

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

Nº 002

P

P

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química
CEP. 50640-901 – Cidade Universitária-
Recife - PE
Telefax: 0-xx-81- 21267289



TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E VALIDAÇÕES
DO PROCESSO CATALÍTICO (Ni/ γ -Al₂O₃/CeO₂-Al₂O₃) DE
REFORMA METANO-DIÓXIDO DE CARBONO EM
REATOR DE LEITO FLUIDIZADO**

JOSÉ ADAIR PACÍFICO DOS SANTOS

Recife/PE

Abril/2009

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE

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

Nº 002

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E VALIDAÇÕES
DO PROCESSO CATALÍTICO (Ni/ γ -Al₂O₃/CeO₂-Al₂O₃) DE
REFORMA METANO-DIÓXIDO DE CARBONO EM
REATOR DE LEITO FLUIDIZADO**

José Adair Pacífico dos Santos

Orientador: Profº. Dr. César Augusto M. de Abreu
Co-Orientador: Profº. Dr. Nelson M. de Lima Filho

Recife/PE

Abril/2009

PPEQ - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química
CEP. 50640-901 – Cidade Universitária-
Recife - PE
Telefax: 0-xx-81- 21267289

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE

S237d

Santos, José Adair Pacífico dos

Desenvolvimento experimental e validações do processo catalítico ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) de reforma metano-dióxido de carbono em reator de leito fluidizado. / José Adair Pacífico dos Santos – Recife: O Autor, 2009. xxix, 263 f.; il., figs., tabs.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

Inclui Referências Bibliográficas e Anexos.

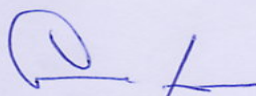
1. Engenharia química. 2 Reforma de metano - dióxido de carbono. 3. Produção de gás de síntese. 4. Reator de leito fluidizado. I. Título.

660.2

CDD (22.ed.)

UFPE BCTG/2009-080

Tese de doutorado apresentada e aprovada em 07 de abril de 2009 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



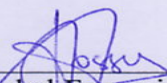
Prof.Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Departamento de Engenharia Química da UFPE



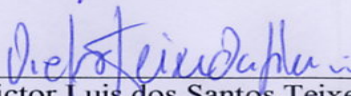
Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Mohand Benachour
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Michel François Fossy
Departamento de Engenharia Química da UFCG



Prof.Dr. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Departamento de Engenharia Química da COPPE/UFRJ

“Que é o homem mortal para que dele se lembre o Senhor?

E o filho do homem, para que o visites?

Fizeste-o, no entanto, por um pouco, menor do que os anjos do céu e de glória e de honra o coroaste...” Salmos Cap. 8:4-5.

Dedico este trabalho a minha família, especialmente a minha esposa, Dulce Maria de Sena Santos, aos meus filhos, Ana Paula de Almeida, Thiago Luiz e ao meu filho caçula, Lucas de Sena Pacífico (10 anos), pelo amor, carinho e compreensão. É dedicado também aos meus irmãos, Ivan Pacífico, Alda Pacífico, Benalva Pacífico e Maria de Fátima Pacífico (in memorian) e a minha querida mãe Tereza Pacífico dos Santos (in memorian) por estarem sempre presentes em minha vida.

RESUMO

A reforma do metano com dióxido de carbono para produzir gás de síntese sobre os catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂-Al₂O₃ foi investigada. O catalisador de níquel suportado em gama alumina e gama alumina céria apresentou elevada atividade e estabilidade, apesar de seu elevado potencial para desativação por formação de coque sobre os sítios ativos. O desenvolvimento da reforma seca do metano, principal componente do gás natural (GN), foi estudado em reator de leito fluidizado segundo o modelo original em duas fases proposto por Van Deemter e Van der Laan (1961) e Kunii e Levenspiel (1969). Com vistas à condução do processo de reforma seca do CH₄ foi projetado e construído um sistema piloto laboratorial constituído de um reator de leito fluidizado em aço inoxidável AISI 310S, o qual apresenta as seguintes características geométricas e operacionais: $H_t = 1,18$ m, $D_{int.} = 0,038$ m, velocidade mínima de fluidização $u_{mf} = 0,31$ cm/s, velocidade superficial $u_o = 1,76$ cm/s, vazão superficial de operação $Q_o = 1200$ cm³/min, diâmetro da partícula variando entre (d_p) = 65-114 μ m, massa de catalisador $m_{cat.} = 280$ g e temperatura de operação de 973,15K sob pressão constante de 1 bar. Nestas condições previstas de operações, foram elaboradas as modelagens matemáticas de balanços de massa e energia, as quais foram aplicadas ao processo de reforma quando os perfis de concentração dos reagentes e produtos foram obtidos. Os modelos matemáticos formulados para o presente trabalho foram validados com base nas observações experimentais da reforma seca do metano em reator de leito fluidizado borbulhante. O processo foi realizado com razão molar de alimentação de CH₄:CO₂:Ar = (2:3:15 v/v), tempo espacial de 14 g_{cat} s cm⁻³ a 28 g_{cat} s cm⁻³, GHSV = (128,57- 257,15) cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹ e atingiu patamares de conversões de 51,54% e 45,51% com relação ao CH₄ e CO₂. Os rendimentos atingiram os patamares de 47,72% para o H₂, 49,95 para o CO e 97,67% para o gás de síntese. As seletividades dos produtos na saída do reator, segundo previsões do modelo e medições experimentais, atingiram a ordem de grandeza média de 48,05% e 98,35% para o hidrogênio e para o gás de síntese produzido.

Palavras-Chave: Reforma metano-dióxido de carbono, produção de gás de síntese, reator de leito fluidizado.

ABSTRACT

Carbon dioxide of methane reforming into syngas over $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts was investigated. The Nickel catalysts presented high activity and stability although of the potential of coke formation on its active sites. The development of the dry methane reform for process, main component of natural gas (GN), was studied in a fluidized bed reactor and the employed reaction model was the two phases presented by Van deemeter and Van der Laan (1961) and Kunii-Levenspiel (1969). To perform the reaction a laboratory pilot plant system was designed and constructed, consisting of a fluidized bed stainless steel (AISI 310S) reactor. Its dimensions and operational characteristics were: height $H_t = 1,18$ m, internal diameter $D_{\text{int.}} = 0,038$ m, minimum fluidization velocity $u_{\text{mf}} = 0,31$ cm/s, superficial velocity $u_o = 1,76$ cm/s, operational superficial flow $Q_o = 1200$ cm³/min, particle diameter in the range of (d_p) = 65-114 μm , mass of catalysts $m_{\text{cat.}} = 280$ g; the temperature of operation was 973,15K under a atmosphere pressure. Under these conditions the models for mass and energy balances were applied to the process when the concentration profiles of the reactant and products were obtained. The presented mathematical models for this research were validated from the data obtained from the bubbling fluidized bed reactor. The study was performed with a feed molar ratio of $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = (2:3:15$ v/v); spatial times 14 g_{cat} s cm⁻³ to 28 g_{cat} s cm⁻³; GHSV = (128,57- 257,15) cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹ when the conversion levels for CH_4 and CO_2 were 51,54% and 45,51% respectively. The yields for H_2 and CO in the syngas were 47,72% and 97,67% respectively. The selectivity at the outlet of the reactor, based on the model and the experimental measurements, was of the order of 48,05% for H_2 and 98,35 for the produced synthesis gas.

Key-Words: Carbon dioxide reforming of methane, syngas production, fluidized bed reactor.

SUMÁRIO

1.0 - Lista de Figuras do Capítulo 2	VI
1.1- Lista de Figuras do Capítulo 3	IX
1.2 - Lista de Figuras do Capítulo 4	XII
1.3 - Lista de Figuras do Capítulo 5	XIV
1.4 - Lista de Figuras do Capítulo 6	XVII
2.0 - Lista de Tabelas do Capítulo 2	XVIII
2.1 - Lista de Tabelas do Capítulo 3	XVIII
2.2 - Lista de Tabelas do Capítulo 4	XVIII
2.3 - Lista de Tabelas do Capítulo 5	XIX
2.4 - Lista de Tabelas do Capítulo 6	XX
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
3.0 – 1.0 Introdução	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
4 – 2.0 Revisão Bibliográfica	4
5 - 2.1 Oxidação Direta do Metano	5
6 - 2.2 Oxidação Indireta do Metano	7
7 - 2.3 Tecnologia de Combustíveis Líquidos (GTL) via Fischer-Tropsch (FT)	8
8 - 2.4 Rotas Tecnológicas de Produção de Gás de Síntese	16
9 - 2.4.1 Reforma a Vapor do Metano (SMR)	16
10 - 2.4.2 Oxidação Parcial Catalítica do Metano (CPOM)	18
11 - 2.4.3 Reforma Autotérmica do Metano (ATR)	19
12 - 2.4.4 Reforma Combinada do Metano (MCR)	20
13 – 2.4.5 Reforma do Metano com dióxido de Carbono (CDR)	21
14 - 2.5 Células a Combustível	33
15 - 2.5.1 Célula a Combustível Alcalina (Alkaline Fuel cells – AFC)	34
16 - 2.5.2 Célula a Combustível a Base de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (Protons Exchange Membrane Fuel Cells – PEMFC)	36
17 - 2.5.3 Célula a Combustível a Base de Metanol (Direct Methanol fuel cells – DMFC)	36

18 - 2.5.4 Célula a Combustível a Base de Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells – PAFC)	38
19 - 2.5.5 Células a Carbonatos Fundidos (Molten carbonate Fuel Cells – MCFC)	38
20 - 2.5.6 Células a combustíveis a Base de Cerâmicas (Solid oxid fuel Cells – SOFC, ZrO ₂)	38
21 - 2.5.7 Células a Combustível a Base de Zinco e Ar (Zinc Ar Fuel Cells – ZAFC)	38
22 - 2.6 Produção de hidrogênio	41
23 - 2.7 Aplicações do Gás Natural.	43
24 - 2.8 Fundamentos e Tecnologia de Fluidização	48
25 – 2.8.1 Processos de fluidização	48
26 - 2.9 Referências Bibliográfica	65

CAPÍTULO 3 – ANÁLISE TERMO-OPERACIONAL DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO

27 - 3.1 Introdução	74
28 - 3.2 Mecanismo Reacional do Processo de Reforma	76
29 - 3.3 Análise do Sistema Reacional	78
30 - 3.4 Análise Termodinâmica	84
31 - 3.5 Metodologia Experimental	89
32 - 3.6 Resultado e Discussão	92
33 - 3.6.1 Cálculo de Constantes de Equilíbrio	92
34 - 3.6.2 Balanços de Massa e Composições de Equilíbrio	94
35 - 3.6.3 Predições da Evoluções da Composições de Equilíbrio em Função da Temperatura de Operação e Razão de Alimentação	98
36 - 3.6.4 Avaliações das Evoluções das Variáveis Operacionais do Processo	104
37 - 3.6.5 Resultados Experimentais e Comparações com Predições no Equilíbrio	112
38 - 3.7 Conclusões	118
39 – 3.8 Referências Bibliográficas	120

CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA APLICADA AO PROCESSO DE REFORMA DO GÁS NATURAL COM DIÓXIDO DE CARBONO	122
40 - 4.1 Introdução	123
41 - 4.2 Metodologia Experimental de Formulação e Padronização do Suporte Catalítico	125
42 - 4.3 Metodologia de Impregnação Metálica do Suporte Catalítico	
43 - 4.4 Mecanismo de Reação de Redução do Óxido de Níquel	130
44 - 4.5 Caracterização do Suporte Catalítico e dos Catalisadores	131
45 - 4.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA/DTGA) dos Catalisadores	131
46 - 4.5.2 Características texturais: Área Superficial Específica e Volume de Poros (BET)	133
47 - 4.5.3 Tratamento dos catalisadores por Redução a Temperatura Programada (TPR)	134
48 - 4.5.4 Caracterização por Difração de Raio-X (XRD)	139
49 - 4.5.5 Análise de Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	146
50 - 4.5.6 Teores Metálicos por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) e Fluorescência de Raio-X (FRX)	149
51 - 4.6 Conclusão	
52 - 4.7 Referências Bibliográficas	151
	153
CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL E BALANÇOS DE MASSA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	155
53 - 5.1 Introdução	156
54 - 5.2 Metodologia Experimental do Processo de Reforma do Metano com Dióxido de Carbono (DRM) em Reator de Leito Fluidizado	157
55 - 5.2.1 Determinação da Massa Específica, Porosidade interna da Partícula e Porosidade do Leito	158
56 - 5.2.2 Determinação dos Parâmetros de Fluidização do Reator de Leito Fluidizado	160
57 - 5.2.3 Modelagem Matemática Aplicada ao Reator de Leito Fluidizado	160

58 - 5.2.4 Determinação da Velocidade Terminal na Operação do Reator de Leito Fluidizado	173
59 - 5.2.5 Predição da Altura do Leito de Partículas e da Massa de Catalisador no Reator de Leito Fluidizado	175
60 - 5.2.6 Predições dos Regimes de Fluidização no reator de Leito fluidizado	177
61 - 5.2.7 Conversões dos Reagentes, Rendimentos e Seletividades do Hidrogênio e Gás de Síntese na Operação de Reforma do Metano com Dióxido de Carbono Desenvolvida em Reator de Leito fluidizado	178
62 - 5.3 Resultados e Discussão	179
63 - 5.3.1 Características Físicas e Operacionais do Sistema em Operação do Reator de Leito Fluidizado	174
64 - 5.3.1 Validação Experimental da Modelagem Matemática Aplicada ao Reator de Leito Fluidizado	179
65 - 5.3.2 Soluções das Equações dos Modelos e Simulações das Operações Praticadas em Reator de Leito Fluidizado	187
66 - 5.3.3 Predições do Modelo e Validações Experimentais das Operações Realizadas em Reator de Leito Fluidizado	193
67 - 5.3.4 Avaliações da Atividade dos Catalisadores de Níquel e Desenvolvimento das Operações em Reator de Leito Fluidizado	201
68 - 5.4 Conclusão	207
69 - 5.5 Referências Bibliográficas	209

CAPÍTULO 6 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE BALANÇO DE ENERGIA DO PROCESSO DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	211
70 - 6.1 Introdução	212
71 - 6.2 Metodologia Experimental de Balanço de Energia Aplicada ao Reator de Leito Fluidizado	213
72 - 6.3 Resultados e Discussão	221
73 - 6.4 Conclusão	227
74 - 6.5 Referências Bibliográficas	228

CAPÍTULO 7 CONCLUSÃO GERAL	229
ANEXOS	
ANEXO DO CAPÍTULO 3	232
75 – Anexo 3	233
76 – Anexo 3.1	233
ANEXO DO CAPÍTULO 5	238
77 – Anexo 5	239
78 – AN5.1 Determinação da Massa Específica, Porosidade Interna da Partícula e Porosidade do Leito	239
79 – AN5.2 Referências Bibliográficas	245
APÊNDICES	246
APÊNDICES DO CAPÍTULO 3 (AP3)	247
80 – AP3.1	247
81 - AP3.1.1	247
82 - AP3.2	249
83 - AP3.2.1	249
APÊNDICES DO CAPÍTULO 5 (AP5)	253
84 – AP5.1	523
85 – AP5.2.	254
86 - AP5.2.1	257
APÊNDICES DO CAPÍTULO 6 (AP6)	260
87 – AP6.1	260
88 - AP6.1.1	262

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 2

- Figura 1.** Mecanismo proposto por Labinger e Bercaw, (2002) para a oxidação seletiva homogênea do metano a metanol 6
- Figura 2.** Reator de leito fluidizado circulante Arge. (DRY, 1996) 11
- Figura 3.** Representação esquemática de reatores de leito fixo multi tubular e leito fluidizado (b) (DRY, 1996) 11
- Figura 4.** Representação esquemática de reatores de leito fixo multi tubular e leito fixo fluidizado (DRY, 1996) 12
- Figura 5.** Principais fontes consumidoras de Hidrogênio. Disponível em: <http://www.bellona.no/en/energy/hydrogen/report_6-2002/22854l.htm>. Acesso em 25 de mar. 2005. 17
- Figura 6.** Esquema representativo de um reator de leito fluidizado do tipo reformador-regenerador com circulação de gases e sólidos. (CHEN, YAN, ELNASHAIE, 2003). 19
- Figura 7.** Esquema representativo de um sistema de reação combinada (tri-reforma) do gás natural. (SONG e PAN, 2004) 21
- Figura 8.** Vista da planta piloto da JOGMEC. Yufutsu, Japão. (YAGI, et al., 2005). 23
- Figura 9.** Razão de alimentação de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. e CH_4/CO_2 nas reações de reforma a vapor e reforma seca do gás natural. (YAGI, et al., 2005) 24
- Figura 10.** Cálculo termodinâmico da conversão de metano em função da temperatura e razão de alimentação de CO_2/CH_4 .na reação de reforma seca. (ROSS, 2005). 24
- Figura 11.** Cálculo termodinâmico da formação de coque para a razão de alimentação de $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1: 1$, (■) com reação water gás *shift* em equilíbrio (□) sem a reação water gás *shift*. (ROSS, 2005). 25
- Figura 12.** Reforma do metano com CO_2 Ni/SiO₂, GHSV=3300L/h, P = 0,5 atm, $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, T = 400°C a 1.000°C. (EDWARDS e MAITRA, 1995). 26
- Figura 13.** Reforma do metano com CO_2 , Ni/SiO₂ nas seguintes condições operacionais: GHSV=3300L/h, P = 5 atm, $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, T = 400°C a 1.000°C. (EDWARDS e MAITRA, 1995). 26
- Figura 14.** Concentrações de CH_4 e CO_2 , CO, H_2 e H_2O (PACÍFICO, 2004). 27
- Figura 15.** Concentrações de CH_4 e CO_2 , CO, H_2 e H_2O (PACÍFICO, 2004). 27

- Figura16.** Concentrações de CH₄ e CO₂, CO, H₂ e H₂O (PACÍFICO, 2004). 28
- Figura17.** Formação dos produtos da reforma do CH₄-CO₂ em função da temperatura. (YAW e AMIM, 2005). 28
- Figura 18.** Formação dos produtos da reforma do CH₄-CO₂ em função da temperatura. (YAW e AMIM, 2005) 29
- Figura 19.** Comparação da formação de H₂O via reação reversa de gás *shift* em função da temperatura e da razão de alimentação de CO₂/CH₄ (YAW e AMIM, 2005). 29
- Figura 20.** Conversão do CH₄ e CO₂ em função do tempo operacional com catalisador de Pt(0,5%-1%)/ZrO₂-Al₂O₃, CO₂/CH₄ = 2 (ROSS, 2005). 30
- Figura 21.** Atividade do catalisador de Ni(13% wt)/ γ -Al₂O₃ aplicado à reforma do CH₄-CO₂ em reator de leito fixo e leito fluidizado simultaneamente (CHEN; HONDA e ZHANG, 2004). 31
- Figura 22.** Esquema de uma célula a combustível AFC. (FCTec. Disponível em: <http://www.fctec.com/fctec_types_afc.asp.html>. Acesso em 23 de set. de 2008). 35
- Figura 23.** Esquema de uma célula a combustível DMFC. Disponível em: <http://www.pt.wikipedia.org/wiki/Célula_Combustível.html>. Acesso em 3 de jun. de 2007. 37
- Figura 24.** Célula a combustível utilizada pela NASA em missões espaciais para fornecimento de água e energia. Disponível em: <http://www.pt.wikipedia.org/wiki/Célula_Combustível>. Acesso em 3 de jun. de 2007 40
- Figura 25.** Dados da oferta interna de energia no Brasil (BEM 2006). 45
- Figura 26.** Reservas provadas de Gás Natural no Brasil. Disponível em: <http://www.aea.org.br/docs/seminarios2006/Matriz_Energetica/Trabalho%20-%20Ferneo%20laccarino.pdf>. Acesso em: 26 de jul. de 2007. 45
- Figura 27.** Origem do Gás Natural consumido no Brasil. Disponível em: http://www.aea.org.br/docs/seminarios2006/Matriz_Energetica/Trabalho%20-%20Ferneo%20laccarino.pdf. Acesso em: 26 de jul. de 2007. 46
- Figura 28.** Mercado consumidor de Gás Natural no Brasil. Disponível em: http://www.aea.org.br/docs/seminarios2006/Matriz_Energetica/Trabalho%20-%20Ferneo%20laccarino.pdf. Acesso em: 26 de jul. de 2007. 47
- Figura 29.** a, b, c, d, e f. Esquema representativo de um sistema de leito fluidizado borbulhante (KUNII e LEVENPIEL, 1969). 50

Figura 30. Diagrama de Geldart para a classificação de partículas para o ar em condições ambientes (GELDART, 1973).	50
Figura 31. Esquema representativo do equilíbrio de forças num elemento infinitesimal de um reator de leito fluidizado.	53
Figura 32. Perda de pressão contra velocidade do fluido que percola a região de leito fixo do reator de leito fluidizado (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).	55
Figura33. Diagrama da perda de pressão versus velocidade do fluido (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).	57
Figura 34. Diagrama das flutuações de pressões de acordo com o regime de fluidização (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).	57
Figura 35. Regimes de fluidizações de acordo com a velocidade do fluido (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).	58
Figura 36. Valor da esfericidade da partícula. (KUNII-LEVENSPIEL, 1969).	61

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 3

- Figura 1.** Unidade de operação do processos de reforma do metano com dióxido de carbono. Reator de leito fixo. 90
- Figura 2.** Conjunto do sistema de aquisição de dados composto de cromatógrafo a gás (Varian 3800) equipado com detector de condutividade térmica (TCD), detector de ionização de chama (FID) e espectrofotômetro de massa (SMD). 91
- Figura 3.** Unidade experimental em reator de leito fixo composta de forno e micro reator de quartzo. 91
- Figura 4.** Constantes de equilíbrio K_{eR1} , K_{eR2} e K_{eR3} em função da temperatura $T = 773.15K$ a $1173.15K$ e pressão de 1.0 bar. 93
- Figura 5.** Evoluções dos graus de avanço das etapas reacionais (R_1 , R_2 , R_3) do processo de reforma seca do metano em função da temperatura. $T = 673.15K$ a $1173.15K$; razão de alimentação ($CH_4:CO_2:Ar = 2:3:15$) e pressão de $1,0$ bar 99
- Figure 6.** Frações molares dos componentes do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em função da temperatura. $T = 673.15K$ a $1173.15K$; razão de alimentação ($CH_4:CO_2:Ar = 2:3:15$) e pressão de 1.0 bar. 101
- Figura 7.** Variação dos graus de avanço das etapas reacionais (R_1 , R_2 , R_3) do processo de reforma seca do metano com a temperatura. $T = 673.15K$ a $1173.15K$; razão de alimentação ($CH_4:CO_2:Ar = 2:3:5$) e pressão de $1,0$ bar. 102
- Figure 8.** Frações molares dos componentes do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em função da temperatura. $T = 673.15K$ a $1173.15K$; razão de alimentação ($CH_4:CO_2:Ar = 2:3:5$) e pressão de 1.0 bar 102
- Figura 9.** Evoluções dos graus de avanço das etapas de reação (R_1 , R_2 , R_3) em função da temperatura. $T = 673.15K$ a $1173.15K$; razão de alimentação de ($CH_4:CO_2:Ar = 2:2:1$) e pressão de 1.0 bar 103
- Figura 10.** Evoluções das frações molares dos componentes das etapas de reação (R_1 , R_2 , R_3) em função da temperatura. $T = 673.15K$ a $1173.15K$; razão de alimentação de ($CH_4:CO_2:Ar = 2:2:1$) e pressão de 1.0 bar. 104

Figura 11. Conversões do metano e do dióxido de carbono em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15)$ e pressão de 1.0 bar . 106

Figura 12. Conversões do metano e do dióxido de carbono em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:5)$ e pressão de 1.0 bar . 106

Figura 13. Conversões do metano e do dióxido de carbono em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:2:1)$ e pressão de 1.0 bar . 107

Figura 14. Rendimentos em hidrogênio e gás de síntese, e seletividade do hidrogênio em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15)$ e pressão de 1.0 bar . 108

Figura 15. Rendimentos em hidrogênio e gás de síntese, e seletividade do hidrogênio em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:5)$ e pressão de 1.0 bar . 108

Figura 16. Rendimentos em hidrogênio e gás de síntese, e seletividade do hidrogênio em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:2:1)$ e pressão de 1.0 bar . 109

Figura 17. Razão hidrogênio-monóxido de carbono (H_2/CO) em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15)$ e pressão de 1.0 bar 109

Figura 18. Razão hidrogênio-monóxido de carbono (H_2/CO) em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:5)$ e pressão de 1.0 bar 110

Figura 19. Razão hidrogênio-monóxido de carbono (H_2/CO) em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:2:1)$ e pressão de 1.0 bar 110

Figure 20. Evoluções dos graus de avanço do processo de reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Simulações nas condições de equilíbrio termodinâmico e resultados operacionais. Decomposição catalítica do metano (X_1), reação reversa water gas-shift (X_2), reação reversa de Boudouard (X_3). Condições: $T = 973,15\text{ K}$ a $1148,15\text{ K}$; razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = (2:3:15)\text{ v/v}$ e pressão constante de 1 bar . 113

Figure 21. Evoluções das frações molares dos reagentes e produtos em função da temperatura. $T = 973\text{ K}$ a 1148 ; razão de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = (2:3:15)\text{ v/v}$; $P = 1,0\text{ bar}$. 114

Figure 22. Evoluções das frações molares dos reagentes em função da temperatura. $T = 973\text{ K}$ a 1148 ; razão de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = (2:3:15)\text{ v/v}$; $P = 1,0$

bar. 115

Figure 23. Evoluções das frações molares dos reagentes e produtos em função da temperatura. $T = 973\text{ K a }1148$; razão de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = (2:3:15)$ v/v; $P = 1,0\text{ bar}$ 115

Figura 24. Evoluções das conversões dos reagentes em função temperatura $T = 973\text{ K a }1148\text{ K}$; razão de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15$; $P = 1,0\text{ bar}$ 116

Figura 25. Evoluções das variáveis seletividade e rendimento em H_2 e gás de síntese em função da temperatura. $T = 973\text{ K a }1148\text{ K}$; razão de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15$; $P = 1,0\text{ bar}$. 117

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 4

Figura 1. Célula unitária do espinélio de MgAl_2O_4 mostrando o arranjo dos átomos de oxigênio, magnésio e alumínio (STREITZ, 1999).	124
Figura 2. Primeira distribuição granulométrica da gama alumina micronizada a vácuo.	126
Figura 3. Segunda distribuição granulométrica da gama alumina micronizada a vácuo	126
Figura 4. Terceira distribuição granulométrica da gama alumina micronizada a vácuo	127
Figura 5. Distribuição granulométrica da gama alumina em pó, lote C1616 Sasol	127
Figura 6. Distribuição granulométrica da gama alumina em pó, lote SP 1020 sasol	128
Figura 7. Amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Lote SP-1020 sem tratamento térmico	132
Figura 8. Amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Lote C-1616 sem tratamento térmico	132
Figura 9. Amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Lote SP-1020 após tratamento térmico	133
Figura 10. Amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Lote C-1616 após tratamento térmico	133
Figura 11. TPR do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(5\%)\text{CeO}_2$ sem calcinação	135
Figura 12. TPR do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(10\%)\text{CeO}_2$ pós calcinação a 973K	136
Figura 13. TPR do $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem calcinação	137
Figura 14. TPR do $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pós calcinação à temperatura de 973K	137
Figura 15. TPR do $\text{Ni}(5\%)/(10\%)\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pós calcinação à temperatura de 973K	138
Figura 16. TPRs da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(5\%)\text{CeO}_2$ (A), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(10\%)\text{CeO}_2$ (B), $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem calcinação (C), $(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado, reduzido e passivado (D), $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(10\%)\text{CeO}_2$ (E).	141
Figura 17. Difração de Raio-X (XRD) A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (lote C-1616) após calcinação temperatura de 1173K	140
Figura 18. Difração de Raio-X (XRD) B $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (lote SP-1020) sem calcinação	140

Figura 19. Difração de Raio-X (XRD) C γ -Al₂O₃ (lote SP-1020) apo calcinação à temperatura de 1173,15K

141

Figura 20. Difração de raio-X (XRD) das γ -Al₂O₃ A após tratamento térmico, B sem tratamento térmico e C após tratamento térmico a 1173K durante 60 minutos.

142

Figura 21. Difração de Raio-X (XRD) D (5%)CeO₂/ γ -Al₂O₃ sem calcinação

142

Figura 22. Difração de Raio-X (XRD) E (10%)CeO₂/ γ -Al₂O₃ pós-calcinação à temperatura de 1173K

143

Figura 23. Difração de Raio-X (XRD) D (5%) e E (10%) de CeO₂/ γ -Al₂O₃

144

Figura 24. Difração de Raio-X (XRD) F Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ sem calcinação.

144

Figura 25. Difração de Raio-X (XRD) G Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ após calcinação à temperatura de 1173K

145

Figura 26. Difração de Raio-X (XRD) H Ni(5%)/(10%)CeO₂ γ -Al₂O₃ após calcinação à temperatura de 1173K.

145

Figura 27. Difração de Raio-X (XRD) de F, G e H para o catalisador de Ni(5%)/(10%)CeO₂ γ -Al₂O₃ pós-calcinação à temperatura de 1173K.

146

Figura 28. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da γ -Al₂O₃ sem tratamento térmico (A e C) e com tratamento térmico (B e D) à temperatura de 1173K durante 60 minutos.

147

Figura 29. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da γ -Al₂O₃-(5%)CeO₂ sem calcinação (E) e γ -Al₂O₃-(10%)CeO₂ (F) com calcinação à temperatura de 973K durante 6 horas.

148

Figura 30. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ sem calcinação (G), Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ (H) e do Ni(5%)/ γ -Al₂O₃-(10%)CeO₂ (I) com calcinação à temperatura de 973 durante 6 horas.

149

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 5

- Figura 1.** Representação esquematizada da unidade piloto laboratorial empregada na reforma catalítica do CH_4 com CO_2 , 1 injetor de gás, 2 prato distribuidor, 3 forno, 4 zona de separação, 5 zona expandida, 6 ciclone 157
- Figura 2.** Esquematização de um elemento infinitesimal do reator de leito fluidizado 162
- Figura 3.** 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 ambiente, massas de 200g, 250g, 300g e $d_p = 86 \mu\text{m}$. 180
- Figura 4.** Perda de carga do leito em função de velocidade superficial de fluidização da amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ SP-1020 à temperatura ambiente, massas de 200g, 250g, 300g e $d_p = 80 \mu\text{m}$ 181
- Figura 5.** 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 973K, massas de 200g, 250g, 300g e $d_p = 86 \mu\text{m}$. 182
- Figura 6.** 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 $P = 1 \text{ bar}$ 183
- Figura 7.** Predição da conversão do metano em função da temperatura, massa de catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 280\text{g}$, $P = 1 \text{ bar}$. 188
- Figura 8.** Predição da massa de catalisador em função da conversão do CH_4 188
- Figura 9.** Variação entre as fases no leito durante o processo de fluidização. 190
- Figura 10.** Esquematização de cada uma das fases da fluidização para o leito de partículas (leito fixo) fase de fluidização incipiente (leito expandido) e fase fluidizada. 190
- Figura 11.** Perfil de variação do sistema de mistura perfeita para o sistema plug flow no reator de leito fluidizado com o aumento do número de Peclet. 191
- Figura 12.** Simulação dos perfis de concentração dos reagentes e produtos de reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ no reator de leito fluidizado para massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pressão atmosférica e temperatura de 973K. 192
- Figura 13.** Simulação dos perfis de concentração do CH_4 nas fases da bolha e emulsão no reator de leito fluidizado para uma massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pressão atmosférica e temperatura de 973K.. 192
- Figura 14.** Simulação dos perfis de concentração adimensionalizada do CO_2

nas fases bolha e emulsão no reator de leito fluidizado. Massa de 280g de Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, P = 1 bar e temperatura de 973K 193

Figura 15. Perfis de concentração adimensional (CH₄ CO₂) no reator de leito fluidizado. Condições: Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K 194

Figura 16. Perfil de concentração adimensionalizada dos produtos no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K. 195

Figura 17. Perfil de variação da razão H₂/CO no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K. 195

Figura 18. Evoluções de concentrações adimensionalizadas dos reagentes em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K. 196

Figura 19. Evoluções de concentrações adimensionalizadas dos produtos em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K. 197

Figura 20. Evoluções de conversão do metano em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K 197

Figura 21. Evoluções de conversão do dióxido de carbono em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K. 198

Figura 22. Evoluções de rendimento do H₂ em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K . 198

Figura 23. Evoluções de rendimento do CO em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K 199

Figura 24. Evoluções de rendimento do gás de síntese em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K 199

Figura 25. Evoluções de seletividade do H₂ em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K 200

Figura 26. Evoluções de seletividade do gás de síntese em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em

massa)/ γ - Al_2O_3 , $m = 280\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, $T = 973\text{K}$ 200

Figura 27. Frações molares dos reagentes e produtos em função do tempo de operação no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador de Ni(5,11% em massa)/ γ - Al_2O_3 , $m = 280\text{g}$, tempo de reação = 8220 min, $P = 1\text{ bar}$ e $T = 973\text{K}$ 203

Figura 28. . Frações molares dos reagentes e produtos em função do tempo de operação no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador de Ni(5,11% em massa)/ CeO_2 (10%)/ γ - Al_2O_3 , $m = 280\text{g}$, tempo de reação = 7500 min, $P = 1,0\text{ bar}$ e $T = 973\text{K}$ 205

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 6

- Figura 1.** Representação esquematizada do reator de leito fluidizado empregado no processo de reforma catalítica do CH_4 com CO_2 , onde T_1 , T_2 e T_3 são os respectivos termopares digitais. 213
- Figura 2.** Variação da temperatura medida no centro do reator de leito fluidizado com a velocidade superficial para uma massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pressão atmosférica e temperatura de 973K 222
- Figura 3.** Variação da temperatura medida no centro do reator de leito fluidizado com a velocidade superficial para uma massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pressão atmosférica e temperatura de 973K. 222
- Figura 4.** Variação da temperatura medida no centro do reator de leito fluidizado com a velocidade superficial para uma massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pressão atmosférica e temperatura de 1023K. 223
- Figura 5.** Variação da temperatura medida na base, centro e topo do reator de leito fluidizado com a velocidade superficial para uma massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pressão atmosférica e temperatura de 973K. 224
- Figura 6.** Variação da temperatura medida na base, centro e topo do reator de leito fluidizado com a velocidade superficial para uma massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pressão atmosférica e temperatura de 1073K. 224
- Figura 7.** Variação da temperatura medida na base, centro e topo do reator de leito fluidizado com a velocidade superficial para uma massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pressão atmosférica e temperatura de 1173K. 225
- Figura 8.** Variação da velocidade mínima de fluidização com a temperatura do reator de leito fluidizado para uma massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pressão atmosférica e temperatura variando entre 973K a 1123K. 223
- Figura 9.** Validação do modelo-experimental da variação da temperatura medida na base, centro e topo do reator de leito fluidizado mediante a variação da velocidade superficial para uma massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pressão atmosférica e temperatura de 973K. 226
- Figura 10.** Validação do modelo-experimental da variação da temperatura medida na base, centro e topo do reator de leito fluidizado mediante a variação da velocidade superficial para uma massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pressão atmosférica e temperatura de 1073K. 226

LISTA DE FIGURAS DO ANEXO DO CAPÍTULO 3

- Figura AN3.1.** Perfis do logaritmo das constantes de equilíbrio (K_{eq1} , K_{eq2} e K_{eq3}) em função da temperatura T variando entre (773-1173)K para as reações de decomposição catalítica do metano, reação reversa *water gas shift* e reação reversa de Boudouard (R_1 , R_2 e R_3). 233
- Figura AN3.2.** Perfis das frações molares (com Argônio) dos componentes das reações R_1 , R_2 e R_3 em função da temperatura T variando entre 673.15K a 1173.15K para a razão molar de alimentação de ($CH_4:CO_2:Arg = 2:3:15$) e $P = 1$ bar. 234
- Figura AN3.3.** Perfis das frações molares (com o Argônio) dos componentes das reações R_1 , R_2 e R_3 em função da temperatura T variando entre 673.15K a 1173.15K para a razão de alimentação de ($CH_4:CO_2:Arg = 2:3:5$) e pressão $P = 1$ bar. 234
- Figura AN3.4.** Perfis das frações molares (com o Argônio) dos componentes das reações R_1 , R_2 e R_3 em função da temperatura T variando entre 673.15K a 986.15K para a razão de alimentação de ($CH_4:CO_2:Arg = 2:2:1$) e pressão $P = 1$ bar. 234
- Figura AN3.5.** Evoluções das frações molares dos reagentes e produtos da reforma do CH_4-CO_2 em função da temperatura variando entre 973 K a 1148 K, razão de $CH_4:CO_2:Arg = 2:3:15$ e pressão $P = 1$ bar 236

LISTA DE FIGURAS DO ANEXO DO CAPÍTULO 5

Figura AN5.1. Esquema da titulação da amostra de gama alumina para a determinação das porosidades interna da partícula e do leito de sólidos.	239
Figura AN5.2. Esquematização do volume hidrodinâmico da partícula	242
Figura AN5.3. Evoluções de concentrações adimensionalizadas do metano em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al ₂ O ₃ , m = 280g, P = 1 bar, T = 973K	243
Figura AN5.4. Evoluções de concentrações adimensionalizadas do CO ₂ em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al ₂ O ₃ , m = 280g, P = 1 bar, T = 973K	244
Figura AN5.5. Perfil de concentração modelo-experimental do H ₂ ajustado no reator de leito fluidizado com massa de 280g de Ni(5,11% em massa)/ γ -Al ₂ O ₃ , pressão atmosférica e temperatura de 973K	244
Figura AN5.6. Perfil de concentração modelo-experimental do CO ajustado no reator de leito fluidizado com massa de 280g de Ni(5,11% em massa)/ γ -Al ₂ O ₃ , pressão atmosférica e temperatura de 973K	245

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1. Especificação do metanol produzido através da rota tecnológica de Fischer-Tropsch. (TIJM, WALLER e BROWN, 2001).	14
Tabela 2. Eficiência térmica da conversão de metano em combustíveis líquidos via Fischer-Tropsch. (DRY, 1996, ROSTRUP-NIELSEN, 1994).	14
Tabela 3. Principais fontes de produção de gás de síntese e hidrogênio. (LUNSFORD, 2000).	43
Tabela 4. Composição típica do Gás Natural. ANP 2002.	44
Tabela 5. Classificação das partículas de acordo (GELDART, 1973).	51
Tabela 6. Dados da esfericidade da partícula (LEVA, 1959; UCHIDA e FUJITA 1934; SHIRAI, 1954).	60
Tabela 7. Valores para K_1 e K_2 de acordo com vários autores.	62

CAPÍTULO 3

Tabela 1. Propriedades termodinâmicas das variações dos coeficientes das reações de decomposição catalítica do metano (R_1), reversa <i>water gas-shift</i> (R_2) e reversa de Boudouard (R_3).	92
Tabela 2. Valores numéricos calculados para as constantes de equilíbrio das reações R_1 , R_2 e R_3 para cada temperatura correspondente ao deslocamento da reação no sentido da formação dos produtos.	94
Tabela 3. Balanço de massa das espécies $i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{Ar}, \text{H}_2, \text{CO}$ e H_2O presentes no sistema reacional para a razão de alimentação de ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15$).	96

CAPÍTULO 4

Tabela 1. Perdas de massa para cada uma das amostras de gama alumina analisadas por TGA/DTGA.	132
Tabela 2. Áreas superficiais específicas $S_{\text{(BET)}}$ (m^2/g), volume médio dos	

poros (V_p) (cm^3/g) e raios médios dos poros (R_p) ($\text{\AA}$) da alumina. 134

Tabela 3. Análise por espectrofotometria de absorção atômica para os catalisadores de $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem calcinação, $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(10\%)\text{CeO}_2}$. Calcinado, reduzido e passivado. 150

CAPÍTULO 5

Tabela 1. Dados de esfericidade (ϕ_s) da partícula para alguns materiais empregados em fluidização 159

Tabela 2. Características físicas do sistema operacional em leito fluidizado. Porosidade do leito (ϵ_L), porosidade interna da partícula (ϵ_{int}), massa específica absoluta (ρ_{abs}), massa específica aparente (ρ_{ap}) e densidade hidrodinâmica (ρ_{hid}) das amostras de gama alumina C-1616 e SP-1020 180

Tabela 3. Características físicas e valores dos parâmetros empregados na operação do reator de leito fluidizado 184

Tabela 4. Valores das velocidades mínima (u_{mf}), superficial (u_o) e terminal de fluidização (u_t) determinadas na temperaturas ambiente e de 973K para as amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ C-1666 e SP-1020. 185

Tabela 5. Principais características geométrica do reator de leito fluidizado e relações do processo de fluidização. 186

Tabela 6. Parâmetros cinéticos e de equilíbrio utilizados no modelo de balanços de massa aplicado ao reator de leito fluidizado . 187

Tabela 7. Conversões do CH_4 e CO_2 , seletividades e rendimentos do H_2 e do gás de síntese na saída do reator de leito fluidizado. Condições: catalisador $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $m = 280\text{g}$, $P = 1 \text{ bar}$, $T = 973\text{K}$. 201

Tabela 8. Condições e etapas de operação da atividade do catalisador em função do tempo de reação. Condições: catalisador de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $m = 280\text{g}$, tempo de reação = 8220 min, $P = 1,0 \text{ bar}$ e $T = 973\text{K}$. 204

CAPÍTULO 6

Tabela 1. Entalpias das reações do processo de reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 217

Tabela 2. Parâmetros físicos e cinéticos utilizados no modelo de balanço de energia aplicado ao reator de leito fluidizado 9PACÍFICO, 2004, ABREU et al.,

2008). .

220

ANEXO 3

Tabela AN3.1. Variação das frações molares experimentais e simuladas das espécies químicas da reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ em função da temperatura variando entre 973 K a 1148 K, razão de $\text{CH}_4\text{:CO}_2\text{:Arg} = 2\text{:}3\text{:}15$ e pressão 236 constante de 1 bar.

CAPÍTULO 1.0 INTRODUÇÃO

O contexto que envolve atualizações e concepções de processos químicos em operação ou de novos processos assume o enquadramento no que se refere às transformações industriais de matérias-primas em disponibilizações crescentes.

O gás natural, em função de maior número de iniciativas de prospecção e produção, associado às possibilidades de aplicações de novas tecnologias em tais empreendimentos, situa-se em nível elevado de disponibilidade, justificando ações em termos de pesquisa e desenvolvimento na direção de suas aplicações e conversões.

Alternativas à conversão industrial do gás natural via reforma a vapor têm sido cogitadas. Principalmente, com vistas à produção de gás de síntese, hidrogênio e outros derivados. Na linha das reformas, interações com dióxido de carbono e oxigênio, além de suas combinações envolvendo ou não vapor de água, são motivo de pesquisa de novos processos.

