



## MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE REFORMA A VAPOR DE METANOL

*Raphael Menechini Neto*<sup>1</sup>, *Mauricio Pereira Cantão*<sup>2</sup>, *Onelia Aparecida Andreo dos Santos*<sup>3</sup>, *Luiz Mario de Matos Jorge*<sup>4</sup>

**RESUMO:** A utilização do metanol como matéria prima do processo de 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. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um modelo matemático de um reator de reforma a vapor de metanol e convalidá-lo frente a dados experimentais de literatura. O modelo matemático proposto foi resolvido numericamente no MATLAB e a comparação das suas previsões em diversas condições experimentais indicam que tanto o modelo desenvolvido como a metodologia empregada para a sua solução numérica foram adequados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reforma a vapor de metanol, hidrogênio, reator de leito fixo, modelagem, simulação.

### 1 INTRODUÇÃO

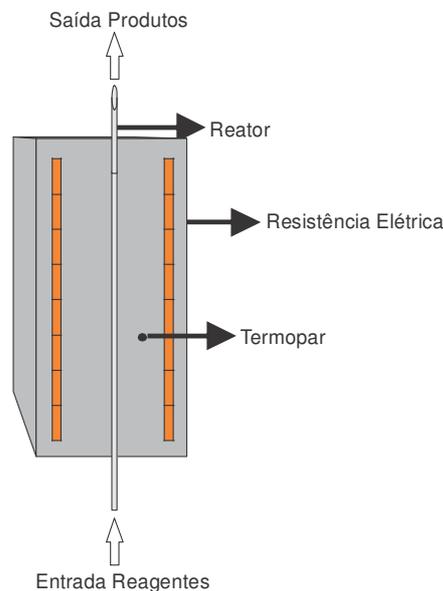
Este estudo iniciou-se com a escolha de um trabalho experimental que apresentasse o detalhamento necessário ao desenvolvimento da modelagem matemática. Neste sentido foi escolhido o trabalho de *PURNAMA et al.* (2004), que realizou estudos sobre a reforma a vapor de metanol num reator de leito fixo, recheado com um catalisador comercial de cobre suportado em alumina ( $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), segundo uma abordagem analítica, na qual o reator é dividido em diversos intervalos diferenciais e em cada intervalo eram avaliados os parâmetros cinéticos a partir das inclinações dos perfis de concentração, caracterizando o método diferencial de análise cinética, descrito por Fogler (ano).

<sup>1</sup> Mestrando em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – Paraná. Projeto Executado com apoio da LACTEC e bolsa CAPES. [menechini@yahoo.com.br](mailto:menechini@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> Co-orientador, Pesquisador Doutor Mauricio Pereira Cantão. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), Curitiba – Paraná.

<sup>3</sup> Co-orientadora, Professora Doutora Onélia Aparecida Andreo dos Santos. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – Paraná.

<sup>4</sup> Orientador, Professor Doutor Luiz Mario de Matos Jorge. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – Paraná. [Immj@deq.uem.br](mailto:Immj@deq.uem.br)

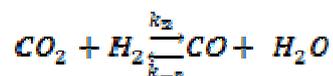
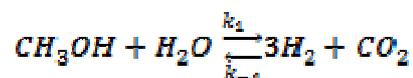


**Figura 1** – Corte perpendicular da representação esquemática do reator utilizado por PURNAMA *et al.* (2004)

Apesar de ter utilizado um método diferencial de análise, PURNAMA *et al.* (2004) realizou o seu trabalho em um reator integral inserido em um bloco de alumínio o qual era composto por cinco resistências elétricas que fornecem calor ao sistema como representado na Figura 1. Dada a pequena espessura do reator (10 mm d.i.) e alta condutividade do bloco de alumínio no qual o reator encontra-se inserido, Purnama *et al.* (2004) considerou o sistema isotérmico. Neste contexto, pretende-se desenvolver um modelo matemático do reator de reforma de metanol utilizado por PURNAMA *et al.* (2004) e simula-lo nas mesmas condições experimentais exploradas pelo pesquisador e comparar as simulações do modelo com os dados experimentais do autor a fim de validar o modelo matemático proposto.

## 2 MODELAGEM MATEMÁTICA

PURNAMA *et al.* (2004) desenvolveu seus ensaios experimentais à pressão atmosférica no equipamento ilustrado na Figura 1, nas temperaturas de 230°C até 300°C com intervalos aproximados de 20°C. Seu mecanismo de reação considera duas reações: a reação de reforma (SR), Equação 1, e a reação reversa *water gas-shift* (WGS), Equação 2. Segundo este modelo cinético, a produção de CO ocorre como um produto secundário devido à reação WGS. (BREEN *et al.* 1999 e AGRELL *et al.* 2002).



