

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

N° 024

P

P

E

Q



**TESE DE DOUTORADO**

**CARACTERIZAÇÃO OPERACIONAL DO REATOR GÁS -SÓLIDO DE  
LEITO FLUIDIZADO E APLICAÇÃO AO PROCESSO CATALÍTICO DE  
REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO**

**FABIANO SOUSA ARRUDA SILVA**

**Recife/PE**

**OUTUBRO/2013**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Nº 024

P

P

E

Q



**TESE DE DOUTORADO**

**CARACTERIZAÇÃO OPERACIONAL DO REATOR GÁS -SÓLIDO DE  
LEITO FLUIDIZADO E APLICAÇÃO AO PROCESSO CATALÍTICO DE  
REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO**

**Recife/PE**

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S586c Silva, Fabiano Sousa Arruda.  
Caracterização operacional do reator gás-sólido de leito fluidizado e aplicação ao processo catalítico de reforma do metano com dióxido de carbono / Flávio de Andrade Santiago Silva. - Recife: O Autor, 2013.  
140 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Cesar Augusto Moraes de Abreu.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.  
Inclui Referências, Anexo e Apêndice.

1. Engenharia Química. 2. Reforma. 3. Metano. 4. Dióxido de Carbono. 5. Reator de leito fluidizado 6. Caracterização dinâmica. 7. Medidas em DTR. 8. Medidas

FABIANO SOUSA ARRUDA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO OPERACIONAL DO REATOR GÁS-SÓLIDO  
DE LEITO FLUIDIZADO E APLICAÇÃO AO PROCESSO  
CATALÍTICO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE  
CARBONO**

**Linha de Pesquisa:** Reatores Químicos e Catálise

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 29 de Outubro de 2013, pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof. Dr Cesar Augusto Moraes de Abreu / DEQ-UFPE

---

Prof. Dr. Mohand Benachour/ DEQ-UFPE

---

Prof.Dr. Carlos Costa Dantas/ Engenharia Nuclear-UFPE

---

Prof. Dr. José Adair Pacífico dos Santos /DEQ-UFS

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Maria Sarmento / DEQ-UFPE

## **DEDICATÓRIA**

Aos responsáveis pela minha educação e formação pessoal: Cleide de Sousa Arruda, minha mãe. E a minha esposa e filho Sandra e Eduardo pelo apoio nesta jornada.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por ter me concedido a minha preciosa vida.

A minha família, por ter me incentivado nas horas, mas difíceis, em especial a minha mãe Cleide e minha esposa Sandra.

Ao programa de Pós-Graduação em engenharia Química da UFPE, A CAPES pela bolsa concedida, ao Laboratório LPC, onde foi realizado meu trabalho.

Ao professor César Abreu pelas orientações, e pela sua calma, perante as horas mais difíceis.

Ao professor Benachour pela orientações, e pela enorme ajuda nos cálculos da pesquisa.

Aos colegas da turma.

Aos técnicos de laboratórios do LPC: Marcos, Gilvan, no qual sempre me ajudaram, nas horas em que precisei.

Aos professores do programa de pós- graduação em engenharia química.

Enfim, a todos que me ajudarem e apoiaram nesta caminhada.

## RESUMO

O processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono produzindo gás de síntese foi desenvolvido e avaliado em reator de leito fluidizado recorrendo-se à atividade do catalisador formulado Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 250 g). O sistema operacional foi previamente caracterizado quanto às suas características físicas envolvendo avaliações experimentais de perdas de carga (cerca 30,0 kPa), velocidade mínima de fluidização 1073 K, obteve-se o valor de  $u_{mf} = 0,42$  cm/s e estimações dos parâmetros representativos dos comportamentos das fases gasosa via DTR e sólida via radiação gama. Foram quantificadas no gás a porosidade de bolha do leito  $\varepsilon_B = 0,80$ , a constante de equilíbrio de adsorção do metano  $K_A = 36,5 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/kg e o coeficiente global de transferência de massa gás-sólido  $K_{BE} = 147,3$  min<sup>-1</sup>; e referente ao sólido, com atenuações linear e mássica de  $\mu = 1,47$  cm<sup>-1</sup> e  $\mu_m = 1,84$  cm<sup>2</sup>/g, foram indicados decréscimos de porosidade (0,25 – 0,16) e densidade do sólido ao longo do leito (0,7 – 0,43). Operações reativas isotérmicas atingindo regimes estacionários foram conduzidas alimentando-se os reagentes em mistura com argônio (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 5,00, 3,00, 1,00, 0,70 v/v, tempo espacial na faixa de 16,70 - 21,40 g<sub>cat</sub>·s·cm<sup>-3</sup>) à 1073 K, sob 1.0 bar. Predições segundo o modelo de duas fases em leito fluidizado borbulhante, contendo os parâmetros físicos e cinéticos estimados, proporcionaram simulações dos perfis de concentração dos componentes do processo, convergindo para validações frente à operacionalização em reator de leito fluidizado. As simulações decorrentes resultaram, a uma razão molar de alimentação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 5,0, tempo espacial de 21,40 g<sub>cat</sub>·s/cm<sup>3</sup>, conversões 74% do metano e 81% do dióxido de carbono, e rendimentos de 57% do hidrogênio e 23% do monóxido de carbono.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reforma, Metano, Dióxido de Carbono, Reator de Leito Fluidizado, Caracterização Dinâmica, Medidas em DTR, Medidas em Radiação Gama, Modelo de Leito Borbulhante

## ABSTRACT

The reforming of methane with carbon dioxide to produce synthesis gas was developed and evaluated in a fluidized bed reactor with the catalyst Ni (4.9 wt%) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 250 g). The operating system was physically characterized through experimental evaluations, where fluidization conditions such as pressure drop in the bed (approximately 30.0 kPa) and minimum fluidization velocity ( $u_{mf} = 0.42$  cm/s) were established, and the parameters representative of the behavior of the gas and of the solid were quantified via DTR and by gamma radiation, respectively. The parameters of the gas phase were quantified in the following order of magnitude: porosity of the bed 0,80, equilibrium constant of adsorption of methane  $K_A = 36.5 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/kg and overall coefficient of mass transfer gas-solid  $K_{BE} = 147.3$  min<sup>-1</sup>. For the solid phase, determinations by gamma radiation with linear and massic attenuations ( $\mu = 1.47$  cm<sup>-1</sup>,  $\mu_m = 0.84$  cm<sup>2</sup>/g), allowed observe porosity decreasing (0.25 – 0.16), and density of the bed decreasing (0.70 – 0.43) at long the fluidized bed. Isothermal operations were conducted in stationary regimes, feeding the reactants in a mixture with argon, using the reasons CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 5.00, 3.00, 1.00, 0.70 v/v in the spatial time range 16.70 to 21.40 g<sub>cat</sub>.s.cm<sup>-3</sup> at 1073 K, under 1.0 bar. Predictions using the model of two-phase fluidized bed, including the physical parameters and kinetic constants, used the concentration profiles of the components of the process for a validation procedure, based on the operations in fluidized bed reactor. Simulations using a molar ratio of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 5.0, space time of 21.40 g<sub>cat</sub>.s/cm<sup>3</sup> indicated conversion of methane of 74% and 81% carbon dioxide, and 57% and 23% of yield for hydrogen and carbon monoxide, respectively.

**KEYWORDS:** Reform, Methane, Carbon Dioxide, Fluidized Bed Reactor, Dynamic Characterizations, DTR Measures, Gamma Radiation Measurements, Model Bubbling Bed.

## LISTA DE TABELAS CAPÍTULO 2

Tabela 2.1:	Valores das velocidades mínima ( $u_{mf}$ ), superficial ( $u_o$ ) e terminal de fluidização ( $u_t$ ) determinadas na temperatura ambiente e 973K para as amostras de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C-1666 e SP-1020 (PACIFICO, 2009).	19
Tabela 2.2:	Dados da esfericidade da partícula (LEVA,1959; UCHIDA e FUJITA 1934; SHIRAI, 1954 apud PACIFICO, 2009).	22
Tabela 2.3:	Valores para $K_1$ e $K_2$ de acordo com os autores (PACIFICO, 2009).	24

## LISTA DE TABELAS CAPÍTULO 3

Tabela 3.1:	Principais características geométricas e operacionais do reator de leito fluidizado.	53
Tabela 3.2:	Propriedades do suporte alumina Catalox SBa-200, fornecido pela SASOL.	53
Tabela 3.3:	Dimensões geométricas do reator de leito fluidizado borbulhante, compostos por material vidro/acrílico, aplicado na detecção por radiação gama.	57

## LISTA DE TABELAS DO CAPÍTULO 4

Tabela 4.1:	Área superficial específica, volume médio dos poros, e raios médio dos poros.	60
Tabela 4.2:	Etapas de operação e atividade do catalisador de Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em função do tempo de reação. Condições: $m_{cat} = 250$ g, tempo de operação 7.000 min, $P = 1$ bar, $T = 1073$ K, $C^{\circ}_{CH_4} = 0,0021$ mol/L, $C^{\circ}_{CO_2} = 0,0115$ mol/L.	64
Tabela 4.3:	Condições e etapas de operação e atividade do catalisador de Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em função do tempo de reação. Condições: $m_{cat} = 250$ g, tempo de operação 7000min, $P = 1$ bar, $T = 1073$ K, $C^{\circ}_{CH_4} = 0,0021$ mol/L, $C^{\circ}_{CO_2} = 0,0115$ mol/L.	67

## LISTA DE TABELAS CAPÍTULO 5

Tabela 5.1:	Parâmetros utilizados na modelagem do processo de reforma seca do metano.	77
-------------	---	----

## LISTA DE TABELAS CAPÍTULO 6

Tabela 6.1:	Constantes de velocidade de reação e de equilíbrio do processo de reforma seca do metano (PACIFICO, 2009).	99
Tabela 6.2:	Taxas de reação adimensionalizadas para os componentes do processo de reforma seca.	101
Tabela 6.3:	Condições de contorno a serem aplicadas na modelagem do processo de reforma seca do metano.	103

## LISTA DE TABELAS DO APÊNDICE DO CAPÍTULO 5.0

Tabela AP 5.1:	Valores das porosidades em função das vazões do gás.	120
Tabela AP5.2:	Valores das densidades em função das vazões do gás.	120

## LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 2

Figura 2.1:	Esquema representativo de um sistema de reação combinada (tri-reforma) do gás natural. (SONG & PAN, 2004 apud PACIFICO, 2009).	7
Figura 2.2:	Comparação do processo de reforma $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ com catalisador de níquel operado entre modos fixo-fluidizado a 1073K (CHEN <i>et al.</i> , 2003).	9
Figura 2.3:	Comparações de conversões de reforma entre leito fixo – leito fluidizado, com o catalisador $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a várias velocidades espaciais (XIN CHEN <i>et al.</i> , 2005).	10
Figura 2.4:	Comparações de conversões na reforma entre leito fixo – leito fluidizado, sobre o catalisador $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a diferentes razões $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ (XIN CHEN <i>et al.</i> , 2005).	11
Figura 2.5:	Esquemas dos leitos fixos (a), com transporte pneumático (b) e fluidizados (c) (PELL, 1990).	14
Figura 2.6:	Diagrama de Geldart classificando as partículas conforme as suas propriedades de fluidização. Diâmetro da partícula em função da diferença de densidade do fluido e da partícula (GELDART, 1973).	15
Figura 2.7	Perda de carga do leito em função de velocidade superficial de fluidização da amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ C-1666 à temperatura de 700°C, massa de 280g, $d_p = 86 \mu\text{m}$ (PACIFICO, 2009).	18

Figura 2.8:	Variação da velocidade mínima de fluidização mediante a variação da temperatura (973K a 1123K ) do reator de leito fluidizado, massa de 280g $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Lote C-1616) e P = 1 bar (PACIFICO, 2009).	18
Figura 2.9:	Descrição do fenômeno de fluidização (Barbosa,1994).	20
Figura 2.10:	Representação da similaridade do leito fluidizado com um líquido borbulhante: (a) a superfície do leito permanece horizontal quando este é inclinado; (b) um objeto imerso no leito flutua; (c) o leito flui através de qualquer abertura lateral (d) um cilindro imerso provoca circulação das partículas (TEUNOU & PONCELET, 2002).	21
Figura 2.11:	Valores da esfericidade da Partícula. (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).	23
Figura 2.12:	Cálculos da velocidade terminal das partículas através do fluido (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).	26
Figura 2.13:	Representação gráfica Perturbação/ Resposta (Degrau Positivo) Moraes (1999).	32
Figura 2.14:	Representação gráfica Perturbação/ Resposta – (Degrau Negativo) Moraes (1999).	32
Figura 2.15:	Representação gráfica Perturbação/Resposta-(Impulso) Moraes (1999).	32
Figura 2.16:	Perfis dinâmicos de concentração do CO <sub>2</sub> . Vazão = 29,72 cm <sup>3</sup> /s, T=40°C; P =1 atm, Leito fixo $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MORAES,1999).	33
Figura 2.17:	Perfis dinâmicos de concentração do CO <sub>2</sub> . Vazão = 35,05cm <sup>3</sup> /s, T=40°C; P =1 atm; Leito fixo $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MORAES,1999).	34
Figura 2.18:	Perfis dinâmicos de concentração do CO <sub>2</sub> . Vazão = 39,56 cm <sup>3</sup> /s, T=40°C; P=1 atm; Leito fixo $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MORAES,1999).	34
Figura 2.19:	Perfis dinâmicos de concentração do CO <sub>2</sub> . Vazão = 44,13 cm <sup>3</sup> /s, T=40°C; P=1 atm; Leito fixo $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MORAES,1999).	35
Figura 2.20:	Perfis dinâmicos de concentração do CO <sub>2</sub> . Vazão = 45,88 cm <sup>3</sup> /s, T=40°C; P=1 atm; Leito fixo $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MORAES,1999).	35
Figura 2.21:	Distribuição de densidade do alumínio meia lua versos intervalos de varredura r. A densidade é dada em triângulos, quadrados é o seu desvio-padrão (DANTAS et al., 2008).	44
Figura 2.22:	Comparação do perfil axial da porosidade, para duas diferentes posições horizontais: (a) 0,937 cm e (b) 0,375 cm do centro. Condições: Altura do leito fluidizado H <sub>L</sub> = 1 m,	45

---

diâmetro interno do leito  $D_{\text{int}} = 0,57$  m, diâmetro da partícula  $d_p = 5 \times 10^{-4}$  m, densidade da partícula  $\rho_s = 2660$  Kg/m<sup>3</sup> (Huang *et al.*, 2013).

---

### LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 3

Figura 3.1:	Imagem de um sistema MEV-EDS	48
Figura 3.2:	Representação esquemática da coluna do MEV (a) e da interação dos elétrons com a matéria (b)	50
Figura 3.3:	Representação esquemática do sistema leito fluidizado. Dispositivos para aquisição dos dados segundo a aplicação da técnica de distribuição do tempo de residência (DTR).	52
Figura 3.4:	Esquema do processo de montagem do sistema de detecção por radiação gama em reator de leito fluidizado borbulhante.	56
Figura 3.5:	Imagem do sistema detecção por raios gama no reator de leito fluidizado borbulhante.	56

---

### LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 4

Figura 4.1:	EDS do catalisador Ni (4,9 % em massa)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	61
Figura 4.2:	Micrografia ampliada a uma magnitude de 27000x, do catalisador Ni(4,9 % em massa)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , pelo método de microscopia eletrônica de varredura (MEV).	62
Figura 4.3:	Evoluções das concentrações dos reagentes (CH <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub> ) do processo de reforma seca em reator de leito fluidizado. Condições: Temperatura do sistema T = 1073 K, massa dos particulados $m_{\text{cat}} = 250$ g, catalisador Ni(4,9% em massa )/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $C^{\circ}_{\text{CH}_4} = 0,0021$ mol/L , $C^{\circ}_{\text{CO}_2} = 0,0115$ mol/L.	64
Figura 4.4:	Evoluções das concentrações dos produtos (H <sub>2</sub> +CO) do processo de reforma seca em reator de leito fluidizado. Condições : Temperatura do sistema T = 1073 K, massa de particulados $m_{\text{cat}} = 250$ g, catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $C^{\circ}_{\text{CH}_4} = 0,0021$ mol/L , $C^{\circ}_{\text{CO}_2} = 0,0115$ mol/L.	66
Figura 4.5:	Evoluções das conversões dos reagentes em função do tempo espacial. Processo de reforma seca do metano em reator de leito fluidizado. Condições: Temperatura do sistema T = 1073 K, massa do particulado $m_{\text{cat}} = 250$ g, catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , razão molar de alimentação CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 5,00,	68

---

---

	$C^{\circ}_{CH_4}=0,0021 \text{ mol/L}$ , $C^{\circ}_{CO_2} = 0,0115 \text{ mol/L}$ .	
Figura 4.6:	Evoluções dos rendimentos dos produtos em função do tempo espacial. Processo de reforma seca do metano em reator de leito fluidizado. Condições: Temperatura do sistema $T = 1073 \text{ K}$ , massa do particulado $m_{cat} = 250 \text{ g}$ , catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , razão molar de alimentação $CO_2/CH_4 = 5,00$ , $C^{\circ}_{CH_4}=0,0021 \text{ mol/L}$ , $C^{\circ}_{CO_2} = 0,0115 \text{ mol/L}$ .	69
Figura 4.7:	Evoluções das conversões em função das razões de alimentações dos reagentes ( $CH_4$ e $CO_2$ ). Processo de reforma seca do metano em reator de leito fluidizado. Condições: Temperatura do sistema $T = 1073 \text{ K}$ , massa do particulado $m_{cat} = 250 \text{ g}$ , catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tempo espacial $\tau = 17,00 \text{ g.s/cm}^3$ .	69
Figura 4.8:	Evoluções das concentrações de $CO_2$ e $CO$ . Regeneração do catalisador de Ni(4,9% em massa) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Condições: temperatura $T=1073 \text{ K}$ , massa do particulado $m_{cat} = 250 \text{ g}$ .	70
Figura 4.9:	Inclui a desativação forçada e a regeneração do catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , das concentrações dos afluentes ( $CH_4 + CO_2$ ) e efluentes ( $H_2+CO$ ) do processo de reforma seca em reator de leito fluidizado borbulhante. Condições : Temperatura do sistema $T = 1073,15 \text{ K}$ , $P = 1 \text{ atm}$ , massa do catalisador $m_{cat} = 250\text{g}$ , tempo espacial $\tau = 16,70 \text{ g.s/cm}^3$ , intervalos com razões $CO_2/CH_4 = 3,0$ , $1,00$ , $0,70$ , $0,70$ , respectivamente.	71
Figura 4.10:	Atividade do catalisador, em função do tempo. Condições: Catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $P = 1 \text{ atm}$ , $T = 1073 \text{ K}$ , razão molar de alimentação $CO_2/CH_4 = 0,70$ .	73

---

### LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 5

---

Figura 5.1:	Perda de Carga em função das velocidades superficiais do fluido. Efeito da temperatura. Amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <u>Lote Sba-200</u> , $dp = 45 \mu\text{m}$ , $m_{cat} = 250\text{g}$ , reator de leito fluidizado, dimensionado pelo material aço inox.	76
-------------	--	----

---

Figura 5.2:	Perda de Carga em função das velocidades superficiais do fluido. Temperatura ambiente. Amostra de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Lote Sba-200, dp = 45 $\mu$ m, m <sub>cat</sub> = 150g, dimensionado pelos materiais vidro/acrílico.	76
Figura 5.3:	Evoluções dinâmicas de Concentração do CO <sub>2</sub> . m <sub>cat</sub> = 250 g, alumina (Lote Sba-200), Q <sub>0</sub> = 0,00045 m <sup>3</sup> /min, razão Q <sub>sai</sub> /Q <sub>0</sub> = 0,95, T= 298 K, P=1 bar; Em modo leito fluidizado.	84
Figura 5.4:	Evoluções dinâmicas de Concentração do CO <sub>2</sub> . m <sub>cat</sub> = 250 g, Lote Sba-200, Q <sub>0</sub> = 0,00050 m <sup>3</sup> /min, razão Q <sub>sai</sub> /Q <sub>0</sub> = 0,93, T= 298 K, P=1 bar; Em modo leito fluidizado.	84
Figura 5.5:	Evoluções dinâmicas de Concentração do CO <sub>2</sub> . m <sub>cat</sub> = 250 g, alumina (Lote Sba-200), Q <sub>0</sub> = 0,00055 m <sup>3</sup> /min, razão Q <sub>sai</sub> /Q <sub>0</sub> = 0,95 T= 298K, P=1 bar; Em modo leito fluidizado.	85
Figura 5.6:	Tempo de retenção em função do inverso da velocidade superficial do fluido, T = 298K, P = 1bar, m <sub>cat</sub> =250 g do suporte $\gamma$ -alumina. Traçador o dióxido de carbono.	86
Figura 5.7:	Função do desvio g(u) em função da velocidade superficial do fluido. T = 298K, P = 1bar, m <sub>cat</sub> =250g do suporte $\gamma$ -alumina, utilizando como traçador o dióxido de carbono.	87
Figura 5.8:	Evoluções Dinâmicas de Concentração do CH <sub>4</sub> . m <sub>cat</sub> = 250 g, alumina (Lote Sba-200), Q <sub>0</sub> = 0,0004 m <sup>3</sup> /min, razão Q <sub>sai</sub> /Q <sub>0</sub> = 0,96, T= 298 K, P=1 bar; Em modo leito fluidizado.	88
Figura 5.9:	Evoluções Dinâmicas de Concentração do CH <sub>4</sub> . m <sub>cat</sub> = 250 g, alumina ( Lote Sba-200), Q <sub>0</sub> = 0,00045 m <sup>3</sup> /min, razão Q <sub>sai</sub> / Q <sub>0</sub> = 0,95, T= 298K, P =1 bar; Em modo leito fluidizado.	88
Figura 5.10:	Evoluções Dinâmicas de Concentração do CH <sub>4</sub> . m <sub>cat</sub> = 250 g, Lote Sba-200, Q <sub>0</sub> = 0,0005 m <sup>3</sup> /min, razão Q <sub>sai</sub> /Q <sub>0</sub> = 0,95 T= 298K, P=1 bar; Em modo leito fluidizado.	89
Figura 5.11:	Evoluções Dinâmicas de Concentração do CH <sub>4</sub> . m <sub>cat</sub> = 250 g, alumina de Lote Sba-200, Q <sub>0</sub> = 0,00055 m <sup>3</sup> /min, razão Q <sub>sai</sub> /Q <sub>0</sub> = 0,94, T= 298K, P =1 bar; Em modo leito fluidizado.	89
Figura 5.12:	Tempo de residência médio versus inverso da velocidade superficial do fluido, T = 298K, P = 1bar, 250 g do suporte $\gamma$ -alumina, utilizando como traçador metano.	90

Figura 5.13:	Perfil da porosidade do sólido gama-alumina em função do comprimento axial do reator de leito fluidizado, variando-se as vazões de alimentação do argônio de 400 cm <sup>3</sup> /min á 700 cm <sup>3</sup> /min á um incremento de 100 cm <sup>3</sup> /min, do centro do reator á próxima a parede do reator.	93
Figura 5.14:	Perfil da densidade do sólido gama-alumina em função do comprimento axial do reator de leito fluidizado, variando-se as vazões de alimentação do argônio de 400cm <sup>3</sup> /min á 700 cm <sup>3</sup> /min á um incremento de 100 cm <sup>3</sup> /min, do centro do reator á próxima a parede do reator.	93

### LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 6

Figura 6.1:	Esquema básico do sistema de leito fluidizado. Balanço de massa para cada componente do processo de reforma seca.	97
Figura 6.2:	Evoluções das conversões do metano em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(4,9% em massa )/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , m <sub>cat</sub> = 250g, P = 1 bar, T = 1073K.	106
Figura 6.3:	Evoluções das conversões do reagente dióxido de carbono em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , m <sub>cat</sub> = 250g, P = 1 bar, T = 1073K.	107
Figura 6.4:	Evoluções do rendimento do hidrogênio em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , m <sub>cat</sub> = 250g, P = 1 bar, T = 1073K.	107
Figura 6.5:	Evoluções do rendimento do gás de síntese em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , m <sub>cat</sub> = 250g, P = 1 bar, T = 1073K.	108

## SUMÁRIO

<hr/>		
<b>CAPÍTULO 1.0 INTRODUÇÃO</b>		<b>1</b>
3		1
<hr/>		
<b>CAPÍTULO 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>		<b>3</b>
4	2.0 Revisão Bibliográfica e Fundamentos	3
5	2.1 ROTAS TECNOLÓGICAS DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE	3
6	2.1.1 Reforma a Vapor do Metano	3
7	2.1.2 Oxidação Parcial Catalítica	4
8	2.1.3 Reforma Autotérmica	5
9	2.1.4 Reforma Combinada do Metano	6
10	2.1.5 Reforma do Metano com Dióxido de Carbono	8
11	2.2 O GÁS NATURAL E DERIVADOS	11
12	2.3 CATALISADORES DE NÍQUEL MODIFICADO	12
13	2.4 TECNOLOGIA DE FLUIDIZAÇÃO	12
14	2.4.1 Efeitos do tamanho da Partícula e da Densidade	15
15	2.4.2 Velocidade Mínima de Fluidização	17
16	2.4.3 Leito Fluidizado	20
17	2.5 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FLUIDODINÂMICOS DE OPERAÇÃO DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	21
18	2.5.1 Velocidade Mínima de Fluidização e Porosidade Mínima de Fluidização	22
19	2.5.2 Velocidade Terminal das Partículas	25
20	2.6 MODELO LEITO BORBULHANTE	26
21	2.6.1 Velocidade de Ascensão da Bolha e Emulsão	26
22	2.6.2 Porosidade da Bolha em Leitos Borbulhantes	27
23	2.7 DISPERSÃO AXIAL DO GÁS EM LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE	27
24	2.8 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM LEITO FLUIDIZADO	28
25	2.8.1 Transferência de Massa em Catalisadores Sólidos	28
26	2.10 MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA AO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	29
27	2.11 ANÁLISE DINÂMICA PELA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DOS TEMPOS DE RESIDÊNCIA (DTR)	31
28	2.12 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA EM SISTEMA FLUIDO-SÓLIDO	33
29	2.13 METODOLOGIA DOS MOMENTOS	38
<hr/>		

30	2.14 PRINCÍPIOS DA RADIAÇÃO GAMA	39
31	2.14.1 Detectores Cintiladores	39
32	2.15 APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	41
33	2.15.1 Resolução de Densidade	42
34	<b>CAPÍTULO 3.0 METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	46
35	3.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR	46
36	3.1.1 Suporte Alumina	46
37	3.1.2 Metodologia de Impregnação de Precursor da Fase Ativa no Suporte Catalítico	46
38	3.2 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR	47
39	3.2.1 Área Superficial Específica e Volume dos Poros.	47
40	3.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	47
41	3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
42	3.2.4 Difração de Raio -X (DRX)	50
43	3.2.5 Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)	50
44	3.3 MATERIAIS E METODOLOGIA DINÂMICA DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA (DTR).	51
45	3.3.1 Montagem Experimental	51
46	3.3.2 Características geométricas do reator de leito fluidizado e as propriedades do material particulado	53
47	3.3.3 Descrição do Procedimento Dinâmico Experimental	54
48	3.4 MATERIAIS E METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DO PERFIL AXIAL EM TOMÓGRAFO DE RADIAÇÃO GAMA NO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE	54
49	3.4.1 Montagem Experimental	55
50	3.4.2 Descrição do Procedimento Experimental	57
51	3.4.3 Escolha do Detector	57
52	3.5 DESENVOLVIMENTO OPERACIONAL DO	58

---

	PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	
53	3.5.1 Condições Operacionais do Sistema em Leito Fluidizado	58
54	<b>CAPÍTULO 4.0-RESULTADOS EXPERIMENTAL E DISCUSSÃO. PROCESSO DE REFORMA SECA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO</b>	60
55	4.1 CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR DE REFORMA SECA DO METANO	60
46	4.1.1 Área Superficial Específica e Volume dos Poros	60
57	4.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	61
58	4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
59	4.1.4 Análise Elementar de Carbono	62
60	4.1.5 Difração de Raio -X (XRD)	62
61	4.1.6 Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)	62
62	4.1.7 Conclusões Parciais	63
63	4.2 PROCESSAMENTO EXPERIMENTAL DA REFORMA SECA DO METANO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	63
64	4.3 MEDIDAS DE ATIVIDADE DO CATALISADOR DE NÍQUEL	72
65	4.3.1 Cinética de Desativação	72
66	4.4 Conclusões Parciais	73
67	<b>CAPÍTULO 5.0 AVALIAÇÕES FÍSICAS DAS OPERAÇÕES DOS PROCESSOS GÁS-SÓLIDO EM LEITO FLUIDIZADO</b>	75
68	5.1 VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO	75
	5.2 MODELO LEITO FLUIDIZADO COM TRANSFERÊNCIA DE MASSA SEM ADSORÇÃO (FTMSA)	78
69	5.3 MODELO LEITO FLUIDIZADO COM TRANSFERÊNCIA DE MASSA E ADSORÇÃO (FTMCA).	80

---

70	5.4 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DOS MODELOS	82
71	5.5 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDENCIA (DTR) EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO COM DIÓXIDO DE CARBONO	83
72	5.6 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDENCIA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO COM METANO	87
73	5.7 CONCLUSÕES PARCIAIS	90
74	5.8 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RADIAÇÃO GAMA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	91
75	5.8.1 Modelagem Matemática	91
76	5.8.2 Resultados e Discussão	92
77	5.8.3 Conclusões Parciais	95
78	<b>CAPÍTULO 6.0 MODELAGEM MATEMÁTICA DA OPERAÇÃO NO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO E VALIDAÇÃO COM A REFORMA METANO-DIÓXIDO DE CARBONO</b>	96
79	6.1 Parâmetros e Variáveis de Modelo de Leito Fluidizado	103
80	6.2 Conversões dos Afluentes e Rendimentos dos Produtos do Processo de Reforma Seca do Metano.	104
81	6.3 Predições do Modelo e Validações Experimentais	105
82	6.4 Conclusões Parciais	108
83	<b>7.0 CONCLUSÕES GERAIS</b>	110
84	7.1 Sugestões para trabalhos futuros	111
85	<b>8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	112
86	<b>ANEXO DO CAPÍTULO 5.0</b>	117
87	<b>APÊNDICE DO CAPÍTULO 5.0</b>	119

### LISTA DE SÍMBOLOS

a	Atividade	
$A_C$	Volume do reator de leito fluidizado	$\text{cm}^2$
$C^{\circ}_{\text{CH}_4}$	Concentração inicial do metano	mol/L
$C^{\circ}_{\text{CO}_2}$	Concentração inicial do dióxido de carbono	mol/L
$d_b$	Diâmetro da Bolha	cm
$D_{AB}$	Difusividade da Mistura	-

$D_m$	Coefficiente de Lennard Jones	-
$D_{INT}$	Diâmetro interno do reator	cm
$F(s)$	Função de transferência	-
$G$	Gravidade	$cm/s^2$
$H$	Numero Adimensional	
$H_{FE}$	Altura do forno elétrico	cm
$H_F$	Altura da superfície do leito	cm
$H_{TR}$	Altura total do reator de leito fluidizado	cm
$I_V$	Intensidade gama num vazio	-
$I_F$	Intensidade gama sob condições de fluxo	-
$I_0$	Intensidade gama sem o reator	-
$P$	Pressão	bar
$Pe_B$	Pecllet da fase bolha	-
$Pe_E$	Pecllet da fase emulsão	-
$m_{cat}$	Massa do catalisador	g
$pH$	Potencial hidrogenionico	-
$PM$	Massa molecular	$g/mol$
$Q$	Vazão de alimentação	$cm^3/min$
$Q_0$	Vazão de alimentação da mistura argônio/metano/dióxido de carbono	$m^3/min$
$Q_{sai}$	Vazão de saída da mistura argônio/metano/dióxido de carbono	$m^3/min$
$-r_{A0}$	Taxa de reação do catalisador virgem	$mol/g.s$
$-r_A$	Taxa de reação do catalisador em processo de desativação.	$mol/g.s$
$R_p$	Raio dos poros do catalisador	Å
$t_R$	Tempo de residência médio	min
$T$	Temperatura	K
$u_0$	Velocidade superficial do fluido	$cm/s$
$u_z$	Velocidade relativa	$m/min$
$u_{br}$	Velocidade da bolha em relação a emulsão	$cm/s$
$u_{mf}$	Velocidade mínima de fluidização	$cm/s$
$V_p$	Volume poros do catalisador	$cm^3/g$
$K_{BE}$	Coefficiente global de transferência de massa	$min^{-1}$
$K_A$	Constante de equilíbrio de adsorção do componente metano	$m^3/Kg$
$k_1$	Constante cinética da reação de decomposição do metano	$mol \ g_{cat}^{-1} \ s^{-1}$
$k_2$	Constante cinética da reação water gás-shift	$cm^3 \ mol^{-1} \ s^{-1}$
$k_3$	Constante cinética da reação de Boudouard	$s^{-1}$
$K_{ad}$	Constante de equilíbrio de adsorção do metano	$cm^3 \ mol^{-1}$
$K_{eq1}$	Constante de equilíbrio da reação water gás - shift	-
$K_{eq2}$	Constante de equilibrio	-
$x$	Espessura da parede do reator de vidro	cm
$z$	Altura do leito fluidizado	cm

## LETRAS GREGAS

$\varepsilon_b$	Porosidade das bolhas	-
$\varepsilon_{mf}$	Porosidade na condição de mínima fluidização	-
$\Psi_{i,j}$	Concentração adimensionalizada do componente i na fase j	-
$\lambda$	Comprimento adimensional	-
$\gamma_b$	Razão entre volume de sólidos e bolhas	-
$\gamma_n$	Razão entre volume de sólidos e nuvem	-
$\gamma_e$	Razão entre volume de sólidos e emulsão	-
$\rho_{cat}$	Densidade do catalisador de Ni/ $\gamma$ -alumina	$\text{g/cm}^3$
$\tau_B$	Tempo espacial da bolha	$\text{g}_{cat} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\tau_E$	Tempo espacial da emulsão	$\text{g}_{cat} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\tau$	Tempo espacial	$\text{g}_{cat} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\gamma$	Gama	
$\mu$	Coefficiente de atenuação linear	$\text{cm}^{-1}$
$\mu_m$	Coefficiente de atenuação mássico	$\text{cm}^2/\text{g}$
$\rho_s$	Densidade do sólido $\gamma$ -alumina	$\text{g/cm}^3$
$\mu_f$	Viscosidade do fluido	$\text{g} \cdot \text{s/cm}^2$
$\mu_s$	Viscosidade do sólido	$\text{g} \cdot \text{s/cm}^2$
$\theta$	Esfericidade do sólido	-
$\sigma$	Coefficiente de desvio	-
$\beta$	beta	-
$\eta$	Eta	-
$\alpha$	alfa	-
$\phi$	Phi	-
		-

## LISTA DE ABREVIACÕES

BET	Brunauer-Emmett-Teller	$\text{m}^2/\text{g}$
DRX	Difração de Raio -X	-
EAA	Espectroscopia de Absorção atômica	-
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva	-
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	-
$S_{BET}$	Área superficial específica do catalisador	$\text{m}^2/\text{g}$

## CAPÍTULO 1.0 INTRODUÇÃO

Considerando o gás natural com seu maior conteúdo de metano admite-se a reação de reforma a seco ( $\text{CO}_2$ ) para produzir gás de síntese, também chamado de *syngas*, constituído de uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono.

O interesse por este processo tem aumentado durante os últimos anos devido a questão ambiental e a razões de disponibilidade de energia (TOPALIDIS *et al.*, 2007). Armoro (1999) levantou previsões de que o hidrogênio iria se tornar a maior fonte de energia do mundo. De fato e nesta direção, o hidrogênio revela-se cada vez mais importante na formação de derivados do gás de síntese, e para fins energéticos.

