

# MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DE UMA UNIDADE DE ABATIMENTO DE CO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL AUTÔNOMA

T. C. FERRARI<sup>1</sup>, A. C. FORNARI<sup>1</sup>, R. MENECHINI NETO<sup>1</sup>, M. H. N. O. SCALIANTE<sup>1</sup> e L. M. M. JORGE<sup>1</sup>

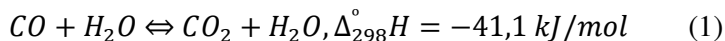
<sup>1</sup>Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: taticferrari@gmail.com

**RESUMO** – A busca por fontes de energia que não sejam prejudiciais ao meio ambiente está se tornando cada dia mais urgente. Um exemplo são as células a combustível do tipo PEM (membrana eletrolítica polimérica), que utilizam hidrogênio como combustível. No entanto, na reforma de hidrocarbonetos para produzir um bom rendimento de hidrogênio ocorre à formação de CO que é um veneno para o catalisador da célula em concentrações acima de 50 mg L<sup>-1</sup>. Contudo, o CO pode ser removido por meio de um reator de leito fixo que promova a reação de *water-gas shift* (WGSR), convertendo o CO e água em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Neste contexto, desenvolveu-se um modelo pseudo-homogêneo associado a equações cinéticas de literatura que pode reproduzir os resultados experimentais de um reator operando em baixas temperaturas. Simulou-se a conversão para um catalisador à base de cobre e este foi comparado com dados da literatura. Com a cinética que melhor se ajustou aos dados experimentais, alguns outros parâmetros como comprimento do reator, razão molar CO/H<sub>2</sub>O e temperatura foram otimizados visando aumentar a seletividade para a obtenção de uma concentração final de 50 mg L<sup>-1</sup> de CO.

## 1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, como petróleo e carvão, além de submeterem os países à instabilidade de preços e gerarem resíduos que comprometem as condições ambientais, um dia estarão esgotados. Deste modo, torna-se atrativa a busca de rotas alternativas para geração de energia (Sun *et al.*, 2004). O hidrogênio é uma fonte de energia ambientalmente amigável e limpa para um sistema energético sustentável. Nas últimas décadas, muita pesquisa tem sido focada no estudo dos benefícios e desafios desta tecnologia (Noor *et al.*, 2014). O metanol tem sido largamente estudado como fonte de hidrogênio e se mostrou uma alternativa atrativa, já possui que uma elevada concentração de hidrogênio (quatro átomos de hidrogênio para cada átomo de carbono) e ocorre a temperaturas relativamente baixas (200-350°C), quando comparado com outras reações de reforma (Menechini Neto *et al.*, 2014).

Os desafios na produção e utilização do hidrogênio como combustível resultam na necessidade de obtenção de correntes puras de hidrogênio, as quais em todos os processos de produção vêm acompanhadas de quantidades de monóxido de carbono. Nos últimos anos, grande atenção tem sido dada à reação reversível de *water-gas shift* (WGSR) para a remoção do CO venenoso do gás de hidrogênio reformado para aplicação em células a combustível (Guo *et al.*, 2009), como mostrado pela Equação 1 a seguir.



A WGSR geralmente ocorre em dois reatores: o primeiro (*High Temperature Shift* - HTS) operando em alta temperatura, entre 300-450°C, e o segundo (*Low Temperature Shift* - LTS) entre 160-270°C. Segundo Lima *et al.* (2012), reatores LTS geralmente utilizam catalisadores à base de cobre. As composições típicas incluem óxidos de Cu, Zn, Cr e Al. Recentemente foram desenvolvidos catalisadores que podem ser operados a temperaturas médias em torno de 300°C também a base de Cu. Porém, o cobre é mais sensível à sinterização térmica, e não deve ser operado a temperaturas mais elevadas.

