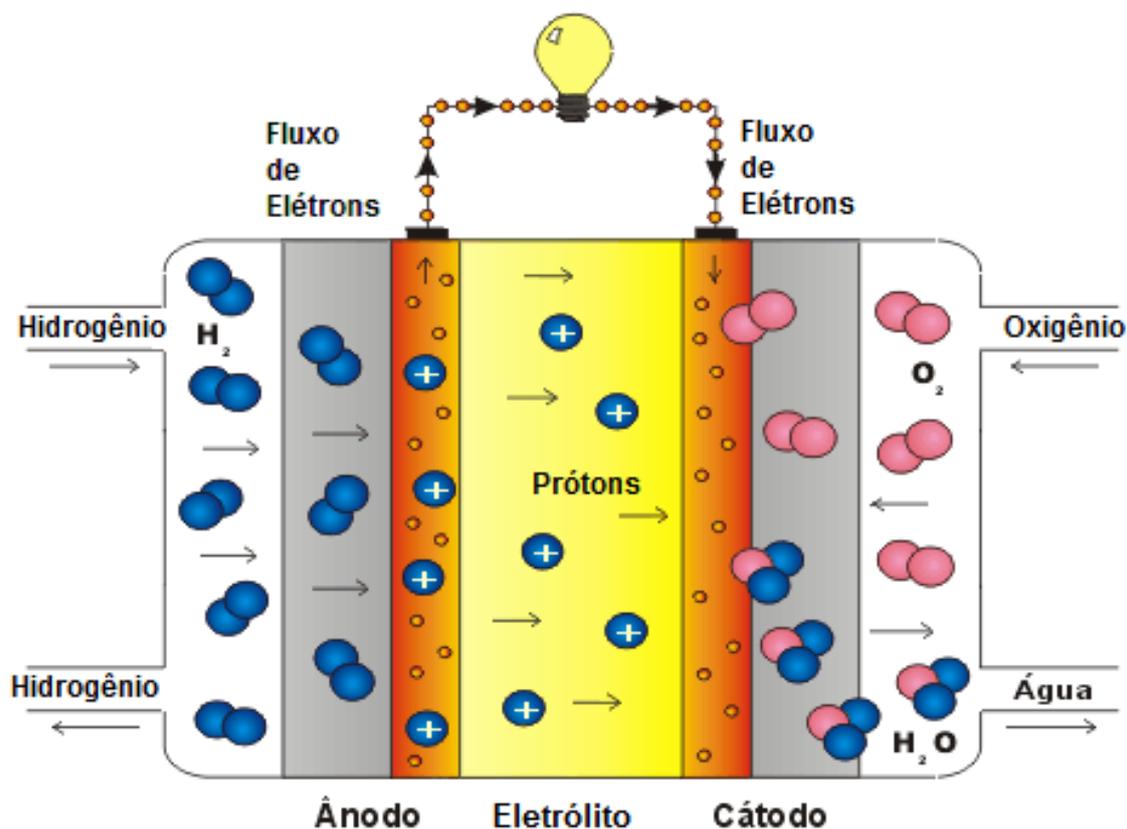


Figura 1 – Esquema de Célula a Combustível Reagente/Produto Gasoso

Uma típica célula a combustível, é continuamente alimentada com combustível no lado do anodo (eletrodo negativo) e um oxidante (frequentemente o oxigênio proveniente do ar) é alimentado continuamente no lado do cátodo (eletrodo positivo). A reação eletroquímica ocorre nos eletrodos para produzir uma corrente elétrica através do eletrólito, durante a condução de uma corrente elétrica através de um circuito externo, a qual realiza trabalho e retorna. (APPLEBY et al., 1989)

Apesar da célula a combustível ser semelhante a uma típica bateria, ela difere em vários aspectos. A bateria é um dispositivo de armazenamento de energia em que toda a energia disponível é armazenada na própria bateria. A bateria deixará de produzir energia elétrica quando os reagentes químicos são

consumidos. A célula a combustível, por outro lado, é um dispositivo de conversão de energia química em energia elétrica em que essa conversão ocorre continuamente uma vez que seja fornecido combustível e oxidante de forma contínua e suficiente. Em linhas gerais a célula a combustível produz energia enquanto o combustível (ex. hidrogênio) é fornecido (APPLEBY et al., 1989., LEE et al., 1998.)

As células a combustível são classificadas de acordo com a escolha do eletrólito e combustível, que determinam o eletrodo, reação e o tipo de íon transportado através do eletrólito.

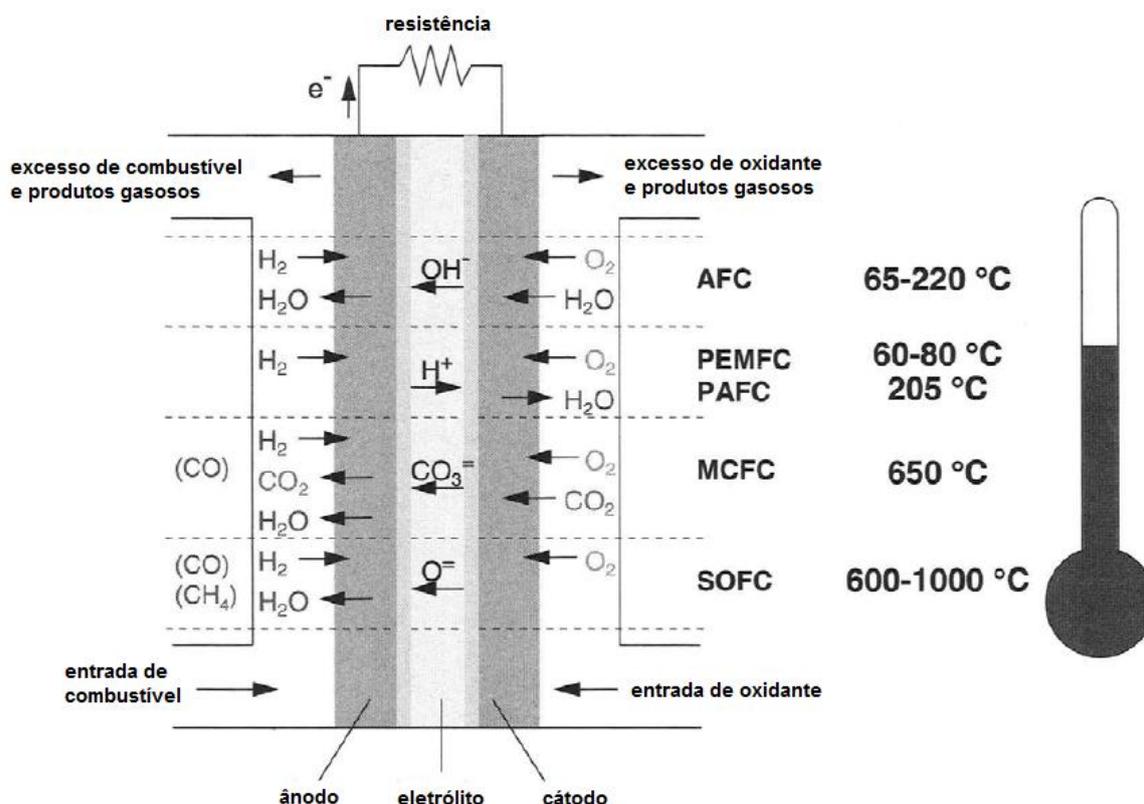


Figura 2 - Tipos de células a combustível, suas reações e as temperaturas de funcionamento (BARBIR, 2005).

### 2.3.3 – Produção de Energia Elétrica por Célula a Combustível.

Para a maioria das aplicações práticas de células a combustível, unidades unitárias devem ser combinadas de forma modular em um bloco do tipo pilha para alcançar o nível de tensão e potência necessária para a aplicação. Geralmente, envolve o empilhamento de várias unidades de produção de energia. Diferentes

empilhamentos foram desenvolvidos, utilizando diferentes materiais para separar as células unitárias uma das outras, garantindo assim que todas funcionem e produzam a máxima corrente e potência. (APPLEBY et al., 1989)

Além do empilhamento de unidades de células a combustível, o sistema de produção de energia elétrica por célula a combustível requer vários outros subsistemas e componentes. O sistema recebe o nome de balanço de planta ou (BdP) em inglês recebe o nome de *balance of plant (BoP)*. Esse sistema depende do tipo da célula a combustível que está sendo utilizada para a produção de energia elétrica, a escolha do combustível e aplicação a qual a célula será submetida. Além disso, as condições específicas de funcionamento e os requisitos de células individuais e o projeto da pilha de célula determina as características do BoP. (ROSTRUP-NIELSEN et al, 1993., PETERS et al, 1980., DOUGLAS et al, 1988). Ainda assim, as maiorias das células a combustível possuem:

- Preparação do Combustível – Exceto quando os combustíveis puros (como o hidrogênio puro) são utilizados, para alguns combustíveis é necessária à preparação desse combustível, geralmente esse processo envolve a remoção de impurezas e condicionamento térmico do mesmo. Além disso, muitas células a combustível que utilizam outros combustíveis que contenham hidrogênio requerem algum tipo de processamento, como a reforma, no qual o combustível é reage com algum oxidante (geralmente vapor d'água ou ar) para formar uma mistura de alimentação rica em hidrogênio que será alimentada do lado do anodo. (ROSTRUP-NIELSEN et al., 1993., CUZENS et al., 1998)
- Suprimento de Ar – Na maioria dos sistemas práticos de célula a combustível, inclui compressores de ar ou ventiladores e filtros de ar.
- Gerenciamento Térmico – Todos os sistemas de célula a combustível exigem um gerenciamento cuidadoso quanto a sua temperatura de operação.
- Gerenciamento de Água – A água é necessária em algumas partes da célula a combustível, entretanto a água em geral é um produto da reação eletroquímica que ocorre. A fim de evitar a

alimentação de água, além do combustível, e para garantir a sua boa operação, um bom sistema de gerenciamento de água é necessário na maioria dos sistemas de célula a combustível.

- **Condicionamento de Energia Elétrica** – Como as células a combustível oferecem uma tensão do tipo corrente contínua (CC) esse tipo de tensão não é diretamente utilizada, em larga escala, nos dias atuais. Normalmente é necessário um condicionamento da energia elétrica produzida pela célula a combustível, ou seja, transformar a tensão contínua em tensão alternada (CA). (NED MOHAN et al., 1995., KREIN, 1998)

Uma ilustração desse processo é mostrada logo abaixo, pela Figura 3. Iniciando o processo com a entrada do combustível e o processador/purificador de um combustível convencional (gás natural, outros gases de hidrocarbonetos, metanol, nafta ou carvão), então o gás rico em hidrogênio é inserido na célula a combustível. A conversão de energia química para energia elétrica ocorre quando o combustível passa pela célula e uma reação eletroquímica ocorre no interior da célula. A conversão de energia química em energia elétrica na célula a combustível, e em toda a pilha de células, produz corrente contínua. A variação no número de pilhas de células ou no tamanho das células pode suprir uma particular necessidade elétrica. Finalmente, o condicionamento elétrico converte à corrente contínua em corrente alternada para o consumo final. (DEPARTMENT OF ENERGY U.S.A., 1999., LARMINIE et al., 2000)

### **2.3.4 – Tipos de Células a Combustível**

As células a combustível oferecem eficiência muito maior de geração de energia do que os sistemas de produção convencional, comparando-se aos motores a combustão e turbinas, e o combustível preferido para essas tecnologias é o hidrogênio (HOTZA e DINIZ DA COSTA, 2008).

Na Tabela 3, são listadas algumas características típicas de células a combustível, eficiência típica, temperatura de funcionamento, catalisadores e outros parâmetros de operação (SONG, 2002; DICKS et al., 2004; AMADO et al., 2007).

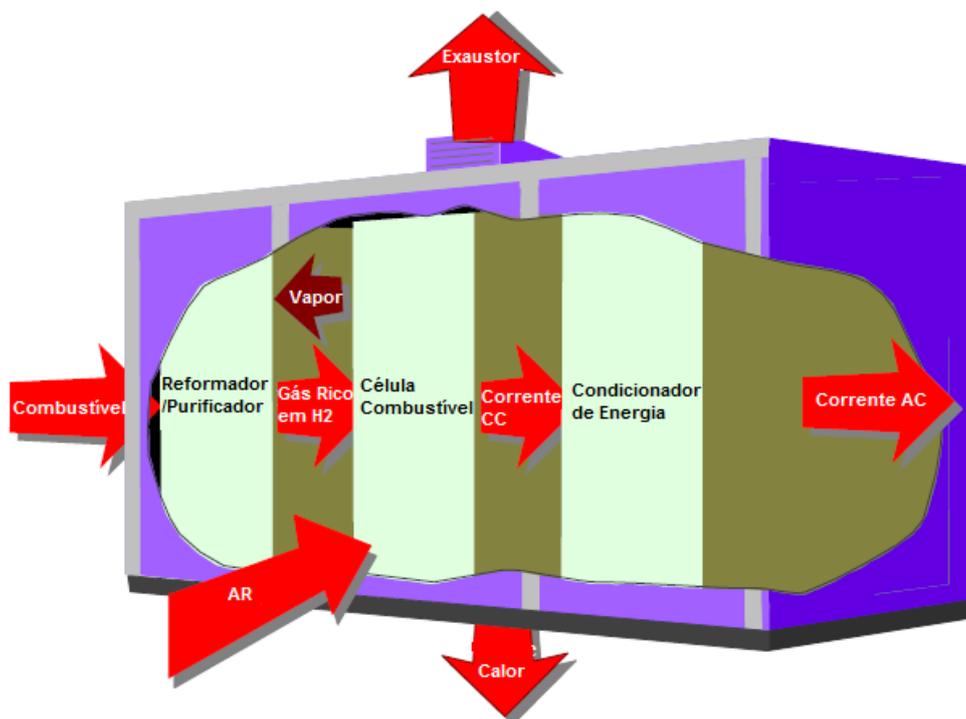


Figura 3 – Esquema de produção de energia através de célula a combustível presente na maioria dos processos.

A membrana trocadora de prótons de baixa temperatura (também conhecida como eletrólito de polímero) de célula a combustível (PEMFC ou PEM) e as células a combustível alcalinas (AFC) exigem hidrogênio com pureza entre 10 a 50 ppm de CO (HOTZA e DINIZ DA COSTA, 2008; ANDÚJAR e SEGURA, 2009).

A célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC) pode tolerar até 1% de CO na alimentação. As células a combustível que utilizam óxido, como a célula de carbonato fundido a alta temperatura (MCFC) e células de combustível de óxido sólido (SOFC) podem operar com combustíveis que contêm altas concentrações de CO. A célula do tipo AFC exige um oxidante qualquer do tipo oxigênio puro ou ar isento de CO<sub>2</sub>, e assim essa tecnologia não tem sido favorecida por fabricantes e desenvolvedores para qualquer aplicação.

A PAFC é a mais desenvolvida em termos de acessórios e demonstrações, mas foi ultrapassada recentemente pela célula a combustível PEM. As células do tipo PEM apresentam algumas variações como as células DMFC que utilizam metanol diretamente e promovem a sua reforma a hidrogênio junto ao anodo e

assim disponibilizando o hidrogênio para a célula a combustível ou células de combustível de etanol similares as que utilizam o metanol, essas células são de fato células a combustível do tipo PEM, que possuem junto ao anodo catalisadores que também promovem a reforma a hidrogênio desse álcool e produzindo assim o hidrogênio combustível necessário para o seu funcionamento. Células a combustível do tipo PEM tem sido escolhida pela maioria das empresas do segmento de automóvel como fonte de energia para veículos do futuro. Atualmente as células a combustível de baixa temperatura (PEM, DMFC, DEFC, PAFC) utilizam uma grande quantidade de catalisadores. As impurezas podem envenenar o catalisador e provocar a redução da atividade e eficiência da célula segundo MCLELLAN et al. (2005). As células a combustível de alta temperatura (MCFC e SOFC) são capazes de converter hidrocarbonetos ou combustíveis derivados de alcoóis na camada do ânodo em um processo de reforma interna (ROSTRUP-NIELSEN, 2001., FLORIO et al., 2007).

Tabela 3 – Tipos de Células a Combustível e Características Típicas

Tipo de Célula a combustível	Temperatura de Operação (°C)	Eletrólito	Íon	Catalisador	Combustível	Eficiência elétrica (%)	Potencia (kW)
Alcalina (AFC)	70-100	KOH (Solução Aquosa)	H <sup>+</sup>	Ni	H <sub>2</sub>	60-70	10-100
Membrana de Permuta Protônica (PEM)	50-100	Polímero perfluorsulphona ted (sólido)	H <sup>+</sup>	Pt	H <sub>2</sub>	30-50	0,1–500
Alimentação direta de Metanol (DMFC)	90-120	Polímero perfluorsulphona ted (sólido)	H <sup>+</sup>	Pt	Metanol	20-30	100–1000
Alimentação direta de Etanol (DEFC)	150-220	Polímero perfluorsulphona ted (sólido)	H <sup>+</sup>	Pt	Etanol	20-30	100–1000
Ácido Fosfórico (PAFC)	650-700	Acido Fosfórico (liquido imobilizado)	H <sup>+</sup>	Pt	H <sub>2</sub>	40-55	5–1000
Carbonatos Fundidos (MCFC)	650-700	Carbonatos de (Na, K, Li) estabilizados com LiAlO <sub>2</sub>	CO <sup>2-</sup>	Ni	Gases de Reforma ou CO/ H <sub>2</sub>	50-60	100–300
Óxidos Sólidos (SOFC)	800-1000	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> estabilizado em ZrO <sub>2</sub> sólido não poroso	O <sup>2-</sup>	Ni	Gases de Reforma ou CO/H <sub>2</sub> ou diretamente CH <sub>4</sub>	50-60	0,5-100

### 2.3.5 – Célula a Combustível de Membrana de Permuta Protônica

O grande desafio da tecnologia de produção de energia através de células a combustível é desenvolver uma célula que não necessite de altas temperaturas para operação e possa ser operada em prédios comerciais e governamentais. Essa célula tem como objetivo o fornecimento elétrico ou a manutenção da eletricidade em eventos de queda da rede de distribuição.

As necessidades básicas são que ocupem pouco espaço físico e não necessitem de altas temperaturas para operação como vemos nas Figuras 4 a 13.

As PEM ou PEMFC – Célula a Combustível de Membrana de Permuta Protônica atende a essas necessidades principalmente quanto ao espaço físico e a baixa temperatura de operação. Alguns exemplos de instalações compactas como a da Figura 4 instalada no pátio de um supermercado em Nova Iorque - U.S. ou a instalada em escolas, Figura 5. No Brasil temos como exemplo as células instaladas no LACTEC em Curitiba-Pr, como mostrado nas Figuras 6 e 7. Pequenas células podem fornecer energia para movimentar carros elétricos como podemos ver na Figura 8. O carro desenvolvido pela montadora Toyota é equipado com célula a combustível que fornece energia elétrica para o motor que fornece energia mecânica as rodas do veículo. Micro células já estão sendo fabricadas e comercializadas como mostrado nas Figuras 9 e 10. Em 22 de Outubro de 2009 a Toshiba® lançou o Dynario um dispositivo portátil capaz de fornecer energia elétrica para pequenos aparelhos como notebooks e outros. O Dynario custa em torno de trezentos dólares e a recarga de metanol trinta e quatro dólares, no entanto a Toshiba inicialmente fabricará 3000 unidades desse equipamento. Análises dos pesquisadores garante que o custo de uma recarga de celular sai por um dólar podemos ver o conjunto nas Figuras 11 a 13, esse não foi o primeiro teste da empresa utilizando essa tecnologia como vimos na Figura 10. (Site TOSHIBA)



Figura 4 - PureCell ® instalada em um supermercado em Nova Iorque – UTC Power (2010)



Figura 5 – Célula a Combustível – Abastece a escola americana South Windsor High School



Figura 6 – Célula a Combustível – Instalada na cidade de Curitiba – COPEL



Figura 7 – Célula a Combustível – Instalada na cidade de Curitiba – COPEL



Figura 8 – Carro Toyota movido a Hidrogênio - Toyota FCHV fuel cell vehicle



Figura 9 – MTI MicroFuel Cell Inc (MTI Micro) - O sistema da célula a combustível fornece 2.700 horas de operação contínua.



Figura 10 – Toshiba's Micro Fuel Cell Battery Recharger – O primeiro eletroportátil desenvolvido pela Toshiba que pode ter sua célula a combustível recarregada, com metanol, pelo consumidor.



Figura 11 – Dynario – Dispositivo desenvolvido e vendido pela Toshiba ® produz energia elétrica a partir de célula a combustível alimentada por metanol



Figura 12 – Dynario – Conectado a um celular e fazendo a recarga da bateria do mesmo.



Figura 13 – Dynario – Sendo recarregado com metanol. O frasco branco contém uma solução rica em metanol.