Durante os últimos anos, tem havido renovado interesse pela reforma catalítica do metano e gás natural com dióxido de carbono, a assim chamada reforma seca, para a produção de gás de síntese com significativo teor de monóxido de carbono, com razões H_2/CO (1:1) (CHEN et al., 2001).

O metano, abundante no gás natural, com dióxido de carbono proveniente de diferentes fontes (refinarias de petróleo/FCC, termelétricas e destilarias de álcool), constituem fontes de disponibilidades de matéria-prima para a viabilização do processo de reforma seca.

Recentes estimativas sugerem que as reservas mundiais provadas de gás natural têm aumentado regularmente e são muito maiores do que as reservas provadas de petróleo cru (BILLAUD, BARONNET e GUERET, 1993; ISMAGILOV, MATUS e TSIKOZA, 2008). O gás natural é prospectado e desenvolvido em condições bastante similares aquelas praticadas para a produção do petróleo, podendo se tornar importante rota no suprimento de energia nas próximas décadas. Considerando que as reservas mundiais provadas de petróleo cru parecem ter se mantido constantes ($1,331 \cdot 10^9$ bbl), enquanto que as reservas mundiais de gás natural ($172 \cdot 10^{12}$ m³) têm crescido continuamente, há indicações de se poder satisfazer um consumo de cerca de 300 anos, considerando os níveis atuais (SAINT-JUST et al., 1990).

A conversão dos dois compostos estáveis, metano e dióxido de carbono, em gás de síntese, requerem quantidades muito elevadas de energia. A termodinâmica

estabelece que as operações da reforma do metano com o dióxido de carbono sejam realizadas em temperaturas elevadas com razões de alimentações CO_2/CH_4 maiores do que a unidade, de modo a se evitar a formação de carbono (GADALA e BOWER, 1988).

A conversão do gás natural em combustíveis líquidos através da tecnologia denominada de *gas-to-liquids fuels technology* (GTL) tem alavancado a participação do gás natural na matriz energética mundial, empregando as tecnologias de reforma a vapor, oxidação parcial e/ou a combinação desses processos para a produção de combustíveis líquidos (hidrocarbonetos, metanol, gasolina natural e óleos), via síntese de Fischer-Tropsch.

A reforma a vapor do metano (SRM) é o processo de conversão do gás natural em gás de síntese mais largamente empregado na indústria. Trata-se de um processo altamente energético, com características endotérmicas, necessitando de elevadas temperaturas e pressões para a sua operação. As condições de operação citadas promovem a desativação do catalisador, com conseqüentes aumentos dos custos das plantas industriais (VAN KEULEN et al, 1997). Quanto ao produto gás de síntese, a reforma a vapor apresenta elevada razão H_2/CO (3:1), ideal para processos que requerem alimentações ricas em H_2 (síntese da amônia, hidrotratamentos, hidrocraqueamentos e síntese de hidrocarbonetos) (ROSTRUP-NIELSEN, 1974).

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. Na seqüência de operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono, recorreu-se ao uso dos catalisadores $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; considerando

avaliações cinéticas previamente estabelecidas para o primeiro catalisador, realizadas nas mesmas condições de temperatura e pressão praticadas (PACÍFICO, 2004; ABREU et al., 2008).

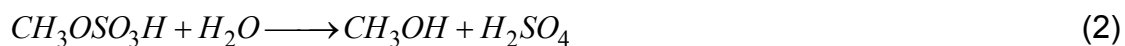
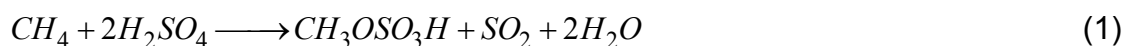
CAPÍTULO 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As descobertas de grandes jazidas de gás natural em volta do mundo nos últimos anos, associada à necessidade de redução do passivo ambiental global, tem promovido o desenvolvimento de novas pesquisas focadas na conversão do gás natural em novas matérias-primas químicas e em combustíveis líquidos (MLECZKO e WURZEL, 1997). Por outro lado, os processos de conversão direta do gás natural em hidrocarbonetos de cadeias carbônicas longas não têm logrado êxito por causa dos baixos rendimentos obtidos nesses processos. Um dos processos de conversão direta é a tecnologia oxidativa direta do gás natural para produzir nC_{2+} ou a oxidação parcial do metano a metanol. As rotas de conversão indireta do gás natural são as que têm proporcionado maiores expectativas entre os pesquisadores para a conversão do metano em combustíveis líquidos num futuro próximo (MLECZKO e WURZEL, 1997; AASBERG-PETERSEN et al., 2001). Deste modo, os combustíveis sintéticos (*synfuels*) apresentam uma grande vantagem sobre os combustíveis derivados de petróleo, porque são isentos de enxofre e apresentam grandes números de cetanos e octanas (BASILE et al., 2001).

2.1 Oxidação Direta do Metano

A conversão direta de metano em metanol (MeOH) ou em outros combustíveis líquidos ainda está longe de se tornar uma via tecnológica possível (JAROSCH e DE LASA, 1999). A conversão direta do metano em metanol apresenta elevada seletividade, cerca de 80%, no entanto, a conversão máxima varia entre 4% a 7% (HUNTER et al., 1990). Por outro lado, o metanol comercial produzido a partir do gás de síntese apresenta conversão de cerca de 50% por etapa com razão de reciclo de quatro e seletividade próximo a 99% (BASILE et al., 2001). Outra rota de conversão direta do metano a metanol é a oxidação seletiva homogênea do metano pelo ácido sulfúrico em presença do catalisador de platina (II). Nesta rota, o metano é oxidado a metil bi-sulfato, seguido da hidrólise do metil bi-sulfato a metanol, ácido sulfúrico, com oxidação parcial do dióxido de enxofre (SO₂) a ácido sulfúrico. No entanto, esse processo necessita ser suprido por uma grande planta de ácido sulfúrico além de várias operações unitárias associadas para a recuperação do dióxido de enxofre. Esse processo consome dois mols de ácido sulfúrico para cada mol de metano reagido e gera um mol de SO₂ para cada mol de metanol produzido, além do que, necessita também de uma unidade para concentrar o ácido sulfúrico diluído gerado no processo. Apesar dessa via oxidativa apresentar conversão de cerca 90% e seletividade de aproximadamente 95% a cada passo e seu mecanismo ser bem estabelecido, existe muito pouca chance desse processo vir a se tornar economicamente viável. Por essa razão, esse processo foi abandonado pela unidade Catalytic Energy in the Reformers e Heat Recovery (BASILE et al., 2001; LABINGER e BERCAW, 2002; PERIANA et al., 2003).

LABINGER e BERCAW (2002) propuseram um mecanismo para a oxidação seletiva do metano pelo ácido sulfúrico catalisado pela Pt(II) através de três possíveis etapas sucessivas, conforme descrito na Figura 1 e resumido nas Equações 1 a 3, onde a reação global desse processo se dá pela oxidação seletiva do CH₄ pelo O₂ conforme a Equação 4.



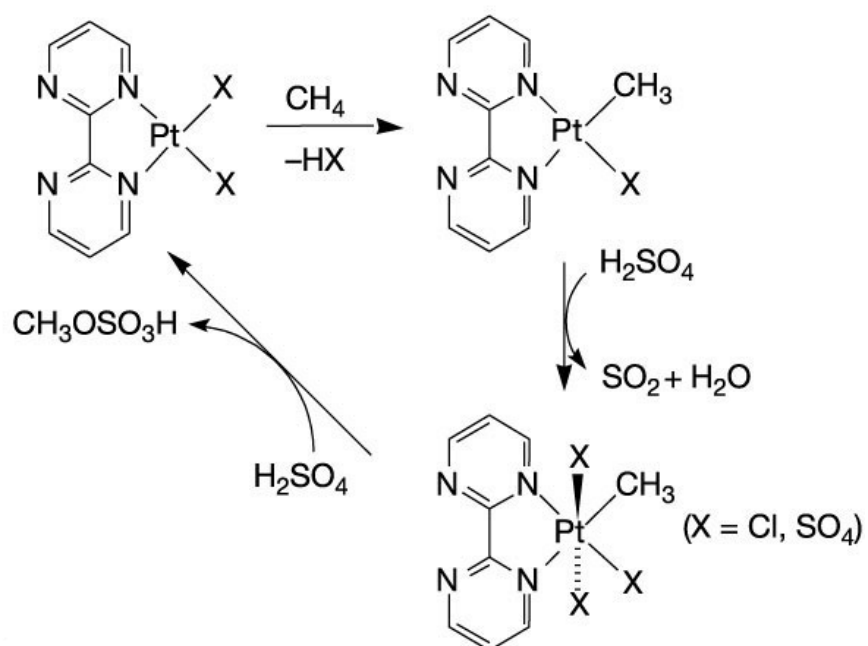


Figura 1. Mecanismo proposto por Labinger e Bercaw, (2002) para a oxidação seletiva homogênea do metano a metanol.



2.2 Oxidação Indireta do Metano

Nas rotas de conversões indiretas, o gás natural é primeiramente convertido em gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), que apesar de ser econômica viável, também é um processo caro, responsável por cerca de 60% a 70% dos investimentos em plantas industriais de síntese de Fischer-Tropsch (ROSTUP-NIELSEN, 2002; DRY, 1996). A principal rota tecnológica de transformação de combustíveis gasosos em combustíveis líquidos (GTL) na atualidade é sem dúvida alguma a síntese de Fischer-Tropsch (DRY, 1996). O gás de síntese (*syngas*) para o GTL pode ser produzido a partir várias matérias-primas tendo com base o carbono, destacam-se dentre elas os hidrocarbonetos, carvão vegetal, carvão mineral, petróleo, coque e biomassa.

A matéria-prima que de longe se apresenta como a mais econômica e uma das mais abundantes é a baseada no gás natural (WILHELM et al., 2001). As principais tecnologias comercialmente utilizadas para produzir gás de síntese do gás natural são: a reforma catalítica a vapor (SMR), a reforma combinada (reforma a vapor e oxidação parcial), reforma autotérmica (ATR) e a exotérmica oxidação parcial não catalítica do gás natural (POX). Como alternativa, sem ocorrência industrial, destaca-se a reforma do gás natural com dióxido de carbono. Situa-se como uma das tecnologias mais atrativas num futuro próximo, com potencial para a redução de passivo ambiental, agregando valor aos dois gases que mais contribuem com os devastadores efeitos do aquecimento global (ROSTRUP-NIELSEN, 2002; WILHELM et al., 2001; RICHARDSON e PARIPATYADAR, 1990).

2.3 Tecnologia de Combustíveis Líquidos (GTL) Via Fischer-Tropsch (FT)

O manufaturamento do gás de síntese é uma das etapas mais importantes de uma planta de Fischer-Tropsch para a produção de combustíveis líquidos, como metanol, óleos e gasolina natural.

O metanol foi produzido sinteticamente pela primeira vez em 1923 pela BASF Chemists na Cidade de Leuma na Alemanha, conforme Patente N° 565309, em nome de I. G. Farben em 22 de setembro de 1923, Alemanha (TIJM, WALLER e BROWN, 2001). Existe uma discussão histórica a respeito do verdadeiro inventor do metanol sintético, o qual é atribuído a G. Partort, que em 1921 registrou uma patente francesa, na qual descreve a fabricação de um hidrocarboneto oxigenado a partir de uma reação contendo uma mistura gasosa de H_2 e CO (TIJM, WALLER e BROWN, 2001). Na primeira metade do século 20, existia na Alemanha uma tendência científica focada na pesquisa e desenvolvimento de operações do hidrogênio e do gás de síntese em elevadas pressões, o assim chamado, “Hydrerungs Verfahren”. Isto conduziu, dentre outras tecnologias, à síntese da amônia pelo processo de Haber-Bosch em 1923 e ao processo de hidrodessulfurização por Friedrich Bergius em 1920 (TIJM, WALLER e BROWN, 2001).

Anteriormente ao processo de produção de metanol sintético desenvolvido pela BASF, o metanol era produzido quase que artesanalmente através da destilação da madeira, que na verdade era uma pirólise da madeira, um processo caro, que apresentava baixo rendimento e grande manipulação de mão de obra (TIJM, WALLER e BROWN, 2001). O processo BASF de produção de metanol era inicialmente realizado em pressões elevadas, cerca de 250 bar a 350 bar e a temperatura variava entre 320°C a 450°C. Essa foi a tecnologia dominante por mais de 45 anos e o gás de síntese era obtido através do carvão vegetal/lignina, o qual continha muito enxofre e cloro, venenos para o catalisador de ZnO/Cr_2O_3 utilizado nesse processo. Catalisadores da base de cobre também foram testados, porém, não apresentaram resultados satisfatórios (TIJM, WALLER e BROWN, 2001).

Em 1938 existiam nove plantas do processo Fischer-Tropsch operando na Alemanha, com uma produção estimada em torno de 600 mil toneladas ano de combustível líquido. O gás de síntese continuava a ser obtido do carvão vegetal ou mineral e operavam em reatores catalíticos de leito fixo. Após a segunda guerra mundial, todas as plantas foram desativadas por que eram antieconômicas (DRY, 1996). Em 1944 existiam também três plantas do processo FT operando no Japão

com capacidade de produção estimada em 110 mil toneladas ano de combustível líquido (DRY, 1996). Em 1950 foi construída em Brownsville, Texas, uma das maiores plantas de FT da época, com capacidade de produção de 360 mil toneladas ano de metanol. A matéria-prima do gás de síntese era o gás natural e operava com catalisador a base de ferro em reator de leito fluidizado desenvolvido pela Hydrocarbon Research. No entanto, essa planta operou por pouco tempo, porque o aumento do preço do gás natural a tornou antieconômica (DRY, 1996; WENDER, 1996).

A partir de 1940 houve uma percepção mundial de que o preço do óleo cru iria sofrer uma significativa elevação por volta dos anos de 1950. Essa percepção, aliada aos baixos custos do carvão mineral existente na África do Sul, levou a Sasol One no ano de 1955 a implantar uma planta de FT naquele País, com capacidade de produção de 700 mil toneladas ano. Quando o preço do óleo cru se elevou devido à crise mundial do petróleo na década de 1970, a Sasol expandiu suas operações na África do Sul de duas para três plantas de FT, cuja produção total chegou a 4200 milhões de toneladas por ano, e produzia principalmente, etileno, gasolina e óleo diesel, operando em reatores de leito fluidizado (DRY, 1996; WENDER, 1996).

Em 1985, no auge da crise do petróleo, entra em operação na Nova Zelândia a tecnologia MTG Mobil (Methanol-to-gasoline process), com o gás de síntese, utilizando o gás natural como matéria-prima, é primeiramente convertido em metanol e em seguida convertido a gasolina empregando o processo MTG Mobil, o qual utilizava um catalisador à base da zeólita ZSM-5. O processo MTG Mobil foi descoberto quase que por acidente. A zeólita ZSM-5 estava sendo utilizada para converter metanol em um aditivo para gasolina. Ao invés de produzir dimetil-éter (DME) como era esperado, com o passar do tempo a zeólita ZSM-5 passou a produzir olefinas (alquenos), parafinas (alcanos) e aromáticos. A mistura final de parafinas e aromáticos é comumente conhecida como gasolina sintética. A planta de MTG da Mobil produzia cerca de 600 mil toneladas de gasolina por ano, e uma das principais vantagens dessa unidade é a capacidade de produzir gasolina isenta de enxofre e com elevado número octanas (JAGER e ESPINOZA, 1995; WENDER, 1996).

Em 1992 a Mossgas começa a operar uma planta de FT na África do Sul empregando reatores de leito fluidizado circulante da Sasol. O gás natural utilizado como matéria-prima era proveniente de unidade *off-shore* (proveniente de alto mar). Essa planta tem capacidade de produção de cerca de 900 mil toneladas ano, e

produz basicamente gasolina e óleo diesel (DRY, 1996). Em 1993 a Shell implantou uma unidade de FT na malásia operando com reatores de leito fixo e catalisadores a base de cobalto, o gás de síntese utilizado nessa planta é obtido a partir da oxidação parcial não catalítica do gás natural (POX) e produz cerca de 500 mil toneladas ano de óleo diesel de alta qualidade e ceras poliolefínicas (JAGER e ESPINOZA, 1995; WENDER, 1996).

O processo de conversão do gás de síntese em combustíveis líquidos via síntese de Fischer-Tropsch desenvolvidas em reator de leito fluidizado tem sido largamente utilizado por várias Empresas Químicas, principalmente, pela perfeita mistura do catalisador no leito catalítico, pela uniformidade de temperatura e conseqüentemente, a eficiência da transferência de massa e calor. Os reatores de leito fluidizado apresentam variação de no máximo 2°C de temperatura na zona de reação, proporcionado uma perfeita condição isotérmica de reação, além do que, nesse tipo de reator é possível a completa remoção ou mistura do catalisador novo ao catalisador velho sem paralisação do processo, tornando a vida dos catalisadores mais longa, o que não é possível ser realizado em reatores do tipo leito fixo (DRY, 1996; WENDER, 1996). Não obstante, os reatores de leito fluidizado são mais difíceis de operar do que os reatores de leito fixo. Principalmente, porque o diâmetro das partículas do catalisador são normalmente menores do que 100 µm, e normalmente ocorre arraste de finos nos gases de exaustão, além dos efeitos da erosão nas paredes dos vasos. Esses fenômenos ocorrem com maior frequência nos reatores de leito fluidizado circulante por causa das elevadas velocidades de operação. Na Figura 2 é apresentado um reator de leito fluidizado circulante do tipo Synthol (DRY, 1996).

Uma prática muito comum nos processos de Fischer-Tropsch é a utilização de reatores de leito fixo (multi tubular) e leito fluidizado (Slurry fase). Reatores utilizados pela Sasol e Synthol, respectivamente, e estão representados nas Figuras 3 e 4.

A tecnologia de produção de metanol, a partir do gás de síntese é um processo relativamente simples e compreende três etapas básicas, as quais são:

Etapa I - produção do gás de síntese;

Etapa II - conversão do gás de síntese em metanol;

Etapa III - destilação dos efluentes do reator de Fischer-Tropsch para a obtenção do metanol dentro das especificações desejadas.

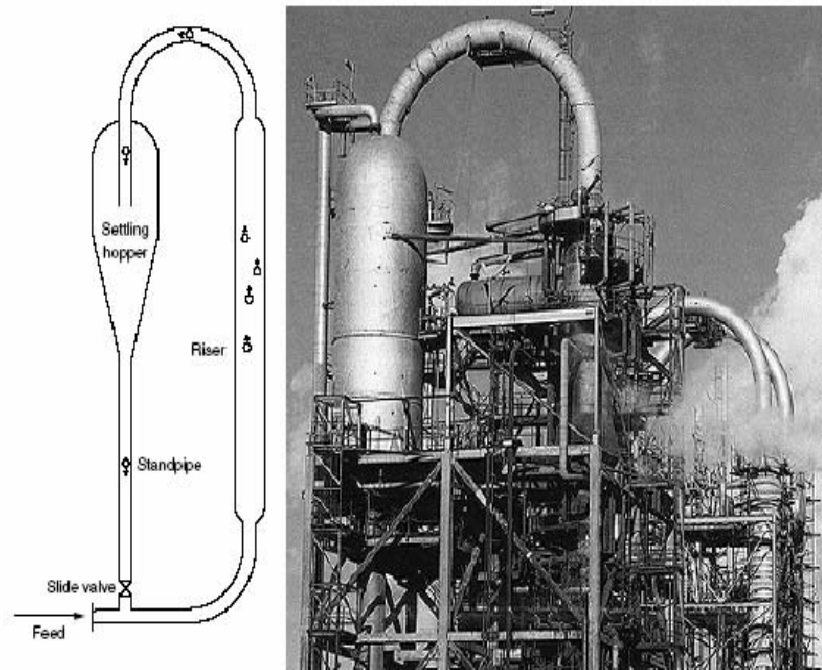


Figura 2. Reator de leito fluidizado circulante Arge. (DRY, 1996)

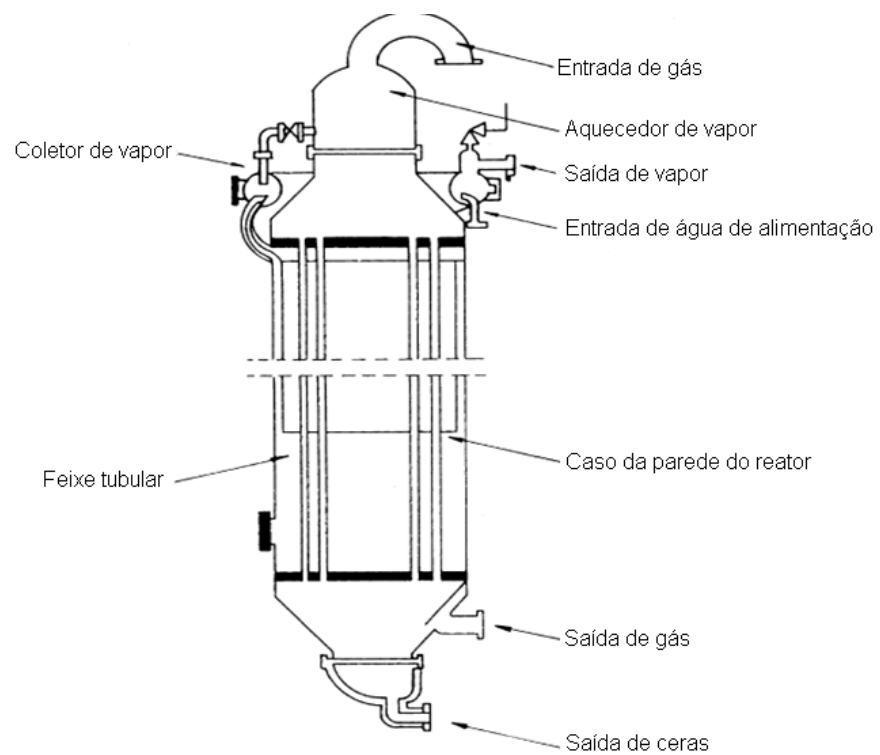


Figura 3. Representação esquemática de reatores de leito fixo multi tubular e leito fluidizado (DRY, 1996)

A razão de alimentação H_2/CO para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos gasosos principalmente, as poliolefinas (reação 8), variam entre 3:1 a 5:1, e necessitam de rotas tecnológicas que forneça um gás de síntese rico em hidrogênio como é o caso da reforma a vapor (SMR). E nesse caso, faz-se necessário a dependência da reação de gás *shift* para auxiliar a demanda de hidrogênio/monóxido de carbono requerida (reação 7). Por outro lado, a conversão do gás de síntese em metanol em fase líquida, requer razão H_2/CO de 1:1 a 1:2. A reforma do gás natural com dióxido de carbono ou a gaseificação do carvão vegetal ou mineral são as duas rotas tecnológicas de produção de gás de síntese mais apropriadas para suprir a demanda H_2/CO como matéria-prima de alimentação dos reatores de Fischer-Tropsch para produzir metanol líquido (TIJM, WALLER e BROWN, 2001).

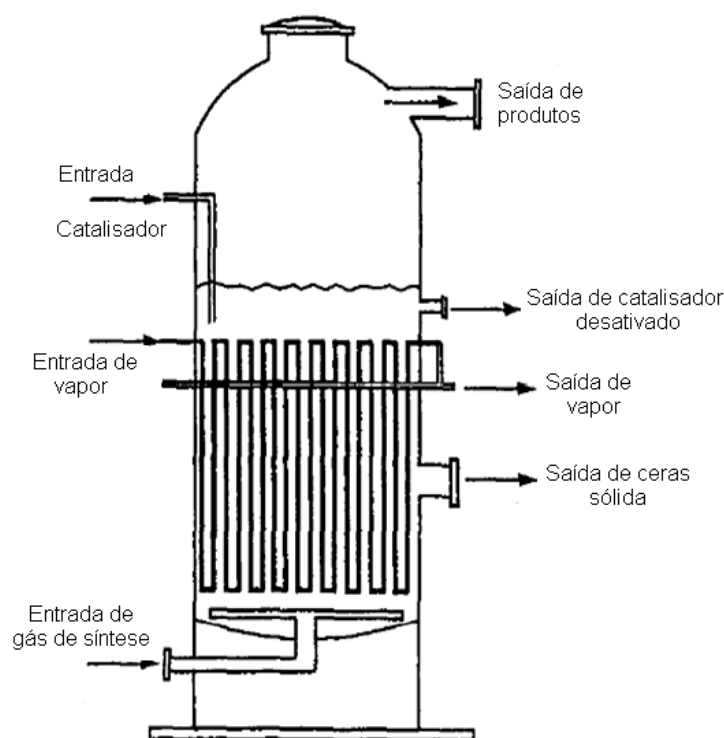


Figura 4. Representação esquemática de reatores de leito fixo multi tubular e leito fixo fluidizado (DRY, 1996)

A síntese do metanol a partir do gás de síntese envolve as etapas reacionais descritas pelas reações 5 a 7.



A reação 7 de *water gas shift* ocorre apenas quando se utiliza o catalisador de cobre, enquanto que as reações 5 e 6 são exotérmicas, favorecidas por baixas temperaturas e ocorre com redução de volume.

Apesar da produção de metanol ser favorecida por temperaturas reduzidas, esse processo é realizado em temperaturas que variam entre 200°C a 300°C para garantir a eficiência e a atividade dos catalisadores. Os catalisadores utilizados são normalmente compostos por óxidos de zinco e óxido de cobre suportado em aluminas em proporções que variam entre os fabricantes (CuO 40% a 80%, ZnO 5% a 10% e Al₂O₃ 5% a 10%). Compostos como o MgO também são utilizados (BENDADA et al., 1991). O tempo médio de atividade desses catalisadores é de quatro anos, e seus principais venenos são o cloro e o enxofre. Também são desativados por sinterizações térmicas e deposição de carbono (CHINCHEN e SPENCER, 1991; TIJM, WALLER e BROWN, 2001).

A produção de metanol via reação de Fischer-Tropsch é um processo favorecido por altas pressões. No entanto, as operações atuais vêm sendo realizadas com pressões em torno de 35 bar a 55 bar. Nessas condições, a conversão do gás de síntese se reduz para cerca de 10% a 30% por passo. Não obstante, esse problema vem sendo resolvido com a utilização de recíclor no processo para encontrar o rendimento de metanol desejado, de modo que, muitas vezes é preferível operar o processo na mesma pressão de produção do gás de síntese (CHINCHEN e SPENCER, 1991; TIJM, WALLER e BROWN, 2001). A rota tecnológica de Fischer-Tropsch produz metanol com elevado grau químico de pureza, conforme Tabela 1.

A produção de metanol é atualmente estimada em cerca de 35 milhões de toneladas métricas anuais e suas principais aplicações tem sido como produto químico líquido e na produção de vários tipos de solventes, tais como: 34% na produção de formaldeído, 28% na produção de metil terciário butil éter (MTBE), 7%

na produção de ácido acético e 31% na produção de outros combustíveis líquidos, tais como a gasolina sintética e o óleo diesel (TIJM, WALLER e BROWN, 2001).

Tabela 1. Especificação do metanol produzido através da rota tecnológica de Fischer-Tropsch. (TIJM, WALLER e BROWN, 2001).

Teste	Método	Especificação
Metanol (wt. %, min.)	ASTM E-346	99,9
Água (ppm, máx.)	ASTM E-1064	500
Etanol (ppm, máx.)	ASTM E-346	20
Acetona (ppm, máx.)	ASTM D-1612	30
Acidez (Ác. Acético, ppm, máx.)	ASTM D-1613	30
Alcalinidade (Amônia, ppm, máx.)	ASTM D-1614	30
Ferro (ppm, máx.)	ASTM E-394	0,05
Não Voláteis (mg/100ml máx.)	ASTM D-1353	1
Permanganato (min.)	ASTM E-1363	50
Cor (PT-CO, máx.)	ASTM D-1209	5
Gravidade específica a 25°C máx.	ASTM D-891	0,7893
Ponto de ebulição inicial (°C)	ASTM D-1078	64,7±0,2
Variação de destilação (°C, máx.)	ASTM D-1078	1,0
Ponto seco (°C)	ASTM D-1078	63,7-65,7
Odor	ASTM D-1296	Característico
Aparência	ASTM E-346	Clara
Hidrocarbonetos	ASTM D-1722	Livre
Carbonização (PT-CO, máx.)	ASTM E-345	30

A eficiência térmica prática da conversão de combustíveis líquidos a partir do gás natural quando se utiliza a rota tecnológica de Fischer-Tropsch é fornecida na Tabela 2. Como pode ser observado, a eficiência aumenta na medida em que se eleva a razão de hidrogênio carbono (H/C) do produto (DRY, 1996, ROSTRUP-NIELSEN, 1994).

Tabela 2. Eficiência térmica da conversão de metano em combustíveis líquidos via Ficher-Tropsch. (DRY, 1996, ROSTRUP-NIELSEN, 1994).

MTG Gasolina	58%
Fischer-Tropsch Diesel	63%
Metanol	72%

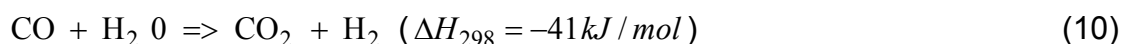
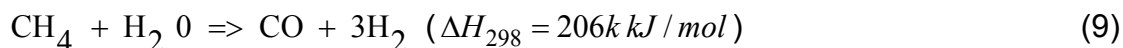
2.4 Rotas Tecnológicas de Produção de Gás de Síntese

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 H_2/CO de 3:1. Entretanto, as tecnologias de produção de gás de síntese pertencem a um campo altamente competitivo. Muitas rotas alternativas têm sido propostas, dentre elas, destacam-se a oxidação parcial catalítica do metano (CPOM), a oxidação parcial não catalítica (POX), a reforma autotérmica (ATR) e a reforma do metano com dióxido de carbono (DRM). A reforma do metano com dióxido de carbono é ideal para processos ricos em monóxido de carbono e baixas razões H_2/CO , 1:1, aproximadamente (MLECZKO e WURZEL, 1997; WANG LU, 1998; ROSTUP-NIELSEN, 2002; MATSUO, et al., 2000).

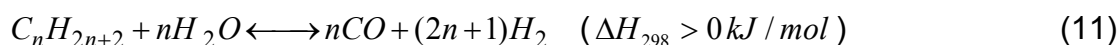
2.4.1 Reforma a Vapor do Metano (SMR)

O processo industrial de geração de gás de síntese a partir da reforma catalítica do gás natural com vapor de água (SMR) responde por mais de 48% de toda produção mundial de hidrogênio e apresenta rendimento em hidrogênio que varia entre 65% a 75%. Além do gás natural, a (SMR) também utiliza o etano e a nafta como matérias-primas. Derivados de petróleo pesados não devem ser empregados nesse processo por causa das impurezas, sendo mais apropriados para a reforma por oxidação parcial (GAUDERNACK 1998; LEIBY, 1994). A reforma a vapor é um processo caro devido aos altos custos operacionais e sua elevada demanda energética, necessita de altas pressões e temperaturas de operação, as quais, variam entre 3 bar a 25 bar e 973,15K a 1173,15K, respectivamente. Além do que, a SMR é um processo que consome cerca de 30% mais gás natural do que outros processos (GAUDERNACK 1998). As condições operacionais da reforma a vapor favorecem a desativação do catalisador por sinterizações térmicas e por formação de coque, elevando ainda mais os custos das plantas industriais (FRENI, CALOGERO e CAVALARO, 2000; VAN KEULEM et al., 1997). A principal vantagem do processo de reforma a vapor são as elevadas razões ($H_2/CO > 3$), ideal para processo que necessitam de alimentações ricas em H_2 , tais como síntese da amônia, refino de derivados de petróleo e a produção de poliolefinas via Fischer-Tropsch. Não obstante, a elevada razão H_2/CO é um problema para outros processos que não necessitam de alimentações ricas em hidrogênio, como é o caso da síntese do metanol via Fischer-Tropsch (ROSTRUP-NIELSEN, 1974; WILHELM et al., 2001). A razão de alimentação do processo de reforma a vapor (SMR) é da

ordem de (CH_4 : H_2O = 1: 0,5) e produz cerca de 7,05 Kg de CO_2 para cada Kg de H_2 (GAUDERNACK, 1998). O processamento de reforma a vapor é acompanhado das seguintes reações: reforma a vapor e reação de gás *shif*, reações 9 e 10, respectivamente.



A reação de reforma do metano com vapor de água (reação 9) para hidrocarbonetos com peso molecular mais elevado do que o gás natural, assume a seguinte forma:



Além da produção de gás de síntese, a reforma a vapor também é largamente utilizada em plantas industriais para a produção de hidrogênio, cujas principais fontes consumidoras de hidrogênio são apresentadas na Figura 5. Dentre as quais, pode-se destacar a produção de amônia (50%), refino do petróleo (37%), produção de metanol (8%), operações espaciais (1%) e outros processos (4%).

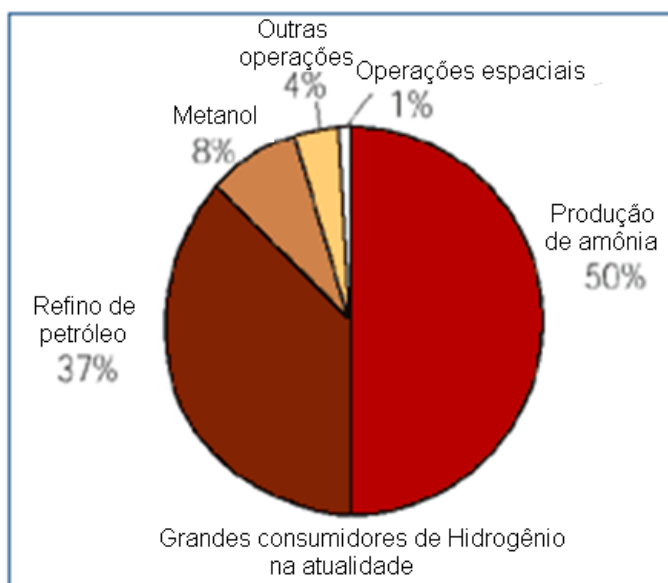
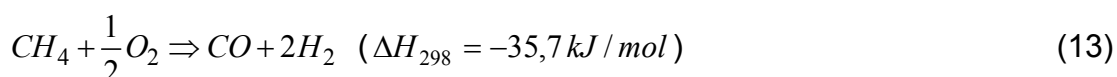
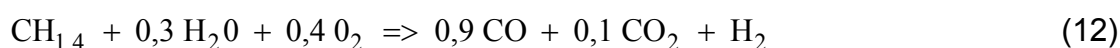


Figura 5. Principais fontes consumidoras de Hidrogênio. Disponível em: <http://www.bellona.no/en/energy/hydrogen/report_6-2002/22854l.htm>. Acesso em 25 de mar. 2005.

2.4.2 Oxidação Parcial Catalítica do Metano (CPOM)

A oxidação parcial catalítica do metano (CPOM) é uma tecnologia de produção de hidrogênio e gás de síntese largamente utilizada em plantas industriais, apresenta rendimento total em H_2 da ordem de 50%. Hidrocarbonetos com elevados pesos moleculares, baixa volatilidade e grandes quantidades de produtos sulfurados também são processados durante essa reação (CHEN, YAN, ELNASHAIE, 2003). Por outro lado, os componentes de alimentação dessa tecnologia são tratados automaticamente durante a reação de combustão, enquanto que a alimentação de vapor de água e oxigênio é realizada em temperaturas que varia entre 1573,15K a 1773,15K (Método Texaco). A razão de alimentação de oxigênio e água na oxidação parcial é controlada automaticamente à medida que a gaseificação dos hidrocarbonetos pesados continua sem nenhuma energia adicional. A reação de oxidação parcial é seguida da reação de gás *shift*, e das reações (12 a 14).



CHEN, YAN e ELNASHAIE (2003) desenvolveram um reformador do tipo leito fluidizado borbulhante, equipado com separador de H_2 por membrana seletiva e regenerador de catalisador. Como coordenador deste projeto, CHEN (2003) e seus colaboradores têm comparado a performance da reforma por oxidação parcial com outros tipos de reformas de forma qualitativamente.

No sistema representado na Figura 6, existem duas membranas seletivas baseadas em paládio para remover o hidrogênio do leito e duas membranas seletivas baseadas em perovskita densa para introduzir oxigênio retirado do ar no reformador. O oxigênio inserido no leito catalítico tem a finalidade de promover a reação de oxidação parcial do metano. Para uma maior eficiência na produção de hidrogênio, os gases e sólidos entram e saem juntos do reformador, sendo separados no separador de gás. O carbono depositado na superfície do catalisador é queimado com excesso de O_2 no regenerador, bem como os gases inflamáveis e o reagentes não convertidos nesse processo (CHEN, YAN, ELNASHAIE, 2003). A injeção de oxigênio diretamente do ar tem sido utilizada com a aplicação de

sopradores de ar, os quais têm como objetivo reduzir os custos operacionais com as unidades de suprimento de oxigênio, as quais têm consumido até 23% do custo total de produção de gás de síntese quando se emprega a tecnologia da oxidação parcial (CHEN, YAN, ELNASHAIE, 2003; WILHELM et al., 2001).

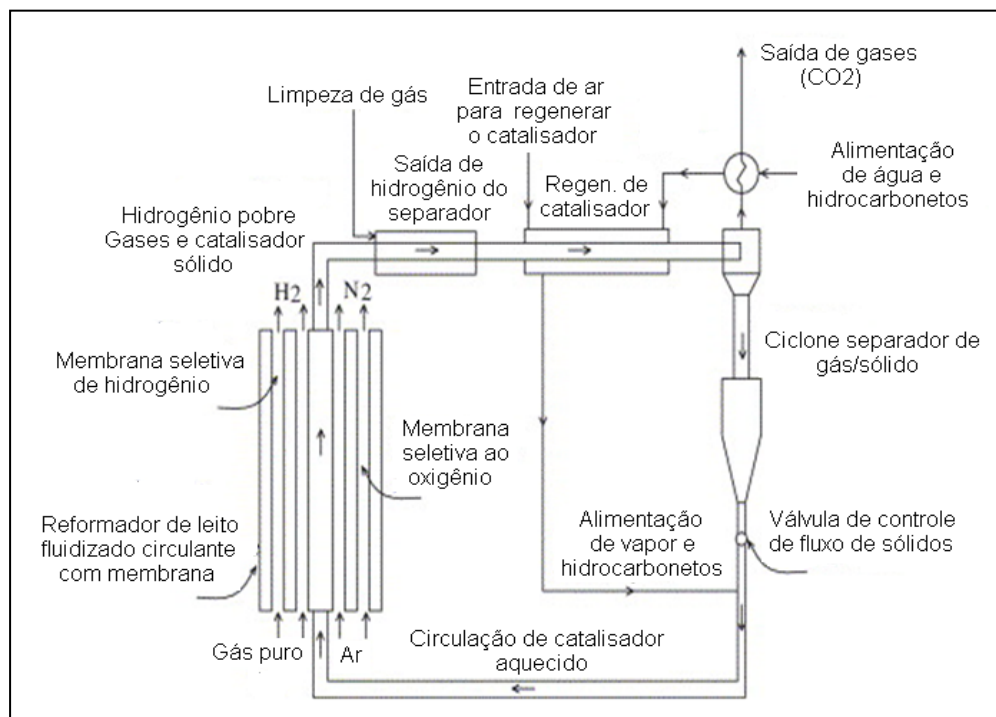
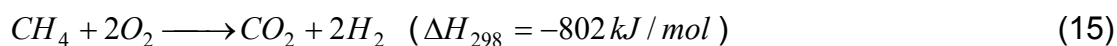


Figura 6. Esquema representativo de um reator de leito fluidizado do tipo reformador-regenerador com circulação de gases e sólidos. (CHEN, YAN, ELNASHAIE, 2003).

2.4.3 Reforma Autotérmica do Metano (ATR)

A reforma autotérmica do metano (ATR) também se apresenta como uma tecnologia alternativa para a produção de gás de síntese, sendo este processo composto pelo acoplamento das reações endotérmica de reforma a vapor (reação 9) e da reação exotérmica de oxidação parcial do metano (reação 13). As razões de alimentação da reforma (ATR) é de 10% CH₄, 2% O₂, 30% de H₂O e 58% de N₂. Em baixas temperaturas (723,15K a 823,15K) ocorre a combustão total do metano (reação 15). A presença do CO₂ no meio reacional proveniente da reação de combustão total desencadeia a reação de reforma do CH₄ com CO₂ (reação 16) (SOUSA e SCHMAL, 2005; TAKEGUCHI et al., 2003; DIAS e ASAF, 2005).



2.4.4 Reforma Combinada do Metano

A reforma combinada do metano, também conhecida com o conceito de tri-reforma do gás natural é uma sinérgica combinação de três reformas catalíticas simultâneas. A reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma do metano com CO_2 . A tri-reforma é realizada em um único reator, conforme modelo representado na Figura 7. Esse processo 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 e PAN, 2004). A reforma combinada é realizada utilizando-se uma mistura de gás natural, CO_2 , H_2O e O_2 em proporções apropriadas de alimentação. Pesquisas recentes indicam que a principal fonte de CO_2 utilizada nesse processo de reforma combinada do metano nos Estados Unidos da América são as usinas geradoras de energia elétrica que queimam combustíveis fósseis como fonte primária de energia. Para cada 100 MW de energia gerada, são queimados cerca de 500 MW de carvão mineral em pó, gerando CO_2 suficiente para mover uma pequena planta de reforma combinada (SONG e PAN, 2004). A reforma combinada do metano pode tornar-se ainda mais econômica quando são utilizados os gases efluentes das usinas geradoras de energia diretamente das chaminés. Esses gases contêm cerca de 8% a 10% de CO_2 , 18% a 20% de H_2O , 2% a 3% de O_2 e 67% a 72% de N_2 quando a fonte primária de energia é o gás natural e cerca de 12% a 14% de CO_2 , 8% a 10% de H_2O , 3% a 5% de O_2 e 72% a 77% de N_2 quando a fonte energética é o carvão mineral. Para isso, basta manter o controle tecnológico de NO_x e SO_x na saída das chaminés, onde os gases efluentes atingem temperaturas em torno de 1473,15K, calor esse que também pode ser utilizado para geração de energia (SONG e PAN, 2004).

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 oxidação do coque formado produzindo monóxido de carbono, podendo inclusive, operar com excesso de CO_2 para ajustar a mais desejada razão H_2/CO . A razão de alimentação da mistura reacional da tecnologia de reforma combinada é fornecida nas proporções de (CH_4 : CO_2 : H_2O : O_2 = 1: 0,25: 0,5: 0,5) (SONG e PAN, 2004, HONG-TAO, HUI-QUAN e YI, 2007).