As operações convencionais dos processos industriais de reforma do gás natural recorrem ao uso de reatores de leito fixo, os quais estão submetidos às inconveniências inerentes as condições de elevadas temperaturas e pressões de reação, com resistências às transferências de massa e calor. Nestas condições, estes reatores estão sujeitos aos funcionamentos em regimes cinéticos difusivos, apresentando baixos rendimentos, podendo ter acentuados os efeitos de desativação do catalisador.

Em decorrência destas constatações, alternativas de operacionalização do processo de reforma do metano com dióxido de carbono foram oferecidas no presente trabalho, segundo operações em reator de leito fluidizado. Buscou-se aplicar procedimentos segundo regime que dessem garantias de maiores uniformidades de temperatura e transferência de massa e concentração dos reagentes em funcionamentos mais próximos do regime cinético-químico.

Previsões quantitativas do comportamento dinâmico de processos catalíticos fluido-sólido têm recorrido a modelos fenomenológicos heterogêneos. Simulações com razoáveis níveis de precisão quanto as descrições reais dos sistemas exigem a utilização dos valores adequados dos parâmetros representativos dos fenômenos envolvidos.

No presente desenvolvimento são formulados modelos, prevendo-se a descrição de processos contínuos fluido-sólido em leito fluidizado, com aplicação a processos de separação por adsorção e catalíticos heterogêneos. Análises físicas da fase gasosa foram realizadas recorrendo-se a Técnica de Distribuição dos Tempos de Residência (DTR), resultando em quantificações dos parâmetros físicos do processo, de transferência de massa e interações fluido-sólido. No desenvolvimento, recorre-se à utilização do dióxido de carbono e metano como componentes de referencias para a descrição do

comportamento dinâmico de processos fluido-sólido através do contato com o catalisador  $\gamma$ -alumina.

Reatores de leito fluidizado borbulhante gás – sólido são amplamente utilizadas na indústria. A dinâmica das bolhas nesses reatores atraem extensos estudos, devido ao seu papel fundamental na determinação da hidrodinâmica. Com o intuito de obter-se um conhecimento maior da hidrodinâmica de um reator de leito fluidizado borbulhante, foi necessário realizar tomografias de raios gama da fase sólida do sistema particulado (fase densa), em sistema fluidizado.

Com base em aspectos fenomenológicos e evidências experimentais em processo reativo de reforma seca com dióxido de carbono, o sistema foi modelado considerando o escoamento pistonado em leito fluidizado, a fase emulsão estagnada, com transferência de massa e adsorção. As operações de reforma  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  em leito fluidizado, de modo isotérmico e em regime estacionário, fornecerem dados que serviram de base à validação do modelo fenomenológico.

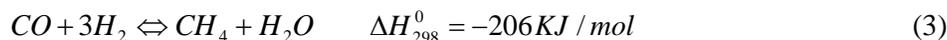
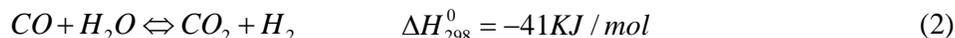
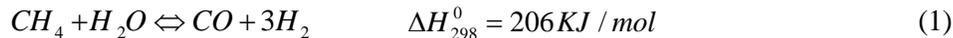
## CAPÍTULO 2.0 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

As tecnologias de produção de gás de síntese pertencem a um campo altamente competitivo, e muitas rotas alternativas têm sido propostas, dentre elas destacam-se a oxidação parcial catalítica do metano, a oxidação parcial não catalítica, reforma autotérmica e a reforma do metano com dióxido de carbono, ideal para processos ricos em monóxido de carbono e baixas razões de  $H_2/CO$ , 1:1, aproximadamente (MLECZKO & WURZEL, 1997; WANG LU, 1998; ROSTUP-NIELSEN, 2002; MATSUO *et al.*, 2000 apud PACIFICO, 2009 ). Na atualidade, a principal rota tecnológica de produção de gás de síntese é a reação endotérmica de reforma a vapor do gás natural (SMR), a qual apresenta razão de  $H_2/CO$  de 3:1.

### 2.1 ROTAS TECNOLÓGICAS DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

#### 2.1.1 Reforma a Vapor do Metano

O processo de reforma a vapor converte um hidrocarboneto em uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano, em três etapas em série como mostrado a seguir (ROSTRUP-NIELSEN, 1984):



A reação (1) é chamada reação de reforma com vapor, que ocorre a temperaturas altas, envolvendo a conversão do metano diretamente a gás de síntese, que consiste em uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono a uma razão molar de 3:1, sem a formação de produtos intermediários.

A reação (2) é a reação de deslocamento do hidrogênio da água (reação de *shift*), favorecida a baixas temperaturas e pouco afetada por variações de pressão. A reação (3) é a reação de metanação, que é reversível nas temperaturas do processo de reforma e visa eliminar o CO residual. Pelo princípio de *Le Chatelier*, a altas temperaturas, menos metano e mais monóxido de carbono estão presentes no gás de equilíbrio (HEGARTY *et al.*, 1998).

Altas quantidades de vapor favorecem a reação de reforma. Porém, altas pressões tendem a reverter o equilíbrio (TEIXEIRA, 1993). No entanto, o processo é conduzido a pressões elevadas (20 atm), reduzindo-se a necessidade de compressão adicional do gás de síntese. Dessa maneira, algumas vantagens adicionais também são obtidas, como: aumento da transferência de calor no interior dos tubos do reformador, redução das dimensões dos equipamentos e aumento da conversão do monóxido de carbono gerado. Contudo, quanto maior a pressão, na qual se dá a reforma a vapor, maior será a temperatura necessária para se estabelecer o equilíbrio desejado. A composição do produto gasoso pode ser estimada a partir de cálculos termodinâmicos, uma vez que, na maior parte dos casos, a composição da mistura obtida é próxima àquela do gás em equilíbrio. As várias composições gasosas possíveis de serem obtidas através da reação (1) à (3) resultam no uso da reforma como etapa fundamental em vários processos. Os principais parâmetros determinantes da composição do gás efluente são: pressão (em geral determinada pelo *layout* global do processo), razão vapor/hidrocarboneto e temperatura do reator (TEIXEIRA, 1993).

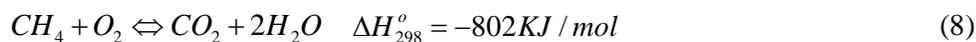
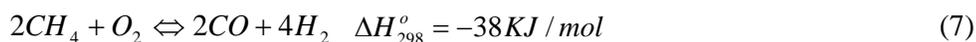
O processo de reforma a vapor pode ser seguido por reações paralelas e indesejáveis, como a *reação de Boudouard* (4), onde ocorre o desproporcionamento do CO, e a reação de decomposição direta do metano (5) entre outras. As equações químicas seguintes representam reações de coqueamento, as quais causam a limitação do tempo de vida do catalisador além do bloqueio parcial ou total dos tubos do reformador (ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002).



### 2.1.2 Oxidação Parcial Catalítica

A oxidação parcial catalítica pode ser realizada através de dois mecanismos: indireto, que consiste na combustão seguida da reforma do metano com  $\text{CO}_2$  e da reforma com vapor, e o direto que é aquele no qual o metano reage diretamente com  $\text{O}_2$ , gerando os produtos da oxidação parcial. Estudos mostraram que sob certas condições e com a utilização de determinados catalisadores, a formação direta do gás de síntese a partir do metano e do oxigênio é possível (FAITH *et al.*, 2000).

O processo de oxidação parcial do metano é o ideal para a tecnologia que se refere à produção de gás de síntese, uma vez que fornece uma razão  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ , perfeita para operações com os catalisadores atuais da síntese de *Fischer-Tropsch*.



O processo de oxidação parcial tem balanço exotérmico, o que significa uma economia de energia, ao mesmo tempo em que a presença de  $\text{O}_2$  reduz o depósito de carbono a altas temperaturas aumentando o tempo de vida do catalisador. Porém, apresenta-se como um processo desvantajoso, por necessitar da utilização de  $\text{O}_2$  puro. Isto eleva os custos da planta industrial, pois requer uma unidade de separação criogênica do oxigênio do ar. A utilização direta de ar acarretaria em equipamentos de maior volume devido à presença de  $\text{N}_2$  (PENÃ *et al.*, 1996).

O desenvolvimento de tecnologia de baixo custo para a produção de  $\text{O}_2$ , pode ser uma alternativa para a redução dos custos de produção do gás de síntese. Uma tentativa envolvendo a eliminação da planta de  $\text{O}_2$  inclui a concepção de um reator com adição de oxigênio através de membranas seletivas (ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002).

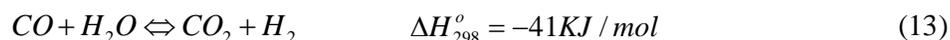
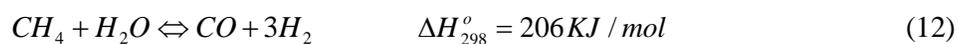
### 2.1.3 Reforma Autotérmica

O processo de reforma autotérmica do metano consiste em uma combinação entre os processos de reforma a vapor e oxidação parcial, no qual a reforma do metano com

vapor é realizada em presença de oxigênio (ARMOR, 1999; CHAN & WANG, 2001; KRUMPELT *et al.*, 2002; AYABE *et al.*, 2003).

O termo autotérmico é utilizado uma vez que neste processo são realizadas reações exotérmicas e endotérmicas. Sendo assim, o calor gerado pela oxidação parcial é utilizado pela reforma a vapor, otimizando os custos energéticos da unidade industrial (AYABE *et al.*, 2003). Isto constitui uma grande vantagem deste processo em comparação aos outros, uma vez que, nos reatores convencionais há a utilização de combustão externa de outros combustíveis para a geração de calor (WILHEM *et al.*, 2001)

As reações envolvidas no processo são:



A principal vantagem da reforma autotérmica consiste em que a razão H<sub>2</sub>/CO no gás de síntese produzido pode ser facilmente ajustada através da reação CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O na alimentação, fazendo com que haja um direcionamento para a síntese do produto desejado. Sendo assim, para aplicações GTL baseadas na síntese de *Fischer-Tropsch*, a reforma autotérmica produz um gás de síntese com razão H<sub>2</sub>/CO próxima a dois a partir de uma baixa razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>.

#### 2.1.4 Reforma Combinada do Metano

A reforma combinada do metano, também conhecida com o tri-reforma do gás natural é uma sinérgica combinação de três reformas catalíticas simultâneas, como a reforma a vapor, a oxidação parcial e reforma do metano com CO<sub>2</sub>. Pode ser realizada em um único reator, conforme modelo representado na Figura 2.1, e pode tornar-se uma das mais eficientes tecnologias de produção de gás síntese com baixa formação de coque, desativação catalítica e sinterizações dos catalisadores metálicos (SONG & PAN, 2004 apud PACIFICO, 2009).



torno de 1200°C, o calor gerado pode ser utilizado para geração de energia (SONG & PAN, 2004 apud PACIFICO 2009).

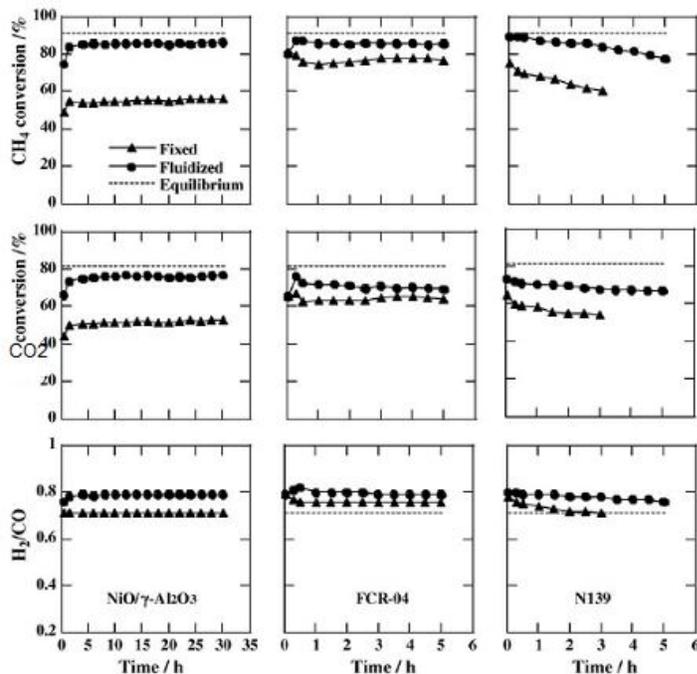
Uma das vantagens do processo da reforma combinada do metano são as condições favoráveis de consumo do coque formado durante a reação, principalmente, através da reação reversa de Boudouard e da oxidação do coque formado, produzindo monóxido de carbono. É possível, operar com excesso de CO<sub>2</sub> para ajustar a desejada razão de H<sub>2</sub>/CO. A razão de alimentação da mistura reacional da tecnologia de reforma combinada (Figura 2.1) foi fornecida nas proporções de (CH<sub>4</sub>: CO<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O: O<sub>2</sub> = 1: 0,25: 0,5: 0,5) (SONG & PAN, 2004, HONG-TAO, HUI-QUAN and YI, 2007 apud PACIFICO 2009).

### 2.1.5 Reforma do Metano com Dióxido de Carbono

A reforma catalítica CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> têm sido extensivamente estudada ao longo de décadas, uma vez que combina CH<sub>4</sub>, o principal componente do gás natural, que está sendo usado como fonte de energia, e emissões de CO<sub>2</sub>, um dos principais componentes do efeito estufa. Procura-se gerar *syngas* para a síntese de combustíveis líquidos limpos e valiosos produtos químicos. A reação é particularmente interessante quando uma fonte de alimentação que contenha ambos CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> está disponível em conjunto (biogás). O processo consiste em três principais reações, a de decomposição do CH<sub>4</sub> e da gaseificação C-CO<sub>2</sub> (CHEN *et al.*, 2003). A deposição de carbono sobre os catalisadores ocorre sobre vários metais, incluindo catalisadores de níquel, que se acredita ser o catalisador mais promissor para aplicações industriais (CHEN *et al.*, 2003).

As performances de diferentes catalisadores foram avaliadas em reatores de leito fixo e leito fluidizado no processo de reforma CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>, sob condições de 1073 K, fluxo de alimentação de 125 mL/ min, razão de alimentação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1,5 com um catalisador de Ni<sup>γ</sup>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (τ = 93,750 mL/(g.h)). As conversões observada de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, bem como a razão de H<sub>2</sub>/CO são plotadas em função do tempo na Figura 2.2. Os experimentos utilizando o catalisador preparado Ni<sup>γ</sup>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram conduzidos por um longo período de 5 e 30 horas, para mostrar a sua estabilidade catalítica empregando os diferentes modos de operação. As conversões finais de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> no modo leito fluidizado foram superiores (11-30% mais elevados para CH<sub>4</sub> e 7-24% para o CO<sub>2</sub>,

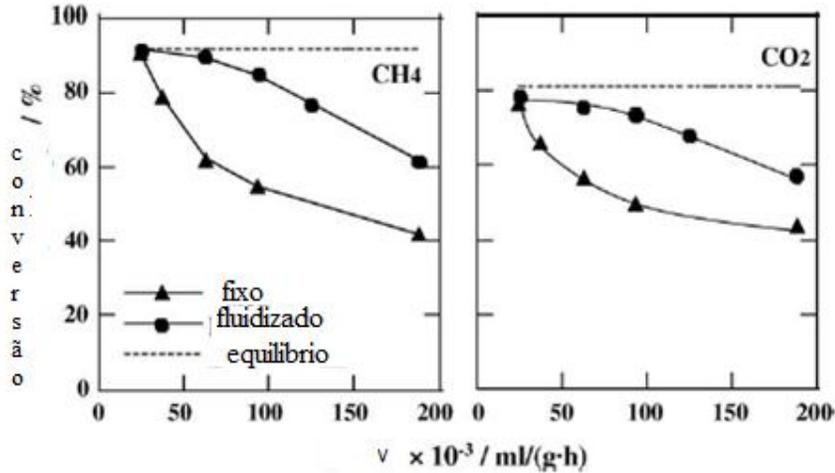
respectivamente) do que aqueles obtidos sob a operação em leito-fixo. Isto, em adição as observações anteriores com outros catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>-MgO, poderia demonstrar o superior desempenho do modo leito fluidizado na reforma CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>, independente do catalisadores utilizado. Uma possível razão para isso foi sugerido que em leito fluidizado suprimiu-se o carbono formado, mantendo a eficácia da fluidização das partículas do catalisador.



**Figura 2.2:** Comparação do processo de reforma CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> com catalisador de níquel operado entre modos fixo-fluidizado á 1073K (CHEN *et al.*, 2003).

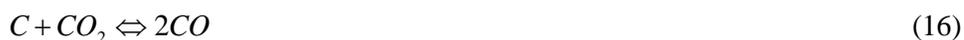
Segundo (XIN CHEN *et al.*, 2005), a velocidade espacial é um importante parâmetro numa operação de reforma CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>. Na reforma os desempenhos de um catalisador em modos de operação em leito fixo e em leito-fluidizado, foram avaliados e comparados. A Figura 2.3, mostra os resultados de uma série de testes comparativos realizados com o catalisador NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> á 1073 K durante 5 h. Foi escolhido para realizar as experiências uma variação de velocidade espacial  $v$  em uma ampla faixa de 25 – 187,5 mL/(g.h). Ao todo, a menor velocidade espacial foi significativo para diferenciar as conversões dos componentes CH<sub>4</sub> ou CO<sub>2</sub> entre os dois modos. No nível mais baixo do tempo espacial 25 mL/(g.h) (300 mg de catalisador), ambas as

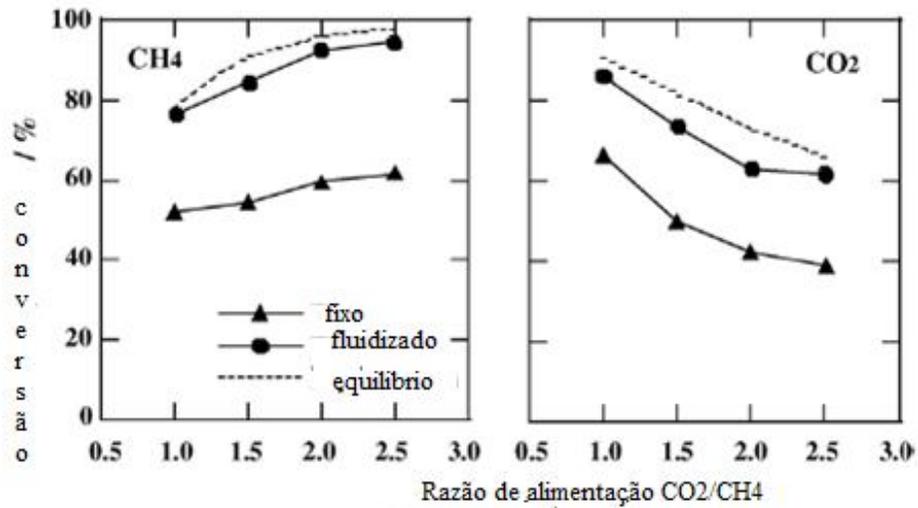
conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  são bastante próximo dos valores de equilíbrio calculado. Os dados da presente Figura 2.3, revelam a superioridade da reforma em leito fluidizado em relação a reforma em leito fixo, que tem sido verificada para os diferentes catalisadores e temperaturas.



**Figura 2.3:** Comparações de conversões de reforma entre leito fixo – leito fluidizado, com o catalisador  $\text{NiO}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , á várias velocidades espaciais (XIN CHEN *et al.*, 2005).

Comparado-se com a temperatura e a velocidade espacial, a razão de alimentação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  é um fator menos influente na reforma (ou para suas conversões), como mostra a Figura 2.4, onde as performances do catalisador  $\text{NiO}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  em dois diferentes modos de operação são comparados às várias razões  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  de 1.0 – 2.5. Aumentando a proporção de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  desloca-se o equilíbrio termodinâmico (Equação 14), para a direita melhorando a conversão de  $\text{CH}_4$ . Também seria eficaz para reduzir a formação de carbono (ou deposição), promovendo a reação de carbono com  $\text{CO}_2$  (Equação 16) e, portanto, limitando a desativação de catalisador. A Figura 2.4, mostra, o aumento da conversão do  $\text{CH}_4$  e a diminuição da conversão do  $\text{CO}_2$ , com a proporção de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  em modos leito fixo e leito fluidizado (XIN CHEN *et al.*, 2005).





**Figura 2.4:** Comparações de conversões na reforma entre leito fixo – leito fluidizado, sobre o catalisador NiO/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, á diferentes razões CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (XIN CHEN *et al.*,2005).

## 2.2 O GÁS NATURAL E DERIVADOS

O gás natural por seu estado gasoso e suas características físico-químicas naturais, pode-se ser processado por compressão, expansão, evaporação, variação de temperatura, liquefação ou transporte, e de forma química, via diferentes rotas.

A composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinaram o seu processo de formação e as condições de acumulação no seu reservatório de origem.

O gás recebe a designação de gás natural associado ou não associado. Quando o reservatório contém pouca ou nenhuma quantidade de petróleo o gás natural é dito não associado.

O gás natural comercializável é quase completamente metano, que a partir deste ponto do texto será tratado como gás natural. Pela predominância do metano na composição do gás natural todas as análises físicas e termodinâmicas deste gás, podem ser realizadas como se este fosse o único gás presente na mistura, sem comprometimento do resultados, como têm mostrado a prática.

Tendo como origem principal o gás natural, o hidrogênio se apresenta como uma fonte importante de combustível. Os usos atuais do hidrogênio indicam, que este combustível, como uma fonte alternativa de energia para o aquecimento e iluminação de residências, geração de eletricidade e como combustível de automóveis. Quando produzido de fontes e tecnologias renováveis, como hidráulica, solar ou eólica, o hidrogênio torna-se um combustível renovável.

### 2.3 CATALISADORES DE NÍQUEL MODIFICADO

O sistema Ce-ZrO<sub>2</sub> foi introduzido como um promissor suporte servindo de base para o catalisador de níquel. Laosiripojana e Assabumrungrat (2005), compararam os catalisadores Ni-CeO<sub>2</sub>, Ni-ZrO<sub>2</sub> e Ni-Ce-ZrO<sub>2</sub> no processo de reforma do metano com dióxido de carbono e verificaram que os catalisadores Ni-CeO<sub>2</sub> e Ni-Ce-ZrO<sub>2</sub> mostraram elevada atividade e estabilidade, enquanto que o catalisador Ni-ZrO<sub>2</sub> desativou na fase inicial da reação devido a altas formação de carbono. Os autores constataram também que Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> mostrou bom desempenho na reação de reforma do metano com dióxido de carbono em comparação com convencional Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os pesquisadores também evidenciaram que o níquel em suporte de alta área superficial de cério (CeO<sub>2</sub>) significa alta reatividade e excelente resistência ao coque, devido a elevada propriedade redox do CeO<sub>2</sub>, em comparação com níquel suportado. Relataram ainda que, os catalisadores Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mostraram alta atividade e estabilidade na reação da oxidação parcial do metano, enquanto os catalisadores Ni/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> apresentaram as melhores atividades e resistência a coqueificação.

### 2.4 TECNOLOGIA DE FLUIDIZAÇÃO

Os princípios fundamentais da fluidização baseiam-se na circulação de sólidos juntamente com um fluido gasoso ou líquido impedindo a existência de gradientes de temperaturas ou de regiões estagnadas no leito, proporcionando um maior contato superficial entre sólido e fluido, favorecendo a transferência de massa e calor. De acordo com Geldart (1973), a fluidização de um leito depende do tipo de fluido de trabalho, líquido ou gás, da velocidade do fluido e do tamanho e forma das partículas.

Segundo Zamorar *et al.* (1989), os reatores de leito fluidizado podem ser classificados em dois tipos, a saber: reator de leito fluidizado borbulhante (*bubbling fluidized bed* - BFB) e reator de leito fluidizado circulante, ou rápido (*circulating fluidized bed* - CFB). O primeiro tipo de reator opera com velocidades de fluido moderadas e maiores tamanhos de partículas, mas apresentam elutriação de finos provocando elevado tempo de residência das partículas, limitando suas performances no que diz respeito a liberação de potência por unidade de área do leito. Já os reatores de leito fluidizado circulante trabalham com velocidades de fluido mais elevadas e maiores taxas de recirculação do material particulado, isto reduz o tempo de residência no reator, permitindo altas eficiências e taxa de liberação de energia por unidade de área do leito. Contudo, os reatores de leito fluidizado circulante só trabalham com partículas de baixa granulometria, gerando grande quantidade de finos.

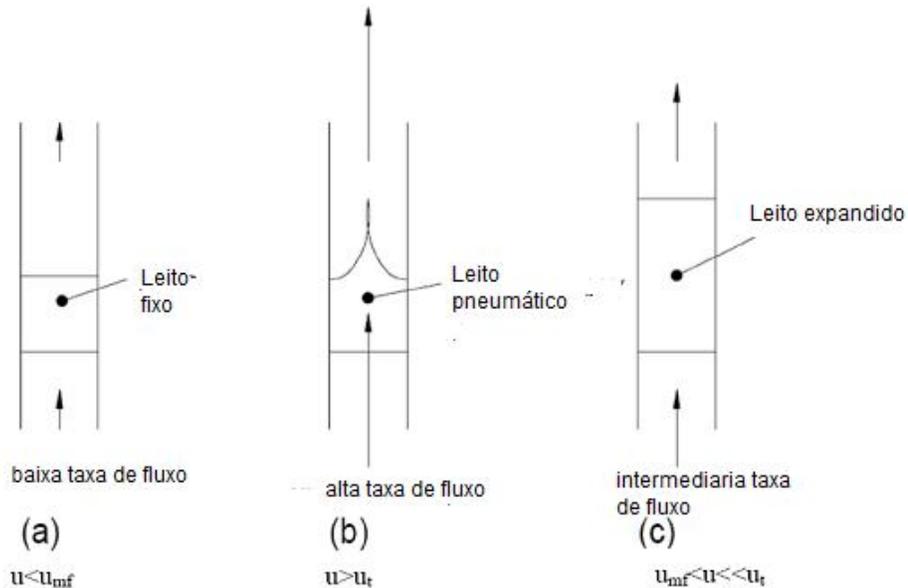
O fluxo de gás através do leito forma vazios que se parecem com bolhas em vários sistemas. Em velocidades suficientemente altas, os vazios tendem a se alargar e perdem a sua forma circular, entretanto continuam sendo considerados bolhas. A parte rica em sólidos do leito é denominada fase de emulsão.

Quando um fluido é bombeado ascendentemente através de um leito, composto por finas partículas sólidas, em baixas vazões, o fluido atravessa os poros sem causar distúrbios no leito. Esse é um processo em leito fixo (PELL, 1990).

Se a vazão ascendente é muito maior, o leito é movimentado e, as partículas podem, inclusive, serem arremessadas para fora do leito através de transporte pneumático. Em vazões intermediárias, o leito expande e essa ação é chamada de estado expandido ou fluidizado. Em leitos fixos as partículas estão em contato direto umas com as outras, suportando cada uma o peso das demais partículas. Em leitos fluidizados as partículas possuem uma significativa distância entre elas e são suportadas pela força de arraste do fluido.

Conforme pode ser visto na Figura 2.5, a velocidade do fluido através do leito em direção oposta à gravidade determina se o leito é fixo, fluidizado ou se há transporte pneumático. Existe uma velocidade mínima de fluidização,  $u_{mf}$ , na qual ocorre o início da fluidização e o peso do leito é igual à queda de pressão ocasionada pelo gás. Quando a velocidade do fluido,  $u_o$ , dada pela vazão dividida pela área da seção circular do tanque, é maior ou igual à mínima de fluidização e menor que a terminal ( $u_t$ ), então o leito é fluidizado. Quando a velocidade das partículas é menor que a mínima de fluidização então o leito é fixo. No outro extremo, quando a  $u_o$  é maior que a velocidade

terminal, então as partículas são carregadas para fora do leito, por um fenômeno conhecido como arraste. A taxa de arraste depende basicamente do tamanho e densidade das partículas, densidade e viscosidade do gás, tipo de regime e diâmetro do reator através do qual as partículas estão sendo arrastadas (CHASE, 1990).

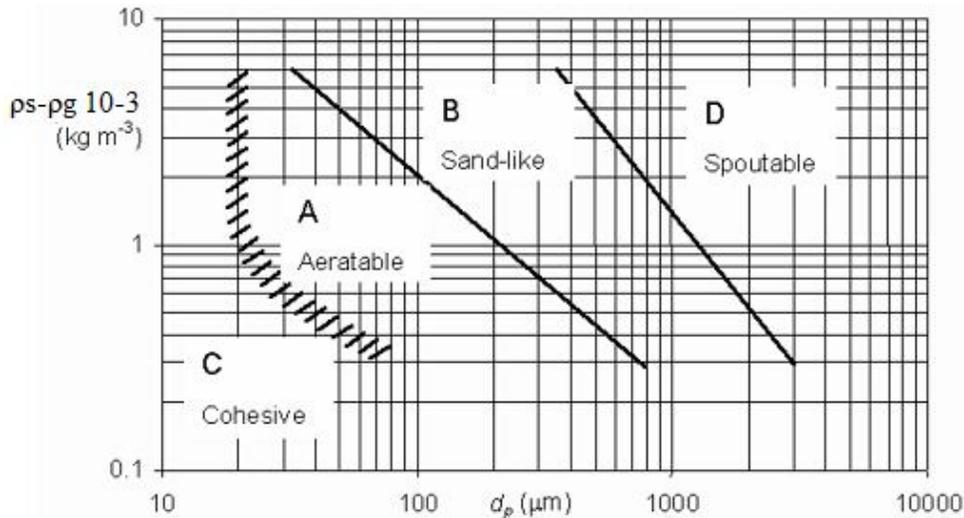


**Figura 2.5:** Esquemas dos leitos fixos (a), com transporte pneumático (b) e fluidizados (c) (PELL, 1990).

Segundo Pell (1990) em muitos sistemas sólido-líquido, um aumento da velocidade acima da  $u_{mf}$  causa uma progressão lenta e gradual no leito, sem que se observem grandes instabilidades e heterogeneidades. Um leito com essas características é denominado homogêneo e é tipicamente observado em situações onde o fluido e o sólido possuem densidades intrínsecas semelhantes. Esse tipo de sistema também pode ser denominado de fluidização particulada e apresenta partículas pequenas e baixas velocidades. Devido a isso, o leito se fluidiza uniformemente com cada uma das partículas se movimentando de forma individual. Quando existe uma grande diferença entre as densidades intrínsecas da fase sólida e do fluido, um aumento na velocidade do fluido geralmente causa grandes bolhas e outras instabilidades, ocasionando uma fluidização irregular, podendo inclusive ocorrer transporte do leito para fora do reator. Esse tipo de fluidização é denominada agregativa ou heterogênea e ocorre quando as partículas são grandes e possuem altas velocidades.

### 2.4.1 Efeitos do Tamanho da Partícula e da Densidade

Geldart (1973) publicou uma classificação de partículas relacionada com a maneira como que estas fluidizam. O resultado foi o diagrama da Figura 2.6 que relaciona o diâmetro médio das partículas com a densidade relativa (diferença entre a densidade da fase fluida e a sólida).



**Figura 2.6:** Diagrama de Geldart classificando as partículas conforme as suas propriedades de fluidização. Diâmetro da partícula em função da diferença de densidade do fluido e da partícula (GELDART, 1973).

O autor identificou quatro regiões, onde as características de fluidização podem ser distintamente definidas, como segue:

Grupo A – as partículas desse grupo apresentam diâmetro médio baixos, entre 20 e 80  $\mu\text{m}$  e/ou baixa massa específica (menor que  $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Este tipo de sólido apresenta tendência limitada em formar bolhas e formam leitos com estrutura ligeiramente coesa, fluidizando bem na região de baixas velocidades (em torno da velocidade mínima de fluidização), expandindo sem que ocorra a formação de bolhas. Uma vez que a velocidade do gás aumenta com o aumento da velocidade mínima de fluidização tem-se, a altas velocidades, a formação de bolhas pequenas (menores que 4cm), fazendo com que o leito adquira baixa altura. Essa é exatamente uma das características desse grupo, apresentar velocidade mínima de bolha maior que velocidade mínima de fluidização.

Quando a alimentação de gás é cortada, o leito tende a colapsar de forma lenta. Este fato faz com que o transporte seja facilitado, porém há um aumento da possibilidade da partícula se “aerar” causando entupimento na descarga. Os catalisadores FCC fazem parte deste grupo.

Grupo B – é o grupo mais comum e a maior parte das partículas deste grupo possui diâmetro entre 40 e 500 $\mu\text{m}$  e a massa específica oscila entre 1 e 4  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Em contraste com o Grupo A, as forças interparticulares podem ser negligenciadas e a fluidização começa assim que a velocidade do gás ultrapassa a mínima de fluidização, já com a formação de bolhas. Nesse tipo de leito a velocidade mínima de fluidização é igual a velocidade mínima de bolha. Estes sólidos fluidizam bem, mas a expansão do leito é pequena e com tendência a forte borbulhamento. Em sistemas grandes as bolhas podem chegar a um metro na parte superior do leito. Quando a alimentação de gás é cortada, a fluidização pára imediatamente. Polímeros de polipropileno e de polietileno se comportam como partículas do Grupo B, ou seja, há formação de bolhas assim que a velocidade excede a velocidade mínima de fluidização, sendo que estas se formam na placa de distribuição e crescem através do leito.

Grupo C – este grupo é composto de partículas muito pequenas, geralmente menores que 20  $\mu\text{m}$ , leves, extremamente coesivas e, portanto, extremamente difíceis de fluidizar normalmente. As partículas se comportam como se estivessem em um leito fixo e o gás tem dificuldade para expandir o leito uniformemente, formando canais para a sua passagem através do leito. Isto ocorre uma vez que as forças interparticulares são maiores do que a força resultante da ação do fluido. A queda de pressão do leito torna-se menor que o previsto teoricamente e a transferência de calor entre a partícula e o leito é extremamente pequena.

A fluidização destas partículas é possível com o uso de agitadores mecânicos, e utilizando altas velocidades para suplantar os efeitos coesivos.

Grupo D – neste grupo, o leito é composto por partículas grandes e/ou densas, com tamanhos constantemente superiores a 1mm. A fim de ocorrer fluidização, a velocidade do gás deve ser elevada. Caso isto não seja observado, pode haver a ocorrência de caminhos preferenciais e esguicho de fluido no leito (*by-passing* de gás). Há a formação de grandes bolhas que coalescem rapidamente. (GELDART, 1973)

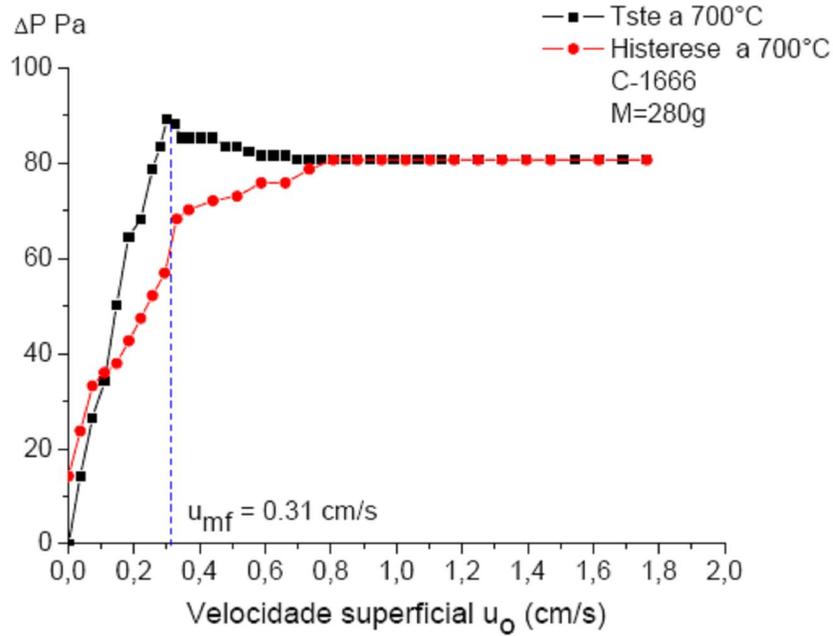
## 2.4.2 Velocidade Mínima de Fluidização

A velocidade mínima de fluidização determina a transição entre o leito fixo e o leito fluidizado, propriamente dito.