### 2.3.6.1 – Construção de uma Célula PEM ou PEMFC

A tecnologia de membrana polimérica foi inventada pela companhia General Electric – GE em meados dos anos 60 e publicada com o trabalho de GRUBB, 1959. A GE anunciou pela primeira vez o sucesso da PEM em meados dos anos sessenta com o desenvolvimento de uma pequena célula a combustível para o programa de pesquisa que era chamado de Divisão de Eletrônica da Marinha Americana (Electronics Division of the U.S.A. Navy). Este pequeno sistema era alimentado por hidrogênio gerado por uma mistura de água e hidróxido de lítio e armazenado em garrafas. Com essa incrível facilidade de transporte e obtenção de hidrogênio era perfeita para o suprimento elétrico em regiões remotas. A célula era compacta e facilmente transportada, mas o catalisador de platina fazia dela uma alternativa cara. (GRUBB, 1959)

A temperatura de operação dessa célula é relativamente baixa, em torno de 60-80°C, quanto mais alta a temperatura, mais rápido se iniciava o processo de produção de energia. A célula do tipo PEM possui uma excelente densidade de produção elétrica, watts por cm<sup>2</sup>, e pode variar a produção de forma rápida e eficiente a fim de atender um aumento repentino de demanda. (NA et al., 2007., ANDÚJAR et al., 2009).

As aplicações desse modelo vão desde locomotivas até pequenos eletroportáteis. A produção para esse tipo de célula a combustível se dá na faixa de 50 W até 75kW. Na Figura 14 é apresentado um esquema da operação de uma PEM ou PEMFC.(ANDÚJAR et al., 2009). Na Figura 15 está representada a montagem de uma unidade de produção de energia elétrica através de célula a combustível. Dada à necessidade de obterem-se voltagens e correntes significativas, as células são empilhadas, o que se assemelha muito a uma pilha ou bateria.

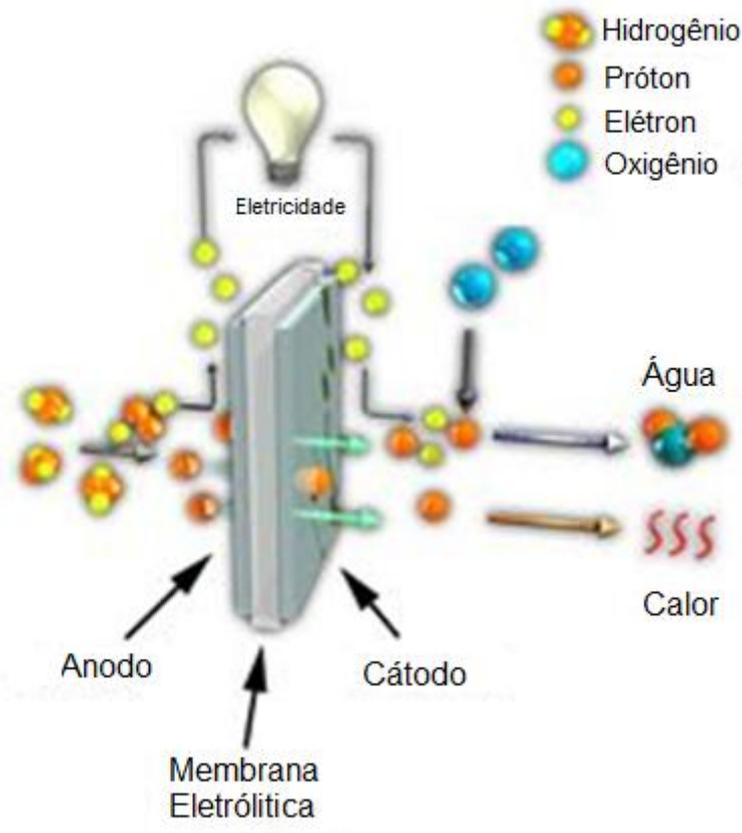


Figura 14 – Desenho ilustrativo para demonstrar a operação de uma Célula de Permuta Protônica (PEM/PEMFC) (Imagem: Plug Power)

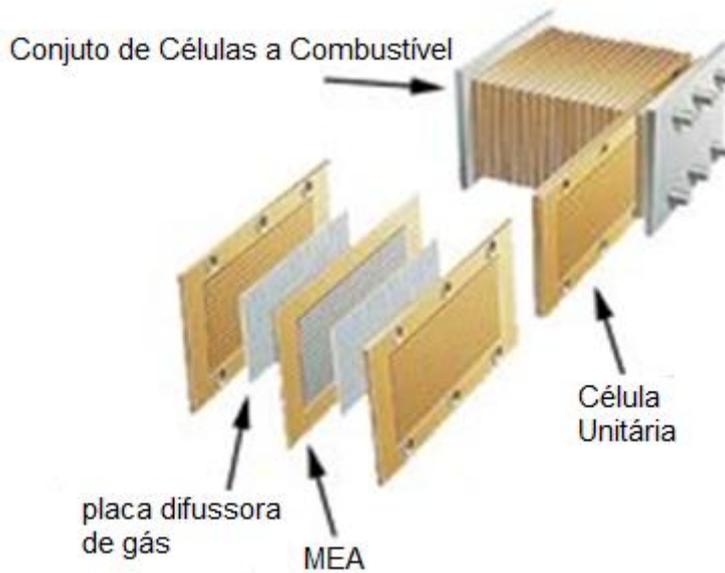


Figura 15 – Esquema de uma pilha de células combustíveis. MEA – Membrana Eletrolítica. (Imagem: Xcellsis)

### 2.3.6.2 – Vantagens e Desvantagens da PEM/PEMFC

Algumas vantagens já foram citadas. Uma breve apresentação das vantagens e desvantagens da célula a combustível do tipo PEM/PEMFC segundo ANDÚJAR et al. (2009).

As principais vantagens desse sistema são:

- Devido ao separador de anodo e catodo ser uma película de polímero sólido (planar) e que a célula opere em temperaturas relativamente baixas, aspectos como manipulação, montagem ou espaço são menos complexos do que na maioria dos outros tipos de células.
- As PEM utilizam um eletrólito não corrosivo. O polímero elimina a necessidade de lidar com ácido corrosivo ou qualquer outro, isso aumenta consideravelmente a segurança do sistema. As células a combustível do tipo alcalina utilizam ácido fundido como eletrólito ou as células a combustível do tipo óxidos utilizam oxido fundido ou a altas temperaturas.
- É tolerante ao CO<sub>2</sub>, essa uma grande vantagem pois pode ser utilizado o ar atmosférico como oxidante.
- Empregam um eletrólito sólido e seco de modo que elimina o manuseio de líquidos e os problemas de reabastecimento dos mesmos.
- Possuem alta voltagem, corrente e densidade de potência consideráveis.
- Podem operar em baixa pressão ou até mesmo na pressão atmosférica (1 ou 2 bar), isso adiciona segurança no sistema.
- Tolerante à variação de pressão dos reagentes.
- Compactas e robustas
- Construção compacta e mecânica simples.
- Utilizam materiais de construção pouco reativos.

As principais desvantagens desse sistema estão no fato de:

- Sensível à presença de impurezas no hidrogênio e é necessário desenvolver uma série de unidades de reforma de combustível para

que possamos utilizar os combustíveis convencionais. A célula a combustível PEM que utiliza metanol diretamente como combustível, sem a necessidade de reforma é uma variante a célula a combustível de metanol direto (DMFC).

- Não é tolerante a mais de 50 ppm de CO e baixíssima tolerância a partículas de enxofre.(NARUSAWA et al., 2003)
- É necessária uma unidade de umidificação dos reagentes. Se a água for utilizada para umidificação dos gases, a temperatura de funcionamento da célula a combustível deve ser menor do que a do ponto de ebulição da água, isso limita o potencial de cogeração.
- Utilizam catalisador a base de platina e uma membrana o que torna a célula muito cara.

Hoje em dia essa tecnologia está recebendo uma atenção especial já que a proposta de uso se voltou para veículos leves e aparelhos eletrônicos portáteis. Isso se deve a sua robustez e excelente eficiência e produção elétrica.(LIU D, 2006)

### **2.3.6.3 – Principais Contaminantes**

Um trabalho publicado por NARUSAWA et al. (2003) investigou a contaminação de uma célula a combustível do tipo PEM. Os componentes abordados foram CO, CH<sub>4</sub>, HCHO e HCOOH principais componentes encontrados como subprodutos da reação de reforma do metanol ou gasolina.

NARUSAWA et al. (2003) avaliou a contaminação decorrente da reação de reforma do metanol, os principais contaminantes avaliados foram CO, CH<sub>4</sub>, HCHO e HCOOH.

#### **2.3.6.3.1 – Contaminação por CO**

A célula a combustível que utiliza como anodo a platina sofre contaminação – envenenamento da platina (Pt). Esse processo diminui a vida útil e eficiência da célula. Vários processos de purificação do H<sub>2</sub> são empregados antes da sua

utilização para evitar a perda de eficiência e diminuição da vida útil da célula a combustível.

NARUSAWA et al. (2003) realizaram testes utilizando o gás hidrogênio com alto teor de pureza e de forma controlada adicionavam contaminantes e avaliavam o seu efeito sobre a célula a combustível, assim confirmaram o envenenamento causado pelo CO, avaliaram a sua severidade e os efeitos adversos causados por concentrações de CO acima de 50ppm em gases combustíveis.

#### **2.3.6.3.2 – Contaminação por Metano**

NARUSAWA et al. (2003) também estudou os efeitos da contaminação da célula a combustível por metano e foi totalmente evidente que o efeito adverso sobre o desempenho de geração de eletricidade causada por adsorção de CH<sub>4</sub> para o eletrodo de catalisador é desprezível, e pode, portanto, ser ignorado.

#### **2.3.6.3.3 – Contaminação por Ácido Fórmico e Formaldeído**

NARUSAWA et al. (2003) também apurou se há um efeito adverso sobre desempenho de geração de eletricidade causada por HCHO – Formaldeído e por HCOOH – Ácido Fórmico. A queda na geração de eletricidade causada por esses contaminantes variou de 0,1 vezes e 0,004 vezes a queda causada pelo CO, respectivamente.

#### **2.3.5 – Produção de Hidrogênio no Local de Consumo**

O principal objetivo de trabalhar com o reator seguido por uma célula a combustível é tornar essa tecnologia barata e acessível (OKKEN et al., 1995)

O grande desafio é o transporte de hidrogênio em condições de ser utilizado em células a combustível, o hidrogênio possuiu elevado valor energético por unidade de massa. No entanto, o hidrogênio, em condições de pressão e temperatura normais, encontra-se no estado gasoso. Uma vez que para se obter uma condição de valor energético por unidade de volume interessante para fim de

combustível, é necessário armazená-lo a elevadas pressões (ou mantê-lo sob a forma líquida), para que seja possível armazenar uma quantidade significativa de hidrogênio por unidade de volume (ZHENG et al., 2011., WINTER et al., 2009., CLARK et al, 2005).

Os custos de construções de instalações para armazenagem do hidrogênio são altos e o custo de transporte muito significativo e isso dificulta a viabilidade econômica do processo de produção de energia elétrica por meio da célula a combustível (BALL et al., 2009).

Na Tabela 4 pode-se avaliar a vantagem que o metanol possui sobre as baterias ácido-chumbo e as baterias de íon de lítio. Quando comparamos o metanol com o hidrogênio identificamos uma grande diferença, porém o metanol é um álcool que contém em sua estrutura uma grande quantidade de hidrogênio, que pode ser obtido através da reação de reforma a vapor, a baixas pressões. Esses fatores colocam o metanol em destaques entre as possíveis fontes de obtenção de hidrogênio.

Utilizando a modelagem e simulação da reforma a vapor de metanol em um reator não isotérmico é possível determinar a massa de catalisador necessária para uma dada produção de hidrogênio necessária para o funcionamento de uma célula a combustível específica para uma determinada demanda. Através da modelagem e simulação da reforma de metanol obtemos dados importantes para o desenvolvimento de projetos de reatores para células a combustível autônomas.

Tabela 4 – Densidade de energia do hidrogênio comparando a de outros portadores de energia

<b>Portador de energia</b>	<b>Forma de armazenamento</b>	<b>Densidade de energia por massa [kWh/kg]</b>	<b>Densidade de energia por volume [kWh/h]</b>
<b>Hidrogênio</b>	Gás (200 atm)	33,3	0,53
	Gás (300 atm)	33,3	0,75
	Gás (800 atm)	33,3	2,92
	Líquido (-253 °C)	33,3	2,36
	Hidretos metálicos	0,58	3,18
<b>Gás Natural</b>	Gás (200 atm)	13,9	2,58
	Gás (300 atm)	13,9	3,38
	Líquido (-162 °C)	13,9	5,8
<b>GPL</b>	Líquido	12,9	7,5
<b>Metanol</b>	Líquido	5,6	4,42
<b>Gasolina</b>	Líquido	12,7	8,76
<b>Gasóleo</b>	Líquido	11,6	9,7
<b>Eletricidade</b>	Bateria ácido-chumbo	0,05	0,1
	Bateria íon de lítio	0,25	0,05

### **3 – Reforma a Vapor de Metanol em Reator de Leito Fixo Isotérmico**

No trabalho apresentado por PURNAMA et al. (2004) a reforma a vapor de metanol ocorre sobre um catalisador comercial de  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . PURNAMA e colaboradores utilizaram um reator diferencial para diferentes temperaturas e a partir desse estudo determinaram a ordem de reação de reforma a vapor de metanol na forma de lei de potências. Utilizaram também um reator integral (tomando as medidas das pressões parciais dos reagentes e dos produtos como uma função do tempo de contato) que foi usado para determinar as constantes de velocidade de reação, energias de ativação e o fator pré-exponencial para as equações de SR – Reforma a Vapor e rWGS – Reação Reversa de Deslocamento do Vapor de Água a partir do ajuste de um modelo matemático, admitindo os valores das constantes de velocidade de reação previamente ajustados.

O fato de o autor apresentar medidas experimentais e equações cinéticas das duas reações principais contribuíram para a escolha do seu artigo como ponto inicial para a modelagem e simulação computacional isotérmica. Esse mecanismo de reação é simples, porém considera todos os aspectos da reação de produção de hidrogênio e o subproduto indesejável, CO, que é um importante contaminante da célula a combustível.

#### **3.1 – Aparatos Experimental de PURNAMA et al. (2004)**

Em seus estudos PURNAMA et al. (2004), realizaram a reação de reforma a vapor de metanol a pressão atmosférica e a partir dessa reação retiraram dados para desenvolver seu modelo cinético. A reforma ocorreu em um reator tubular de aço inox (10 mm de diâmetro interno). Um catalisador comercial foi utilizado e a sua composição é  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  produzido pela Süd-Chemie (aproximadamente 50% em peso é Cu). O reator foi colocado no interior de um bloco de aquecimento de alumínio com seis resistências elétricas de 125 W. A temperatura do reator era regulada por um controlador PID. Dois termopares do tipo J (Fe versus (Cu + 43% Ni)) foram usados, um localizado no bloco de alumínio, e o outro estava localizado no leito catalítico. O catalisador foi suportado por uma grade fixa de malha fina de

ação inox. Para evitar caminhos preferenciais, PURNAMA e colaboradores utilizaram esferas inertes de vidro do tipo Pirex com o diâmetro entre (0,85 – 1,0 mm) que foram colocadas no topo e na base do leito de catalisador. Os reagentes, água e metanol (grau HPLC, pureza = 99,8% (GC)) foram introduzidos no interior do reator em uma razão molar de 1 e a vazão molar de líquido foi de 0,05 – 0,5 ml min.<sup>-1</sup> por meio de bombas de HPLC. O catalisador foi ativado a uma temperatura de 250 °C.

PURNAMA et al. (2004) utilizaram como método de separação um sistema de condensadores parciais que separa os gases não condensáveis (CO, CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub> produto de interesse) dos condensáveis a pressão atmosférica como a água e metanol não reagidos.

Após esse processo os gases seguiram para serem analisados em um cromatógrafo gasoso utilizando como gás de arraste o gás Hélio. As amostras líquidas são posteriormente analisadas no cromatógrafo. Os efluentes secos, livres da água e do metanol, foram analisados utilizando uma coluna de 25 m X 0,53 mm CarboPLOT P7 em um cromatógrafo gasoso Varian GC 3800 equipado com um detector de condutividade. A composição da mistura condensada foi analisada por um segundo cromatógrafo gasoso Intersmat IGC 120ml equipado com uma coluna de 50 m x 0,53 mm de sílica fundida Sílica PLOT CP-Wax-58 (FFAP). Para a determinação da composição do gás PURNAMA e colaboradores utilizaram-se do gás Von Messer Griesheim com a seguinte composição (em volume. %): CO 0,5, CO<sub>2</sub> 25, H<sub>2</sub> 70 e N<sub>2</sub> 4,5. O pico, no cromatógrafo, de 0,5% de volume de CO calculado pelo GC é 520 U. O pico de menor área que pode ser reproduzido pelo computador é de aproximadamente 10 U. Isto indica que o limite de detecção do CO é aproximadamente 0,01 % volume que é igual à pressão parcial de  $5 \times 10^{-5}$  kPa. Como o gás de arraste é o Hélio, a concentração de N<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> podem ser determinadas corretamente. Por meio de balanço de massa podemos calcular a concentração de H<sub>2</sub> no gás seco.

Como PURNAMA e colaboradores utilizaram um reator tubular de pequeno diâmetro inserido em um bloco de alumínio com resistências elétricas, o seu regime de operação térmica pode ser considerado isotérmico, sendo a reação de reforma endotérmica isso contribuiu para as primeiras análises quanto à representatividade do modelo desenvolvido. Pode-se observar nas Figuras 16 e 17 a representação esquemática do reator utilizado por PURNAMA et al. (2004).

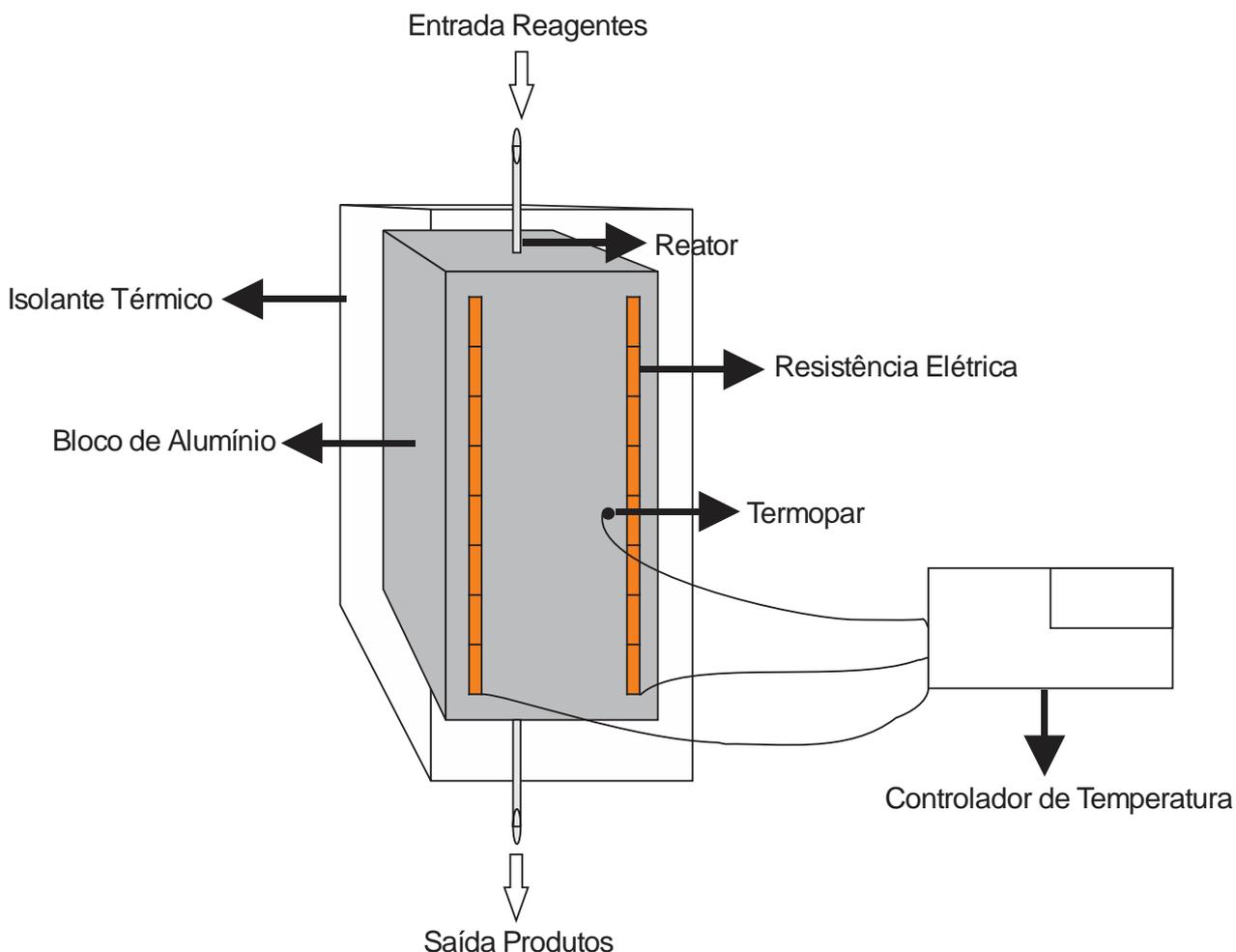


Figura 16 – Representação esquemática do reator utilizado por PURNAMA et al. (2004)

PURNAMA et al. (2004) projetaram e construíram o seu reator com um diâmetro muito pequeno (10 mm) e o inseriram em um bloco de alumínio com o intuito de operar o reator de forma isotérmica, o que simplifica a modelagem matemática, tornando desnecessária a utilização do balanço diferencial de energia no reator no modelo integral. O que viabilizou a determinação das constantes de velocidade de reação pelo método diferencial.