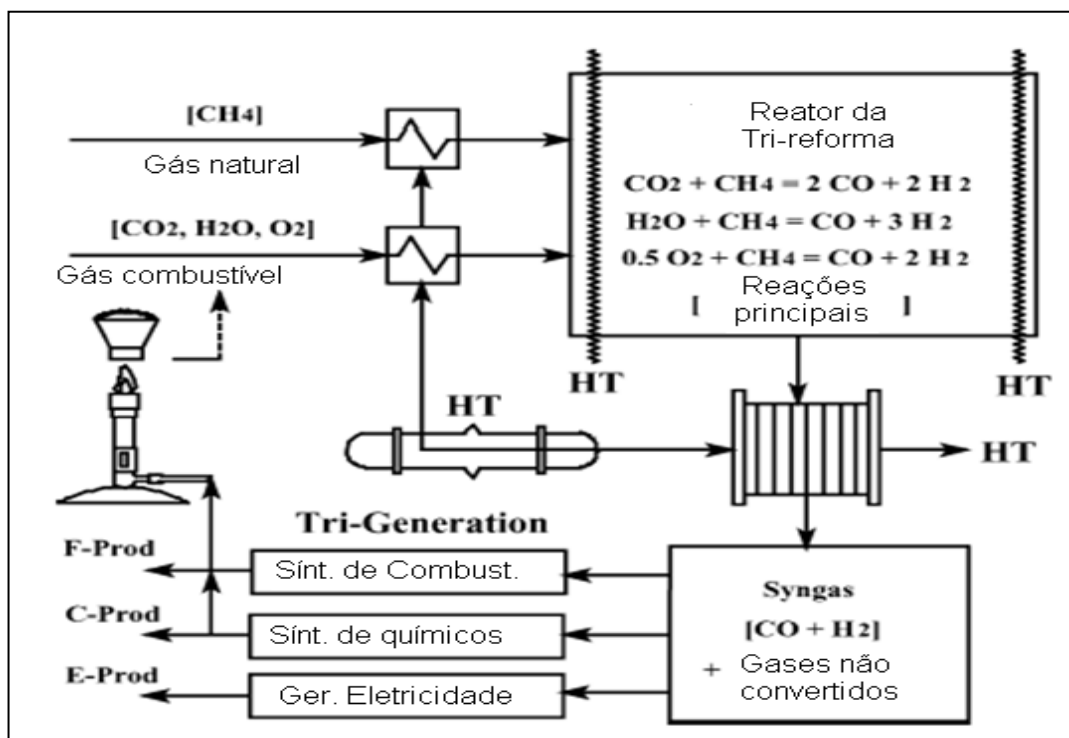
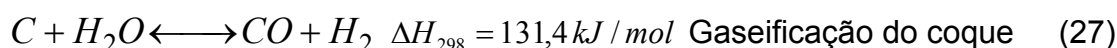
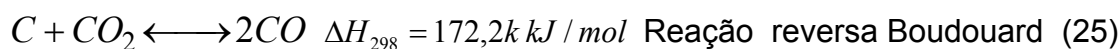
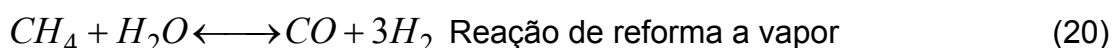
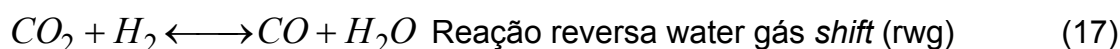
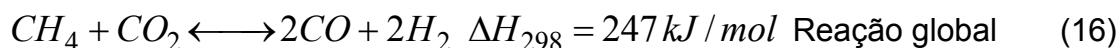


Figura 7. Esquema representativo de um sistema de reação combinada (tri-reforma) do gás natural. (SONG e PAN, 2004).

2.4.5 Reforma do Metano com Dióxido de Carbono (DRM)

A reforma do CH_4 com CO_2 , também conhecida como reforma seca do metano, é uma tecnologia nova de produção de gás de síntese que vem atraindo grande interesse e a atenção da comunidade científica internacional por razões econômicas e ambientais. Nesta reação estão envolvidos os dois principais gases causadores do aquecimento global, o CH_4 e o CO_2 (ROSTRUP-NIELSEN, 2000). A reforma do CH_4 com CO_2 além de agregar valor aos gases do efeito estufa, também produz gás de síntese com razões $H_2/CO = 1:1$, e pode fornecer razões estequiométricas balanceadas, sem excesso de H_2 ou de CO para a produção de hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fischer-Tropch, hidroformilação, ácido acético, compostos oxigenados, produção de metanol e dimetil éter (APARÍCIO; GUERRERO-RUIZ e RODRÍGUEZ-RAMOS, 1998; YAGI, et al., 2005). A principal desvantagem do processo de reforma seca é o elevado potencial termodinâmico para a formação de coque e desativação do catalisador (GADALLA e BOWER, 1988). KIM et al. (2007) destacaram que enquanto a termodinâmica da reação de reforma seca do metano e seu mecanismo não ficarem bem

compreendidos, o conhecimento sobre o mecanismo cinético dessa reação será sempre limitado. A reforma do metano com CO₂ não possui uma estequiometria simples e independente, inclui várias reações paralelas e competitivas, as quais são apresentadas nas reações 16 a 20 (KIM et al., 2007; NEINI, PANT e DHINGRA, 2006).



O processo de reforma do gás natural com dióxido de carbono aplicando a tecnologia GTL (gas to liquid fuels) foi avaliado numa planta piloto de um projeto nacional Japonês da companhia Japan Oil Gás e Metals Corporation (JOGMEC) desde 1999 nas proximidades dos campos de exploração e produção de petróleo de Yufutsu no Japão. O processo tem produção diária de 7 barris de combustível líquido (YAGI et al., 2005). A tecnologia de reforma do CH₄ com CO₂ produz gás de síntese numa estequiometria balanceada que não possui excesso de hidrogênio nem de monóxido de carbono como gás síntese para a alimentação satisfatória da síntese de combustível líquido via Fischer-Tropsch, síntese de metanol e dimetil éter (YAGI et al., 2005). No processo desenvolvido pela Japan Oil Gás e Metals Corporation, o gás natural é reformado num reformador mono-tubular de 12 m de comprimento e 11 cm de diâmetro interno e possui capacidade para 120 L de

catalisador comercial, o qual é alimentado diretamente com metano e CO_2 como agentes reformadores (YAGI et al., 2005). A razão de alimentação de CH_4/CO_2 no reator de é de 1: 1 e as condições operacionais são de 1123,15K de temperatura, 2 MPa de pressão e GHSV = 6000 L/H, com razão H_2/CO produzido variando entre 0,6 e 1 (YAGI et al., 2005). Na Figura 8 é apresentada uma vista geral da planta da Japan Oil Gás e Metals Corporation em operação.



Figura 8. Vista da planta piloto da JOGMEC. Yufutsu, Japão. (YAGI, et al., 2005).

Sob as condições operacionais em elevadas pressões, a reforma do CH_4/CO_2 aumenta seu potencial para a formação de coque. A Figura 9 mostra que quando a razão molar de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ é inferior a 1,5 na reforma a vapor e inferior a 0,65 na reforma seca do gás natural, ocorrerá formação de coque quando a reação se passa na temperatura de 850°C e pressão de 2 MPa (YAGI, et al., 2005).

A Figura 10 mostra o cálculo termodinâmico da conversão do metano para várias razões de alimentação CO_2/CH_4 em função da temperatura na reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Deste modo, quanto maior for a razão de alimentação do dióxido de carbono em relação ao metano, maiores conversões serão alcançadas em menores temperaturas. Quando a razão de alimentação CO_2/CH_4 é de 1:1, a mais elevada conversão será atingida em torno de 850°C, enquanto que a mesma conversão é atingida na temperatura de 750°C, aproximadamente quando a razão CO_2/CH_4 é superior a 1:1,5 (ROSS, 2005).

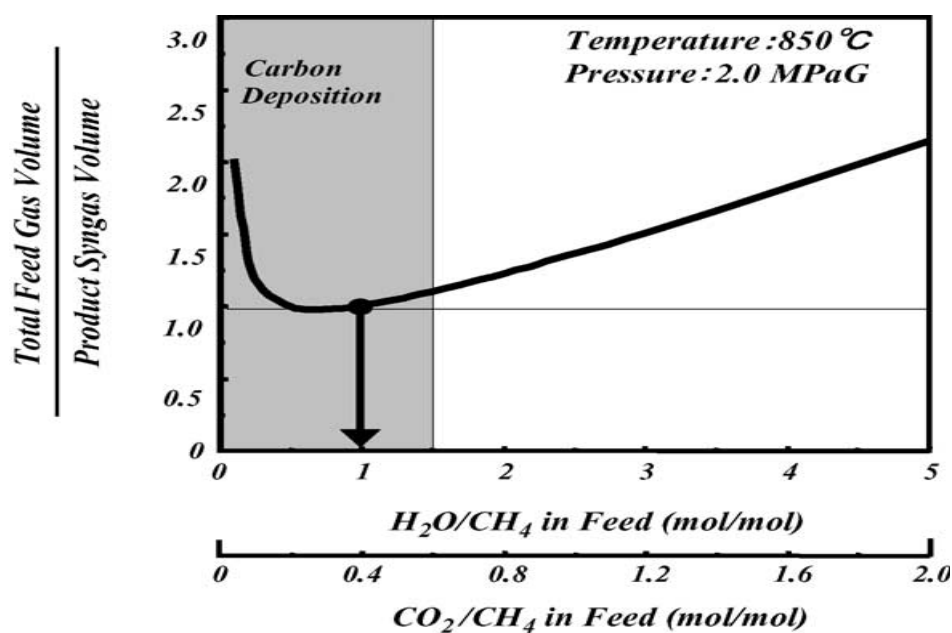


Figura 9. Razão de alimentação de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. e CH_4/CO_2 nas reações de reforma a vapor e reforma seca do gás natural. (YAGI, et al., 2005).

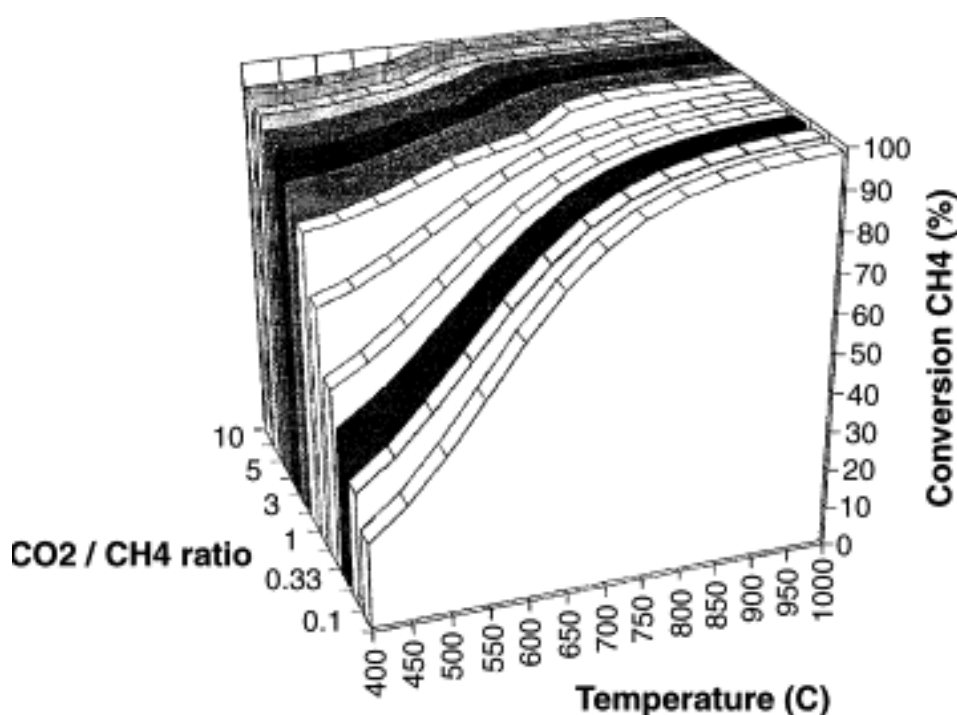


Figura 10. Cálculo termodinâmico da conversão de metano em função da temperatura e razão de alimentação CO_2/CH_4 na reação de reforma seca. (ROSS, 2005).

A Figura 11 destaca o cálculo de formação de carbono para uma razão fixa de alimentação CO_2/CH_4 de 1:1 quando ocorre a reação de reversa de gás *shift* e sem a ocorrência dessa reação paralela. A curva com pontos sólidos em negrito representa a situação com ocorrência da reação *water gas shift* em equilíbrio e a

curva de pontos claros representa a situação sem a ocorrência da reação *water gas shift* presente durante a reação de reforma do $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (ROSS, 2005). A grande quantidade de coque formado em baixas temperaturas ocorre em consequência da reação de Boudouard (reação 25). No entanto, em temperaturas elevadas, a quantidade de coque formado será pequena, exatamente quando a conversão do metano será elevada. Principalmente, com razões de alimentação de CO_2/CH_4 maior do que 1:1. Nessa situação de elevada temperatura, a reação reversa *water gás shift* pode não ocorrer. A presença da reação reversa *water gás shift* faz com que a razão de H_2/CO diminua, favorecendo a reação de Boudouard no sentido da formação de coque (ROSS, 2005, FREUND, 2005).

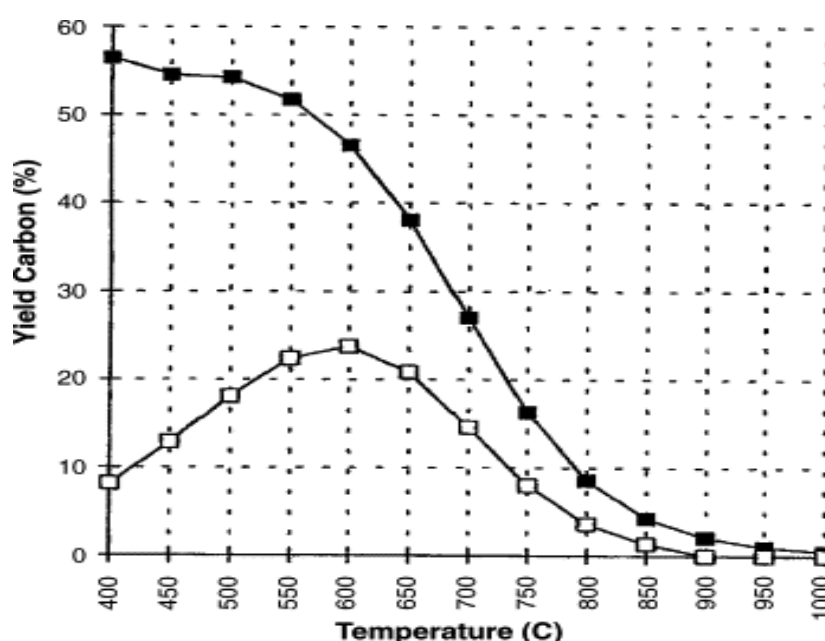


Figura 11. Cálculo termodinâmico da formação de coque para a razão de alimentação de $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$: 1, (■) com reação *water gás shift* em equilíbrio (□) sem a reação *water gás shift*. (ROSS, 2005).

O desaparecimento da reação reversa *water gás shift* (*wrgs*) em temperaturas elevadas no processo de reforma do gás natural com dióxido de carbono também foi observado por EDWARDS E MAITRA (1995). Estes autores perceberam que a água formada no processo via reação reversa *water gás shift* desapareceu em temperaturas superiores a 850°C e pressões parciais variando em torno de 0 atm a 0,5 atm (Figura 12) e de 0 atm a 5 atm (Figura 13). Foi observado também que a formação de água era maior para a pressão mais elevada (EDWARDS e MAITRA, 1995).

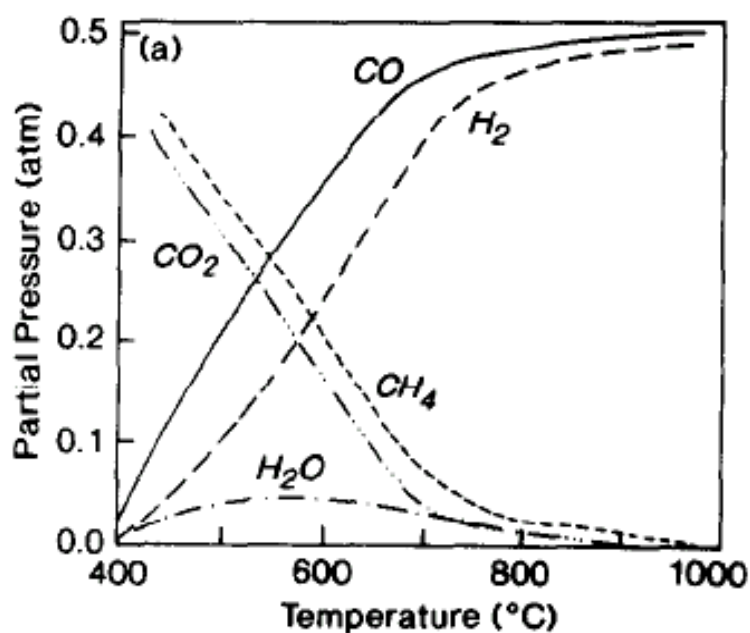


Figura 12. Reforma do metano com CO_2 Ni/SiO₂, GHSV=3300L/h, $P = 0,5$ atm, $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, $T = 400^\circ\text{C}$ a 1.000°C . (EDWARDS e MAITRA, 1995).

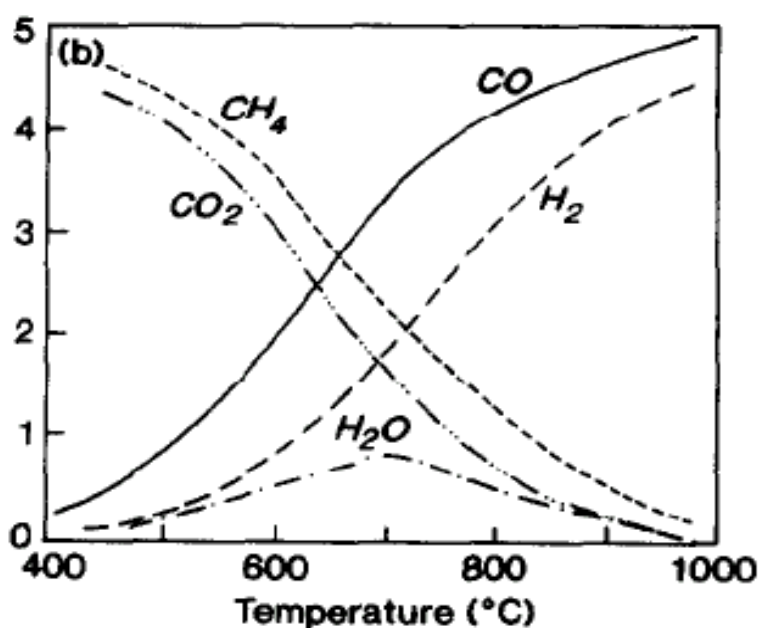


Figura 13. Reforma do metano com CO_2 , Ni/SiO₂ nas seguintes condições operacionais: GHSV=3300L/h, $P = 5$ atm, $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, $T = 400^\circ\text{C}$ a 1.000°C . (EDWARDS e MAITRA, 1995).

Observações pertinentes a redução da água formada no processo de reforma do CH_4 com CO_2 via reação reversa de gás *shift* também foram observadas por

PACÍFICO (2004), principalmente, quando a temperatura da reação foi elevada acima de 800°C sob pressão constante de 1 bar.

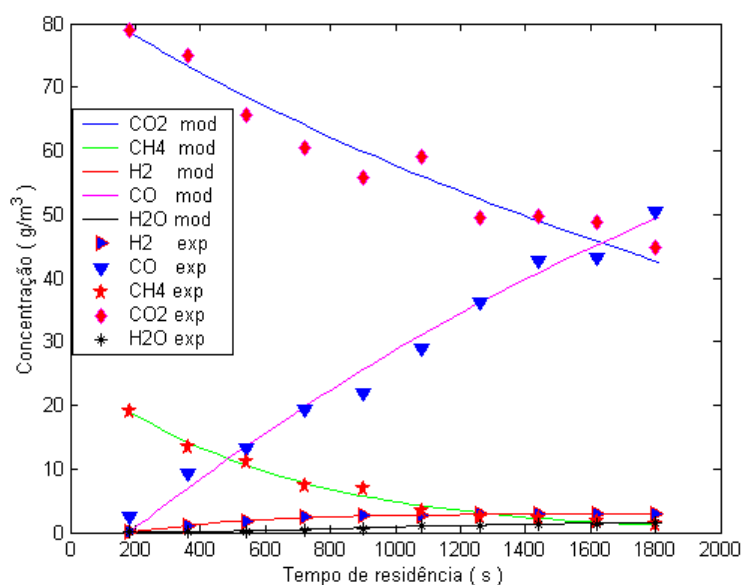


Figura 14. Concentrações de CH₄ e CO₂, CO, H₂ e H₂O. (PACÍFICO, 2004).

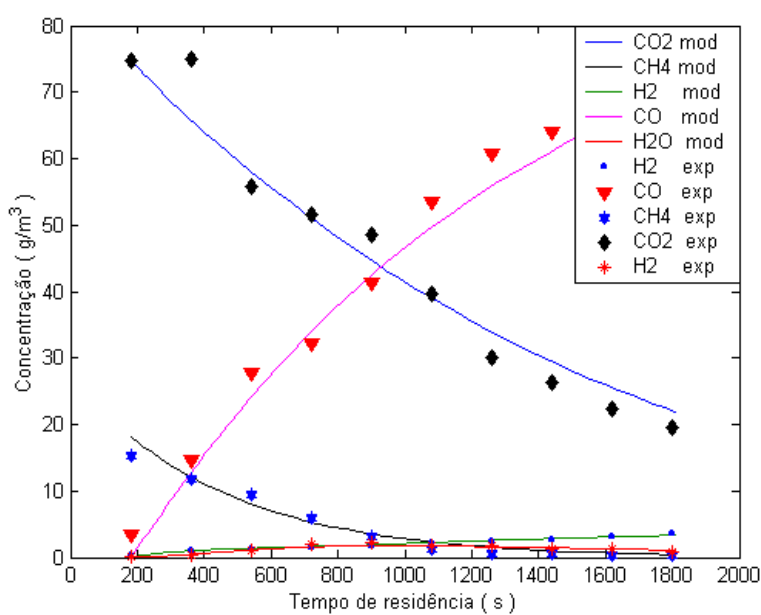


Figura 15. Concentrações de CH₄ e CO₂, CO, H₂ e H₂O. (PACÍFICO, 2004).

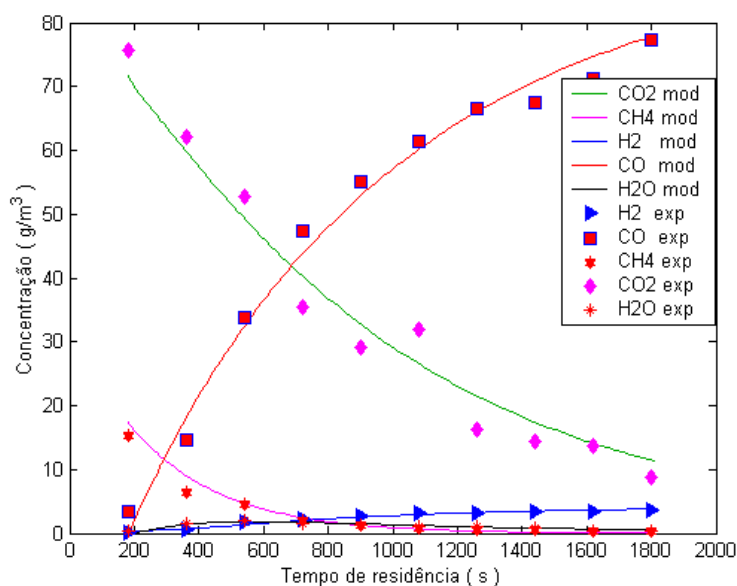


Figura 16. Concentrações de CH₄ e CO₂, CO, H₂ e H₂O. (PACÍFICO, 2004).

A água formada durante a reação de reforma do metano com CO₂ aumentou com o tempo de residência no reator, mas diminuiu gradativamente com o aumento da temperatura até atingir níveis de concentrações reduzidas, indicando que a reação reversa de gás *shift* é favorecida por baixas temperaturas, conforme as Figuras 14, 15 e 16 para os perfis de formação de CO, H₂ e H₂O e consumo de CO₂ e CH₄ em massa utilizando o catalisador de Ni(5% wt)/ γ -Al₂O₃ nas temperaturas de 750°C a 850°C e pressão atmosférica (PACÍFICO, 2004).

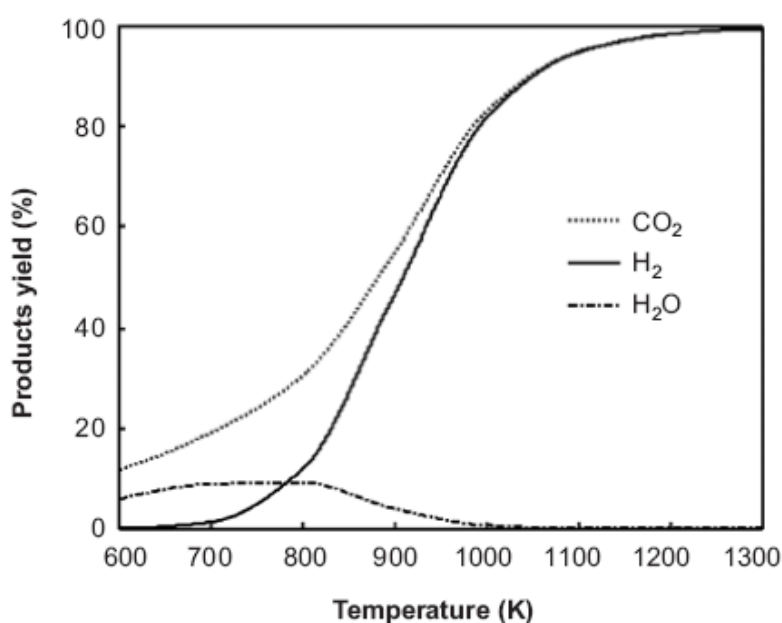


Figura17. Formação dos produtos da reforma do CH₄-CO₂ em função da temperatura. (YAW e AMIM, 2005).

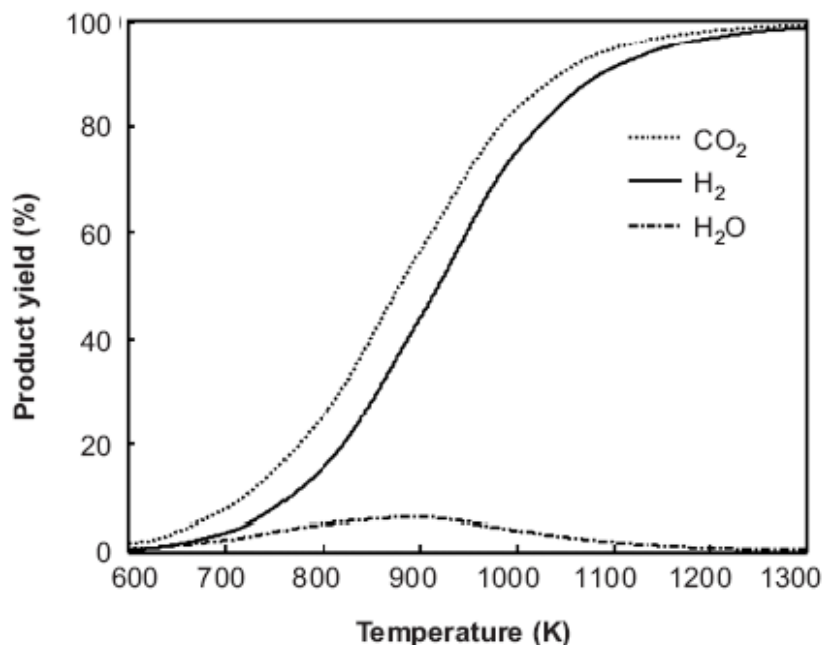


Figura 18. Formação dos produtos da reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ em função da temperatura. (YAW e AMIM, 2005).

Conclusões semelhantes a respeito da reação reversa de gás *shift* foram observadas também por YAW E AMIM (2005). Eles observaram que ocorreu o desaparecimento da água formada na reação de reforma do CH_4 com dióxido de carbono quando a temperatura da reação foi elevada acima de 727°C .

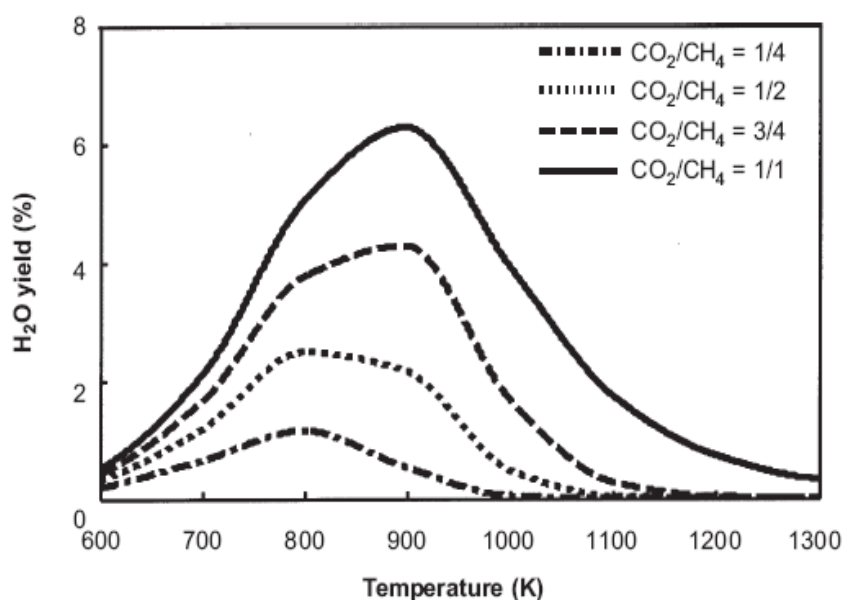


Figura 19. Comparação da formação de H_2O via reação reversa de gás *shift* em função da temperatura e da razão de alimentação de CO_2/CH_4 (YAW e AMIM, 2005).

YAW e AMIM (2005) observaram também que água formada na reação reversa de water gás *shift* está relacionada com a razão de alimentação de CO_2/CH_4 . Quanto menor for essa razão, menor será a quantidade de água formada, uma vez que a elevação da concentração de CO_2 no meio reacional desloca o equilíbrio da reação favorecendo a formação de água.

A Figura 20 mostra o perfil de conversão dos reagentes CH_4 e do CO_2 na reforma do metano com CO_2 para 1000 horas de operação com baixa carga do catalisador de Platina (0,5% e 1%) suportado em zircônia e alumina, mantida a razão de alimentação $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2$, GHSV = 16000 h^{-1} , e temperatura variando entre 650°C a 700°C . O gráfico mostra que depois de certo tempo de operação ocorre um decréscimo na conversão desses reagentes, no entanto, o catalisador ainda fornece boa conversão do CH_4 e do CO_2 após 1000 horas de operação. Nos pontos 1, 3, 4 e 7 um ou outro gás de alimentação foi substituído, isto é, sem passagem pelo reator por certo período de tempo para a regeneração do catalisador. Nestes pontos se verificou uma acentuada queda na conversão dos produtos entre os pontos 1 e 3 e uma estabilização com relação aos pontos 3, 4 e 7 e foi observado que a atividade do catalisador regenerado aumentava quando foi mantido um excesso de CO_2 , o que se conclui que o carbono era removido da superfície ativa do catalisador através da reação reversa de Boudouard (reação 25). A exposição do catalisador ao CO_2 no ponto 5 produziu uma regeneração marcante, alcançando conversões próximas aquelas do catalisador fresco (ROSS, 2005).

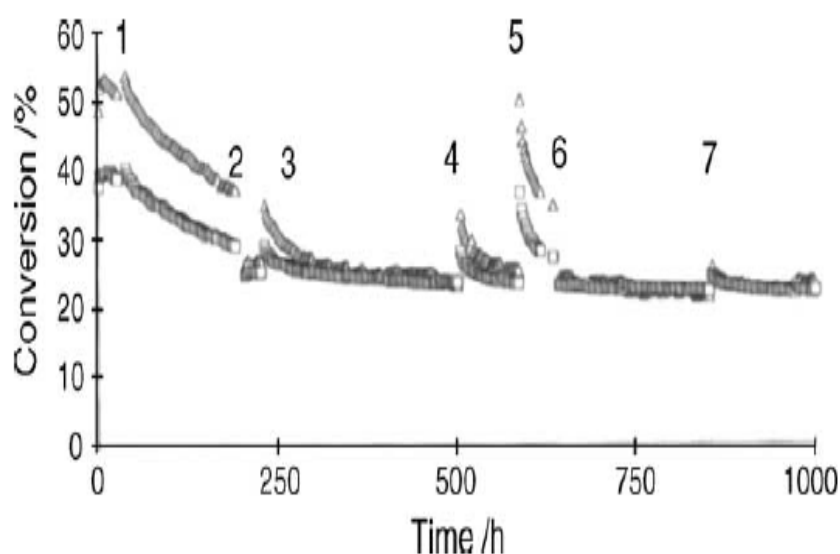


Figura 20. Conversão do CH_4 e CO_2 em função do tempo operacional com catalisador de $\text{Pt}(0,5\%-1\%)/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2$ (ROSS, 2005).

A tecnologia de reforma do metano com dióxido de carbono foi avaliada ainda por CHEN; HONDA E ZHANG (2004) em reator de leito fixo e leito fluidizado simultaneamente na temperatura de 800°C sob pressão atmosférica, com razão de alimentação de $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ de 1:1,5. Estes autores concluíram que a atividade do catalisador de $\text{Ni}(13\% \text{ wt})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ atingiu conversões de 92% para o metano e de 80% para o CO_2 na temperatura de 736°C com o reator de leito fluidizado. Enquanto que as conversões não ultrapassaram a barreira dos 48% para o CH_4 e 51% para o CO_2 quando eles empregaram o reator de leito fixo, apesar de ter utilizado uma temperatura de 742°C.

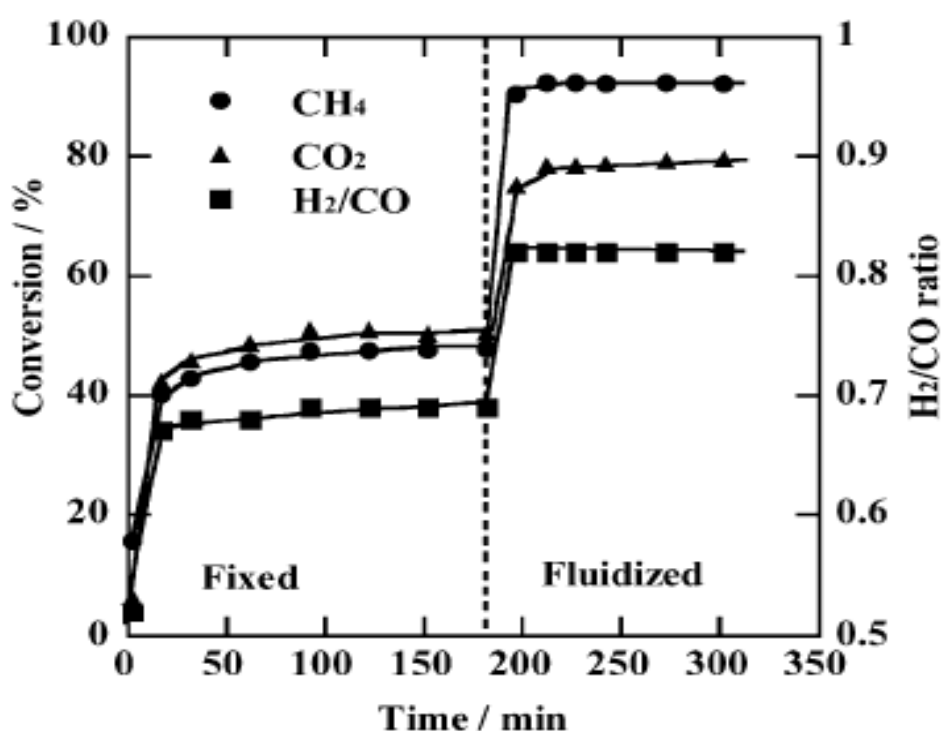


Figura 21. Atividade do catalisador de $\text{Ni}(13\% \text{ wt})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicado à reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ em reator de leito fixo e leito fluidizado simultaneamente (CHEN; HONDA e ZHANG, 2004).

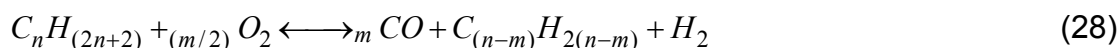
Desta forma, as elevadas conversões de metano e de dióxido de carbono no processo de reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ foram observadas quando o processo foi desenvolvido em reator de leito fluidizado, apresentado inclusive, redução da quantidade de coque formado de 0,9 para 0,6 (CHEN; HONDA e ZHANG, 2004).

Por outro lado, os metais do Grupo VIII-B têm sido reportados como os melhores catalisadores a ser empregados na reforma do gás natural, os quais apresentam a seguinte ordem de atividade: $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Pt} > \text{Co}$ (TOMISHIGE et al., 2002). O catalisador de níquel tem sido o mais largamente utilizado dentre os

catalisadores metálicos comerciais devido a sua elevada estabilidade catalítica e térmica, além dos reduzidos custos quando comparado com outros catalisadores de metais mais nobres, apesar de apresentar elevado potencial para formação de coque e conseqüentemente, a sua desativação . Por essa razão, o níquel é o catalisador mais indicado para aplicação em plantas industriais (TOMISHIGE et al., 2002; MO, ZHENG, CHEN e FEI, 2003; TRIMM, 1997; DIAS et al., 2005).

2.5 Célula a Combustível

A tecnologia de células a combustíveis também tem atraído significativa atenção dos pesquisadores nos últimos anos por causa de sua aplicação no setor de transportes devido sua elevada eficiência em converter combustíveis em energia elétrica e ser pouco poluente, podem também ser utilizadas como sistemas de emergências em zonas onde não se dispõe de eletricidade e em aparelhos eletrônicos portáteis (BORUP et al., 2005). A primeira célula a combustível foi desenvolvida no século XIX por Sir William Robert Grove (1811-1896). As células a combustíveis não tiveram aplicação prática até a década de 1960, quando então passaram a ser utilizadas no programa espacial americano da NASA para produzir eletricidade e água potável. Com o intuito de acelerar a implementação das células a combustíveis no setor de transportes, inúmeros projetos de reformadores de hidrocarbonetos que deverão ser transportados a bordo de veículos estão em estudo em diversas partes do mundo (BORUP et al., 2005). A escolha do combustível a ser utilizado nas células a combustíveis varia de acordo com os diferentes tipos de aplicações, devido as restrições relativas à capacidade energética, volume ocupado e facilidade de transporte. Os combustíveis mais comumente utilizados são: o gás natural, gasolina, óleo Diesel, bio-Diesel, propano, etanol e o metanol. Os processos de geração de H_2 mais empregados para as células a combustíveis são a eletrólise, reforma autotérmica, reforma a vapor e oxidação parcial do gás natural. Para uma reação genérica de hidrocarbonetos alifáticos, a reação que ocorre numa célula a combustível pode ser representada através da Equação 28 (BORUP et al., 2005).



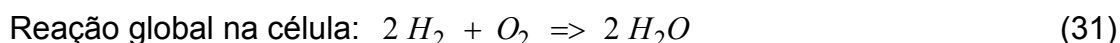
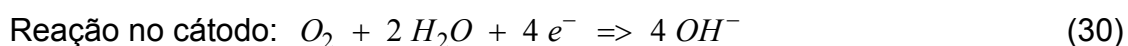
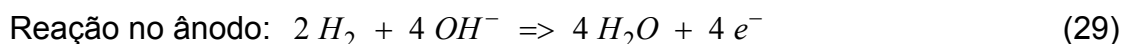
Em síntese, uma célula a combustível é um artefato que transforma energia química de um combustível, que pode ser hidrogênio, gás natural, gasolina, metanol ou qualquer outro hidrocarboneto e um oxidante, ar ou oxigênio em eletricidade. Desta forma, tanto as baterias como as células a combustíveis são inventos eletroquímicos que possuem cargas positivas no ânodo e cargas negativas no cátodo e um eletrólito para conduzir os íons. A principal diferença entre um equipamento eletrônico convencional e uma célula a combustível é que o primeiro gera eletricidade sem a necessidade da combustão de um combustível e a presença de um agente oxidante, enquanto que o segundo necessita destes agentes químicos.

As células a combustíveis são classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado e conseqüentemente, a temperatura de operação. Destacam-se dentre elas dois grupos principais, os quais são formados pelas células a combustível que operam em alta e baixa temperatura.

Célula a Combustível que Operam em Baixas Temperaturas

2.5.1 Célula a Combustível Alcalina (Alkaline Fuel Cells - AFC)

As células a combustíveis alcalinas possuem uma das melhores e mais desenvolvidas tecnologias desse seguimento e têm sido utilizadas desde meados de 1960 pela NASA em programas espaciais. As AFCs estão entre as mais eficientes células geradoras de energia elétrica, pois alcançam uma performance energética de cerca de 70%. A concentração do KOH pode variar de acordo com a temperatura de operação da célula, que normalmente varia entre 65°C a 220°C. Estas células utilizam um eletrólito quimicamente barato, que é uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) retida em uma matriz porosa estabilizada. O transporte de carga de elétrons nas AFCs é realizado pelos íons hidroxila (OH^-) que migram do cátodo para o ânodo quando a célula reage com o hidrogênio para produzir água e elétrons. A água formada no ânodo migra de volta para o cátodo para regenerar o íon hidroxila. Desta forma, a reação química que ocorre nas células a combustíveis AFCs geram eletricidade e calor como sub-produto, como mostrado na Figura 22 e nos passos das reações químicas mostradas abaixo (Fuel Cell Test e Evaluation Center – FCTec, 2008; LIU, JUN, ROH, PARK, 2002).