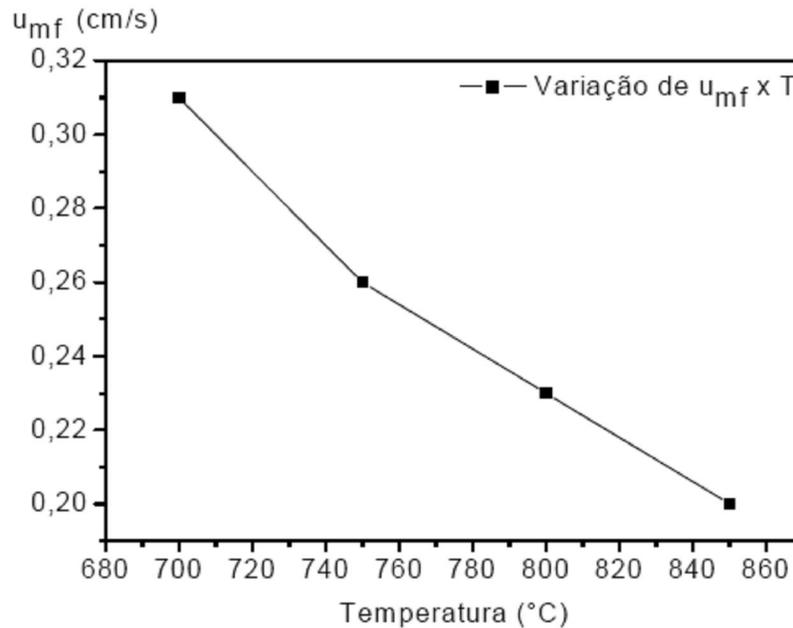
Recentemente, inúmeros estudos sobre os efeitos da temperatura e da pressão sobre a velocidade mínima de fluidização, indicam que estas variáveis são fortemente influenciadas pelo tamanho da partícula. Um aumento da temperatura, de acordo com os estudos realizados, faz com que a velocidade diminua, enquanto que um decréscimo na pressão faz com que a velocidade aumente (YANG, 1998).

De acordo com Pacifico (2009), a velocidade mínima de fluidização determinada na temperatura 973K, Figura 2.7, foi também estimada pela correlação de ERGUN (1952) (Equação 18) e apresentou desvio médio relativo de 17,32%. A velocidade mínima de fluidização ocorre numa zona de transição entre a região de leito fixo e a região de leito fluidizado após uma contínua expansão do leito, por essa razão, a literatura aceita desvios da ordem de até 34% para a estimativa desse parâmetro (KUNII e LEVESNPIEL, 1969, GELDART, 1985).

A velocidade mínima de fluidização foi investigada por Pacifico (2009) com uma massa de 280g de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  do lote C-1616, pressão constante de 1 bar e temperatura variando entre 973K a 1123K. Nestes experimentos foi observado que existe uma relação inversa entre a velocidade mínima de fluidização e temperatura de operação do reator de leito fluidizado. Isto é, quanto mais elevada foi a temperatura de operação praticada, menor foi a velocidade de mínima fluidização observada. O gráfico da Figura 2.8, apresenta a variação da velocidade de mínima fluidização mediante a variação da temperatura. Os valores numéricos da velocidade mínima de fluidização  $u_{mf}$  variaram entre 0,31 cm/s, 0,26 cm/s, 0,23 cm/s e 0,2 cm/s quando as temperaturas de operação foram de 973,15K, 1023,15K, 1073,15K e 1123,15K, respectivamente.



**Figura 2.7:** Perda de carga do leito em função de velocidade superficial de fluidização da amostra de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  C-1666 à temperatura de 700°C, massa de 280g,  $d_p = 86 \mu\text{m}$  (PACIFICO, 2009).



**Figura 2.8:** Variação da velocidade mínima de fluidização mediante a variação da temperatura (973K a 1123K) do reator de leito fluidizado, massa de 280g  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Lote C-1616) e  $P = 1 \text{ bar}$  (PACIFICO, 2009).

A Tabela 2.1, apresenta um resumo dos valores obtidos para cada valor da velocidade mínima de fluidização, velocidade superficial e terminal de fluidização. Estes resultados demonstram que a massa de sólido, com valores entre 200g a 300g, não exercem influencia substancial no valor da velocidade mínima de fluidização. Por outro lado, a massa do sólido está diretamente relacionada com a perda de pressão verificada no leito. As principais características que influenciam a velocidade mínima de fluidização são a massa específica do sólido e do fluido, bem como, a granulometria da partícula e a temperatura de operação (PACIFICO, 2009).

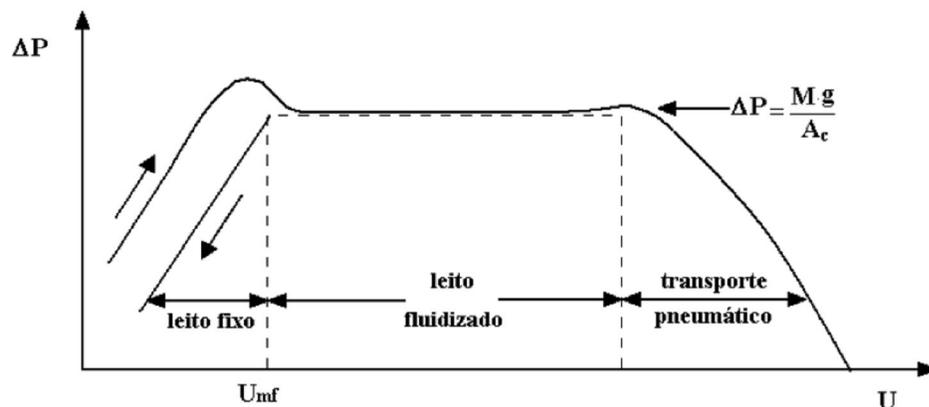
**Tabela 2.1:** Valores das velocidades mínima ( $u_{mf}$ ), superficial ( $u_o$ ) e terminal de fluidização ( $u_t$ ) determinadas na temperatura ambiente e 973K para as amostras de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  C-1666 e SP-1020 (PACIFICO, 2009).

Grandeza	Temperatura T(K)	Massa (g)	$\gamma$ - $Al_2O_3$ C-1666	$\gamma$ - $Al_2O_3$ SP-1020
	973	280	0,31	-----
$u_{mf}$ (cm/s) (Experimental)	Ambiente	200	0,98	0,59
	Ambiente	250	1,13	0,69
	Ambiente	300	1,38	0,69
$u_{mf}$ (cm/s) (Correlação)	973	280	0,31	-----
DMR (%)	973	280	17,31	-----
$u_o$ (cm/s) (Experimental)	973	280	1,76	-----
$u_t$ (g/cm <sup>3</sup> ) (Correlação)	973	280	4,19	-----
$Q_{mf}$ (cm <sup>3</sup> /s)	973	280	248	-----
$Q_o$ (cm <sup>3</sup> /s)	973	280	1200	-----
$Q_t$ (cm <sup>3</sup> /s)	973	280	2854	-----

### 2.4.3 Leito Fluidizado

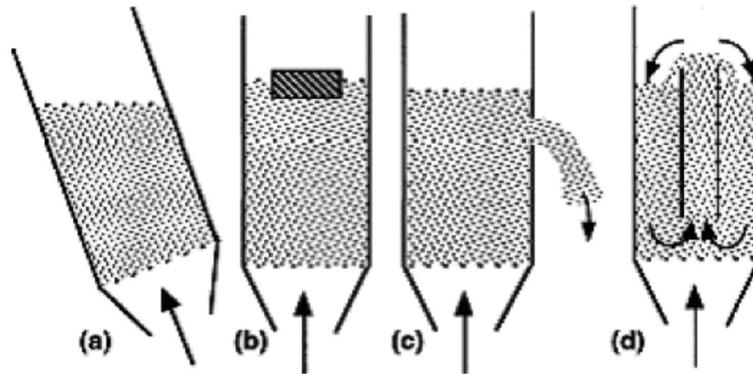
Segundo Freire e Silveira (1996) a técnica do leito fluidizado consiste em alimentar o fluido, através de um distribuidor de ar na base da coluna onde se deposita o leito de partículas para mantê-las em suspensão. A perfuração do distribuidor de ar de um leito fluidizado pode ser estabelecida seguindo diferentes princípios e tem como objetivo garantir a distribuição uniforme e homogênea de ar no interior do leito de partículas. De acordo com, Teunou e Poncelet (2002) o leito fluidizado ainda é uma unidade de operação muito complexa, principalmente porque a trajetória das partículas não é previsível, mas este tem encontrado aplicações devido a suas propriedades particulares e comportamentos diferentes que o processo possui: queda de pressão limitada; homogeneidade de temperatura; rápida transferência de massa e calor; fácil controle de vazão e cinética de reação. Para estes autores a velocidade do ar fluidizante define o estado da fluidização e a principal é a velocidade mínima de fluidização  $U_{mf}$ .

Na velocidade mínima de fluidização a queda de pressão em um leito fluidizado é máxima. A Figura 2.9 mostra o fenômeno de fluidização. Quando o gás entra pela base da coluna, a queda de pressão aumenta progressivamente e o leito permanece fixo até a velocidade mínima de fluidização. Quando a velocidade mínima de fluidização é atingida, o leito se comporta como um fluido, e a queda de pressão é igual ao peso aparente do leito por unidade de área da seção transversal da coluna. Com uma velocidade de gás fluidizante acima da velocidade mínima de fluidização as partículas são então arrastadas (BARBOSA, 1994).



**Figura 2.9:** Descrição do fenômeno de fluidização (Barbosa,1994).

De acordo com, Teunou e Poncelet (2002) o leito fluidizado apresenta propriedades similares a um fluido devido à alta agitação no sistema se comportando como líquido borbulhante, a superfície superior do leito permanece horizontal quando o leito é inclinado, um objeto localizado dentro do leito flutua dependendo de sua densidade, partículas escoam através de qualquer orifício localizado na parede do leito, quando um cilindro é imerso no leito, existe uma circulação intensa de partículas passando através do cilindro sem qualquer suprimento externo de energia (Figura 2.10).



**Figura 2.10:** Representação da similaridade do leito fluidizado com um líquido borbulhante: (a) a superfície do leito permanece horizontal quando este é inclinado; (b) um objeto imerso no leito flutua; (c) o leito flui através de qualquer abertura lateral (d) um cilindro imerso provoca circulação das partículas (TEUNOU & PONCELET, 2002).

## 2.5 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FLUIDODINÂMICOS DE OPERAÇÃO DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

### 2.5.1 Velocidade Mínima de Fluidização e Porosidade Mínima de Fluidização

Segundo Ergun (1952) a velocidade mínima de fluidização utilizada na operação do reator é determinada experimentalmente e ajustada através da correlação empírica da Equação 17.

$$\frac{1.75}{\varepsilon_m^3 \phi_s} \left( \frac{\rho d_p U_{mf}}{\mu_f} \right)^2 + 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{(\varepsilon_{mf})^3 \phi^2} \left( \frac{\rho d_p U_{mf}}{\mu_f} \right) = \frac{d_p^3 \rho (\rho_s - \rho_f) g}{\mu_f^2} \quad (17)$$

Portanto para partículas pequenas, de massa específica pequena, a Equação 17, é simplificada para Equação 18.

$$U_{mf} = \frac{(\phi_s d_p)^2}{150} \cdot \frac{\rho_s - \rho_f}{\mu_f} g \left( \frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}} \right) \quad \text{Re}_p < 20 \quad (18)$$

Para partículas grandes, a Equação 17, é simplificada para Equação 19.

$$U_{mf}^2 = \frac{(\phi_s d_p)}{1,75} \cdot \frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_f} g \cdot \varepsilon_{mf}^3 \quad \text{Re} > 100 \quad (19)$$

Um dos parâmetros relevantes em sistemas em fluidização é a fração de vazio ou porosidade mínima de fluidização. Para partículas pequenas esse parâmetro pode ser estimado pela correlação empírica da Equação 18 com erro máximo da ordem de 10% (KUNII e LEVENSPIEL, 1969; WEN E YU, 1966).

$$\varepsilon_{mf} = 0.586 \phi_s^{-0.7} \left[ \frac{\mu^2}{\eta d_p^3 \rho_f} \right]^{0.029} \left( \frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^{0.021} \quad (20)$$

Valores da porosidade nas condições mínimas de fluidização ( $\varepsilon_{mf}$ ), bem como valores da esfericidade da partículas não são conhecidos. No entanto, a literatura fornece valores práticos para esses parâmetros, conforme a Tabela 2.2:

**Tabela 2.2:** Dados da esfericidade da partícula (LEVA, 1959; UCHIDA e FUJITA 1934; SHIRAI, 1954 apud PACIFICO, 2009).

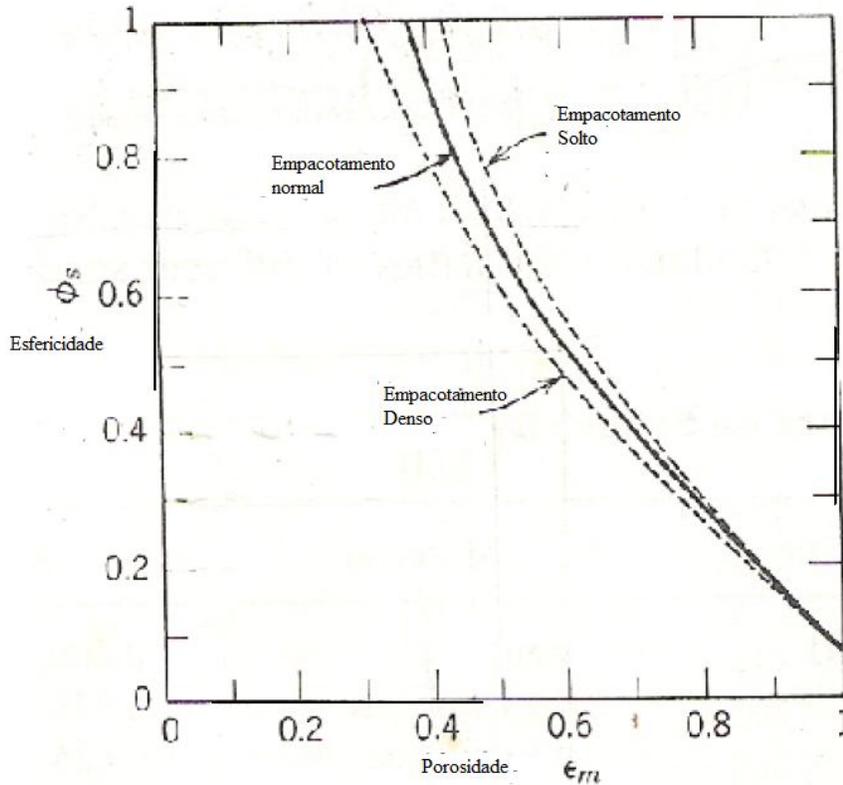
Autor	Material	Esfericidade ( $\phi_s$ )
Leva et al., (1948, 1949)	Areia	0,600 a 0,861
	Catalisador de Fe	0,578
	Carvão mineral	0,625
	Celite cilíndrico	0,861
Uchida e Fujita (1934)	Sólidos em pó	0,63
	areia	0,534 a 0,628
Shirai (1954)	Silica	0,554 a 0,628
	Carvão ativado	0,696

A esfericidade da partícula é uma média adimensional, definida como:

$$\phi_s = \text{superfície da esfera} / \text{superfície da partícula}$$

De acordo com esta definição,  $\phi_s = 1$  para partícula perfeitamente esférica, e  $0 < \phi_s < 1$  para outras partículas não esféricas.

Com base na esfericidade da partícula, a Figura 2.11, fornece os valores da porosidade do leito empacotado sem adensamento (BROWN, 1950; KUNII e LEVENSPIEL, 1969 apud PACIFICO, 2009).



**Figura 2.11:** Valores da esfericidade da Partícula. (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).

A porosidade nas condições de mínima fluidização, pode ser estimada pela Equação 21:

$$K_1(\text{Re}_{pmf})^2 + K_2 \text{Re}_{pmf} = Ar \quad (21)$$

$$K_1 = \frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \quad (22)$$

$$K_2 = \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \quad (23)$$

Sendo  $Ar$  o n° de Arquimedes e  $\text{Re}_{pmf}$  o n° de Reynolds da partícula nas condições de mínima fluidização, ambos definidos pelas Equações 24 e 25:

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_s (\rho_s - \rho_f) g}{\mu_f^2} \quad (24)$$

$$\text{Re}_{pmf} = \frac{\rho_s d_p U_{mf}}{\mu_f} \quad (25)$$

Vários autores publicaram valores para as constantes  $K_1$  e  $K_2$ , os quais estão apresentados na Tabela 2.3:

**Tabela 2.3:** Valores para  $K_1$  e  $K_2$  de acordo com os autores (PACIFICO, 2009).

Autores	$K_2/K_1$	$1/K_1$
WEN E YU (1996)	33,7	0,0408
RICHARDSON (1971)	25,7	0,0365
SAXENA E VOGEL (1977)	25,3	0,0571
Babu, Shah e Talwalcar (1978) para dolomita a altas T e P.	25,3	0,0651
GRACE (1999)	27,2	0,0408
CHITESTER et al. (1984) para carvão e esfera de vidro e P > 64 bar.	28,7	0,0494

### 2.5.2 Velocidade Terminal das Partículas

O conceito de velocidade terminal é aplicado a partículas que estão em queda num campo gravitacional entre outras partículas que não atrapalhem sua queda. À medida que a partícula cai, a sua velocidade aumenta e continuará a crescer até que as forças acelerativas e resistivas sejam igualadas. Neste instante, a velocidade da partícula permanece constante durante o resto de sua queda, a menos que o equilíbrio entre as forças seja alterado; essa velocidade constante é denominada de velocidade terminal.

Pode-se dizer então que, a fim de evitar o arraste de partículas para fora do leito fluidizado, a velocidade terminal das partículas deve ser superior à velocidade superficial (PELL, 1990). A velocidade terminal pode ser expressa pela Equação 26 abaixo:

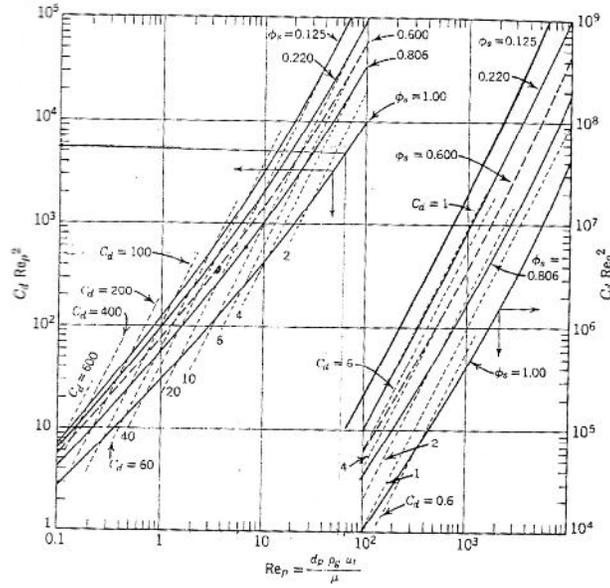
$$u_t = \left( \frac{4gd_p(\rho_s - \rho_f)}{3\rho_f C_d} \right)^{1/2} \quad (26)$$

No qual  $C_d$  é o coeficiente de arraste determinado experimentalmente.

Para ambas partículas esféricas e não-esféricas a velocidade terminal pode ser obtida a partir da Figura 2.12, correlação experimental das dimensões dos grupos  $C_d Re^2$  versus  $Re_p$ .

$$Re_p = \frac{d_p \rho_g u_t}{\mu_f} \quad (27)$$

$$C_d Re_p^2 = \frac{4gd_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_f)}{3\mu_f^2} \quad (28)$$



**Figura 2.12:** Cálculos da velocidade terminal das partículas através do fluido (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).

## 2.6 MODELO LEITO BORBULHANTE

### 2.6.1 Velocidade de Ascensão da Bolha e Emulsão

A velocidade de ascensão da bolha e emulsão em leito borbulhante, pode ser expressa pela correlação de Davidson e Harrison (1963), como mostram as Equações 29 e 32, respectivamente:

$$u_b = u_0 - u_{mf} + u_{br} \quad (29)$$

$$u_{br} = 0.711(gd_b)^{1/2} \quad (30)$$

$$u_f = \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}} \quad (31)$$

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}} - u_s \quad (32)$$

$$u_s = \frac{\alpha \delta u_b}{(1 - \delta - \alpha \delta)} \quad (33)$$

$\alpha = V_m / V_b$ , é a razão do volume do rasto da bolha e o volume da bolha.

Onde:  $\delta$  é a fração de vazios,  $u_{br}$  é a velocidade de uma única bolha,  $d_b$  diâmetro da bolha,  $u_f$  velocidade de fluidização,  $u_e$  a velocidades relativa da emulsão, e  $u_s$  a velocidade das partículas descendentes. Estas aproximações foram primeiro usadas por Nicklin(1962) para sistemas gás-liquido e depois por Davidson e Harrison(1963) em leito fluidizados.

### 2.6.2 Porosidade da Bolha em Leitos Borbulhantes

Kunii e Levenspiel(1969), indicam que, durante a ascensão das bolhas contidas em pequenas quantidades de sólidos, adota-se a correlação expressa pela Equação 34.

$$\varepsilon_B = \frac{(u_0 - u_{mf})}{(u_b - u_{mf}(1 + \alpha))} \quad (34)$$

## 2.7 DISPERSÃO AXIAL DO GÁS EM LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Kunii Levenspiel (1969), indicam que, a dispersão axial do gás, pode ser obtida pela diferença da velocidade da bolha  $u_b$  e a velocidade da emulsão  $u_e$ , sendo expressa pela Equação 35,

$$D_a = \frac{b}{1 - b} \frac{u_0 u_b}{(K_{be})_b} \quad (35)$$

$$b = \alpha \varepsilon_{mf} - \frac{u_{mf}}{u_0 - u_{mf}} (1 - \delta - \alpha \delta) \quad (36)$$

Na qual, tem-se que,  $u_b$  a velocidade da bolha no leito borbulhante,  $u_0$  a velocidade superficial do gás,  $u_{mf}$  a velocidade mínima de fluidização,  $(K_{be})_b$  é o coeficiente global de transferência de massa entre a bolha e a emulsão e  $\varepsilon_{mf}$  é a porosidade mínima de fluidização.

## 2.8 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM LEITO FLUIDIZADO

Segundo Kunii e Levenspiel (1969) é possível aplicar várias maneiras de medidas de transferência de massa na fase gasosa em operações de leito fluidizado. Assim, consideraram uma única bolha de volume  $V_b$ , com base na unidade de volume da bolha, expressam os coeficientes de transferência entre a bolha e a nuvem  $(K_{bc})_b$ , entre a nuvem e a emulsão de  $(K_{ce})_b$  e o coeficiente global entre a bolha e a emulsão de  $(K_{be})_b$ . As relações para os citados coeficientes se apresentam na sequência:

$$\frac{1}{(K_{be})_b} = \frac{1}{(K_{bc})_b} + \frac{1}{(K_{ce})_b} \quad (37)$$

Para os quais se expressam as correlações:

$$(K_{bc})_b = 4,5 \frac{U_{mf}}{d_b} + 5,85 \left( \frac{D^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right) \quad (38)$$

$$(K_{ce})_b = 6,78 \left( \frac{\varepsilon_{mf} D u_b}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad (39)$$

### 2.8.1 Transferência de Massa em Catalisadores Sólidos

A difusão interna nos catalisadores sólidos pode ser analisada no nível dos macroporos e também no nível dos microporos (VILLERMAUX E MATRAS, 1973). Na região dos macroporos um componente pode se difundir por vários mecanismos, dentre os quais: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão na superfície e difusão de "Poseuille". A relação entre o diâmetro do poro e o caminho livre percorrido pela molécula é importante para determinar se um desses regimes difusionais prevalece sobre outro. Caso o diâmetro do poro seja muito maior com relação a distancia livre percorrida pelas moléculas, a freqüência dos choques entre estas e as paredes do poro é pequena, ou seja, a resistência predominante é devido ao choque ocorrido entre as próprias moléculas, caracterizando a difusão molecular como regime controlador. À medida que o diâmetro do poro diminui, apresenta-se uma maior freqüência de choques

contra as paredes, ocorre um aumento da resistência á transferência de massa, até um diâmetro limite, no qual o regime controlador passa a ser a chamada difusão de Knudsen.

$$\text{Expressa-se a difusividade efetiva por: } De = \frac{\beta}{\tau} D_m, \quad (40)$$

$$\text{Em que: } \tau / D_m = \frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_K} \quad (41)$$

Sendo  $D_m$ ,  $D_M$  e  $D_K$  os coeficientes de difusão global, molecular e de Knudsen.  $\beta$ ,  $\tau$ , são a porosidade interna e a tortuosidade do catalisador.

A resistência de transferência de massa através do filme fluido externo à partícula é função das condições hidrodinâmicas do sistema. O coeficiente de transferência de massa externo estar relacionado com a taxa de transferência de massa ( $N$ ) e o gradiente de concentração, de acordo com a Equação 42:

$$N = k_f a(C - C^*) \quad (42)$$

Sendo  $C$  a concentração na fase fluida,  $C^*$  a concentração de equilíbrio na superfície do sólido, “ $a$ ” a área superficial por unidade de volume e  $k_f$  o coeficiente de transferência de massa.

## 2.9 MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA AO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

O desenvolvimento do modelo matemático foi aplicado por Pacifico (2009), em regime permanente, com base nos balanços de massa dos componentes presentes no reator de leito fluidizado, concebido segundo a teoria das duas fases distintas escoando simultaneamente no leito. Admite-se uma fase diluída adotada para as bolhas de gás e uma fase densa, adotada para a emulsão das partículas do sólido catalítico (VAN DEEMTER e VAN DER LAAN, 1961; KUNII e LEVENSPIEL, 1969). As Equações de balanço de massa, assim se apresentam:

Para a fase diluída:

$$D_e \frac{dC_{iB}^2}{dz^2} - u_z \frac{dC_{iB}}{dz} - K_{BE}(C_{iB} - C_{iE}) - \sum R_{ijB} = \frac{dC}{dt} \quad (43)$$

Para a fase densa:

$$(1 - \varepsilon_B) D_e \frac{dC_{iE}^2}{dz^2} - (1 - \varepsilon_B) u_z \frac{dC_{iE}}{dz} - \varepsilon_B K_{BE}(C_{iB} - C_{iE}) - (1 - \varepsilon_B)(1 - \varepsilon_{mf}) \sum R_{ijE} = 0 \quad (44)$$

Nestas Equações tem-se que,  $\varepsilon_B$ ,  $1 - \varepsilon_B$ ,  $K_{BE}$ ,  $\varepsilon_{mf}$ ,  $D_e$ ,  $R_{ijB}$  e  $R_{ijE}$  são as frações de bolhas no leito, fração de sólidos na fase de bolha, coeficiente global de transferência de massa, porosidade mínima de fluidização, difusividade efetiva e taxas de reação do componente i nas reações j nas fases diluídas e emulsão, respectivamente.

Segundo Froment (1990) a fração de fluxo total predominante através do leito é considerada para a fase bolha, e o restante para a fase emulsão. Entre ambas as fases ocorre a transferência de massa do gás.

Na saída do reator, ambos os fluxos, com suas respectivas conversões são hipoteticamente misturados para dar uma conversão média de saída. Admite-se não há nenhuma reação na fase bolha e devido à alta velocidade do escoamento, este pode ser considerado como sendo do tipo pistonado.

Segundo Froment (1990) o efeito da difusividade do gás na fase emulsão,  $D_e$ , foi determinado por May (1959), pela distribuição do tempo de residência dos sólidos no leito, assumindo a difusividade efetiva do componente, no gás, como igual àquela no interior do sólido.

VAN DEEMTER (1961) combinou os resultados e medidas da distribuição do tempo de residência, para obter  $k_1$  e  $D_e$ .

## 2.10 ANÁLISE DINÂMICA PELA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DOS TEMPOS DE RESIDÊNCIA (DTR)

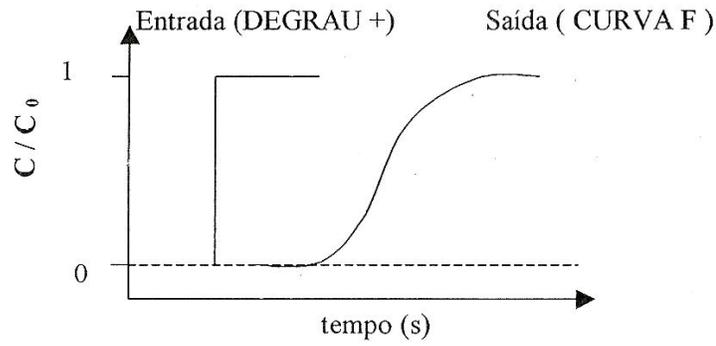
Na análise de escoamentos que desviam do comportamento ideal ( *plug-flow* e mistura perfeita), a técnica dinâmica baseada na análise das curvas de distribuição dos tempos de residências (DTR), para a estimativa de parâmetros de um sistema gasoso, têm sido bastante aplicada. Isto devido a impossibilidade de um mapeamento completo da distribuição das velocidades dos fluidos.

Segundo Villermaux e Matras (1973), a DTR – Distribuição dos Tempos de Residência –  $E(t)$ , consiste na descrição estatística da história, das diferentes frações da mistura circulando no interior de um reator.

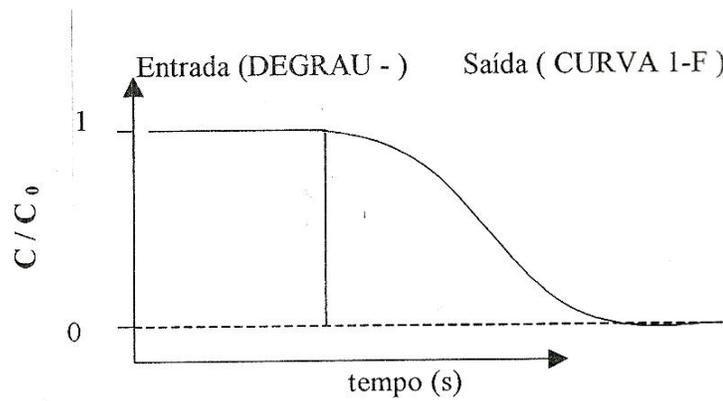
Segundo Moraes (1999) a DTR pode ser determinada através do método estímulo-resposta, o qual pode ser visto em Levenspiel (1982), (FROMENT & BISCHOFF, (1990); FOGLER, (1992); COULSON & RICHARDSON, (1994) apud MORAES, 1999), cuja metodologia consiste em perturbar o sistema, mediante um sinal na entrada e observar como o sistema responde a esta excitação. Esta perturbação é proveniente da adição de um componente, sem perturbar o atual escoamento, com características diferentes do fluido que alimenta o sistema, facilitando a sua quantificação na saída do reator.

Os principais e mais usados tipos de sinais de perturbação são: degrau positivo, degrau negativo e o impulso. O degrau positivo (Figura 2.13) consiste em elevar a concentração do traçador na vazão de alimentação do sistema para um determinado valor, em um exato momento, mantendo-se este valor constante no tempo (regime estacionário) Moraes (1999).

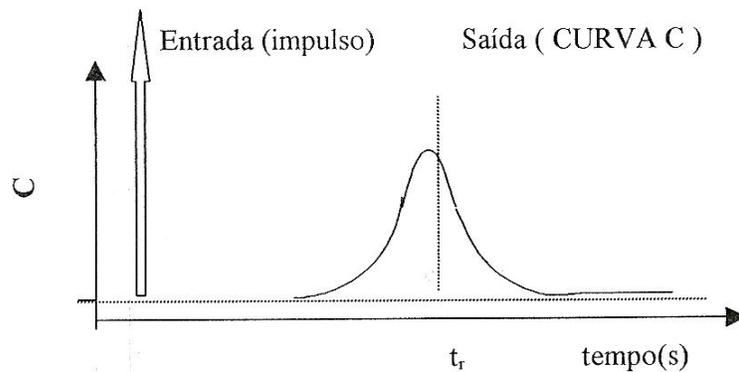
O degrau negativo (Figura 2.14) consiste em diminuir o valor desta concentração para um determinado patamar até atingir um novo estado estacionário. O impulso (Figura 2.15) é representado pela adição de uma determinada quantidade deste gás de referencia, de maneira instantânea.



**Figura 2.13:** Representação gráfica Perturbação/ Resposta (Degrau Positivo)  
Moraes (1999).



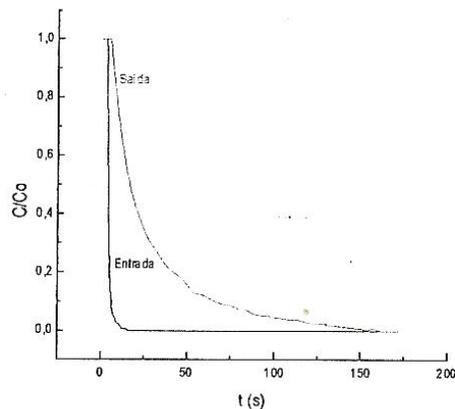
**Figura 2.14:** Representação gráfica Perturbação/ Resposta – (Degrau Negativo)  
Moraes (1999).



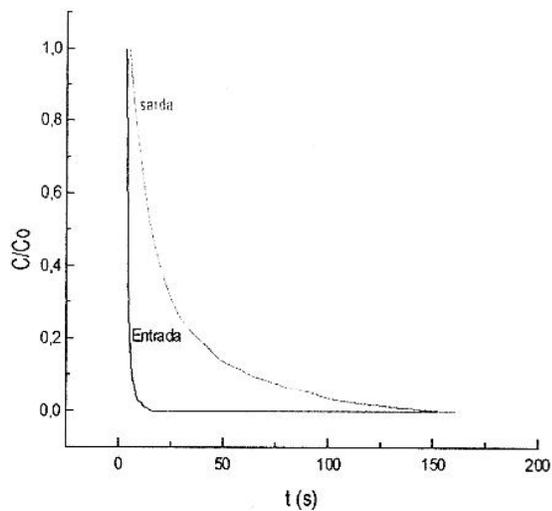
**Figura 2.15:** Representação gráfica Perturbação/Resposta-(Impulso) Moraes  
(1999).

## 2.12 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA EM SISTEMA FLUIDO-SÓLIDO

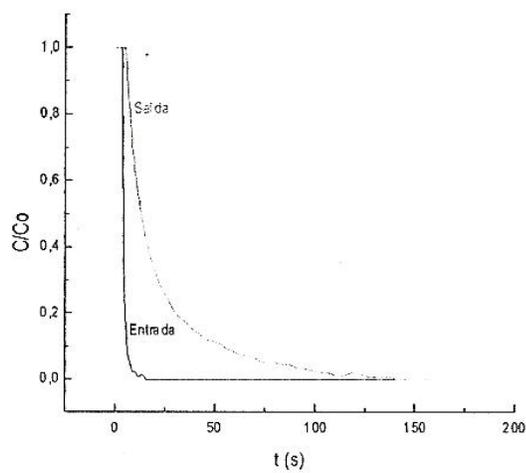
Moraes (1999) aplicou a técnica de distribuição do tempo de residência (DTR) a um processo gás-sólido contínuo a leito-fixado, recorrendo-se inicialmente ao modelo de misturadores em série com interação (MSI), que comporta três parâmetros representativos dos fenômenos de transferência de massa e interação fluido-sólido, e um segundo modelo, do tipo pistão com dispersão axial heterogêneo (PDAH). As Figuras 2.16 a 2.20, foram realizadas por Moraes (1999) em condições isotérmicas (40°C), utilizando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em seu leito fixado, operado na faixa de vazão de 25,10  $\text{cm}^3/\text{s}$  a 45,88  $\text{cm}^3/\text{s}$ , utilizando o modelo (MSI) no processo gás-sólido.