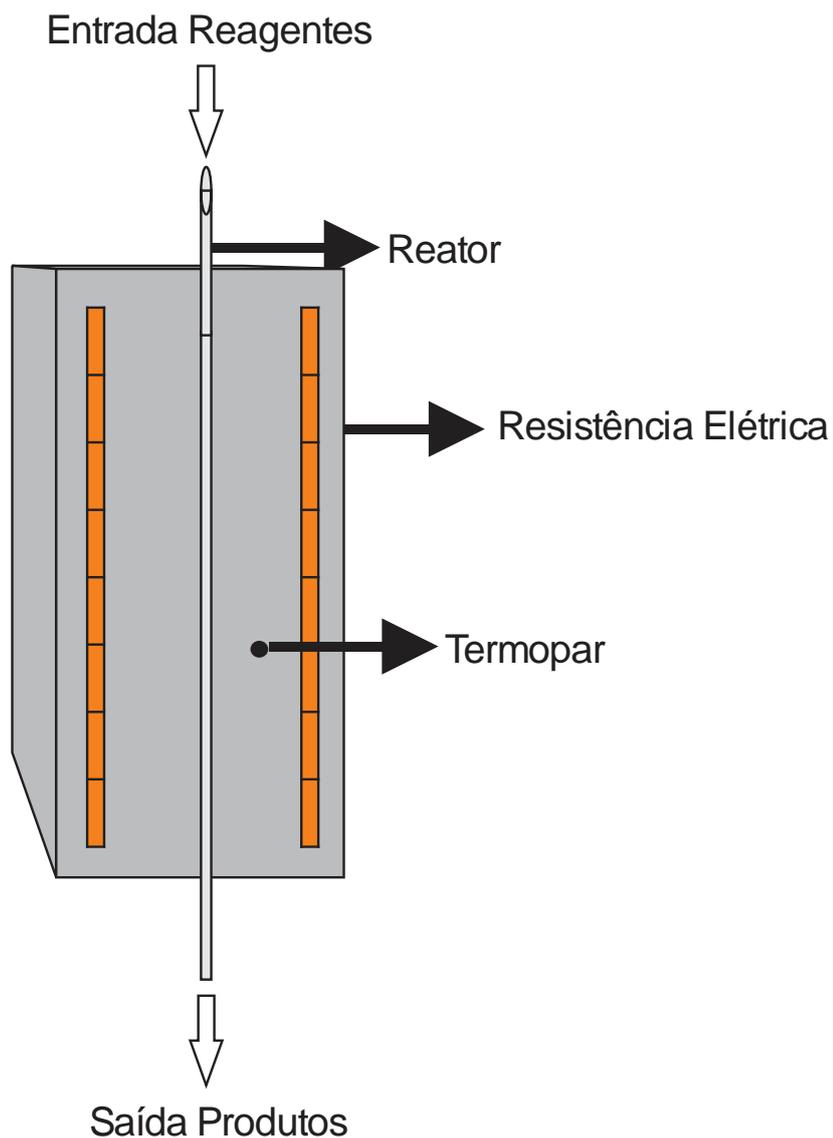
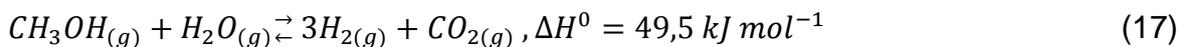


Figura 17 – Representação do reator utilizado por PURNAMA et al. (2004) - corte perpendicular ao reator.

### 3.2 – Modelagem e Simulação de Reator Integral Isotérmico de Reforma a Vapor de Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )

Por mais de uma década e principalmente agora, tem sido realizadas atividades e debates como centro o mecanismo de síntese de metanol e o de reforma do mesmo sobre catalisadores de  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . (AMPHLETT et al., 1994) . A rota mais comum para se obter hidrogênio é através da reforma a vapor

de metanol sigla em inglês SRM - *Steam Reforming of Methanol*, dada pelo mecanismo representado na Equação 17 (PATEL et al 2009).



Podemos obter o máximo de hidrogênio (75%) utilizando a SRM, entretanto, devido à natureza endotérmica da reação de SRM, uma fonte de aquecimento externo é requerida (PATEL et al., 2009).

PURNAMA e colaboradores realizaram seu trabalho em um reator integral inserido em um bloco de alumínio composto por seis resistências elétricas que forneciam calor ao sistema como representado na Figura 16 e 17. Dada a espessura do reator (10 mm de diâmetro interno) e a sua composição de aço inox, pode-se desprezar qualquer efeito na transferência de calor, portanto sistema isotérmico.

O objetivo dessa simplificação é que queremos comparar os perfis apresentados por PURNAMA *et al.* (2004) com os resultados do modelo desenvolvido nas mesmas condições, como etapa inicial do desenvolvimento de um modelo matemático de um reator de reforma não isotérmico. PURNAMA e colaboradores utilizaram as temperaturas de 230°C até 300°C com intervalos aproximados de 20°C.

### 3.2.1 – Modelos Cinéticos

A fim de estudar a formação de CO na reforma a vapor de metanol em um catalisador comercial CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e estudo de otimização de temperatura de operação à pressão atmosférica que é a condição favorável para processos de pequena e micro escalas, foi necessário escolher um modelo cinético. Na literatura encontra-se uma quantidade significativa de artigos que estudam os modelos cinéticos de reforma a vapor e quais são os mecanismos envolvidos nessa reação. Porém, poucos artigos realizam a modelagem e simulação desse sistema de reforma e forneceram parâmetros operacionais com os quais podemos prever o funcionamento de um reator de reforma real. Esse modelo se torna importante por possibilitar o estudo de cada interferente individualmente compreendendo e dominando essa tecnologia que para futuros estudos de micro

escala e de escala piloto tenham melhores resultados e otimiza o tempo e recursos para se obter resultados relevantes.

Vários artigos discutem o mecanismo de reação do catalisador de óxido de cobre e óxido de zinco em alumina. Três são as principais vertentes desses estudos:

(I) A produção de CO ocorre diretamente através da decomposição do metanol e que o CO reage com a água na reação de deslocamento do vapor de água – WGS. O modelo é demonstrado pelas Equações 17, 20 e 21 (PETERS et al. 2000; PEPPLEY et al. 1999):



(II) a produção de CO ocorre como um produto secundário da reação reversa WGS (BREEN et al. 1999.; AGRELL et al. 1999):

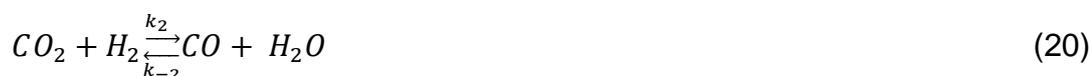


(III) alguns autores propõem mecanismos que demonstram que a formação de CO não está correlacionada com o mecanismo de reforma e produção de hidrogênio (JIANG et al. 1993 a, b).



### 3.2.2 – Modelo Cinético Adotado

A sequência de reação escolhida por PURNAMA et al, (2004) foi a seguinte: (i) reação de reforma a vapor de metanol (SR) e (ii) a reação reversa do deslocamento do vapor de água (rWGS).



Para a análise cinética dessas reações uma função potência foi usada como ajuste para os dados experimentais. Ambas as reações são reversíveis, e a constante de equilíbrio K pode ser definida como a razão entre a reação principal e a reversa:

$$K_{SR} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{P_{H_2}^3 P_{CO_2}}{P_{CH_3OH} P_{H_2O}} \quad (26)$$

$$K_{rWGS} = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}} \quad (27)$$

onde P é a pressão parcial e k é a constante de velocidade para a reação principal (+) e a reversa (-). As equações de velocidade para a reação SR e a reação reversa WGS podem ser descritas como:

$$r_{SR} = k_1 P_{CH_3OH}^m P_{H_2O}^n + k_{-1} P_{H_2}^r P_{CO_2}^s \quad (28)$$

$$r_{rWGS} = k_2 P_{CO_2} P_{H_2} - k_{-2} P_{H_2O} P_{CO} \quad (29)$$

PURNAMA et al., (2004), consideraram que está claro a baixa produção de CO e que a constante de reação da reação reversa WGS é muito pequena quando comparada com a reação SR. Entretanto, foi necessário assumir a ordem de reação para os reagentes e os produtos da reação reversa WGS e foi considerado igual a 1, como na Equação 29. Inserindo as constantes da reação de equilíbrio  $K_{SR}$ ,  $K_{rWGS}$ , nas Equações 28 e 29, a velocidade de reação pode ser escrita como:

$$r_{SR} = k_1 P_{CH_3OH}^m P_{H_2O}^n \left( 1 - \frac{1}{K_{SR}} \frac{P_{H_2}^r P_{CO_2}^s}{P_{CH_3OH}^m P_{H_2O}^n} \right) \quad (30)$$

$$r_{rWGS} = k_2 P_{CO_2} P_{H_2} \left( 1 - \frac{1}{K_{rWGS}} \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{P_{CO_2} P_{H_2}} \right) \quad (31)$$

A constante de equilíbrio sendo uma função da temperatura pode ser calculada por meio das seguintes equações termodinâmicas:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (32)$$

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_{298} \quad (33)$$

As entalpias de reações  $\Delta H_{298}^0$  para a reação de SR e para a reação reversa WGS são +49 e +41 kJ mol<sup>-1</sup>, a energia livre de Gibbs,  $\Delta G_{298}^0$ , são -3,8 e +28,6 kJ mol<sup>-1</sup> respectivamente de acordo com ATKINS (1987). A constante de equilíbrio como função da temperatura pode ser dada pela expressão de van't Hoff:

$$\ln K = \ln K_{298} - \frac{\Delta H_{298}^0}{R} \left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{298}} \right\} \quad (34)$$

O resultado dos cálculos de  $K_{SR}$ ,  $K_{rWGS}$ , e a constante inversa em diferentes temperaturas são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Constantes de Equilíbrio para a reação SR e WGS reversa como função da temperatura.

T (°C)	SR		rWGS	
	$K_1(\text{bar}^2)$	$K_1^{-1}(\text{bar}^{-2})$	$K_2(\text{bar}^2)$	$K_2^{-1}(\text{bar}^{-2})$
230	$1,5 \times 10^4$	$6,6 \times 10^{-5}$	$0,9 \times 10^{-2}$	116
250	$2,4 \times 10^4$	$4,2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-2}$	80
270	$3,6 \times 10^4$	$2,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-2}$	56
300	$6,4 \times 10^4$	$1,6 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-2}$	35

Como os resultados das constantes da reação inversa de  $K_{SR}$  são muito pequenos, a Equação 30 pode ser simplificada utilizando a lei de potência:

$$r_{SR} = k_1 P_{CH_3OH}^m P_{H_2O}^n \quad (35)$$

A constante de velocidade de reação,  $k$ , não é verdadeiramente uma constante, mas apenas independente das concentrações das espécies envolvidas na reação. A quantidade  $k$  é também referida como a velocidade específica de reação (constante). É quase sempre fortemente dependente da temperatura. Em reações em fase gasosa, depende do catalisador, e pode ser uma função da pressão total. Estas outras variáveis normalmente exibem um efeito muito menor sobre a velocidade específica de reação do que a temperatura de modo que, para os propósitos do assunto aqui apresentado, será assumido que  $k_1$  depende apenas da temperatura. (PERRY, 1997)

Com isso utilizamos a Equação de Arrhenius, que leva em consideração a dependência com a temperatura da velocidade de reação específica,  $k_A$ , pudesse ser correlacionado por uma equação do tipo da Equação 36.

$$k_A(T) = Ae^{-E/RT} \quad (36)$$

Para determinar os parâmetros da reação (ordem de reação, constante de velocidade de reação, e energia de ativação) dois métodos experimentais foram utilizados por PURNAMA et al, (2004). Primeiro, o método diferencial foi usado para determinar a ordem de reação do metanol, e então o método integral foi usado para determinar a ordem total da reação e as constantes de velocidade para a reação SR. Para o método diferencial a determinação da conversão de metanol foi menor do que 10%, e a pressão parcial da água foi mantida constante, nitrogênio foi utilizado como o terceiro componente, e a temperatura da reação foi de 250°C. Antes das medições PURNAMA et al. (2004), ativaram o catalisador com a alimentação da mistura metanol-água (velocidade molar de 1) a 250°C por 1 hora. Através da variação da pressão parcial de metanol e mantendo-se a pressão parcial de água constante, a velocidade de reação tem as unidades determinadas por  $(mol(CH_3OH)s^{-1}g_{catalisador}^{-1})$ .

### 3.2.3 – Simulação

Como já exploramos anteriormente, o trabalho de PURNAMA et al, (2004) foi escolhido e utilizado no desenvolvimento do modelo matemático por permitir uma abordagem de uma reação pseudo-homôgenea, unidimensional, sem dispersão axial.

O modelo proposto está constituído por 6 (seis) equações diferenciais ordinárias que estão dispostas abaixo, sendo as Equações de balanço de massa (37 a 41).

As expressões cinéticas (29 e 42) foram obtidas de PURNAMA e colaboradores.

As equações dos balanços molares para as espécies ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) para reator integral de leito fixo foram expressas em função do comprimento do reator  $Z$ . O balanço molar foi realizado sobre um elemento  $\Delta Z$  do reator, como apresentam as Equações 37 a 41. O mecanismo de reação escolhido foi o mesmo escolhido por PURNAMA et al, (2004).

Existem várias discussões na literatura que se concentram a respeito do mecanismo, caminho, da produção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  por Reforma a Vapor de Metanol.

Os resultados de BREEN et al. (1999) indicaram que a reação de reforma a vapor de metanol produz  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  esses são os produtos primários da reação e que o  $\text{CO}$  é formado a partir da alta temperatura pela reação reversa reação de deslocamento do vapor de água:



Com isso utilizamos o mecanismo já discutido anteriormente:



As equações de balanço de massa são:

$$\frac{dF_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dZ} = -r_{SR} \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (37)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dZ} = (r_{rWGS} - r_{SR}) \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (38)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dZ} = (3 \cdot r_{SR} - r_{rWGS}) \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (39)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dZ} = (r_{SR} - r_{rWGS}) \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (40)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dZ} = r_{rWGS} \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (41)$$

As equações cinéticas são as equações do tipo Lei de Potências ajustadas por PURNAMA et al., (2004).

$$r_{SR} = k_1 \cdot P_{CH_3OH}^{0,6} \cdot P_{H_2O}^{0,4} \quad (42)$$

$$r_{rWGS} = k_2 \cdot P_{CO_2} P_{H_2} - k_3 P_{H_2O} P_{CO} \quad (29)$$

A Figura 18 mostra como a rotina de simulação foi implementada. O programa é constituído basicamente por um código principal e suas sub-rotinas o qual quando termina lança os dados obtidos em tabelas do Microsoft Excel®. Foi utilizada a rotina ODE23TB para resolver o sistema de equações diferenciais.

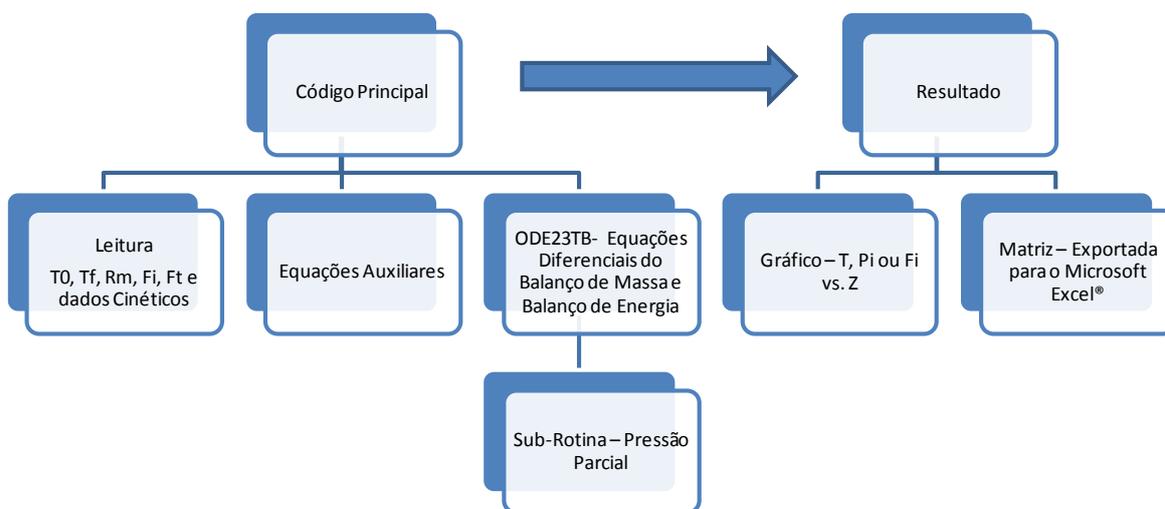


Figura 18 – Fluxograma da Resolução da Modelagem Desenvolvida.

Representar a equação cinética da reforma a vapor de metanol na forma de Lei de Potência foi elaborado por JIANG et al., (1993) ao realizar o estudo cinético do catalisador  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , PURNAMA et al., (2004) também realizaram este teste como parte dos seus estudos para o mesmo catalisador e encontraram a mesma ordem de reação.

### 3.2.4 – Resultados Obtidos

Para verificar se o modelo possui representatividade do processo de reforma a vapor de metanol em reator isotérmico realizamos a simulação do modelo utilizando o programa MatLab®. O comportamento dos dados obtidos através da simulação sobre as mesmas condições que PURNAMA et al. (2004) utilizaram na pesquisa, indica que o modelo está em condição de simular o reator em questão.

Pelas Figuras 19 a 22 fica evidente que a simulação apresenta os mesmos perfis de consumo dos reagentes e produção dos produtos o que mostra que o modelo está simulando o que está acontecendo no reator e no sistema como um todo.

A Figura 19 mostra as previsões frente aos dados simulados a uma temperatura de 230°C. O maior desvio padrão para essa temperatura foi de 0,0847 para a pressão parcial de  $\text{H}_2$  produzido e o menor foi de 0,0001 para a pressão parcial de CO produzido. A Figura 20 apresenta os dados experimentais e simulados a uma temperatura de 250°C o maior desvio padrão para essa temperatura foi de 0,0182 para a pressão parcial de  $\text{H}_2$  produzido e o menor foi de 0,0003 para a pressão parcial de CO produzido. A Figura 21 mostra os dados da simulação frente os experimentais para a temperatura de 270°C o maior desvio padrão apresentado a essa temperatura foi de 0,0133 para a pressão parcial de  $\text{H}_2$  produzido e o menor desvio padrão foi de 0,0002 para a pressão parcial de CO produzido. A Figura 22 mostra os dados simulados a uma temperatura de 300°C o maior desvio padrão para essa temperatura foi de 0,0062 para a pressão parcial de  $\text{H}_2$  produzida e o menor desvio padrão foi de 0,0003 para a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  produzido.

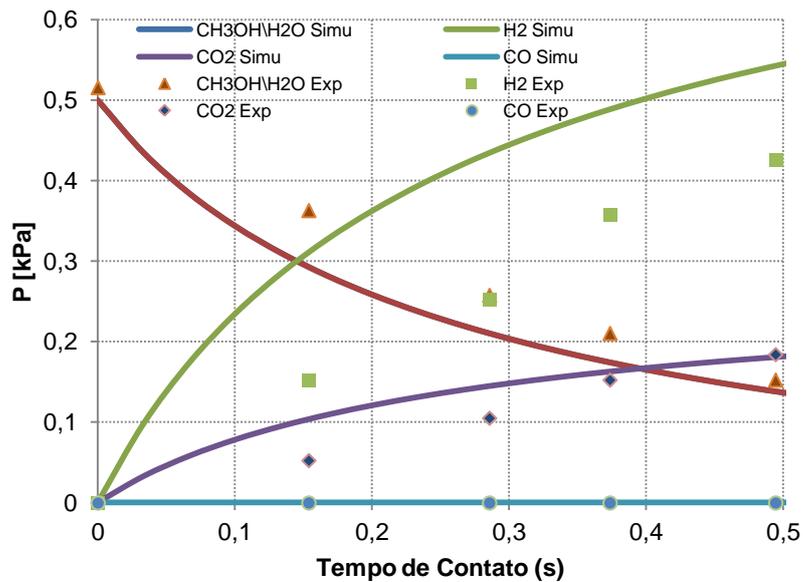


Figura 19 – Previsões do modelo frente aos dados experimentais PURNAMA et al. (2004) a 230°C.