A conversão de equilíbrio do CO é dependente, em grande parte, da temperatura de reação já que a reação é exotérmica, logo, a temperatura mais baixa é preferida para maior remoção de CO. Por outro lado, do ponto de vista da cinética, os gases reagentes não são suficientemente ativos para atingir o equilíbrio químico, a baixa temperatura (Shishido *et al.*, 2006).

O desenvolvimento de modelos matemáticos que podem reproduzir os resultados experimentais é de grande relevância para o projeto de um reator, testando uma grande gama de condições experimentais, em pouco tempo e com poucos recursos. Para a WGSR, é um passo fundamental para a concepção de uma célula a combustível autônoma, já que possibilita o estudo de diferentes condições de operação que minimizem a produção de CO (Manrique *et al.*, 2012) para uma concentração inferior a 50 mg L<sup>-1</sup>.

Uma parte importante do desenvolvimento de um modelo matemático é a sua validação através de dados obtidos experimentalmente. Assim, é possível projetar um sistema capaz de abater o monóxido de carbono até uma condição aceitável para alimentar uma célula combustível.

Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um modelo matemático de um reator isotérmico de WGSR LTS, fazendo uso de três diferentes equações cinéticas previamente determinadas, e convalidá-lo frente a dados experimentais presentes na literatura, visando minimizar ou eliminar o monóxido de carbono. O modelo matemático proposto foi resolvido numericamente no MATLAB® e as comparações das suas previsões em diversas condições experimentais indicam que tanto o modelo desenvolvido como a metodologia empregada para a sua solução numérica foram adequados. Adicionalmente é feita uma análise preliminar sobre o projeto de reatores de abatimento de CO para aplicação em células autônomas a combustível.

## 2. MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo matemático desenvolvido utiliza uma abordagem pseudo-homogênea, unidimensional, sem dispersão axial e é constituído por quatro equações diferenciais ordinárias (Equações 2 a 5), obtidas a partir de balanços de massa por componente (CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), num elemento diferencial de volume do reator. A metanação não será considerada, pois de acordo com Li *et al.* (2000) não foi observada atividade metanação em catalisadores a base de Cu.

$$\frac{dF_{\text{CO}}}{dz} = -r_{\text{WGS}} \cdot A_c \cdot \rho_b \quad (2)$$

$$\frac{dF_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = -r_{\text{WGS}} \cdot A_c \cdot \rho_b \quad (3)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = r_{WGS} \cdot A_c \cdot \rho_b \quad (4)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = r_{WGS} \cdot A_c \cdot \rho_b \quad (5)$$

Em que  $r_{WGS}$  é a equação que representa a velocidade da reação *water-gas shift* (WGSR),  $A_c$  a área da seção transversal,  $F$  a fração molar (que está especificada para cada componente da reação),  $Z$  o comprimento do reator e  $\rho_b$  é a massa específica do leito catalítico. A reação reversa não será considerada pois, de acordo com Herwijnen et al. (1980), a WGSR reversa em catalisadores de Cu/ZnO a baixas temperaturas é 40 vezes mais lenta se comparada com a WGSR direta.

Sabe-se que a cinética da reação varia de acordo com algumas propriedades. Logo, a seleção adequada destas, para que sejam ajustadas na modelagem matemática é da extrema importância já que a equação cinética depende fortemente da combinação destes parâmetros. Tipicamente, para a WGSR, uma seleção criteriosa deve ser feita no que diz respeito ao tipo e a massa de catalisador, o tamanho do leito, temperatura de reação e a razão de CO/vapor d'água.

Quanto ao tipo de catalisador e temperatura de reação, todas as cinéticas analisadas foram desenvolvidas para catalisadores metálicos (compostos, preferencialmente, por Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para reações a baixas temperaturas (150, 200 e 250°C). As mesmas cinéticas também foram testadas para 300°C (temperatura aplicada em catalisadores metálicos de médias temperaturas).

Uma informação importante acerca da reação química reversível de *shift* é determinar se a mesma avança significativamente a ponto de atingir seu equilíbrio ou se, por tratar-se de uma reação exotérmica, observar se a elevação da temperatura de reação reduz a conversão favorecendo a reação inversa. Já se a reação *shift* for cineticamente limitada, o aumento da temperatura sempre promoverá um aumento da taxa de reação e consequentemente, sua conversão.