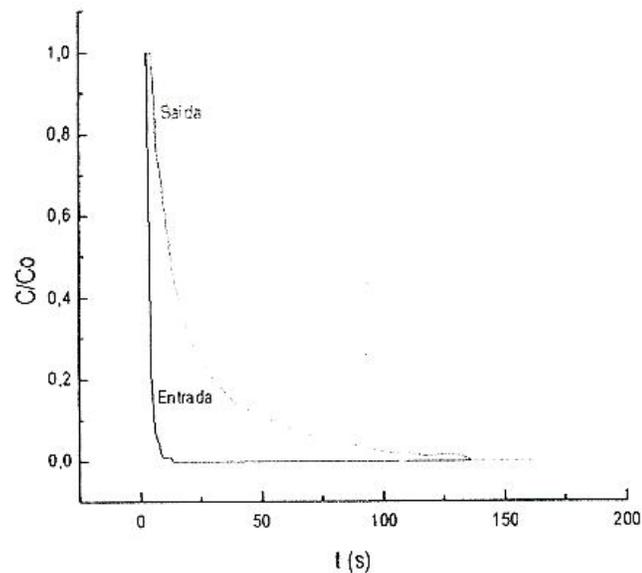
**Figura 2.16:** Perfis dinâmicos de concentração do  $\text{CO}_2$ . Vazão = 29,72  $\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ;  $P=1\text{ atm}$ , Leito fixo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MORAES,1999).



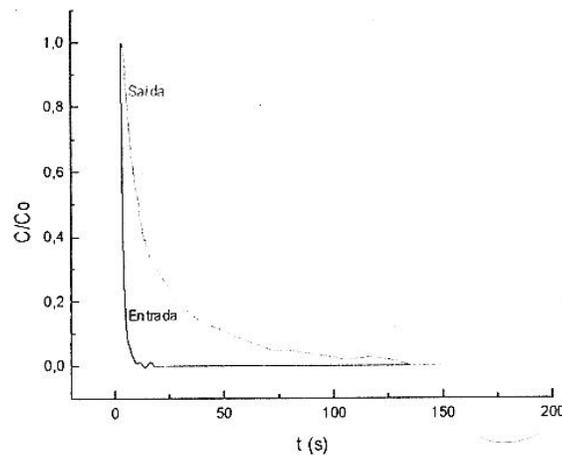
**Figura 2.17:** Perfis dinâmicos de concentração do CO<sub>2</sub>. Vazão = 35,05cm<sup>3</sup>/s, T=40°C; P=1 atm; Leito fixo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MORAES,1999).



**Figura 2.18:** Perfis dinâmicos de concentração do CO<sub>2</sub>. Vazão = 39,56 cm<sup>3</sup>/s, T=40°C; P=1 atm; Leito fixo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MORAES,1999).



**Figura 2.19:** Perfis dinâmicos de concentração do  $\text{CO}_2$ . Vazão =  $44,13 \text{ cm}^3/\text{s}$ ;  $T=40^\circ\text{C}$ ;  $P=1 \text{ atm}$ ; Leito fixo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (MORAES,1999).



**Figura 2.20:** Perfis dinâmicos de concentração do  $\text{CO}_2$ . Vazão =  $45,88 \text{ cm}^3/\text{s}$ ;  $T=40^\circ\text{C}$ ;  $P=1 \text{ atm}$ ; Leito fixo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (MORAES,1999).

Abreu (1998) aplicou a técnica dinâmica experimental de estímulo e resposta para a quantificação da distribuição de tempos de residência (retenção) de um componente traçador gasoso diluído na corrente de fluido que faz contato com um leito fixo de catalisador poroso. A confrontação dos dados obtidos as previsões de modelos representativos dos fenômenos de transferência de massa e interação fluido sólido

possibilita a obtenção de valores dos parâmetros representativos das etapas relativas aos fenômenos citados.

Segundo Abreu (1998), a elaboração de modelos representativos dos fenômenos e propriedades citados, decorrentes de análise detalhada dos processos inter e intrafases em regime transiente em sistema fluido-sólido a leito fixo, converge para a solução de equações diferenciais, nem sempre lineares, redundando em aplicação de metodologia crescentemente complexa. Um modelo que possa representar a dinâmica das interações lineares entre um fluido e um sólido é proposto segundo as seguintes etapas: Análise dos fenômenos no nível do grão sólido poroso: definição da função de transferência relacionando a concentração média na partícula com a concentração na superfície externa desta, e em seguida com a concentração na fase fluida; identificação da contribuição das transferências de massa externa e interna; construção da função de transferência do sistema; proposta de modelo de escoamento para a fase móvel.

Segundo Abreu (1998), a adoção dos procedimentos da dinâmica recorre a construção formal das funções de transferência dos sistemas em estudo. A análise de um processo em operação contínua, com base em informações do tipo estímulo e resposta obtidas através do monitoramento de concentrações ou propriedades de traçadores nele contidos confronta-se às formulações de modelos representativos dos fenômenos em ocorrência sobre a fase móvel e devido suas interações com a fase sólida. Distribuições de tempos de residência (DTR) quantificam o comportamento dinâmico da fase fluida exprimindo no domínio do tempo a função resposta  $E(t)$  resultante da perturbação introduzida na fase móvel na entrada do sistema. A metodologia indica a necessidade da formalização progressiva da função de transferência do sistema  $G(s)$ , em que “s” é a variável de Laplace. Nesta seqüência representa-se para  $E_0(t)$  da fase fluida móvel sua função de transferência  $G_0(s)$ . Na presença de interações da fase fluida móvel com a fase sólida estacionária distribuída uniformemente na fase móvel a função de transferência do sistema torna-se  $G(s) = G_0s [ 1 + M(s) ]$ , na qual  $M(s)$  é uma função de transferência interna que relaciona uma quantidade transiente de um componente retido na fase estacionária ( $n$ ) a uma correspondente quantidade deste mesmo componente contido na fase fluida ( $n$ ).

Segundo Abreu (1998) a conjugação de previsões de modelos com medidas de distribuição de tempos de residência (DTR) tem se mostrado eficiente para a descrição do comportamento das fases fluidas sob escoamento bifásico. Efeitos devidos aos padrões irregulares de escoamento, transferência de massa inter e intrafases e interações

liquido-sólido, dão origem a perfis assimétricos de DTRs. Tal fato pode incidir sobre uma descrição incompleta do comportamento dinâmico do sistema pelo modelo proposto, normalmente fornecendo previsões de perfis mais simétricos. Destaques de caudas de perfis de DTRs são sempre subestimados pelos modelos (MICHELL E FURZER, 1972 ; MATSUURA *et al.* , 1976; YANG *et al.*, 1990 apud ABREU, 1998) .

Segundo Moraes (1999) as previsões obtidas através da aplicação da metodologia dinâmica experimental, associadas as descrições geradas pelo Modelo Pistão com Dispersão Axial Heterogêneo (PDAH), fornecem estimativas dos parâmetros representativos da hidrodinâmica, transferência de massa e interação fluido-sólido. Os valores quantificados destes parâmetros podem ser utilizados para descrição de processos reativos catalíticos, nos quais ocorrem os mesmos fenômenos, conjugados á etapa de interação reativa na superfície do catalisador.

Modelos misturadores associados em série com interação (MSI) que fornece a função de transferência e traduz a dinâmica do processo em um sistema leito fixo gás-sólido utilizando  $\gamma$ -alumina e Cu/ $\gamma$ -alumina, em contato com uma corrente de nitrogênio contendo metano, foi utilizado por Abreu (1998). Na qual, o modelo MSI simula com boa precisão o comportamento dinâmico do componente metano no leito fixo nas temperaturas de 45°C, 65°C e 100°C, sob pressão atmosférica. A fenomenologia do processo destaca transferência de massa intraparticular nos dois níveis da estrutura porosa e interação fluido – sólido. Tempos de transferência de massa quantificados pelas adequações dos modelos as DTRs experimentais , mostram tempos globais na mesma ordem de grandeza para os dois sistemas:  $t_m (\gamma -Al_2O_3) = 0,13s$  e  $t_m (Cu/\gamma -Al_2O_3) = 0,09 s$ , a 100°C. Segundo Abreu (1998) os valores obtidos indicam um pouco de interferência da presença da fase ativa sobre a etapa de transferência de massa.

Os efeitos da interação na superfície, relacionados à adsorção, vão no sentido, salientando-se  $\alpha (\gamma -Al_2O_3) = 1,44$  e  $\alpha (Cu/\gamma -Al_2O_3) = 2,13$ , á 100°C. O detalhamento dos fenômenos de transferência de massa e interação, através da repartição dos tempos de transferência de massa e coeficiente de partição nos níveis macro e microporoso, conduz a identificação da etapa controladora de transferência de massa difusiva.

### 2.13 METODOLOGIA DOS MOMENTOS

Os momentos de primeira e segunda ordens são de especial interesse, identificando-se ao tempo de retenção de componente no sistema  $\mu_1 = t_R$  e a variância  $\mu_2 = \sigma^2$  que indica a contribuição da dispersão resultante da distribuição dos tempos de residência.

Perturbações do tipo degrau sugerem a utilização da função experimental  $F(t)$  relacionada á  $E(t)$  através de:

$$F(t) = \int_0^{\infty} E(t) dt \quad (45)$$

Assim o tempo de retenção e a variância são expressos por,

$$t_R = \mu_1 = \int_0^{\infty} t dF(t) \quad (46)$$

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \int_0^{\infty} (t - t_R)^2 dF(t) \quad (47)$$

Equações 48 e 49 são deduzidas no Anexo 5.

O procedimento experimental utilizado pelo método das duas medidas, contornando erro devido ás perturbações realizadas na alimentação das fases fluidas afluentes para o sistema , é adotado e os momentos das DTRs do fluido no leito, em contato com o sólido poroso, são identificados pelas relações seguintes:

$$t_R = t_{Rs} - t_{Re} \quad (48)$$

$$\sigma^2 = \sigma_2^2 - \sigma_E^2 \quad (49)$$

Com E e S, significando posições na entrada e saída do leito fluidizado.

Os momentos obtidos com base nos dados experimentais podem ser identificados com os momentos da função de transferência  $G(s)$  do modelo representativo do comportamento dinâmico do comportamento fluido do sistema. Segundo Van der Laan (1957) tem-se,

$$\mu_n = \lim_{s \rightarrow 0} [(-1)^n \frac{d^n G(s)}{ds^n}] \quad (50)$$

Os dois primeiros momentos da DTR são derivados e evidenciados pelas relações:

$$t_R = \lim_{s \rightarrow 0} [-\frac{dG(s)}{ds}] \quad (51)$$

$$\sigma^2 = \lim_{s \rightarrow 0} \{ \frac{d^2 G(s)}{ds^2} - [\frac{dG(s)}{ds}]^2 \} \quad (52)$$

## 2.14 PRINCÍPIOS DA RADIAÇÃO GAMA

### 2.14.1 Detectores Cintiladores

O contador de cintilação se baseia na propriedade que têm certas substâncias de transformar a energia da radiação incidente em quanta luz. Os quanta luz, por sua vez, ao incidir no fotocátodo, vão liberar elétrons, que vão produzir elétrons secundários até um fator de multiplicação de  $10^5 - 10^7$  KELLER (1981).

O número de quanta luz produzidos no cintilador e o conseqüente número de elétrons liberados no fotocátodo depende da energia da radiação incidente. Então, é possível medir o número e também a energia das partículas. Como vantagens do contador de cintilação, pode-se enumerar, tempo morto baixo, duração ilimitada, proporcionalidade entre energia e impulso e alta eficiência para quantum-gama(40-100% dependendo da energia). A desvantagem nesse tipo de contador é, sobretudo, o preço elevado do sistema eletrônico, que aumenta o custo do mesmo KELLER (1981).

Como cintiladores são usados cristais de substâncias orgânicas e inorgânicas, soluções orgânicas líquidas e gases nobres sob pressão. As condições desejáveis num equipamento desse tipo são: alto rendimento de fluorescência e baixa fosforescência, transparência para a luz emitida, curta duração do estado excitado ( $10^{-6} - 10^{-9}$  s) e uma distribuição do espectro da luz emitida de forma que no fotocátodo se obtenha uma resposta sensível a essa distribuição.

ZnS ativado como Ag é usado desde 1908, especificamente para medidas da radiação-alfa. O cristal único de uma determinada substância é difícil de se obter; na maioria das vezes, é utilizado na forma de pó, o que já não é apropriado para espectroscopia-alfa.

Cristais de CsI ativado com 1% de Tl são fabricados para a espectroscopia-gama, mas nesse campo são utilizados especialmente cristais de NaI (Tl), cujo comportamento se aproxima de um cristal puro. São necessários cuidados com o NaI, por ser o mesmo higroscópio; o cristal deve ser selado dentro de uma cápsula KELLER (1981).

A interação da radiação – gama com a matéria é diferente da interação das radiações alfa e beta. Na interação de partículas carregadas elas transferem sua energia para os elétrons das camadas eletrônicas em muitos processos. Na interação do quantum-gama, em um único processo, toda energia, é transferida, pelo menos uma grande fração da energia. Apesar disso, a radiação-gama, tem muito mais capacidade de penetração do que as partículas carregadas, devido a sua interação com a matéria ser muito menor.

Como no caso da radiação-beta, a medida da absorção da radiação-gama vai produzir uma curva exponencial (Equação 53):

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (53)$$

Com a diferença de que aqui, a equação é estritamente obedecida. A capacidade de penetração da radiação –gama é uma característica usualmente dada em meia-espessura do absorvedor ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ). A meia espessura é aquela espessura do absorvedor que reduz á metade da intensidade inicial de uma determinada fonte radioativa. Sete meias espessuras reduzem a atividade a 1% da atividade inicial, 10 meias-espessuras reduzem a mais ou menos 0,1%. Uma comparação bem clara da capacidade de penetração dos diversos tipos de radiação é a seguinte: Para uma energia de 1 MeV, uma partícula-alfa será absorvida totalmente por  $8 \text{ mg}/\text{cm}^2$  de absorvedor, ou seja, por uma folha de papel fino. Uma partícula-beta necessitará de  $480 \text{ mg}/\text{cm}^2$  de absorvedor, ou seja, um livro fino. A radiação – gama, atravessando um absorvedor com  $220 \text{ g}/\text{cm}^2$ , ou seja, um dicionário de 24 volumes, perderá apenas  $10^{-6}$  da sua intensidade inicial KELLER (1981).

A absorção da radiação-gama é devida a três processos de natureza física diferentes: o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares (Equação 54). O coeficiente de absorção total  $\mu$  é definido por:

$$\mu = \mu_f + \mu_c + \mu_p \quad (54)$$

Pode-se reconhecer que o coeficiente total de absorção é fortemente dependente do número atômico. O chumbo apresenta valores bem mais alto de  $\mu$  na região de altas energias, se comparado a absorvedores de números atômicos mais baixos. Isso é uma consequência da pequena produção de pares nesses absorvedores.

Em cada região de energia o chumbo é o melhor absorvedor para quanta-gama, sendo que apresenta uma absorção mínima em 3,5 MeV devido às absorções parciais  $\mu_f$ ,  $\mu_c$ , e  $\mu_p$  serem dependentes da energia.

Além dessa interação da radiação-gama com a matéria, ocorre nas interações do quanta-gama de alta energia a indução da reação nuclear. Em consequência da pequena seção de choque dessa reação, ela praticamente não é causa de decréscimo da intensidade da radiação-gama. No entanto, essa reação pode levar a formação de produtos secundários que, durante uma irradiação num reator, não sejam desprezíveis KELLER (1981).

## 2.15 APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Segundo Dantas *et al.* (2008), tomografia de radiação gama computadorizada é a técnica mais competitiva para medições de distribuição radial e axial do catalisador, a fim de diagnosticar o reator de leito fluidizado e validar modelos multifásicos de dinâmica de fluidos no FCC – Processo Fluido de Craqueamento do Catalisador. Para manter esta posição, muito desenvolvimento instrumental sofisticado para se conseguir a principal rota foram feitos. Caminhos alternativos, por exemplo, para melhorar os parâmetros, resolução de densidade tomográfica, resolução espacial e resolução temporal, utilizando uma dupla técnica de energia gama.

A resolução temporal é provavelmente o parâmetro mais questionável na radiação gama, enquanto a concorrência entre outras técnicas são considerados. Medições de resolução de densidade no reator de leito fluidizado é realizado, por meio de um procedimento específico. A resolução espacial é muitas vezes definida pela PSF – *Point Spread Function*.

$$PSF = \frac{1}{M} [D^2 + (M - 1)^2 s^2]^{1/2} \quad (55)$$

Onde D e M são a abertura do colimador do detector e o fator de ampliação, que representa a razão da distância fonte-detector e a distância fonte-objeto e S é o tamanho da fonte. Por meio da Equação 55, o valor PSF é calculado e comparado com a espessura do feixe e a abertura do colimador do detector. Uma resolução espacial máxima é derivada do teorema de amostragem e a taxa de Nyquist. A FWHM - full width at half maximum é também necessária para calcular a distância mínima de dois objetos, pode ser definida como resolução espacial. Avaliação FWHM saiu de um dilema lógico e, portanto, a largura equivalente (a área do perfil da linha dividido pela altura do pico) para os critérios de cálculos de resolução. Certamente, o desenvolvimento em recentes gerações tomográficos trouxeram novas definições geométricas e conceitual para a resolução espacial.

Segundo Dantas *et al.* (2008), a qualidade da imagem exige que pelo menos duas amostras por largura do feixe fossem tomadas. Essa regra é baseada na teoria de que uma função é a banda-limitada se todas as suas frequências do erro em uma banda, a taxa de amostragem deve exceder a taxa de Nyquist. Pela reconstrução radial de distribuição de catalisador no experimento do reator de leito fluidizado circulante, surgem algumas questões como o número de projeções versus erros na reconstrução da imagem. Investigações a saber se um número menor de projeções seria suficiente para a reconstrução de uma simetria do objeto, certamente são de interesse. A próxima questão é quão preciso é a aproximação de simetria do riser para o fluxo de catalisador, em medidas de transição gama. A reconstrução matemática por meio de três projeções em um único sistema fonte - detector é dado por Azzi *et al.* (1991). Alta resolução não é muitas vezes necessários para o mapeamento de catalisador, mas, com certeza, dar suporte para a análise do *riser* em algumas projeções com tomografia de feixe único .

### 2.15.1 Resolução de Densidade

De acordo com Poisson, na radiação, para aumentar precisão de um número maior de contagens é necessária alcançá-la de duas maneiras, um longo tempo ou alta intensidade da fonte. A fonte mais forte aumenta a taxa de contagem, que é limitada

pelo equipamento nas condições de trabalho. Na tomografia de feixe, o tempo de contagem multiplicado pelo número de trajetórias de raios gama, dá o tempo para uma projeção e a resolução temporal leva em conta o número de projeções necessárias para gerar uma imagem (DANTAS *et al.*, 2008).

A densidade média catalítica  $\rho_i$  (g/cm<sup>3</sup>) em uma radiação gama é dado por (Bertolomew e Casagrande ,1957) , e baseado na Equação de Beer – Lambert.

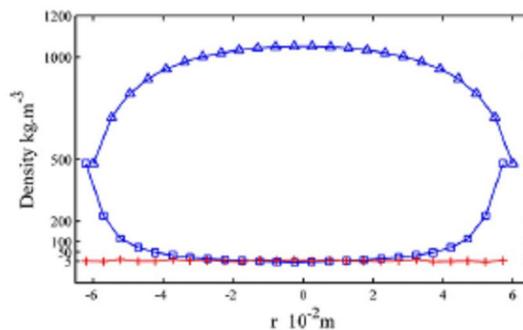
$$\rho_i = \frac{1}{\mu_m D_{INT}} \ln \frac{I_V}{I_F} \quad (56)$$

Onde  $\mu_m$  (cm<sup>2</sup>/g) representa o coeficiente de atenuação mássico, D (cm) o diâmetro interno do reator,  $I_V$   $I_F$  (contagens por segundo) são as intensidades gama num vazio e sob condição de fluxo ascendente, respectivamente. A razão das intensidades  $I_V / I_F$  são medidas pela varredura e, em seguida,  $\rho_i$ , será um vetor dos valores de densidade média, onde i é o número de trajetórias raios gama. Para determinar a resolução da densidade, a razão mínima intensidade gama  $I_V / I_F$  para ser detectados e medidos em um reator fluidizado tem que ser conhecido. A razão mínima de intensidade pode ser definida aplicando o  $L_D$  - limite de detecção, definido por Currie. Neste caso, os dois sinais das intensidades  $I_V$  e  $I_F$  têm de ser levados em conta. Um critério de comparação estatística é aplicado para o significativo da diferença entre as duas médias,  $I_V$  e  $I_F$ , dada pela estatística teste-*t student*. Por meio deste teste as duas intensidades são significativamente diferentes de um nível de significância de 0.05. Então, a densidade mínima do catalisador calculado pela Equação 56, mostra-se a concordar com o valor obtido utilizando o critério de limite de detecção. Também para a resolução temporal, a razão mínima de intensidade gama  $I_V / I_F$  será uma referência para o tempo de contagem em condições de medição. O desvio padrão é uma medida de resolução de densidade, e para a medição da densidade específica como nos experimentos de calibração é claramente compreendido. Um experimento para medir a distribuição da densidade de uma forma bem definida como uma meia-lua, feito de alumínio puro colocado no interior do reator de leito fluidizado circulante é realizado, ver Figura 2.21. Tomando estreita as etapas de varredura na ordem de  $1 \times 10^{-3}$  m seria possível medir a resolução de densidade e sua correlação com a resolução espacial. O comprimento L do objeto

escaneado é calculado pela Equação 57, a equação de Beer-Lambert adapta as medidas de intensidades  $I_V$ ,  $I_F$  no reator de leito fluidizado circulante.

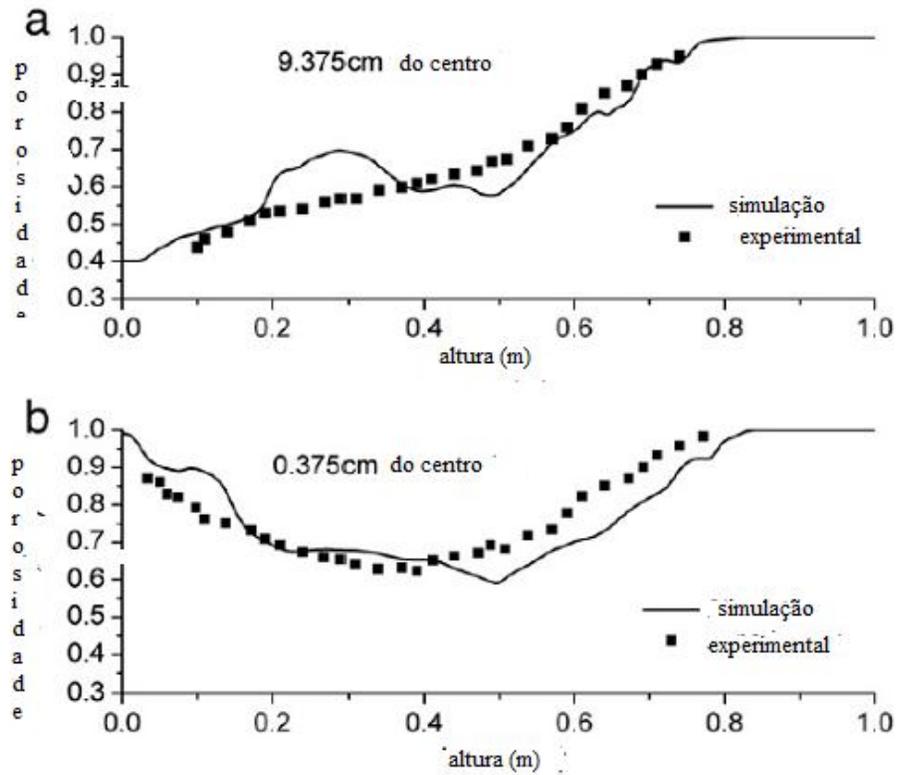
$$L = \frac{1}{\mu_L} \ln \frac{I_V}{I_F} \quad (57)$$

Donde vem,  $\mu_L$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) é o coeficiente linear de atenuação.



**Figura 2.21:** Distribuição de densidade do alumínio meia lua versus intervalos de varredura  $r$ . A densidade é dada em triângulos, quadrados é o seu desvio-padrão (DANTAS *et al.*, 2008).

(HUANG *et al.*, 2013), realizaram um trabalho, em reator de leito fluidizado borbulhante, em seu perfil axial e radial, da porosidade em função do comprimento do reator. A Figura 2.22, detalha este trabalho, apresentando uma comparação dos perfis axiais da porosidade, para duas posições horizontais diferentes a partir do centro. Modelos de dois fluidos foram realizados por (PATIL *et al.*, 2005), o perfil axial da porosidade em 0,375 m do centro, concorda bem com os dados experimentais, na parte superior do leito, prevê uma porosidade um pouco acima, em relação a parte inferior do leito. Por outro lado, á 9,375 cm, a partir do centro, mas próxima á parede do reator, há um aumento de sua porosidade com a altura do reator. A discrepância entre simulação e os resultados experimentais, podem serem resultados, nos erros de simulação ou mesmo incertezas experimentais.



**Figura 2.22:** Comparação do perfil axial da porosidade, para duas diferentes posições horizontais: (a) 0,937 cm e (b) 0,375 cm do centro. Condições: Altura do leito fluidizado  $H_L = 1$  m, diâmetro interno do leito  $D_{int} = 0,57$  m, diâmetro da partícula  $d_p = 5 \times 10^{-4}$  m, densidade da partícula  $\rho_s = 2660$  Kg/m<sup>3</sup> (HUANG *et al.*, 2013).

## CAPÍTULO 3.0 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O desenvolvimento do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono recorre à realização de etapas experimentais de formulação do catalisador selecionado Ni(6,0 % em massa)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) e de suas aplicações em reator de leito fluidizado. Modelagens, ajustes de modelos concebidos e simulações são utilizados com vistas ao estabelecimento de previsões de funcionamento do processo em reator de leito fluidizado.

### 3.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

#### 3.1.1 Suporte alumina

A  $\gamma$ - $Al_2O_3$  é utilizada como suporte do catalisador, tratando-se de um óxido básico do alumínio, de massa molar elevada (PM = 101,96 g/mol), insolúvel em água, e com potencial hidrogeniônico conferido em solução (pH) variando em torno de 9,0 a 10,5 em solução aquosa. Possui massa específica de 2,41 g/cm<sup>3</sup>. Tem elevado ponto de fusão (2.343 K), fato este que justifica sua utilização em processos químicos submetidos a altas temperaturas.

#### 3.1.2 Metodologia de Impregnação de Precursor da Fase Ativa no Suporte Catalítico

O catalisador de níquel Ni(6,0 % em massa)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  foi preparado pela impregnação suporte catalítico mencionado através do emprego de uma solução 0,25M do sal de nitrato de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Aldrich 99,999). O pH da pasta formada pelo sal precursor e pelo suporte foi ajustado com uma solução tampão de hidróxido de amônio e ácido nítrico 1M e em seguida levada ao rotaevaporador e impregnado durante 3 horas e 30 minutos na temperatura de 353K e rotação constante de 50 rpm. Após o período de impregnação, elevou-se a temperatura do rotaevaporador para 393K, por 3 horas e 30 minutos até a completa secura. A amostra Ni(6,0 % em massa)/  $\gamma$ - $Al_2O_3$  impregnada foi seca em estufa durante 24 horas e em seguida calcinada *in situ* por 5 horas em atmosfera de argônio, sob um fluxo constante de 300 cm<sup>3</sup>/min, a uma

temperatura de 973 K, e reduzida *in situ* sob fluxo constante de 300 cm<sup>3</sup>/min, de argônio e hidrogênio, à uma razão 1/1, por 2 horas.

## 3.2 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR

O material catalítico formulado e empregado no presente trabalho foi analisado e caracterizado para determinação de suas características físico- químicas.

As técnicas e métodos de caracterização empregadas foram as seguintes: análise textural, feita pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET-N<sub>2</sub>), Espectroscopia de Absorção atômica (EAA), Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e Análise Elementar.

### 3.2.1 Área Superficial Específica e Volume dos Poros.

As áreas superficiais específicas e os volumes de poros foram determinados pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET-N<sub>2</sub>). Os experimentos foram realizados em um da equipamento *Surface Area e Pore Sizer Analyzer Quantachrome Nova*, modelo 1000, no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da Universidade Federal de Pernambuco. As amostras foram previamente ativadas na temperatura de 573K e conduzidas à temperatura de criogenia, utilizando o nitrogênio líquido, o qual possui ponto de ebulição de -195,8°C sob 1 atm de pressão, condições em que se processa a adsorção do gás sobre o material sólido.

### 3.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

O método que utiliza o *Energy Dispersive X-ray Detector* (EDX ou EDS) recorre a um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Tem como princípio a utilização de um feixe de elétrons que incide sobre determinado material proporcionando que os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes sejam excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para suas

posições iniciais, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro dos raios-X.

Os sistemas de MEV equipados com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) possibilitam a determinação da composição química pontual das fases que compõem os materiais, sendo o EDS, ferramenta indispensável na caracterização e distribuição espacial de elementos químicos. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquela amostra. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição atômica em amostras de tamanhos muito reduzidos ( $<5 \mu\text{m}$ ), permitindo uma análise quase que pontual.

Além dos espectros, o sistema MEV-EDS realiza análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem capturada da amostra e gera também mapa dos elementos sobre a imagem obtida. A Figura 3.1, mostra um sistema MEV-EDS.



**Figura 3.1:** Imagem de um sistema MEV-EDS.

### **3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

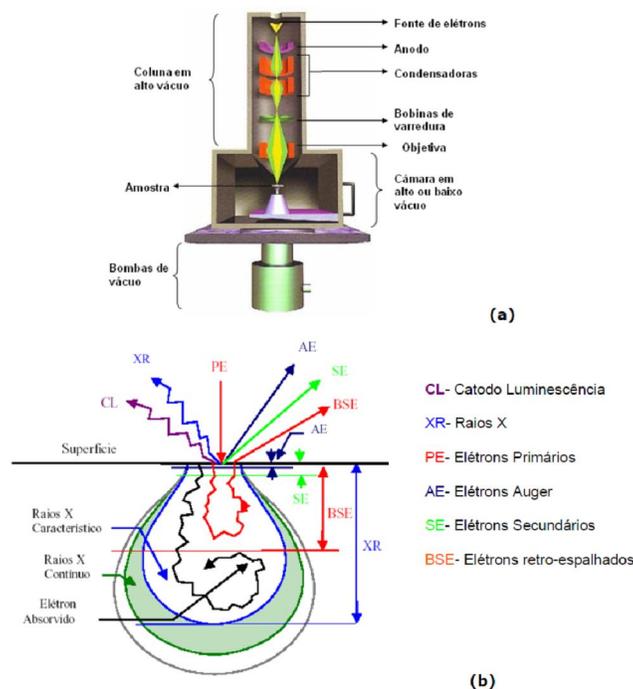
O MEV é uma ferramenta padrão para inspeção e análise utilizada em diversas áreas de pesquisa desde a área de materiais até a área biológica. Na indústria de

semicondutores, em medidas de caracterização para a microeletrônica, existe um conjunto de métodos que oferecem alta resolução e alta precisão. Estes métodos são baseados fundamentalmente na interação da matéria com os elétrons incidentes e a emissão de ondas ou partículas (fótons, elétrons, íons, átomos, nêutrons, fônons).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons, gerados dentro da coluna de alto vácuo, por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra.

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

Um sistema de bombas proporciona o vácuo necessário tanto na coluna de elétrons como na câmara da amostra. Uma parte importante da câmara da amostra é a que permite mover a amostra debaixo do feixe de elétrons e examinar o ângulo exigido pelo feixe. O feixe de elétrons, feixe primário, interage com a amostra resultando, entre outros efeitos, emissão de elétrons secundários, uma corrente de elétrons refletidos, condução induzida pelo feixe e freqüentemente, cátodo luminescência. A Figura 3.2a mostra uma representação esquemática da coluna do MEV e a Figura 3.2b mostra em detalhes a profundidade das interações do feixe de elétrons com a amostra e as radiações geradas como resultado do espalhamento.



**Figura 3.2:** Representação esquemática da coluna do MEV (a) e da interação dos elétrons com a matéria (b).

### 3.2.4 Difração de Raio -X (DRX)

A amostra do catalisador formulado foi submetido à análise por difração de raio-X para a identificação de cada uma de suas fases sólidas. O difratograma de raio-X foi obtido em um difratômetro Siemens, modelo D-5000 utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ), com varredura de  $2\theta$  variando entre  $0^\circ$  a  $100^\circ$  com passo de  $0,05^\circ$  e velocidade de 3s por passo.

### 3.2.5 Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)

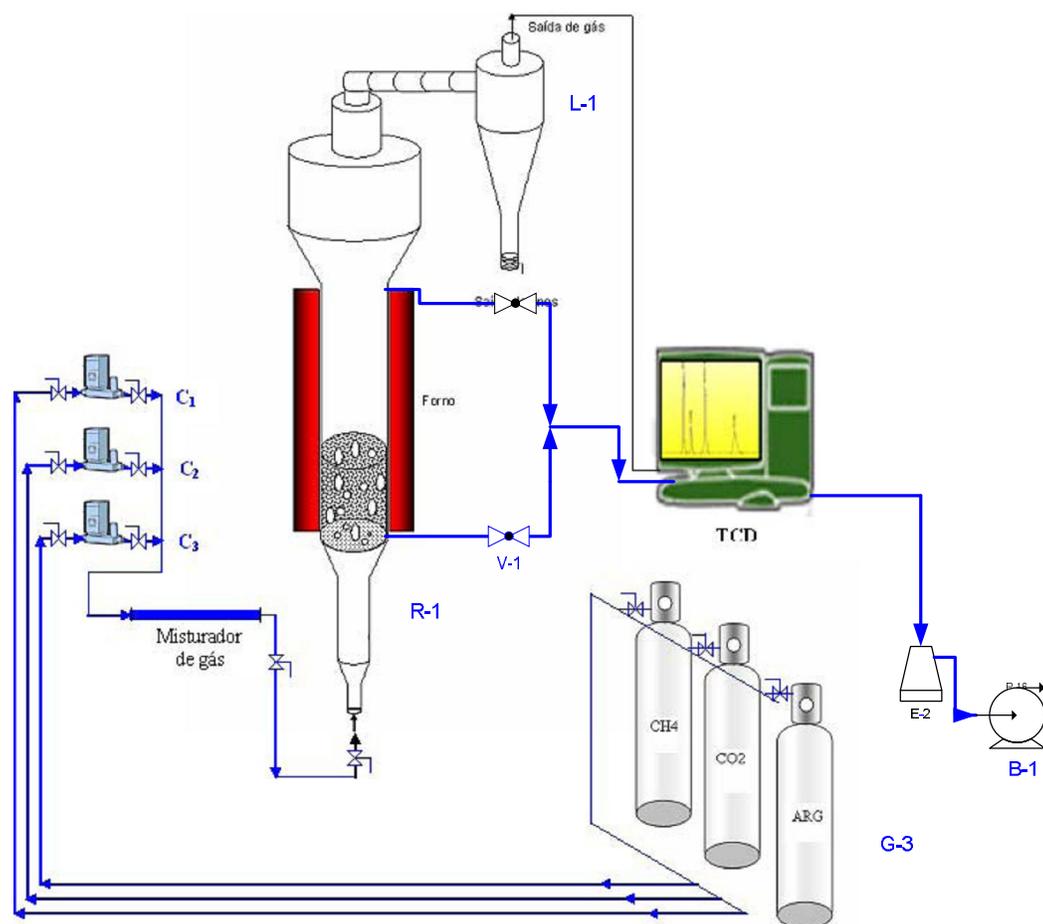
O teor de níquel metálico incorporado ao suporte catalítico de gama alumina pura foi investigado por espectrofotometria de absorção atômica. O equipamento utilizado no ensaio foi um espectrofotômetro CG de, modelo CG-7500 utilizando lâmpada padrão para o níquel e um espectrômetro de fluorescência de Raio-X Rigaku, modelo RIX-3000, equipado com tubo de Rh.