A partir do tratamento dos dados experimentais, PURNAMA *et al.* (2004) obtiveram as equações cinéticas abaixo.

$$r_{SR} = k_1 \cdot P_{\text{CH}_3\text{OH}}^m \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^n, \quad m = 0,6 \quad ; \quad n = 0,4 \quad (1)$$

$$r_{WGS} = k_2 \cdot P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - k_3 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} \quad (2)$$

Em que:  $r_{SR}$  é a velocidade da reação de reforma,  $r_{WGS}$  é a velocidade da reação de reversa gas shift,  $k_1$  e a constante de velocidade da reação de reforma a vapor,  $k_2$  é a constante de velocidade direta da reação gás shift,  $k_3$  é a constante de velocidade inversa da reação gás shift e  $P_{CH_3OH}$ ,  $P_{CO}$ ,  $P_{CO_2}$ ,  $P_{H_2O}$ ,  $P_{H_2}$  são as pressões parciais do metanol, monóxido e dióxido de carbono, água e hidrogênio, respectivamente.

O mesmo mecanismo cinético composto pelas Equações Cinéticas 1 e 2 foram adotados neste trabalho para o desenvolvimento do modelo matemático do reator de reforma a vapor de metanol em leito fixo. O modelo matemático desenvolvido utiliza uma abordagem pseudo-homôgenea, unidimensional, sem dispersão axial e é constituído por 5 (cinco) equações diferenciais ordinárias (Equações 3 a 7), obtidas a partir de balanços de massa por componente ( $CH_3OH$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ), num elemento diferencial de volume do reator.

$$\frac{dF_{CH_3OH}}{dZ} = -r_{SR} \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (3)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dZ} = (r_{WGS} - r_{SR}) \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (4)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dZ} = (3 \cdot r_{SR} - r_{WGS}) \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (5)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dZ} = (r_{SR} - r_{WGS}) \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (6)$$

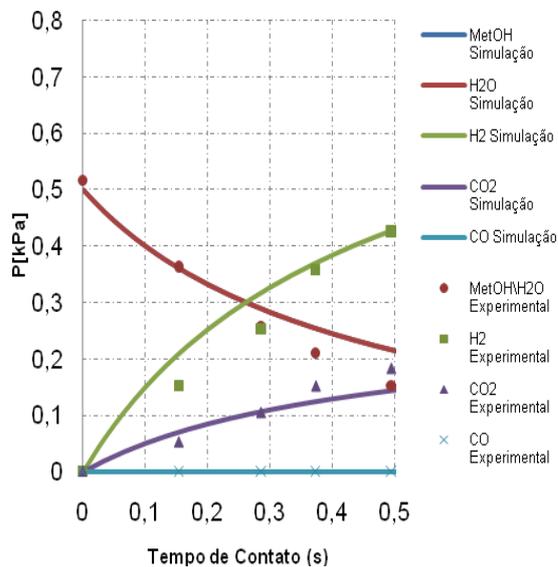
$$\frac{dF_{CO}}{dZ} = r_{WGS} \cdot Ac \cdot \rho_b \quad (7)$$

Em que:  $F_{CH_3OH}$  é a fração molar,  $Z$  é o comprimento do reator,  $Ac$  é a área da seção transversal,  $\rho_b$  é a massa específica do leito catalítico.

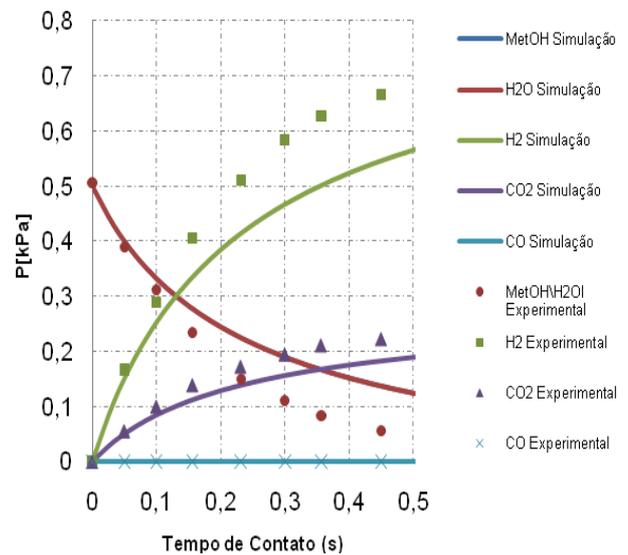
O modelo matemático representado pelas Equações 1 a 7 foi resolvido numericamente com o auxílio da subrotina ODE45 disponível no software MATLAB.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