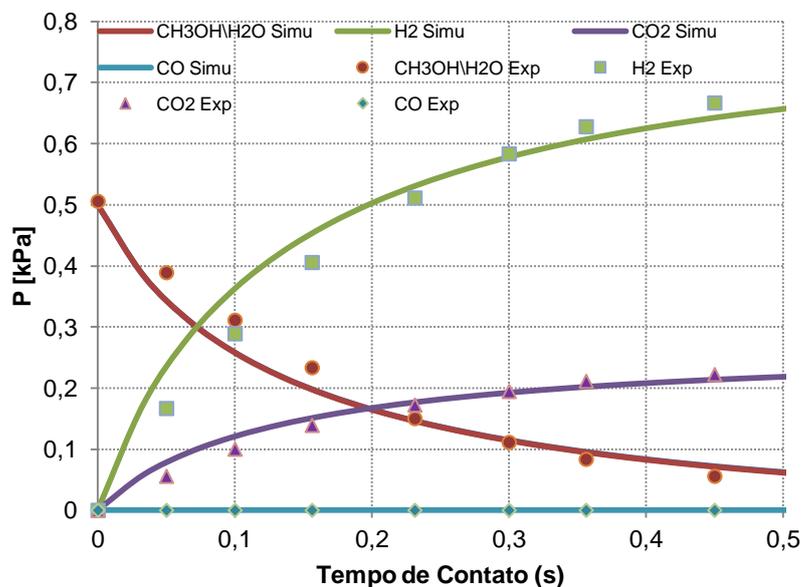


Figura 20 - Previsões do modelo frente aos dados experimentais de PURNAMA et al. (2004) a 250°C.

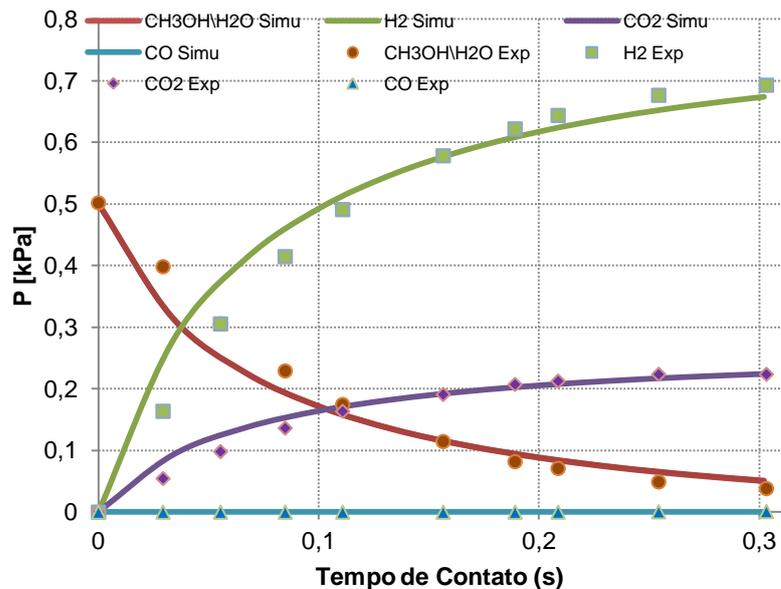


Figura 21 - Previsões do modelo frente aos dados experimentais de PURNAMA et al. (2004) a 270°C.

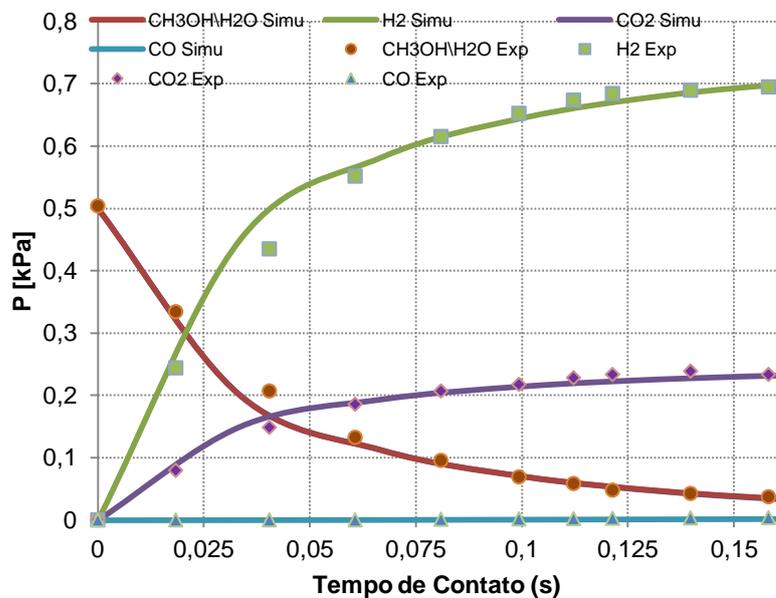


Figura 22 - Previsões do modelo frente aos dados experimentais de PURNAMA et al. (2004) a 300°C.

### 3.3 – Conclusões

- Com todas as informações fornecidas por PURNAMA et al. (2004) realizamos o teste do modelo a fim de obtermos informações sobre o comportamento das equações de balanço de massa e balanço de energia.
- As Figuras 19 a 22 mostram que a simulação e modelagem isotérmica desenvolvida representam os dados obtidos experimentalmente por PURNAMA et al. (2004)
- Com isso verificamos que o modelo está representando a realidade do processo, assim podemos considerar o modelo aceitável para os padrões computacionais sem ajustes.

## **4 – Reforma a Vapor de Metanol em Reator de Leito Fixo Não Isotérmico**

Um reator de leito recheado (também chamado um reator de leito fixo) é essencialmente um reator tubular que é recheado com partículas de catalisador sólido. Este sistema de reação heterogêneo é utilizado mais frequentemente para reações gasosas. Este reator apresenta dificuldades no controle da temperatura ao longo do seu comprimento e ao longo de sua seção axial. (FOGLER, 1998)

Como a reação de reforma a vapor de metanol é endotérmica é importante conhecer o perfil de temperatura ao longo do reator a fim de garantir que a reação química não cesse.

### **4.1 – Módulo Estudado**

Neste contexto pretende-se estudar as condições de um módulo similar que está sendo adequando um reator para realizar futuros experimentos. Com isso a modelagem e simulação têm como base o reator integral existente e utilizado na Universidade Estadual de Maringá – UEM no Departamento de Engenharia Química no Laboratório de Catálise, Cinética e Reatores Químicos.

O reator de reforma está inserido em um sistema descrito pela Figura 23 e é composto pelo reator, pré-aquecedor, bomba, condensador e cromatográfico. Os reagentes que são armazenados na forma líquida são bombeados por uma bomba até o pré-aquecedor. O pré-aquecedor vaporiza todo o reagente líquido que se transforma em vapor que segue por uma tubulação até a entrada do reator. No reator os gases passam por uma seção inerte, a qual, além de ajudar na distribuição do vapor sobre o catalisador, garante que todo o reagente esteja na forma de vapor ao entrar em contato com o leito catalítico. Os gases de exaustão do reator, produtos da reação, saem do reator e seguem até um condensador parcial onde todos os produtos condensáveis são retirados da corrente. Os produtos da reação condensáveis são armazenados para posterior análise cromatográfica. Os produtos que não são condensáveis seguem para um cromatógrafo que analisa esses produtos.

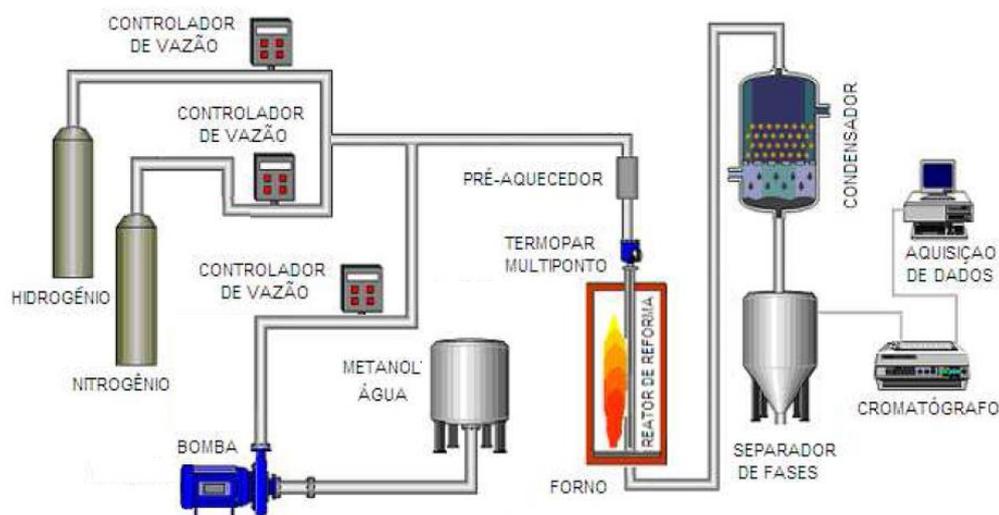


Figura 23 – Figura esquemática do módulo experimental de reforma a vapor de metanol.

Detalharemos algumas partes principais a seguir:

- O pré-aquecedor tem como objetivo vaporizar e garantir que todos os reagentes estejam na forma de vapor antes de ingressarem no reator de leito catalítico. Também desempenha um papel fundamental no processo em estudo, pois homogeneiza a composição dos reagentes e pré aquece a mistura dos reagentes até a temperatura próxima à da reação. O pré aquecedor é um tubo cilíndrico composto de quatro resistores do tipo coleira, instalados na parede externa do mesmo, tendo o seu volume interno preenchido com pequenas esferas de aço inoxidável garantindo assim uma boa distribuição da temperatura.
- O reator é do tipo tubular fabricado em aço inox. A Tabela 6 possui as especificações do reator. O mesmo material foi utilizado na fabricação do interior do forno de aquecimento o qual é aquecido por resistências elétricas. A corrente gasosa do reator é enviada a um condensador, onde os reagentes não reagidos são condensados e, depois, segue para um separador de fases. Os componentes remanescentes são analisados por cromatografia em fase gasosa, em um cromatográfico previamente calibrado. A vazão do efluente é medida por meio de um fluxímetro de filme. No interior do reator encontra-se um termopar multiponto, previamente calibrado, a fim de

avaliar o perfil longitudinal de temperatura ao longo do reator, que será detalhado no próximo item.

Tabela 6 – Especificação do Reator

Especificações		
<b>Reator</b>	Diâmetro Interno (cm)	1,3
	Comprimento (cm)	15,0
<b>Número de Termopares</b>		6
<b>Material Inerte</b>		Esferas de Alumina

Esse estudo é necessário conhecer o coeficiente global de transferência de calor, JORGE (1998) estudou o comportamento térmico de um reator similar e correlacionou-o em função da temperatura conforme a Equação 43. Usaremos a correlação descrita por JORGE (1998) nesse trabalho para conhecermos o coeficiente global de transferência de calor no reator em questão.

$$U = 0,2649 \cdot T_{forno} - 95,445 \quad (W/(m^2 \cdot K)) \quad (43)$$

- Carga do Reator - A fim de garantir uma melhor distribuição dos componentes e distribuição térmica no interior do reator, ele é carregado conforme apresenta a Figura 24, contendo o catalisador e material inerte. O catalisador é disposto no centro do reator e nas extremidades o leito inerte que consiste de pequenas esferas de alumina, cuja função é homogeneizar a mistura gasosa. Essa homogeneização é indispensável na entrada do reator para que o fluxo, composição e temperatura seja a mesma no sentido axial quando a mistura atingir o leito catalítico.

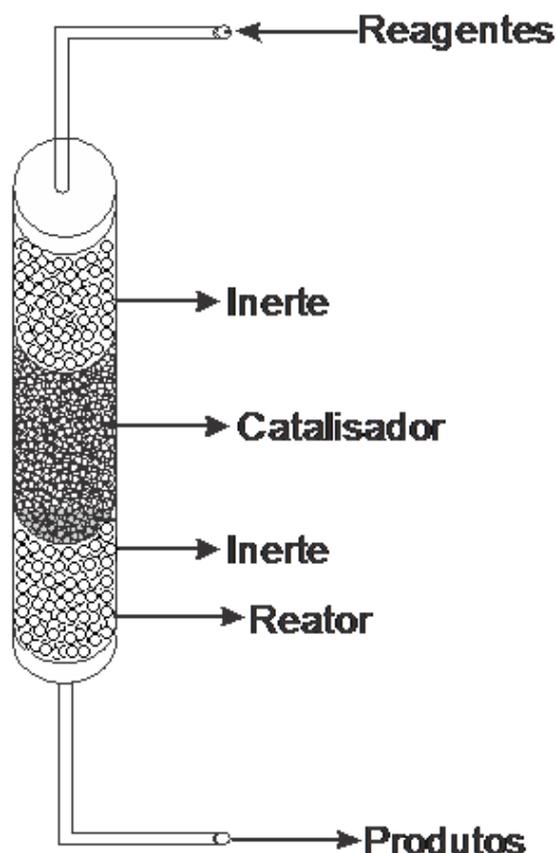


Figura 24 – Representação esquemática da disposição do catalisador no reator.

Para o desenvolvimento do modelo matemático, lançamos mão de algumas considerações de reação pseudo-homôgenea, unidimensional, sem dispersão axial. O modelo está constituído por 6 (seis) equações diferenciais ordinárias que estão dispostas abaixo, sendo as equações de balanço de massa segundo as Equações 37 a 41, e para o balanço de energia, segundo a Equação 44 e utilizamos a equação descrita por FOGLER (1998). A Equação 43 do coeficiente global de transferência de calor foi obtida de JORGE (1998).

#### **4.2 – Modelagem e Simulação de Reator Integral Não Isotérmico de Reforma a Vapor de Metanol (CH<sub>3</sub>OH)**

A reação de reforma a vapor de metanol é altamente endotérmica. Portanto é muito importante que se leve em consideração a transferência de calor no reator pois o perfil de temperatura no interior do reator influencia na conversão do

metanol em hidrogênio e também na produção de CO – monóxido de carbono responsável pelo envenenamento da platina presente na célula a combustível.

#### 4.2.1 – Balanço de Massa

As equações de balanço de massa já foram discutidas anteriormente:

$$\frac{dF_{CH_3OH}}{dZ} = -r_{SR} \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (37)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dZ} = (r_{rWGS} - r_{SR}) \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (38)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dZ} = (3 \cdot r_{SR} - r_{rWGS}) \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (39)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dZ} = (r_{SR} - r_{rWGS}) \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (40)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dZ} = r_{rWGS} \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (41)$$

As equações cinéticas, equações de velocidade de reação, são as equações do tipo Lei de Potências ajustadas por PURNAMA et al., (2004), já discutidas anteriormente.

$$r_{SR} = k_1 \cdot P_{CH_3OH}^{0,6} \cdot P_{H_2O}^{0,4} \quad (42)$$

$$r_{rWGS} = k_2 \cdot P_{CO_2} P_{H_2} - k_3 P_{H_2O} P_{CO} \quad (29)$$

#### 4.2.2 – Balanço de Energia

Devido à reação de reforma a vapor de metanol ser endotérmica é necessário aquecimento externo ao reator para que a reação não cesse. Contudo, o reator que desenvolvemos apresenta diâmetro interno de 0,013m o que é considerável o que torna a resistência à transferência radial de energia significativa para o sistema como um todo. O reator também apresenta um

comprimento significativo o que torna a transferência de calor ao longo do reator mais importante do que a transferência de calor radial. Pois temos que a razão do diâmetro pelo comprimento é pequena e o reator está envolvido por uma manta de aquecimento. A equação de balanço de energia foi expressa em função do comprimento do reator - Z. As capacidades caloríficas de cada componente,  $C_{pi}$ , constantes da Equação 44 são avaliadas por expressões polinomiais em função da temperatura (PERRY, 1997) cujos valores de  $C_{pi}$  são atualizados de acordo com a evolução da simulação em função do perfil de temperatura e de concentração ao longo do reator.

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{U\pi D(T_f - T) + \rho_b A_c \left[ (-r'_{SR,CH_3OH}) (-\Delta H_{R,CH_3OH}^{SR}) + (-r'_{rWGS,CO_2}) (-\Delta H_{R,CO_2}') \right]}{F_{CH_3OH} C_{pCH_3OH} + F_{H_2O} C_{pH_2O} + F_{H_2} C_{pH_2} + F_{CO_2} C_{pCO_2} + F_{CO} C_{pCO}} \quad (44)$$

A partir dessa equação podemos prever o perfil de temperatura dentro do reator, seu aumento ou queda, tendo o comprimento como referência. Como simplificação e já discutido anteriormente descartamos a transferência de energia radial. Analisamos a temperatura em toda a sua extensão a temperatura axial estar diretamente ligada ao avanço da reação no interior do leito catalítico.

A representação esquemática da montagem do forno ilustrada na Figura 25 mostra o porquê da necessidade da equação de transferência de calor.

#### 4.2.3 – Coeficiente Global de Transferência de Calor (U)

O coeficiente global de transferência de calor foi obtido de JORGE (1998). O processo de reforma a vapor é endotérmico, isso é consequência direta da alta endotermicidade da reação de reforma a vapor em oposição ao caráter levemente exotérmico da reação reversa do deslocamento da reação de vapor de água. Com isso o aquecimento do reator é extremamente importante para que a reação ocorra em toda a extensão do reator. O coeficiente global de transferência de calor, para o sistema forno e reator em questão, é descrito através da Equação 43. Na Equação 43 a temperatura é dada em Kelvin e a unidade do coeficiente de transferência de calor é  $W/(m^2 \cdot K)$

$$U = 0,2649 \cdot T_{forno} - 95,445 \quad (43)$$

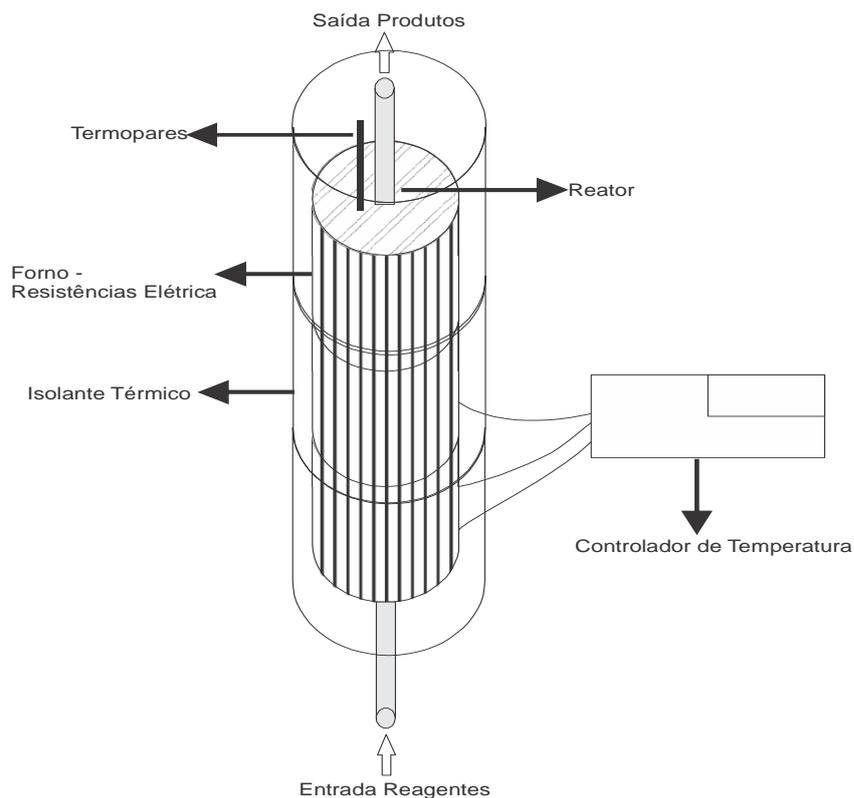


Figura 25 – Representação esquemática do reator que está sendo adaptado.

### 4.3 – Solução Numérica do Modelo

Para a solução numérica do modelo utilizou-se o *software* MATLAB ®. Esse, é um software interativo de alto desempenho voltado para o cálculo numérico. O MATLAB® integra análise numérica, cálculo com matrizes, processamento de sinais e construção de gráficos. Nele, problemas e soluções são expressos somente como eles são escritos matematicamente, cujo elemento básico de informação é uma matriz que não requer dimensionamento.

A Figura 26 é um fluxograma do algoritmo de simulação e modelagem do reator de reforma a vapor de metanol. Nessa figura está descrito como e onde ocorrem as entradas de dados, a solução das equações diferenciais e como os dados são exportados.