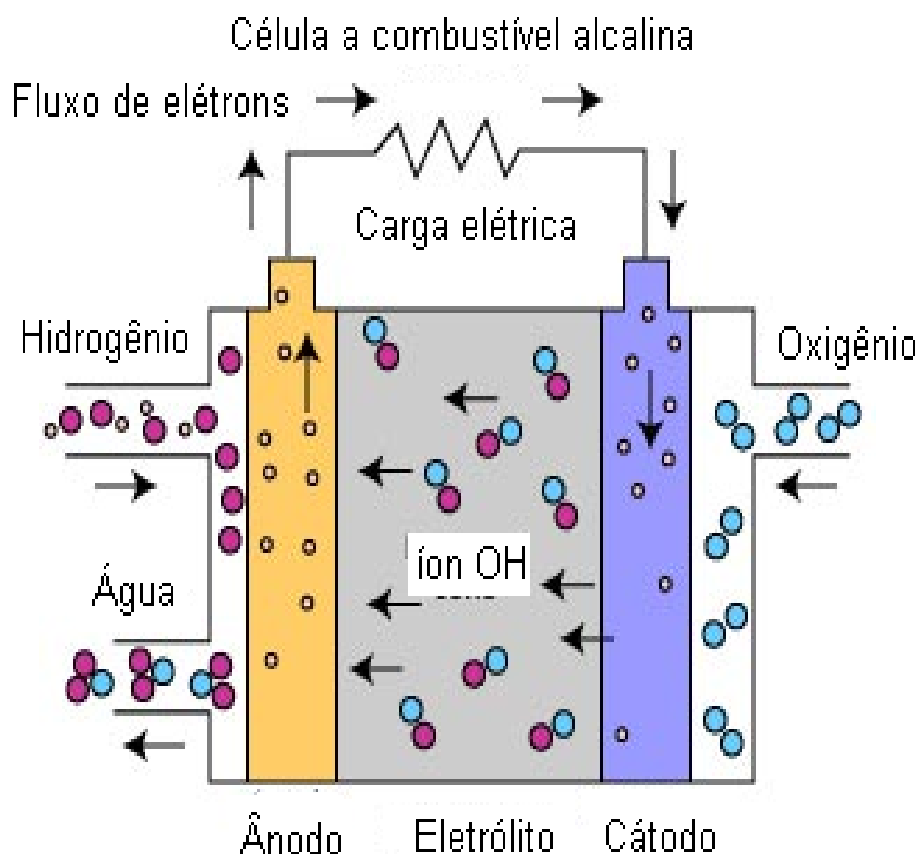


Figura 22. Esquema de uma célula a combustível AFC. (FCTec. Disponível em: <http://www.fctec.com/fctec_types_afc.asp.html>. Acesso em 23 de set. de 2008).

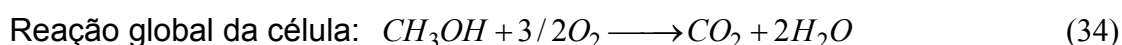
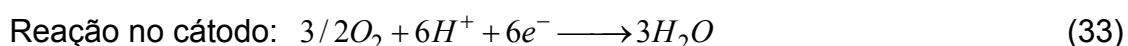
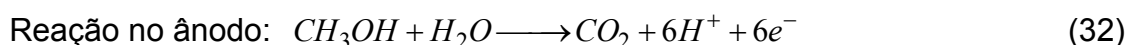
Um das características das AFCs é que elas são muito sensíveis ao CO_2 que pode estar presente no ar ou no combustível que elas utilizam como fonte de hidrogênio. O CO_2 reage com o eletrólito envenenando a célula em pouco tempo. Outra limitação das AFCs é que elas possuem uso limitado em ambientes fechados, e tem que utilizar hidrogênio e oxigênio extra-puro. Por essa razão, elas não devem ser empregadas em veículos automotores, além do que, moléculas tais como CO , H_2O e metano que são inofensivas ou até são fontes de combustíveis para outras células, são venenos para as AFCs. Por outro lado, as AFCs são os tipos de células a combustível mais baratas que existem, fáceis de serem fabricadas, apresentam alta eficiência energética e utilizam catalisadores baratos, quando comparadas com outros tipos de células a combustíveis (FCTec, 2008).

2.5.2 Célula a Combustível a Base de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (Proton Exchange Membrane Fuel Cells - PEMFC)

São células a combustível que utilizam atualmente membrana polimérica de Nafion e opera na temperatura de 80°C.

2.5.3 Célula a Combustível a Base de Metanol (Direct Methanol Fuel Cells – DMFC)

A tecnologia por trás das células a combustível a base de metanol ainda está em fase de desenvolvimento, mas é uma tecnologia revolucionária que já tem demonstrado seu sucesso e potencialidade para ser empregada em telefones móveis celulares e micro-computadores portáteis (laptop) nos próximos anos. A DMFC emprega uma tecnologia similar a das células a combustível PEMFC em que o eletrólito de transporte próton é um polímero. Desta forma, o metanol (CH_3OH) líquido é oxidado em presença de água no anodo liberando seis prótons (seis íons de hidrogênio), CO_2 , e seis elétrons que viajam através do circuito externo como uma célula de produção de energia elétrica. O íon de hidrogênio viaja através do eletrólito e reage com o oxigênio do ar para formar água no anodo e completar o circuito, conforme as etapas das reações 32 a 34.



A tecnologia das células a combustíveis DMFCs foi desenvolvida na década de 1990 e não teve muita aceitação no início de sua descoberta por causa de sua baixa eficiência. As células DMFCs têm sido testadas em temperaturas que variam entre 50°C a 120°C e o uso de catalisadores têm aumentado sua eficiência em cerca de até 40%. Uma das desvantagens das células a combustível DMFCs é que a

oxidação do metanol para produzir hidrogênio e dióxido de carbono em baixa temperatura requer uma maior atividade dos catalisadores empregados, e conseqüentemente, requer um maior custo operacional do que as células a combustível convencional PEMFC. Este aumento de custo é compensado pelo fato de se fazer uso de um combustível líquido diretamente sem ter de recorrer aos processos de reforma.

Outra preocupação com a utilização das células a combustíveis a base de metanol DMFCs é apresentada pelos ambientalistas, pelo fato de o metanol ser um combustível cancerígeno. Entretanto, alguns fabricantes já apostam na idéia das células a combustíveis a base de etanol (Direct Ethanol Fuel Cells - DEFC), as quais custariam metade das atuais células DMFCs. No entanto, as células a combustíveis DEFCs fazem parte de uma tecnologia a ser empregada num futuro próximo (FCTec, 2008). A Figura 23 mostra um esquema básico de uma de uma DMFC.

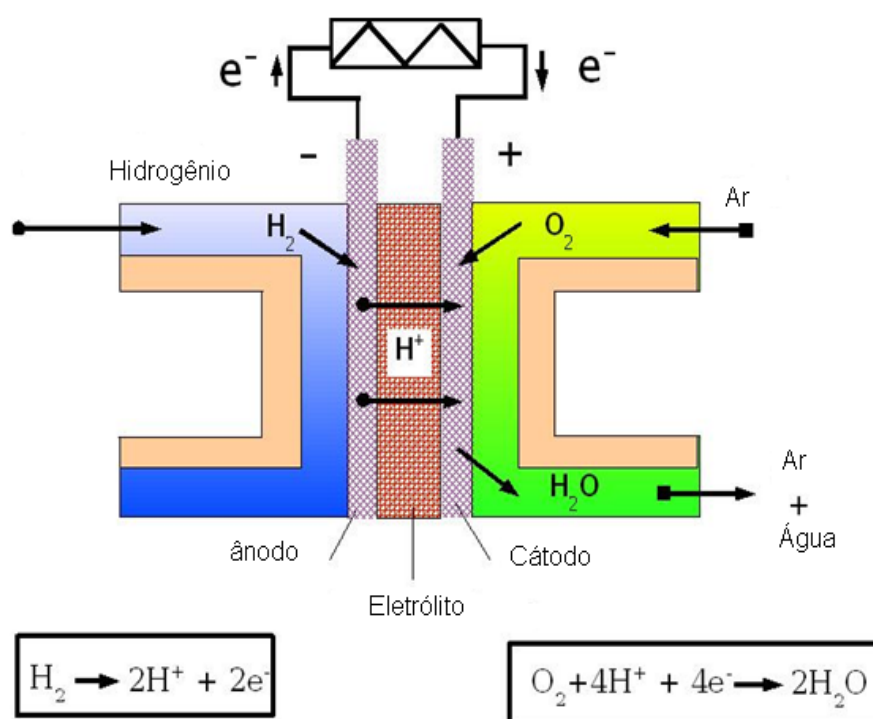


Figura 23. Esquema de uma célula a combustível DMFC. Disponível em: <http://www.pt.wikipedia.org/wiki/Célula_Combustível.html>. Acesso em 3 de jun. de 2007.

2.5.4 Célula a Combustível a Base de Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells - PAFC)

É uma célula a combustível 100% em massa de H_3PO_4 e opera na temperatura de 200°C.

Células a Combustível que Operam em Altas Temperaturas

2.5.5 Célula a Carbonatos Fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC)

$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ -eutético. São células que operam na temperatura de 700°C.

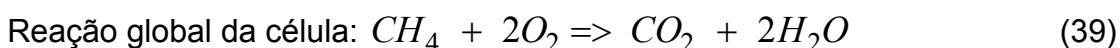
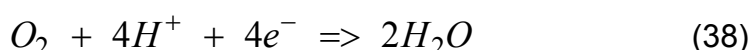
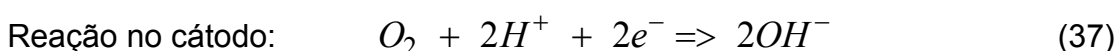
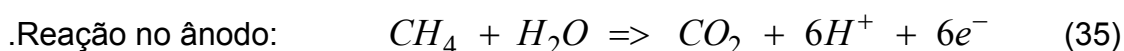
2.5.6 Célula a Combustível a Base de Cerâmicas (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC, ZrO_2)

Este tipo de célula a combustível é estabilizadas com Y_2O_3 . É a célula a combustível que possui a mais elevada temperatura de operação, sua temperatura pode variar entre 600°C até 1000°C e pode utilizar vários tipos de combustíveis. A SOFC foi desenvolvida inicialmente na década de 1950 e possui dois projetos básicos, o tipo SOFC plana e tubular. O transporte de carga de elétrons da SOFC é realizado pelos íons de oxigênio (O^{2-}). No cátodo, o oxigênio molecular proveniente do ar é ionizado na presença de quatro elétrons. Os elétrons viajam através de um circuito externo provendo energia elétrica e calor como subproduto.

2.5.7 Célula a Combustível a Base de Zinco e Ar (Zinc-Ar Fuel Cells – ZAFC)

Este tipo de célula a combustível possui características semelhantes aos outros tipos de células a combustíveis, no entanto, essa célula utiliza um eletrólito de cerâmica sólida que emprega o íon hidroxila como transporte de carga de elétrons. Para atingir uma elevada eficiência energética, a ZAFC utiliza hidrocarbonetos como combustíveis e operara numa temperatura de 700°C. O ânodo é composto de zinco e é suprido com hidrogênio ou hidrocarbonetos. O cátodo é separado do eletrodo através de uma membrana permeável que permite o oxigênio do ar atravessar-la e chegar até este por difusão. No cátodo, o oxigênio do ar reage com o hidrogênio,

com o íon hidroxila e água. A alta temperatura de operação da ZAFC permite a realização da reação reforma interna de hidrocarbonetos, eliminando a necessidade de uma reação de reforma externa para a geração de hidrogênio. Outra vantagem adicional da ZAFC é que a elevada temperatura de operação possibilita a geração de calor e elevadas pressões para operar a reação de reforma a vapor do metano ou outras aplicações industriais. Adicionalmente, a ZAFC apresenta ainda outras vantagens com relação a outros tipos de células a combustível, pois não necessita de saturação da água do eletrólito, como é o caso das células PEMFCs, cujo eletrólito não pode secar. Como o eletrólito das ZAFC é um sólido, não há a necessidade de controle dos níveis de umidade do ânodo e do cátodo, nem tão pouco, há riscos de vazamentos. A única desvantagem desse tipo de célula é que como ocorre consumo do ânodo de zinco, este precisa ser trocado em certos intervalos de tempo (Fuel Cell Test e Evaluation Center – FCTec, 2008). As principais reações das ZAFC são mostradas nas reações 35 a 39.



No setor automotivo estão sendo utilizadas apenas células do tipo PEM, devido as suas características específicas, tais como: menor peso, reduzida dimensão, baixa temperatura de operação e boa eficiência energética, além de poder ser utilizada com o oxigênio do ar (BORUP et al., 2005; WENDT, LINARDI e ARICÓ, 2002). Com exceção da célula direta a metanol (DMFC, que é também uma PEM), todas as demais células a combustível funcionam com o hidrogênio como combustível, conforme mostrado na Figura 24. Entretanto, não se utiliza hidrogênio

puro diretamente, mas sim uma mistura gasosa composta de hidrogênio, vapor de água, CO_2 e CO (WENDT, LINARDI e ARICÓ, 2002).

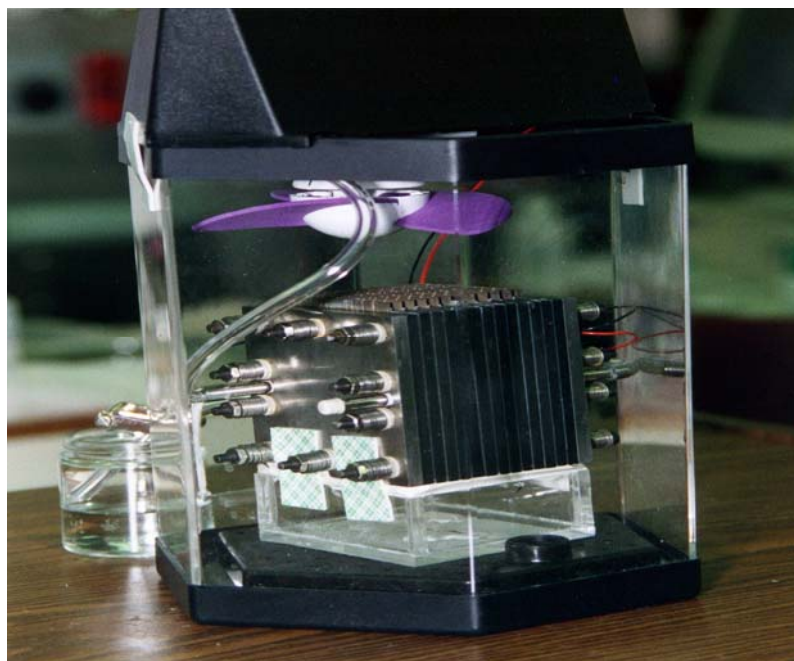


Figura 24. Célula a combustível utilizada pela NASA em missões espaciais para fornecimento de água e energia. Disponível em: http://www.pt.wikipedia.org/wiki/Célula_Combustível. Acesso em 3 de jun. de 2007.

2.6 Produção de Hidrogênio

O hidrogênio tornou-se a mais importante fonte de consumo de energia limpa e sustentável do mundo moderno. O hidrogênio possui a maior quantidade de energia por unidade de massa do que qualquer outro combustível conhecido (52.000 BTU/libra $\approx$ 120,7kJ/g), tendo inclusive, reduzidos impactos para o meio ambiente (GOLSTOV e VEZIROGLU, 2002; OHI, 2002). O hidrogênio pode ser utilizado na combustão de inúmeros processos químicos ou em célula a combustível sem nenhuma emissão de gás carbônico, emitindo mínimas quantidades de outros gases poluentes. Pode ainda ser utilizado na geração de energia elétrica com eficiência variando entre 45% a 55% (BORONI-BIRD, 1996; BROWN, 2001).

O consumo mundial de hidrogênio anual é de aproximadamente 50 milhões de toneladas, cerca de 137.000 kg de H_2 /dia (USA), além do que, a demanda de H_2 eleva-se muito rapidamente a cada ano (STOLL e LINDE, 2000). Por outro lado, o hidrogênio não existe em sua forma elementar (H_2) na superfície do planeta terra, ele tem de ser produzido a partir de outras fontes primárias de energia. Cada método de produção de hidrogênio requer de alguma forma outra forma de energia, tais como calor, luz, energia elétrica ou energia química para iniciar o processo (ELNASHAIE, 2005). A energia contida no hidrogênio é muito maior do que a energia necessária para liberar-lo de suas fontes primárias, daí a razão pela qual produzir hidrogênio é um processo tão caro. Nos Estados Unidos da América (USA), aproximadamente noventa e cinco por cento (95%) de todo o hidrogênio consumido naquele País tem sido produzido via processos de reforma catalítica utilizando o níquel como catalisador (ELNASHAIE, 2005). O hidrogênio tem sido largamente produzido pelo processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos. Extrair hidrogênio de hidrocarboneto e vapor de água exige muita energia por que as reações são altamente endotérmicas, ao mesmo tempo são muito rápidas, mas estão limitadas pelo equilíbrio termodinâmico e os reformadores convencionais de reforma a vapor necessitam de temperaturas muito elevadas para aumentar a conversão de equilíbrio. Por outro lado, a formação de carbono se eleva drasticamente quando se utiliza hidrocarbonetos pesados ou matéria-prima renovável como biomassa ou bio-óleos (ROSTRUP-NIELSEN, 1977; XU e FROMENT, 1989; ELNASHAIE e ELSHISHINI, 1993; CRISTENSEN, 1996; CHEN, YAN e ELNASHAIE, 2003). Desta forma, a ineficiência dos processos de reforma catalítica para produzir hidrogênio deixa evidente que ainda existem muitos gargalos tecnológicos a serem vencidos por pesquisadores dos vários seguimentos da ciência multidisciplinar (LUTZ,

BRADSHAW, BROMBERG e RABINOVICH, 2004). Por outro lado, em muitas indústrias de produção de hidrogênio tem se empregado os métodos clássicos de reforma em reatores de leito fixo, os quais são altamente ineficientes, e resulta em muita poluição provocada pela desativação dos catalisadores de reforma devido a formação de coque, além do que, as configurações clássicas de reatores de leito fixo limitam os tipos de hidrocarbonetos a serem utilizados na alimentação desses tipos de reatores (ROSTRUP-NIELSEN, 1977; ELNASHAIE, ADRIS, AL-UBAID e SOLIMAN, 1990, TWIGG, 1989; ELNASHAIE e ELSHISHINE, 1993).

A utilização de catalisadores finamente pulverizados em reatores de leito fluidizado borbulhante ou circulante tem aumentado sensivelmente o fator de efetividade do processo de reforma, bem como, as barreiras do equilíbrio termodinâmico têm sido quebradas. A utilização de membrana permeável ao hidrogênio, de modo que a retirada desse gás do meio reacional tem aumentado o rendimento do processo (ELNASHAIE e ADRIS, 1989; ADRIS, ELNASHAIE e HUGHES, 1991; ADRIS, LIN e GRACE 1994a, ADRIS, GRACE, LIN e ELNASHAIE, 1994b).

A literatura fornece o custo de produção de hidrogênio a partir do gás natural como matéria-prima da reforma a vapor para dados obtidos no ano de 1985, o custo é da ordem de US\$7,39 por milhão de BTU (US\$7,00/GJ) em plantas de grande porte. Este cálculo assume o custo do gás natural de US\$2,43 por milhão de BTU (US\$2,30/GJ). Isto é equivalente a US\$ 0,93 por galão americano (US\$ 0,24 por litro) de gasolina. A produção de hidrogênio por eletrólise utilizando hidroeletricidade, considerando taxas de horários de baixo consumo, custa entre US\$ 10,55 e US\$ 21,10 por milhão de BTU (US\$ 10,00 a US\$ 20,00/GJ) (KIRK-OTHMER, 1991; BLOK, WILLIAMS, KATOFISKY e HENDRIKS, 1997), o que a torna uma tecnologia ainda distante de ser aplicada comercialmente (BLOK, WILLIAMS, KATOFISKY e HENDRIKS, 1997).

2.7 Aplicações do Gás Natural

A principal utilização do gás natural (GN) a nível mundial é a combustão, tendo como principais finalidades o aquecimento e geração de energia, principalmente, em usinas termelétricas nos últimos anos. Apenas uma pequena fração de gás natural é utilizada na indústria química e petroquímica. Infelizmente, cerca de 11% de todo o gás natural produzido no mundo é re-injetado nos poços de produção de petróleo e cerca de 4% é queimado na tocha (LUNSFORD, 2000). O desenvolvimento da tecnologia GTL será uma alternativa para um melhor aproveitamento do gás natural para a produção de combustíveis limpos e eficientes (PASSOS, et al., 2003). A rota GTL tradicional compreende a geração de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) para uma posterior produção de metanol, hidrocarbonetos líquidos e gasolina sintética via síntese de Fischer-Tropsch. O gás natural é a matéria-prima mais utilizada para a produção de gás de síntese e hidrogênio seguido dos derivados de petróleo e carvão mineral a nível mundial, conforme apresentado na Tabela 3 (LUNSFORD, 2000).

Tabela 3. Principais fontes de produção de gás de síntese e hidrogênio. (LUNSFORD, 2000).

Fontes	$10^9 \text{m}^3/\text{dia}$	Milhões de Toneladas métricas /dia	Prod. total (%)
Gás Natural	240	21.6	48
Óleos	150	13.5	30
Carvão mineral	90	8.1	18
Eletrolise	20	1.8	4
TOTAL	500	45.0	100

A Tabela 4 fornece a composição média dos principais componentes do gás natural produzido no Brasil, bem como os diferentes tipos desse hidrocarboneto, tais como: gás natural associado, gás natural não associado, processado e suas principais propriedades físico-químicas. O gás natural é classificado em duas categorias, gás associado e gás não-associado. O gás associado é aquele que no reservatório está dissolvido no óleo ou sob a forma de uma camada de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo. Gás não-associado é aquele que no reservatório está livre ou em presença de

quantidades muito pequenas de óleo. Neste caso, só se justifica comercialmente produzir gás. O metano é o principal componente da maioria das reservas de gás natural do mundo. Devido primeiramente, a sua disponibilidade na maioria dos centros de distribuição de derivados de petróleo, e em segundo, devido a sua fácil purificação a partir da remoção de compostos de enxofre, nitrogênio e dióxido de carbono, o metano é o combustível mais utilizado para combustão e geração de energia com baixa emissão de dióxido de carbono entre os combustíveis fósseis.

Tabela 4. Composição típica do Gás Natural. ANP 2002.

ELEMENTOS	Gás associado	Gás não associado	Processado
Metano (%)	81,57	85,45	88,58
Etano (%)	9,17	8,26	9,17
n-Propano (%)	5,13	3,06	0,42
1-Butano (%)	0,94	0,47	-----
n Butano (%)	1,45	0,85	-----
1-Pentano (%)	0,26	0,20	-----
n-Pentano (%)	0,30	0,24	-----
n-Hexano (%)	0,15	0,21	-----
n-Heptano e Superiores (%)	0,12	0,09	-----
Nitrogênio (%)	0,52	0,53	1,20
Dióxido de Carbono (%)	0,39	0,64	0,63
Total (%)	100,00	100,00	100,00
Densidade (kg/m ³)	0,71	0,69	0,61
Riqueza (% Mol em C3)	8,35	5,09	0,42
Poder Cal. Inf. (kcal/m ³)	9.916,00	9.583,00	8.621,00
Poder Cal. Sup.(kcal/m ³)	10.941,00	10.580,00	8.549,00

A oferta de energia total do Brasil ainda apresenta o gás natural com pequena inserção (9,6%) na matriz energética brasileira, segundo dados do balanço Energético nacional de 2006 (BEN) do Ministério das Minas e Energia (Figura 25).

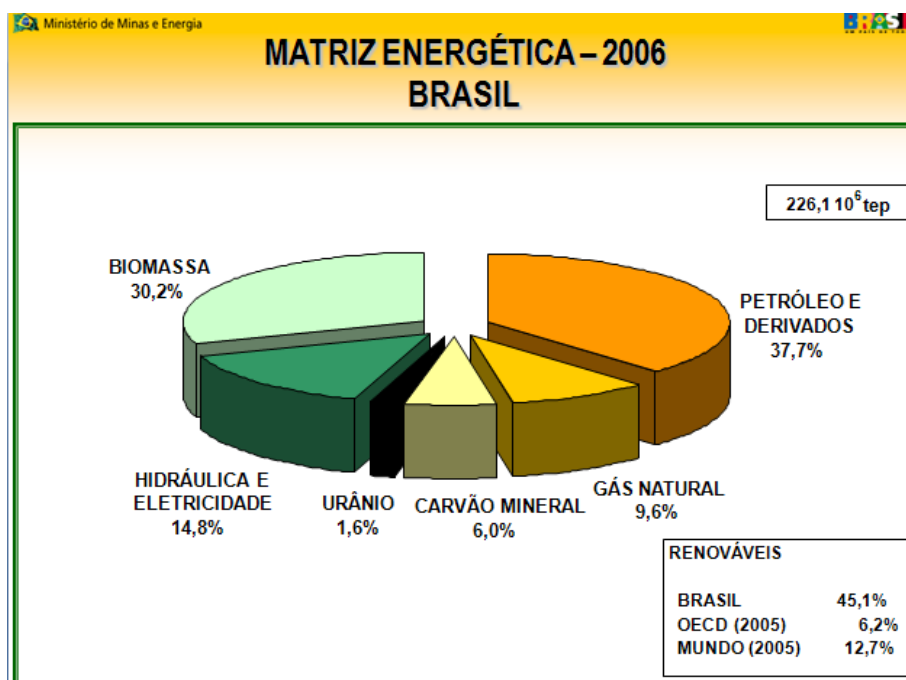


Figura 25. Dados da oferta interna de energia no Brasil (BEM 2006).



Figura 26. Reservas provadas de Gás Natural no Brasil. Disponível em: http://www.aea.org.br/docs/seminarios2006/Matriz_Energetica/Trabalho%20-%20Ferneio%20laccarino.pdf. Acesso em: 26 de jul. de 2007.

As reservas provadas de gás natural no Brasil são da ordem de 306,3 bilhões de metros cúbicos, estatística essa que deve se elevar para cerca de 419 bilhões de

metros cúbicos quando forem concluídas as avaliações das reservas da bacia de Santos, conforme mostrado na Figura 26 (IACCARINO, 2006).

A maior oferta de gás natural produzido no Brasil ainda é de gás associado, isto é, a produção de gás natural está diretamente vinculada à produção de petróleo, no entanto, essa realidade vem diminuindo a cada ano, de modo que as perspectivas são de que em 2010, 63,5 do gás natural ofertado no país seja de gás não associado (IACCARINO, 2006). A Figura 27 mostra como a oferta de gás natural associado diminuiu no Brasil, passeio de 97,3 em 1983 para 50,5 em 2004, enquanto que a oferta de gás não associado passou de 2,7% para 15,8% no mesmo período, e dependência de 33,7% de gás natural importado da Bolívia. As perspectivas são de que em 2010 a produção de gás natural associado e não associado no Brasil sejam igualadas, atingindo a cifra de 36,5% para cada tipo de gás e redução da dependência externa para cerca de 27% (IACCARINO, 2006).

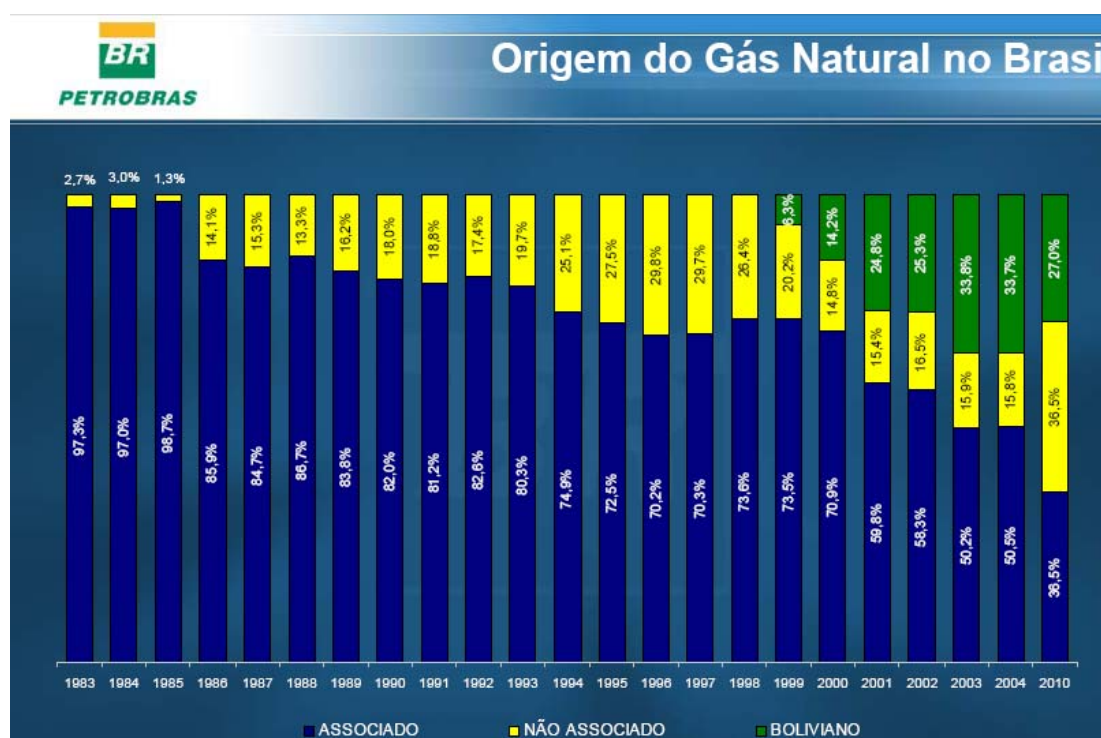


Figura 27. Origem do Gás Natural consumido no Brasil. Disponível em: http://www.aea.org.br/docs/seminarios2006/Matriz_Energetica/Trabalho%20-%20Ferne%20laccarino.pdf. Acesso em: 26 de jul. de 2007.

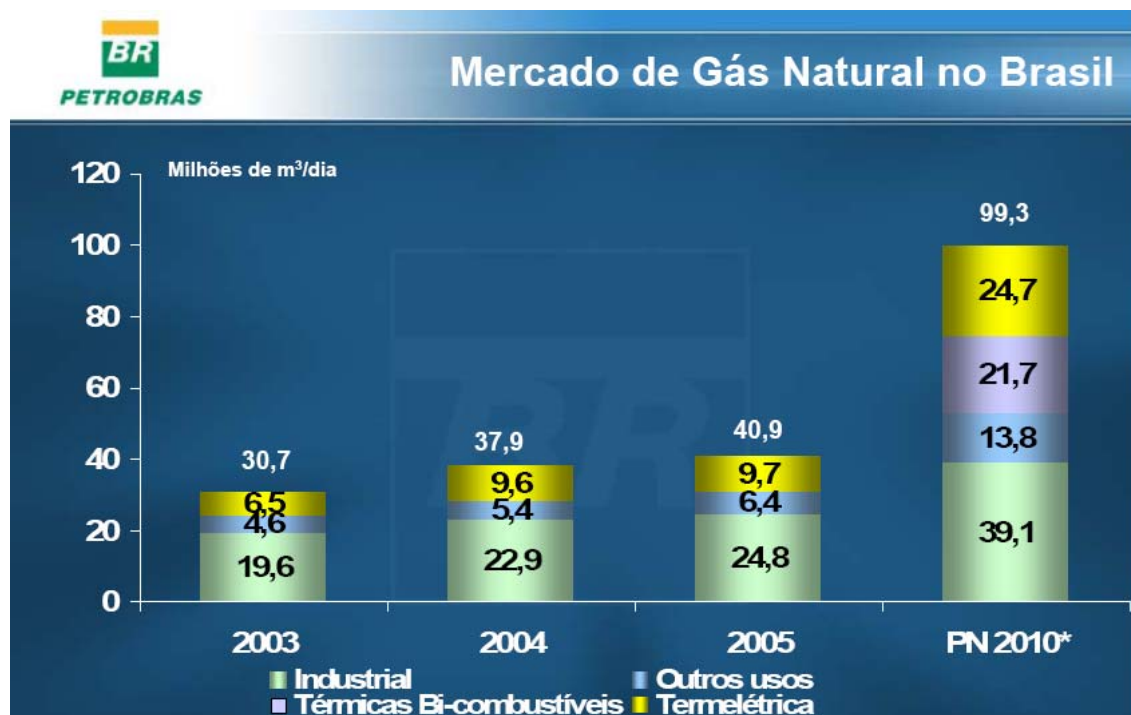


Figura 28. Mercado consumidor de Gás Natural no Brasil. Disponível em: http://www.aea.org.br/docs/seminarios2006/Matriz_Energetica/Trabalho%20-%20Ferneo%20Iaccarino.pdf. Acesso em: 26 de jul. de 2007.

A participação do gás natural na matriz energética brasileira eleva-se a cada ano continuamente em todos os setores, com forte participação das geradoras de energia térmicas e térmicas bi-combustíveis, além do setor industrial e outros setores, como é o caso do setor residencial e automobilístico, conforme mostra a Figura 28 (IACCARINO, 2006).

2.8 Fundamentos e 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, LITTMAN e MORGAN (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 trabalha 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.

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.

2.8.1 Processo de Fluidização

A eficiência na utilização de um leito fluidizado depende em primeiro lugar do conhecimento da velocidade mínima de fluidização (U_{mf}), e esta corresponde a uma condição na qual sempre se tem uma situação homogênea do leito sem a presença de bolhas (DAVIDSON e HARRISON, 1985). Abaixo desta velocidade o leito não fluidiza, e muito acima dela, os sólidos são arrastados para fora do leito por elutriação dos sólidos (DAVIDSON e HARRISON, 1985).

Quando um fluido ascende através de um leito de partículas finas com uma vazão volumétrica baixa, o fluido apenas percola os espaços vazios existente entre os sólidos estacionários, sendo esta é a região denominada de leito fixo (Figura 29a) (KUNII e LEVENPIEL, 1969). Quando se eleva a vazão volumétrica do gás, o leito começa a se mover lentamente e a perda de carga aumenta linearmente com o aumento da velocidade do fluido, considerando-se as resistências causadas pela fricção do fluido com as partículas. O início deste processo é conhecido como leito expandido como mostra a Figura 29b (KUNII e LEVENPIEL, 1969). Ao se elevar a vazão volumétrica do fluido ainda mais, um ponto é alcançado quando as partículas dos sólidos são suspensas pelo fluido. Neste ponto, as forças de atrito existente entre as partículas e o fluido são contra balanceadas pelo peso das partículas. A componente vertical da força compressiva entre as partículas adjacentes desaparecem e o empuxo através da seção transversal do leito iguala-se ao peso dos sólidos, isto é, a perda de carga estabiliza-se num determinado valor e permanece constante mesmo quando se varia a vazão volumétrica do fluido. A velocidade na qual se verifica a perda de carga constante é a velocidade mínima de fluidização, e nesse ponto tem-se um leito fluidizado incipiente, como mostram as Figuras 29c e 29d para líquido e gás, respectivamente (KUNII e LEVENPIEL, 1969). A Figura 29 mostra que na fluidização com fluidos gasosos pode ocorrer a formação de bolhas grandes, denominadas de “*slugging*”, proporcionando fluidização homogênea ou heterogênea, enquanto que a situação de arraste das partículas pode ocorrer por transporte pneumático (Figura 29f).

Existe uma grande quantidade de tipos de partículas que podem ser empregadas nos reatores de leito fluidizados. No entanto, nem todas elas podem ser fluidizadas eficientemente. Para que um reator de leito fluidizado apresente uma boa performance em termos de fluidização, diversos fatores exercem influência. Estes incluem: densidade e tamanho médio das partículas, tipo de material e tipo de fluido. Dependendo do tipo de partículas, o leito pode apresentar diferentes padrões de fluidização. GELDART (1973) classificou as partículas pela diferença de densidade dos sólidos, dos fluidos e segundo o tamanho médio das mesmas, as quais foram classificadas em quatro grupos com as seguintes características, conforme está mostrado na Figura 30 e Tabela 5.

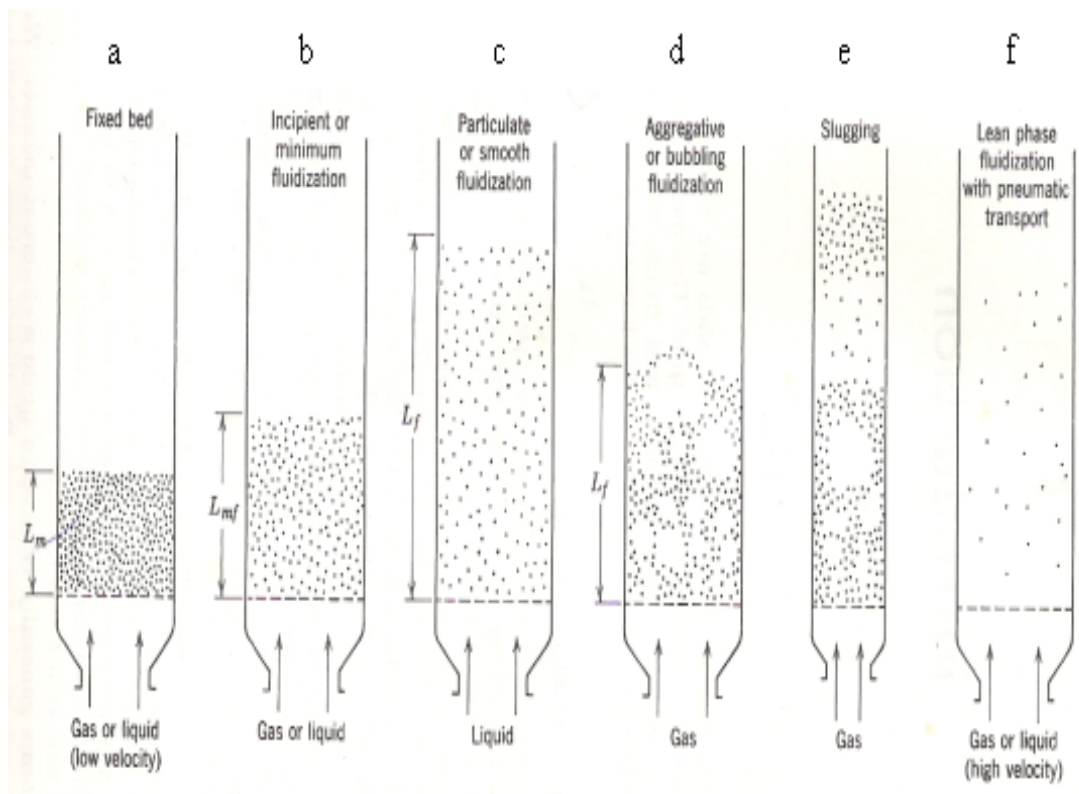


Figura 29. a, b, c, d, e f. Esquema representativo de um sistema de leito fluidizado borbulhante (KUNII e LEVENPIEL, 1969).

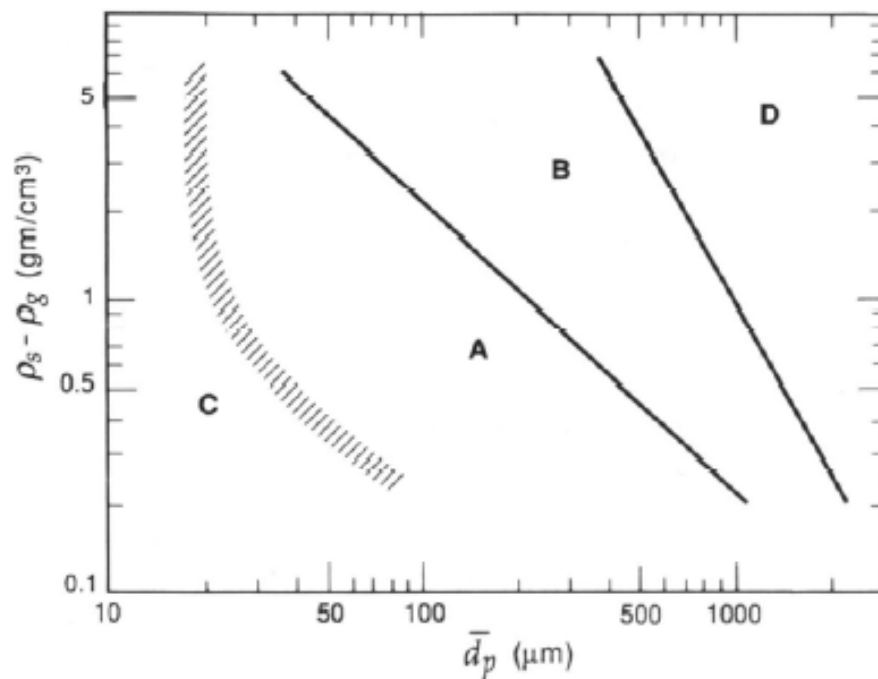


Figura 30. Diagrama de Geldart para a classificação de partículas para o ar em condições ambientes (GELDART, 1973).

Tabela 5. Classificação das partículas de acordo (GELDART, 1973).

Grupo	Propriedades das partículas	Densidade Kg/m ³	Tamanho médio µm	Exemplos
A	Fácil fluidização Expansão considerável do leito com velocidade acima da mínima de fluidização Formação de bolhas quando a velocidade do gás é maior do que três vezes a velocidade mínima de fluidização	< 1400	20 a 100	Craqueamento catalítico
B	Fácil fluidização, pequena expansão do leito quando a velocidade está acima da mínima de fluidização Formação de bolhas assim que o gás atinge a velocidade mínima de fluidização	1400 a 4000	40 a 500	Fluidização de areia
C	Extremamente difícil de fluidizar, possui muita umidade ou são materiais viscosos O gás abre canais no leito, impedindo a fluidização As forças eletrostáticas ou viscosas têm uma influência nas partículas que a força do gás não consegue separar-las	baixa	< 30	Fluidização de areia fina molhada
D	Requer velocidade de fluidização bem maior do que a dos outros grupos Forma bolhas maiores do que as do grupo A e B A velocidade do gás através dos vazios excede a velocidade das olhas no leito	> 4000	> 600	Fluidização de material metálico em pó

Um resumo da Tabela 5 pode ser visualizado através da Figura 30 para os quatros grupos, A, B, C e D, segundo a diferença de densidade do sólido e do fluido em função do diâmetro médio das partículas (GELDART, 1973).

De acordo com KUNII e LEVENSPIEL (1969), o começo da fluidização ocorre quando se estabelece um equilíbrio entre a componente vertical da força de arraste provocada pelo movimento do fluido ascendente e o peso das partículas no leito (Figura 31). A força de arraste é fornecida pelo produto da perda de pressão sofrida pelo fluido e a área da seção transversal do reator, conforme as Equações 40 a 42.

$$(Força\ de\ arraste) = (Peso\ das\ partículas) \quad (40)$$

$$\left(\begin{matrix} Perda\ de\ pressão \\ existente\ no\ leito \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} Área\ da\ secção \\ transversal\ do\ reator \end{matrix} \right) = \left(\begin{matrix} Volume \\ do\ leito \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} Fração\ de \\ sólidos \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} Massa\ específica \\ dos\ sólidos \end{matrix} \right) \quad (41)$$

$$\Delta p A_t = W = mg = \rho V g = (A_t L_{mf}) (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_s - \rho_f) g \quad (42)$$

Na qual W é o peso da massa de sólidos, m é a massa do sólido, g a aceleração da gravidade, V o volume do leito reator, A_t a área da secção transversal do reator, L_{mf} é a altura do leito nas condições mínimas de fluidização, ε_{mf} a fração de vazio (porosidade) mínima de fluidização, ρ_s e ρ_f são as massas específicas do sólido e do fluido, respectivamente. O rearranjo da Equação 42 permite encontrar a perda de carga para as condições mínimas de fluidização.

$$\frac{\Delta p}{L_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_s - \rho_f) g \quad (43)$$

A partir da Equação 43 é possível definir as condições de fluidização do leito. Quando a massa específica do sólido é ligeiramente próxima a massa específica do fluido ($\rho_s \cong \rho_f$), a densidade do sólido torna-se constante em qualquer velocidade do fluido e a fase sólida assume características de um fluido. Esse fenômeno acontece em fluidização com líquidos e é normal o surgimento de micro-bolhas e denomina-se fluidização particulada ou homogênea. Quando a massa específica do

sólido é muito maior do que a massa específica do fluido ($\rho_s \gg \rho_f$), a fluidez é do tipo irregular devido à coalescência de bolhas denominadas de slugging. Isso acontece quando se tem partículas pequenas e um gás. Esse efeito depende muito da altura e do diâmetro do leito, e é conhecido como fluidização agregativa ou heterogênea.