### 3.3 MATERIAIS E METODOLOGIA DINÂMICA DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA (DTR)

Com vistas ao desenvolvimento de experiências dinâmicas em reator de leito fluidizado, para fins de estimação de parâmetros físicos operacionais do sistema, foram utilizadas e aplicados materiais, instalações e procedimentos de contato gás-sólido, mantendo-se condições isotérmicas e operando-se em regime de vazões fixas para a fase gasosa diluente.

#### 3.3.1 Montagem Experimental

A montagem experimental do sistema operacional em leito fluidizado gás-sólido foi composta pelos seguintes dispositivos: um reator de leito fluidizado, e uma bomba de vácuo, um computador conectado ao cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica (TCD), um cilindro de gás argônio (Ar), um cilindro de gás dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e um cilindro de metano ( $\text{CH}_4$ ). O esquema de montagem está descrito na Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Representação esquemática do sistema leito fluidizado. Dispositivos para aquisição dos dados segundo a aplicação da técnica de distribuição do tempo de residência (DTR).

Na sequência as legendas dos dispositivos:

R-1- Reator de leito fluidizado

V-1- Válvulas globo

G-3 – Cilindros de gases

C-1,C-2,C-3- Controladores de fluxos mássicos referente aos gases

B-1 – Bomba de vácuo (-100mmHg)

E-2 – Kitassato (1000mL)

L-1 – Ciclone do reator de leito fluidizado

### 3.3.2 Características geométricas do reator de leito fluidizado e as propriedades do material particulado

O reator de leito fluidizado utilizado nas operações possui as dimensões, constantes na Tabela 3.1, e as propriedades do material particulado na Tabela 3.2.

**Tabela 3.1:** Principais características geométricas e operacionais do reator de leito fluidizado.

Parâmetro	Descrição	Valor
$H_{TR}$ (cm)	Altura total do reator de leito fluidizado	224.4
$D_{INT}$ (cm)	Diâmetro interno do reator (zona de reação)	3.8
$H_{FE}$ (cm)	Altura do forno elétrico	75
$z$ (cm)	Altura do leito fluidizado (zona de reação)	80
$Ac$ (cm <sup>3</sup> )	Volume do reator de leito fluidizado	11.34

**Tabela 3.2:** Propriedades do suporte alumina Catalox SBa-200, fornecido pela SASOL.

Propriedades Físicas	Unidades	Catalox-SBa-200
Peso Molecular	g/mol	101,96
Densidade no leito empacotado	g/L	1000
Densidade no leito fluidizado	g/L	800
Tamanho da Partícula	$\mu$ m	45
Área Superficial (BET)	m <sup>2</sup> /g	200
Volume dos Poros	mL/g	0.50
Raios dos Poros	Nm	10
Estabilidade Térmica		
Área Superficial:	m <sup>2</sup> /g	15

---

24h\1100°C		
Área Superficial:	m <sup>2</sup> /g	5
24h\1200°C		

---

### 3.3.3 Descrição do Procedimento Dinâmico Experimental

O procedimento experimental, recorrendo ao método dinâmico “estímulo-resposta”, segundo a técnica das duas medidas, obedeceu a seguinte sequência:

- I- Alimenta-se o reator de leito fluidizado, com 300g de alumina, conecta-se as saídas de gases do sistema a um detector de condutividade térmica. Mantém-se a temperatura ambiente (30°C).
- II- Na sequência, alimenta-se o reator com o gás argônio, o qual deve estar presente em cerca de 95% em volume, em mistura Ar e CO<sub>2</sub>, e em seguida, verifica-se a linha de base estacionária, e procede-se o experimento alimentando-se com o traçador (5% em volume, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), verificando-se uma nova linha de base estacionária.
- III- Em seguida, com a ajuda de uma válvula ON-OFF, interrompe-se abruptamente a vazão do traçador (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), dando início a aquisição de dados dinâmicos em função do tempo de aquisição. Devido à supressão destes gases traçadores, espera-se assim, atingir-se uma nova linha de base, que representa um novo sistema estacionário sem a presença dos gases (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>). Procede-se assim ao processo de aquisição dos dados da distribuição do tempo de residência (DTR).

## 3.4 MATERIAIS E METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DO PERFIL AXIAL EM TOMÓGRAFO DE RADIAÇÃO GAMA NO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

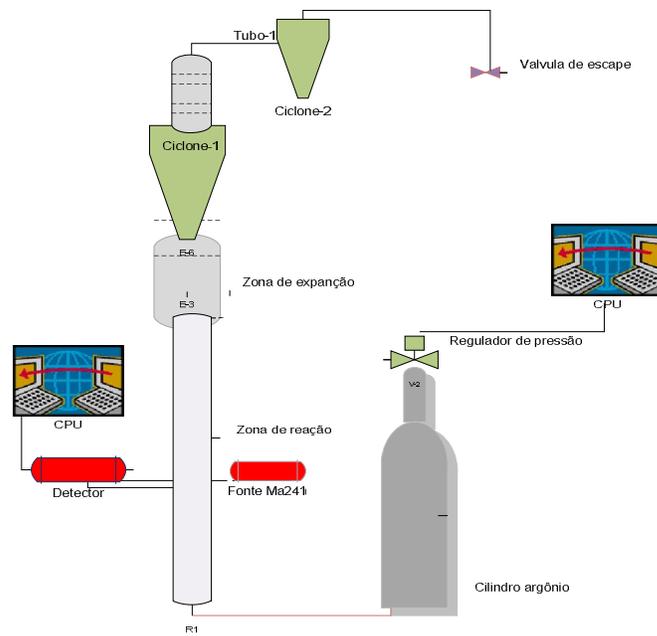
Com vista, a obtenção mais detalhada da hidrodinâmica, em perfil axial de um reator de leito fluidizado, foram utilizados métodos de análise por radiação gama, utilizando um detector com cintilador NaI(Tl) e uma fonte de <sup>241</sup>Am, parâmetros

importantes, como a porosidade e a densidade ao longo do comprimento do reator, foram investigados.

### 3.4.1 Montagem Experimental

De acordo, com a Figura 3.4, para os teste experimentais, de obtenção dos perfis axiais do reator de leito fluidizado borbulhante, foram utilizados, um detector cintilador NaI(Tl), conectado a um software *Gamma Acquisition and Analysis, com left marker 49 Kev e Reght Marker 70 Kev*, uma fonte de  $^{241}\text{Am}$ , um cilindro de argônio, um transdutor digital, um reator onde têm-se na zona de reação, como material um tubo de vidro, na zona de expansão, como material acrílico, um controlador da marca Alborg, acoplado a um CPU, com software adequado, um sistema de elevação do detector e da fonte. Considerando o reator carregado com 175 g de  $\gamma$ -alumina, e a altura do reator na zona de fluidização de 110 cm, foram feitas varreduras no intervalo de 10 cm, totalizando 10 pontos no eixo axial do reator, para cada vazão utilizada. Foram alternadas quatro vazões diferentes do gás de alimentação argônio, nos quais foram 400, 500, 600 e 700  $\text{cm}^3/\text{min}$ . As vazões de 400 e 500  $\text{cm}^3/\text{min}$ , foram analisadas mais próximas à parede do reator, e as vazões 600 e 700  $\text{cm}^3/\text{min}$ , foram analisadas no centro do reator.

A Figura 3.5 mostra a imagem do sistema, reator leito fluidizado - detector raios-gama, utilizando como atenuador o sólido  $\gamma$ -alumina. A Tabela 3.3 mostra as dimensões geométricas do reator leito fluidizado no seu sistema radioativo.



**Figura 3.4:** Esquema do processo de montagem do sistema de detecção por radiação gama em reator de leito fluidizado borbulhante.



**Figura 3.5:** Imagem do sistema detecção por raios gama no reator de leito fluidizado borbulhante.

**Tabela 3.3:** Dimensões geométricas do reator de leito fluidizado borbulhante, compostos por material vidro/acrílico, aplicado na detecção por radiação gama.

Dimensões do reator	Unidade (cm)
Altura total do reator (material acrílico/vidro)	205
Altura zona de reação (material vidro)	110
Altura zona de expansão (material acrílico)	25
Diâmetro interno do reator, na zona de reação (material vidro)	3
Espessura da parede do reator, na zona de reação (material vidro)	0,3
Diâmetro da zona de expansão (material acrílico)	10

### 3.4.2 Descrição do Procedimento Experimental

Com o intuito de obtermos uma análise mais detalhada da hidrodinâmica das partículas sólidas ao longo do reator. Utilizamos um sistema para elevação do detector e da fonte, marcando a zona de fluidização de altura total de 110 cm, a cada 10 cm, totalizando 10 pontos, ao longo do leito fluidizado. Foram feitas, a cada ponto, 3 varreduras, para cada vazão, com o intuito de ser aplicado teste estatístico. Neste experimento, foram realizados 4 vazões diferentes, garantindo, para cada uma delas, a fluidização do leito. O gás aplicado neste experimento foi argônio, sendo injetado na base do leito, utilizando para controle de fluxo, um controlador da marca Alborg, conectado a um software, instalado no CPU. Para detalhamento dos fluxos ascendente e descendente das partículas sólidas, foram feitas varreduras no centro do leito fluidizado, nas respectivas vazões 600 e 700 cm<sup>3</sup>/min, e mais próximas à parede do leito, nas vazões 400 e 500 cm<sup>3</sup>/min de gás argônio.

### 3.4.3 Escolha do Detector

A radiação gama pode ser medida através de detectores “Geiger-Müller” e cristais de cintilação, por isso é necessário considerar as limitações para a aplicação de cada um. Importantes fatores a serem considerados em relação às limitações são

sensibilidade aos raios gama, temperatura, flutuações da voltagem, vibração, custo inicial e tempo de vida útil. Os detectores Geiger-Müller tem a vantagem de serem mais simples, entretanto, os cristais de cintilação tem uma maior sensibilidade aos raios gama, por isso os cintiladores são preferíveis para detecção de raios gama (VEERA, 2001).

Na tomografia gama, dois parâmetros são importantes na escolha do detector, eficiência de cintilação e resolução. Alta eficiência é necessária para reduzir a atividade da fonte, e resolução para diferenciar energias próximas (VEERA, 2001).

O detector de NaI(Tl), possui eficiência de cintilação relativa de 100%, em comparação com outros detectores. O detector de Germânio-Lítio (Ge(Li)), é o que apresenta a melhor resolução. A relação eficiência de conversão x resolução, o detector de NaI(Tl), é o que apresenta o melhor resultado, por esse motivo, o cintilador de cristais de NaI(Tl) é o mais comumente aplicado para a medição de fontes gama monoenergéticas (VEERA, 2001).

### 3.5 DESENVOLVIMENTO OPERACIONAL DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

O desenvolvimento operacional do processo de reforma metano-CO<sub>2</sub>, com o catalisador Ni(6,0 % em massa) / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, envolve o domínio das operações, através de medidas físicas, sob condições não reativas e segundo o processamento reativo do metano com o dióxido de carbono.

#### 3.5.1 Condições Operacionais do Sistema em Leito Fluidizado

A operação do sistema sob condições estáveis de fluidização exigiu avaliações físicas preliminares às operações catalíticas de reforma metano-CO<sub>2</sub>. Procederam-se assim, medidas de curvas de fluidização, medindo-se a perda de carga no leito em variando-se de forma crescente a vazão da fase gasosa.

A velocidade mínima de fluidização foi obtida experimentalmente, através de medidas de perda de carga em função da variação da velocidade do fluido em contato com o leito particulado. Valores da perda de carga no leito fluidizado foram fornecidas por um transdutor digital e uma coluna de mercúrio em U.

As condições de operação de processamento do metano com dióxido de carbono foram as seguintes:

- massa de catalisador:  $m_{\text{cat}} = 250 \text{ g}$ ;
- temperatura e pressão:  $T = 1073 \text{ K}$  e  $P = 1 \text{ bar}$ .

## CAPÍTULO 4.0-RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES . PROCESSO DE REFORMA SECA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

### 4.1 CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR DE REFORMA SECA DO METANO

Com o intuito de se obter especificações das características físico-químicas do material catalítico utilizado no processo reativo, foram feitas caracterizações do catalisador formulado e empregado no presente trabalho.

As técnicas e métodos de caracterização empregadas foram as seguintes: análise textural, feita pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET-N<sub>2</sub>), Espectroscopia de Absorção atômica (EAA), Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EED) e Análise Elementar.

#### 4.1.1 Área Superficial Específica e Volume dos Poros

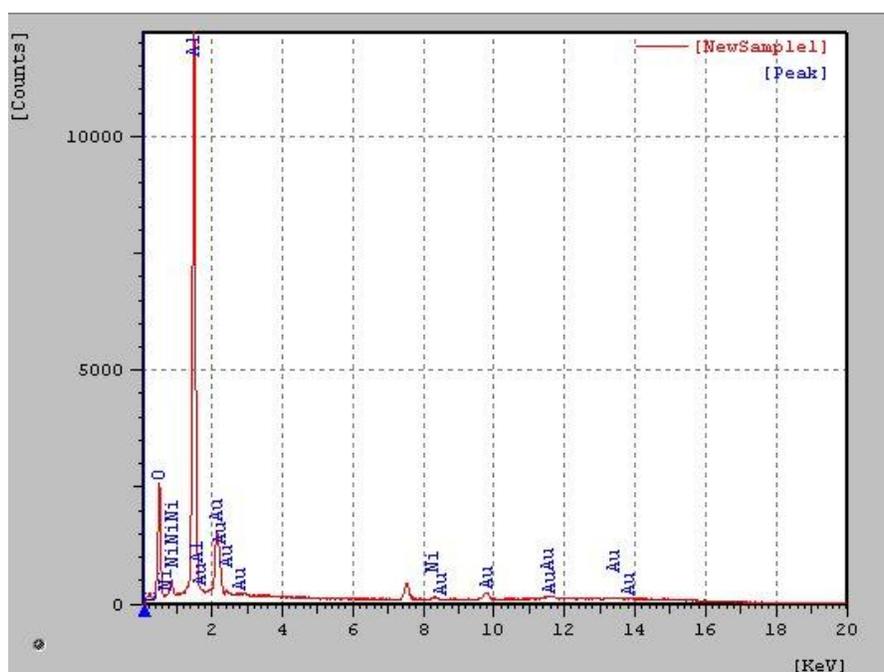
Os resultados das medidas de área superficial específica, volume médio dos poros e raio médio dos poros do catalisador de Ni(6,0 % em massa)/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após ser submetido a reação, á 1073 K, em reator de leito fluidizado, encontram-se na Tabela 4.1. Observa-se que o suporte alumina sofreu redução da área e volume dos poros, após a deposição do metal níquel, o qual, possivelmente, se deve ao bloqueio de parte dos poros menores, pela fase ativa.

**Tabela 4.1:** Área superficial específica, volume médio dos poros, e raios médio dos poros .

Material (catalisador pós- reação)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	R <sub>p</sub> (Å)
Ni(4,9 % em massa)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	168	0,0672	1,83

### 4.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

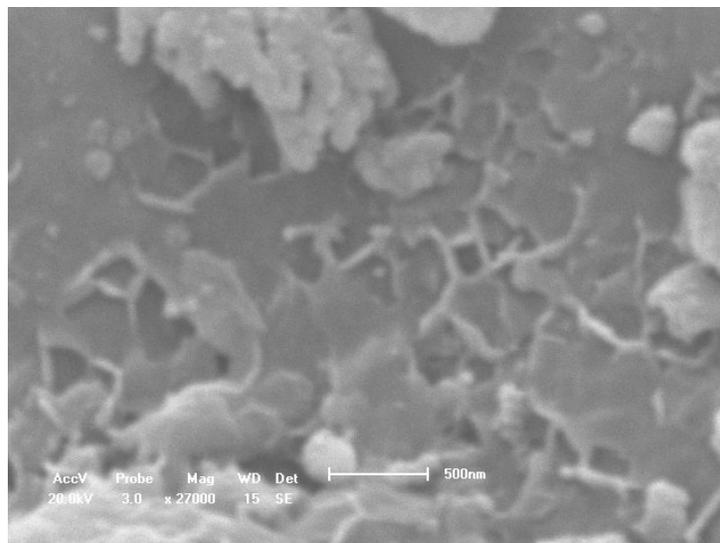
O catalisador Ni(4,9 % em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi caracterizado pelo método de energia dispersiva de Raio-X (EDS), no Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). A análise por este método, resultou em teores de Alumínio (Al) de 68,13%, Níquel (Ni) 2,23 %, Oxigênio (O) 13,96 %, Carbono (C) 1,11 %, Ouro (Au) 10,70 %. Como, evidencia, a Figura 4.1 abaixo. O teor de 10,70 % de ouro é devido ao processo de tratamento do material para análise, pelo método EDS.



**Figura 4.1:** EDS do catalisador Ni(4,9 % em massa)/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.2 representa a micrografia, obtida pelo método de microscopia eletrônica de varredura do catalisador Ni(6,0 % em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após a um processo reacional, á uma temperatura de 1073 K, indicando filamentos de carbono, em forma de teias, possivelmente este carbono se encontra em sua forma mais tradicional de coque.



**Figura 4.2:** Micrografia ampliada a uma magnetude de 27000x, do catalisador Ni(6,0 % em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pelo método de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 4.1.4 Análise Elementar de Carbono

A análise elementar do catalisador Ni(6,0 % em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após o processo reacional realizado a uma temperatura de 1073 K, resultou em um teor de carbono de 3,47%. Esse carbono formado, possivelmente, foi o responsável pela desativação parcial do catalisador.

#### 4.1.5 Difração de Raio –X (DRX)

As fases sólidas do catalisador Ni(6,0 % em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, identificação em amostra do catalisador formulado e após ao processo reacional realizado neste trabalho, a uma temperatura de 1073 K, detectados por DRX, apresentaram-se como o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em ( $2\theta = 37.4, 45.3, 65.8, 66.6$ ), e a fase metálica de níquel ( $2\theta = 44.1, 52.0, 77.5, 93.4$ ).

#### 4.1.6 Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)

O teor de níquel metálico incorporado ao suporte catalítico de  $\gamma$ - alumina pura, prevista como sendo de 6,0% em massa, foi investigado por espectrofotometria de

absorção atômica, e resultou em um teor do metal níquel, incorporado ao suporte  $\gamma$ -alumina, de 4,9 % em massa.

#### 4.1.7 Conclusões Parciais

A área superficial específica do catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analisado resultou em 168 m<sup>2</sup>/g, o que comprova uma redução da área da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a partir de 200 m<sup>2</sup>/g.

A partir da análise MEV, foi possível, se verificar filamentos de carbono que se encontrava na forma de coque.

Após a operação do processo reacional, realizado a uma temperatura de 1073K, a análise elementar de carbono resultou em um teor de 3,47% em carbono. Este carbono, possivelmente, em forma de coque, poderia ter sido o responsável pela desativação parcial do catalisador.

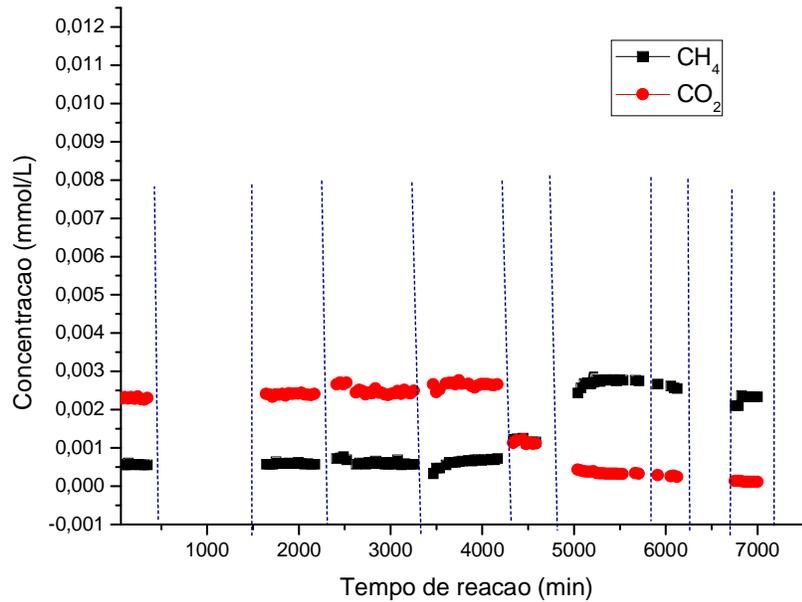
O teor de níquel metálico, incorporado a  $\gamma$ -alumina, analisado por espectroscopia de absorção atômica (EAA), resultou em 4,9% do metal, o que diferencia um pouco do pretendido pela preparação, que era de 6,0 % de níquel.

As fases sólidas apresentadas pela análise de difração de raios-X, foram o suporte alumina e o metal níquel.

## 4.2 PROCESSAMENTO EXPERIMENTAL DA REFORMA SECA DO METANO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Experimentos foram realizados com uma massa de 250 g, do catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, constituindo sistema particulado, com diâmetro médio da partícula  $d_p = 45 \mu\text{m}$ . Operou-se em regime de leito fluidizado, com uma velocidade mínima de fluidização  $u_{mf} = 0,42 \text{ cm/s}$ , variando-se as vazões volumétricas em  $Q = 700 \text{ cm}^3/\text{min}$  a  $900 \text{ cm}^3/\text{min}$ , em incrementos de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ , sob pressão atmosférica e temperatura de operação de 1073 K.

Os valores experimentais medidos em concentração dos componentes reacionais (Figuras 4.3 e 4.4) são expressos em mol/L, referentes aos reagentes e produtos analisados por cromatografia gasosa (TCD), na saída do reator de leito fluidizado.



**Figura 4.3:** Evoluções das concentrações dos reagentes (CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>) do processo de reforma seca em reator de leito fluidizado. **Condições:** Temperatura do sistema T = 1073 K, massa dos particulados  $m_{\text{cat}} = 250\text{g}$ , catalisador Ni(4,9 % em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $C^{\circ}_{\text{CH}_4}=0,0021\text{ mol/L}$ ,  $C^{\circ}_{\text{CO}_2} = 0,0115\text{ mol/L}$ .

A Figura 4.3 evidencia o processamento da reforma seca do metano, através do consumo dos reagentes CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Segundo, o modo de operação, vários intervalos de tempos espaciais e/ou razões de alimentação, foram estabelecidos regimes estacionários de concentração. Na tabela 4.2, estão detalhadas as citadas etapas e os níveis de concentração dos reagentes.

**Tabela 4.2:** Etapas de operação e atividade do catalisador de Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função do tempo de reação. Condições:  $m_{\text{cat}} = 250\text{ g}$ , tempo de operação 7.000 min, P = 1bar, T = 1073 K,  $C^{\circ}_{\text{CH}_4}=0,0021\text{ mol/L}$ ,  $C^{\circ}_{\text{CO}_2} = 0,0115\text{ mol/L}$ .

Etapas do processo	Período de reação/regeneração (min)	Tempo de reação espacial $\tau$ ( $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ )	Razão de alimentação $\text{CO}_2/\text{CH}_4$	CH <sub>4</sub> (mol/L)	CO <sub>2</sub> (mol/L)
Inicial	0-350	21,40	5,00	$5,55 \times 10^{-4}$	0,0022

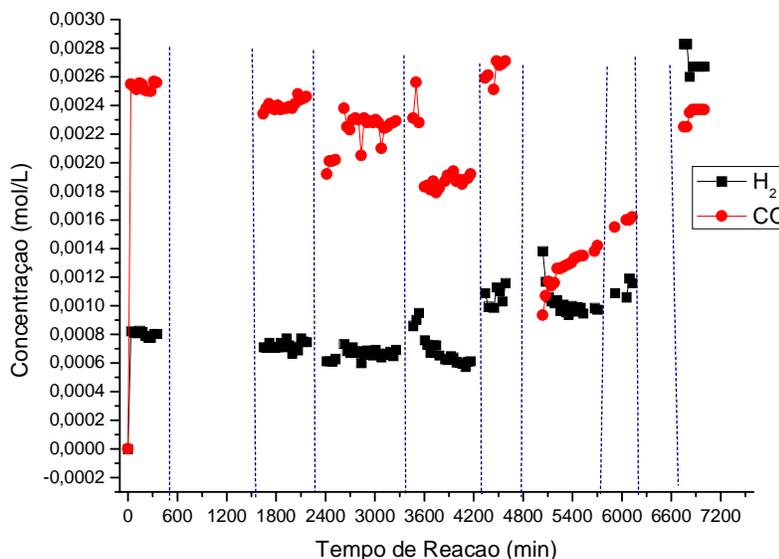
Segunda	1650-2160	20,00	5,00	$5,92 \times 10^{-4}$	0,0024
Terceira	2400-3250	18,75	5,00	$6,62 \times 10^{-4}$	0,00255
Quarta	3450-4150	17,60	5,00	$6,89 \times 10^{-4}$	0,0027
Quinta	4340-4575	16,70	3,00	0,0011	0,00109
Sexta	5000-5750	16,70	1,00	0,0026	$3,14 \times 10^{-4}$
Sétima	5875-6125	16,70	0,70	0,0027	$2,80 \times 10^{-4}$
Regeneração	6200-6650	-----	-----	-----	-----
Aplicação do sistema de regenerado	6650-7000	16,70	0,70	0,0023	$1,07 \times 10^{-4}$

De acordo, com o detalhamento da Tabela 4.2, a diminuição do tempo espacial  $\tau$ , da etapa inicial até a quarta etapa, quando se permanecem na mesma razão molar de alimentação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 5,00$ , notou-se uma diminuição no consumo dos reagentes ( $\text{CH}_4, \text{CO}_2$ ), refletindo-se em maiores níveis de concentração dos mesmos, na saída do reator. A partir da quinta etapa, continuando com a redução do tempo espacial  $\tau$ , e também reduzindo-se a razão molar de alimentação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 5,00 para 3,00, observou-se um aumento da concentração do metano, e uma diminuição da concentração do dióxido de carbono, mantido este efeito, até a sétima etapa, no mesmo tempo espacial de  $\tau = 16,70 \text{ g}_{\text{cat.}}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ . A diminuição da razão  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , implicou que havia menos dióxido de carbono e mais metano no processo, refletindo nas análises dos meios de reação na saída do reator.

Após a regeneração do catalisador, utilizando, como agente oxidante o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), no mesmo tempo espacial utilizado na sétima etapa  $\tau = 16,70 \text{ g}_{\text{cat.}}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ , e na razão molar de alimentação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,70$ , a concentração do metano na saída do reator decresce de  $C_{\text{CH}_4} = 0,0027$  para  $0,0023 \text{ mol/L}$ , e a do dióxido de carbono  $C_{\text{CO}_2} = 2,80 \times 10^{-4}$  para  $1,07 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ . Evidenciaram-se uma maiores conversões dos reagentes ( $\text{CH}_4, \text{CO}_2$ ), após a etapa de regeneração, em relação a sétima etapa, anterior a regeneração do catalisador. Comparando a concentração residual do metano, após regeneração  $C_{\text{CH}_4} = 2,30 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , com aquela obtida na etapa inicial

$C_{\text{CH}_4} = 5,55 \times 10^{-4}$  mol/L, considerando os diferentes valores do tempo espacial e da razão molar de alimentação, os resultados no início indicaram conversão cerca de quatro vezes maior.

Na Figura 4.4, a operação do processo de reforma seca em reator de leito fluidizado, tem sua evolução, representada em termos dos comportamentos dos reagentes hidrogênio e monóxido de carbono.



**Figura 4.4:** Evoluções das concentrações dos produtos ( $\text{H}_2+\text{CO}$ ) do processo de reforma seca em reator de leito fluidizado. **Condições :** Temperatura do sistema  $T = 1073$  K, massa de particulados  $m_{\text{cat}} = 250$ g, catalisador  $\text{Ni}(4,9\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $C^{\circ}_{\text{CH}_4}=0,0021$  mol/L ,  $C^{\circ}_{\text{CO}_2} = 0,0115$  mol/L.

Na Tabela 4.3, os resultados da operação foram detalhados, segundo etapas e em termos das condições aplicadas e dos níveis de concentrações dos produtos.

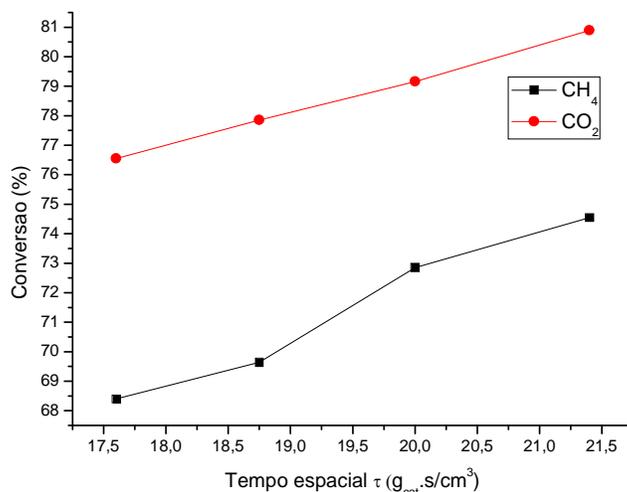
**Tabela 4.3:** Condições e etapas de operação e atividade do catalisador de Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função do tempo de reação. Condições:  $m_{\text{cat}} = 250$  g, tempo de operação 7000min,  $P = 1$  bar,  $T = 1073$ K,  $C^{\circ}_{\text{CH}_4} = 0,0021$  mol/L,  $C^{\circ}_{\text{CO}_2} = 0,0115$  mol/L.

Etapas do processo	Período de reação/regeneração (min)	Tempo espacial $\tau$ (g <sub>cat</sub> .s/cm <sup>3</sup> )	Razão de alimentação CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> (mol/L)	CO (mol/L)
Inicial	0-350	21,40	5,00	7,79x10 <sup>-4</sup>	0,0024
Segunda	1650-2160	20,00	5,00	6,67x10 <sup>-4</sup>	0,0023
Terceira	2400-3250	18,75	5,00	6,65x10 <sup>-4</sup>	0,0022
Quarta	3450-4150	17,60	5,00	5,95x10 <sup>-4</sup>	0,0018
Quinta	4340-4575	16,70	3,00	1,03x10 <sup>-3</sup>	0,0026
Sexta	5000-5750	16,70	1,00	9,75x10 <sup>-4</sup>	0,0013
Sétima	5875-6125	16,70	0,70	9,50x10 <sup>-4</sup>	0,0010
Regeneração do catalisador	6200-6650	-----	-----	-----	-----
Catalisador regenerado	6650-7000	16,70	0,70	0,0026	0,0023

A análise do componente do processo, em termos dos produtos H<sub>2</sub> e CO, decorrente do detalhamento da Tabela 4.3, identifica que a diminuição do tempo espacial  $\tau$ , da etapa inicial até a quarta etapa, que permanece na mesma razão molar de alimentação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 5,00, promoveu uma diminuição da produção dos compostos (H<sub>2</sub>,CO), refletindo em um menor rendimento dos mesmos. A partir da quinta etapa, permanecendo com o mesmo tempo espacial  $\tau$ , e reduzindo a razão de alimentação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 3,00, observou-se uma diminuição das concentrações dos citados efluentes (H<sub>2</sub>,CO). Observou-se também, que após a regeneração do catalisador, operando-se com o mesmo tempo espacial utilizado na sétima etapa  $\tau = 16,70$  g<sub>cat</sub>.s/cm<sup>3</sup>, e com a razão molar de alimentação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 0,70, a concentração do hidrogênio aumentou de  $C_{\text{CH}_4} = 9,50 \times 10^{-4}$  mol/L para  $2,60 \times 10^{-3}$  mol/L, e a do monóxido de carbono  $C_{\text{CO}} = 1,1 \times 10^{-3}$  mol/L para  $C_{\text{CO}} = 2,3 \times 10^{-3}$  mol/L, para a etapa após a regeneração do catalisador.

Assim, ficou evidenciada uma maior conversão dos reagentes dirigida para os produtos  $H_2$  e  $CO$  na etapa pós a regeneração.

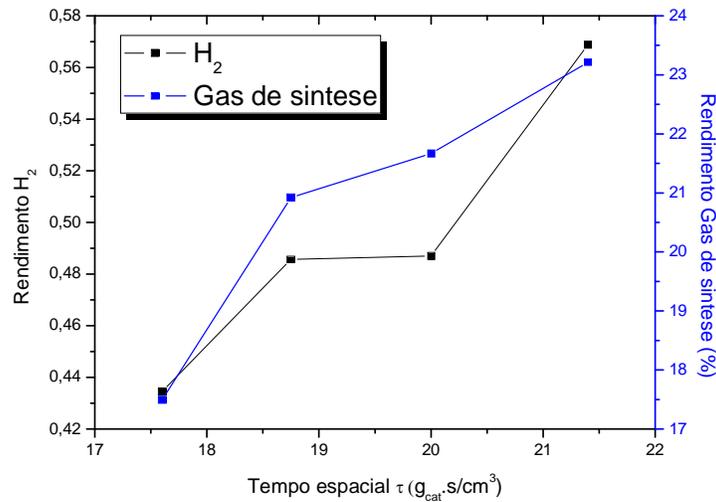
Com base nas diferentes condições operacionais praticadas, foi possível expressar as conversões dos reagentes ( Figura 4.5) e rendimentos dos produtos  $H_2$ , gás de síntese ( $CO + H_2$ ) Figura 4.6, em função do tempo espacial e das conversões dos reagentes em função das razões molares do  $CO_2/CH_4$  na alimentação (Figura 4.7).



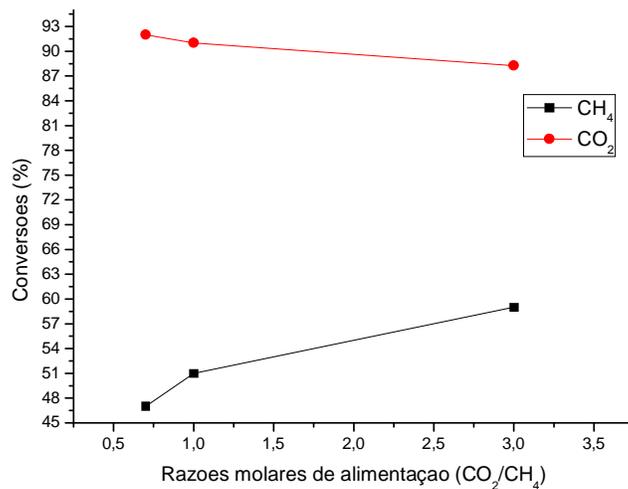
**Figura 4.5:** Evoluções das conversões dos reagentes em função do tempo espacial.

Processo de reforma seca do metano em reator de leito fluidizado. Condições:  
 Temperatura do sistema  $T = 1073$  K, massa do particulado  $m_{cat} = 250$  g, catalisador  
 $Ni(4,9\%$  em massa) $/\gamma-Al_2O_3$ , razão molar de alimentação  $CO_2/CH_4 = 5,00$ ,  
 $C^{\circ}_{CH_4} = 0,0021$  mol/L,  $C^{\circ}_{CO_2} = 0,0115$  mol/L.