Devido à importância industrial da WGSR e sua importância em aplicações energéticas num futuro próximo, muitos pesquisadores, como Song (2002) e Fuentes et al. (2011) tem investigado essa reação ao longo dos anos. Com isso muitos mecanismos e, consequentemente, equações de velocidade foram propostos. A seguir se faz uma comparação entre algumas equações de velocidade propostas para refletir o comportamento da reação sobre catalisadores industriais comuns (a base de cobre, por exemplo) para WGSR a baixa temperatura.

#### 1) Elementar

$$r_{WGS} = k_1 P_{CO} P_{H_2O} - k_2 P_{CO_2} P_{H_2} \quad (6)$$

Em que:  $k_1$  é a constante de velocidade direta da reação *shift*,  $k_2$  é a constante de velocidade inversa da reação *shift* e  $P_{CO}$ ,  $P_{CO_2}$ ,  $P_{H_2O}$ ,  $P_{H_2}$  são as pressões parciais do monóxido e dióxido de carbono, água e hidrogênio, respectivamente.

#### 2) Newsome (1980)

$$r_{WGS} = \frac{kP_{H_2O}P_{CO} \left( 1 - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_{eq}P_{CO}P_{H_2O}} \right)}{AP_{H_2O} + P_{CO_2}} \quad (7)$$

Em que:  $k$  é a constante de velocidade da reação shift,  $K_{eq}$  é a constante de equilíbrio da reação shift e  $A$  é determinada por uma equação fornecida pelo autor.

3) Criscuoli *et al.* (2000)

$$r_{WGS} = \frac{kK_{CO}K_{H_2O} \left( P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_{eq}} \right)}{(1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{CO_2}P_{CO_2})^2} \times \frac{\rho_{cat}}{60} \quad (8)$$

Em que:  $\rho_{cat}$  é a massa específica do catalisador e  $K_{CO}$ ,  $K_{H_2O}$  e  $K_{CO_2}$  são determinados por equações fornecidas pelo autor.

Para a determinação da equação cinética que melhor se ajusta aos dados experimentais, partiu-se das condições operacionais fornecidas por Guo *et al.* (2009), onde: o comprimento do reator e o diâmetro interno são 25 cm e 5 mm; a massa de catalisador utilizada foi de 0,2 g (60-80 mesh); a atividade dependente de temperatura foi avaliada no intervalo de temperatura de 150-300°C com uma velocidade espacial horária de gás (GHSV) de 30.000 h<sup>-1</sup>; a razão CO/H<sub>2</sub>O utilizada foi de 1/3.

O modelo matemático representado pelas equações acima (balanço de massa + velocidade da reação) foi resolvido numericamente com o auxílio da sub-rotina ODE45 disponível no software MATLAB. Como resultado, para cada simulação, com diferentes temperaturas e razões CO/H<sub>2</sub>O obtemos a quantidade de mols na saída do reator para cada componente da reação. Com esses dados é fácil obter a conversão de CO e a seletividade.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 abaixo é possível verificarmos os resultados obtidos pelo modelo proposto para as três diferentes cinéticas escolhidas, frente aos dados cinéticos obtidos de Guo *et al.* (2009).

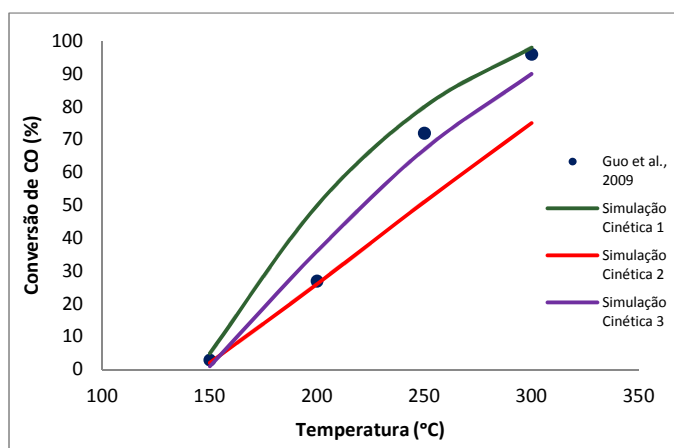


Figura 1 – Previsão do modelo proposto, para diferentes cinéticas, frente aos dados experimentais.