A fluidização fundamenta-se no equilíbrio de forças. Para ilustrar este fenômeno, tomou-se um elemento infinitesimal do reator de leito fluidizado, de secção transversal A_t e espessura δL , que é o princípio de equilíbrio de fossas estabelecido na Equação fundamental 40.

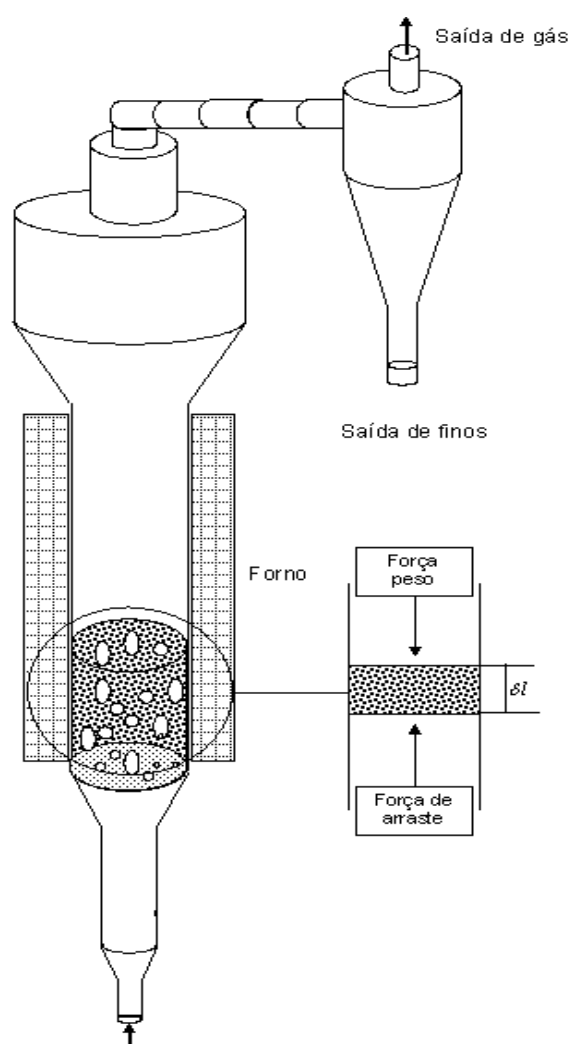


Figura 31. Esquema representativo do equilíbrio de forças num elemento infinitesimal de um reator de leito fluidizado.

A Equação 43 permite prever que uma vez que a perda de carga total permanece constante, a queda de pressão por unidade de volume diminui à medida

que a porosidade do leito aumenta, já que o leito expande-se na mesma proporção em que a velocidade superficial aumenta.

O número adimensional de Froude (Fr), significando a razão da energia cinética e energia gravitacional, define os tipos de fluidização. Isto é, quando o número de Froude é maior do que a unidade, a fluidização é dita coesiva ou heterogênea, quando o número de Froude é menor do que a unidade, a fluidização é dita particulada ou homogênea, como pode ser visto através da Equação 44 e das correlações 45 e 46.

$$Fr = \frac{v^2}{D_p g} \quad (44)$$

As correlações das equações 45 e 46 dão informações mais detalhadas dos tipos de fluidização.

$$Fr R_{ep} \left(\frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_f} \right) \left(\frac{L}{D} \right) > 100 \quad (45)$$

implica que a fluidização é do tipo coesiva ou heterogênea

$$Fr R_{ep} \left(\frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_f} \right) \left(\frac{L}{D} \right) < 100 \quad (46)$$

implica que a fluidização é do tipo particulada ou homogênea.

A perda de pressão num leito fluidizado pode ser representada num gráfico da perda de pressão versus a velocidade superficial do fluido que percola o leito, conforme representado na Figura 32.

A região representada pela linha reta $\vec{OA}$ é a região do leito fixo. Para vazões de fluidos relativamente baixas, a perda de carga é aproximadamente proporcional a velocidade do fluido e normalmente alcança um valor máximo de Δp (N/m² ou mm de H₂O) ligeiramente maior do que a pressão estática do leito. A perda de carga contra a relação de velocidade do fluido nesta região aumenta com o aumento da

velocidade superficial do fluido até atingir a velocidade mínima de fluidização, quando a perda de pressão torna-se constante.

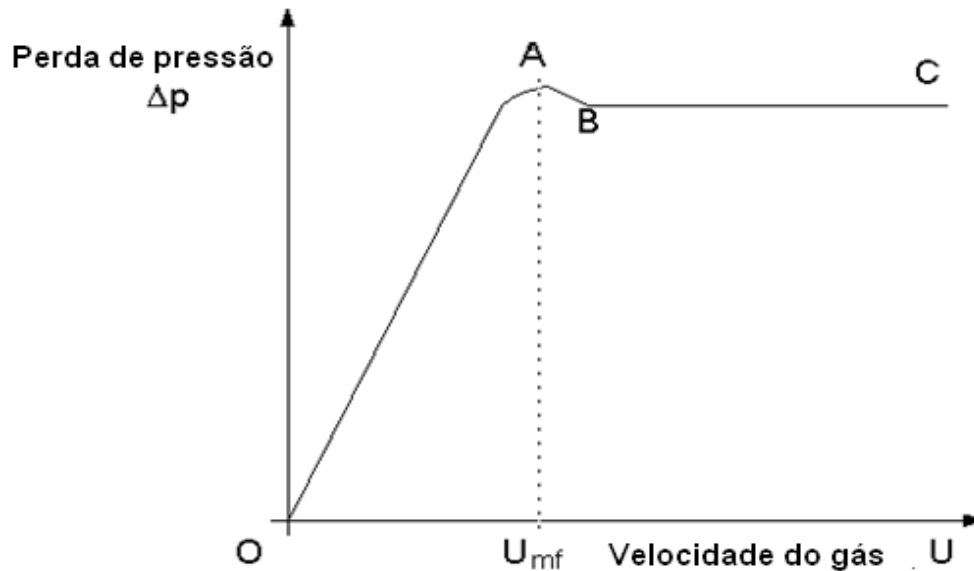


Figura 32. Perda de pressão contra velocidade do fluido que percola a região de leito fixo do reator de leito fluidizado (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).

Como a condição de mínima fluidização é uma zona de transição ou intersecção entre a região de leito fixo e a região de leito fluidizado, a perda de carga nesta região pode ser fornecida pela correlação de ERGUN (1952) apresentada na Equação 47, a qual incorpora os fatores dos efeitos viscosos e a perda de energia sofrida pelo fluido.

$$\frac{\Delta p}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_m)^2 \mu U_o}{(\varepsilon_m)^3 (\phi_s d_p)^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_m) \rho_f U_o}{\varepsilon_m^3 (\phi_s d_p)} \quad (47)$$

À medida em que se eleva a velocidade superficial do fluido, essa provoca um desprendimento do leito, isto é, os vazios entre as partículas sólidas aumentam. Com isso, a porosidade existente na região do leito fixo (ε_m) aumenta até atingir a porosidade mínima de fluidização (ε_{mf}). Quando essa situação é atingida, ocorre uma breve diminuição da perda de carga, a qual retorna a condição de pressão estática do leito e a perda de carga é fornecida pela Equação 47.

A região $\overrightarrow{AC}$ da Figura 32 é a região do leito fluidizado desenvolvido, onde a perda de carga é mantida constante.

O diagrama apresentando a perda de carga em função da velocidade do fluido permite a visualização do início e da qualidade da fluidização, sendo útil, principalmente, quando não é possível a observação visual desse fenômeno. Assim, observa-se que a velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) aumenta com o aumento do tamanho e a densidade da partícula, e é afetada pelas propriedades do fluido, mas é independente da quantidade da massa do sólido. Assim como a perda de carga, a velocidade mínima de fluidização pode desviar-se dos valores preditos nas correlações adotadas por ERGUN (1952) devido a perda de energia das partículas provocadas pelos choques entre as mesmas e as paredes do reator.

Para distinguir os diferentes regimes de fluidização gás-sólido, faz-se necessária a medição experimental da velocidade do fluido, a qual é fortemente influenciada por diversos fatores, incluindo as propriedades do conjunto gás-sólido, a temperatura, a pressão de operação e a geometria do leito.

Estudos experimentais têm demonstrado que os diferentes regimes de fluidização ocorrem em regiões restritas, sugerindo que pode haver diferentes fluxos dentro de um mesmo leito para as mesmas condições de operação. Em sistemas hidrodinâmicos ocorrem flutuações de pressões dentro do leito, e essas flutuações ocorrem devido ao movimento heterogêneo e aleatório das bolhas de gás e de aglomerados de partículas em suspensão (HUILIN et al., 2003; XU, CHENG, ZHU, 2006). Para HUILIN et al. (2003), as amplitudes das flutuações da pressão no leito estão relacionadas com o gradiente de densidade das fases e com as dimensões média das bolhas. TSUCHIYA et al. (1997) e WERTHER (2000) chegaram à conclusão de que o perfil radial de porosidade no leito fluidizado rápido é unicamente dependente da porosidade média na seção transversal do leito. Flutuação de pressão também é observada quando as massas específicas dos sólidos são muito maiores do que as dos fluidos, ou quando se tem partículas muito pequenas ou muito grandes com altas velocidades dos fluidos provocando fluidez irregular devido a coalescência das bolhas. Esse fenômeno causa o efeito denominado de *slugging*, que depende também da altura e do diâmetro do leito, e promove fluidização do tipo agregativa ou heterogênea.

As Figuras 33 e 34 apresentam os diagramas de perda de pressão para um sistema sem flutuações e com flutuações de pressão, respectivamente. Observa-se

também através da Figura 34 que quando a razão entre a velocidade superficial de operação e a velocidade mínima de fluidização varia entre o valor dois e três, ocorre a formação de canais preferenciais no leito fixo.

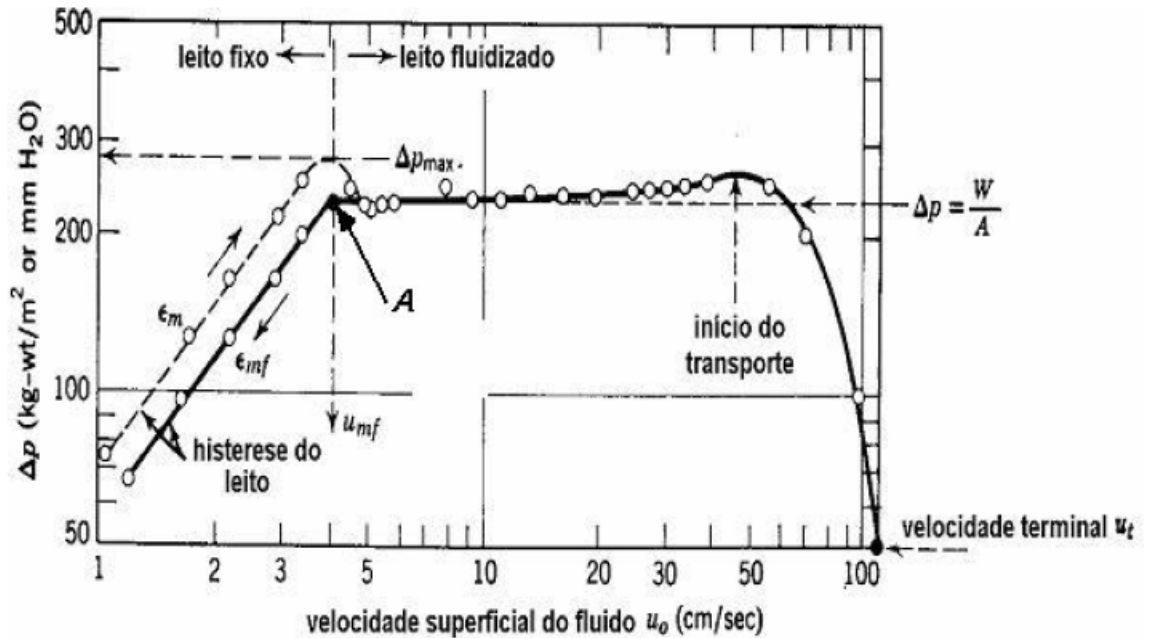


Figura 33. Diagrama da perda de pressão versus velocidade do fluido (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).

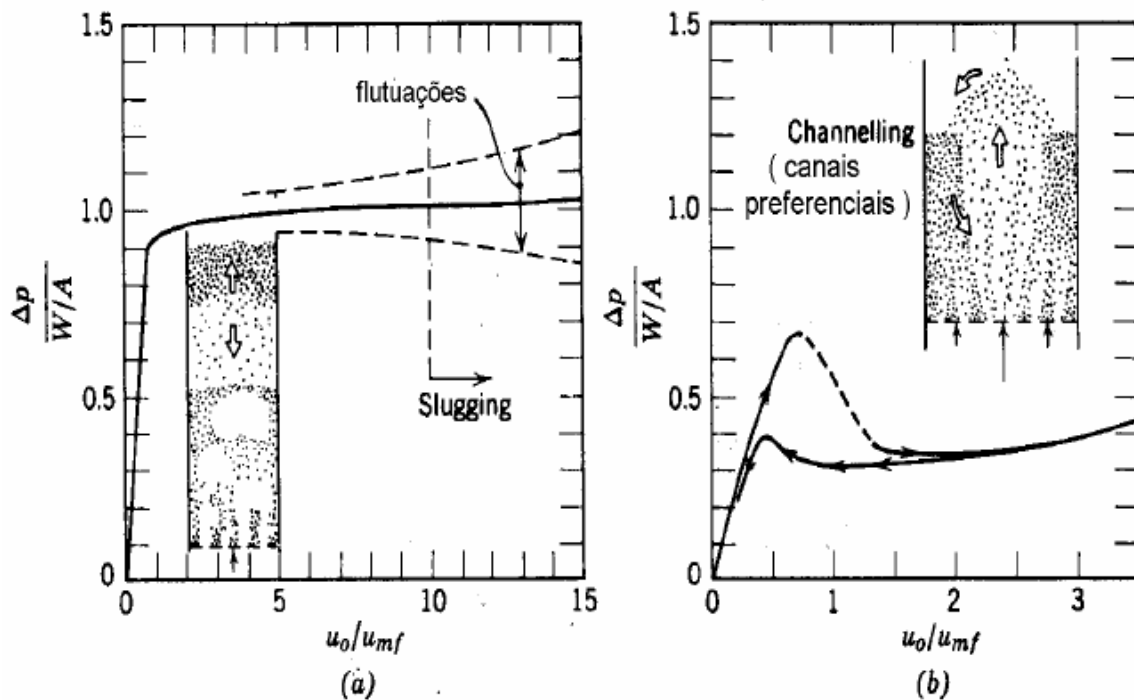


Figura 34. Diagrama das flutuações de pressões de acordo com o regime de fluidização (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).

A Figura 35 destaca os diferentes regimes de fluidização, desde a fluidização homogênea até a fluidização rápida com transporte pneumático dos sólidos.

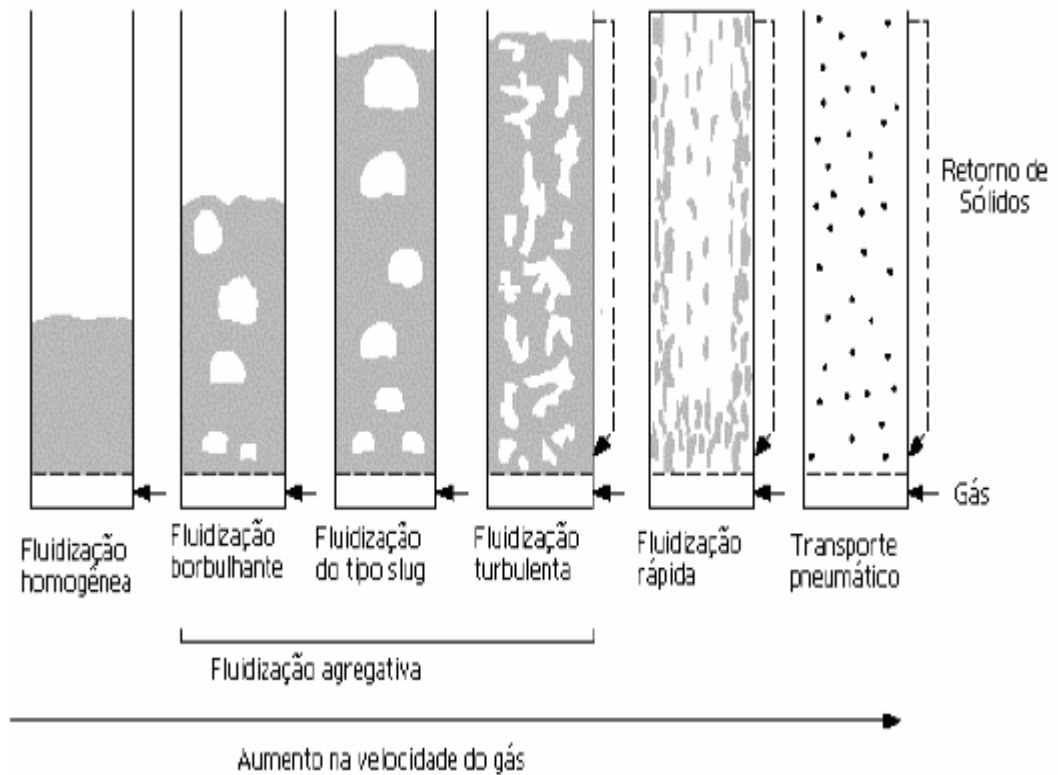


Figura 35. Regimes de fluidizações de acordo com a velocidade do fluido (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).

Para um escoamento uniforme num meio poroso isotrópico e homogêneo, a equação do movimento é simplificada e assume a seguinte forma:

$$-\frac{\Delta p}{L} = m \quad (48)$$

na qual m se identifica como uma força restritiva.

As experimentações conduzidas nos últimos 150 anos, desde o trabalho pioneiro de HENRY DARCY em 1856, fornecem para a força restritiva " m " a equação constitutiva 49.

$$m = \left(\frac{\mu}{K} + \frac{c\rho u}{\sqrt{K}} \right) u \quad (49)$$

na qual, μ é a viscosidade do fluido Newtoniano, K e c são parâmetros que dependem apenas de fatores estruturais da matriz porosa quando não ocorrem interações físico-químicas entre a matriz e o meio poroso. K a permeabilidade do meio poroso e c uma constante adimensional. Igualando-se as Equações 48 e 49 nas condições de mínima fluidização, obtém-se as Equações 50 e 51.

$$(1-\varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho_f)g = \left(\frac{\mu}{K} + \frac{c\rho U}{\sqrt{K}} \right) U_{mf} \quad (50)$$

$$\frac{\Delta p}{L_{mf}} = 150 \frac{(1-\varepsilon_{mf})^2 \mu U_{mf}}{(\varepsilon_{mf})^3 (\phi_s d_p)^2} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon_{mf}) \rho_f U_{mf}}{\varepsilon_m^3 (\phi_s d_p)} \quad (51)$$

Para meios isotrópicos a Equação 51 pode ser adimensionalizada para fornecer o número adimensional de Arquimedes.

$$\frac{1,75}{\varepsilon_m^3 \phi_s} \left(\frac{\rho d_p U_{mf}}{\mu} \right)^2 + 150 \frac{(1-\varepsilon_{mf})^2}{(\varepsilon_{mf})^3 \phi_s^2} \left(\frac{\rho d_p U_{mf}}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho (\rho_s - \rho_f) g}{\mu^2} \quad (52)$$

$$\frac{1,75}{\varepsilon_m^3 \phi_s} \left(R_{epmf} \right)^2 + 150 \frac{(1-\varepsilon_{mf})}{(\varepsilon_{mf})^3 \phi_s^2} R_{epmf} = Ar \quad (53)$$

onde Ar é o número adimensional de Arquimedes e R_{epmf} o número de Reynolds da partícula nas condições de mínima fluidização, ambos definidos pelas Equações 54 e 55.

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho (\rho_s - \rho_f) g}{\mu^2} \quad (54)$$

$$R_{epmf} = \frac{\rho d_p U_{mf}}{\mu} \quad (55)$$

Desta forma, a predição da velocidade mínima de fluidização do sistema será função do regime de escoamento. A velocidade mínima de fluidização pode ser determinada através das correlações apresentadas nas Equações 56 ou 57, para

leitos com um número de Reynolds menor do que 20 ou maior do que 1000, respectivamente.

$$U_{mf} = \frac{(\phi_s d_p)^2 (\rho_s - \rho_f) g \varepsilon_{mf}^3}{150 \mu (1 - \varepsilon_{mf})}, \text{ para } R_{ep_{mf}} < 20 \quad (56)$$

$$U_{mf}^2 = \frac{(\phi_s d_p)(\rho_s - \rho_f) g \varepsilon_{mf}^3}{1,75 \rho_s}, \text{ para } R_{ep_{mf}} > 1000 \quad (57)$$

Usualmente, os valores da porosidade (ε_{mf}) nas condições mínimas de fluidização, bem como daqueles da esfericidade das partículas não são conhecidos. No entanto, a literatura fornece valores tabelados para esses parâmetros, conforme Tabela 6.

Tabela 6. Dados da esfericidade da partícula (LEVA, 1959; UCHIDA e FUJITA 1934; SHIRAI, 1954).

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

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

$$\phi_s = \left(\frac{\text{Superfície da esfera}}{\text{Superfície da partícula}} \right)_{\text{ambas de mesmo tamanho}} \quad (58)$$

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

A superfície específica de uma partícula está relacionada com a sua esfericidade e é definida pelas Equações 59 e 60, em que d_p é o diâmetro de uma esfera de mesmo volume da partícula.

$$S_p = \frac{\text{superfície da partícula}}{\text{volume da partícula}} = \frac{\pi d_p^2 / \phi_s}{\pi d_p^3 / 6} = 6 / \phi_s d_p \quad (59)$$

$$S_p = \frac{\text{superfície da partícula}}{\text{volume do leito de partícula}} = \frac{6(1 - \varepsilon_m)}{\phi_s d_p} \quad (60)$$

Com base na esfericidade (ϕ_s) da partícula, a Figura 36 fornece os valores da porosidade do leito empacotado sem adensamento (BROWN, 1950; KUNII-LEVENSPIEL, 1969).

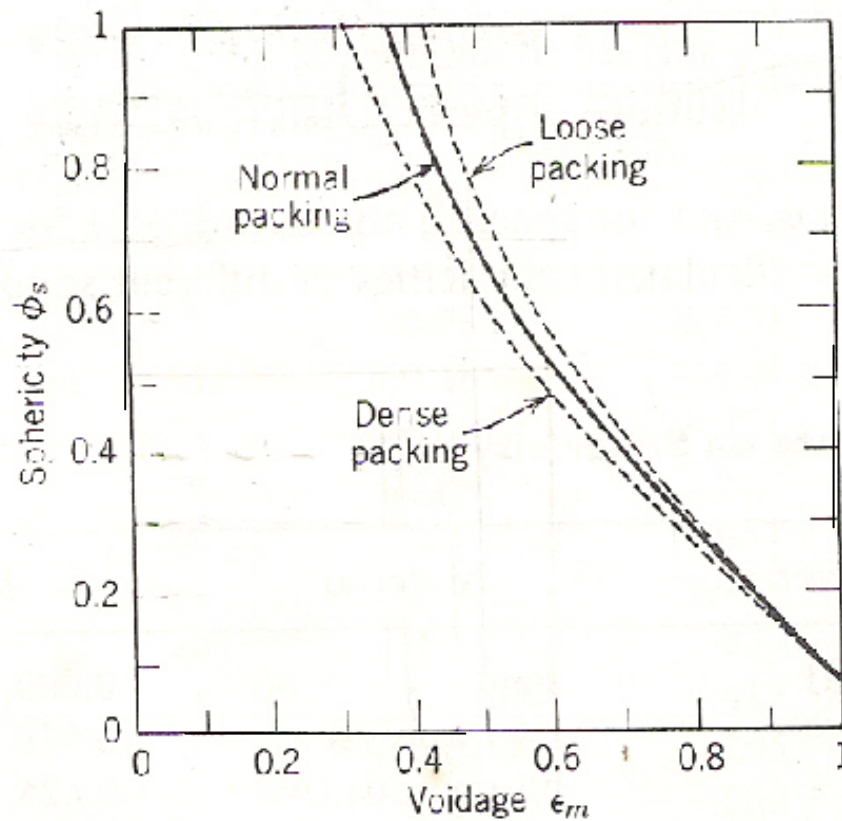


Figura 36. Valor da esfericidade da partícula. (KUNII-LEVENSPIEL, 1969).

Conhecendo-se a esfericidade da partícula, a porosidade pode ser estimada resolvendo-se a Equação 58 em função das constantes K_1 e K_2 .

$$K_1 \left(R_{epmf} \right)^2 + K_2 R_{epmf} = Ar \quad (58)$$

$$K_1 = \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi} \quad (59)$$

$$K_2 = \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \quad (60)$$

WEN e YU, (1966) foram os primeiros a perceberem que os parâmetros K_1 e K_2 permanecem praticamente constantes para diferentes tipos de partículas em uma ampla faixa do número de Reynolds ($0,001 < R_{epmf} < 4000$), proporcionando estimativas para a velocidade mínima de fluidização com desvios relativos máximos de 34%. Tomando como base o trabalho pioneiro de WEN e YU, (1996), vários autores publicaram valores para as constantes K_1 e K_2 , conforme estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores para K_1 e K_2 de acordo com vários autores.

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

A solução da Equação 58 nas condições mínimas de fluidização e utilizando os valores de K_1 e K_2 de acordo CHITESTER et al. (1984) e WEN e YU (1996) para partículas finas, permite a obtenção de uma correlação para a determinação do número de Reynolds da partícula, conforme as Equações 61 e 62, para $Re_{p_{mf}} < 20$.

$$Re_{p_{mf}} = \left[(28,7)^2 0,04994 Ar \right]^{1/2} - 28,7 \quad (61)$$

$$Re_{p_{mf}} = \left[(33,7)^2 0,0408 Ar \right]^{1/2} - 33,7 \quad (62)$$

A velocidade superficial terminal de fluidização pode ser determinada com base nas correlações das Equações 63 e 64.

$$U_t = \left[\frac{4gd_p(\rho_s - \rho_f)}{3\rho_f C_d} \right]^{1/2} \quad (63)$$

em que C_d é o coeficiente de arraste das partículas.

$$C_d = \left[\frac{4gd_p^3 \rho_f (\rho_s - \rho_f)}{3\mu Re_p^2} \right]^{1/2} \quad (64)$$

De acordo com o regime de fluidização, a velocidade terminal também pode ser predita pelas seguintes correlações:

$$U_t = \frac{g(\rho_s - \rho_f)d_p^2}{18\mu}, \text{ para } Re_p < 0,4 \quad (65)$$

$$U_t = \left[\frac{4(\rho_s - \rho_f)^2 g^2}{225\rho_f \mu} \right]^{1/3} d_p, \text{ para } 0,4 < Re_p < 500 \quad (66)$$

$$U_t = \left[\frac{3,1(\rho_s - \rho_f)gd_p}{\rho_f} \right]^{1/2}, \text{ para } 500 < \text{Re}_p < 200.000 \quad (67)$$

2.9 Referências Bibliográficas

AASBERG-PETERSEN, K. ; HANSEN, J. H. B ; CHRISTENSEN, T. S. ; DYBKJAER, I. ; CHRISTENSEN, P. S. ; NIELSEN, C. S. ; MADSEN, S. E. L. W. ; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Technologies for large-scale gas conversion. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 379-387, 2001.

ABREU, C. A. M.; SANTOS, D. A.; PACÍFICO, J. A.; LIMA FILHO, N. M. Kinetic Evaluation of Methane Carbon Dioxide Reforming Process Based on the Reaction steps. **Industrial e Engineering Chemical Research**, v. 47, p. 4617-4622, 2008.

ADRIS, A. M.; ELNAISHAIE, S. S. E. H.; HUGHES, R. A Fluidized Bed Membrane Reactor for the Steam Reforming of Methane. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 69 (10), p. 1061-1070, 1991.

ADRIS, A. M.; LIN, C. J.; GRACE, J. R. Fluidized bed membrane reactor (FBMR) system: A pilot scale experimental study. **Chemical Engineering Science**, v. 49, p. 5833-5843, 1994a.

ADRIS, A. M.; GRACE, J. R.; LIN, C. J.; ELNASHAIE, S. S. E. H.; The Fluidized bed reactor system for steam/hydrocarbon gas reforming to produce hydrogen. **US PATENT** N° 5,326, 350, 1994b.

APARICIO, P. F.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. Comparative study at low e medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica e alumina supported catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 170, p. 177-187, 1998.

BABU, S. P.; SHAH, B.; TALWALCAR, .A. Fluidization Correlations for Coal Gasification Materials-Minimum Fluidization Velocity e fluidized bed Expansion Ratio. **AIChE Symposium Series**, v. 74, p.176, 1978.

BASILE, F.; FORNASARI, G.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; VACCARI, A. Advances in natural gas conversion. **Catalysis Today**, v. 64, Issues 1-2, p. 1-2, 2001.

BENDADA, A.; CHINCHEN, G.; CLAYDEN, N.; HEATON, B. T.; LGGO, J. A.; SMITH, C. J. In situ NMR studies of a CU/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts. **Catalysis Today**, v. 9, p. 129-136, 1991.

BILLAUD, F. G.; BARONNET, F.; GUERET, C. P. Thermal Coupling of methane in a Tubular Flow Reactor: Parametric Study. **Industrial Engineering Chemical e Research**, v. 32, p. 1549-1554, 1993.

BLOK, K.; WILLIAMS, R. H.; KATOFISKY, R. E.; HENDRIKS, C. A. Hydrogen Production from Natural gas, Sequestration of Recovered CO₂ in Depleted Gas Wells e Enhanced Natural gas Recovery. In: **International Symposium on CO₂ Fixation e Efficient Utilization of Energy**, v. 22, ISSN 0360-5442, p. 161-168, 1997.

- BORONI-BIRD, C. E., Fuel Cell Commercialization issues for Light Duty Vehicle Application. **Journal of Power Sources**, v. 61, p. 33-48, 1996.
- BORUP R. L.; INBODY, M. A.; SEMELSBERGER, T. A.; TAFOYA, J. L.; GUIDRY, D. R. Fuel composition effects on transportation fuel cell reforming. **Catalysis Today**, v. 99, p. 263-270, 2005.
- BROWN, G. G. Unitary Operations. **Ed John Wiley e Sons**, New York, 1950.
- BROWN, L. F., A Comparative Study of Fuels for on-board Hydrogen Production for Fuel Powered Automobiles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26 (4), p. 381-397, 2001.
- CHEN, D.; LODENG, R.; ANUNDSKAS, A.; OLSVISK, O.; HOLMEN, A. Deactivation during carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts: microkinetics analysis. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 1371-1379, 2001.
- CHEN, X.; HONDA, K.; ZHANG, Z. G. CO₂-CH₄ reforming over NiO/ γ -Al₂O₃ in fixed-bed/fluidized-bed switching mode. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 87-93, 2004.
- CHEN, Z.; YAN, Y.; ELNASHAIE, S. S. E. H. Modeling e optimization of a novel membrane reformer for higher hydrocarbons. **A. I. C. h. E. Journal**, v. 49 p. 1250-1265, 2003.
- CHINCHEN, G. C. E SPENCER, M. S. Sensitive e insensitive reactions on copper catalysts: the water-gas shift reaction e methanol synthesis from carbon dioxide. **Catalysis Today**, v. 10, p. 293-301, 1991.
- CRISTENSEN, T., S. Adiabatic Performing of Hydrocarbons-an Important Step in Syngas Production. **Applied A: General**, v. 138, p. 285-309, 1996.
- CHITESTER, D. C.; KOSMOSKI, R. M.; FAN, L. S.; DANKO, J. P. Characteristics of Fluidization at High Pressure” **Chemical Engineering Science**, v. 39, p. 253-261, 1984.
- DIAS J. A. C; ASAF, J. M. Autoreduction of promoted Ni/ γ -Al₂O₃ during autothermal reforming of methane, **Journal of Power Sources**, 139, 176-181, 2005.
- DAVIDSON, J. F. e HARRISON, D. **Fluidized Particles**, 2^a Edition, New York, 733p, 1985.
- DRY, M. E. Practical e theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. **Applied catalysis A: General**, v. 138, p. 319-344, 1996.
- EDWARD J.H. e MAITRA, A.M., The Chemistry methane reforming with carbon dioxide e its current e potential applications. **Fuel Process Technol.**, v.42(2-3), p.269-289, 1995.
- ELNASHAIE, S. S. E. H. Efficient Production e Economics of the Clean Fuel

Hydrogen. In: **Proceedings of the International Granden Energy Conference**, 12-16 June, Waterloo, Ontario, Canada. Paper N° IGEC-1, 2005.

ELNASHAIRE, S. S. E. H.; ADRIS, A. M. Fluidized Bed Steam Reformer for Methane. **Proceedings of the IV International Fluidization Conference**, Banff, Canada, May, 1989.

ELNASHAIRE, S. S. E. H., ELSHISHINE, S. S. Modelling, Simulation e Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors. Topics in Chemical Engineering, v. 7. **Gordon e Breach Science Publishers**, London, UK, 1993.

ELNASHAIE, S. S. E. H.; ADRIS, A. M.; AL-UBAID, A. S.; SOLIMAN, M. A. On the non-monotonic behaviour of methane—steam reforming kinetics. **Chemical Engineering Science**, v. 45, p. 491-501, 1990.

FCTec. Disponível em: <http://www.fctec.com/fctec_types_afc.asp.html>. Acesso em 23 de set. de 2008.

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

FREUND, H. J. Model studies on heterogeneous catalysts at the atomic level. **Catalysis Today**, v. 100, p. 3-9, 2005.

FUEL CELL TEST E EVALUATION CENTER – FCTec. Facility for the Independent Testing e Evaluation of Fuel Cells Systems. Disponível em: <http://www.fctec.com/fctec_types_afc.asp.html>. Acesso em: 23 set. 2008.

GADALLA, A. M. e BOWER, B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂ **Chemical Engineering Science**, v. 43, p. 3049-3062, 1988.

GAUDENARCK, B., Hydrogen Production from Fossil Fuels. **Hydrogen Power**. Theoretical e Engineering Solutions, Kluwer **Academic Publisser**, The Netherles, p. 75-89, 1998.

GELDART, D. Types of gas fluidization. **Powder Technology**, Volume, v. 7, p. 285-292, 1973.

GOLSTOV, V. A.; VEZIROGLU, T. N, A step on the road to hydrogen civilization, **International Journal of hydrogen Energy**, v. 27 (7-8), p. 719-723, 2002.

GRACE, J.R. Characteristics of Gas- Fluidized Beds in Different Flow Regimes. **Industrial Engineering Chemical**, v. 38, p. 803, 1999.

HONG-TAO, J.; HUI-QUAN, L.; YI, ZHANG. Tri-Reforming of methane to syngas over Ni/AL₂O₃ Thermal distribution in the catalyst bed. **Journal of Fuel Chemistry e Technology**, v. 35, p. 72-78, 2007.

HUILIN L.; YURONG, H.; GIDASPOW, D.; LIDAN, Y.; YUKUN, Q. Size

segregation of binary mixture of solids in bubbling fluidized beds. **Powder Technology**, v. 134, p. 86-97, 2003.

HUNTER, N. R.; GESSER, H. D.; MORTON, L. A.; YARLAGADDA, P. S.; FUNG, D. P. C. Methanol formation at high pressure by the catalyzed oxidation of natural gas e by the sensitized oxidation of methane. **Applied Catalysis**, v. 57, p. 45-54, 1990.

IACCARINO, F. A. Situação de abastecimento do gás natural. In: **Seminário Matriz Energética x Custos e Benefícios dos Usuários**, São Paulo, 13 jul., 2006.

ISMAGILOV, Z. R.; MATUS, E. V.; TSIKOSA, L. T. Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: achievements and perspectives. *Energy and Environmental Science*, v. 1, p. 526-541, 2008.

JAGER, B.; ESPINOZA, R. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. **CatalysisToday**, v. 23, p. 17-28, 1995.

JAROSCH, K. e DE LASA, H. I. Novel Riser Simulator for methane reforming using high temperature membranes. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 1455-1460, 1999.

KIM D. H.; STÖWE, K.; MÜLLER, F.; MAIER, F. K. Mechanistic study of the unusual catalytic properties of a new Ni Ce mixed oxide for the CO₂ reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 247, p. 101-111, 2007.

KIRK-OTHMER. Hydrogen in **Encyclopedia of Chemical Technology**. 4^a edition, v. 13, John Wiley e Sons, New York., 1991.

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

LABINGER, J., A.; BERCAW, J. E. Understeing e exploiting C-H bond activation. **Review Nature**, v. 417, DOI: 10.1038/417507a, p. 507-514, 2002.

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.; WEINTRAUB, M.; GRUMMER, M.; POLICHNIK, M.; STORCG, H. H. **Chemical Engineering Progress**, v. 44, 1948; *Industrial Engineering Chemical*, v. 41, 1949.

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

LIU, Z. W.; JUN, K. W.; ROH, H. S.; PARK, S. E. Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperature. **Jouran of Power Sources**, v. 111, p. 283-287, 2002.

LITTMAN, H. The Spouting Regime Map, Bubbling Characteristics e Bed Expansion in Deep Beds of Large Hollow Polyethylene Spheres. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 67, p. 912-15, 1989.

LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals e fuels: A Challenge for the 21st century. **Catalysis Today**, v. 63, p. 165-174, 2000.

LUTZ, A. E.; BRADSHAW, R. W.; BROMBERG, L.; RABINOVICH, A. Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p. 809-816, 2004.

MATSUO, Y.; YOSHINAGA, Y.; SEKINE, Y.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO K. Autothermal CO₂ reforming of methane over NiO-MgO solid solution catalysts under pressurized condition effect of fluidized bed reactor e its promotions mechanism. **Catalysis Today**, v. 63, p. 439-445, 2000.

MLECZKO, L. e WURZEL, T. Experimental studies of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in a bubbling-bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 66, p. 193-200, 1997.

MO, L; ZHENG, X.; CHEN, Y.; FEI, J. Combination of CO₂ reforming e partial oxidation of CH₄ over Ni/Al₂O₃ catalysts using fluidized bed reactor. **Reaction Kinetic Catalysis Letter**, v. 78, p. 33-42, 2003.

NEINI, A.; PANT, K. K. E DHINGRA, S. C. Kinetic study of the catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-K/CeO₂-Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 308, p. 119-127, 2006.

OHI, J. Hydrogen energy futures: scenario planning by the US DOE hydrogen technical advisory panel. In: **14th World Hydrogen Energy Conference**, Montreal. Canada, June, 9-13, p. 218, 2002.

PACÍFICO, J. A. **Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono. aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado**: estudo da cinética da reação de reforma do metano com dióxido de carbono. 2004, 191 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química “Escola de Engenharia”, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

PASSOS, F. B.; OLIVEIRA, E. R.; REGO, C. E. E.; SILVA, R. R. C. M.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Oxidação Parcial do Metano em Catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Y₂O₃. In: **2º Congresso Brasileiro de P e D em Petróleo e Gás**, Rio de Janeiro, 2003.

PERIANA, R. A.; MIRONOV, O.; TAUBE, D.; BHALLA, G.; JONES, C. J. Catalytic, Oxidative Condensation of CH₄ to CH₃COOH in One Step via CH Activation. **Science/AAAS**, v. 301, DOI: 10.1126/Science. 1086466, p. 814-818, 2003.

RICHARDSON, F. Incipient fluidization e particulate systems. In: Davidson, J. F. e Harrison, D. Editors, Fluidization, **Academic Press**, p. 26-64, London,

1971

RICHARDSON, J. T. e PARIPATYADAR, S. A. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. **Applied Catalysis**, v. 61, p. 293-309, 1990.

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

ROSTRUP-NIELSEN, J. R., Hydrogen via steam reforming of naphtha. **Chemical Engineering Progress**, v. 9, p. 97, 1977.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalysis e large-scale conversion of natural gas. **Catalysis Today**, v. 21, p. 257-267, 1994.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. New aspects of syngas production e use. **Catalysis Today**, v. 63, p. 159-164, 2000.

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

ROSS, J. R. H. Natural gas reforming e CO₂ mitigation. **Catalysis Today**, v. 100, p. 151-158, 2005.

SAINT-JUST, J.; BASSET, J. M.; BOUSQUET, J.; MARTIN, G. A. Natural Gas: A feedstock for tomorrow. **Recherche**, v. 21, p. 733-738, 1999.

SAXENA, S. C. e VOGEL, G. J. The Measurement of Incipient Fluidization Velocities in a Bed of Coarse Dolomite at Temperature e Pressure. **Trans. Inst. Chemical Engineering**, v. 14, p. 59, 1977.

SHIRAI, T., Ph.D. Thesis, Tokio, **Institute of Technology**, 1954.

SONG, C. e PAN, W. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios. **Catalysis Today**, v. 98, p. 463-484, 2004.

SOUZA, M. M. V. M; SHMAL, M., Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis, A General**, v. 281, p. 19-24, 2005.

STOLL, R. E.; VON LINDE, F., Hydrogen-what are the cost? **Hydrocarbon Process**. 79 (12), 42-46, 2000.

TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S. N; INOUE, N.; EGUCHI, K. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO-CeO₂-ZrO₂. **Applied Catalysis**, v. 240, p. 223-233, 2003.

TSUCHIYA K.; FURUMOTO, A.; FAN, L. S.; ZHANG, J. Suspension viscosity e bubble rise velocity in liquid-solid fluidized beds. **Chemical Engineering Science**, v. 52, p. 3053-3066, 1997.

TIJM, T. J. A.; WALLER, F. J.; BROWN, D. M. Methanol technology developments for the New millennium. **Applied catalysis A; General**, v. 221, p.

275-282, 2001.

TOMISHIGE K.; MATSUO, Y.; YOSHINAGA, Y.; SEKINE, Y.; ASADULLAH M.; FUJIMOTO, K. Comparative study between fluidized bed e fixed bed reactors in methane reforming combination for the internal heat supply under pressurized condition, **Applied. Catalysis. A: General**, v. 38, p. 223-225, 2002.

TRIMM, D. L. Coke formation e minimisation during steam reforming reactions **Catalysis Today**, v. 37, p. 233-238, 1997..

TWIGG, M. V. **Catalyst Handbook**, 2nd Edition, Wolfe Publishing Ltd, Engle, pp. 225-282, 1989.