O modelo está constituído por seis equações diferenciais ordinárias de primeira ordem Equações 37 a 41 e a Equação 44, como mencionadas anteriormente. As equações diferenciais ordinárias (EDOs) são as expressões matemáticas mais frequentes na modelagem matemática de problemas da

engenharia. No entanto, na maior parte das vezes não é possível encontrar soluções analíticas, razão pela qual o uso de aproximações numéricas se torna indispensável. Dessa forma, para resolver o conjunto das seis equações diferenciais ordinárias do modelo foi desenvolvido um programa que utiliza o método de integração numérica, por meio da rotina ODE23TB, disponível no MatLab® e adotamos como parâmetros os apresentados na Tabela 7.

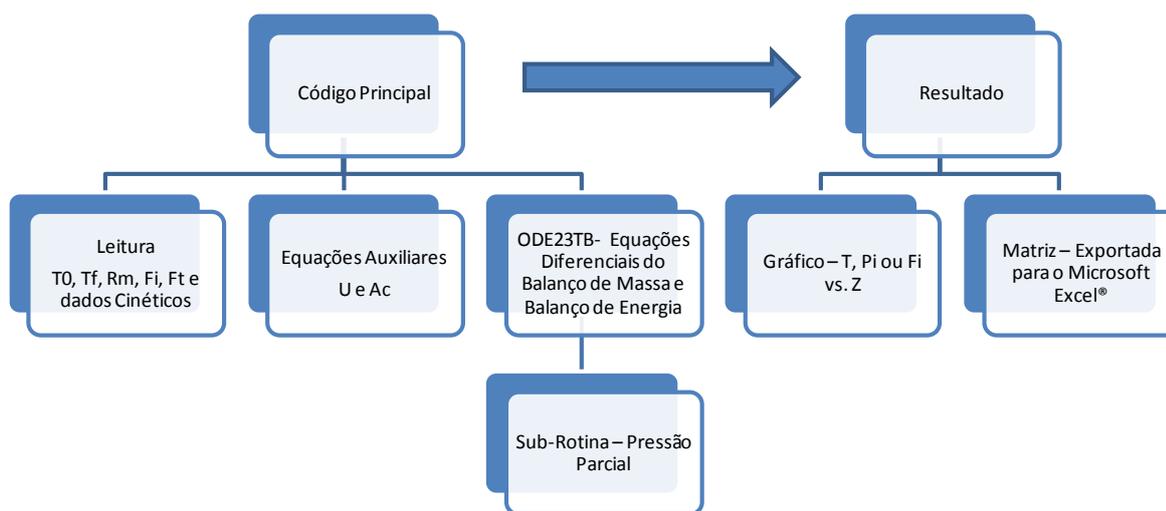


Figura 26 – Fluxograma do algoritmo de simulação do modelo proposto.

#### 4.3.1 – Análise de Sensibilidade Paramétrica Operacional

Os testes paramétricos visam analisar a variabilidade dos resultados da variável dependente, em função da manipulação das variáveis independentes.

A metodologia utilizada para realizar a análise, de sensibilidade paramétrica, foi fixar duas variáveis e observar o comportamento da terceira, explorando um valor pré-determinado de  $\pm 30\%$  do valor padrão. O valor padrão adotado foi estabelecido por PURNAMA et al. (2004).

Dois produtos são considerados nesse estudo, a produção do produto desejado, o hidrogênio, e o produto indesejado, o monóxido de carbono.

Pela Figura 27, tem-se que quando elevamos a temperatura de alimentação no reator notamos um aumento na produção de CO. Essa variação chega a 537% o que é um aumento expressivo já que o nosso principal objetivo é a utilização do reator integrado a célula a combustível.

Tabela 7 – Valores adotados como padrão

Alimentação	Metanol		H <sub>2</sub> O
	Vazão Molar (mol/s)	0,0855	0,0855
Pressão Parcial (kPa)	0,5	0,5	
Temperatura de Alimentação (°C)	262,70		
Temperatura do Forno (°C)	262,70		
Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	SR	76	
	Reverse WGS	108	
	WGS	67	

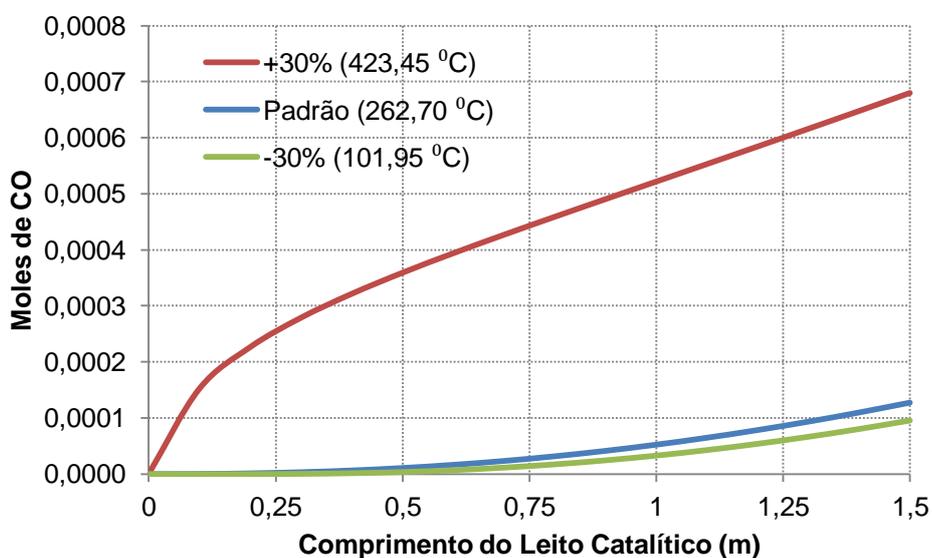


Figura 27 – Análise de sensibilidade para a fração molar de monóxido de carbono produzido (parâmetro temperatura da corrente de alimentação)

Porém, a conversão que nas condições padrão é de apenas 76%, atingiu 95%, sendo essa conversão difícil de ser atingida em condições reais, Figura 28. Com a queda da temperatura em 30% a conversão é de aproximadamente 71%

isso mostra que se deve ter um bom controle da temperatura dos reagentes na entrada do reator.

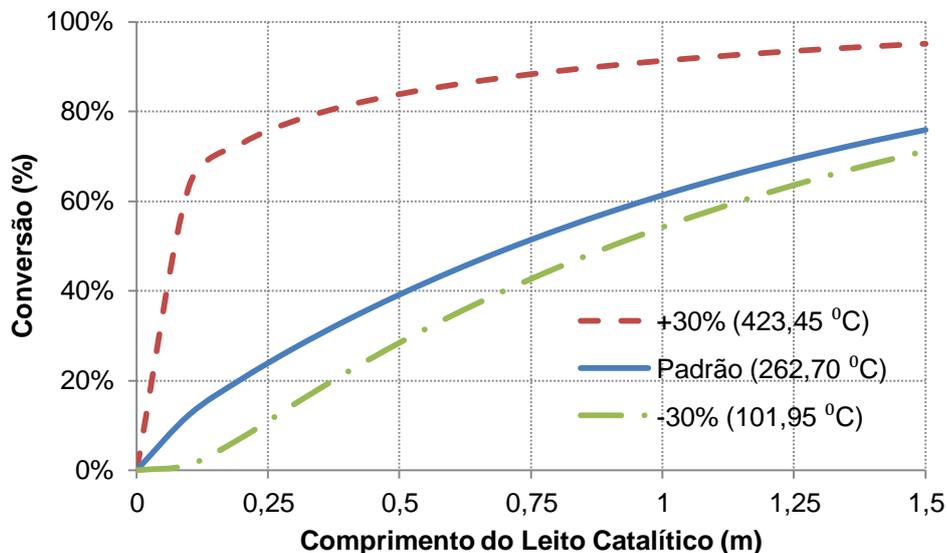


Figura 28 – Análise de sensibilidade para a conversão de metanol alcançada (parâmetro temperatura da corrente de alimentação de alimentação)

A Figura 29 mostra que quando variamos em mais 30% a quantidade de metanol na alimentação do reator notamos que a quantidade de monóxido de carbono decresce cerca de 14%. Isso se deve ao fato da presença de muito metanol no reator deslocar a reação a vapor, SR, favorecendo a produção de hidrogênio e dióxido de carbono.

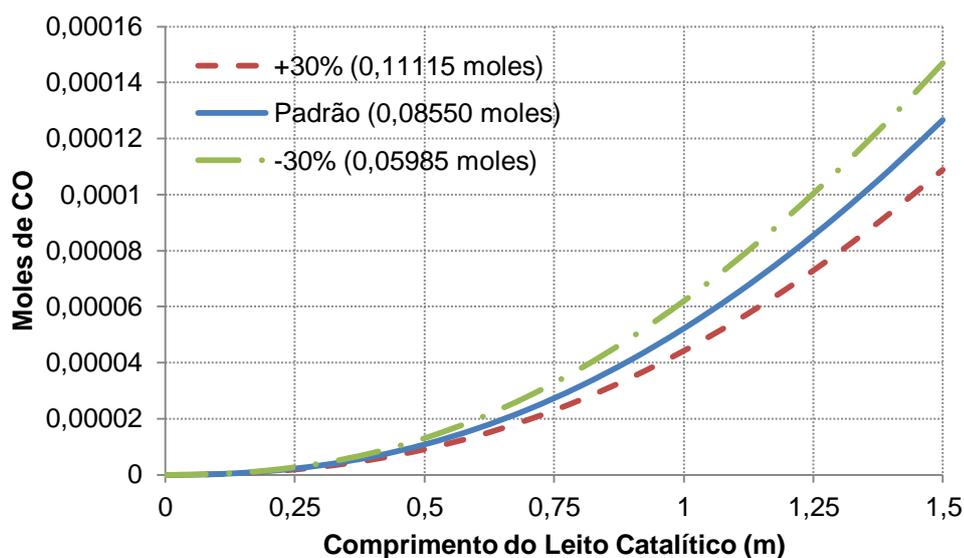


Figura 29 – Análise de sensibilidade para a fração molar de monóxido de carbono produzido (parâmetro fração molar de metanol na alimentação)

Quando diminuimos em 30% a quantidade de metanol na corrente de alimentação, ocorre um aumento na conversão em 17% esse aumento deve-se a pouca quantidade de metanol presente no meio, Figura 30.

A Figura 31 ilustra a análise de sensibilidade na quantidade de água na alimentação do reator, interfere na produção de monóxido de carbono. Quando diminuimos a quantidade de água na alimentação do reator em cerca de 30% ocorre um aumento de 122% na produção de monóxido de carbono. Porém, quando aumentamos a quantidade de água nos mesmos 30% ocorre uma redução de 16% na produção de monóxido de carbono e um aumento da conversão de 76% nas condições padrão para 79% com o aumento na quantidade de água na alimentação, Figura 32.

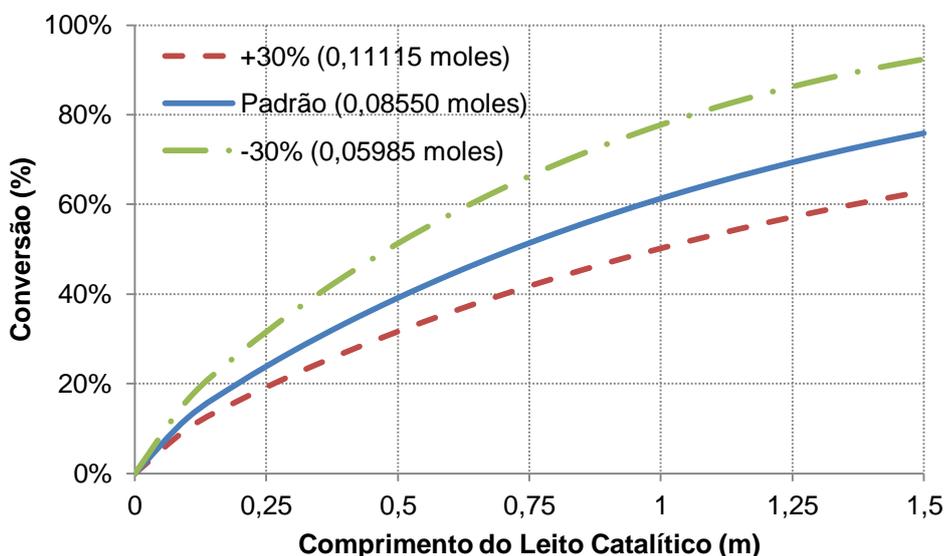


Figura 30 – Análise de sensibilidade para a conversão de metanol alcançada (parâmetro fração molar de metanol na alimentação)

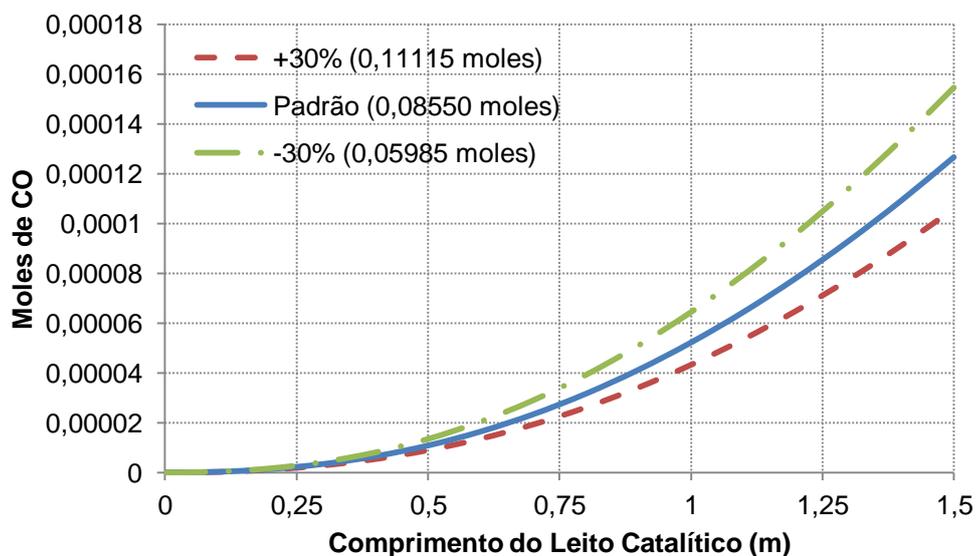


Figura 31 – Análise de sensibilidade para a fração molar de monóxido de carbono (parâmetro fração molar de água na alimentação)

Esse aumento de alguns pontos percentuais é de grande significado pois otimiza a produção de hidrogênio e diminuímos a produção do subproduto monóxido de carbono.

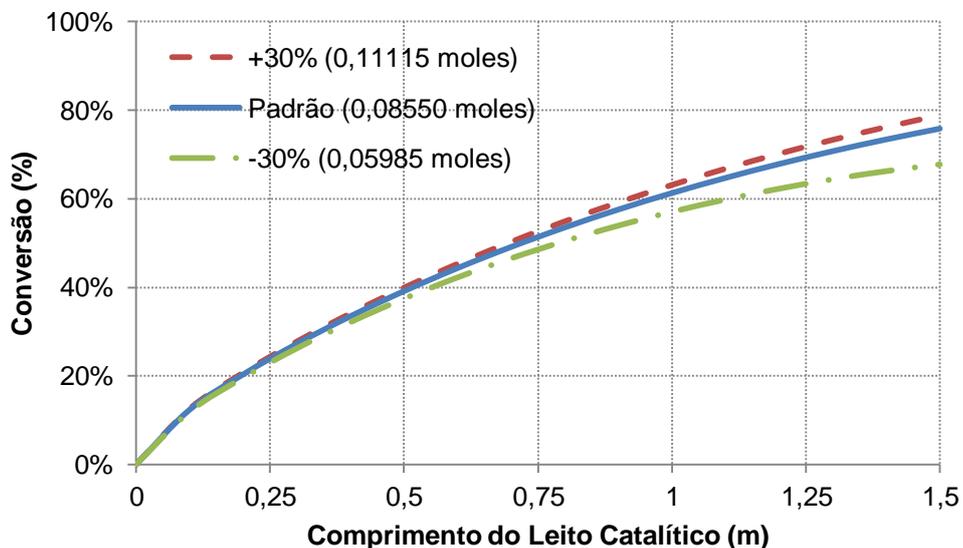


Figura 32 – Análise de sensibilidade para a conversão de metanol (parâmetro fração molar de água na alimentação)

A variação no coeficiente global de troca térmica nos mostrou que a diferença de poucos graus no interior do reator é muito significativa, Figura 33. Quando diminuimos em 30%, em relação ao padrão, perdemos 5% na conversão,

porém diminuimos em 29% a produção de CO, Figura 34. Isso se deve à baixa oxidação seca do metanol no interior do reator como discutido por AGRELL et al., (2002).

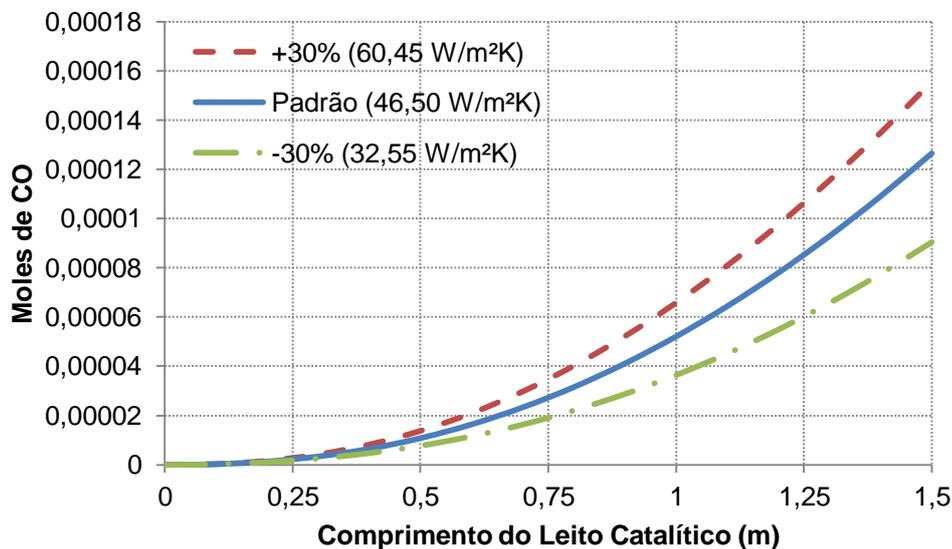


Figura 33 – Análise de sensibilidade para a fração molar de monóxido de carbono (parâmetro coeficiente global de troca térmica, U)

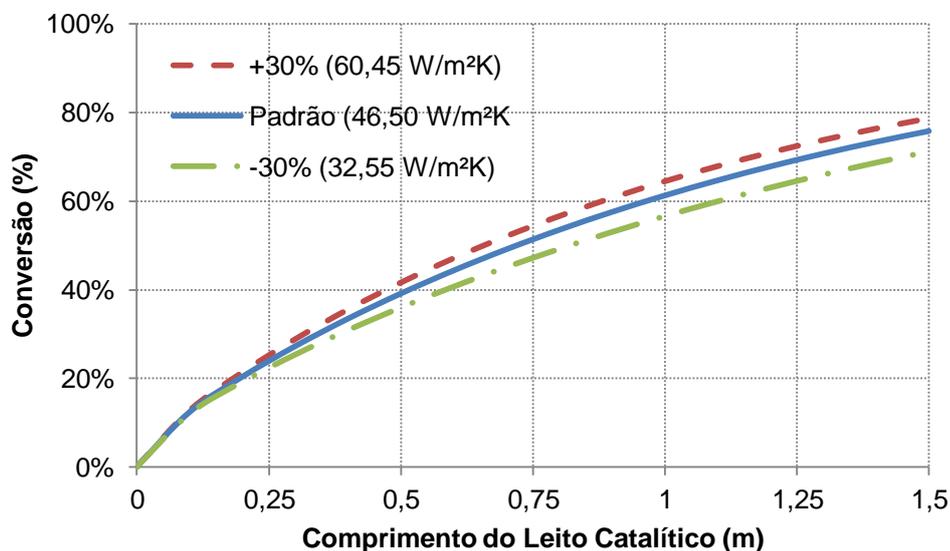


Figura 34 – Análise de sensibilidade para a conversão de metanol (parâmetro coeficiente global de troca térmica, U)

A análise de sensibilidade na temperatura do forno mostrou a importância do seu controle, Figura 35. A temperatura do forno é um parâmetro tão importante

quanto os demais desse sistema, pois a temperatura do forno irá determinar a temperatura do meio reacional. Quando aumentamos a temperatura padrão em 30% alcançamos 99,99% de conversão e um aumento de 287% na produção de CO. Porém, a redução da temperatura padrão do forno em 30% proporciona somente 21% de conversão, Figura 36.