Os resultados acima mostrados condizem com os obtidos por Manrique *et al.* (2012), que utilizou diversos modelos, inclusive um pseudo-homogêneo unidimensional, para a WGSR e comparou com resultados experimentais, obtendo curvas muito semelhantes. Mediante análise da Figura 1 é possível afirmar que o modelo descrito pela cinética 3, proposto por Criscuoli *et al.* (2000) é o que melhor representa os dados experimentais, assim, esta cinética estará associada ao modelo proposto nos simulações a seguir.

Para os catalisadores do tipo metálico, quando a proporção de CO/vapor d'água é maior que 1/4, o desempenho do WGSR é sensível à variação da razão. Alternativamente, se a razão for inferior a 1/4, a variação da razão tem apenas uma pequena influência sobre o desempenho (Chen *et al.*, 2008). Logo, as razões molares (CO/H<sub>2</sub>O) utilizadas para a otimização serão 1, 1/2, 1/3 e 1/4.

Uma vez que o hidrogênio é um produto da reação do CO em presença de H<sub>2</sub>O, a WGSR também produz H<sub>2</sub> adicional, para aplicações subsequentes (Maciel *et al.*, 2013), como células a combustível. Logo, seria interessante que, além da diminuição de CO para evitar o envenenamento do catalisador da célula, pudéssemos aumentar o rendimento de hidrogênio. Por esse motivo, a seletividade global do H<sub>2</sub> em relação ao CO se mostra um importante fator na WGSR.

Os valores da seletividade do H<sub>2</sub> em relação ao CO obtidos com base na simulação do modelo proposto associado à equação cinética que melhor representou os dados experimentais (cinética 3), para variadas temperaturas (150, 200, 250 e 300°C) e proporção de CO/H<sub>2</sub>O (citadas no parágrafo acima) encontram-se ilustrado na Figura 2.

Analisando as informações fornecidas pela Figura 2 percebe-se que, o melhor resultado para a seletividade foi obtido para a temperatura de 300°C com a razão molar CO/H<sub>2</sub>O de 0,25.

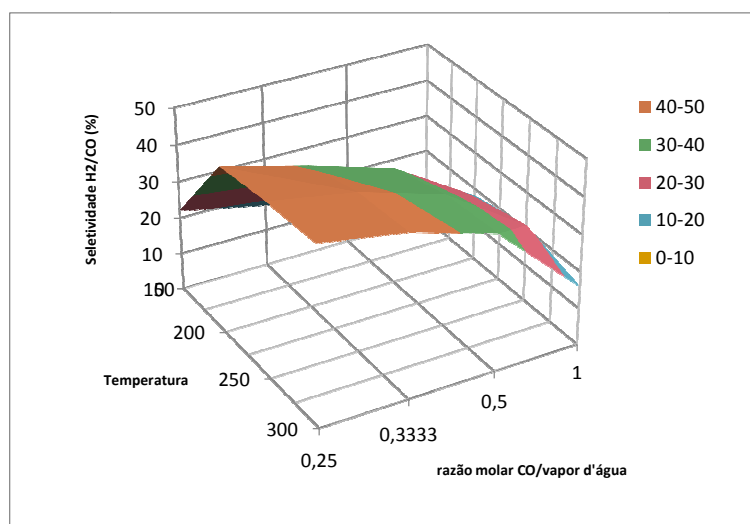


Figura 2 – Simulação da seletividade para a temperatura variando entre 150 e 300°C, para uma razão molar CO/vapor d'água entre 0,25 e 1.