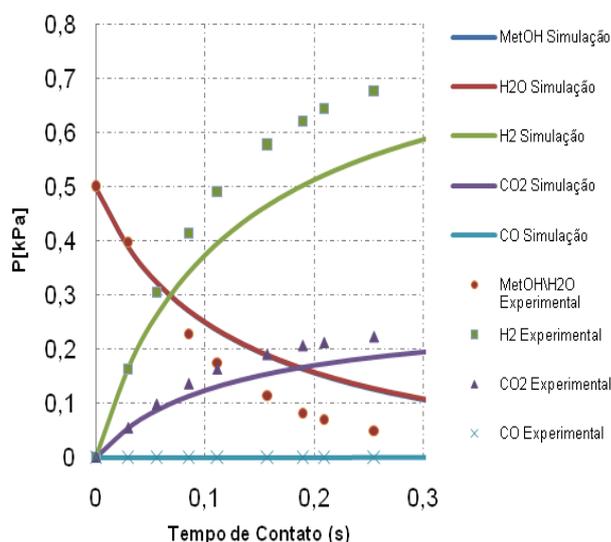
Os resultados das simulações do modelo matemático proposto frente aos dados experimentais obtidos por PURNAMA et al. (2004) encontram-se ilustrados nas Figuras 2 a 5. Pode-se observar que o modelo representou qualitativamente bem o comportamento do reator nas quatro condições operacionais apresentadas. O maior desvio observado foi de 215% para a temperatura de 250°C e o menor desvio foi de 1% para a temperatura de 230°C, sem que tenha havido o ajuste de nenhum parâmetro. Estes resultados convalidam a qualidade do modelo matemático proposto. O erro médio foi calculado através de uma média aritmética simples.



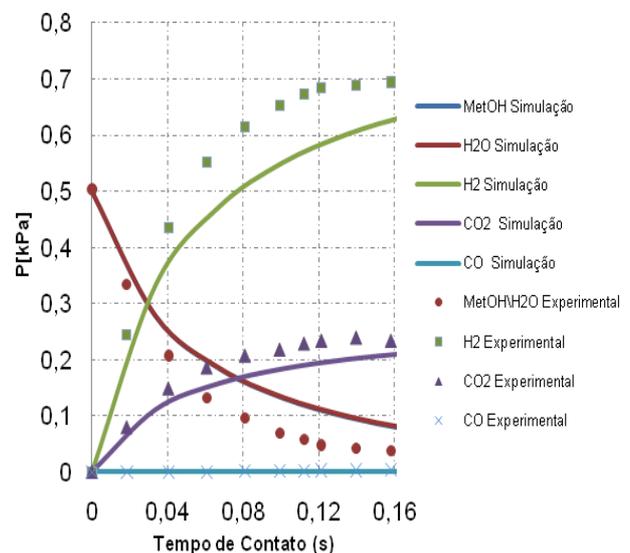
**Figura 2** – Previsões do modelo frente aos dados experimentais a 230°C.



**Figura 3** - Previsões do modelo frente aos dados experimentais a 250°C.



**Figura 4** - Previsões do modelo frente aos dados experimentais a 270°C.



**Figura 5** - Previsões do modelo frente aos dados experimentais a 300°C.

## CONCLUSÃO

A estratégia utilizada para a resolução numérica do modelo matemático proposto foi adequada. O modelo desenvolvido apartir do estudo analítico apresentado por PURNAMA *et al* (2004) foi capaz de representar satisfatoriamente o processo de reforma a vapor de metanol em um reator integral de leito fixo.

As previsões do modelo matemático proposto apresentaram um erro médio de 16%, 63%, 54% e 51%, para as temperaturas de 230°C, 250°C, 270°C e 300°C respectivamente.

## REFERÊNCIAS

AGRELL, J., BIRGERSSON, H., BOUTONNET, M., “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, 2002.

ATKINS, P.W., **Physikalische Chemie**, VCH, Weinheim, p. 859., 1987

BREEN, J.P., ROSS, J.R.H., “Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts.”, **Catal. Today**, v.51, pp.521-533, 1999.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W., **Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition)**. McGraw-Hill, 2002.

PURNAMA, H., RESSLER, T., JENTOFF, R. E., SOERIJANTO, H., SCHLOGL, R., SCHOMACKER, R., “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, 2004.