UCHIJIDA, S.; FUJITA, J. **Journal of Chemical e Society (Japan)**, v. 37, 1934.

VAN DEEMTER, J. J.; VAN DER LAAN, E. T. Momentum e energy balances for dispersed two-phase flow. **Applied Scientific Research**, v. 10, n. 1, p. 102-108, 1961.

VAN KEULEN, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S.; ROSS, J. R. H.; VAN DEN OOSTERKAMP, P. F. The development of Platinum-Zirconia Catalysts for the CO₂ Reforming of Methane, **Studies in Surface Sciences e Catalysis**, v. 107, p. 537-546, 1997

WANG, S. e LU, G. Q. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor. **Applied Catalysis A: General**, v. 169, p. 271-280, 1998.

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

WENDER I. Reactions of synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, v. 48, 189-297, 1996.

WENDT. H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a Combustível de Baixa Potência para Aplicações Estacionárias. **Química Nova**, v. 25, p. 470-476, 2002.

WERTHER, J. Fluidization technology development — the industry/academia collaboration issue. **Powder Technology**, v. 113, p. 230-241, 2000.

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

WILHELM, R. H., e KWAUK, M., **Chem. Eng. Prog.**, v. 44, p. 201, 1948.

YAGI, F.; KANAI, R.; WAKAMATSU, S.; KAJIYAMA, R.; SUEHIRO, Y.; SHIMURA, M. Development of synthesis gas production catalysts e process. **Catalysis Today**, v. 104, p. 2-6, 2005

YAW, T. G. e AMIM, N. A. S. Analysis of carbon dioxide reforming of methane

via thermodynamic equilibrium approach. **Journal Teknologi**, v. 43, p. 31-50, 2005.

XU C.; CHENG, Y.; ZHU. J. Fluidization of fine particles in a sound field e identification of group C/A particles using acoustic waves. **Powder Technology**, v. 161, p. 227-234, 2006.

XU, J.; FROMENT, G. F., Methane steam reforming methanation e water-gas shift: I, intrinsic kinetic. **Journal of AIChE**, v. 35, p. 88-96, 1989.

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

CAPÍTULO 3.0 ANÁLISE TERMO-OPERACIONAL DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO

Resumo

Procedeu-se a análise do equilíbrio químico inerente às reações químicas envolvidas no processo de reforma do metano com dióxido de carbono, considerando-se o efeito da temperatura. A composição do meio reacional nos equilíbrios químicos estabelecidos, sob pressão 1.0 bar, foi influenciada pela razão de alimentação dos reagentes e pela temperatura de operação. Com base em estimativas de variações das entalpias de formação dos componentes do meio reacional, avaliadas em função da temperatura, constata-se que o processo de reforma metano-dióxido de carbono, demanda uma quantidade de energia significativa para a produção do gás de síntese. Em concordância com a variação da energia livre das principais etapas do processo, identificadas como a formação do gás de síntese, a produção de água via reação reversa de deslocamento do gás de água (*water gas-shift*), e o consumo de coque proveniente da reação reversa de Boudouard, foram feitas previsões que indicaram evoluções em decrescentes segundo estas etapas, quando a temperatura foi elevada de 773K para 1173K. Avaliações experimentais foram empreendidas no intervalo de temperatura de 973K a 1073K, com tempo de duração de 90 minutos de operação, promovendo-se um incremento de 50 graus entre cada operação, com razão de alimentação de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 10\%:15\%:75\%$ v/v. Operando-se em reator de leito fixo, os reagentes e produtos efluentes foram analisados on-line, por cromatografia em fase gasosa (GC- Varian 3800) equipado com detector de condutividade térmica e coluna Carbosphere 60/80.

Predições da composição da mistura reagente efluente do reator (CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O) foram realizadas através da minimização da energia livre de Gibbs, via emprego do método de Gauss-Newton. As composições preditas na corrente de saída do reator, segundo estados de equilíbrio químico termodinâmico, nas diferentes temperaturas, foram comparadas àquelas obtidas experimentalmente via operações em reator de leito fixo, constituindo um procedimento de avaliação do processo.

3.1 Introdução

Durante os últimos anos, tem havido renovado interesse pela reforma catalítica do metano com dióxido de carbono, como alternativa à reforma vapor industrial. A assim chamada reforma seca do metano tem em vista a produção de gás de síntese rico em monóxido de carbono (CHEN et al., 2001). O metano e o dióxido de carbono são duas matérias-primas relativamente baratas devido as suas abundâncias naturais e proveniências de correntes efluentes de outros processos. Diferentes possibilidades reativas têm significado suas conversões em compostos químicos de alto valor agregado. Recentes estimativas confirmadas sugerem que as reservas mundiais de gás natural têm aumentado regularmente e são maiores do que as reservas provadas de petróleo cru (BILLAUD, BARONNET e GUERET, 1993). O gás natural é prospectado e desenvolvido em condições bastante similares àquelas praticadas para a produção do petróleo e pode ser uma importante rota no suprimento de energia nas próximas décadas.

Considerando que as reservas mundiais confirmadas de petróleo cru ($1.331 \cdot 10^9$ bbl – barril de petróleo equivalente a 158,98L), tem se mantido nos mesmos patamares, as reservas mundiais de gás natural ($172 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$) têm crescido continuamente, podendo sustentar uma demanda de consumo de cerca de 300 anos (SAINT-JUST, BASSET, BOUSQUET e MARTIN, 1990).

O gás natural é constituído principalmente, por metano (83 a 97 vol %) dependendo de sua origem. Suas principais propriedades químicas são as mesmas do metano, se liquefaz a 113K (-160°C) e é muito estável do ponto de vista físico-químico (GUÉRET, DAROUX e BILLAUD, 1977). No entanto, a conversão desses dois compostos estáveis (CH_4 e CO_2) em gás de síntese requer uma quantidade muito elevada de energia. Temperaturas acima de 1273K são necessárias para transformar o metano em hidrocarbonetos relativamente mais estáveis, tais como o benzeno, acetileno e eteno. A termodinâmica sugere que as operações de reforma do metano com o dióxido de carbono sejam realizadas em temperaturas elevadas com razões de alimentações de CO_2/CH_4 maior do que a unidade para fugir de regiões com elevado potencial termodinâmico para a formação e deposição de carbono (GADALA e BOWER, 1988).

A análise termodinâmica pode prever a imposição de limites da temperatura, pressão e razão de alimentação sobre a composição das espécies envolvidas nas várias reações paralelas e consecutivas presentes no processo de reforma do CH_4 - CO_2 , impostas pelo equilíbrio químico (AMIN e YAW, 2007). As condições de

otimização da temperatura e razão de alimentação do metano e do dióxido de carbono podem ser analisadas pela minimização da energia livre de Gibbs para cada reação independente. A escolha das reações independentes envolvidas na análise termodinâmica das reações de reforma do metano com dióxido de carbono está intimamente relacionada com cada uma das espécies químicas presentes no sistema reacional, bem como, com relação aos métodos de avaliação empregados. Estes incluem principalmente, os métodos matriciais e de eliminação das espécies atômicas não envolvidas em cada uma das reações avaliadas (ARIS, 1965; DENBIGH, 1981).

3.2 Mecanismo Reacional do Processo de Reforma

O processo de reforma seca do metano comporta um conjunto complexo de etapas reacionais, as quais envolvem estequiometrias individuais relativamente mais simples e constando como etapas independentes. As etapas do processo considerando reações paralelas e consecutivas, recorrendo a proposições anteriores (NEI NI, PANT e DHINGRA, 2006), podem ser escritas a seguir:



A reforma do metano com dióxido de carbono para produzir gás de síntese é realizada em presença de catalisadores metálicos suportados, envolvendo um sistema complexo de reações múltiplas, de modo que a pureza do gás de síntese produzido é afetada por várias reações paralelas indesejadas. Decorre desta constatação que o rendimento do gás de síntese produzido é afetado por um conjunto de variáveis, com destaque para a pressão, a temperatura e a razão de alimentação dos reagentes.

Para maximizar o rendimento do gás de síntese, se faz necessário o conhecimento do efeito dessas variáveis sobre a composição do produto final.

Usualmente, o primeiro passo a ser dado nesse tipo de investigação requer a realização da análise termodinâmica do processo.

A análise termodinâmica da reforma do metano com dióxido de carbono tem sido reportada por vários autores (WANG e LU, 1996; ASAI et al., 2007; AKPAN et al., 2007; ÁVILA-NETO et al., 2008). Devido a complexidade do sistema reacional envolvendo o processo, para a determinação dos efeitos dos parâmetros operacionais sobre a composição de equilíbrio, recorre-se à utilização de métodos numéricos, sobre as bases termodinâmicas e estequiométricas. Para uma avaliação segundo uma aproximação não estequiométrica, a composição de equilíbrio pode ser encontrada pela minimização direta da energia livre de Gibbs para uma dada espécie sem a especificação das possíveis reações que possam está ocorrendo no sistema (FISHTIK et al., 2000).

3.3. Análise do Sistema Reacional

Quando uma quantidade de S espécies químicas $i_1, i_2, i_3, \dots, i_n$ estão presentes num sistema multireacional na presença de R reações, essa quantidade pode ser representada de forma genérica de acordo com as etapas representada na Equações 9.

$$\begin{aligned}
 &v_{11}A_1 + v_{12}A_2 + \dots + v_{1n-1}A_{n-1} + v_{1n}A_n = 0 \\
 &v_{21}A_1 + v_{22}A_2 + \dots + v_{2n-1}A_{n-1} + v_{2n}A_n = 0 \\
 &\dots \\
 &\dots \\
 &\dots \\
 &v_{m-11}A_1 + v_{m-12}A_2 + \dots + v_{m-1n-1}A_{n-1} + v_{m-1n}A_n = 0 \\
 &v_{m1}A_1 + v_{m2}A_2 + \dots + v_{mn-1}A_{n-1} + v_{mn}A_n = 0
 \end{aligned} \tag{9}$$

Na forma matricial representa-se segundo a Equação 10.

$$\sum_{i=1}^S v_{ij} A_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, S, \quad \text{para } j = 1, 2, \dots, R \tag{10}$$

Na qual, v_{ij} representa a matriz dos coeficientes estequiométricos de cada uma das espécies i na reação j e A_i representa a matriz das incógnitas dentro do sistema multireacional. Assume-se, como usual, que os reagentes possuem valores dos seus coeficientes estequiométricos negativos, enquanto que os produtos possuem valores positivos, e as espécies químicas inérges possuem valores nulos. Desta forma, os coeficientes estequiométricos (v_{ij}) de cada uma das espécies (i) presentes em todas as reações (j) de um sistema reacional podem ser representados de forma matricial pela Equação 11.

$$M(v_{ij}) = \begin{bmatrix} v_{11} & + & v_{12} & + & \dots & + & v_{1n-1} & + & v_{1n} = 0 \\ v_{21} & + & v_{22} & + & \dots & + & v_{2n-1} & + & v_{2n} = 0 \\ \dots & & & & & & & & \\ \cdot & & & & & & & & \\ \cdot & & & & & & & & \\ \cdot & & & & & & & & \\ v_{m-11} & + & v_{m-12} & + & \dots & + & v_{m-1n-1} & + & v_{m-1n} = 0 \\ v_{m1} & + & v_{m2} & + & \dots & + & v_{mn-1} & + & v_{mn} = 0 \end{bmatrix} \quad (11)$$

Por outro lado, em um sistema multireacional existem várias reações químicas que são combinações lineares de outras reações. Por esta razão, é imprescindível a identificação do conjunto de reações químicas dentro do sistema que são linearmente independentes.

Deste modo, para um número de espécies atômicas elementares w ($w = C, H$ e O) que formam as espécies moleculares i ($i = CH_4, CO_2, CO, H_2, H_2O$ e C^*), dentro de uma quantidade total de espécies moleculares S ($S = 6$) e um número de reações totais R ($R = 8$), as quais permitem a manipulação algébrica da Equação 11 realizada através de uma eliminação Gaussiana, para se encontrar o conjunto das reações independentes procuradas (ARIS, 1965).

De acordo com as Equações 9 e 11, o conjunto de reações de 1 a 8 pode ser representado através das formulações seguintes:

$$N = \begin{pmatrix} -1CH_4 - 1CO_2 + 2CO + 2H_2 + 0H_2O + 0C = 0 \\ 0CH_4 - 1CO_2 + 1CO - 1H_2 + 1H_2O + 0C = 0 \\ 1CH_4 - 1CO_2 + 0CO - 4H_2 + 2H_2O + 0C = 0 \\ -1CH_4 + 0CO_2 + 1CO + 3H_2 - 1H_2O + 0C = 0 \\ 0CH_4 - 1CO_2 + 2CO + 0H_2 + 0H_2O - 1C = 0 \\ -1CH_4 + 0CO_2 + 0CO + 2H_2 + 0H_2O + 1C = 0 \\ 0CH_4 + 0CO_2 + 1CO + 1H_2 - 1H_2O - 1C = 0 \\ 1CH_4 + 0CO_2 - 1CO - 3H_2 + 1H_2O + 0C = 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$A_i = \begin{pmatrix} -1 A_1 - 1 A_2 + 2 A_3 + 2 A_4 + 0 A_5 + 0 A_6 = 0 \\ 0 A_1 - 1 A_2 + 1 A_3 - 1 A_4 + 1 A_5 + 0 A_6 = 0 \\ 1 A_1 - 1 A_2 + 0 A_3 - 4 A_4 + 2 A_5 + 0 A_6 = 0 \\ -1 A_1 + 0 A_2 + 1 A_3 + 3 A_4 - 1 A_5 + 0 A_6 = 0 \\ 0 A_1 - 1 A_2 + 2 A_3 + 0 A_4 + 0 A_5 - 1 A_6 = 0 \\ -1 A_1 + 0 A_2 + 0 A_3 + 2 A_4 + 0 A_5 + 1 A_6 = 0 \\ 0 A_1 + 0 A_2 + 1 A_3 + 1 A_4 - 1 A_5 - 1 A_6 = 0 \\ 1 A_1 + 0 A_2 - 1 A_3 - 3 A_4 + 1 A_5 + 0 A_6 = 0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

$$v_{ij} = \begin{pmatrix} -1 & - & 1 & + & 2 & + & 2 & + & 0 & + & 0 & = & 0 \\ 0 & - & 1 & + & 1 & - & 1 & + & 1 & + & 0 & = & 0 \\ 1 & - & 1 & + & 0 & - & 4 & + & 2 & + & 0 & = & 0 \\ -1 & + & 0 & + & 1 & + & 3 & - & 1 & + & 0 & = & 0 \\ 0 & - & 1 & + & 2 & + & 0 & + & 0 & - & 1 & = & 0 \\ -1 & + & 0 & + & 0 & + & 2 & + & 0 & + & 1 & = & 0 \\ 0 & + & 0 & + & 1 & + & 1 & - & 1 & - & 1 & = & 0 \\ 1 & + & 0 & - & 1 & - & 3 & + & 1 & + & 0 & = & 0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

A realização de uma eliminação Gaussiana da matriz dos coeficientes estequiométricos do conjunto de reações químicas de 1 a 8, representada pela Equação 14, permite a obtenção do conjunto das reações químicas linearmente independentes dentro deste sistema multireacional.

$$A_i = \begin{pmatrix} - & 1 & - & 1 & + & 2 & + & 2 & + & 0 & + & 0 \\ 0 & - & 1 & + & 1 & - & 1 & + & 1 & + & 0 \\ 0 & & 0 & + & 1 & + & 1 & - & 1 & - & 1 \\ 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 \\ 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 \\ 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 \\ 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 \\ 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

O resultado da eliminação Gaussiana realizado na matriz dos coeficientes estequiométricos das espécies (i) da Equação 14 é mostrado na matriz da equação 15. Este resultado revela que existe um conjunto de três reações químicas linearmente independentes no sistema multireacional descrito acima. No entanto, o conjunto das três reações independentes indicadas pela Equação 15 não é único, existe uma infinidade de combinações possíveis de etapas de reações independentes que podem representar o sistema reacional, mas nunca em número superior a três.

De acordo com as reações independentes indicadas pela Equação 15 para essa combinação, as mesmas são representadas pela reação global (reação 1), reação reversa *water gas-shift* (reação 2) e pela reação de gasificação do coque (reação 8).

A metodologia de solução da Equação 14 através da eliminação de Gauss com o emprego do Software Maple está exposta no Apêndice A 3.1.

O outro modo de identificação das reações independentes é o método de DENBIGH (1981). Este método estabelece que a partir das espécies atômicas elementares mostradas nas Equações 16 a 20, deve-se obter as espécies químicas moleculares (i) que participam de todas as reações do sistema multireacional. Na seqüência procede-se a eliminação sucessiva das espécies atômicas elementares que não fazem parte do sistema reacional, como o hidrogênio e o oxigênio atômico (H e O) para se obter o conjunto de equações das reações independentes.





A eliminação do hidrogênio se faz através da subtração da Equação 20 da Equação 19 e da subtração da Equação 16 da Equação 20, cuja operação resulta nas Equações 21 e 22, respectivamente.



A eliminação do oxigênio é realizada através da subtração da Equação 18 da Equação 17, subtração da Equação 22 da Equação 17 e a substituição do lado direito da Equação 18 (CO) no primeiro membro do lado esquerdo da Equação 24, as quais resultam no seguinte conjunto de equações:



Desta forma, o conjunto de equações químicas formado pelas reações das Equações 21, 23 e 25, representadas pela decomposição catalítica do metano, reação de Boudouard e reação de *water gas-shift*, formam um conjunto de reações linearmente independentes do sistema multireacional da reforma do metano com dióxido de carbono, respectivamente.

Para o processo de reação de reforma do metano com dióxido de carbono, que forma um sistema multireacional complexo, os dois principais conjuntos de reações independentes são aqueles apresentados para as reações 2, 6 e 7 e 1, 2 e 8, como demonstrado pelos métodos de ARIS (1965) e DENBIGH (1981). Este resultado é coerente com aqueles reportados na literatura para as reações independentes da reforma $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ (MARK e MAIER, 1997).

3.4 Análise Termodinâmica

A análise termodinâmica para a predição das condições de equilíbrio químico do sistema multireacional de reforma do CH_4 com CO_2 foi realizado com base na minimização da energia livre de Gibbs em função da temperatura, pressão e do número de moles. A quantificação do número de moles está relacionada com a extensão da reação como única variável a relacionar a variação do número de moles consistentemente com a estequiometria e a quantidade do número de moles inicial para cada espécie do sistema, conforme a Equação 26.

$$N_i = N_{i0} + \sum_{j=1}^R \nu_{ij} X_j, \quad j=1,2,\dots,R \quad (26)$$

$$G = \sum_{i=1}^k N_i \bar{G}_i \quad (27)$$

Substituindo-se a Equação 26 na Equação 27, obtém-se a equação de energia total do sistema como visto na Equação 28. Aqui, ν_{ij} como já foi definido é o coeficiente estequiométrico da espécie i e X_j a extensão na j -ésima reação independente.

$$G = \sum_{i=1}^k N_{i0} \bar{G}_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^R \nu_{ij} X_j \bar{G}_i \quad (28)$$

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{i \neq j}} \quad (29)$$

$\bar{G}_i$ é a energia livre de Gibbs parcial molar da mistura, também conhecida como potencial químico μ_i .

A condição necessária e suficiente para o estabelecimento do critério de equilíbrio químico do sistema é que a energia de Gibbs total do sistema (G) seja mínima e a sua derivação primeira seja igual a zero para toda a variação possível de G com T , P e a massa constantes.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X_j} \right)_{T,P,N_{i \neq j}} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, R \quad (30)$$

A primeira derivação parcial da Equação 28 com relação à extensão da reação fornece a seguinte equação.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X_j} \right)_{T,P,N_{i \neq j}} = \sum_{i=1}^k \nu_{ij} \bar{G}_i + \sum_{i=1}^k N_i \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial X_j} \right)_{T,P,N_{i \neq j}}, \text{ para todo } j = 1, 2, \dots, R \quad (31)$$

De acordo com a Equação 30, o lado esquerdo da Equação 31 é zero, e de acordo com a Equação de Gibbs-Duhem, o segundo termo do lado direito da Equação 31 também é zero, e por conseguinte, o primeiro termo do lado direito desta equação se torna igualado a zero.

$$\sum_{i=1}^k \nu_{ij} \bar{G}_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots, R \quad (32)$$

O significado da Equação 32 é que, em um sistema onde ocorrem várias reações químicas simultaneamente, o equilíbrio químico somente será estabelecido quando todas as reações participantes do sistema tiverem atingido o seu equilíbrio individual. Assim, para o sistema gasoso multireacional em estudo, a energia total é fornecida pela Equação 33.

$$G = \sum_i N_i \bar{G}_i(T, P) + \sum_{i=1}^k N_i \left[\bar{G}_i(T, P, Y_i) - G(T, P) \right] \quad (33)$$

$$G = \sum_i N_i \bar{G}_i(T, P) + RT \sum_i N_i \ln \left[y_i P \frac{\left(\frac{\hat{f}_i(T, P, y_i)}{y_i P} \right)}{P \left(\frac{f_i(T, P)}{P} \right)} \right] \quad (34)$$

Na qual, $\bar{G}(T,P)$ e $\frac{f_i(T,P)}{P}$ são a energia livre de Gibbs molar e o coeficiente de fugacidade do componente i puro, $\bar{G}_i(T,P,Y_i)$ e $\frac{\hat{f}_i(T,P,y_i)}{y_i P}$ são a energia livre de Gibbs parcial molar e o coeficiente de fugacidade da espécie i na mistura, respectivamente. R é a constante universal dos gases e T a temperatura do sistema. Considerando que o sistema opera em baixa pressão ($P \approx 1$ bar), assume-se que o coeficiente de fugacidade da espécie i puro e na mistura sejam igual a unidade.

Assim, a Equação 34 assume a seguinte forma.

$$G = \sum_i N_i \bar{G}(T,P) + RT \sum_i N_i \ln(y_i) \quad (35)$$

Tem-se que y_i é a fração molar da espécie i na mistura gasosa. A fração molar y_i^* no equilíbrio químico é encontrada pela solução da Equação 35 com relação a extensão da reação X_i^* no equilíbrio químico, a partir das informações do número de moles inicial e das relações estequiométricas fornecidas por cada reação independente do sistema reacional.

De um modo geral, a solução da Equação 35 resulta na Equação 36.

$$-\frac{\sum_i \nu_i G_i}{RT} = \sum_i y_i^{\nu_i} = \ln \left[\prod_i y_i^{\nu_i} \right] \quad (36)$$

$\prod_i$ é usado para denotar o produtório das frações molares elevada aos seus respectivos coeficientes estequiométricos.

A Equação 36 resulta na expressão da própria constante de equilíbrio da reação, que é função apenas da temperatura.

$$K_{ei}(T) = \exp \left(-\frac{\Delta G_i^o}{RT} \right) \quad (37)$$

ΔG_i^o denota a variação da energia livre de Gibbs no estado padrão ($T_r = 25^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{bar}$), na qual T_r é a temperatura de referência. O cálculo da constante de equilíbrio em uma dada temperatura T e sob pressão constante é fornecido pela Equação 38 que é conhecida como a equação de Van't Hoff.

$$\left(\frac{\partial \ln K_{ei}(T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\sum_i \nu_i \Delta G_i^o}{T} \right] = \frac{\Delta H_i^o(T)}{RT^2} \quad (38)$$

$$\Delta H_i^o(T) = \Delta H_i^o(T_r) + \int_{T_r}^T \Delta C_{pi}^o(T) dT \quad (39)$$

Nas quais, $\Delta H_i^o(T)$ e $\Delta C_{pi}^o(T)$ são as variações da entalpia (Equação 39) e da capacidade calorífica (Equação 40) da espécie i na reação em função da temperatura T a pressão constante, respectivamente. A capacidade calorífica assim se expressa:

$$C_{pi}^o(T) = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + C_i T^{-2} \quad (40)$$

A substituição da capacidade calorífica na Equação 39 resulta numa equação da variação da entalpia da reação em uma determinada temperatura T , conforme Equação 41 (SELER, 1998).

$$\begin{aligned} \Delta H_i^o(T) = \Delta H_i^o(T_r) + \Delta a_i(T - T_r) + \frac{\Delta b_i}{2}(T^2 - T_r^2) + \frac{\Delta c_i}{3}(T^3 - T_r^3) + \\ \frac{\Delta d_i}{4}(T^4 - T_r^4) - \Delta e_i(T^{-1} - T_r^{-1}) \end{aligned} \quad (41)$$

Desta forma, a partir da Equação de Van't Hoff é possível o desenvolvimento de uma equação para a constante de equilíbrio da reação em função da temperatura.

$$\ln K_{ei}(T) = \ln \left(-\frac{\Delta G_i^o}{RT_r} \right) + \int_{T_r}^T \frac{\Delta H_i^o(T)}{RT^2} dT \quad (42)$$

A substituição da Equação 41 no segundo termo do lado direito da Equação 42 permite o desenvolvimento algébrico que resulta em uma equação genérica para o cálculo da constante de equilíbrio de uma dada reação j em uma temperatura T qualquer sob pressão constante, conforme mostrado na Equação 43 (SELER, 1998).

$$\begin{aligned} \ln K_{ei}(T) = & \ln \left(-\frac{\Delta G_i^o}{RT_r} \right) + \frac{\Delta a}{R} \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) + \frac{\Delta b_i}{2R} (T - T_r) + \frac{\Delta c_i}{6R} (T^2 - T_r^2) + \\ & \frac{\Delta d_i}{12R} (T^3 - T_r^3) + \frac{\Delta e_i}{2R} (T^{-2} - T_r^{-2}) + \frac{1}{R} \left[\frac{-\Delta H_i^o(T_r) + \Delta a_i T_r + \frac{\Delta b_i}{2} T_r^2 +}{\frac{\Delta c_i}{3} T_r^3 + \frac{\Delta d_i}{4} T_r^4 - \frac{\Delta e_i}{T_r}} \right] x \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right] \end{aligned} \quad (43)$$

3.5 Metodologia Experimental

Com o intuito da avaliação operacional do processo de reforma seca, e visando desenvolver a validação do modelo matemático elaborado para predição de evoluções das variáveis do processo sob condições de equilíbrio termodinâmico, investigou-se experimentalmente a reforma do metano com dióxido de carbono em micro-reator de quartzo em presença do catalisador de Ni(5,11%wt)/ γ -Al₂O₃. Operou-se o sistema sob condições de pressão constante de 1.0 bar, razão de alimentação dos reagentes (mol/mol) (CH₄:CO₂:Ar = 2:3:15), temperatura variando entre 773,15K até 1148,15K com incremento de 25°C em 25°C, taxa de aquecimento de 5°/min e duração de 120 minutos de reação em cada intervalo de temperatura.

O catalisador de níquel suportado em gama alumina (cortesia Sasol/Catapal) empregado nesta avaliação foi preparado pela dissolução do sal precursor de Ni(NO₃)₂.6H₂O (Sigma-Aldrich) 2,5M em água destilada e impregnado durante 6 horas em temperatura de 353K. Após a etapa de impregnação o catalisador foi calcinado e reduzido na temperatura de 973K durante 6 horas com fluxo contínuo de 60 cm³/min de Argônio e hidrogênio puro, respectivamente. As avaliações foram realizadas empregando-se 1,00g de catalisador, alimentação com vazão volumétrica constante de 400 cm³/min e tempo de contato de ($W/F_{Ti} = 0,15 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ s cm}^{-3}$). Os resultados foram analisados via on-line na alimentação e produtos através de cromatógrafo a gás (GC Varian 3800) equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna de aço inoxidável empacotada de 6 pés por 1/8 de polegada (Alltech, carbosphere 60/80).

O sistema em operação está representado pela Figura 1, com as partes assim identificadas:

- 1 – cilindro de gás metano;
- 2 – cilindro de gás de dióxido de carbono;
- 3 – cilindro de gás argônio;
- 4 – conjunto de válvulas de feixe rápido para bloqueio de fluxo de gás;
- 5 – conjunto de controladores digitais de fluxo massa de gás;
- 6 – suporte do micro reator de quartzo construído em teflon;
- 7 – forno elétrico Lindberg Blue-M;
- 8 – micro reator de quartzo com dimensões de 50 cm de comprimento por 15 mm de diâmetro interno;
- 9 – misturador de gás;

TCD – cromatógrafo (Varian 3800) a gás equipado com detector de condutividade térmica.

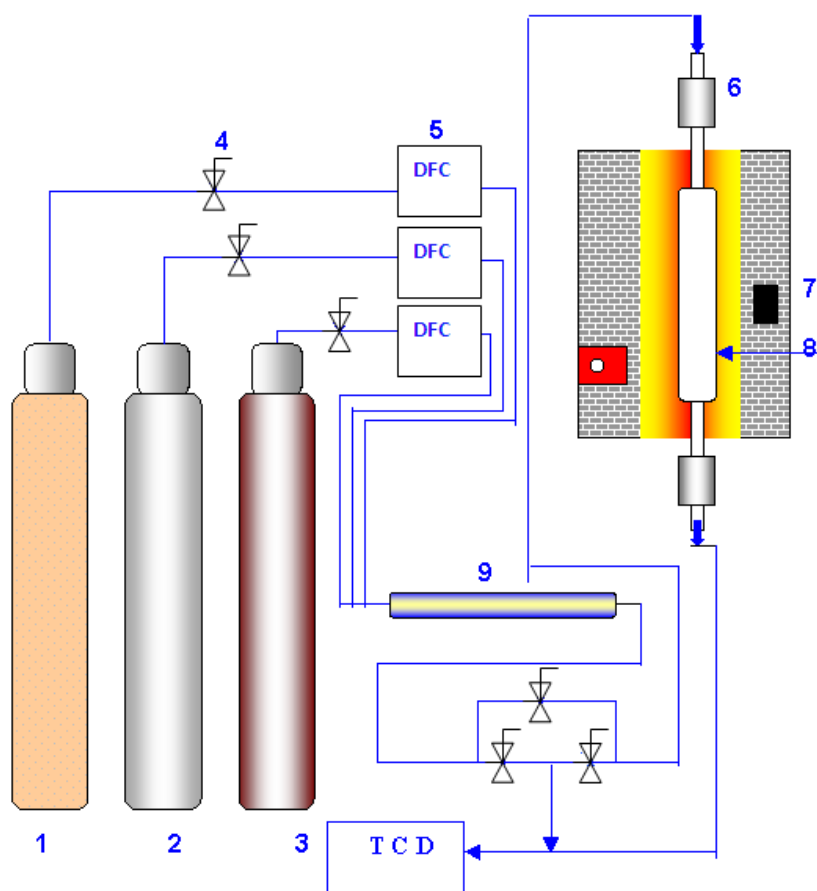


Figura 1. Unidade de operação do processos de rfeorma do metano com dióxido de carbono. Reator de leito fixo.

O forno está equipado com um indicador-controlador linear de temperatura. Um segundo termopar está introduzido no interior do micro reator, indicando medidas no interior do reator.

As Figuras 2 e 3 mostram fotografias do sistema de aquisição de dados e a montagem experimental utilizada nos experimentos de processamento da reforma do metano com dióxido de carbono.



Figura 2. Conjunto do sistema de aquisição de dados composto de cromatógrafo a gás (Varian 3800) equipado com detector de condutividade térmica (TCD), detector de ionização de chama (FID) e espectrofotômetro de massa (SMD).



Figura 3. Unidade experimental em reator de leito fixo composta de forno e micro reator de quartzo.

3.6 Resultados e Discussão

Tomando cada uma das reações químicas independentes identificadas acima (Equações das reações 2, 6 e 7) e denominando a reação de decomposição catalítica do metano de R_1 , a reação reversa *water gas-shift* de R_2 e a reação reversa Boudouard de R_3 . Com base nos parâmetros termodinâmicos apresentados na Tabela 1 para $T_r = 298.15K$ e $R = 8.314 \text{ J/mol K}$, torna-se possível o cálculo das constantes de equilíbrio químico de cada uma das reações químicas identificadas acima calculadas em função de uma temperatura T , sob pressão constante.

3.6.1 Cálculo de Constantes de Equilíbrio

A utilização do software MATLAB (http://www.mathworks.com/pl_homepage), aplicado a Equação 43, e a utilização das propriedades termodinâmicas da Tabela 1, permitiram o cálculo das constantes de equilíbrio em função de T para as reações R_1 , R_2 e R_3 como mostrado nas Equações de 44 a 46.

Tabela 1. Propriedades termodinâmicas das variações dos coeficientes das reações de decomposição catalítica do metano (R_1), reversa *water gas-shift* (R_2) e reversa de Boudouard (R_3).

	$\Delta H_{T_r}^o$	$\Delta G_{T_r}^o$	Δa	Δb	Δc	Δd	Δe
Reação	J/mol	J/mol	10^0	10^2	10^5	10^9	10^0
R_1	74520	50460	9.1540	-1.2915	-0.1117	2.2242	0.0
R_2	41166	28798	2.1580	-1.2968	1.1300	-2.9665	0.0
R_3	172459	120201	8.1360	-1.3485	1.0928	-2.8554	0.0

$$\ln K_{eR_1}(T) = 9.0720 + 1.1010 \ln(3.3540 \times 10^{-3} T) - 7.7670 \times 10^{-4} T - 2.2392 \times 10^{-8} T^2 + 2.2294 \times 10^{-11} T^3 - 8704.6233 T^{-1} \quad (44)$$

$$\ln K_{eR_2}(T) = 5.1377 + 0.2596 \ln(3.3540 \times 10^{-3} T) - 7.7989 \times 10^{-4} T + 2.2653 \times 10^{-7} T^2 - 2.9724 \times 10^{-11} T^3 - 4932.0430 T^{-1} \quad (45)$$

$$\ln K_{eR_3}(T) = 20.5314 + 0.9786 \times \ln(3.3540 \times 10^{-3} T) - 8.1098 \times 10^{-4} T + 2.1907 \times 10^{-7} T^2 - 2.8520 \times 10^{-11} T^3 - 20512.5923 T^{-1} \quad (46)$$

na qual K_{eR_1} , K_{eR_2} e K_{eR_3} referem-se às reações de decomposição catalítica do metano (R_1), reação reversa *water gas-shift* (R_2) e reação reversa Boudouard (R_3), respectivamente. A metodologia de solução das Equações 44, 45 e 46 encontra-se no Apêndice do Capítulo 3 (AP3), e o logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura encontra-se exibido na Figura AN3.1 do anexo 3 para as três reações independentes R_1 , R_2 e R_3 .

Quando o lado esquerdo das Equações 44, 45 e 46 se tornam iguais a unidade, é possível encontrar os valores das temperaturas na qual cada uma das constantes de equilíbrio das respectivas reações R_1 , R_2 e R_3 deslocam as reações no sentido da formação dos produtos. Os valores numéricos de cada uma dessas constantes estão mostrados na Tabela 2.

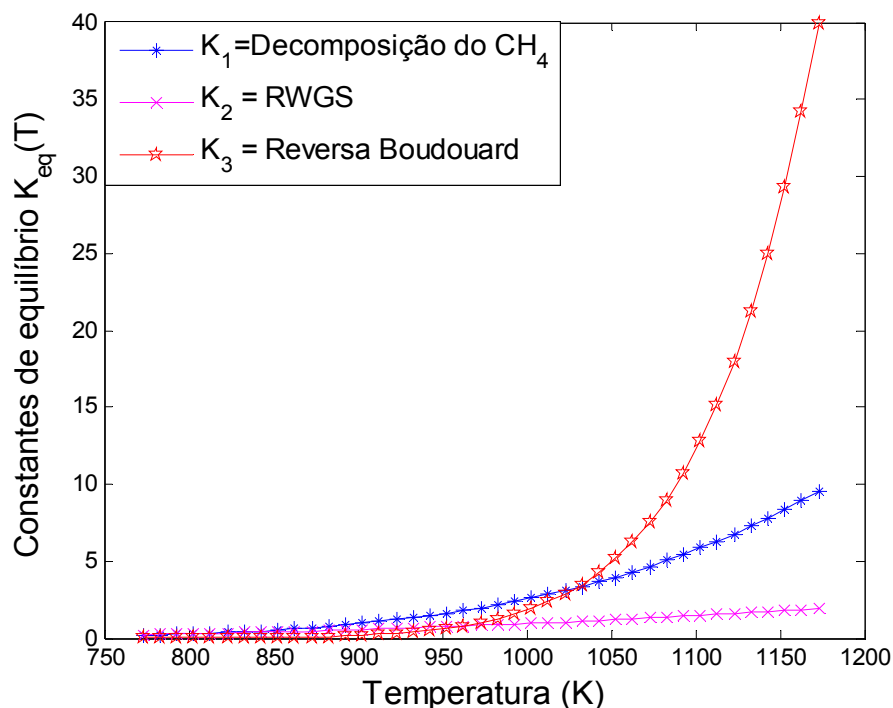


Figura 4. Constantes de equilíbrio K_{eR_1} , K_{eR_2} e K_{eR_3} em função da temperatura $T = 773.15K$ a $1173.15K$ e pressão de 1.0 bar.

As evoluções dos valores das constantes de equilíbrio das três etapas reacionais foram avaliadas em função da temperatura, variando de 773.15K a 1173.15K (Figura 4).

Tabela 2. Valores numéricos calculados para as constantes de equilíbrio das reações R_1 , R_2 e R_3 para cada temperatura correspondente ao deslocamento da reação no sentido da formação dos produtos.

Reação	Temperatura (K)	K_{eq}
R_1	908.15	1.0061
R_2	1014.15	1.0033
R_3	973.15	1.0025

3.6.2 Balanços de Massa e Composições de Equilíbrio

Os graus de liberdade do sistema multireacional constituído por R ($R=3$) reações independentes, formado por um número de S ($S=6$) espécies moleculares i , as quais reagem entre si, em uma única fase gasosa π ($\pi=1$) sem nenhuma restrição especial θ ($\theta=0$) imposta ao sistema, foi avaliado de acordo com a regra das fases de Duhem através da Equação 47, na qual F é o grau de liberdade do sistema.

$$F = 2 - \pi + S - R - \theta = 4 \quad (47)$$

Este resultado indica que há liberdade para a especificação de quatro variáveis do sistema de acordo com a regra das fases. As variáveis especificadas foram a pressão P , temperatura T e duas frações molares tomadas a partir do conjunto das seis espécies químicas presentes no equilíbrio químico. Por conveniência, foram especificadas as frações molares dos dois principais reagentes que alimenta o reator, isto é, o CH_4 e o CO_2 . Por outro lado, a especificação das frações molares dessas duas espécies, também já pré-estabelece a fração molar do gás inerte utilizado como diluente dos reagentes, não podendo este ser especificado arbitrariamente. Deste modo, o somatório de todas as frações molares tem que ser igual a unidade, tanto na corrente de entrada como na corrente de saída.

O balanço de massa das espécies “i” relacionadas com o grau de extensão no equilíbrio foi estabelecido com base nos dados da Tabela 3. De acordo com as especificações das frações molares das espécies reagentes CH₄ e CO₂, os graus de extensão X_1 e X_2 de cada uma das reações R₁ e R₂ ficam sujeitos as restrições impostas pelas inequações das Equações 48 e 49, respectivamente.

$$0 \leq X_1 \leq 0.10 \quad (48)$$

$$0 \leq X_2 \leq 2X_1 \quad (49)$$

A restrição imposta à extensão X_1 na Equação 48 assegura que não será utilizado mais CH₄ do que o especificado para este reagente.

Por outro lado, a restrição imposta à extensão X_2 na Equação 49 assegura que a reação reversa *water gas-shift* não poderá dispor de mais hidrogênio do que o que é produzido na decomposição catalítica do metano.

Uma vez conhecida cada uma das etapas do balanço de massa desenvolvido para o sistema multireacional, o passo seguinte a ser dado é compor as frações molares (Tabela 3), especificá-las no equilíbrio químico termodinâmico, através das suas respectivas constantes de equilíbrio K_{eR1} , K_{eR2} e K_{R3} , conforme a Equação 36. Desta forma, será possível a otimização numérica para computar o cálculo do grau de extensão de cada uma das reações R₁, R₂ e R₃ no equilíbrio químico, como mostram as Equações de 50 a 55.

Fazendo a substituição dos exponenciais das constantes de equilíbrio desenvolvidas nas Equações 44, 45 e 46, nas Equações 50, 52 e 54, obtém-se um sistema de equações algébricas acopladas não lineares, cuja solução recorre a um método de otimização segundo as definições de funções objetivo, representadas pelas Equações 51, 53 e 55, respectivamente.

$$\frac{y_{H_2^2}}{y_{CH_4}} = \frac{(2X_1^* - X_2^*)^2}{(1 + X_1^* + X_3^*)(0.1 - X_1^*)} = K_{eR1} \quad (50)$$

$$\frac{(2X_1^* - X_2^*)^2}{(1 + X_1^* + X_3^*)(0.1 - X_1^*)} = \exp \left(\frac{9.0720 + 1.1010 \times \ln(3.3540 \times 10^{-3} T) - 7.7670 \times 10^{-4} T - 2.2392 \times 10^{-8} T^2 + 2.2294 \times 10^{-11} T^3 - 8704.6233 T^{-1}}{1} \right) \quad (51)$$

Tabela 3. Balanço de massa das espécies $i = \text{CH}_4$, CO_2 , Ar, H_2 , CO e H_2O presentes no sistema reacional para a razão de alimentação de ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15$).

Espécie (i)	Número de moles iniciais	Número de moles finais	Frações molares no equilíbrio químico
CH_4	0.10	$0.10 - X_1$	$\frac{0.10 - X_1^*}{1 + X_1^* + X_3^*}$
CO_2	0.15	$0.15 - X_2 - X_3$	$\frac{0.15 - X_2^* - X_3^*}{1 + X_1^* + X_3^*}$
CO	0	$X_2 + 2X_3$	$\frac{X_2^* + 2X_3^*}{1 + X_1^* + X_3^*}$
H_2	0	$2X_1 - X_2$	$\frac{2X_1^* - X_2^*}{1 + X_1^* + X_3^*}$
H_2O	0	X_2	$\frac{X_2^*}{1 + X_1^* + X_3^*}$
Ar	0.75	0.75	$\frac{0.75}{1 + X_1^* + X_3^*}$
Total	$\sum_{i=1}^6 N_{io} = 1.0$	$\sum_{i=1}^6 N_i = 1 + X_1 + X_3$	$\sum_{i=1}^6 Y_i = 1.0$

$$\frac{y_{COx}y_{H_2O}}{y_{CO_2}y_{H_2}} = \frac{X_{2x}^* (X_2^* + 2X_3^*)}{(0.15 - X_2^* - X_3^*)x(2X_1^* - X_2^*)} = K_{eR2} \quad (52)$$

$$\frac{X_{2x}^* (X_2^* + 2X_3^*)}{(0.15 - X_2^* - X_3^*)x(2X_1^* - X_2^*)} = \exp \left(\frac{5.1377 + 0.2596 \times \ln(3.3540 \times 10^{-3} T) - 7.7989 \times 10^{-4} T + 2.2653 \times 10^{-7} T^2 - 2.9724 \times 10^{-11} T^3 - 4932.0430 T^{-1}}{1} \right) \quad (53)$$

$$\frac{(y_{CO})^2}{y_{CO_2}} = \frac{(X_2^* + 2X_3^*)^2}{(1 + X_1^* + X_3^*)x(0.15 - X_2^* - X_3^*)} = K_{eR3} \quad (54)$$

$$\frac{(X_2^* + 2X_3^*)^2}{(1 + X_1^* + X_3^*)x(0.15 - X_2^* - X_3^*)} = \exp \left(\frac{20.5314 + 0.9786 \times \ln(3.3540 \times 10^{-3} T) - 8.1098 \times 10^{-4} T + 2.1907 \times 10^{-7} T^2 - 2.8520 \times 10^{-11} T^3 - 20512.5923 T^{-1}}{1} \right) \quad (55)$$

Adicionalmente, as Equações 48 e 49 definem duas inequações de restrição matemática impostas ao sistema.