De acordo com Menechini Neto *et al.* (2014) um reator de reforma a vapor de metanol operando a uma temperatura elevada implica na utilização de pequenas quantidades de catalisador e, consequentemente, um reator de tamanho reduzido para alcançar conversões elevadas de metanol (cerca de 100%). No entanto, existe uma necessidade de etapas adicionais para a purificação da corrente de hidrogênio para compensar uma grande quantidade de CO na corrente de efluente, que gira em torno de  $4000 \text{ mg L}^{-1}$ . Admitindo a vazão ( $15 \text{ mols s}^{-1}$ ) e composição da corrente efluente do reator de reforma a vapor de metanol estudado por Menechini Neto *et al.* (2014) realizou-se a simulação para as condições ótimas estabelecidas pela Figura 3, para assim determinar-se o tempo de contato necessário para que a concentração final de CO decaia de 4000 para  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

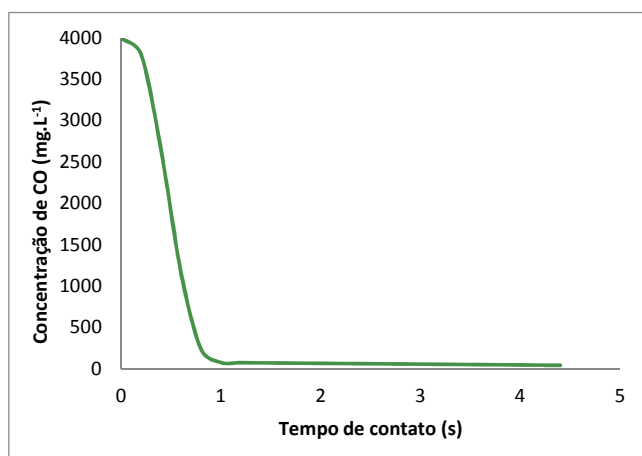


Figura 3 – Simulação da diminuição da concentração de CO em função do tempo de contato.

De acordo com as informações apresentadas pela Figura 3 acima, o tempo de contato necessário para reduzir a concentração de CO de 4000 para  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , onde o catalisador da célula combustível não sofrerá envenenamento é de aproximadamente 4 s. Este valor equivale a um reator de comprimento aproximado de 1 m. Este não é um valor de comprimento inviável para a construção de um reator para uma célula a combustível. Porém, o custo de operação será maior devido à grande carga de catalisador necessária.

Com isso, percebemos que a modelagem para a WGSR é uma área de estudo de extrema importância para o desenvolvimento de células combustíveis, principalmente ao que diz a respeito do desenvolvimento de um catalisador único para essa reação. Com o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, uma nova simulação para a seletividade mostrou que a melhor condição de trabalho (para aumentar a quantidade de  $\text{H}_2$  formado e a quantidade de CO consumido) ocorreu na temperatura de  $300^\circ\text{C}$  para uma razão molar de  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  de 1 para 4. Com esse resultado foi possível prever o tempo de contato de 4 s para que uma quantidade real de CO formado durante a reforma a vapor do metanol, estabelecida por Menechini Neto, et al. (2014), pudesse ser removida, mantendo-se as condições ótimas estabelecidas. É importante ressaltar que, embora a cinética descrita por Criscuoli *et al.* (2000) representou bem os dados experimentais, ela foi desenvolvida para ser aplicada a catalisadores utilizados em baixas temperaturas. Logo, um estudo experimental do catalisador de médias temperaturas deverá ser

realizado a fim de que essa cinética possa ser creditada como adequada as condições em que aqui foi considerada uma boa representante.

#### 4. CONCLUSÕES

Algumas expressões cinéticas foram apresentadas neste trabalho para a aplicação em um modelo pseudo-homogêneo sem dispersão axial que representasse adequadamente a WGSR sobre catalisadores comerciais compostos por Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizados industrialmente em baixas e médias temperaturas.