Observou-se, que com o aumento do tempo espacial  $\tau$ , há um aumento das conversões dos reagentes  $CH_4$ ,  $CO_2$  (Figura 4.5), mantendo-se a temperatura e pressão constantes. Os efeitos incluídos na variação do tempo espacial, foram devidos há alterações das vazões de alimentação dos reagentes ( $CH_4$ ,  $CO_2$ , Ar). Conseqüentemente, promovendo um acréscimo dos rendimento dos produtos  $H_2$  e ( $CO+H_2$ ), com o aumento do tempo espacial  $\tau$ , (Figura 4.6).



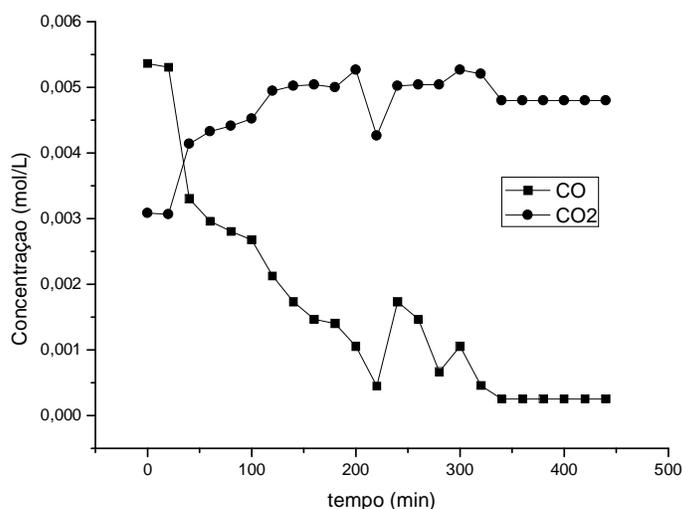
**Figura 4.6:** Evoluções dos rendimentos dos produtos em função do tempo espacial. Processo de reforma seca do metano em reator de leito fluidizado. Condições: Temperatura do sistema  $T = 1073$  K, massa do particulado  $m_{\text{cat}} = 250$  g, catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, razão molar de alimentação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 5,00,  $C^{\circ}_{\text{CH}_4} = 0,0021$  mol/L,  $C^{\circ}_{\text{CO}_2} = 0,0115$  mol/L.



**Figura 4.7:** Evoluções das conversões em função das razões de alimentações dos reagentes (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>). Processo de reforma seca do metano em reator de leito fluidizado. **Condições:** Temperatura do sistema  $T = 1073$  K, massa do particulado  $m_{\text{cat}} = 250$  g, catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tempo espacial  $\tau = 17,00$  g.s/cm<sup>3</sup>.

Analisando-se a operação sob três diferentes valores da razão de alimentação, verificou-se que, com o aumento da razão  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , desloca a conversão do metano, promovendo seu aumento.

Estes efeitos possivelmente estiveram associados á redução da desativação do catalisador. Maiores teores proporcionais de  $\text{CO}_2$ , no meio reacional serviram a regeneração simultânea do catalisador, quando a formação de coque pela via de decomposição do metano.

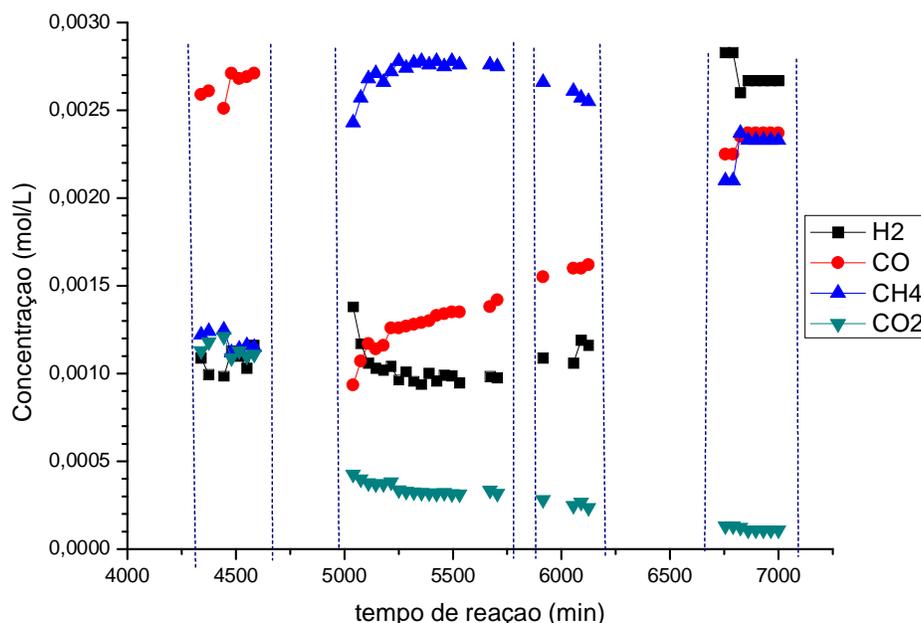


**Figura 4.8:** Evoluções das concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ . Regeneração do catalisador de  $\text{Ni}(4,9\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Condições: temperatura  $T=1073 \text{ K}$ , massa do particulado  $m_{\text{cat}} = 250 \text{ g}$ .

Observa-se na Figura 4.8, que ao ser empregado dióxido de carbono, como agente oxidante, houve quase o total consumo do monóxido de carbono e conseqüentemente o aumento da concentração do dióxido de carbono, isto, devido a reação reversa de Boudouard ( $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ ) pois, o carbono na forma de coque é consumido pelo dióxido de carbono, tendo com o decorrer do tempo, menos coque para ser reagido com o dióxido de carbono, formando assim, menos monóxido de carbono, até seu completo desaparecimento. Esta etapa de regeneração foi realizada entre os intervalos de tempo  $t = 6200$  e  $t = 6650 \text{ min}$ , no processo de reforma seca do metano.

Após 117 horas do teste de atividade do catalisador, aplicando a desativação forçada, a partir de 4250 min, após o início da reação, e sua regeneração pelo agente

oxidante dióxido de carbono, o catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi analisado, e indicou a presença de 3,47 % de carbono elementar.



**Figura 4.9:** Inclui a desativação forçada e a regeneração do catalisador Ni(4,9% wt)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das concentrações dos afluentes (CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>) e efluentes (H<sub>2</sub>+CO) do processo de reforma seca em reator de leito fluidizado borbulhante. **Condições :** Temperatura do sistema T = 1073 K, P = 1 atm, massa do catalisador m<sub>cat</sub> = 250g, **tempo espacial**  $\tau$  = 16,70 g.s/cm<sup>3</sup>, intervalos com razões CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 3,0 , 1,00, 0,70, 0,70, respectivamente.

Observa-se na Figura 4.9 que, após a etapa de regeneração, entre os intervalos de tempo t = 6200 e t = 6650 min, os afluentes (CH<sub>4</sub>,CO<sub>2</sub>) aumentaram seus consumos, a concentração do metano caindo para C<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,0023 mol/L e do dióxido de carbono para C<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1,07x10<sup>-4</sup> mol/L, e a produção aumentaram para os efluentes (H<sub>2</sub>, CO), concentração do hidrogênio C<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,0026 mol/L e C<sub>CO</sub> = 0,0023 mol/L.

### 4.3 MEDIDAS DE ATIVIDADE DO CATALISADOR DE NÍQUEL

Para fins de avaliações da atividade do catalisador de níquel, foi realizado, teste de desativação forçada, operando-se a reforma á temperatura de 1073 K. Assim, foi possível induzir a desativação do catalisador durante o processo. Para certas condições, de alimentação e temperatura, pode ocorrer uma drástica redução de atividade do catalisador.

A desativação forçada pode ser provocada de duas maneiras:

1. através de testes em temperaturas mais altas, induzindo de certa forma a sinterização do material, provocando um certo grau de desativação por um período limitado e curto.
2. utilizando uma carga de alimentação com altas concentrações do componente principal, aumentando a velocidade do craqueamento deste reagente ( $\text{CH}_4$ ) e a formação de coque.

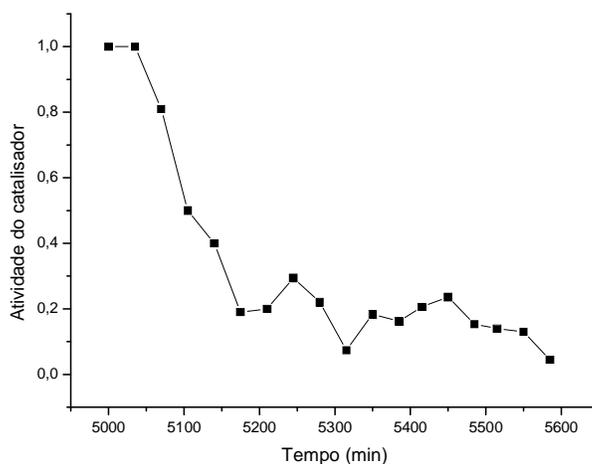
#### 4.3.1 Cinética de Desativação

A taxa de reação observada no processo,, varia com o tempo, indicando que a atividade decresce, mesmo mantendo-se todas as variáveis do sistema constantes. Esta atividade ( $a$ ) é definida como sendo a taxa de reação observada em relação a taxa de reação inicial, ou seja:

$$a = (-r_A'') / (-r_{A0}'') \quad (1)$$

Tendo-se,  $(-r_{A0}'')$  a taxa de reação do catalisador virgem, e  $(-r_A'')$  a taxa de reação do catalisador em processo de desativação.

Os efeitos da desativação do catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foram testados acompanhando-se a conversão do reagente com o tempo, aumentando-se gradativamente a concentração do componente principal ( $\text{CH}_4$ ), na alimentação do reator. Na Figura 4.10, mostra-se a variação da taxa de atividade com o tempo, no intervalo 5000 até 5600 min, após o início da reação. Neste intervalo, permitiu-se ocorrer predominante formação de carbono.



**Figura 4.10:** Atividade do catalisador, em função do tempo. **Condições:** Catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P = 1 atm, T = 1073 K, razão molar de alimentação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 0,70.

Verificou-se, que após 5000 minutos de operação, a partir do início do processo, a taxa de atividade caiu de 1,0, para praticamente 0,0, após 600 minutos.

#### 4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

A operacionalização do processo de reforma metano-CO<sub>2</sub> em reator de leito fluidizado foi iniciado a uma razão molar de alimentação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 5,0, permanecendo nesta mesma condição, até 4150 minutos do início do processo. Sendo assim, foi possível, um diagnóstico, preciso do grau de conversão dos reagentes e rendimentos dos produtos, com o aumento do tempo espacial. Segundo o que está configurado na Figura 4.5, houve um aumento da conversão do metano de 68% á 74% , variando-se seu tempo espacial  $\tau = 17,60$  á  $21,40$  (g<sub>cat</sub>.s/cm<sup>3</sup>) atingindo patamar máximo no tempo espacial  $\tau = 21,40$  (g<sub>cat</sub>.s/cm<sup>3</sup>). O aumento da conversão do dióxido de carbono foi de 76,5 % para 81%. De modo semelhante, na Figura 4.6 observa-se que houve um aumento dos rendimentos dos produtos, com o hidrogênio aumentando de 43% á 57%, e o monóxido de carbono de 17,50% para 23%.

Com o objetivo de se avaliar o efeito da relação molar de alimentação dos reagentes, mediram-se as variações de suas conversões. Na Figura 4.7 se evidenciaram um aumento da conversão do metano, e um decréscimo da conversão do dióxido de

carbono, com o aumento da razão molar de alimentação. Foi indicado na sua maior razão molar de alimentação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 3,50$ , conversões de metano e dióxido de carbono, em torno de 58% e 88%, respectivamente.

Foi aplicado no processo a regeneração do catalisador, utilizando como agente oxidante o dióxido de carbono, entre os intervalos de tempo  $t = 6200$  e  $t = 6650$  min, após o início do processo, a concentração do monóxido de carbono caiu de 0,0055 mol/L até praticamente 0,00 mol/L e a do dióxido de metano cresceu em torno de 0,003 mol/L até 0,0045 mol/L, como evidencia à Figura 4.8. Este efeito deve-se a reação reversa de Boudouard, pela qual, há um consumo do carbono pelo dióxido de carbono, diminuindo a formação do monóxido de carbono, e aumentando do dióxido de carbono.

Na sequência, o processamento da reforma seca do metano foi realizado em reator de leito fluidizado, no intuito de se testar a desativação do catalisador. O teste de atividade foi realizado, no intervalo 5000 até 5600 min, após o início da reação. Permitiu-se ocorrer de forma predominante a formação de carbono, pela maior quantidade de metano frente ao dióxido de carbono alimentada, a uma razão molar de alimentação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,7$ . Avaliou-se que o catalisador desativa nestas condições, como evidencia a Figura 10, tendo a atividade caído de 1,0 a praticamente 0,00 no intervalo estudado.

## CAPÍTULO 5.0 AVALIAÇÕES FÍSICAS DAS OPERAÇÕES DOS PROCESSOS GÁS-SÓLIDO EM LEITO FLUIDIZADO

As operações em reator gás-sólido de leito fluidizado, foram avaliadas nos seus aspectos físicos, para se estabelecer condições e se indicar características, com vistas a utilização deste sistema para o processamento catalíticos.

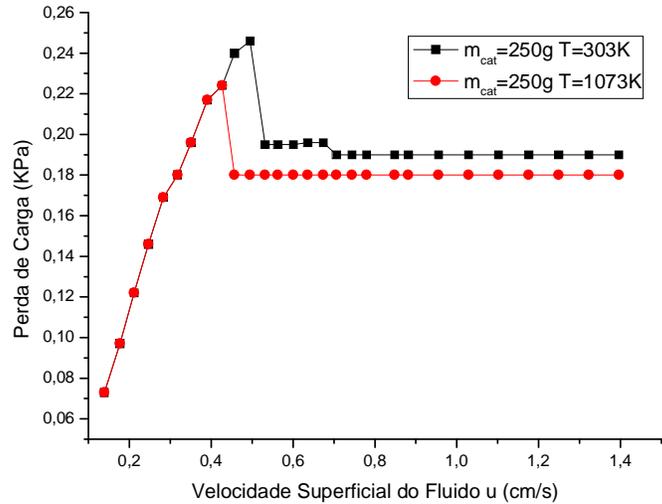
Condições de fluidização, análise dinâmica na fase gasosa e avaliação de perfis da fase sólida foram medidos e avaliados.

Aspectos da dinâmica de sistemas conferem avaliações mais realistas dos processos envolvendo etapas sem obrigatoriedade de admissão das condições de equilíbrio. Decorrente da introdução e supressão de um traçador no escoamento de uma fase gasosa em leito fluidizado, estabelecem-se variações da concentração de um componente do gás no sistema, identificando-se um processo em regime transiente. A representação do citado processo em condições isotérmicas, a partir de equações de balanço de massa, envolve a representação do escoamento levando-se em conta os efeitos de transferência de massa e de interações fluido-sólido.

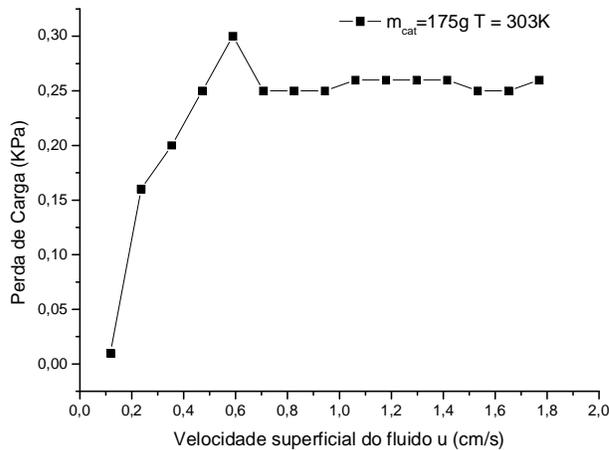
### 5.1 VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO

Na Figura 5.1 estão representadas as curvas de perda de carga em função da velocidade superficial do fluido, referentes as operações com 250 g do catalisador Ni (4.9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, possuindo-se diâmetro médio de  $d_p = 45 \mu\text{m}$ . Verificou-se o efeito da temperatura de operação, utilizando a temperatura ambiente (303 K) e a temperatura aplicada no processo de reforma seca do metano (1073 K). Os resultados dos experimentos, permitiram observar que existe uma relação inversa entre a velocidade mínima de fluidização e a temperatura de operação do reator de leito fluidizado. Isto é, quanto mais elevada foi a temperatura de operação praticada, menor foi o valor da velocidade de mínima fluidização observada. A velocidade mínima de fluidização na temperatura de 303 K foi de  $u_{mf} = 0,49 \text{ cm/s}$ , enquanto à temperatura de 1073 K, obteve-se o valor de  $u_{mf} = 0,42 \text{ cm/s}$ . Na Figura 5.2 estão representadas as curvas de perda de carga em função da velocidade superficial do fluido, referentes as

operações com 175 g de  $\gamma$ -alumina, possuindo-se diâmetro médio de  $d_p = 45 \mu\text{m}$ , na temperatura ambiente (303K) em reator de leito fluidizado de vidro/acrílico..



**Figura 5.1:** Perda de carga em função das velocidades superficiais do fluido. Efeito da temperatura. Amostra de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Lote Sba-200,  $d_p = 45 \mu\text{m}$ ,  $m_{\text{cat}} = 250\text{g}$ , reator de leito fluidizado, dimensionado pelo material aço inox.



**Figura 5.2:** Perda de carga em função das velocidades superficiais do fluido. Temperatura ambiente. Amostra de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Lote Sba-200,  $d_p = 45 \mu\text{m}$ ,  $m_{\text{cat}} = 175\text{g}$ , dimensionado pelos materiais vidro/acrílico.

A Tabela 5.1, mostra os valores dos parâmetros utilizados, obtidos por correlações (KUNII e LEVENSPIEL, 1969), na modelagem do processamento de reforma seca do metano em reator de leito fluidizado.

**Tabela 5.1:** Parâmetros utilizados na modelagem do processo de reforma seca do metano.

Parâmetro (Unidade)		Valor
T (K)	Temperatura	1073
$g$ (cm/s <sup>2</sup> )	Gravidade	980
$\Theta$	Esfericidade ( Sólido em pó)	0,63
H	Número Adimensional	31,88
$d_b$ (cm)	Diâmetro da Bolha	0,042
$D_m$	Coefficiente de Lennard Jones	---
$D_{AB}$	Difusividade da Mistura	7,42
$\varepsilon_B$	Porosidade da Bolha	0,80
$\varepsilon_L$	Porosidade do Leito	0,72
$(K_{BE})_B$ (min <sup>-1</sup> )	Coefficiente Global de Transferência de Massa	147
$\varepsilon_{mf}$	Porosidade mínima de Fluidização	0,72
$R_{ep}$	Reynolds da partícula	0,015
$u_b$ (cm/s)	Velocidade da Bolha	1,37
$\mu_f$ (g/cm.s)	Viscosidade do Fluido	0,000015
$\mu_s$ (g/cm.s)	Viscosidade do Sólido	0,0012

## 5.2 MODELO DA OPERAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO COM TRANSFERENCIA DE MASSA SEM ADSORÇÃO (FTMSA)

Com base em aspectos fenomenológicos, o sistema fluido-sólido em estudo foi modelado de acordo com dois tipos de aproximações, a primeira de um escoamento em leito fluidizado com transferência de massa sem adsorção (FTMSA), tendo-se  $\text{CO}_2$  em contato com a  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a segunda de um escoamento em leito fluidizado com transferência de massa e adsorção (FTMCA), fazendo-se  $\text{CH}_4$  em contato com a  $\gamma$ -alumina.

Ajustes dos modelos elaborados frente a medidas dinâmicas de distribuição de tempos de residências (DTR) permitem as estimações dos valores representativos dos fenômenos envolvidos nas operações dos processos.

Procede-se o estabelecimento de um balanço de massa, considerando escoamento pistonado para as fases bolhas e emulsão estagnada, admitindo-se transferência de massa do fluido em escoamento em direção às partículas sólidas e sem adsorção do componente “i”, formulando assim, as seguintes equações diferenciais:

Para a fase Bolha:

$$-u_z \frac{dC_{iB}}{dz} - K_{BE}(C_{iB} - C_{iE}) = \frac{\partial C_{iB}}{\partial t} \quad (1)$$

Para a fase emulsão:

$$-\varepsilon_B K_{BE}(C_{iB} - C_{iE}) = \frac{\partial C_{iE}}{\partial t} \quad (2)$$

O componente “i” desta formulação, refere-se ao  $\text{CO}_2$ , para fins de utilização do processo de reforma  $\text{CO}_2$ -metano. Admite-se para esta não adsorção sobre a alumina.

Aplicando o método da transformada de Laplace nas Equações 1 e 2, elabora-se a seguinte formulação:

$$-u_z \frac{dC_{iB}(s)}{dz} - K_{BE}(C_{iB}(s) - C_{iE}(s)) = sC_{iB}(s) \quad (3)$$

$$-\varepsilon_B K_{BE}(C_{iB}(s) - C_{iE}(s)) = sC_{iE}(s) \quad (4)$$

A solução do sistema formado pelas Equações (3) e (4) fornece então a função de transferência  $F(s)$ , Equação (7), que relaciona a concentração de saída do traçador com a concentração de entrada do mesmo, ambas no domínio de Laplace.

Aplicam-se, as seguintes condições iniciais:

$Z=0$ ;  $C_{iB} = C_{iB0}$ ;  $\forall t$ ;  $z=0$ ,  $C_{iB}(s) = C_{iB0}(s)$ , e obtém-se a solução a seguir:

$$C_{iB}(s) = C_1 \cdot e^{\left(\frac{-s(-K_{BE}-s+\varepsilon_B K_{BE})}{-s \cdot u_z \cdot z + \varepsilon_B \cdot K_{BE} \cdot u_z \cdot z}\right)} \quad (5)$$

$$C_{iB0}(s) = C_1 \quad (6)$$

Segue então, para a expressão da função de transferência  $F(s)$ :

$$F(s) = \frac{C_{iB}(s)}{C_{iB0}(s)} = e^{\left(\frac{-s(-K_{BE}-s+\varepsilon_B K_{BE})}{-s \cdot u_z \cdot z + \varepsilon_B \cdot K_{BE} \cdot u_z \cdot z}\right)} \quad (7)$$

Associando o conceito do método dos momentos para  $F(s)$ , através do teorema de Van der Laan, e com o intuito de se obter o tempo de residência, foi aplicado o primeiro momento da função de transferência  $F(s)$ , Equação 7:

$$t_R = \lim_{s \rightarrow 0} - \frac{dF(s)}{ds} = \left(\frac{z - z\varepsilon_B}{\varepsilon_B}\right) \cdot \frac{1}{u_z} \quad (8)$$

Aplicando-se o segundo momento da função de transferência  $F(s)$ , foi obtido o coeficiente de desvio, relacionado á dispersão:

$$\sigma^2 = \left(\frac{-2 \cdot z \cdot u_z - z^2 \cdot K_{BE} + 2 \cdot z^2 \cdot \varepsilon_B \cdot K_{BE} - z^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot K_{BE}}{\varepsilon^2}\right) \frac{u_z^2}{K_{BE}} + \left(\frac{z - z\varepsilon_B}{\varepsilon_B}\right)^2 \frac{1}{u_z^2} \quad (9)$$

Na qual tem-se,

$$g(u) = \frac{\sigma^2 - \beta^2 / u_z^2}{u_z^2} = \frac{2z}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} u_z + \gamma \quad (10)$$

Sendo:

$$\gamma = \frac{-z^2 + 2z^2 \varepsilon_B - z^2 \varepsilon_B^2}{\varepsilon_B^2} \quad (11)$$

$$\beta = \frac{z - z \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \quad (12)$$

### 5.3 MODELO DA OPERAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO COM TRANSFERÊNCIA DE MASSA E ADSORÇÃO (FTMCA)

Procedendo-se de forma semelhante ao caso anterior, logo utilizando o componente “j” como traçador, que se submete á adsorção linear sobre a  $\gamma$ - alumina, obtém-se, as seguintes expressões:

Para a fase Bolha:

$$-u_z \frac{dC_{jB}}{dz} - K_{jBE} (C_{jB} - C_{jE}) = \frac{\partial C_{jB}}{\partial t} \quad (13)$$

Para fase Emulsão:

$$-\varepsilon_B K_{jBE} (C_{jB} - C_{jE}) = \frac{\partial C_{jE}}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial q_{jE}}{\partial t} \quad (14)$$

$$\frac{\partial q_{jE}}{\partial t} = k_{jA} \left( C_{jE} - \frac{q_{jE}}{K_{jA}} \right) \quad (15)$$

Aplicando o método da transformada de Laplace nas Equações 13, 14 e 15, obtém-se, as seguintes formulações.

Para a fase Bolha:

$$-u_z \frac{dC_{jB}(s)}{dz} - K_{jBE} (C_{jB}(s) - C_{jE}(s)) = sC_{jB}(s) \quad (16)$$

Para a fase Emulsão:

$$-\varepsilon_B K_{jBE} (C_{jB}(s) - C_{jE}(s)) = sC_{jE} + \rho_s \cdot s \cdot q_{jE} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} sq_{jE} &= k_{jA} (C_{jE}(s) - \frac{q_{jE}}{K_{jA}}) \\ q_{jE} &= \alpha C_{jE} \\ \alpha &= \frac{k_{jA}}{s + k_{jA} / K_{jA}} \end{aligned} \quad (18)$$

Com o intuito de se obter a função de transferência G(s), Equação 21, procedeu-se a solução do sistema formado pelas Equações 15, 16 e 17, obtendo-se:

$$C_{jB}(s) = C_1 \cdot e^{\left[ \frac{s(K_{jBE} + K_{jBE} \cdot \rho_s \cdot \alpha - \varepsilon_B \cdot K_{jBE} + s + \rho_s \cdot s \cdot \alpha)}{(\varepsilon_B \cdot K_{jBE} - s - \rho_s \cdot s \cdot \alpha) u_z \cdot z} \right]} \quad (19)$$

Aplicando as seguintes condições iniciais:

$$Z=0; C_{jB} = C_{jB0}; \forall t; z=0, C_{jB}(s) = C_{jB0}(s)$$

$$C_{jB0}(s) = C_1 \quad (20)$$

$$G(s) = \frac{C_{jB}(s)}{C_{jB0}(s)} = e^{\left[ \frac{s(K_{jBE} + K_{jBE} \cdot \rho_s \cdot \alpha - \varepsilon_B \cdot K_{jBE} + s + \rho_s \cdot s \cdot \alpha)}{(\varepsilon_B \cdot K_{jBE} - s - \rho_s \cdot s \cdot \alpha) u_z \cdot z} \right]} \quad (21)$$

Aplicando o primeiro momento da função de transferência G(s), Equação 21, obtém-se o tempo de residência  $t_R$ , Equação 22:

$$t_R = \lim_{s \rightarrow 0} - \frac{dG(s)}{ds} = \left( \frac{z \cdot \rho_s \cdot K_A + z \cdot \varepsilon_B - z}{\varepsilon_B} \right) \frac{1}{u_z} \quad (22)$$

Encontra-se seu coeficiente de desvio, aplicando-se o segundo momento da função de transferência G(s):

$$\sigma^2 = \left( -\frac{2z^2 K_A \rho_s \varepsilon_B}{\varepsilon_B^2} + \frac{2z^2 K_A \rho_s}{\varepsilon_B^2} + \frac{z^2 \rho_s^2 K_A^2}{\varepsilon_B^2} + \frac{z^2}{\varepsilon_B^2} - \frac{2z^2 \varepsilon_B}{\varepsilon_B^2} + \frac{z^2 \varepsilon_B^2}{\varepsilon_B^2} \right) u_z^2 + \left( \frac{2z K_A^2 \rho_s^2}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} + \frac{4z \rho_s K_A}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} + \frac{2z}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} \right) u_z^3 - \left( \frac{-z + z \rho_s K_A + z \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right)^2 \frac{1}{u_z^2} \quad (23)$$

De forma, mais simplificada, obtém-se, a Equação 24:

$$\sigma^2 = (\phi / u_z + \eta) u_z^3 - \alpha / u_z^2 \quad (24)$$

Sendo:

$$\phi = \left( -\frac{2z^2 K_A \rho_s \varepsilon_B}{\varepsilon_B^2} + \frac{2z^2 K_A \rho_s}{\varepsilon_B^2} + \frac{z^2 \rho_s^2 K_A^2}{\varepsilon_B^2} + \frac{z^2}{\varepsilon_B^2} - \frac{2z^2 \varepsilon_B}{\varepsilon_B^2} + \frac{z^2 \varepsilon_B^2}{\varepsilon_B^2} \right) \quad (25)$$

$$\eta = \left( \frac{2z K_A^2 \rho_s}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} + \frac{4z \rho_s K_A}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} + \frac{2z}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} \right) \quad (26)$$

$$\alpha = \left( \frac{-z + z \rho_s K_A + z \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right)^2 \quad (27)$$

#### 5.4 ESTIMAÇÃO VALORES DOS PARÂMETROS DOS MODELOS

Calculando-se os momentos de 1ª e 2ª ordens e confrontando-os com as expressões teóricas derivadas do teorema de Van der Laan, obtêm-se duas equações, incluindo os três parâmetros representativos dos fenômenos envolvidos nas operações dos processos. Tem-se assim, o coeficiente global de transferência de massa  $K_{BE}$ , a porosidade na fase bolha  $\varepsilon_B$ , a constante de equilíbrio de adsorção do fluido no sólido  $K_A$ . Em sistemas de maior complexidade, faz-se necessário o uso adicional de

correlações empíricas e semi-empírica para a completa determinação dos valores dos parâmetros.

A confrontação entre os momentos experimentais e as expressões teóricas obtidas dos modelos pela aplicação do teorema de Van der Laan, fornecem expressões que podem ser postas em formas lineares. Correlações lineares serão propostos, para estimações dos parâmetros.

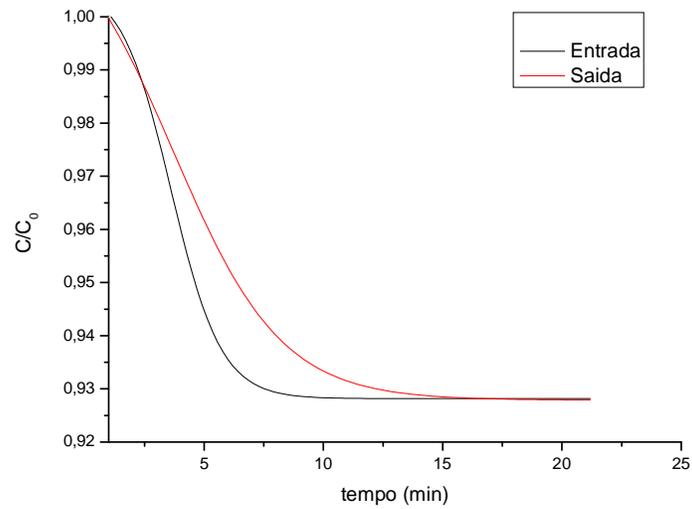
## 5.5 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDENCIA (DTR) EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO COM DIÓXIDO DE CARBONO

Tendo-se recorrido à aplicação da técnica experimental da análise das curvas de distribuição dos tempos de residência (DTR), por introdução e supressão dos traçadores gasoso na corrente do argônio em contato com o leito fluidizado de  $\gamma$ -alumina (Lote Sba-200, fornecido pela Sasol), foram obtidos perfis dinâmicos de concentração destes traçadores na entrada e saída do sistema.

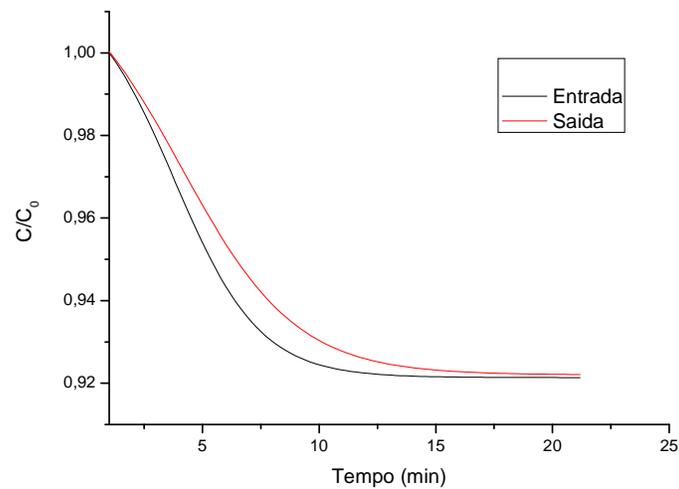
Foram realizados experimentos em modo dinâmico (DTR), a uma temperatura fixa (condição isotérmica), variando-se a vazão de alimentação do gás  $\text{CO}_2$ , sob uma pressão de 1 bar. Os teores de  $\text{CO}_2$  na alimentação se mantiveram em torno de 5% em volume, caracterizando as entradas no leito fixo.

Observando-se as variações de concentração do traçador  $\text{CO}_2$  na entrada e na saída do leito, foram observadas evoluções decrescentes deste componente.

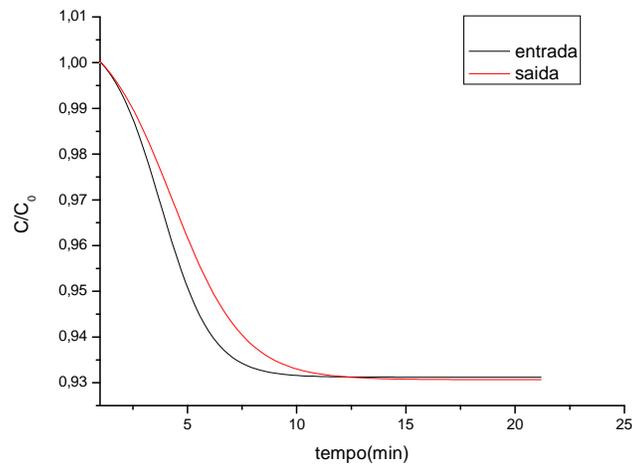
Nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 estão representados os perfis dinâmicos de concentração na entrada e saída do leito fluidizado, caracterizando 107 pontos a cada uma das vazões de operação em forma de degrau negativo de concentração, em razão da supressão do traçador  $\text{CO}_2$ . A representação é estabelecida pelas mudanças da variável  $(C/C_0)$  em função do tempo de aquisição dos sinais de concentração do  $\text{CO}_2$ .



**Figura 5.3:** Evoluções dinâmicas de concentração do  $\text{CO}_2$ .  $m_{\text{cat}} = 250$  g, alumina (Lote Sba-200),  $Q_0 = 0,00045$   $\text{m}^3/\text{min}$ , razão  $Q_{\text{sai}}/Q_0 = 0,95$ ,  $T = 298$  K,  $P = 1$  bar; Em modo leito fluidizado.



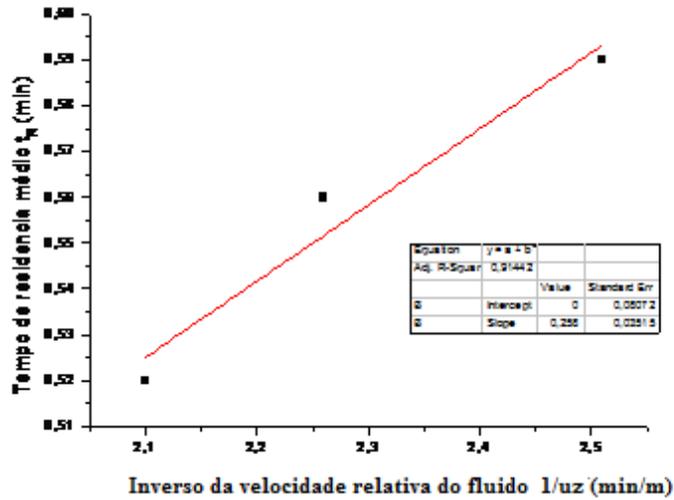
**Figura 5.4:** Evoluções dinâmicas de concentração do  $\text{CO}_2$ .  $m_{\text{cat}} = 250$  g, Lote Sba-200,  $Q_0 = 0,00050$   $\text{m}^3/\text{min}$ , razão  $Q_{\text{sai}}/Q_0 = 0,93$ ,  $T = 298$  K,  $P = 1$  bar; Em modo leito fluidizado.