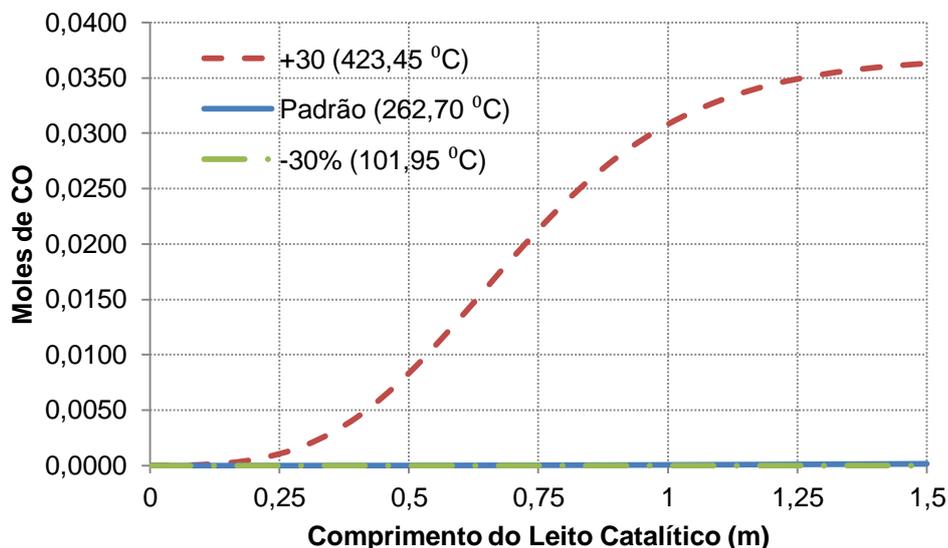


Figura 35 – Análise de sensibilidade para a fração molar de monóxido de carbono (parâmetro temperatura do forno,  $T_f$ )

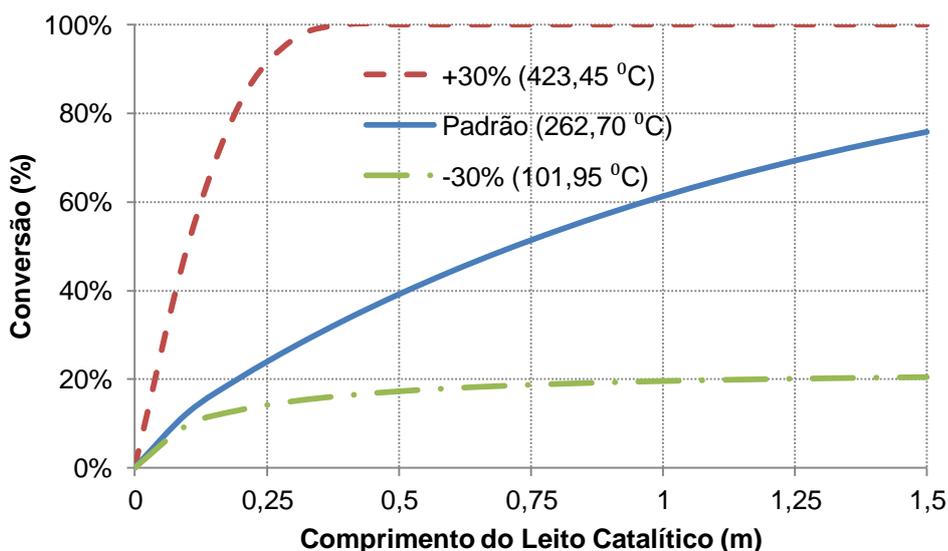


Figura 36 – Análise de sensibilidade para a conversão de metanol (parâmetro temperatura do forno,  $T_f$ )

#### 4.4 – Otimização das Condições Operacionais

AGRELL et al., (2002) observou que a seletividade de CO à 320°C aumentava de poucos 3% para aproximadamente 11% quando a relação molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH é mudada de 1,3 para 1,0, Figura 37. O mesmo foi levantado por CHOI e STENGER (2002).

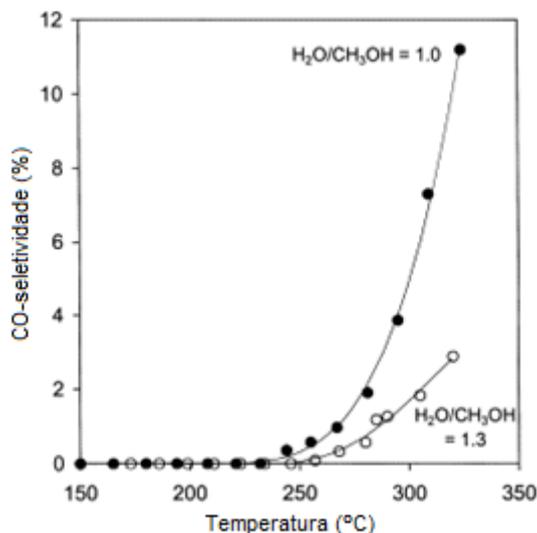


Figura 37 – Efeito da razão molar vapor-metanol na seletividade de CO durante a reforma a vapor sobre Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a uma alimentação de líquido de 2,0 ml h<sup>-1</sup> (Retirado de AGRELL et al., (2002)).

Para ajustar os parâmetros usamos a seletividade global,  $\tilde{S}_{DU}$ , dada em termos das vazões molares que saem do reator.  $\tilde{S}_{DU}$  é a seletividade global.

$$\tilde{S}_{DU} = \text{seletividade} = \frac{F_{PD}}{F_{PI}} = \frac{\text{vazão molar de saída do produto desejado}}{\text{vazão molar de saída do produto indesejado}} \quad (25)$$

Todavia, muitas vezes existe conflito entre seletividade e conversão pois se deseja produzir uma grande quantidade do produto desejado (PD) e, ao mesmo tempo, minimizar o produto indesejado (PU). Contudo, em muitos casos, quanto maior conversão alcançada, não apenas produz mais PD, como também forma mais PU. (FOGLER, 1998)

Para ajudar no processo de investigação da melhor condição de operação do reator acoplado a célula a combustível, fornecendo hidrogênio em condições de operar uma célula a combustível.

- Na primeira investigação mantivemos a razão molar ( $[MetOH]/[H_2O]$ ) – 1:1, e a temperatura do forno ( $T_f$ ) – 262,70°C, constante e variamos a temperatura de alimentação dos reagentes ( $T_o$ ) – 102°C à 352°C .
- Na segunda investigação mantivemos a temperatura de alimentação ( $T_o$ ) – 262,70°C e a temperatura do forno ( $T_f$ ) – 262,70°C constante e variamos a razão molar ( $[MetOH]/[H_2O]$ ) – 0,8 a 3,0.
- Na terceira investigação mantivemos a temperatura de alimentação ( $T_o$ ) – 262,70°C, e a razão molar ( $[MetOH]/[H_2O]$ ) – 1:1, constante e variamos a temperatura do forno ( $T_f$ ) – 102°C à 352°C.

#### 4.4.1 – Temperatura de Alimentação

A razão molar de entrada, RM, é a razão molar entre a  $[MetOH]/[H_2O]$ . Mantendo a razão molar de alimentação, RM, constante, foi variada a temperatura de alimentação dos reagentes a fim de verificar a influência da temperatura de alimentação na seletividade. A seletividade é a razão entre a vazão molar de  $H_2$  e a vazão molar de CO, produto indesejado e produto desejado respectivamente. A varredura mostrou que a temperatura de entrada interfere linearmente na seletividade, isto se dá pela rápida conversão no início do reator e no restante do reator a conversão é pouco significativa, o que favorece a formação de CO, produto indesejado.

Através da Figura 38 podemos verificar que com o aumento da temperatura de entrada dos reagentes a seletividade cai significativamente de 1917 para 947. A Figura 39 indica que a conversão cresce significativamente em função do aumento da temperatura de entrada passando de 71% para 84%, em 102°C e 352°C respectivamente.

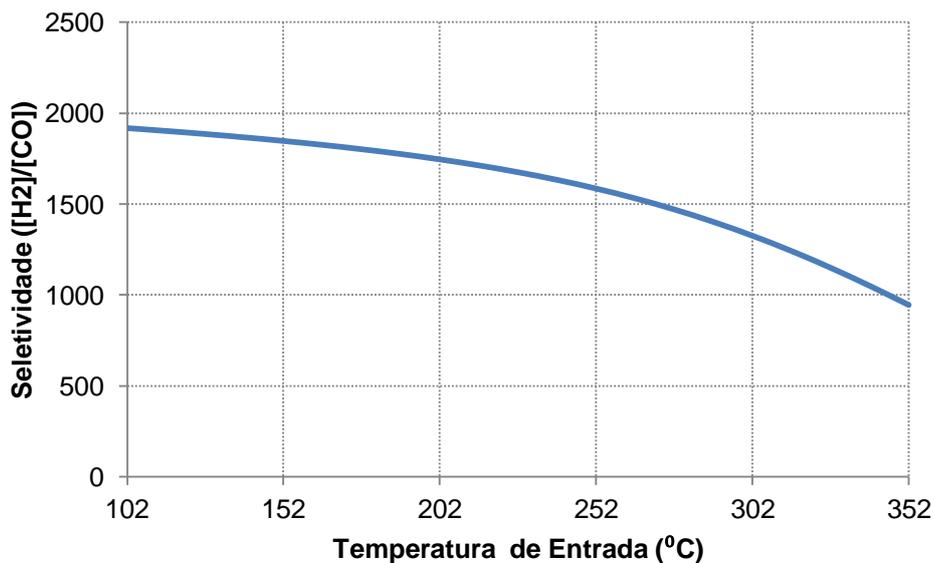


Figura 38 – Seletividade, [H<sub>2</sub>]/[CO] – na saída do reator em função da temperatura de alimentação dos reagentes de 102 à 352°C.

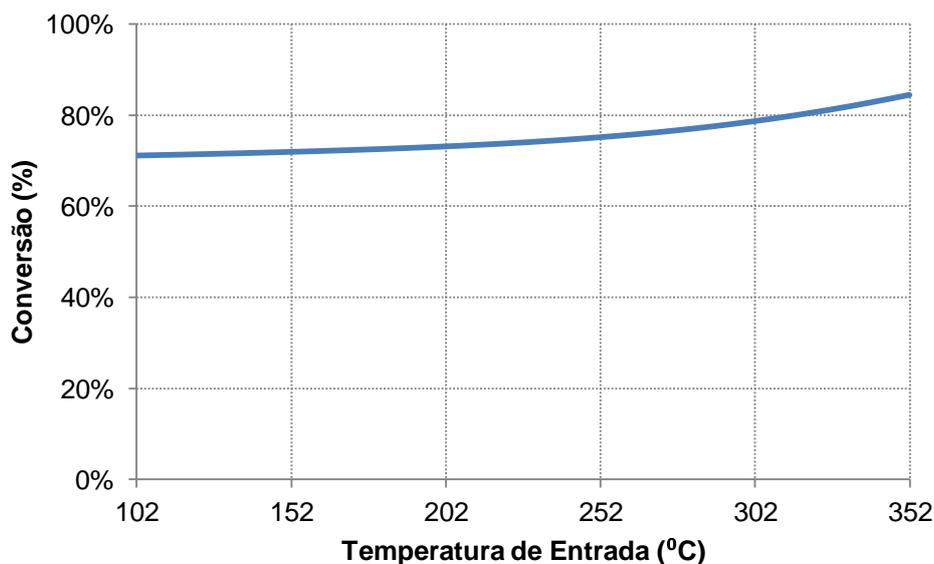


Figura 39 – Conversão na saída do reator em função da temperatura de alimentação dos reagentes de 102 à 352°C.

Somente com isso não é possível prever a melhor condição de operar o reator de reforma. Na Figura 40 temos a concentração de CO (PPM) e a conversão (%). A partir de 272°C ocorre um aumento mais significativo da concentração de CO do que o aumento da conversão.

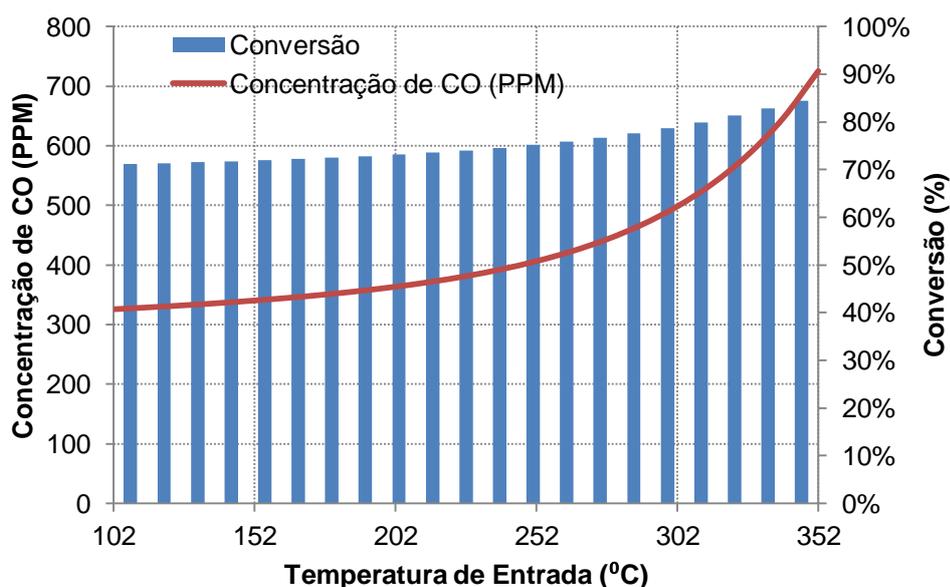


Figura 40 – Concentração de CO e Conversão de Metanol – na saída do reator em função da temperatura de alimentação dos reagentes, 102 à 352°C.

Tiramos a conclusão que a temperatura de 272°C mostra um ponto de controle e se demonstra como o melhor ponto e o mais próximo da melhor condição de operar o reator.

#### 4.4.2 – Razão Molar

Mantivemos a temperatura de alimentação,  $T_0$ , e a temperatura do forno,  $T_f$ , em 262,70°C e variamos a razão molar de alimentação,  $RM$ , dos reagentes a fim de verificar a influência na seletividade. A varredura mostrou que a  $RM$ , razão molar de entrada, interfere praticamente linearmente na seletividade, isto se dá pela alta concentração de  $H_2O$ , em toda extensão do reator, garantindo assim o deslocamento da reação para o favorecimento da formação de  $H_2$  e evitando a formação de  $CO$ .



Na Figura 41 verifica-se que com o aumento da razão molar –  $[MetOH]/[H_2O]$  – a seletividade aumenta linearmente, isso significa que estamos

produzindo mais hidrogênio e estamos diminuindo a produção de CO, a seletividade sai de 1276 para a razão molar 0,8 para 4377 para a razão molar 3. Verificou-se que a conversão cresce significativamente com o aumento da razão molar –  $[\text{MetOH}]/[\text{H}_2\text{O}]$  – porém, até a razão molar de 2,0 temos um aumento significativo da conversão, a partir desse ponto o ganho real de conversão é muito pequeno, Figura 42. A conversão para a razão molar 0,8 é de 72% quando aumentamos a razão molar para 3 temos uma conversão de 82%.

Com a Figura 42 temos a concentração de CO (PPM) e a conversão (%), a partir da razão molar 2,0 o nível da concentração de CO sofreu uma significativa redução e está em um nível baixo ideal para a operação do reator.

A conclusão é de que a razão molar a partir de 2,0 é o início para as melhores condições de operar o reator e obter ótima conversão e baixo nível de CO.

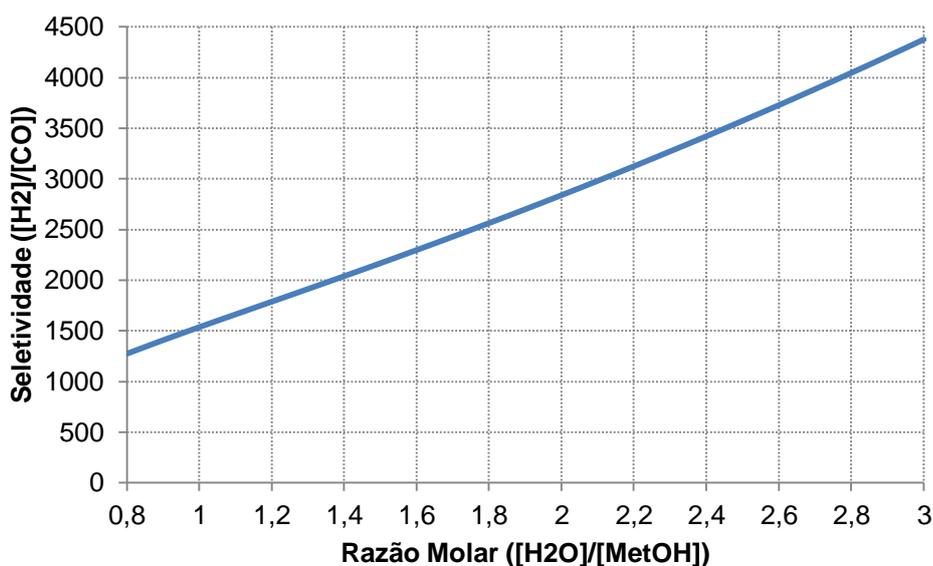


Figura 41 – Seletividade,  $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$  – na saída do reator em função da razão de alimentação,  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{MetOH}]$ , de 0,8 à 3,0.

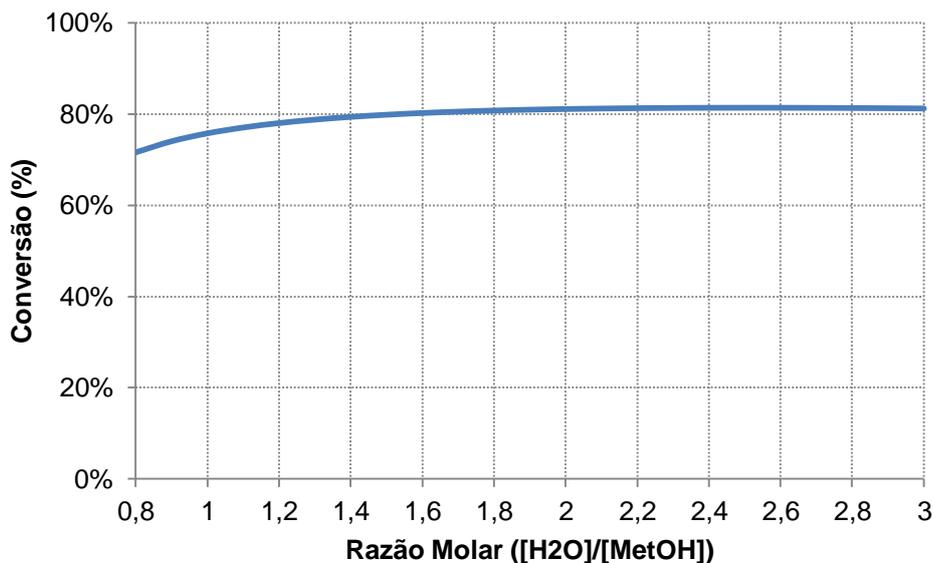


Figura 42 – Conversão de Metanol – na saída do reator em função da razão de alimentação,  $[H_2O]/[MetOH]$ , de 0,8 à 3,0.

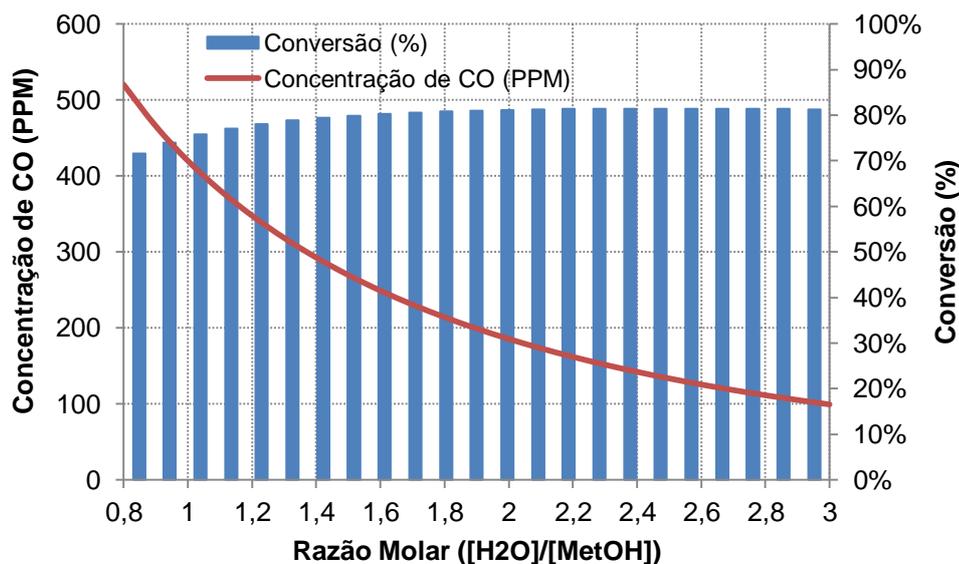


Figura 43 – Concentração de CO e Conversão de Metanol - na saída do reator em função da razão de alimentação,  $[H_2O]/[MetOH]$ , de 0,8 à 3,0.