Um sistema formado por n equações não lineares pode ser representado em notação vetorial por $F_i(x) = 0$, $i = 1, 2, \dots, n$, onde x é um vetor coluna, cujo os componentes são as n equações com n incógnitas e F são as funções não lineares contidas no sub-espço real de todos os valores reais da função contínua definidas na Equações 56, 57 e 58, respectivamente.

$$\Omega = \prod_{i=1}^n [a_i, b_i] \subset R^n \quad (56)$$

$$x = [x_1, x_2, \dots, x_n]^T \quad (57)$$

$$F(x) = [F_1(x), F_2(x), \dots, F_n(x)]^T \quad (58)$$

Nas proximidades de um ponto $x^{(k)} \in R^n$ a função F pode ser aproximada através de uma expansão em série de Taylor de primeira ordem como mostrada na Equação 59.

$$f(x^{(k)} + p) = f(x^{(k)}) + J(x^{(k)})p + O(\|p\|^2) \quad (59)$$

Na qual, $J(x^{(k)}) \in R^{n \times n}$ é a matriz Jacobiana de F avaliada em $x^{(k)}$, conforme a Equação 60.

$$J_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad (60)$$

Essas equações podem fornecer informações sobre a maximização da produção de gás de síntese e minimização da temperatura de operação do sistema. Uma boa aproximação para o encaminhamento da solução do sistema de equações não lineares recorre ao método dos mínimos quadrados (solver NLS), o qual emprega o método de Gauss-Newton com tolerância da ordem de 10^{-6} (COLEMAM e LI, 1994; CLEMAN e LI, 1996).

3.6.3 Predições das Evoluções das Composições de Equilíbrio em Função da Temperatura de Operação e Razão de Alimentação

Na Figura 5 estão representadas as evoluções dos graus de avanço das etapas reacionais em função da temperatura. Destacam-se os pontos das evoluções das reações de decomposição catalítica do metano, *water gas-shift* e reação reversa de Boudouard, R_1 , R_2 e R_3 , respectivamente.

O ponto P_1 destaca a interseção da função grau de avanço da decomposição do metano com a função grau de avanço da reação *water gas-shift*, correspondente à temperatura de 782K. A partir desta temperatura a reação reversa *water gas-shift* passa a consumir cada vez menos o crescente hidrogênio formado pela

decomposição do metano, e conseqüentemente, conduz a uma menor formação de água. Em P_2 pode-se observar o ponto correspondente a temperatura de 839K, no qual a reação reversa de Boudouard começa a avançar na direção da formação de monóxido de carbono, isto é, passa-se a consumir o carbono ativo formado na decomposição do metano.

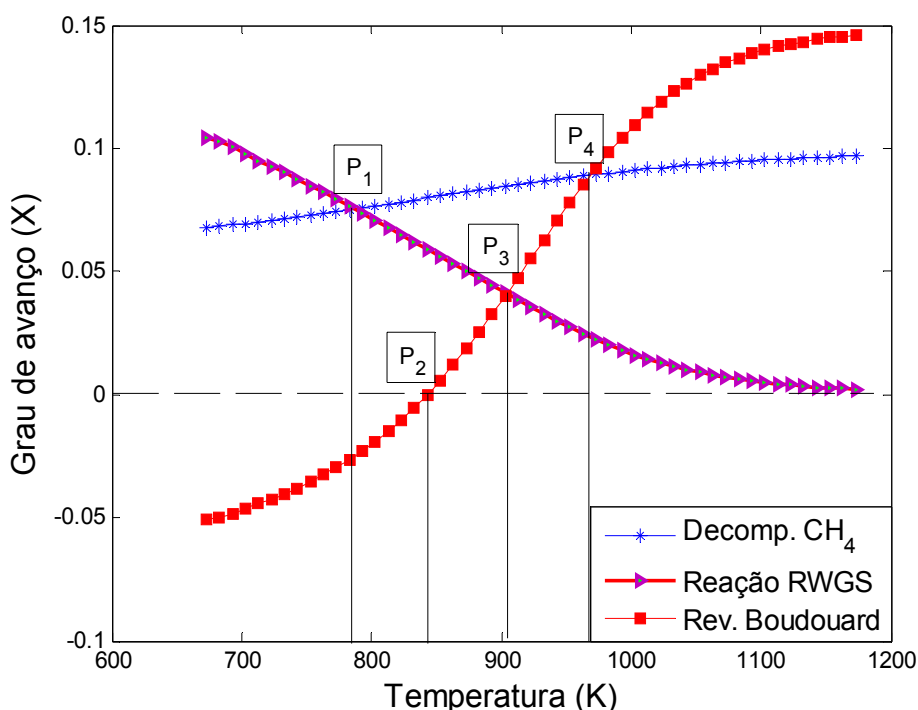


Figura 5. Evoluções dos graus de avanço das etapas reacionais (R_1 , R_2 , R_3) do processo de reforma seca do metano em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15$) e pressão de 1,0 bar.

No entanto, a quantidade de carbono produzida nesta reação R_1 ainda é muito superior àquela que a reação reversa de Boudouard (R_3) é capaz de consumir. Resulta a permanência desse carbono no meio reacional provocando uma conseqüente desativação do catalisador por formação de coque. Em P_3 , observa-se a interseção das funções graus de avanço das reações reversa *water gas-shift* e reversa de Boudouard, correspondente a temperatura de 903K. Neste ponto, o grau de avanço da reação reversa *water gas-shift* continua a diminuir e o grau de avanço da reação reversa de Boudouard continua a crescer. Está evidenciado que o principal mecanismo de consumo de dióxido de carbono e carbono ativo a partir

dessa temperatura se dá via reação reversa de Boudouard, indicando produção do monóxido de carbono.

Constata-se no presente estudo que a proposição de ocorrência da reação de Boudouard como responsável pela formação de coque nos processos de reforma seca do metano, não se evidencia. Como pode ser observado na Figura 5, o processo ocorre exatamente ao contrário para operações nas temperaturas acima mencionadas.

O ponto de equilíbrio entre a formação e o consumo de carbono que ocorre entre as duas reações, segundo a decomposição do metano e a reação reversa de Boudouard, ocorre em P_4 . Esta posição corresponde ao ponto chave para a otimização operacional do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Neste ponto ocorre a interseção das funções graus de avanço da decomposição do metano e da reação reversa de Boudouard, correspondente a temperatura de 970K, aproximadamente. A partir deste ponto, a extensão da reação reversa de Boudouard avança para níveis mais elevados do que a extensão da reação de decomposição do metano. Com base nas avaliações termodinâmicas, P_4 caracteriza condições maximizadas para se operar a reforma do metano com CO_2 no estado de equilíbrio químico. Opera-se de modo que todo o carbono ativo gerado por R_1 será consumido via R_3 . Assim, justifica-se que quanto mais elevada for a temperatura de operação do processo de reforma $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, menores a formação de coque e a desativação do catalisador. Evidentemente, nem todo o carbono produzido em R_1 é consumido através de R_3 , principalmente, por causa dos efeitos na superfície do catalisador, os quais dependem de vários fatores relacionados às características do mesmo, tais como: dispersão metálica, tipos de metal precursor, área superficial do suporte catalítico e atividade catalítica. No entanto, do ponto de vista da análise termodinâmica no estado de equilíbrio, P_4 é o ponto limite para a formação de carbono. É importante a observação de que não existem restrições impostas à reação de Boudouard, pois a mesma é livre para avançar tanto no sentido da formação dos reagentes como na direção de formação dos produtos, estando sujeita apenas a variação da temperatura quando a pressão é mantida constante e as frações molares de alimentação estão pré-estabelecidas.

Na Figura 6 estão destacadas em função da temperatura as evoluções das frações molares dos reagentes e produtos do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em equilíbrio químico quando a razão de alimentação foi mantida

na proporção de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15$, temperatura variando entre 673K a 1173K e pressão de 1bar. A presença do inerte argônio como diluente do meio está incluída nas evoluções mostradas no Anexo AN3 (Figuras AN3.2, AN3.3 e AN3.4).

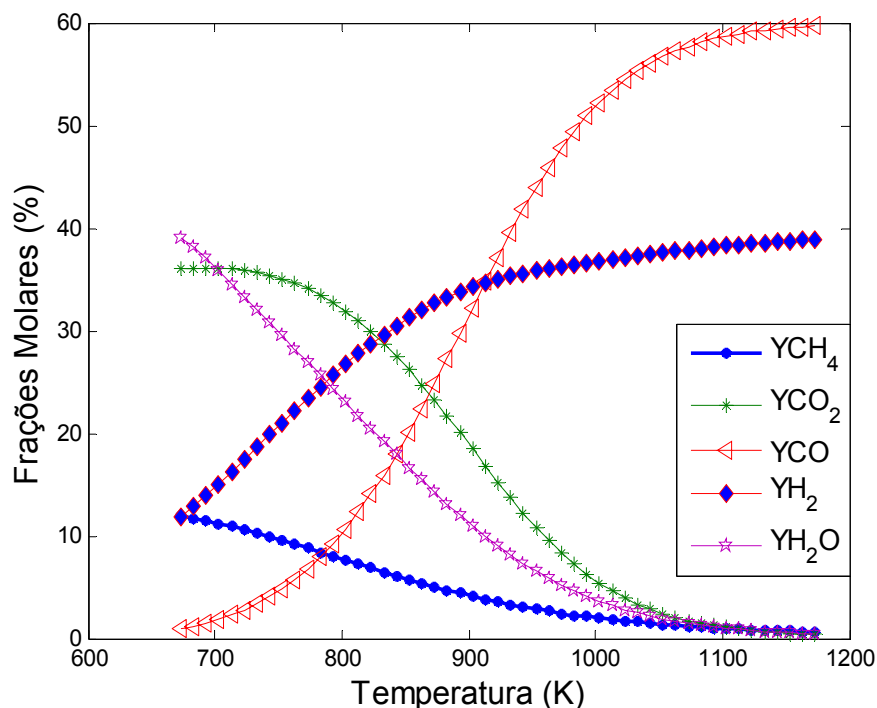


Figure 6. Evoluções das frações molares dos componentes do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15$) e pressão de 1.0 bar.

A Figura 7 exibe as evoluções dos graus de avanço das reações de decomposição catalítica do metano, reversa *water gas-shift* e reversa Boudouard no equilíbrio químico termodinâmico. Estas evoluções são provenientes de simulações considerando razão de alimentação do sistema mantida em $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = (2:3:5)$, temperatura variando de 673K a 1123K e pressão de 1 bar. As mesmas evoluções das frações molares de CH_4 , CO_2 , H_2 , CO , H_2O em equilíbrio químico estão mostradas na Figura 8 e são também exibidos na Figura A3.3 (Anexo A3) destacando a diluição devido à presença do gás inerte Argônio. Constatou-se também, através das curvas representadas, que o aumento da razão de alimentação dos reagentes metano e dióxido de carbono, provocou diminuição das suas conversões, enquanto que a razão de H_2/CO foi mantida em 0,65.

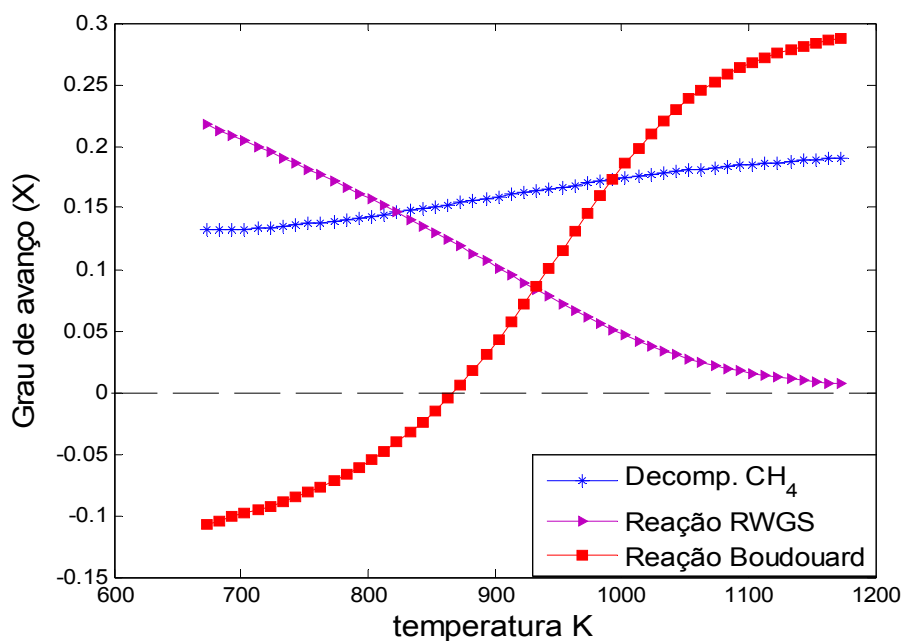


Figura 7. Evoluções dos graus de avanço das etapas reacionais (R_1 , R_2 , R_3) do processo de reforma seca do metano em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:5$) e pressão de $1,0\text{ bar}$.

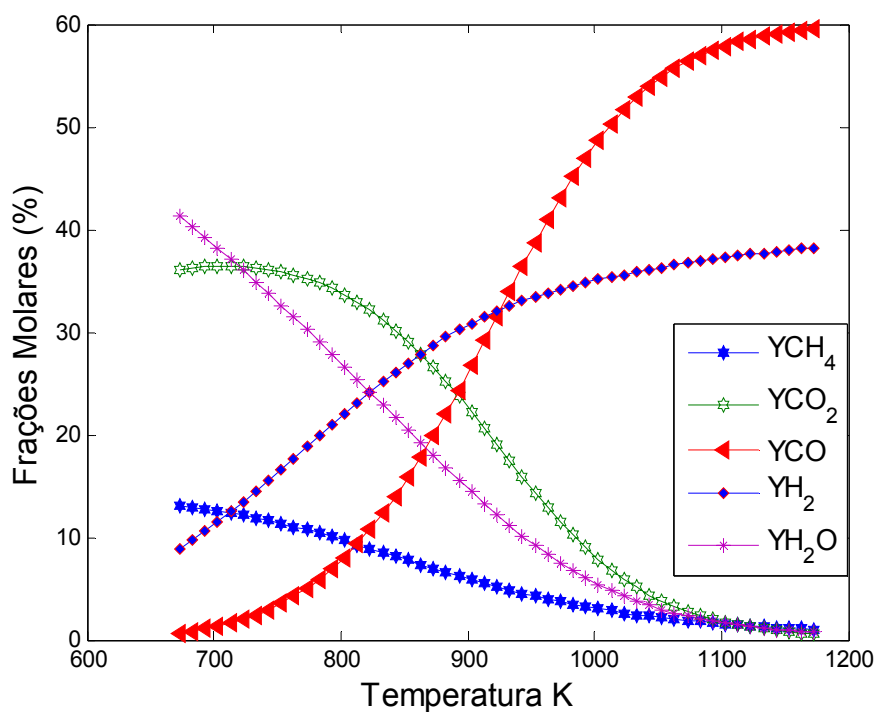


Figure 8. Evoluções das frações molares dos componentes do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:5$) e pressão de 1.0 bar .

Uma terceira simulação com uma razão de alimentação de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = (2:2:1)$, isto é, uma carga de alimentação equivalente a 40% de CH_4 , 40% de CO_2 e 20% de gás inerte foi realizada. A escolha dessa razão de alimentação foi proposital, para efeito de comparação com os dados apresentados na literatura para essas condições operacionais. Na Figura 9 estão evidenciadas as evoluções dos graus de avanço das reações de decomposição catalítica do metano, reação reversa *water gas-shift* e da reação reversa de Boudouard. Observa-se o elevado nível térmico do ponto de interseção das curvas correspondentes às evoluções das reações de decomposição do metano e da reação reversa de Boudouard. Fica evidente que a reação reversa de Boudouard, responsável pelo consumo do carbono gerado na decomposição de metano avança pouco além do equilíbrio entre essas duas reações, além do que, o ponto de equilíbrio foi deslocado para temperaturas em torno de 1173,15K. Assim, alimentações ricas em CH_4 são formadoras de coque. Na Figura 10 estão destacadas as evoluções das frações molares dos reagentes e produtos da reforma do metano com dióxido de carbono, simulados para a razão de alimentação de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = (2:2:1)$. A presença do gás inerte, o qual, age como um diluente, está incluída nas evoluções representadas na Figura A3.4 (Anexo A3).

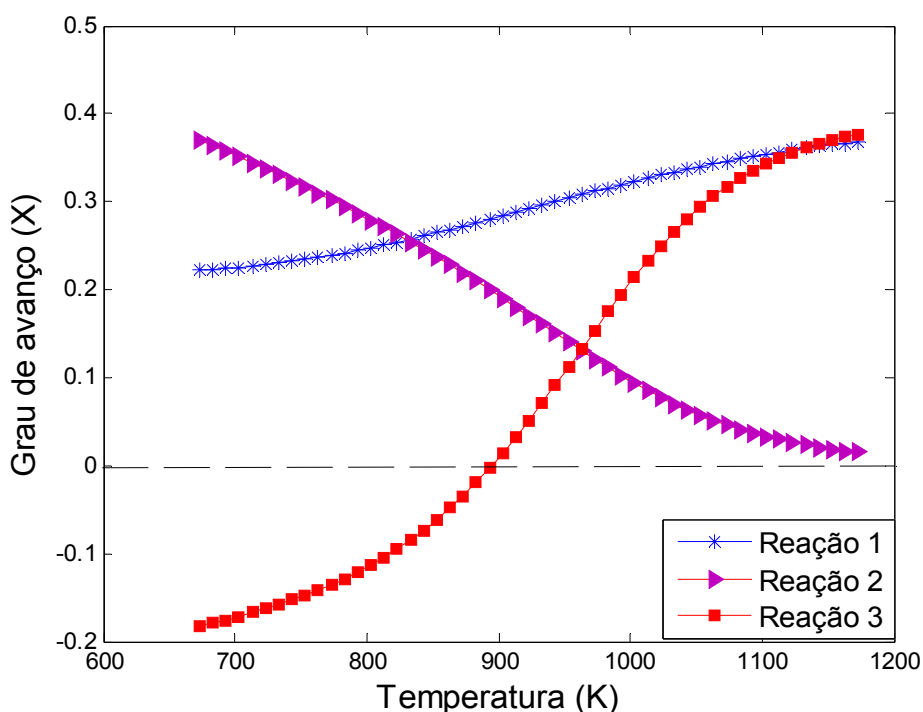


Figura 9. Evoluções dos graus de avanço das etapas de reação (R_1 , R_2 , R_3) em função da temperatura. $T = 673,15\text{K}$ a $1173,15\text{K}$; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:2:1)$ e pressão de 1.0 bar.

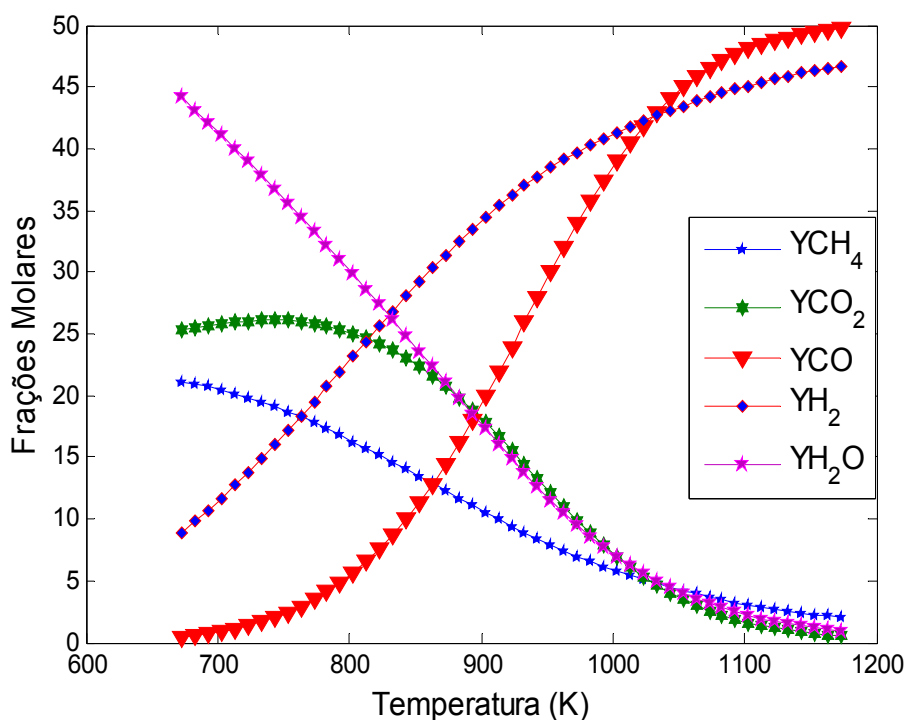


Figura 10. Evoluções das frações molares dos componentes das etapas de reação (R₁, R₂, R₃) em função da temperatura. T = 673.15K a 1173.15K; razão de alimentação de (CH₄:CO₂:Ar = 2:2:1) e pressão de 1.0 bar.

3.6.4 Avaliação das Evoluções das Variáveis Operacionais do Processo

Para fins de análise operacional do processo as conversões do metano e do dióxido de carbono foram definidas de acordo com as Equações 61 e 62, respectivamente.

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{N_{CH_4}^i - N_{CH_4}^f}{N_{CH_4}^i} \times 100 \quad (61)$$

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{N_{CO_2}^i - N_{CO_2}^f}{N_{CO_2}^i} \times 100 \quad (62)$$

O rendimento do hidrogênio (Rend_{H₂}) foi calculado com base na alimentação dos reagentes limitantes e predominantes na alimentação do reator, isto é, o CH₄ e

CO₂. Esses dois componentes estão diretamente envolvidos na produção de hidrogênio via reação de decomposição do metano e reação reversa *water gas-shift*. O rendimento em gás de síntese (Rend_{GS}) foi calculado de forma análoga ao rendimento do hidrogênio, no entanto, neste cálculo foi considerada a molécula do gás de síntese (CO+H₂).

$$\text{Rend}_{H_2}(\%) = \frac{N_{H_2^f}}{N_{CH_4^i} + N_{CO_2^i}} \times 100 \quad (63)$$

$$\text{Rend}_{(H_2+CO)}(\%) = \frac{N_{H_2^f} + N_{CO^f}}{N_{CH_4^i} + N_{CO_2^i}} \times \frac{100}{2} \quad (64)$$

As seletividades do hidrogênio e do gás de síntese foram calculadas com base nas Equações 65 e 66.

$$\text{Selet}_{H_2}(\%) = 100 \frac{N_{H_2^f}}{N_{H_2^f} + N_{CO^f} + N_{H_2O^f}} \quad (65)$$

$$\text{Selet}_{(H_2+CO)}(\%) = 100 \frac{N_{H_2^f} + N_{CO^f}}{N_{H_2^f} + N_{CO^f} + N_{H_2O^f}} \quad (66)$$

Nas Figuras 11, 12 e 13 estão exibidas as evoluções das conversões do metano e do dióxido de carbono obtidas a partir das simulações numéricas via solução das Equações 61 e 62 quando as razões de alimentação foram mantidas em CH₄:CO₂:Ar = 2:3:15, CH₄:CO₂:Ar = 2:3:5, CH₄:CO₂:Ar = 2:2:1, temperatura variando entre 673,15K até 1173,15K e pressão constante de 1 bar. Observam-se baixas conversões do dióxido de carbono em menores temperaturas, enquanto que, as conversões do metano atingiram patamares da ordem de 60% a 70% mesmo quando a temperatura está próxima dos 673K. Desta forma, tem-se que em menores temperaturas de operação a decomposição catalítica do metano é predominante. Por outro lado, a conversão do dióxido de carbono atinge níveis ligeiramente mais elevados do que a conversão do metano quando a temperatura se eleva acima dos 1100K. Neste domínio as conversões de ambos são superiores a 95%, chegando a

níveis da ordem de 97,50, 96,65, 95,51 e 98,84, 98,09 e 97,89 na saída do reator para o CH_4 e CO_2 em cada razão de alimentação, respectivamente.

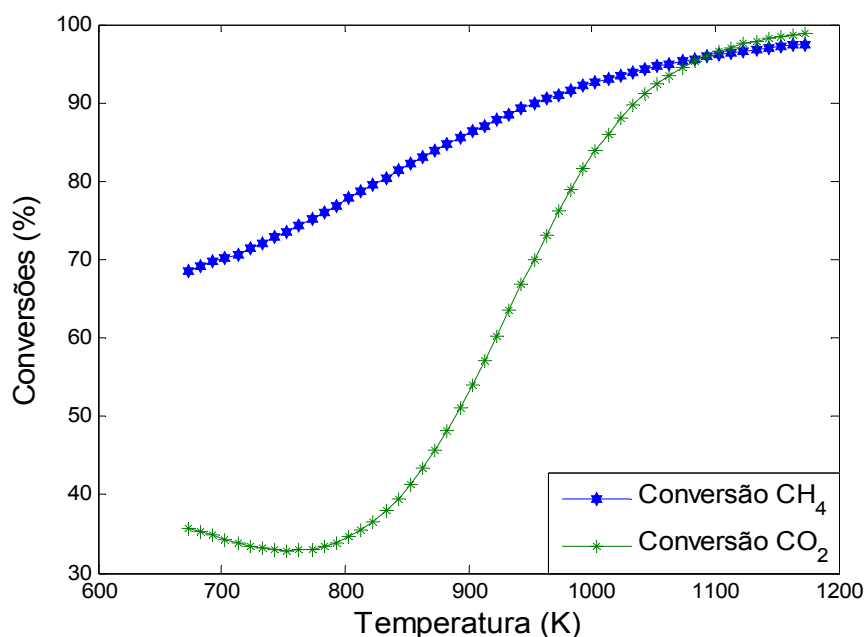


Figura 11. Conversões do metano e do dióxido de carbono em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15)$ e pressão de 1.0 bar.

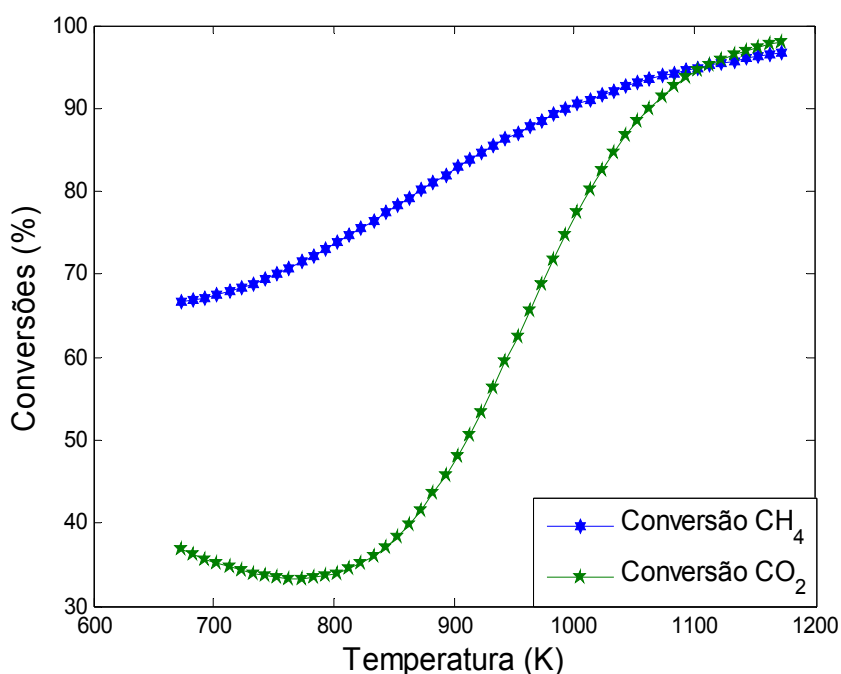


Figura 12. Conversões do metano e do dióxido de carbono em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:5)$ e pressão de 1.0 bar.

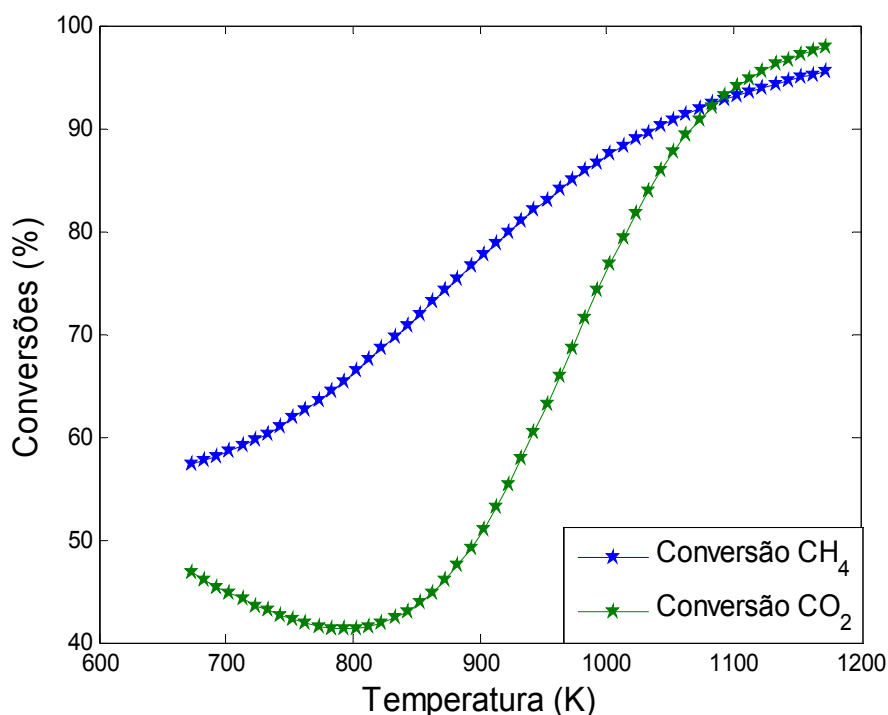


Figura 13. Conversões do metano e do dióxido de carbono em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:2:1)$ e pressão de 1.0 bar.

As Figuras 14, 15 e 16 destacam as evoluções dos perfis de rendimento e seletividade em hidrogênio e gás de síntese de acordo com as simulações numéricas via solução das Equações 65 e 66 quando as razões de alimentação foram de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = (2:3:15)$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = (2:3:5)$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = (2:2:1)$, temperatura variando entre $673,15\text{K}$ até $1173,15\text{K}$ e pressão constante de 1 bar. Os rendimentos em hidrogênio e gás de síntese reduziram-se na medida em que a razão de alimentação foi elevada, enquanto que as seletividades praticamente não foram afetadas. Os rendimentos em hidrogênio e gás de síntese foram da ordem de 61,67% e 78,20; 50,53 e 64,63; 51,73 e 53,17 simulados para as três razões de alimentação, respectivamente. Enquanto que a seletividade em hidrogênio e gás de síntese atingiram patamares de 39,22 e 99,55; 38,81 e 99,27 e 47,98 e 98,84 em cada uma das simulações, respectivamente.

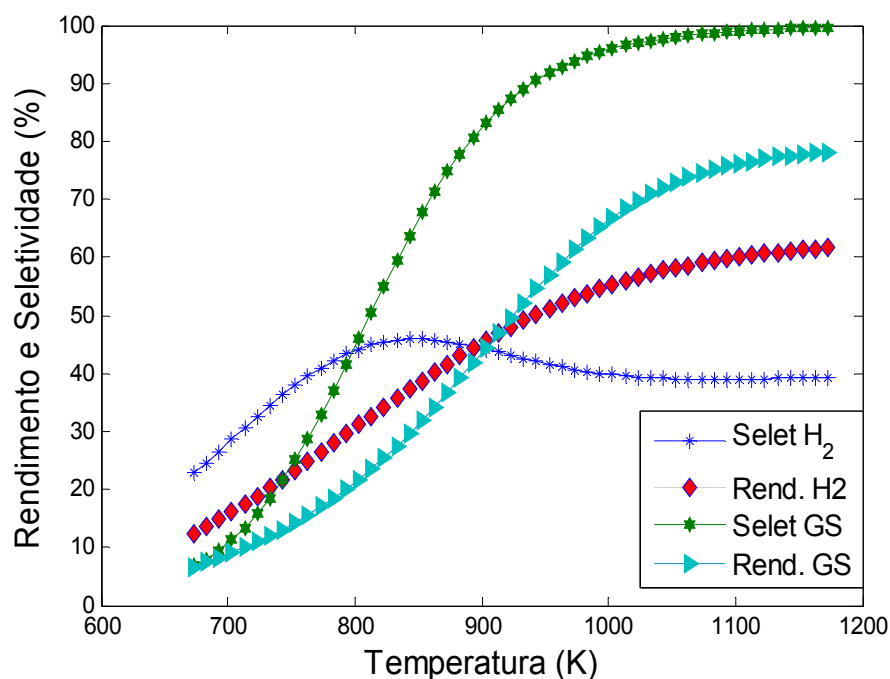


Figura 14. Rendimentos em hidrogênio e gás de síntese, e seletividade do hidrogênio em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15)$ e pressão de 1.0 bar.

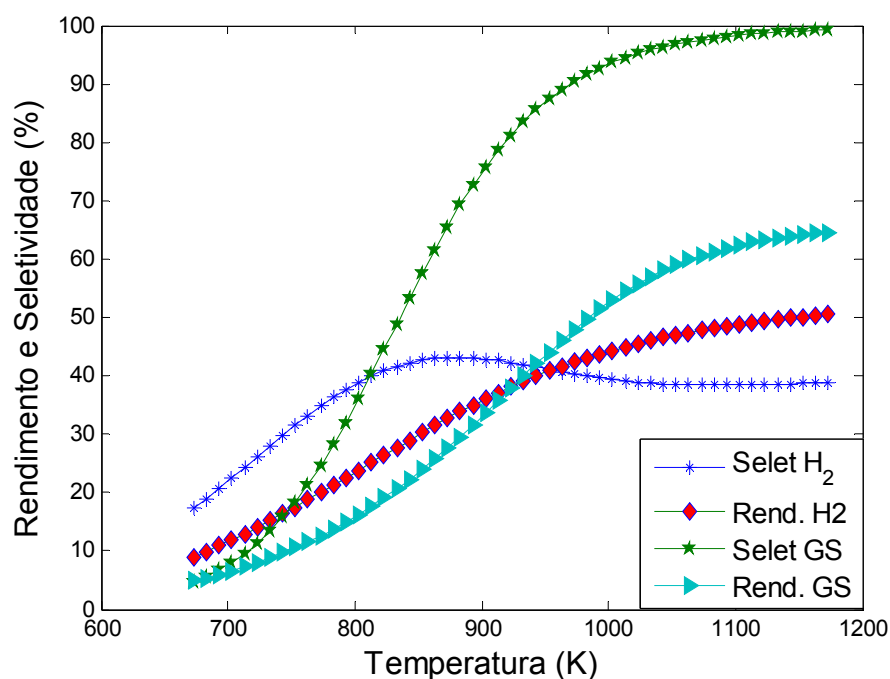


Figura 15. Rendimentos em hidrogênio e gás de síntese, e seletividade do hidrogênio em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:5)$ e pressão de 1.0 bar.

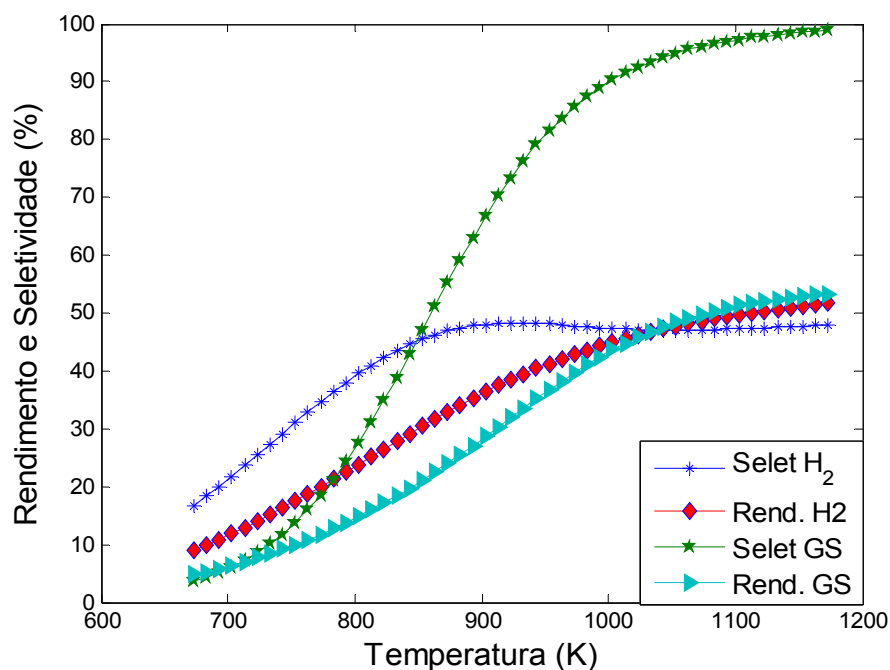


Figura 16. Rendimentos em hidrogênio e gás de síntese, e seletividade do hidrogênio em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:2:1)$ e pressão de 1.0 bar

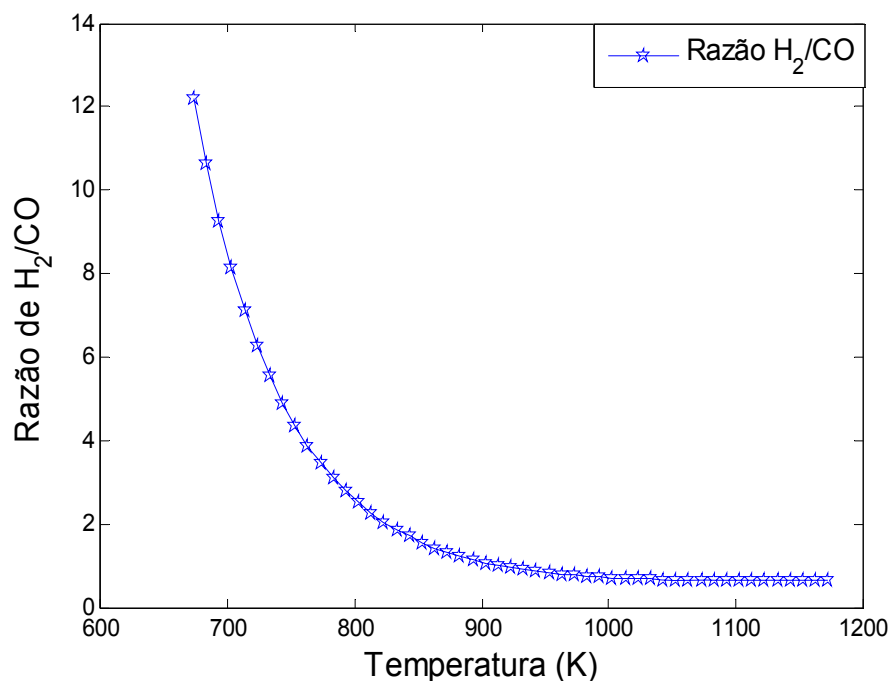


Figura 17. Razão hidrogênio-monóxido de carbono (H₂/CO) em função da temperatura. $T = 673.15\text{K}$ a 1173.15K ; razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15)$ e pressão de 1.0 bar

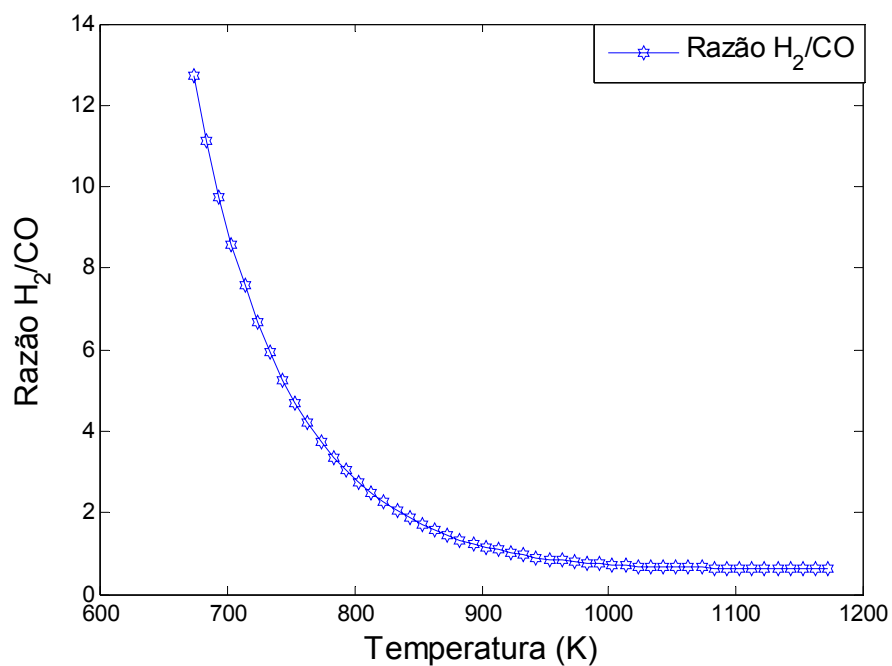


Figura 18. Razão hidrogênio-monóxido de carbono (H_2/CO) em função da temperatura. $T = 673.15K$ a $1173.15K$; razão de alimentação de ($CH_4:CO_2:Ar = 2:3:5$) e pressão de 1.0 bar

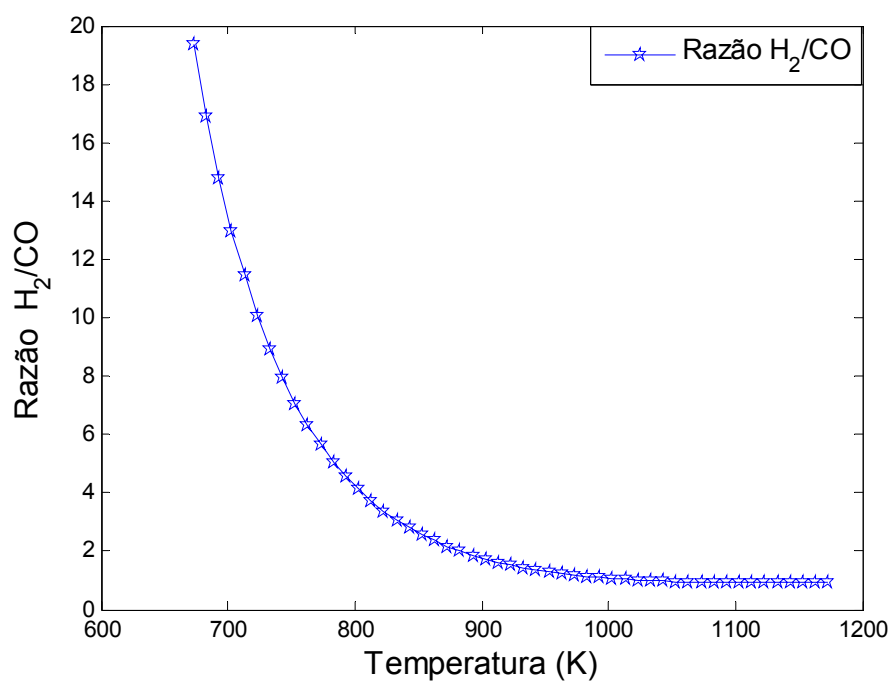


Figura 19. Razão hidrogênio-monóxido de carbono (H_2/CO) em função da temperatura. $T = 673.15K$ a $1173.15K$; razão de alimentação de ($CH_4:CO_2:Ar = 2:2:1$) e pressão de 1.0 bar.