**Figura 5.5:** Evoluções dinâmicas de concentração do CO<sub>2</sub>.  $m_{\text{cat}} = 250$  g, alumina (Lote Sba-200),  $Q_0 = 0,00055$  m<sup>3</sup>/min, razão  $Q_{\text{sai}}/Q_0 = 0,95$  T= 298K, P =1 bar; Em modo leito fluidizado.

Tendo-se calculado os  $t_{R(s)}$  das DTR(s) obtidas com três diferentes vazões do gás ( $t_R = t_{R_s} - t_{R_e}$ ), foi utilizada correlação linear expressa pela Equação 8, para a estimação dos parâmetros do modelo aplicado para o CO<sub>2</sub>.

Na Figura 5.6, está representada na forma linear o tempo de residência médio em função do inverso da velocidade superficial do fluido.



**Figura 5.6:** Tempo de retenção em função do inverso da velocidade relativa,  $T = 298\text{K}$ ,  $P = 1\text{bar}$ ,  $m_{\text{cat}} = 250\text{ g}$  do suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , utilizando como traçador o dióxido de carbono.

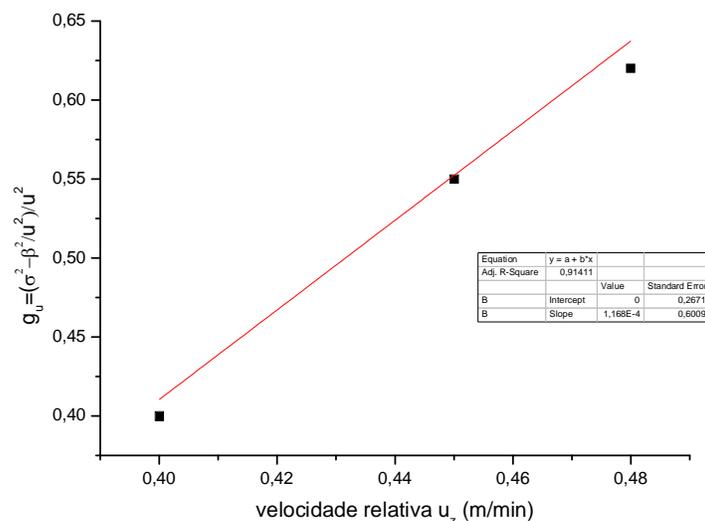
Com o intuito, de se obter a porosidade do leito referente a fase gasosa foram confrontados a inclinação da Figura 5.6, com a Equação 8. Esta foi aplicada na saída do leito fluidizado, conhecido o valor de  $z = L$  (comprimento do leito). Assim, foi aplicada a correlação na forma:

$$t_R = L \left( \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) \cdot \frac{1}{u_z}$$

As avaliações dos coeficientes de desvio ( $\sigma$ ) ou dispersão, nas mesmas vazões praticadas, permitiram o ajuste da correlação expressa pela Equação 10, para  $z = L$ .

$$g(u) = \frac{\sigma^2 - \beta^2 / u_z^2}{u_z^2} = \left( \frac{2L}{\varepsilon_B^2 \cdot K_{JBE}} \right) u_z + \gamma \quad (28)$$

Do coeficiente angular da reta ajustada (Figura 5.7), conhecido  $\varepsilon_B$ , calcula-se o valor de  $K_{BE}$ .



**Figura 5.7:** Função do desvio  $g(u)$  em função da velocidade relativa.  $T = 298\text{K}$ ,  $P = 1\text{bar}$ ,  $m_{\text{cat}}=250\text{g}$  do suporte  $\gamma$ - alumina, utilizando como traçador o dióxido de carbono.

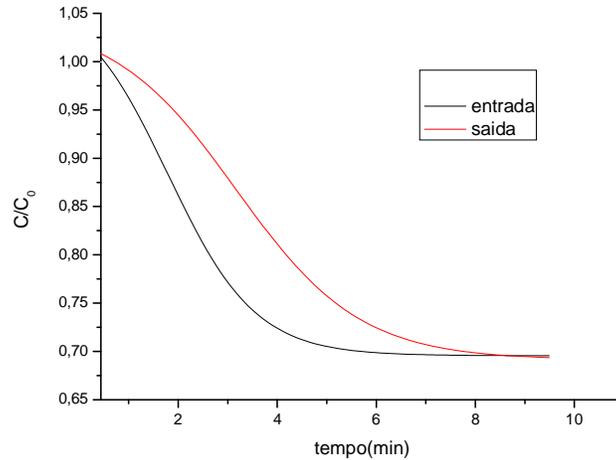
## 5.6 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDENCIA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO COM METANO

Tendo-se recorrido à aplicação da técnica experimental da análise das curvas de distribuição dos tempos de residência (DTR), por introdução e supressão do traçador gasoso  $\text{CH}_4$  na corrente do argônio em contato com o leito fluidizado de catalisador, foram obtidas as evoluções dinâmicas de concentração deste traçador na entrada e saída do sistema. Neste caso, destaca-se a característica do metano como traçador sujeito á adsorção sobre o catalisador.

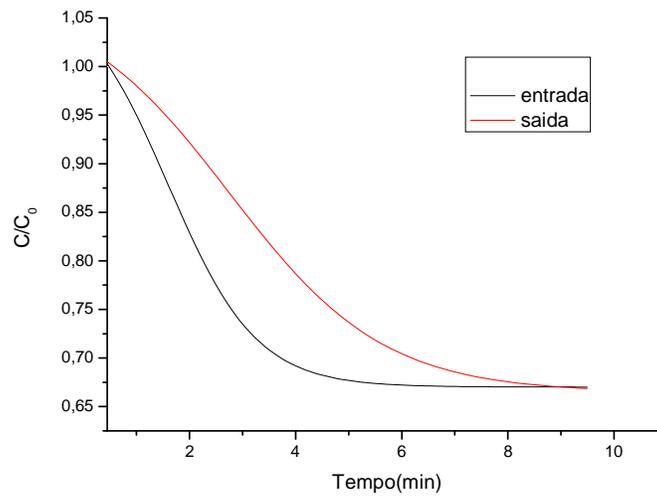
Foram realizados os experimentos, a uma temperatura fixa (condição isotérmica), variando a vazão de alimentação do gás, sob uma pressão de 1 bar. Os teores de  $\text{CH}_4$  se mantiveram em torno de 5% em volume.

Nas Figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 estão representados as evoluções dinâmicas de concentração na entrada e saída do leito fluidizado, caracterizando 94 pontos a cada uma das vazões de operação em forma de degrau negativo em razão da supressão do traçador  $\text{CH}_4$ . A representação foi estabelecida pelas evoluções da variável  $(C/C_0)$  em

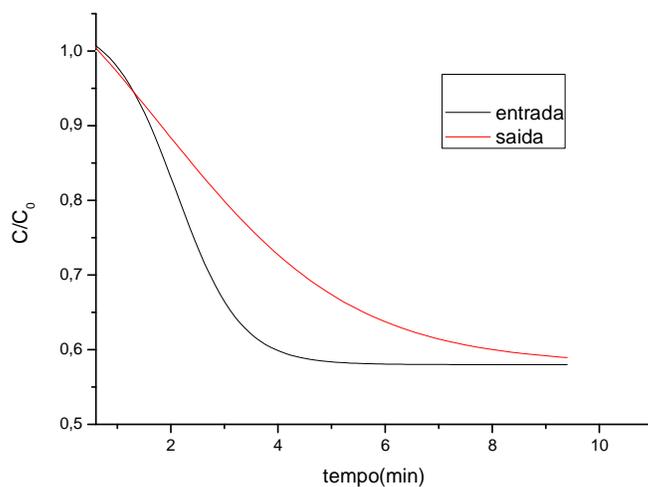
função do tempo de aquisição dos sinais de concentração do  $\text{CH}_4$ . Ficou evidenciado nestas Figuras, evoluções das curvas de resposta mais lentas na saída do leito fluidizado.



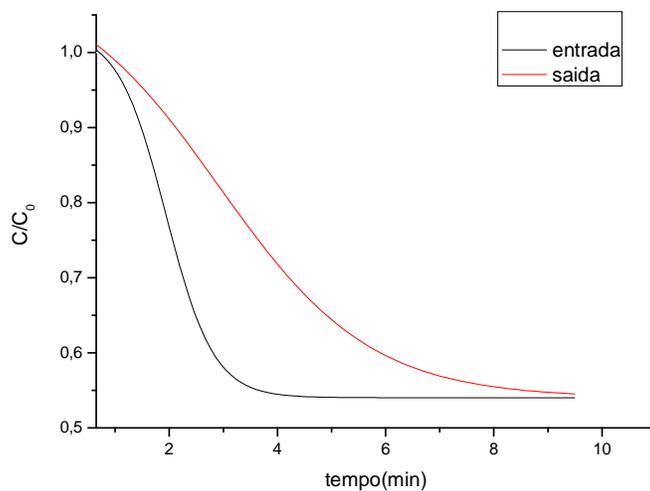
**Figura 5.8:** Evoluções dinâmicas de concentração do  $\text{CH}_4$ .  $m_{\text{cat}} = 250$  g, alumina (Lote Sba-200),  $Q_0 = 0,0004$   $\text{m}^3/\text{min}$ , razão  $Q_{\text{sai}}/Q_0 = 0,96$ ,  $T = 298$  K,  $P = 1$  bar; Em modo leito fluidizado.



**Figura 5.9:** Evoluções dinâmicas de concentração do  $\text{CH}_4$ .  $m_{\text{cat}} = 250$  g, alumina (Lote Sba-200),  $Q_0 = 0,00045$   $\text{m}^3/\text{min}$ , razão  $Q_{\text{sai}}/Q_0 = 0,95$ ,  $T = 298$  K,  $P = 1$  bar; Em modo leito fluidizado.

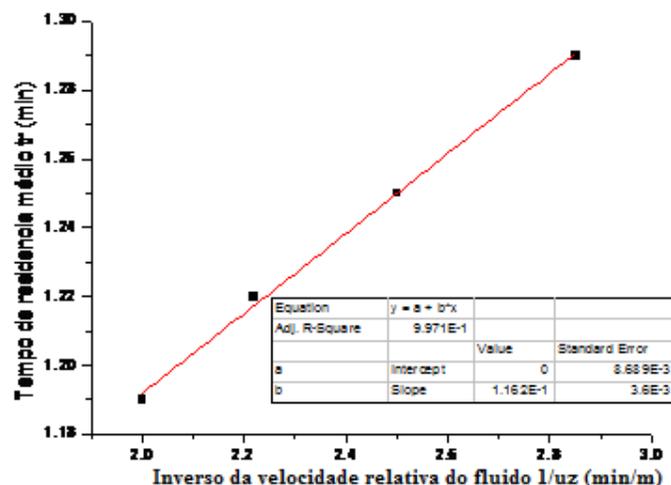


**Figura 5.10:** Evoluções dinâmicas de concentração do  $\text{CH}_4$ .  $m_{\text{cat}} = 250$  g, Lote Sba-200,  $Q_0 = 0,0005$   $\text{m}^3/\text{min}$ , razão  $Q_{\text{sai}}/Q_0 = 0,95$   $T = 298\text{K}$ ,  $P = 1$  bar; Em modo leito fluidizado.



**Figura 5.11:** Evoluções Dinâmicas de Concentração do  $\text{CH}_4$ .  $m_{\text{cat}} = 250$  g, alumina de Lote Sba-200,  $Q_0 = 0,00055$   $\text{m}^3/\text{min}$ , razão  $Q_{\text{sai}}/Q_0 = 0,94$ ,  $T = 298\text{K}$ ,  $P = 1$  bar; Em modo leito fluidizado.

Na Figura 5.12, estão representados os tempos de residência médio em função do inverso da velocidade superficial do fluido, indicando um aumento do tempo de residência médio com o inverso da velocidade superficial do fluido.



**Figura 12:** Tempo de residência médio em função do inverso da velocidade relativa,  $T = 298\text{K}$ ,  $P = 1\text{bar}$ , 250 g do suporte  $\gamma$ -alumina, utilizando como traçador metano.

Com base na Equação 24, expressando-a segundo as diferentes vazões praticadas, foi possível formar sistemas de equações a três incógnitas  $\phi$ ,  $\eta$ ,  $\alpha$ .

## 5.7 CONCLUSÕES PARCIAIS

Com o intuito de se estimar os parâmetros hidrodinâmicos, de transferência de massa e de interação fluido-sólido, foi aplicado a técnica de Distribuição do Tempo de Residência (DTR). Aplicou-se a Equação 8, com a confrontação da inclinação angular da Figura 5.6, obtendo-se o valor da porosidade da bolha em modo leito fluidizado, constando o valor  $\varepsilon_B = 0,80$ .

A partir da Equação 22, foi possível estimar a constante de equilíbrio de adsorção do metano sobre a superfície do catalisador, que assumiu o valor seguinte:  $K_A = 36,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{Kg}$ .

Os parâmetros da Equação 24, foram obtidos via resolução de sistemas de equações, segundo as diferentes vazões aplicadas, com todas as combinações possíveis. Resultaram os valores:  $\phi = 50,40$ ,  $\eta = 5,11 \times 10^{-3}$  e  $\alpha = 3,84 \times 10^{-5}$ .

Conhecidos os valores dos parâmetros,  $\varepsilon_B = 0,80$  e  $K_A = 36,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{Kg}$ , foi possível estimar, a partir da Equação 26, o coeficiente global de transferência de massa, o qual atingiu a ordem de grandeza a seguir:  $K_{BE} = 147 \text{ min}^{-1}$ .

## 5.8 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RADIAÇÃO GAMA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Reatores de leito fluidizado borbulhante gás – sólido são amplamente utilizadas na indústria. A dinâmica das bolhas nesses reatores tem atraído extensos estudos, devido ao seu papel fundamental na determinação da hidrodinâmica do sistema. Com o intuito de se obter um conhecimento mais profundo da hidrodinâmica de um reator de leito fluidizado borbulhante considerando o destaque do comportamento da fase sólida, foi necessário realizar tomografias de raios gama desta da fase sólida envolvendo as partículas (fase densa) de  $\gamma$ -alumina em escoamento fluidizado. Para tal, foram utilizados um detector com cintilador NaI (Tl) 2"x2", acoplado a um analisador multicanal, e uma fonte radioativa com radionuclídeo  $^{241}\text{Am}$ , com atividade de  $7,4 \times 10^9 \text{ Bq}$ , meia-vida de 432,2 anos e energia do gama igual a  $0,06 \text{ MeV}$ . Com um intuito de realizar em seu perfil axial compóndo sua hidrodinâmica, foi necessário implantar um sistema de elevação, que cobria toda a zona de fluidização.

### 5.8.1 Modelagem Matemática

Para resolução da densidade do leito no sistema reator – detecção, o modelo mais apropriado e adotado foi aquele baseado no trabalho de Bertolomew e Casagrande, (1957), dado na Equação 29, de Beer – Lambert.

$$\rho_i = \frac{1}{\mu_m D} \ln \frac{I_V}{I_F} \quad (29)$$

Em que  $\mu_m$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) representa o coeficiente de atenuação mássico,  $D$  (cm) o diâmetro interno do reator, e  $I_V, I_F$  (contagens por segundo) são as intensidades gama num vazio e sob condição de fluxo, respectivamente. A razão das intensidades  $I_V / I_F$  são medidas pela varredura e, em seguida,  $\rho_i$ , será um vetor dos valores de densidade média, onde  $i$  é o número de trajetórias raios gama.

Para se obter sua fração volumétrica dos sólidos, no sistema, foi possível considerar a Equação (30).

$$\varepsilon_s = \frac{1}{\mu_m \rho_s D_{INT}} \ln \frac{I_V}{I_F} \quad (30)$$

No qual,  $\rho_s$  é a massa específica do sólido (gama-alumina). No caso de um reator vazio, pode-se calcular sua atenuação pela Equação (31).

$$I_v = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (31)$$

No qual  $I_0$  é a intensidade sem o reator,  $I$  é a intensidade do reator vazio, sem fluxo das partículas sólidas,  $\mu$  o coeficiente de atenuação linear e “ $x$ ” é a espessura da parede do reator na zona de fluidização.

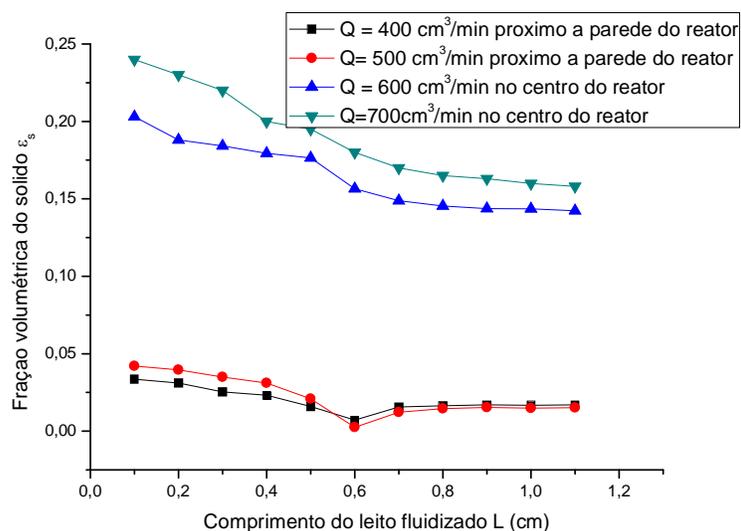
$$\text{Sendo: } \mu = \mu_m \cdot \rho_s$$

## 5.8.2 Resultados e Discussão

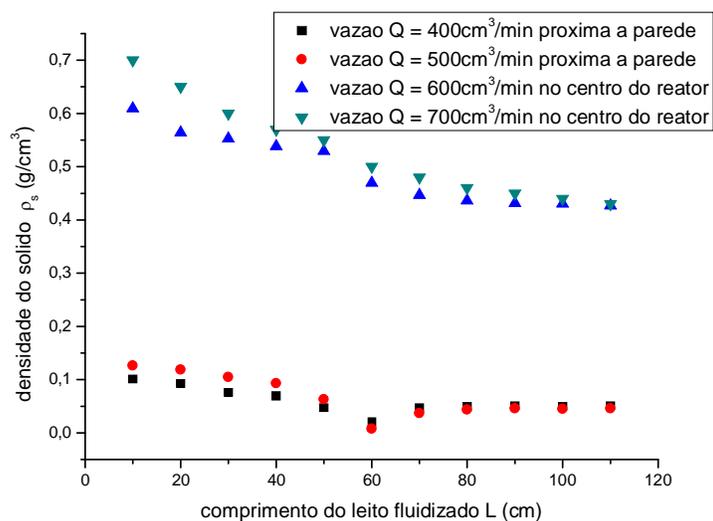
Experimentos de atenuação gama sobre o leito em fluidização foram realizados com uma massa de 175 g, do particulado  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , constituindo o sistema particulado com diâmetro médio da partícula  $d_p = 45 \mu\text{m}$ . Operou-se em regime de leito fluidizado, com uma velocidade mínima de fluidização  $u_{mf} = 0,60 \text{ cm/s}$ , variando-se as vazões volumétricas de gás argônio em  $Q = 400 \text{ cm}^3/\text{min}$  á  $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ , em incrementos de  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ , sendo nas vazões  $Q = 400, 500 \text{ cm}^3/\text{min}$ , a varredura do feixe é mais próxima a parede do reator, e nas vazões  $Q = 600, 700 \text{ cm}^3/\text{min}$  no centro do reator, sob pressão atmosférica de  $P = 1 \text{ bar}$  e temperatura ambiente.

As medidas tiveram analisadas suas atenuações por meio de um sistema detector – fonte. Essas medidas foram feitas a cada 10 cm ao longo do reator, repetindo-se cada medida três vezes, totalizando-se 10 varreduras no reator.

Obteve-se para tanto, um coeficiente de atenuação linear  $\mu = 1,47 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ , e um coeficiente de atenuação mássico  $\mu_m = 1,84 \text{ (cm}^2/\text{g}\text{)}$ .



**Figura 5.13:** Perfil da porosidade do sólido  $\gamma$ -alumina em função do comprimento axial do reator de leito fluidizado, variando-se as vazões de alimentação do argônio de 400  $\text{cm}^3/\text{min}$  a 700  $\text{cm}^3/\text{min}$  a um incremento de 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ , do centro do reator a próxima a parede do reator.



**Figura 5.14:** Perfil da densidade do sólido  $\gamma$ -alumina em função do comprimento axial do reator de leito fluidizado, variando-se as vazões de alimentação do argônio de 400

$\text{cm}^3/\text{min}$  á  $700\text{cm}^3/\text{min}$  á um incremento de  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ , do centro do reator á próxima a parede do reator.

De acordo, com a Figura 5.13, foi obtido um decréscimo do perfil da porosidade do sólido, aplicando-se o feixe de raios gama no centro do reator, ao longo do comprimento do mesmo. Evidenciando uma queda da porosidade de 0,20 á 0,14, e 0,25 á 0,16, ás vazões  $Q = 600$  e  $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ , respectivamente.

A aplicação do feixe de raios gama não se evidencia, próximos a parede do reator, no qual, a 10 cm acima do leito, a porosidade do sólido é 0,034, e atinge o seu patamar de porosidade mínimo a 60 cm acima do leito, obtendo-se 0,007. A partir deste ponto há um acréscimo na sua porosidade até atingir um patamar máximo de porosidade 0,017, realizada na vazão  $Q = 400 \text{ cm}^3/\text{min}$ . No mesmo perfil, percebe-se, para a vazão  $Q = 500 \text{ cm}^3/\text{min}$ , a 10 cm acima do leito a porosidade é 0,04, obtendo-se um patamar mínimo a 60 cm acima do leito de 0,0025. Este segue aumentando até atingir um patamar máximo de sua porosidade de 0,015, ao longo do comprimento do reator, operando-se na vazão  $Q = 500 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Na Figura 5.14 evidencia-se um perfil semelhante ao da Figura 5.13, no qual, se tem um perfil descendente nas varreduras no centro do reator, ao longo do comprimento do mesmo, decaindo de 0,6 á 0,42 e 0,70 á 0,43, para as vazões 600 e  $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ , respectivamente.

A aplicação do feixe de raios gama não evidencia este fato próximo a parede do reator, a 10 cm acima do leito, onde a densidade do sólido foi  $0,1 \text{ g/cm}^3$ . Atingiu-se assim o seu patamar de densidade mínimo a 60 cm acima do leito, obtendo-se  $0,21 \text{ g/cm}^3$ . A partir deste ponto, há um acréscimo de densidade, até se atingir um patamar máximo  $0,05 \text{ g/cm}^3$ , aplicado na vazão  $Q = 400 \text{ cm}^3/\text{min}$ . No mesmo perfil, percebe-se para a vazão  $Q = 500 \text{ cm}^3/\text{min}$ , a 10 cm acima do leito, a densidade do sólido de  $0,13 \text{ g/cm}^3$ , chegando-se a um patamar mínimo a 60 cm acima do leito de  $0,007 \text{ g/cm}^3$ . Este aumenta até atingir um patamar máximo da sua densidade 0,045, ao longo do comprimento do reator, aplicado na vazão  $Q = 500 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

### 5.8.3 Conclusões Parciais

A partir, dos experimentos realizados foram obtidos, um coeficiente de atenuação linear  $\mu = 1,47 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  e um coeficiente de atenuação mássico  $\mu_m = 1,84 \text{ (cm}^2\text{/g)}$ .

De acordo, com as Figuras 5.13 e 5.14, obteve-se decréscimos de porosidade e e densidade do sólido. Este efeito deveu-se possivelmente ao fato, que no centro do reator, havia pouco fluxo descendente de sólidos, no qual, com o aumento da comprimento do leito fluidizado tinha-se menos fluxo de sólidos. Este efeito é diferente próximo à parede do reator, sendo que no topo do leito fluidizado houve um máximo de fluxo descendente de sólidos, o que não aconteceu no meio do comprimento do reator. O fato da porosidade e a da densidade do sólido serem maiores na base do leito, e como a vazão era um pouco baixa (440 e 500  $\text{cm}^3\text{/min}$ ), justificou-se que boa parte dos sólidos estava acumulada na base do reator.

## **CAPÍTULO 6.0 MODELAGEM MATEMÁTICA DA OPERAÇÃO NO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO E VALIDAÇÃO COM A REFORMA METANO-DIÓXIDO DE CARBONO**

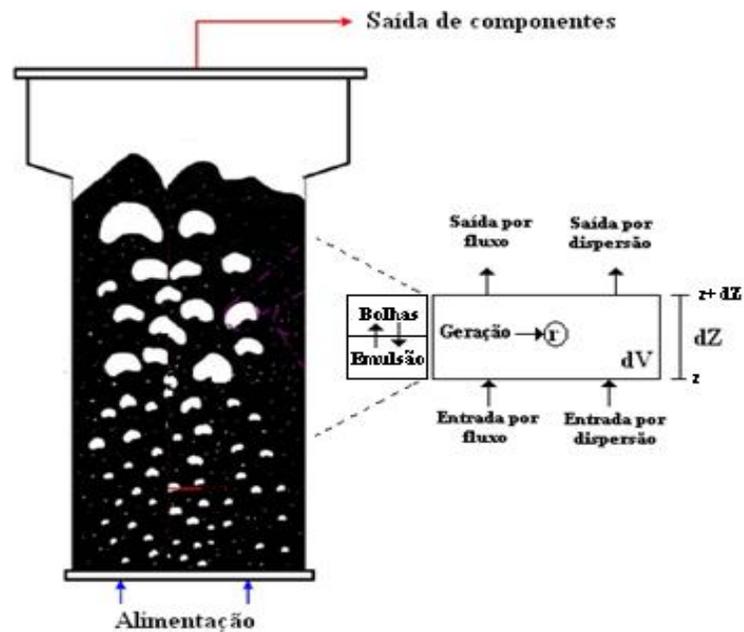
Com vistas à descrição das operações isotérmicas em reator de leito fluidizado gás – sólido, foi desenvolvido um modelo matemático aplicado em regime permanente. As soluções das equações do modelo serviram á sua validação, tendo em consideração a operação do processo de reforma seca do metano. As taxas de reação dos componentes envolvidos no processo, incluídas nas equações do modelo se referiram ás três reações principais, que compõem o processo: (decomposição do metano, reação reversa de Boudouard, reação reversa water gás-shift).

A teoria das duas fases foi utilizada neste trabalho seguindo as postulações feitas por Van Deemter e Van der Laan (1961) e desenvolvidas por Kunii e Levenspiel (1969). Foram admitidas: uma fase bolha (fase diluída) e a uma fase emulsão de partículas de sólido (fase densa), concebidas escoando simultaneamente no leito. Nesta configuração, o reator de leito fluidizado opera com a estrutura do sistema particulado, sob fluidização, possuindo porosidade do leito constante; a ocorrência dos efeitos convectivos é predominante na fase bolha (fase diluída); opera-se com regime cinético-químico como o determinante em relação às resistências às transferências de massa e à reação química; há transferência de massa entre as duas fases. Ambas as fases ascendem no leito segundo as respectivas velocidades, com escoamento dispersivo para ambas; o processo de reforma é considerado isotérmico numa primeira análise global, mas se considera a transferência de calor em relação à vizinhança do reator, com o forno fornecendo energia para manter a temperatura no interior do reator; opera-se sem variações radiais de concentração, considerando o seu maior comprimento em relação ao diâmetro. O reator operou em regime estacionário para as duas fases, cujos produtos se misturam no volume existente acima do reator que funciona como um misturador ideal.

Para cada espécie “i”, foram formuladas equações de balanço de massa para a fase bolha e emulsão, definidas pelas Equações 1 e 2. Nas quais,  $\epsilon_b$  é a fração de bolhas no leito,  $A_{SR}$  é a área da seção transversal do reator e  $D_a$  é o coeficiente de dispersão axial.

Formalmente, se considera o índice (b/B) como da fase bolha e o índice (e/E) como o da fase emulsão.

Os Balanços de massa por componente, foram tomados em relação ao volume infinitesimal do reator ( $dV$ ) para ambas as fases admitidas referenciando-se a Figura 6.1.



**Figura 6.1:** Esquema básico do sistema de leito fluidizado. Balanço de massa para cada componente do processo de reforma seca.

Elaborando-se o balanço de massa para cada fase, considerando o sistema em estado estacionário, as Equações 1 e 2 são obtidas:

Para a fase bolha (ou fase diluída):

$$D_a \frac{d^2 C_{i,B}}{dz^2} - u_z \frac{dC_{i,B}}{dz} - K_{BE} (C_{i,B} - C_{i,E}) - r_i = 0 \quad (1)$$

Para a fase emulsão (ou fase densa):

$$(1 - \varepsilon_b)Da \frac{d^2 C_{i,E}}{dz^2} - (1 - \varepsilon_b)u_z \frac{dC_{i,E}}{dz} + \varepsilon_b K_{BE} (C_{i,B} - C_{i,E}) - (1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_{mf})r_i = 0 \quad (2)$$

Tem-se  $u_z$  como velocidade relativa assim relacionada:

$$u_z = u_0 - u_{mf} \quad (3)$$

Sendo  $u_0$  e  $u_{mf}$  as velocidades superficiais do fluido e velocidade mínima de fluidização, respectivamente.

Os parâmetros  $\varepsilon_b$ ,  $(1 - \varepsilon_b)$ ,  $K_{BE,i}$ ,  $\varepsilon_{mf}$ ,  $Da$ ,  $r_{i,B}$  e  $r_{i,E}$  são, respectivamente, as frações de bolhas no leito, fração de sólidos na fase de bolha, coeficiente global de transferência de massa, porosidade mínima de fluidização, coeficiente de dispersão axial e taxas de reação do componente  $i$  nas fases diluídas e emulsão.

As taxas de reação/formação para as espécies a serem convertidas e produzidas foram formuladas com base experimental por Pacífico (2009). Assim, as mesmas foram incorporadas ao balanço de massa das espécies “i” ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ). O processo global recorrem ao mecanismo que envolve três reações independentes (Equações 4, 5 e 6) – a decomposição catalítica do metano, a reação reversa de “*water gas shift*” e a reação reversa de Boudouard. Estas etapas são equacionadas nos itens I, II e III, a seguir relacionadas.



As constantes de velocidades das taxas de reação, quantificadas por Pacífico (2009), estão listados na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1:** Constantes de velocidade de reação e de equilíbrio do processo de reforma seca do metano (PACIFICO, 2009).

Parâmetros cinéticos	
$k_1$ (mol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$2,58 \cdot 10^9 \exp(-248547/RT)$
$k_2$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$9,17 \cdot 10^{10} \exp(-234300/RT)$
$k_3$ (s <sup>-1</sup> )	$1,16 \cdot 10^5 \exp(-115860/RT)$
$K_{ad}$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$6,89 \cdot 10^{-7} \exp(167320/RT)$
$K_{eq1}$	0,6098
$K_{eq2}$	2,500

Decorrente deste mecanismo são expressos as velocidades globais de cada componente. As taxas de consumo de metano e de dióxido de carbono estão formuladas nas Equações 7 e 8.

$$r_{CH_4} = \frac{k_1 K_{ad} C_{CH_4}}{1 + K_{ad} C_{CH_4}} \quad (7)$$

$$r_{CO_2} = k_2 \left( C_{CO_2} C_{H_2} - \frac{1}{K_{eq1}} C_{CO} C_{H_2O} \right) + k_3 \left( C_{CO_2} - \frac{1}{K_{eq2}} C_{CO} \right) \quad (8)$$

As taxas de produção do monóxido de carbono, hidrogênio e água, são escritas pelas expressões seguintes:

$$r_{CO} = k_2 \left( C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) + 2k_3 C_{CO_2} \quad (9)$$

$$r_{H_2} = 2 \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} - k_2 \left( C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (10)$$

$$R_{H_2O} = k_2 \left( C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (11)$$

Com vistas aos procedimentos de quantificação das equações do modelo, a adimensionalização das equações pode ser realizada através do procedimento mostrado abaixo.

Admite-se  $\Psi_{i,j}$  como a concentração adimensionalizada do componente  $i$  na fase  $j$  e  $\lambda$  como comprimento adimensional, assim definidos:

$$\Psi_{i,j} = \frac{C_{i,j}}{C_{i0,j}} ; C_{i0} = C_{\text{CH}_4} \quad (12)$$

$$\lambda = \frac{z}{L} \quad (13)$$

$$\frac{1}{Pe_B} = \frac{D_a}{(u_0 - u_{mf})L} \quad (14)$$

$$\frac{1}{Pe_E} = \frac{D_a}{u_{mf}L} \quad (15)$$

$$\tau_B = \frac{L}{(u_0 - u_{mf})} \quad (16)$$

$$\tau_B = \frac{\rho_{cat}(1 - \varepsilon_L)L}{(u_0 - u_{mf})} \quad (17)$$

Utilizando as definições das Equações 12 à 17, pode-se obter às equações adimensionalizadas para cada componente em ambas as fases. As taxas de reação estão apresentadas na Tabela 6.2.