#### 4.4.3 – Temperatura do Forno

Mantendo a temperatura de alimentação constante,  $T_0$ , em  $262,70^{\circ}C$ , também mantém a razão molar de alimentação,  $RM$ , na proporção de 1:1 e variando a temperatura do forno,  $T_f$ , a fim verificar a influência na seletividade. A

seletividade é a razão entre a vazão molar de CO e a vazão molar de H<sub>2</sub>, produto indesejado e produto desejado, respectivamente. A varredura mostrou que a temperatura de forno, T<sub>f</sub>, interfere de forma não linear na seletividade e apresenta ponto de máximo. Isso se deve ao fato da reação de reforma ser altamente endotérmica e o aumento excessivo da temperatura do meio reacional favorece o deslocamento a favor do produto desejado, porém o deslocamento por temperatura atinge um máximo. A partir do ponto de máximo temos o deslocamento no sentido inverso por causa da baixa concentração dos reagentes na região da saída do reator catalítico.

Quando analisamos as Figuras 44 e a Figura 45 observa-se uma peculiaridade com o aumento da temperatura do forno do reator, ocorre uma mudança na característica padrão na seletividade e isso também é percebido na conversão.

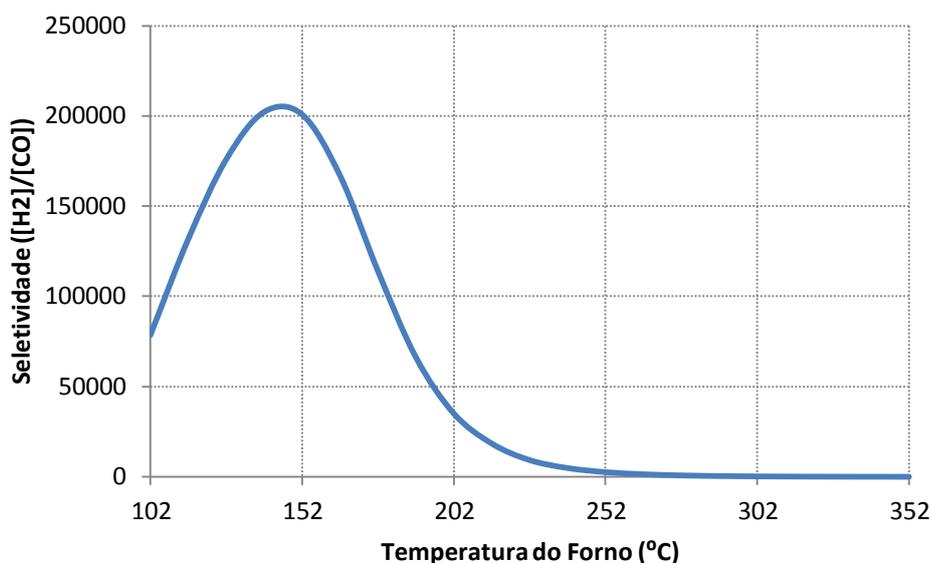


Figura 44 – Seletividade - na saída do reator em função da temperatura do forno, 102 à 352°C.

Na Figura 46 têm a concentração de CO (PPM) e a conversão (%) na mesma figura. Percebemos que a concentração de CO sofre um aumento a partir de 252°C. Como essa análise mostrou um ponto de queda na conversão e aumento da seletividade ao mesmo tempo, ampliando essa área de máximo da curva para uma melhor interpretação do que ocorre nessa região.

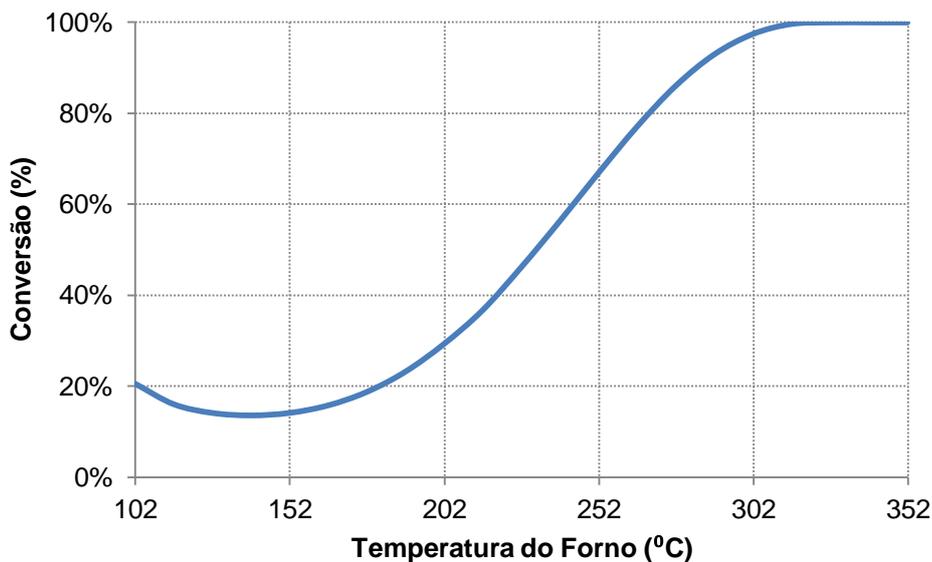


Figura 45 – Conversão de Metanol - na saída do reator em função da temperatura do forno, 102 à 352°C.

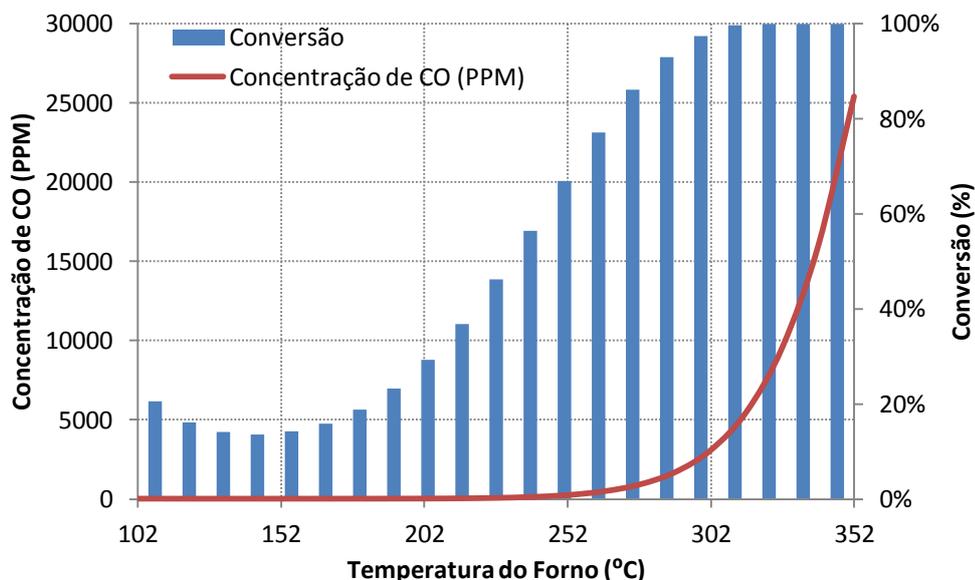


Figura 46– Concentração de CO e Conversão de Metanol - na saída do reator vs. a temperatura do forno, 102 à 352°C.

O estudo da temperatura do forno,  $T_f$ , interfere significativamente na seletividade da reação. A conversão aumenta exponencialmente com a temperatura do forno, especialmente acima de 252°C, entretanto a seletividade aumenta até próximo a 152°C e diminui a partir daí. Estes comportamentos conduzem a um valor ótimo de seletividade (108489) com o forno operando em torno de 150°C.

Com esse estudo determinamos os parâmetros operacionais ótimos apresentados na Tabela 8, nessas condições obtêm a maior conversão possível e a menor concentração de monóxido de carbono.

Tabela 8 – Parâmetros Operacionais Ótimos

<b>Razão Molar [H<sub>2</sub>O]/[MetOH]</b>	3
<b>Temperatura de Alimentação (°C)</b>	272
<b>Temperatura do Forno (°C)</b>	247

#### **4.5 – Simulação e Projeto Preliminar de Reator Integrado a Célula a Combustível**

Após todos esses estudos e investigação sobre a melhor condição de operação do reator de reforma chegasse a alguns indicadores. Para um projeto preliminar de um reator de reforma é necessário conhecer a massa de catalisador necessária para produzir uma determinada vazão molar de hidrogênio. A simulação do projeto preliminar de produção de hidrogênio, através de reator integrado a uma célula a combustível que deve produzir hidrogênio livre ou a um nível aceitável de monóxido de carbono.

##### **4.5.1 – Sistema Integrado de Produção**

A maior dificuldade que se encontra na produção de energia elétrica utilizando células a combustível é o transporte e acondicionamento do hidrogênio. Para isso uma alternativa é a utilização de um combustível líquido que seja um excelente meio para disponibilizar hidrogênio. Isso é medido através da relação entre hidrogênio e carbono.

Sem dúvida o metanol é o líquido com o maior potencial entre os combustíveis líquidos, através da reforma produz hidrogênio que é utilizado em células a combustível compactas e em veiculares. O metanol dissocia-se em monóxido de carbono e hidrogênio a baixas temperaturas, inferior a 400°C e pode converter-se em dióxido de carbono e hidrogênio através da reforma a vapor utilizando um catalisador para acelerar a reação, essa temperatura de reação está em torno de 250°C ou menor. As características do metanol favorecem uma rápida inicialização da célula e do sistema. Para garantir que o reator estará atendendo a demanda de determinadas células combustíveis como especificado na Tabela 9.

O sistema integrado reator de reforma a vapor de metanol e célula a combustível desponta como o sistema mais viável para sistemas compactos e de utilização contínua ou de utilização como unidades de apoio.

É necessário que o reator seja capaz de suprir a necessidade, em hidrogênio, da célula a combustível.

Tabela 9 – Consumo de Hidrogênio para Células a Combustível do Tipo PEM de Diferentes Potências

<b>Célula a Combustível</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Consumo de Hidrogênio (L/min)</b>
<b>1</b>	12	0,180
<b>2</b>	100	1,3
<b>3</b>	300	4,2

#### **4.5.2 – Células a Combustível do Tipo PEM de Diferentes Potências**

A primeira célula a ser analisada possui uma potência nominal de 12 W e consome cerca de 0,180 litros de hidrogênio por minuto ou 0,003 litros de hidrogênio por segundo. A segunda célula tem potência nominal de 100 W e consome cerca de 1,3 litros de hidrogênio por minuto ou 0,022 litros de hidrogênio por segundo, a terceira célula, e maior, tem potência nominal de 300W e consome

cerca de 4,2 litros de hidrogênio por minuto ou 0,07 litros de hidrogênio por segundo.

Utilizando a equação de Van der Waals como representado na Equação 45, é possível estimar a quantidade de moles por minuto necessários a ser produzido pelo reator de reforma para manter as três células em pleno funcionamento.

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (45)$$

As constantes de Van der Waals foram retiradas do PERRY (1997) utilizadas na Equação 45 estão apresentadas abaixo :

$$a = 0,2444 \text{ litro}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0,02661 \text{ litro} \cdot \text{mol}^{-1}$$

São necessários  $6,2967 \cdot 10^{-3} \text{ mols} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $4,547 \cdot 10^{-2} \text{ mols} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $0,1364 \text{ mols} \cdot \text{min}^{-1}$  para que a primeira, segunda e terceira células a combustível funcione plenamente.

Para o projeto de um reator de reforma a vapor de metanol é necessário conhecer a massa de catalisador necessária. Para chegar à massa de catalisador necessária fixou-se a conversão em 70%, à concentração máxima de CO produzida não deverá exceder 50ppm e os parâmetros operacionais ótimos que descrito na Tabela 8 foram mantidos constantes e variou-se o comprimento do reator o mesmo que variar a massa de catalisador no interior do mesmo.

Os dados encontrados e os parâmetros operacionais estão na Tabela 10. Na tabela a quantidade de catalisador para cada reator que irá alimentar as células 1 2 e 3 é de 0,0019, 0,0095 e 0,0246 Kg de catalisador, respectivamente.

Através da modelagem e simulação, obtivemos uma conversão de 70%, em relação ao metanol, para o reator projetado para as células 1 e 2. A concentração de CO para essas células, foi igual ou menor que 40ppm. A queda na concentração de CO se deve ao curto tempo de contato dos reagentes com o catalisador.

Tabela 10 – Parâmetros Operacionais e de Projeto de Reatores para Células a Combustível do tipo PEM para Diferentes Potências

Parâmetro	Célula 1 – 12 W	Célula 2 – 100 W	Célula 3 – 300W
$F_{MeOH}$ (L/min)	0,00017	0,00091	0,00188
$F_{H_2O}$ (L/min)	0,00023	0,00119	0,00251
Massa de Catalisador (Kg)	0,0019	0,0095	0,0246
Comprimento do Reator (cm)	1	5	13
Diâmetro do Reator (cm)	1,3	1,3	1,3
Temperatura de Alimentação (°C)	202	202	202
Temperatura do Forno (°C)	227	227	227
Razão Molar ([H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH])	3	3	3

Esses resultados mostram que o reator pode suprir a necessidade de hidrogênio da célula a combustível de 12W e 100W e 300W.

Na Figura 46 temos os perfis de temperatura e vazões molares ao longo do reator de reforma a vapor de metanol capaz de suprimir as necessidades da célula 1 de 12 W. Na Figura 47 temos os perfis de temperatura e vazões molares ao longo do reator a vapor de metanol capaz de suprir a necessidade de hidrogênio da célula 2 de 100 W. Em ambos os casos verificamos a queda na temperatura dos gases (reagentes e produtos) isso se deve à característica endotérmica da reação. A reação ocorre com maior velocidade no início do reator devido à alta concentração de reagentes por volume. O subproduto indesejado monóxido de carbono possui um perfil de produção assintótico não passando dos 50ppm na saída do reator.

A Figura 48 contém os perfis de temperatura e vazões molares para um reator de reforma a vapor de metanol capaz de produzir 4,2 litros de hidrogênio

por minuto o que é necessário para o funcionamento de uma célula a combustível de 300W. O perfil de vazão molar de metanol indica que grande parte da produção de hidrogênio ocorre nos primeiros centímetros do reator. A produção de CO fica no limite do padrão aceitável para a célula a combustível. O perfil de temperatura da corrente de produto e reagentes ao longo do reator sofre uma queda, devido à reação ser predominantemente endotérmica, porém, após alguns centímetros apresenta um perfil assintótico e o seu valor é o ideal para impedir que a reação que produz o monóxido de carbono seja favorecida.

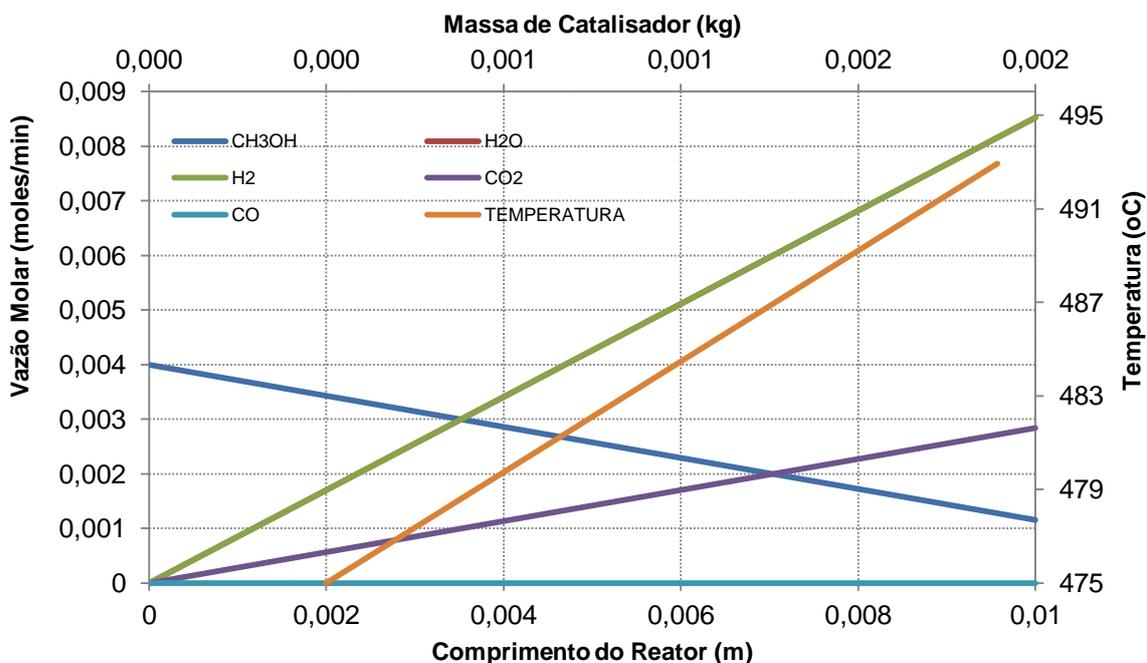


Figura 47 – Perfis de Temperatura, Vazão Molar de Reagente e Produtos no interior do reator de reforma capaz de alimentar uma célula a combustível de produção elétrica de 12 W.

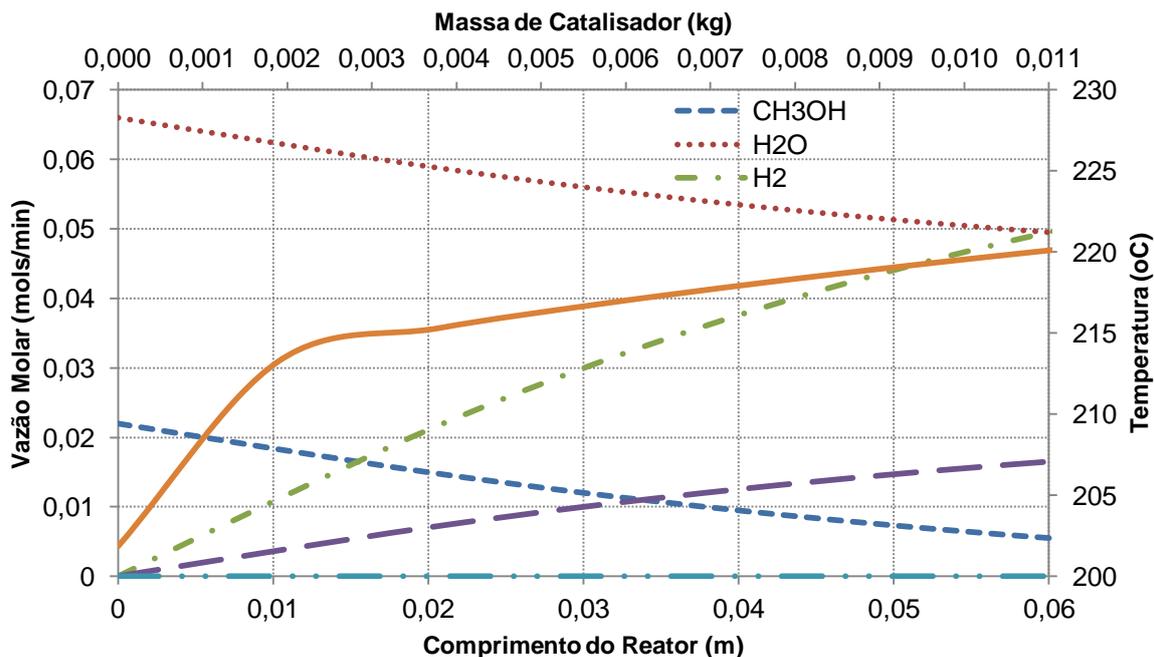


Figura 48 – Perfis de Temperatura, Vazão Molar de Reagente e Produtos no interior do reator de reforma capaz de alimentar uma célula a combustível de produção elétrica de 100W.

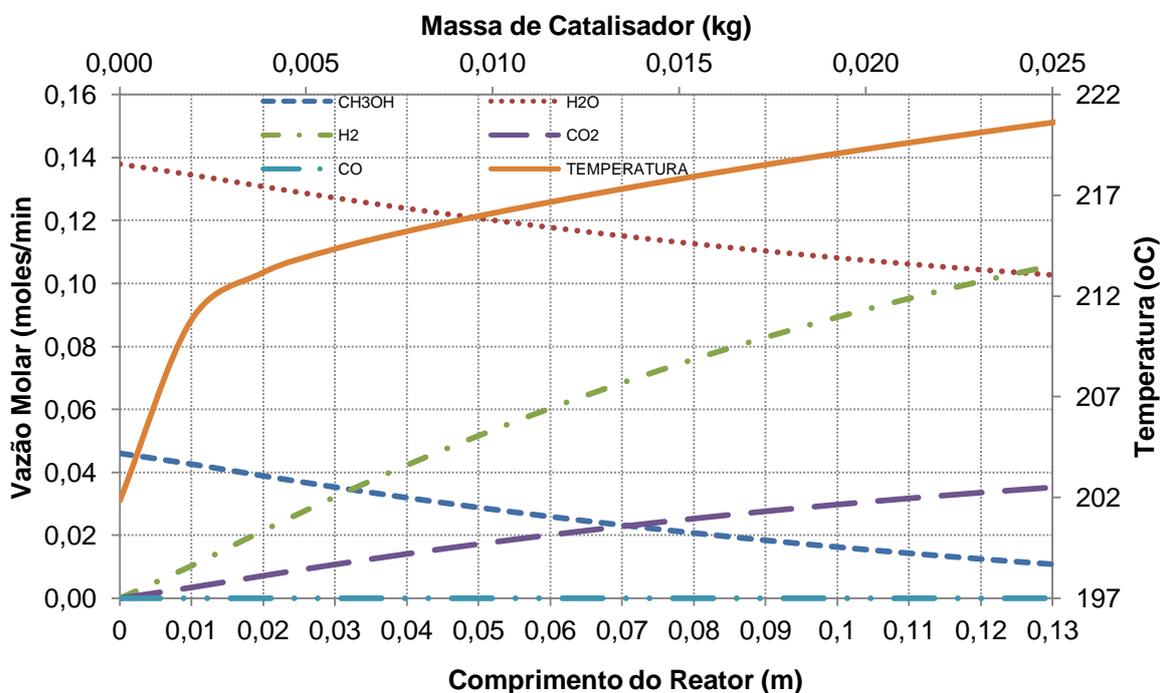


Figura 49 – Perfis de Temperatura, Vazão Molar de Reagente e Produtos no interior do reator de reforma capaz de alimentar uma célula a combustível de produção elétrica de 300W.