Foi observado em todas as simulações um perfil de conversão de CO muito parecido, porém a cinética representada pela equação (8) foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos em literatura. Também se verificou que a conversão de CO aumentou continuamente com o aumento da temperatura.

Com o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, uma nova simulação para a seletividade mostrou a melhor condição de trabalho. Com esse resultado foi possível prever o tempo de contato necessário para reduzir uma quantidade de CO obtida experimentalmente (dado de literatura) para 50 mg L<sup>-1</sup> (condição em que não ocorre o envenenamento do catalisador da célula a combustível). Porém a cinética que melhor representou os dados foi desenvolvida para aplicação em baixas temperaturas e acabou sendo utilizada para médias temperaturas, o que deve ser considerado e analisado para aplicações em condições experimentais.

Com os resultados obtidos com a modelagem e simulação aqui apresentados, verifica-se que é necessária à realização da otimização simultânea entre o reator de reforma do metanol e o reator de abatimento do CO visando uma aplicação comercial viável, possível graças a geração de correntes de alimentação de hidrogênio livre de CO para células a combustível.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

CHEN, W. H.; HSIEH, T. C.; JIANG, T. L.. An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction. *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 2801–2808, 2008.

CRISCUOLI, A; BASILE, A; DRIOLI, E. “An analysis of the performance of membrane reactors for the water gas shift reaction using gas feed mixtures” , *Catalysis Today*, v. 56, p. 53- 64, 2000.

FUENTES, E. M.; FARO JÚNIOR, A. da C.; SILVA, T. de F.; ASSAF, J. M.; RANGEL, M. do C. A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGSR. *Catalysis Today*, v. 171, p. 290-296, 2011.

GUO, P.; CHEN, L.; YANG, Q.; QIAO, M.; HUI, L.; LI, H.; XU, H.; FAN, K. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> water-gas shift catalysts for practical fuel cell applications: the performance in shut-down/start-up operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 2361 -2368, 2009.

HERWIJNEM, T. V.; JONG, W. A. Kinetics and Mechanism of the CO shift on Cu/ZnO. *Journal of Catalysis*, v. 63, p. 83-93, 1980.

LI, Y.; FU, Q.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu-and Ni-loaded cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 27, p. 179-191, 2000.



LIMA, D. F. B.; ZANELLA, F. A.; LENZI, M. K. E NDIAYE, P. M. Modeling and Simulation of Water Gas Shift Reactor: A Industrial Case. Petrochemical, ISBN: 978-953-51-0411-7, InTech, 2012. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/petrochemicals/modeling-and-simulation-of-water-gas-shift-reactors-an-industrial-case>.

MACIEL, C. G.; SILVA, T. de F.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Hydrogen production and purification from the water-gas shift reaction on CuO/CeO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Energy*, v. 12, p. 52-59, 2013.

MANRIQUE, Y. A.; MIGUEL, C. V.; MENDES, D.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M.. Modeling and Simulation of a Packed-bed Reactor for Carrying out the Water-gas Shift Reaction. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 10, p. 1542-6580, 2012.

MENECHINI NETO, R; SANTOS, O. A. A. dos; JORGE, L. M. de M. Modeling and simulation of an isothermal reactor for methanol steam reforming. *Acta Scientiarum*, v. 36, p. 295-301, 2014.

NEWSOME, D S. “The water gas shift reaction”, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 21 (2), p. 275 – 318, 1980.

NOOR, T; GIL, M. W.; CHEN, D. Production of fuel-cell grade hydrogen by sorption enhanced water-gas shift reaction using Pd/Ni-Co catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150-151, p. 585-595, 2014.

SHISHIDO, T.; YAMAMOTO, M.; LI, D. L.; TIAN, U.; MORIOKA, H.; HONDA, M.; water-gas shift reaction over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation. *Applied Catalysis A: Gen*, v. 303 (1), p. 62-71, 2006.

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, p. 17-49, 2002.

SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU, W.; WANG, W.; HÃO, S. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, p. 1075-1081, 2004.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – Brasil pelo apoio financeiro.