Para a fase bolha (ou fase diluída):

$$\frac{1}{Pe_B} \frac{d^2 \Psi_{i,B}}{d\lambda^2} - \frac{d\Psi_{i,B}}{d\lambda} - \tau_B K_{BE} (\Psi_{i,B} - \Psi_{i,E}) + K_r \tau_B \gamma_B r_i = 0 \quad (18)$$

Para a fase emulsão (ou fase densa):

$$\frac{1}{Pe_B} \frac{d^2 \psi_{i,E}}{d\lambda^2} - \frac{d\psi_{i,E}}{d\lambda} + \frac{\varepsilon_B}{(1-\varepsilon_B)} \tau_B K_{BE} (\psi_{i,B} - \psi_{i,E}) + \frac{(1-\varepsilon_{mf})}{(1-\varepsilon_B)} \tau_E K_r r_i = 0 \quad (19)$$

**Tabela 6.2:** Taxas de reação adimensionalizadas para os componentes do processo de reforma seca.

Componente “i”	Taxas de reação para as fases (r <sub>i,F</sub> ; F= B,E)
CH <sub>4</sub>	$-\left[\rho_{cat} \frac{k_1 K_{ad} \psi_{CH_4,E}}{1 + K_{ad} \psi_{CH_4,E}}\right]$
CO <sub>2</sub>	$-\left[k_2 (\psi_{CO_2,E} \psi_{H_2,E} - \frac{1}{Keq1} \psi_{CO,E} \psi_{H_2O,E}) + k_3 (\psi_{CO_2,E} \frac{\psi_{CO,E}}{K_{eq2}})\right]$
H <sub>2</sub>	$\left[2\rho_{cat} \frac{k_1 K_{ad} \psi_{CH_4,E}}{1 + K_{ad} \psi_{CH_4,E}} - k_2 (\psi_{CO_2,E} \psi_{H_2,E} - \frac{1}{Keq1} \psi_{CO,E} \psi_{H_2O,E})\right]$
CO	$\left[k_2 (\psi_{CO_2,E} \psi_{H_2,E} - \frac{1}{Keq1} \psi_{CO,E} \psi_{H_2O,E}) + k_3 (\psi_{CO_2,E} \frac{\psi_{CO,E}}{K_{eq2}})\right]$
H <sub>2</sub> O	$\left[k_2 (\psi_{CO_2,F} \psi_{H_2,F} - \frac{1}{Keq1} \psi_{CO,F} \psi_{H_2O,F})\right]$

Os parâmetros adimensionais  $\gamma_b$ ,  $\gamma_n$  e  $\gamma_e$  são grandezas que representam a razão entre o volume de sólidos e o volume de bolha, respectivamente na bolha, nuvem e emulsão.  $\gamma_b$  é assumido como 0,005. As relações apresentadas na sequencia vão no sentido da obtenção do valor de  $K_r$ . O parâmetro  $\alpha$  representa a quantidade de sólidos presentes sobre a calda da bolha e pode ser assumido como 0,4 (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).

$$\gamma_e = (1 - \varepsilon_{mf}) \frac{(1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B} \quad (20)$$

$$\gamma_n = (1 - \varepsilon_{mf}) \left( \frac{3 \cdot \left(\frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}}\right)}{u_B - \left(\frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}}\right)} + \alpha \right) \quad (21)$$

$$K_r = \gamma_b + \frac{1}{\frac{k}{K_{BE}} + \frac{1}{\gamma_n + \frac{1}{\frac{1}{\gamma_e} + \frac{k}{K_{BE}}}}} \quad (22)$$

Kunii e Levenspiel (1969) apresentaram correlações com base naquelas obtidas por Davidson e Harrison (1963) para os coeficientes de transferência de massa entre as três fases (Equações 23 e 24). Através destas duas resistências de transferência (Bolha-Nuvem e Nuvem-Emulsão) a resistência global pôde ser representada pela Equação 25.

$$(K_{BC})_b = 4,5 \cdot \frac{u_{mf}}{d_b} + 5,85 \left( \frac{D_{AB}^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right) \quad (23)$$

$$(K_{CE})_b = 6,78 \cdot \left( \frac{\varepsilon_{mf} D_e u_b}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad (24)$$

$D_e$  (difusividade efetiva) pode ser admitida como coeficiente de difusão na mistura gasosa  $D_{AB}$  para sistemas fluidizados em regime borbulhante (LEVENSPIEL, 1969).

$$\frac{1}{(K_{BE})_b} \approx \frac{1}{(K_{BC})_b} + \frac{1}{(K_{CE})_b} \quad (25)$$

As condições de contorno para o sistema formulado nas Equações 18 e 19 estão apresentados na Tabela 6.3 de forma que as diferenças entre as mesmas para cada tipo de solução do sistema de equações diferenciais obtida através do método das diferenças finitas para um reator de leito fluidizado que opera de modo isotérmico e no estado estacionário. O método foi aplicado para este caso, apresentando a conveniência de resolução de sistemas através da transformação dos mesmos para um domínio discreto, mudando o problema de sistema de equações diferenciais para um sistema algébrico de equações acopladas. Finalmente, através das aplicações das condições de contorno da Tabela 6.3, o sistema pode ser resolvido através da utilização de software de otimização.

**Tabela 6.3:** Condições de contorno a serem aplicadas na modelagem do processo de reforma seca do metano.

Componentes “i”	Fase	Posição z no reator	Condições de contorno
CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> (reagentes a serem consumidos no sistema reacional)	Bolha	z = 0 e λ = 0	$-\frac{1}{Pe_B} \frac{d\psi_{i,B}}{d\lambda} + \psi_{i,B} = 1$
		z = L e λ = 1	$\frac{d\psi_{i,B}}{d\lambda} = 0$
	Emulsão	z = 0 e λ = 0	$\psi_{i,E} = 0$
		z = L e λ = 1	$\frac{d\psi_{i,E}}{d\lambda} = 0$
H <sub>2</sub> , CO e H <sub>2</sub> O (produtos a serem formados no sistema reacional)	Bolha	z = 0 e λ = 0	$-\frac{1}{Pe_B} \frac{d\psi_{i,B}}{d\lambda} + \psi_{i,B} = 0$
		z = L e λ = 1	$\frac{d\psi_{i,B}}{d\lambda} = 0$
	Emulsão	z = 0 e λ = 0	$-\frac{1}{Pe_E} \frac{d\psi_{i,E}}{d\lambda} + \psi_{i,E} = 0$
		z = L e λ = 1	$\frac{d\psi_{i,E}}{d\lambda} = 0$

## 6.1 PARÂMETROS E VARIÁVEIS DE MODELO DE LEITO FLUIDIZADO

Para as quantificações dos valores dos coeficientes de transferência em cada fase, caracterizada na concepção modelo, foi necessário estimar determinados parâmetros, como a velocidade de ascensão da bolha ( $u_{br}$ ) em relação à emulsão, considerando bolhas únicas e sem interação entre elas mesmas. Segundo, Kunii e

Levenspiel (1969) calcula-se  $u_{br}$  pela Equação 28. Neste caso, utiliza-se o diâmetro das bolhas ( $d_b$ ), frequência de passagem de bolhas ( $n$ ), o qual é função da vazão volumétrica do fluido gasoso ( $Q$  em  $\text{cm}^3/\text{s}$ ) nas equações expressas abaixo:

$$n = \left(54 \cdot \frac{8}{Q^{1/5}}\right) \quad (26)$$

$$d_b = 1,5 \cdot \left(\frac{u_b}{n}\right) \cdot (u_0 - u_{mf}) \quad (27)$$

$$u_{br} = 22,26 \cdot d_b^{1/2} \quad (28)$$

Considerando um leito fluidizado nas condições mínimas de fluidização, se a velocidade de subida das bolhas passa de  $u_{mf}$  para  $u_0$ , o gás terá maior velocidade do que o leito e passará por toda a sua extensão com velocidade  $(u_0 - u_{mf})$ . Entretanto, se a velocidade relativa entre as bolhas e a emulsão ( $u_{br}$ ) não deve ser afetada pela interação das bolhas entre elas, logo a velocidade das bolhas é dada pela Equação 29, que envolve as velocidades superficial do fluido ( $u_0$ ), mínima de fluidização ( $u_{mf}$ ) e a de ascensão das bolhas em relação à emulsão ( $u_{br}$ ).

$$u_b = u_0 - u_{mf} + u_{br} \quad (29)$$

## 6.2 CONVERSÕES DOS AFLUENTES E RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO

As conversões dos afluentes ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ), foram definidas pelas Equações 30 e 31, respectivamente. E os rendimentos dos produtos ( $\text{H}_2$ ,  $(\text{H}_2+\text{CO})$  gás de síntese pelas Equações 32 e 33, respectivamente.

$$X_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{C_{\text{CH}_4^i} - C_{\text{CH}_4^f}}{C_{\text{CH}_4^i}} \cdot 100 \quad (30)$$

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{C_{\text{CO}_2^i} - C_{\text{CO}_2^f}}{C_{\text{CO}_2^i}} \cdot 100 \quad (31)$$

$$\text{Rend}_{\text{H}_2} = \frac{C_{\text{H}_2^f}}{C_{\text{CH}_4^i} + C_{\text{CO}_2^i}} \quad (32)$$

$$Re nd_{GS\ int\ ese}(\%) = \frac{C_{H_2^f} + C_{CO^f}}{C_{CH_4^i} + C_{CO_2^i}} \times 100 \quad (33)$$

As concentrações dos diferentes componentes do meio reacional estimadas pelas predições do modelo foram obtidas segundo os valores estimados para as fases bolha e emulsão.

Assim, a concentração de saída do reator é dada por:

$$C_{i,s} = u_b f_b C_{i,B} + u_e f_e C_{i,E} / u_0 \quad (34)$$

Onde:  $u_b$ ,  $u_e$ ,  $f_b$  e  $f_e$  são respectivamente as velocidades da bolha, velocidade da emulsão, fração de vazio da bolha e fração de vazio da emulsão. Onde  $i$  é cada componente do processo.

### 6.3 PREDIÇÕES DO MODELO E VALIDAÇÕES EXPERIMENTAIS

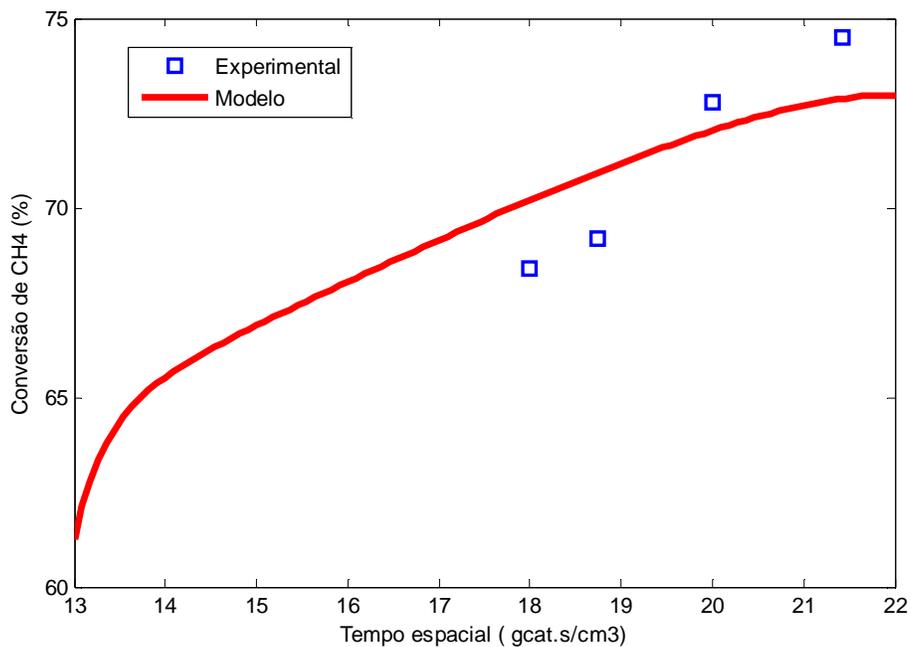
A partir das soluções das equações de balanço de massa nas duas fases (bolha e emulsão), foi possível validar o modelo formulado, frente às medições experimentais, sob condições isotérmicas e pressão  $P = 1,0$  bar.

As condições adotadas foram as seguintes: massa do particulado Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $m_{cat} = 250$  g, diâmetro médio da partícula  $d_p = 45$   $\mu m$ , operando-se o sistema leito fluidizado, com uma velocidade mínima de fluidização  $u_{mf} = 0,42$  cm/s, variando-se também as vazões volumétricas de 700  $cm^3/min$  a 900  $cm^3/min$ , no intervalo de 50  $cm^3/min$ , sob uma pressão atmosférica e temperatura de operação de 1073 K.

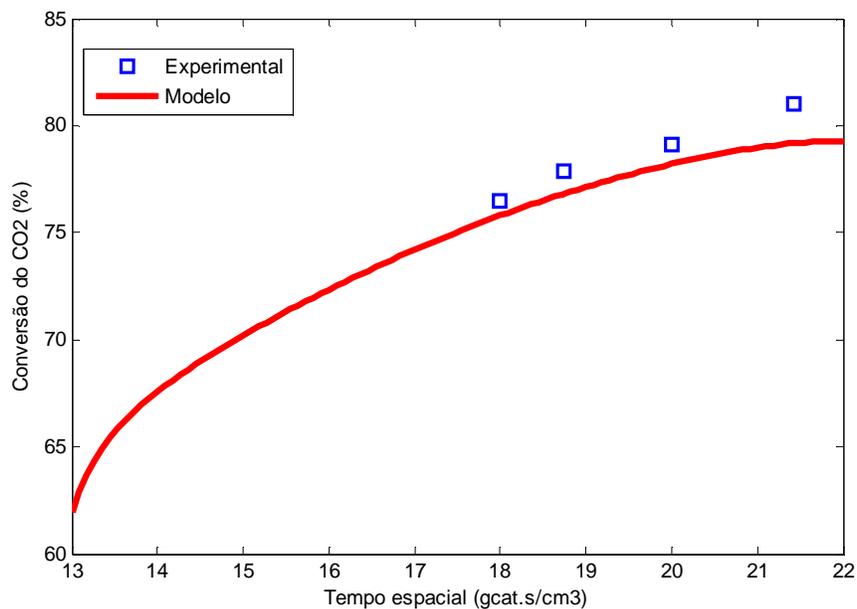
As evoluções das conversões dos reagentes ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ) preditas pelo modelo e segundo os valores medições experimentais, estão representadas pelas Figuras 6.2 e 6.3, nas condições de operação seguintes: Tempo espacial  $\tau = 16,70$   $g_{cat} \cdot s \cdot cm^{-3}$  á 21,40  $g_{cat} \cdot s \cdot cm^{-3}$ , com  $GHSV = (168,20 - 215,60)$   $cm^3 \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ , razão volumétrica de alimentação  $CO_2/CH_4 = 5,00$ , temperatura 1073 K. Estas evoluções, segundo o modelo e as medições experimentais indicam conversões em relação aos reagentes ( $CH_4, CO_2$ ), na ordem de 74% e 82% para o metano e dióxido de carbono respectivamente.

As Figuras 6.4 e 6.5 indicam as evoluções dos rendimentos do  $H_2$  e gás de síntese, respectivamente, em função do tempo espacial, segundo as predições do modelo

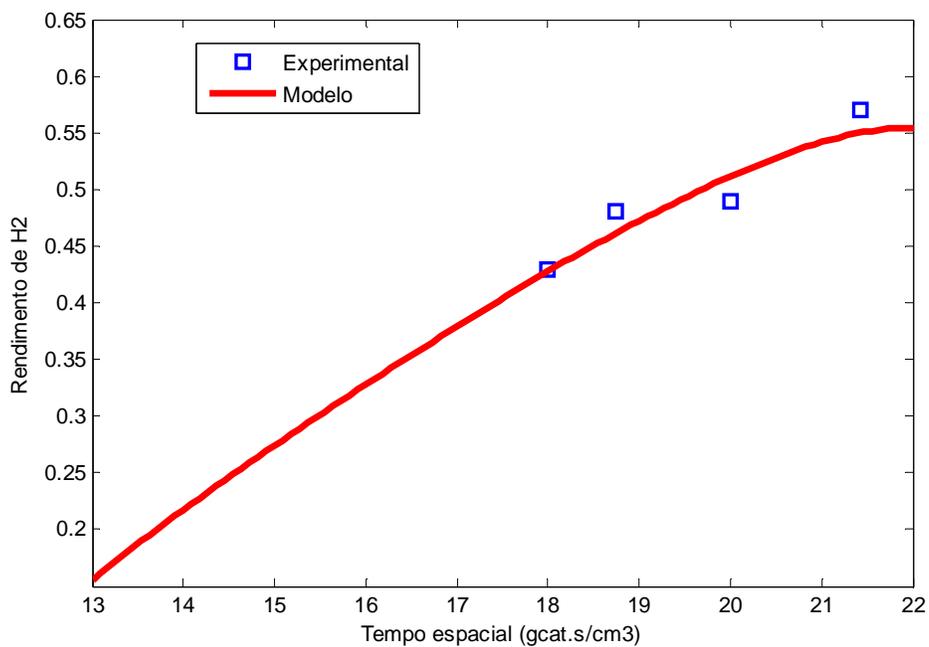
e experimentais. Foram atingidos os valores de 53% e 23%, para os rendimentos do  $H_2$  e do gás de síntese, respectivamente. Os valores obtidos significam conversões, rendimentos atingidos em estado estacionário, tendo precisões garantidas por valores médios calculados sob repetidas medições.



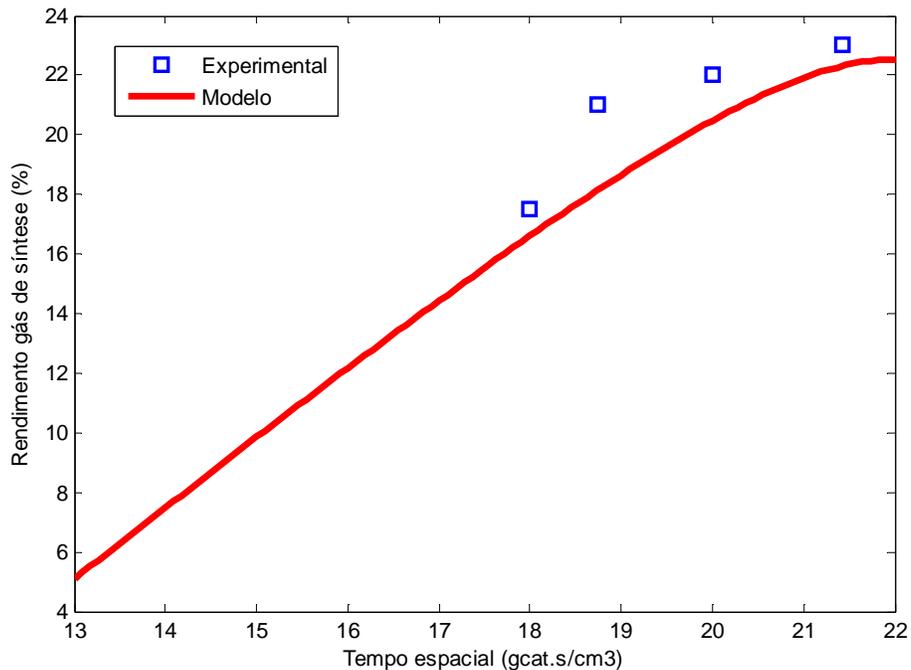
**Figura 6.2:** Evoluções das conversões do metano em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. **Condições:** catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $m_{cat} = 250g$ ,  $P = 1$  bar,  $T = 1073K$ .



**Figura 6.3:** Evoluções das conversões do reagente dióxido de carbono em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. **Condições:** catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $m_{\text{cat}} = 250\text{g}$ ,  $P = 1\text{ bar}$ ,  $T = 1073\text{K}$ .



**Figura 6.4:** Evoluções do rendimento do hidrogênio em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. **Condições:** catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $m_{\text{cat}} = 250\text{g}$ ,  $P = 1\text{ bar}$ ,  $T = 1073\text{K}$ .



**Figura 6.5:** Evoluções do rendimento do gás de síntese em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. **Condições:** catalisador Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $m_{\text{cat}} = 250\text{g}$ ,  $P = 1\text{ bar}$ ,  $T = 1073\text{K}$ .

#### 6.4 Conclusões Parciais

O processo de reforma seca do metano foi avaliado experimentalmente em reator de leito fluidizado na temperatura de 1073 K, utilizando 250g do catalisador de Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, razões molares de alimentação, na seguinte ordem: CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 5,00, 3,00, 1,00 e 0,70 v/v, tempo espacial  $\tau = 16,70\text{ gcat}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$  a  $21,40\text{ gcat}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ , com GHSV = (168,20 – 215,60) cm<sup>3</sup>.gcat<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>,  $P = 1,0\text{ bar}$ .

Os modelos matemáticos elaborados com base nos balanços de massa, forneceram predições segundo os perfis de concentrações para as operações do reator de leito fluidizado. As simulações resultantes das soluções das equações do modelo foram objeto de avaliações e significaram validações do modelo elaborado, segundo adequações experimentais.

Estas evoluções, evidenciadas pelo modelo e as medições experimentais, em estado estacionário, geraram conversões em relação aos reagentes ( $\text{CH}_4, \text{CO}_2$ ), na ordem de 74% e 82% para o metano e dióxido de carbono, respectivamente.

As evoluções dos rendimentos do  $\text{H}_2$  e gás de síntese, respectivamente, em função do tempo espacial, segundo as previsões do modelo e medições experimentais, 53% e 23%, para o rendimento do  $\text{H}_2$  e gás de síntese, respectivamente.

## 7.0 CONCLUSÕES GERAIS

Tendo-se efetuado a operacionalização do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fluidizado foram usados procedimentos que asseguraram uniformidades de temperatura, transferência de massa e concentração dos reagentes com funcionamentos próximos do regime cinético-químico.

Análises físicas do sistema de leito fluidizado contendo argônio, metano, dióxido de carbono e alumina foram realizadas, recorrendo-se às técnicas DTR e de radiação gama, resultando em quantificações da hidrodinâmica, segundo os parâmetros físicos do processo, envolvendo transferência de massa e interações fluido-sólido.

Aspectos fenomenológicos e evidências experimentais em processo reativo de reforma seca com dióxido de carbono permitiram a modelagem das operações, considerando o escoamento pistonado em leito fluidizado para a fase gasosa, a fase emulsão estagnada, e com transferência de massa e adsorção.

Com vistas à operacionalização do processo de reforma metano-CO<sub>2</sub> foi formulado um catalisador de níquel a 4,9% em massa, o qual apresentou as seguintes características textuais: 168 m<sup>2</sup>/g, 0,0672 cm<sup>3</sup>/g. Um teor de 3,47% em massa de carbono foi detectado e de forma qualitativa foi possível verificar presença filamentos de carbono no catalisador pós reação.

O processo de reforma seca do metano foi operado em reator de leito fluidizado a 1073 K, utilizando 250g do catalisador de Ni(4,9% em massa)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, razões molares de alimentação: CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 5,00, 3,00, 1,00 e 0,70 v/v, tempo espacial na faixa de  $\tau = 16,70 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$  a  $21,40 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ , com GHSV = (168,20 – 215,60) cm<sup>3</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, P = 1,0 bar. A operacionalização do processo em reator de leito fluidizado a uma razão molar de alimentação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 5,0, permitiu uma conversão do metano de 74% e do dióxido de carbono de 81% no tempo espacial  $\tau = 21,40 \text{ (g}_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \text{cm}^3)$ . Nestas condições, o rendimento do hidrogênio foi de 57%, e do monóxido de carbono de 23%.

Nas condições praticadas, operando-se com excesso de CO<sub>2</sub>, o catalisador não desativa. No entanto, identificou-se em operações com menores razões CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (0,7) que ocorreu desativação do catalisador Ni/Alumina, envolvendo redução quase total da sua atividade. Por outro lado, comprovou-se que foi possível a regeneração do catalisador via a reação reversa de Boudouard, pela qual, há um consumo do carbono pelo dióxido de carbono.

A análise dinâmica experimental (DTR) realizada na fase gasosa conduziu aos valores dos parâmetros do sistema em modo leito fluidizado, incluindo a porosidade de bolha,  $\varepsilon_B = 0,80$ ; a constante de equilíbrio de adsorção do metano,  $K_A = 36,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{Kg}$  e o coeficiente global de transferência de massa,  $K_{BE} = 147 \text{ min}^{-1}$ .

Experimentos de atenuação gama sobre a fase sólida (particulado  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) em regime de fluidização, realizados com um coeficiente de atenuação linear  $\mu = 1,47 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  e um coeficiente de atenuação mássico  $\mu_m = 1,84 \text{ (cm}^2\text{/g)}$ , indicaram decréscimos de porosidade e densidade do sólido ao longo do leito. Observou-se que no topo do leito fluidizado houve um máximo de fluxo descendente de sólidos, o que não aconteceu no meio do comprimento do reator, e que boa parte dos sólidos estava acumulada na base do reator.

Os modelos matemáticos elaborados com base nos balanços de massa, forneceram predições segundo os perfis de concentrações para as operações do reator de leito fluidizado. As simulações resultantes das soluções das equações do modelo foram objeto de avaliações e significaram validações do modelo elaborado, segundo adequações experimentais.

As evoluções evidenciadas pelo modelo e as medições experimentais, em estado estacionário, geraram conversões em relação aos reagentes ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ), na ordem de 74% e 82%, e 53% e 23%, para os rendimentos do  $\text{H}_2$  e do gás de síntese, respectivamente.

## 7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver a modelagem para simulação dos perfis axiais dos parâmetros  $\rho_s$  e  $\varepsilon_s$ , em função do comprimento do reator de leito fluidizado; proceder aplicação ao sistema reativo de leito fluidizado.
- Operar outros tipos de reações de reforma do gás natural no reator de leito fluidizado, incluindo reformas autotérmica, reforma a vapor e reforma oxidativa.
- Medir perfis radiais de sólido quando da aplicação de reatores similares, mas com maiores diâmetros.

## 8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA T.; KIKUCHI R.; SASAKI K.; TERAOKA Y.; EGUCHI K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*. n. 241, p. 261-269, 2003.

AZZI.M.; TULIER.P.; BERNARD.J.R.; L. GARNERO, *Powder Technol.* v.67, p 27, 1991.

BARBOSA, A. L. S. **Contribution a l'étude du transfert thermique dans des lits fluidisés: détermination du coefficient de transfert de chaleur entre un lit fluidisé et de petits objets immergés.** Tese de Doutorado. INP-ENSIGC – Toulouse França, 1994.

BARTHOLOMEW, R. N. and CASAGRANDE, R. M. Measuring solids Concentration in Fluidized Systems by Gamma Ray Absorption, **Industrial and Engineering Chemistry**, Vol. 49, N.3, 1957, p. 428-431.

CHASE, G.G. *Solids notes I*. The University of Akron, 1990.

CHEN, Z.; YAN, Y.; ELNASHAIE, S. S. E. H. Modeling and optimization of a novel membrane reformer for higher hydrocarbons. **A. I. C. h. E. Journal**, v. 49, p. 1250-1265, 2003.

DANTAS. C.C; MELO. S.B; OLIVEIRA. E.F; SIMÕES. F.P.M; SANTOS. M.G; SANTOS.V.A. Measurement of density distribution of a cracking catalyst in experimental riser with a sampling procedure for gamma ray tomography, **Beam Interactions with Materials & Atoms**, p. 841-848, 2008.

FATHI, M.; BJORGUM, E.; VIIG, T.; ROKSTAD, O.A. Partial oxidation of methane to synthesis gas: elimination of gas phase oxygen. *Catalysis Today*. n. 63, p. 489 -497, 2000.

FROMENT, G.F.; BISCHOFF, K.B. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 4 ed. John Wiley & Sons, 1990.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALARO, S., Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **Journal Power Sources**, n. 87, p. 28-38, 2000.

GELDART, D. **Types of Gas Fluidization**. *Powder Technology*, v.7, p. 285-292, 1973.

GELDART, D. **The design of distributors for gas fluidized beds**. *Powder technology*, 1985.

HUANG, X; Fan, L; Zhao, X. Volume of fluid method for bubble dynamics in a gas–solid jetting fluidized bed. **Powder Technology**, v. 239, p. 458-460, 2013.

JING G.; JIANZHONG GUO.; DAN LIANG.; ZHAOYIN HOU.; JINHUA FEI.; XIAOMING ZHENG. Production of syngas via autothermal reforming of methane in a fluidized-bed reactor over the combined CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> supported Ni catalysts. **international journal of hydrogen energy**, p. 333, 2008.

LAOSIRIPOJANA. N.; ASSABUMRUNGRAT. S.; Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria. **Applied Catalysis**, p. 107 – 116, 2005.

LEIBY, S. Options for Refinery Hydrogen,” A private report by the Process Economics Program, **Report No. 212, SRI International**, Menlo Park, CA, February, 1994.

LEVA, M., Fluidization, **McGraw-Hill Book Company**, New York, 1959.

MORAES, J.E.F. **Modelagem Dinâmica e Análise Experimental de Processos Gás-Sólido em Leito Fixo:1999, 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química “Escola de Engenharia. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1999.**

PACÍFICO, J. A. **Desenvolvimento experimental e validações do processo catalítico (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de reforma do metano- dióxido de carbono em reator de leito fluidizado: 2009, 263 f.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química “Escola de Engenharia”, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

PATIL, D.J.; ANNALAND. M.V.S.; KUIPERS, J.A.M, Critical comparison of hydrodynamic models for gas–solid fluidized beds—part I: bubbling gas–solid fluidized beds operated with a jet, **Chemical Engineering Science**, v. 60 p. 57-72 (2005).

PELL, M. **Handbook of Powder Technology Gas Fluidization**. v.8. Amsterdam. Elsevier, 1990.

PEÑA, M.A.; GÓMEZ, J.P.; FIERRO, J.L.G. New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production. *Applied Catalysis A: General*. n. 144, p. 7-57, 1996.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Syngas in Perspective. **Catalysis Today**, v. 71, p. 243-247, 2002.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Coking on nickel catalyst for steam reforming of hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, v. 33, p. 184-201, 1974.

SONG, C. e PAN, W. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H<sub>2</sub>/CO ratios. **Catalysis Today**, v. 98, p. 463-484, 2004.

SOUZA, M. M. V. M; SHMAL, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis, A General**, v. 281, p. 19-24, 2005.

TEIXEIRA, A.C.S.C. **Avaliação de catalisadores de reforma a vapor de gás natural por meio de ensaio catalítico padrão e caracterização físico-química**. Dissertação de mestrado, São Paulo, *Escola Politécnica, Universidade de São Paulo*. 1993, 164p.

TEUNOU E.; PONCELET D. Batch and continuous fluid bed coating – review and state of the art. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 325–340, 2002.

VEERA, U. P. Gamma ray tomography design for the measurement of hold-up profiles in two-phase bubble columns. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier – Amsterdam – Holland, v. 81, p.251-260, 2001.

VILLERMAUX, J.; MATRAS D. Une Nouvelle Formulation Dynamique des Interactions Fluide – Solide- Application a des Mesures de Diffusivites Intraparticulaires et de Constantes d'Équilibre d'Adsorption. **Can.J. of Chem eng.** v. 51, p. 636-641, 1973.

WANG, S.; LU, G. Q. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of nickel precursor. **Applied Catalysis A: General**, v. 169, p. 271-280, 1998.

WEN, C. Y.; YU, H. A Generalized Method for Prediting The Minimum Fluidization. **AIChE Journal**, v. 12, p. 610-612, 1966.

WILHELM, D. J.; SINBECK, D. R.; KARP, A. D.; DICKENSON, R. L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. **Fuel Processing Technology**, v. 71, p. 139-148, 2001.

YANG, W-C. **Fluidization, solids handling, and processing industrial applications**. Westwood. Noyes Publications, 1998.

KELLER, C. Radioquímica. Editora Universitária, 1981.

KUNII, D.; LEVENPEIL, O. **Fluidization Engineering**. 2 ed. Boston. Butterworth-Heineman, 1991.

KUNII. D.; LEVENSPIEL. O. **Fluidization engineering**. John Wiley & Sons, INC, Robert E. Krieger publishing Company, INC. Krieger Drive, Malabar, Florida, p. 64-134, 1969.

XIN CHEN.; KAZUNORI HONDA.; ZHAN-GUO ZHANG. A comprehensive comparison of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming activities of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under fixed- and fluidized-bed operations. **Applied Catalysis**, p. 86 – 97, 2005.

ZAMORAR, R.; LITTMAN, H.; MORGAN, M. H. III. The Spouting Map, Bubbling Characteristic and Bed Expansion of Deep Beds of Large Hollow Polyethylene Spheres. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 67, p. 912-915, 1989.

## ANEXO DO CAPÍTULO 5.0

As operações em reator gás-sólido de leito fluidizado, foram avaliadas nos seus aspectos físicos, para se estabelecer condições e se indicar características, com vistas a utilização deste sistema para o processamento catalíticos.

Condições de fluidização, análise dinâmica na fase gasosa e avaliação de perfis da fase sólida foram medidos e avaliados.

### AN- 5 APLICAÇÃO DO TEOREMA DE VAN DER LAAN, NA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA (DTR)

A Função distribuição dos tempos de retenção é normalmente representada por  $E(t)$ , que representa a resposta a uma perturbação do tipo impulso, a qual no domínio de Laplace, pode ser assim expressada (MORAES,1999):

$$G(s) = L\{E(t)\} \quad (1)$$

Que por definição de transformada de Laplace:

$$G(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} E(t) dt \quad (2)$$

Pela própria definição matemática de um momentos de ordem “n” qualquer, temos:

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^n E(t) dt \quad (3)$$

Derivando  $G(s)$  em relação a “s”, pode-se deduzir, por indução, o teorema de Van der Laan:

$$\frac{\partial G(s)}{\partial s} = \frac{\partial \left[ \int_0^{\infty} e^{-st} E(t) dt \right]}{\partial s} = \int_0^{\infty} \frac{\partial [e^{-st} E(t) dt]}{\partial s} \quad (4)$$

Daí:

$$\frac{\partial G(s)}{\partial s} = \int_0^{\infty} -te^{-st} E(t) dt = - \int_0^{\infty} te^{-st} E(t) dt \quad (5)$$

Derivando uma segunda vez, obtém-se:

$$\frac{\partial^2 G(s)}{\partial s^2} = (-1)^2 \int_0^{\infty} t^2 e^{-st} E(t) dt \quad (6)$$

Que por indução, temos:

$$\frac{\partial^n G(s)}{\partial s^n} = (-1)^n \int_0^{\infty} t^n e^{-st} E(t) dt \quad (7)$$

Daí:

$$(-1)^n \frac{\partial^n G(s)}{\partial s^n} = \int_0^{\infty} t^n e^{-st} E(t) dt \quad (8)$$

No limite quando  $s \rightarrow 0$ , o termo  $e^{-st}$  tende para o valor de 1(um), então:

$$(-1)^n \frac{\partial^n G(s)}{\partial s^n} = \int_0^{\infty} t^n E(t) dt \quad (9)$$

Observando que o lado direito da relação acima representa o “enésimo” momento, o teorema de Van der Laan é finalmente comprovado:

$$(-1)^n \frac{\partial^n G(s)}{\partial s^n} = \mu_n \quad (10)$$

A introdução da metodologia dinâmica para tratamentos de curvas de retenção conduz á utilização do métodos dos momentos. Assim os momentos de  $E(t)$  são representados por,

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^n E(t) dt \quad (11)$$

Ou relativo ao momento de ordem 1.

$$\mu_n^1 = \int_0^{\infty} (t - \mu_1)^n E(t) dt \quad (12)$$

## APÊNDICE DO CAPÍTULO 5.0

### AP-5 AVALIAÇÕES FÍSICAS DAS OPERAÇÕES DOS PROCESSOS GÁS-SÓLIDO EM LEITO FLUIDIZADO

Com o intuito, de obter-se um conhecimento mais profundo da hidrodinâmica de um reator de leito fluidizado borbulhante, foi necessário realizar, tomografias de raios gama, da fase sólida das partículas (fase densa) de  $\gamma$ -alumina, em sistema fluidizado

As Tabelas AP 5.1. e AP 5.2, dão os valores das densidades e porosidades em função das vazões do gás, ao logo do comprimento do reator de leito fluidizado.

**Tabela AP5.1: Valores das densidades em função das vazões do gás.**

Comprimento do reator (cm)	densidade (Q = 600 cm <sup>3</sup> /min)	densidade (Q= 500 cm <sup>3</sup> /min)	densidade (Q=400 cm <sup>3</sup> /min)	densidade (Q= 700 cm <sup>3</sup> /min)
10	0,60923378	0,12617938	0,100870343	0,700555
20	0,564104656	0,118714513	0,09307651	0,650556
30	0,552609723	0,104790362	0,076120264	0,605159
40	0,538403377	0,093116151	0,06941892	0,570545
50	0,529180494	0,062781135	0,047620547	0,550545
60	0,469701346	0,007557721	0,0212243	0,515485
70	0,446547819	0,036620431	0,046684181	0,481498
80	0,436275897	0,043675149	0,04935781	0,460154
90	0,431334414	0,045797518	0,051288696	0,451545
100	0,430553774	0,044743279	0,04998457	0,440151
110	0,427001004	0,045646039	0,050924166	0,431545

**Tabela AP5.2: Valores das porosidades em função das vazões do gás.**

Comprimento do reator (cm)	Porosidade (Q =700 cm <sup>3</sup> /min)	Porosidade(Q= 400 cm <sup>3</sup> /min)	Porosidade( Q=500 cm <sup>3</sup> /min)	Porosidade (Q=600 cm <sup>3</sup> /min)
10	0,24	0,033623448	0,042059793	0,203077927
20	0,23	0,031025503	0,039571504	0,188034885
30	0,22	0,025373421	0,034930121	0,184203241
40	0,2	0,02313964	0,031038717	0,179467792
50	0,195	0,015873516	0,020927045	0,176393498
60	0,18	0,007074767	0,00251924	0,156567115
70	0,17	0,015561394	0,01220681	0,148849273
80	0,165	0,016452603	0,014558383	0,145425299
90	0,163	0,017096232	0,015265839	0,143778138
100	0,16	0,016661523	0,014914426	0,143517925
110	0,158	0,016974722	0,015215346	0,142333668