## 4.6 - Conclusões

- A adoção de um mecanismo composto por duas equações cinéticas é suficiente para descrever e simular o processo de reforma:

i – reação de reforma a vapor (SR).



ii – reação reversa de deslocamento do vapor de água (rWGS).



- A razão molar de água para a reforma a vapor é importante pois a mesma atua como supressora na formação do CO. Assim como AGRELL et al., (2002) já tinha levantado essa investigação em utilizar a água como supressor da formação de CO. Comprovamos isso quando verificamos que o aumento da razão molar acima de 2,0 apresenta bons resultados como supressor na formação de CO.
- Avaliaram-se as condições básicas de três reatores aptos a serem integrados a uma célula a combustível. Os reatores são capazes de fornecer hidrogênio nas condições ideais para o funcionamento de uma célula a combustível. O que para essa tecnologia se ganha em custo de construção e de operação de células a combustível autônoma.
- A massa de catalisador necessária nos três reatores de reforma para alimentar células a combustível do tipo PEM de diferentes potências nominais são 0,0019kg, 0,0095kg e 0,0246kg, para as células 1, 2 e 3 respectivamente. Utilizando somente 0,0019kg, 0,0095kg e 0,0246kg de massa de catalisador em reatores de reforma a vapor, é possível produzir 0,180, 1,3 e 4,2 litros por minuto de hidrogênio, respectivamente. O volume de hidrogênio produzido é suficiente para alimentar células a combustível de 12W, 100W e 300W.
- A temperatura de entrada dos reagentes no reator precisa ser de somente 202°C e a pressão atmosférica. O forno, onde se encontra inserido o reator de reforma, opera em uma temperatura de apenas 226°C, o que é relativamente baixa.

- Para os reatores de reforma com massa de catalisador igual a 0,0019 kg e 0,0095 kg, estima-se uma produção de CO na concentração máxima de 40ppm. Para o reator de reforma de massa de catalisador igual a 0,0246kg a concentração máxima de CO na saída do reator é de no máximo 50ppm.

## 5 – Conclusões Finais

É possível utilizar um sistema integrado reator célula a combustível sem a necessidade de um equipamento intermediário para a limpeza do hidrogênio para que seja utilizado na célula.

A simulação mostrou que é possível produzir hidrogênio com um nível aceitável de CO, 50 ppm. O hidrogênio produzido, pode ser utilizado diretamente na célula a combustível ou pode ser separado dos componentes condensáveis a temperatura ambiente e pressão atmosférica que serão utilizados novamente na alimentação do reator, em ambos os casos pode ser utilizado diretamente em células a combustível, sem que seja necessário uma etapa de adequação dos níveis de CO. Esse resultado abre a perspectiva que seja possível construir um reator capaz de ser integrado à célula a combustível.

O estudo mostra que ocorre realmente a supressão da produção de monóxido de carbono (CO) em função da quantidade de água presente no meio.

Isso abre a discussão para células a combustível de médio, pequeno e micro potências, pois se torna um sistema mais fácil e barato.

## 6 – Referências Bibliográficas

- ATKINS, P.W., 1987, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, p. 859.
- ANDUJAR, J.M., SEGURA, F., 2009, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, pp.2309-2322.
- AMPHLETT, J. C., EVANS, M. J., MANN, R. F. AND WEIR, R. D., 1985, Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol: Part 2: Kinetics of methanol decomposition using girdler G66B catalyst., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.63, pp.605–611.
- AMPHLETT, J.C., CREBER, K.A.M., DAVIS, J.M., MANN, R.F., PEPPLEY, B.A., STOKES, D.M., 1994, Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.19,pp.131-137.
- AGRELL, J., BIRGERSSON, H., BOUTONNET, M., 2002, “Steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation”, *J. Power Sources*, v.106, pp.249-257.
- ASPRE, S. O., WOJCIECHOWSKI, B. W., PEPPLEY, B.A., 1999, Kinetic studies using temperature-scanning: the steam-reforming of methanol, *Applied Catalysis A: General*, v.179, pp.51-70.
- ACEVEDO, L. E. G., 2006, “Simulação e Análise de um reator de reforma de metano para a produção de hidrogênio, Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, Brasil.
- APPLEBY, A. J., 1986, “Fuel Cell Technology: Status and Future Prospects”, *The International Journal Energy*, v.11, pp.1-230.
- APPLEBY, A.J., FOULKES, F.R., *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1989.
- AMADO, R. S., MALTA, L. F. B., GARRIDO, F. M. S., MEDEIROS, M. E., 2007, Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova* 2007, v.30, pp.189–97.

- AHMED, S., KRUMPELT, M., "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells," ANL, for *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, 26 (2001) p. 291-301, 2001.
- ANDÚJAR, J. M., SEGURA, F., 2009, "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries.", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, pp.2309-2322.
- AYABE, S., OMOTO, H., UTAKA, T., KIKUCHI, R., SASAKI, K., TERAOKA, Y., EGUCHI, K., 2003, "Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts", *Applied Cat. A:General*, v.241, p. 261-269.
- BARRIO, V.L., SCHAUB, G., ROHDE, M., RABE, S., VOGEL, F., CAMBRA, J.F., ARIAS, P.L., GUEMEZ, M.B., 2007, "Reactor modeling to simulate catalytic partial oxidation and steam reforming of methane. Comparison of temperature profiles and strategies for spot minimization", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p.1421-1428.
- BREEN, J.P., ROSS, J.R.H., 1999, "Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts.", *Catal. Today*, v.51, pp.521-533.
- BALL, M., WIETSCHEL, M., 2009, The future of hydrogen - opportunities and challenges, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.34, pp.615-627.
- BARTON, J., POUR, V., *Coll. Czech. Chem. Commun.* **45** (1980), p. 3402.
- BARBIR, F., "PEM Fuel Cells – Theory and Practice", Elsevier, Amsterdam, Holland, 2005.
- CLARK, W. W., RIFKIN, J., O'CONNOR, T., SWISHER, J., LIPMAN, T., RAMBACH, G. AND CLEAN HYDROGEN SCIENCE AND TECHNOLOGY TEAM, 2005, Hydrogen energy stations: along the roadside to the hydrogen economy, *Utilities Policy*, v.13, pp.41-50.
- CAO, W., CHEN, G., LI, S., YUAN, Q., 2009, Methanol-steam reforming over a Zn-O-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v.119, pp.93-98.
- CHOI, Y., STENGER, H. G., 2002, "Fuel cell grade hydrogen from methanol on a commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.", *Applied Catalysis B: Environment*, v.38, pp.259-269.

- CHEN, E., Thermodynamics and Electrochemical Kinetics, in G. Hoogers (editor). *Fuel Cell Technology Handbook* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2003).
- CORBO, P., MIGLIARDINI, F. VENERI, O., 2007, "Experimental analysis and management issues of hydrogen fuel cell system for stationary and mobile application", *Energy Conversion and Management*, v.48, pp.2365-2374.
- CUZENS, J., MAUZEY, J., WOODS, R., "Fuel-Flexible Fuel Processor," Hydrogen Burner Technology, Pg. 234 Fuel Cell Seminar Abstracts, Courtesy Associates, Inc., November 1998.
- DANTAS, S. C., ALMEIDA SILVA, F., HORI, C. E., ASSIS, A. J., 2008, "Modelagem Matemática e Otimização Paramétrica da Reação de Reorma Autotérmica do Metano", 4<sup>a</sup> Semana do Servidor e 5<sup>a</sup> Semana Acadêmica, Universidade Federal de Uberlândia.
- DEPARTMENT OF ENERGY, "Fuel Cells: Opening New Frontiers in Power Generation," November, 1999.
- DELSMAN, E.R., 'Micro Structured Reactors For a Portable Hydrogen Production Unit', PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven (2005)
- DICKS, A. L., DINIZ DA COSTA, J. C., SIMPSON, A., MCLELLAN, B., 2004, Fuel cells, hydrogen and energy supply in Australia, *Journal of Power Sources*, v.131, Selected papers presented at the Eighth Grove Fuel Cell Symposium, pp.1-12.
- DICKS, A. L., 2004, Molten carbonate fuel cells, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v.8, p.379-383.
- DOUGLAS, J. M., *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill, Inc., New York, NY, 1988.
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. Chemical reactor analysis and design, Wiley, 2nd edition, 1990.
- FAUNGNAWAKIJ, K., KIKUCHI, R., EGUCHI, K., 2006, "Thermodynamic evaluation of methanol steam reforming for hydrogen production.", *Journal of Power Sources*, v.161, pp.87-94.
- FOGLER, H. S., 1998, *Elements Chemical Reaction Engineering* , 3th. Ed. Practice Hall International.

- FLORIO, D. Z., VARELA, J. A., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R., 2007, Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *Quimica Nova* 2007; v.30, pp.1339–46.
- GEISSLER, K., NEWSON, E., VOGEL, F., TRUONG, T.-B., HOTTINGER, P., WOKAUN, A., 2000, “Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell applications.”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.2001, pp.289-293.
- GONÇALVES, G., RUSSO, D., LENZI, E. K., SANTOS, O. A. A., JORGE, L. M. M. 2007 “ Modelagem de um reator integral aplicado na reação de reforma a vapor de metano”, *Acta Sci. Technol*, v.29, p.181-185.
- GONZO, E. E., 2007, “Hydrogen from methanol-steam reforming. Isothermal and adiabatic monolith reactors’ simulation”, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- GROTENDORST, J., DORNSEIFFER, J., 2000, “Computer-aided modeling and simulation of the thermodynamics of steam reforming.”, *Mathematics and Computers in Simulation*, v.51, pp.451-471.
- GRUBB, W.T. Proceedings of the 11th Annual Battery research and development Conference, PSC Publications Committee, Red Bank, NJ, p. 5, 1957; US. Patent No 2,913,511, 1959.
- HOANG, D.L., CHAN, S.H., DING, O.L., 2006, “Hydrogen production for fuel cells by autothermal reforming of methane over sulfide nickel catalyst on gamma alumina support”, *J. of Power Sources*, v.159, p.1248-1257.
- HOTZA, D., DINIZ DA COSTA, J. C., 2008, “Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, pp.4915-4935.
- HIRSCHENHOFER, J. H., STAUFFER, D. B., ENGLEMAN, R. R., *Fuel Cells: A Handbook* (Revision 3) (U.S. Department of Energy, Morgantown Energy Technology Center, DOE/METC-94/1006, January 1994).
- JIANG, C. J., TRIMM, D. L., WAINWRIGHT, M. S., 1993, “Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts.”, *Applied Catalysis A: General*, v.93, pp.245-255.
- JORGE, L. M. M., 1998, Estudo Experimental e Modelagem Matemática de Reator Catalítico de Leito fixo: Transferência de Calor em Sistemas sem e

- com Reação de Reforma a Vapor de Metano. Tese Doutorado , USP, São Paulo, Brasil.
- JONES, S. D., NEAL, L. M., HAGELIN-WAVES, H. E., 2008, “Steam reforming of methanol using Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle alumina”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.84, pp.631-642.
- JORGE, R. M. M., 2000, Estudo experimental e modelagem do processo de reforma de metano em reator catalítico de leito fixo, Tese Doutorado – Escola Politécnica, USP, São Paulo, Brasil.
- JORGE, L. M. M., 1998, Estudo Experimental e Modelagem Matemática de Reator Catalítico de Leito fixo: Transferência de Calor em Sistemas sem e com Reação de Reforma a Vapor de Metano. Tese Doutorado, USP, São Paulo, Brasil.
- KAWAMURA, Y., ISHIDA, T., TEZUKA, W., IGARASHI, A., 2008, “Hydrogen production by oxidative methanol reforming with various oxidants over Cu-based catalysts”, *Chemical Engineering Science*, v.63, pp.5042-5047.
- KREIN, P., “Elements of power electronics,” New York: Oxford, 1998
- KIM, T., KWON, S., 2008, “MEMS fuel cell system integrated with a methanol reformer for a portable power source”, *Sensors and Actuators A: Physical*, v.6349.
- KURZON, E L., AHLBORN, B., Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power Output, *American Journal of Physics*, Vol. 43, 1975, pp. 22-24.
- LARMINIE, J., Dicks, A., “*Fuel Cell System Explained*”. John Wiley & Sons LTD, 2000
- LIMA DA SILVA, A., MULLER, I. L., 2011, Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of oxygenated hydrocarbons (ethanol, glycerol, n-butanol and methanol): Thermodynamic modeling, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36, The Third Annual International Conference on Hydrogen Safety, February 2011, pp.2057-2075.
- LINDSTROM, B., PETTERSSON, L. J., 2001, “Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.26, pp.923-933.
- LAW, C. K., 1982, Recent advances in droplet vaporization and combustion, *Progress in Energy and Combustion Science*, v.8, pp.171-201.

- LI, P., WENDT, M., WOZNY, G., 2000, Robust model predictive control under chance constraints, *Computers & Chemical Engineering*, v.24, pp.829-834.
- LIU D, C. S. Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile. *Journal of Power Sources* 2006;162(1):521–31.
- LEE, J.K., KO, J. B., KIM, D. H., 2004, "Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: kinetics and effectiveness factor." *Applied Catalysis A: General*, v.278, pp.25-35.
- LUTZ, A. E., BRADSHAW, R. W., KELLER, J. O., WITMER, D. E., 2003, "Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming.", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.28, pp.159-167.
- MCLELLAN, B., SHOKO, E., DICKS, AL., DINIZ DA COSTA, J. C., 2005, Hydrogen production and utilization opportunities for Australia., *Int. J. Hydrogen Energy*, v.30, pp.669–79.
- NARUSAWA, K., HAYASHIDA, M., KAMIYA, Y., ROPPOINGI, H., KURASHIMA, D., WAKABAYASHI, K., 2003, Deterioration in fuel cell performance resulting from hydrogen fuel containing impurities: poisoning effects by CO, CH<sub>4</sub>, HCHO and HCOOH, *JSAE Review*, v.24, pp. 41-46.
- NED MOHAN, et al, "Power electronics: converters, applications & design," John Wiley & Sons, Second Edition, 1995.
- OKKEN, P. A., LAKO, P., YBEMA, J. R., 1995, Cost effective integration of hydrogen in energy systems with CO<sub>2</sub> constraints, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.20, pp.975-985.
- PATEL, S., PANT, K. K., 2007, "Experimental study and mechanistic kinetic modeling for selective production of hydrogen via catalytic steam reforming of methanol", *Chemical Engineering Science*, v.62, pp.5425-5435.
- PATEL, S., PANT, K.K., 2009, Kinetic modeling of oxidative steam reforming of methanol over Cu/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Applied Catalysis A: General*, v.356, pp.189-200.
- PETERS, R., DÜSTERWALD, H.G., HÖHLEIN, B., 2000, "Investigation of methanol reformer concept considering the particular impact of dynamics

- and long-term stability for use in a fuel-cell-powered passenger car”, *J. Power Sources*, v.86, pp.507.
- PERRY, R.H.; GREEN, D.W., 1997, *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7th Edition).. *McGraw-Hill*.
- PERRY, R.H.; GREEN, D.W., 2002, *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7th Edition).. *McGraw-Hill*.
- PURNAMA , H., RESSLER, T., JENTOFF, R. E., SOERIJANTO, H., SCHLOGL, R., SCHOMACKER, R., 2004, “CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, v.259, pp.83-94.
- POUR, V., BARTON, J., BENDA, A., *Coll. Czech. Chem. Commun.* **40** (1975), p. 2923.
- PEPPLEY, B.A., AMPHLETT, J.C., KEARNS, L.M., MANN, R.F., 1999, “Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part 1: the reaction network.” *Appl. Catal.* v.179, pp.21-29.
- PENNER, DOE/ER/0643, prepared by the DOE Advanced Fuel Cell Working Group (AFC2WG) or the United States Department of Energy under Contract No. DEFG03-93ER30213, March 1995.
- PETERS, M. S., TIMMERHAUS, K. D., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 3rd Edition, McGraw-Hill, Inc., New York, NY, 1980.
- REMICK, R., WHEELER, D., 2010, Molten Carbonate and Phosphoric Acid Stationary Fuel Cells: Overview and Gap Analysis., *Technical Report – National Renewable Energy Laboratory*. NREL/TP-560-49072 – September 2010.
- ROLAND, B., SCHOLTA, J., WENDT, H., 1992, Phosphoric Acid Fuel Cells - Materials Problems, Process Techniques and Limits of the Technology, in *The International Fuel Cell Conference Proceedings*, NEDO/MITI, Tokyo, Japan, 1992.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R., SEHESTED, J., 2001, Whisker carbon revisited, In: J.J. Spivey, G.W. Roberts and B.H. Davis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.139, pp.1-12.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R., CHRISTIANSEN, L.J., AASBERG-PETERSEN, K., "Fuel Processing for High Efficiency Fuel Cell Systems," Haldor Topsoe A/S, Grove III Fuel Cell Symposium, September 1993.

- SEO, Y.-S., SHIRLEY, A., KOLACZKOWSKI, S. T., 2002, "Evaluation of thermodynamically favorable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies", *Journal of Power Sources*, v.108, pp.213-225.
- SEGURA, F., DURAN, E., ANDUJAR, J.M., 2009, Design, building and testing of a standalone fuel cell hybrid system, *Journal of Power Sources*, v.193, pp.276-284.
- SONG, C., Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century, *Catalysis Today*, v.77, pp.17-49.
- SANTACESARIA, E., CARRA, S., 1983, Kinetics of catalytic steam reforming of methanol in a cstr reactor, *Applied Catalysis*, v.5, pp.345-358.
- TAKAHASHI, K., TAKEZAWA, N., KOBAYASHI, H., 1982, The mechanism of steam reforming of methanol over a copper-silica catalyst, *Applied Catalysis*, v.2, pp. 363-366.
- TESSER, R., SERIO, M. DI, SANTACESARIA, E., 2009, "Methanol steam reforming: A comparison of different kinetics in the simulation of packed bed reactor." *Chemical Engineering Journal*, v.154, pp.69-75.
- TEAGAN, W. P., BARNETT, J. B., 1998, "Cost reductions of fuel cells for transport applications: fuel processing options.", *Journal of Power Sources*, v.71, pp.80-85.
- TANG, Y., ZHOU, W., PAN, M., CHEN, H., LIU, W., YU, H., 2008, "Porous copper fiber sintered felts: An innovative catalyst support of methanol steam reformer for hydrogen production.", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, pp.2950-2956.
- ZEGERS, P., 2006, "Fuel cell commercialization: The key to a hydrogen economy.", *Journal of Power Sources*, v.154, pp.497-502.
- ZHENG, J., LIU, X., XU, P., LIU, P., ZHAO, Y., YANG, J., 2011, Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, pp. 1-10.
- YASENEVA, P., PAVLOVA, S., SADYKOV, V., MOROZ, E., BURGINA, E., DOVLITOVA, L., ROGOV, V., BADMAEV, S., 2008, "Hydrogen production by steam reforming of methanol over Cu-CeZrYOx-based catalysts.", *Catalysis Today*, v.138, pp.175-182.

- WILD, P. J. DE., VERHAAK, M. J. F. M., 2000, Catalytic production of hydrogen from methanol, *Catalysis Today*, v.60, pp.3-10.
- WINTER, C.-J., 2009, Hydrogen energy -- Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.34 – supplement 1, pp.S1-S52,
- WEE, J.-H., 2007, Effect of cerium addition to Ni-Cr anode electrode for molten carbonate fuel cells: Surface fractal dimensions, wettability and cell performance, *Materials Chemistry and Physics*, v.101, pp.322-328.

#### SITES:

- “Hospital do Paraná usa célula a combustível para gerar energia” - <http://g1.globo.com/bom-dia-brasil/noticia/2010/08/hospital-do-parana-usa-celula-combustivel-para-gerar-energia.html> - Acesso 27/07/2011.