As razões de H_2/CO também foram calculadas nas respectivas simulações com as razões de alimentação de $CH_4:CO_2:Ar = (2:3:15)$, $CH_4:CO_2:Ar = (2:3:5)$, $CH_4:CO_2:Ar = (2:2:1)$, temperatura variando entre 673,15K até 1173,15K e pressão constante de 1 bar, cujas evoluções estão apresentadas nas Figuras 17, 18 e 19. Os valores numéricos das razões de H_2/CO obtidas para cada razão de alimentação foram de 0,65, 0,64 e 0,94.

Desta forma, as composições de equilíbrio químico das misturas efluentes do processo de reforma do metano com dióxido de carbono, previstas em função da temperatura são influenciadas pela composição de alimentação do sistema.

Os resultados obtidos neste trabalho com a razão de alimentação de $CH_4:CO_2:Ar = (2:2:1)$, foram comparados com outros resultados de simulações apresentados na literatura para a reação de reforma do CH_4 com CO_2 empregando a mesma razão de alimentação (ÁVILA-NETO et al., 2008; AKPAN et al., 2007).

Os resultados obtidos no presente trabalho divergiram dos resultados apresentados pelos citados autores. A principal causa desta divergência deve-se ao fato de que eles realizaram suas simulações levando em conta apenas as presenças das espécies químicas CH_4 , CO_2 , CO e H_2 . No entanto, estas espécies químicas estão presentes apenas na reação global de reforma do CH_4-CO_2 . É importante destacar que a reação global (reação 1) de reforma do metano com dióxido de carbono não constitui etapa única do processo. Evidências experimentais indicam a ocorrência das reações paralelas reversa *water gas-shift* (reação 2) e da reação de gasificação do coque (reação 8) como reações independentes quando a reação global é escolhida. Tais fatos estão de acordo com o que foi apresentado no conjunto de reações independentes (Equação 15), obtido pelo método de Aris (ARIS, 1965). Confirmações nesta direção estão apresentados em outros trabalhos reportados na literatura (MARK, MARK, MAIER, 1997; NEINE, PANT DHINGRA, 2006). Deste modo, observa-se que os autores Ávila-Neto et al. (2008) e Akpan et al. (2007) deixaram de incluir a espécie química H_2O em suas simulações, e concomitantemente, suprimiram as duas reações paralelas que ocorrem no processo de reforma seca do metano. Assim sendo, as simulações apresentadas pelos citados autores não podem servir de parâmetro para efeito de comparação com as simulações apresentadas no presente trabalho.

3.6.5 Resultados Experimentais e Comparações com Predições no Equilíbrio

Resultados experimentais obtidos em reator de leito fixo permitiram o cálculo dos graus de avanço das reações e as frações molares de cada uma das espécies químicas presentes no sistema reacional. Empregando-se a definição de grau de avanço de reação (Equação 26) e aplicando essa definição a cada uma das três reações independentes do processo de reforma do metano com dióxido de carbono obtém-se o conjunto de Relações de 67 a 72.

$$N_{CH_4}^f = N_{CH_4}^o - X_1 \quad (67)$$

$$N_{CO_2}^f = N_{CO_2}^o - X_2 - X_3 \quad (68)$$

$$N_{CO}^f = 0 + X_2 + 2X_3 \quad (69)$$

$$N_{H_2}^f = 0 + 2X_1 - X_2 \quad (70)$$

$$N_{H_2O}^f = 0 + X_2 \quad (71)$$

$$N_{Carbon}^f = 0 + X_1 - X_3 \quad (72)$$

Na Figura 20 estão representados os graus de avanço (X_1 , X_2 e X_3), originados das medidas nas condições estacionárias praticadas em reator de leito fixo, e aqueles calculados segundo as previsões do modelo, sob condições de equilíbrio termodinâmico. Cada uma das três etapas de reação independentes está representada, identificadas como a decomposição catalítica do metano (X_1), a reação reversa Boudouard (X_3) e a reação reversa *water gas-shift* (X_2).

As evoluções dos graus de avanço preditos e experimentais mostrados na Figura 20 indicam os seguintes comportamentos:

- a reação de decomposição catalítica do metano opera mais próximo do equilíbrio químico, tendendo para ele em temperaturas mais elevadas;

- a reação reversa de Boudouard opera bem abaixo do nível do equilíbrio químico, diminuindo um pouco esta diferença de nível em relação ao estado de equilíbrio em temperaturas mais elevadas;

- a reação reversa *water gas-shift* opera no equilíbrio em quase toda faixa de temperatura.

Adicionalmente, está evidenciado na Figura 20, como era de se esperar, que a elevação da temperatura favoreceu a redução da formação de coque no processo, isto fica evidenciado quando se observa que os níveis do grau de avanço da reação reversa de Boudouard ficam bem acima dos níveis do grau de avanço da reação de decomposição do metano, tanto para a simulação no equilíbrio quanto para os níveis obtidos experimentalmente. A elevação da temperatura reduz também a formação de água gerada no processo, aumentando assim, a razão H_2/CO e conseqüentemente, o rendimento em hidrogênio, como prevê a termodinâmica.

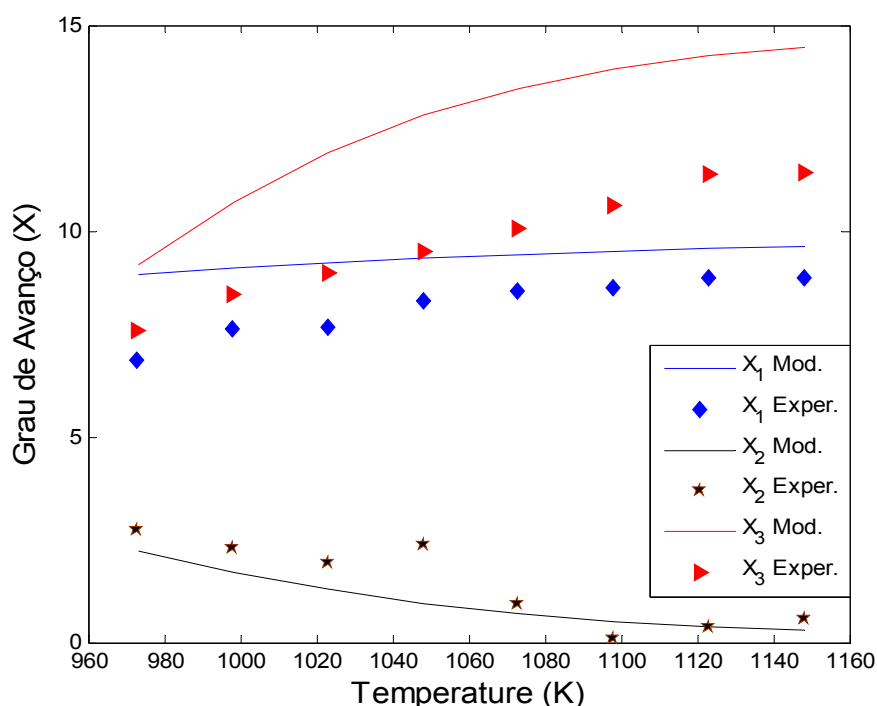


Figure 20. Evoluções dos graus de avanço do processo de reforma do CH_4-CO_2 . Simulações nas condições de equilíbrio termodinâmico e resultados operacionais. Decomposição catalítica do metano (X_1), reação reversa water gas-shift (X_2), reação reversa de Boudouard (X_3). Condições: $T = 973,15\text{ K a } 1148,15\text{ K}$; razão de alimentação $CH_4:CO_2:Ar = (2:3:15)\text{ v/v}$ e pressão constante de 1 bar.

Na Figura 21 se expressam as evoluções das frações molares dos componentes presentes no meio de reação do processo de reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ em função da temperatura, obtidas experimentalmente e segundo as previsões com base no equilíbrio termodinâmico. No Anexo AN3, estas mesmas evoluções estão representadas, incluindo a presença do gás inerte argônio. Os comportamentos das evoluções das frações molares dos reagentes e produtos na alimentação e na saída do reator em função da temperatura estão mostrados nas Figuras 21, enquanto a Figura 22 destaca o comportamento dos reagentes CH_4 , CO_2 e argônio e a Figura 23 mostra as evoluções do H_2 , CO e H_2O . Os resultados indicados no conjunto das Figuras de 21 a 23 mostram as evoluções experimentais próximas àquelas previstas para as condições de equilíbrio químico, particularmente a partir da temperatura de 1023K. Os resultados quantitativos das etapas simuladas e experimentais estão listados na Tabela AN3.1 do Anexo AN3.

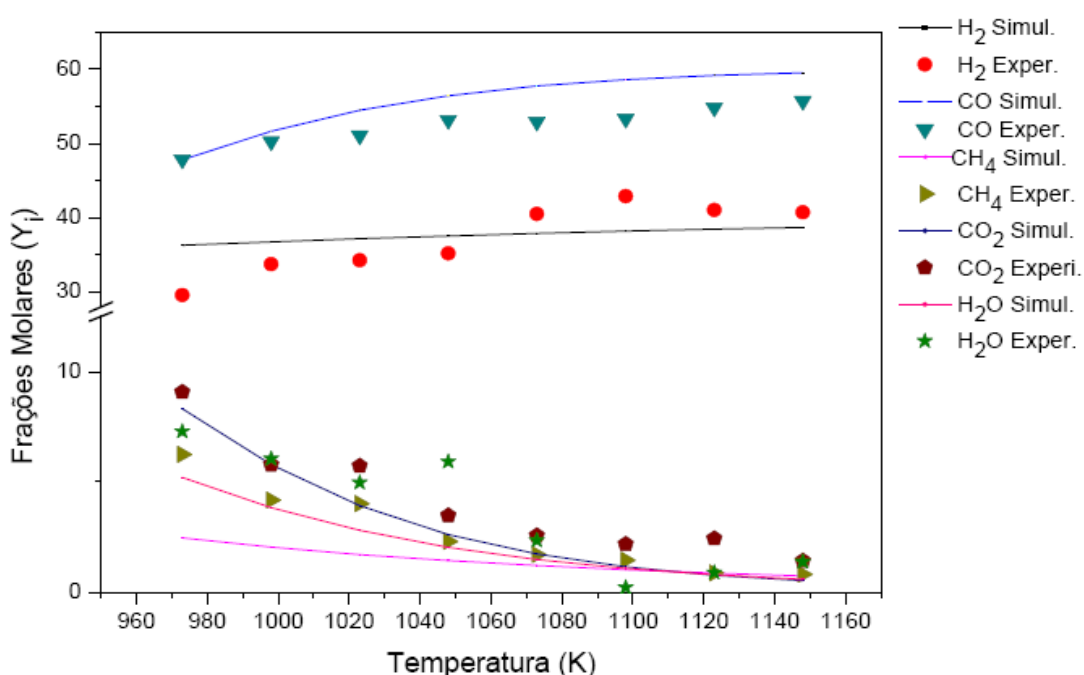


Figure 21. Evoluções das frações molares dos reagentes e produtos em função da temperatura. $T = 973 \text{ K}$ a 1148 ; razão de $\text{CH}_4\text{:CO}_2\text{:Ar} = (2\text{:}3\text{:}15) \text{ v/v}$; $P = 1,0 \text{ bar}$.

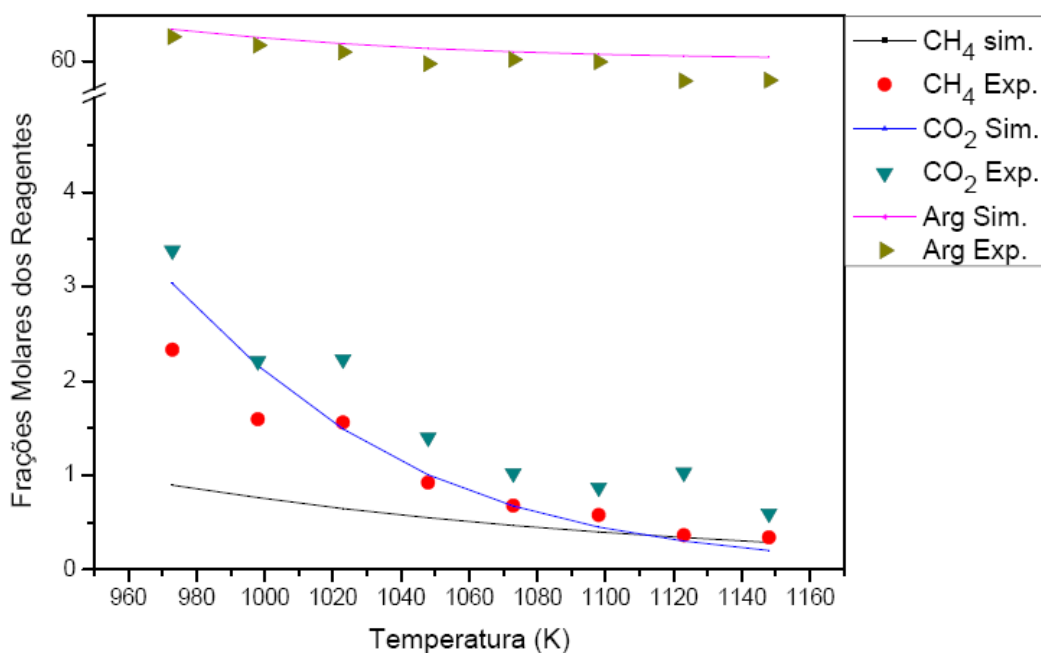


Figure 22. Evoluções das frações molares dos reagentes em função da temperatura. T = 973 K a 1148; razão de CH₄:CO₂:Ar = (2:3:15) v/v; P = 1,0 bar.

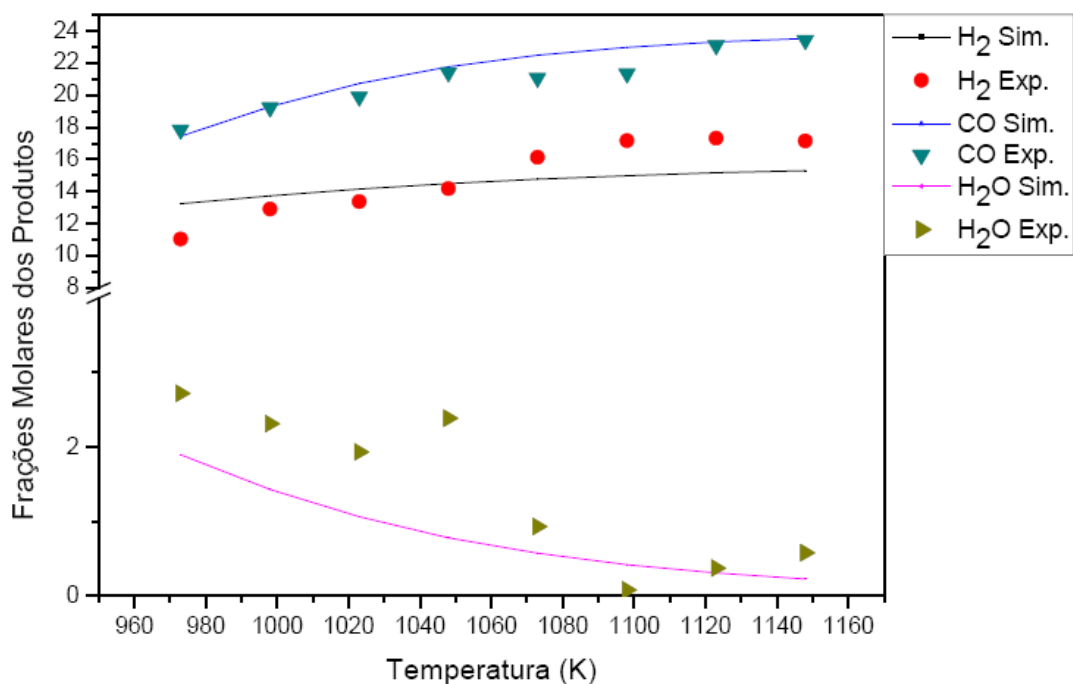


Figure 23. Evoluções das frações molares dos reagentes e produtos em função da temperatura. T = 973 K a 1148; razão de CH₄:CO₂:Ar = (2:3:15) v/v; P = 1,0 bar.

Considerando a possibilidade de se operar o processo de reforma o mais próximo possível das condições de equilíbrio, propõe-se uma avaliação do posicionamento relativo entre as variáveis dos meios reacionais provenientes das operações do processo realizadas e aquelas previstas pelas equações do equilíbrio termodinâmico. Para tal fim estimou-se um desvio médio relativo (DMR %, Equação 73) entre os valores experimentais (Experimentais) e aqueles calculados com base no equilíbrio (Simulado).

$$DMR(\%) = \frac{\sum_{i=973K}^{1148K} \left| \left(\frac{Exper - Simul}{Exper} \right) \times 100 \right|}{N} \quad (73)$$

Nas Figuras 24 e 25 estão mostradas as conversões, rendimentos e seletividades experimentais e de equilíbrio do metano e do dióxido de carbono. Aplicando-se o DMR às conversões, foram obtidos DMRs em valores reais negativos, de 5,91% e 1,43% para o metano e o dióxido de carbono, respectivamente. No que se refere aos rendimentos foram estimados DMRs em valores reais de 4,86% e 3,04%, para o hidrogênio e para o gás de síntese, respectivamente.

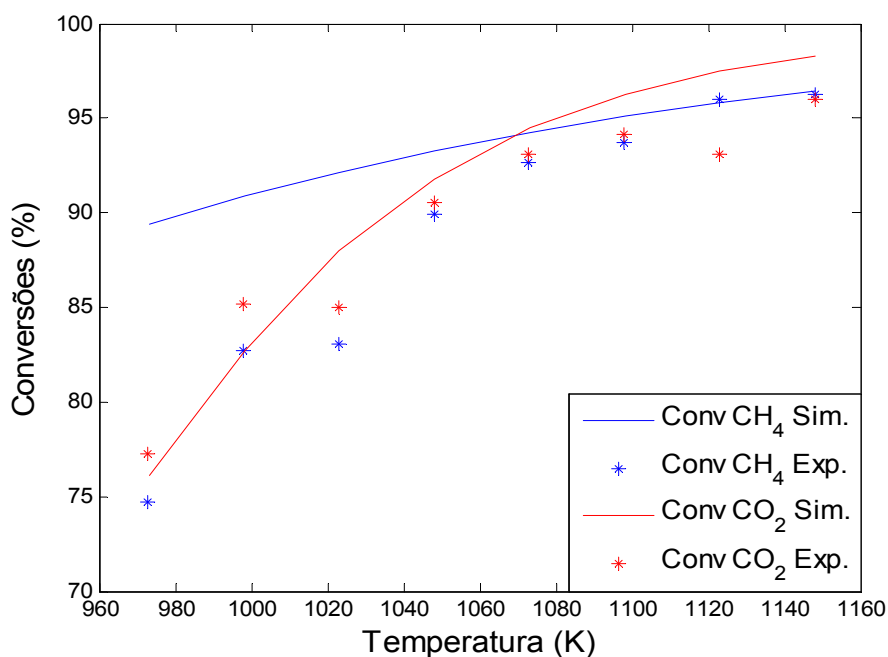


Figura 24. Evoluções das conversões dos reagentes em função temperatura T = 973 K a 1148 K; razão de CH₄:CO₂:Ar = 2:3:15; P = 1,0 bar.

A seletividade do hidrogênio ocorreu com DMR de 0,31% e com DMR real negativo de 1,74 em relação ao gás de síntese.

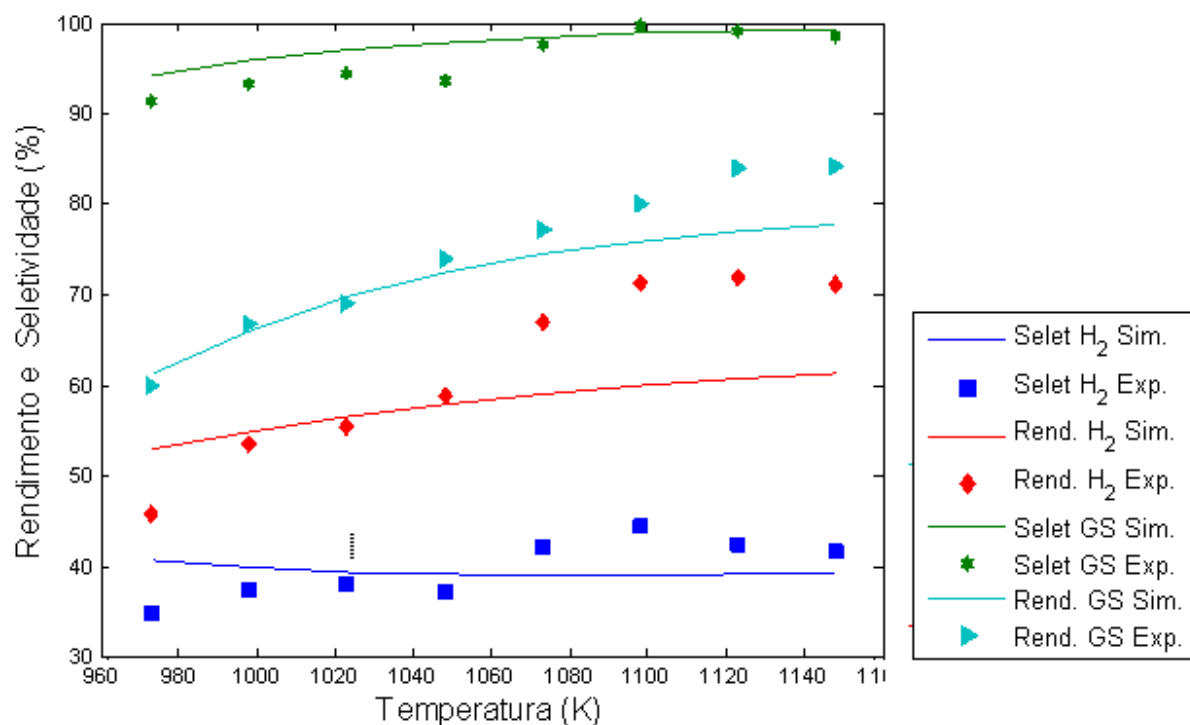


Figura 25. Evoluções das variáveis seletividade e rendimento em H₂ e gás de síntese em função da temperatura. T = 973 K a 1148 K; razão de CH₄:CO₂:Ar = 2:3:15; P = 1,0 bar.

3.7 Conclusões

A reação de reforma do metano com dióxido de carbono foi avaliada do ponto de vista da análise termodinâmica e do ponto de vista experimental em reator de leito fixo utilizando-se o catalisador de Ni(5,64% em massa)/ γ -Al₂O₃ sob os efeitos da temperatura.

Os resultados obtidos experimentalmente mostraram-se coerentes com aqueles obtidos através da análise termodinâmica do sistema multireacional para o complexo processo de reforma seca do metano. Foram evidenciados os efeitos da temperatura sobre o processo de reforma do CH₄-CO₂, tendo-se em vista à minimização da formação de carbono e maximização da produção de gás de síntese.

A análise termodinâmica recorreu a um procedimento de otimização, envolvendo um conjunto de equações algébricas não lineares acopladas. Foram feitas identificações de funções objetivo, ora dependente apenas da temperatura, ora função do grau de avanço das reações independentes. Avaliaram-se os graus de avanço máximo de cada uma das reações independentes do sistema na menor temperatura possível, possibilitando o domínio dos intervalos ótimos de temperatura de operação da reforma do CH₄ com CO₂.

As predições termodinâmicas foram comparadas às medidas experimentais, segundo operações do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fixo a 1148K e 1 bar. As conversões do metano e do dióxido de carbono foram respectivamente, de 96,29% e 96,40%; 95,99% e 98,31%, nas etapas experimentais e simuladas. O rendimento do hidrogênio com relação à alimentação dos reagentes foi da ordem de 71,23% para os testes experimentais e da ordem de 61,22% para as predições no equilíbrio. Para o gás de síntese foi atingido 84,28% de rendimento experimental e de 77,68% pelas predições termodinâmicas. A seletividade em gás de síntese foi de 98,60% nos testes experimentais e de 99,41% na simulação numérica.

As operações do processo de reforma seca do metano conduzidas em reator de leito fixo, com o catalisador de níquel, indicam transformações com produção de gás de síntese predominante, complementadas por formações de água e carbono, nas condições praticadas de temperatura, pressão e alimentação.

A redução da quantidade de água formada via reação reversa *water gas-shift*, bem como a redução da quantidade de carbono formado em função da

elevação da temperatura está em concordância com os dados reportados na literatura (ROSS, 2005;YAW e AMIN, 2005).

3.8 Referências Bibliográficas

AKPAN, E.; SUN, Y.; KUMAR, P.; IBRAHIM, H.; ABOUDHERIR, A.; IDEM, R. Kinetics, Experimental e Reactor Modeling Studies of Carbon Dioxide Reforming of Methane (CDRM) Over a New Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalyst in a Packed Bed Tubular Reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 4012-4024, 2007.

AMIN, N. A. S., YAW, T. C. Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 1789-1798, 2007.

ARIS, R. Introduction to the analysis of chemical reactors, Ed. Prentice-Hall, pp. 10-13, Englewood Cliffs, New Jersey, 1965.

ASAI, K., TAKANE, K., NAGAYASU, Y., IWAMOTO, S., YAGASAKI, E., INOUE, M. Decomposition of methane in the presence of carbon dioxide over Ni catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 5083-5088, 2008.

ÁVILA-NETO, C. N.; FRANCO, T. V.; ROMANIELO, L. L.; HORI, C. E.; ASSIS, A. J. Análise Termodinâmica das Reações de Reforma do Metano para a Produção de Hidrogênio. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ, Recife, 2008.

BILLAUD, F. G., BARONNET, F. GUERET, C. P. Thermal Coupling of methane in a Tubular Flow Reactor: Parametric Study. **Industrial Engineering Chemical e Research**, v. 32, p. 1549-1554, 1993.

CHEN, D., LODENG, R. ANUNDSKAS, A., OLSVISK, O., HOLMEN, A. Deactivation during carbon dioxide reforming of methane over Ni catalyst: microkinetic analysis. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 1371-1379, 2001.

DENHBIK, K. G. The Principles of Chemical Equilibrium: With Applications in Chemistry e Chemical Engineering, 4th ed., Ed. **Cambridge University Press**, pp. 169-172, Cambridge, 1981.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, pp. 249, Lisboa, 1987.

FISHTIK, I., ALEXEER, A., DATTA, R., GEANA, D. A thermodynamic analysis of hydrocarbon production by steam reforming of methanol via response reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, p. 31-45, 2000.

GADALLA, A. M., BOWER, B. The role of catalysts support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂. **Chemical Engineering Science**, v. 43, p. 3049-3062, 1988.

GÉRET, C., DAROUX, M., BILLAUD, F. Methane pyrolysis: Thermodynamics. **Chemical Engineering Science**, v. 52, p. 815-827, 1997.

MARK, M. F., MARK, F., MAIER, W. F. Reaction Kinetic of the CO₂ Reforming

of Methane. Chemical Engineering Technology, v. 20, p. 631-370, 1997.

NEINI, A., PANT, K. K., DHINGRA, S. C. Kinetic study of the catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-K/CeO₂-Al₂O₃ catalysts. Applied catalysis A: General, v. 308, p. 119-127, 2006.

ROSS, J. R. H. Natural gas reforming e CO₂ mitigation. Catalysis Today, v. 100, p. 151-158, 2005.

SELER, S. I. Chemical e Engineering Thermodynamics. Ed. John Wiley e Sons, pp. 264 e 532, 3rd Edition, New York, 1998.

SAINT-JUST, J., BASSET, J. M., BOUSQUET, J., MARTIN, G. A. Natural Gas: A feedstock for tomorrow. Recherche, v. 21, p. 733-738, 1999.

WANG, S., MAX LU, G. Q. Carbon Dioxide reforming of Methane To Produce Synthesiss gas over Metal Supported Catalysts: State of Art. Energy e Fuel, v. 10, p. 896-904, 1996.

YAW, T. C., AMIN, N. A. S. Analysis of carbon dioxide reforming of methane via thermodynamic equilibrium approach. Journal Teknoloi, v. 43, p. 31-50, 2005.

CAPÍTULO 4.0 FORMULAÇÃO DOS CATALISADORES DE NÍQUEL. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Resumo

Os catalisadores de níquel, com formulações previstas pelas denominações Ni(5% em massa)/ γ -Al₂O₃ e Ni(5% em massa)/ CeO₂(10%)/ γ -Al₂O₃ foram preparados pelo método da impregnação via úmida, com seqüência de calcinações e reduções. O catalisador de níquel foi preparado a partir de uma solução 0,5 molar do sal precursor Ni(NO₃)₂.6H₂O (Sigma-Aldrich 99,99%) sobre o suporte catalítico gama alumina pura (Sasol/Catapal) e sobre um óxido misto γ -Al₂O₃-CeO₂ contendo 5% e 10% de CeO₂. As amostras dos catalisadores preparados com os diferentes suportes catalíticos foram caracterizadas por medidas de propriedades texturais, pelo método (BET), difração de Raio-X (XRD), análise termogravimétrica (TGA) e (DTGA), redução a temperatura programada (TPR), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise granulométrica de grãos a laser (AGL), análise química elementar (AQE), espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e fluorescência de Raio-X (XRF).

4.1 Introdução

As operações dos processos industriais de geração de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) via reformas catalíticas ou para a produção de hidrogênio recorrem ao uso de catalisadores metálicos suportados. O uso de metais nobres como a platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh) e rutênio (Ru) têm sido intensamente investigados, tendo em vista seus potenciais em atividade e seletividade para as produções de monóxido de carbono e hidrogênio (SANTOS, 2005). Os catalisadores utilizados industrialmente nos processos de reforma do metano são predominantes nas fases níquel (Ni) e/ou suportadas em Al_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, sílica, titânio, zeólitas e perovskitas (ZHANG e VERYKIOS, 1996).

A gama alumina tem sido amplamente utilizada como suporte catalítico por apresentar uma estrutura policristalina com elevada área superficial. Embora amplamente utilizada, os dados disponíveis sobre a estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ainda são bastante contraditórios. A maioria dos autores definem essas estruturas como um espinélio com defeito, sendo muito próxima da estrutura do espinélio do MgAl_2O_4 (ANSELL et al., 1997; BERNARDI et al., 2004; BRONSKI e GAROFALINE, 1993; BOZZOLO et al., 1999). Este tipo de espinélio apresenta 24 cátions e 32 ânions numa célula unitária cúbica. Os íons oxigênio estão organizados de forma compacta, com os átomos de magnésio ocupando os sítios tetraédricos e os íons de alumínio ocupando os sítios octaédricos. Desta forma, na estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, os íons Al^{3+} ocupam tanto posições catiônicas tetraédricas como octaédricas na estrutura cúbica compacta de oxigênios (AUROUX e GERVASINE, 2003; CASTRO, 2005). A Figura 1 apresenta uma célula unitária do espinélio de MgAl_2O_4 destacando as posições no espaço dos átomos de oxigênio, magnésio e alumínio numa célula unitária cúbica (STREITZ, 1999).

A céria (CeO_2) apresenta propriedades bem características como suporte catalítico, podendo afetar a dispersão dos metais e promover a redução e a oxidação de fases dos metais nobres. Possui a importante propriedade de estocar oxigênio e ativar moléculas dos elementos metano e dióxido de carbono. Por apresentar baixas áreas superficiais, a céria tem sua utilização praticada nas formas de óxidos mistos, como é o caso da $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, constituindo linha de desenvolvimento de novos materiais catalíticos. Nesta direção, são combinadas as propriedades de elevada área superficial da alumina com as propriedades próprias da céria (TROVARELLI, 1996; WANG e LU, 1988; DONG et al., 2002).

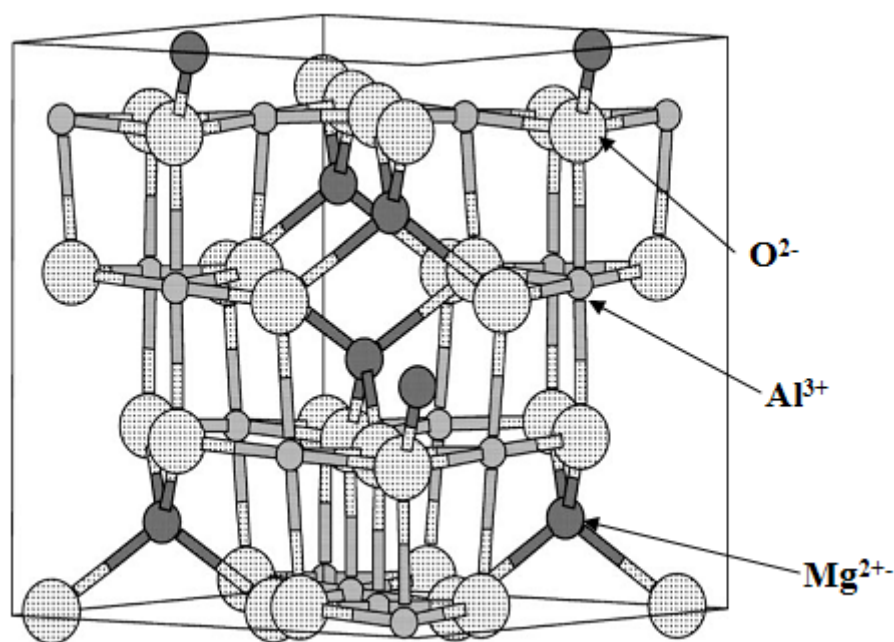


Figura 1. Célula unitária do espinélio de MgAl_2O_4 mostrando o arranjo dos átomos de oxigênio, magnésio e alumínio (STREITZ, 1999).

Aspectos inerentes às contribuições da céria, destacando-se dentre elas as formas como atua nos óxidos mistos e influencia as propriedades do suporte e do próprio metal, incorrendo sobre a atividade catalítica e a estabilidade das reações envolvidas nos processos catalisados (TROVARELLI, 1996).

Constata-se no cenário atual de conversão do gás natural o contexto que envolve o desenvolvimento de novos catalisadores ativos e seletivos para produções de hidrogênio e monóxido de carbono, e resistentes às formações de coque, via deposições de carbono, nos processos de reforma do metano. Desta forma, o presente trabalho inclui nos seus objetivos o desenvolvimento de catalisadores de níquel suportados em um óxido de alumina de forma gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e em um óxido misto, na forma ($\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

4.2 Metodologia Experimental de Formulação e Padronização do Suporte Catalítico

As amostras de gama alumina em pó (Sasol) empregadas no presente trabalho possuem pureza de 97,2%, área superficial (S_{BET}) de 196 m²/g, massa específica de 0,60 g/cm³ e 0,69 g/cm³, diâmetro médio do poro de 70 µm e 86 µm para as amostras dos lotes SP 1020 e C 1616, respectivamente. As amostras de gama alumina foram tratadas termicamente na temperatura de 900°C, durante 60 minutos em forno elétrico tubular equipado com termopar interno e controlador linear de temperatura. A taxa de aquecimento foi de 10°C por minuto sob fluxo constante de 1800 cm³/min de argônio para uma massa de 770g de alumina. Após o tratamento térmico verificou-se uma perda de massa de cerca de 5% em peso da amostra de gama alumina, com evidências de desidroxilação. A etapa de tratamento térmico da gama alumina utilizada como suporte catalítico tem como objetivo garantir estabilidade de suas características físicas texturais, quando submetida aos processos térmicos de preparação do catalisador e reativos, bem como promover a eliminação de materiais voláteis incorporado a este material durante as etapas reacionais.

Os catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ formulados no presente trabalho foram utilizados no processo de reforma do metano com dióxido de carbono, em operações desenvolvidas em reator de leito fluidizado. Características inerentes às operações exigiram tamanhos definidos das partículas, indicadas segundo distribuição granulométrica do suporte catalítico.

Inicialmente, utilizou-se uma amostra de gama alumina (Degussa) em grãos, com diâmetro de poro de cerca de 3 cm, volume de poro de 0,78 cm³/g, área superficial (S_{BET}) de 105 m²/g e densidade aparente de 0,510 g/cm³. Após o processo de tratamento térmico a 900°C, durante 60 minutos, a amostra de gama alumina foi micronizada a vácuo para a obtenção de uma alumina em pó com diâmetro médio de poro em torno de 100 µm. O processo de micronização gerou um material muito fino e com uma distribuição granulométrica muito irregular, impróprio para os processos de fluidização, como pode ser visto nas Figuras 2, 3 e 4.

Diante da impossibilidade de se obter uma alumina em pó com o diâmetro dos grãos dentro das especificações desejadas para o processo de fluidização, utilizou-se o material fornecido pela Empresa Americana Sasol/Catapal, de gama alumina em pó, cujas características estão apresentadas nas Figuras 5 e 6.

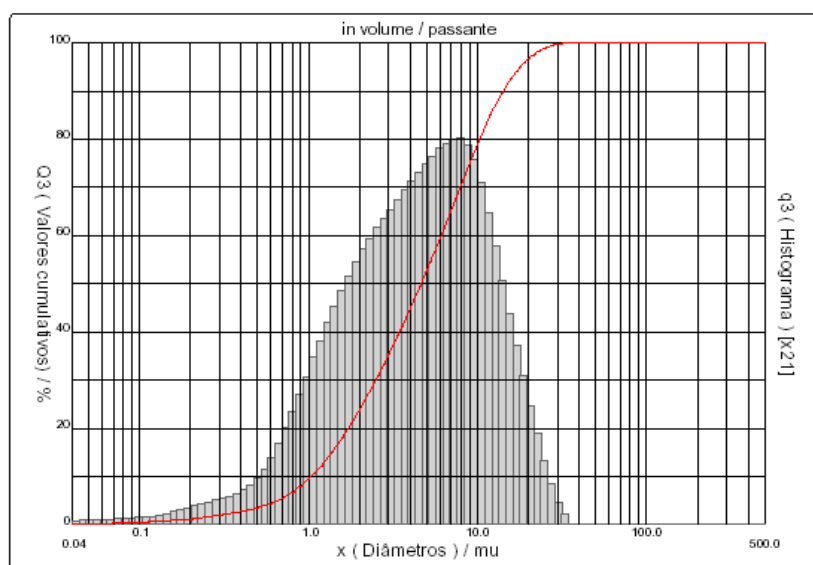


Figura 2. Primeira distribuição granulométrica da gama alumina micronizada a vácuo.

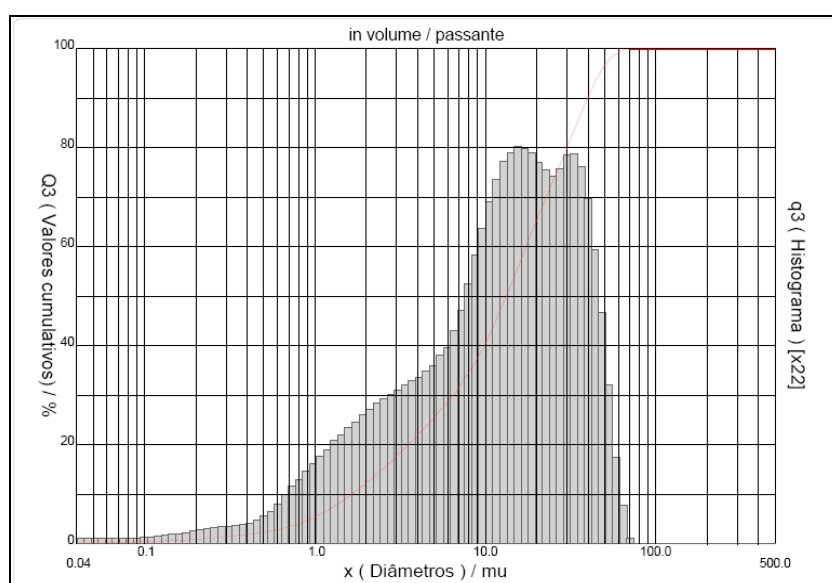


Figura 3. Segunda distribuição granulométrica da gama alumina micronizada a vácuo.

As amostras de gama alumina dos Lotes SP 1020 e C 1616 calcinadas foram analisadas para a medição de suas distribuições granulométricas em um equipamento do tipo Mastersizer a Laser pertencente ao Laboratório de Minas da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

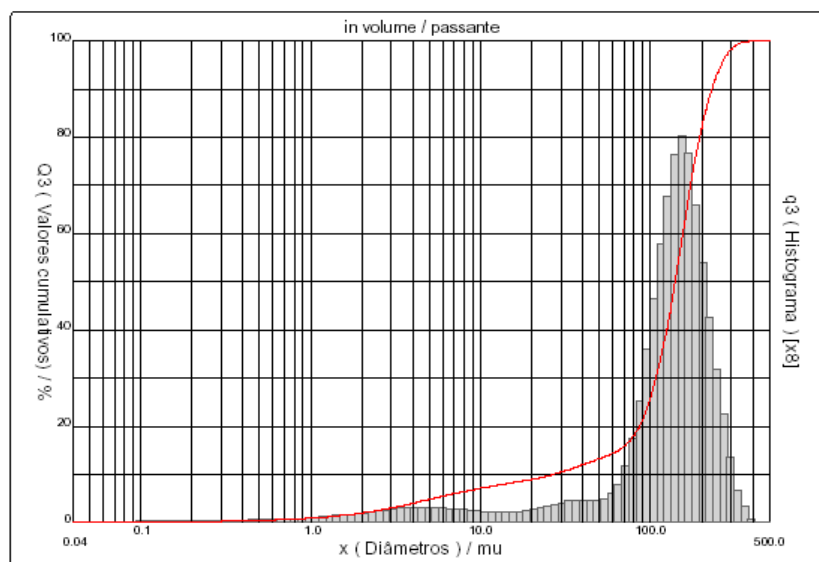


Figura 4. Terceira distribuição granulométrica da gama alumina micronizada a vácuo.

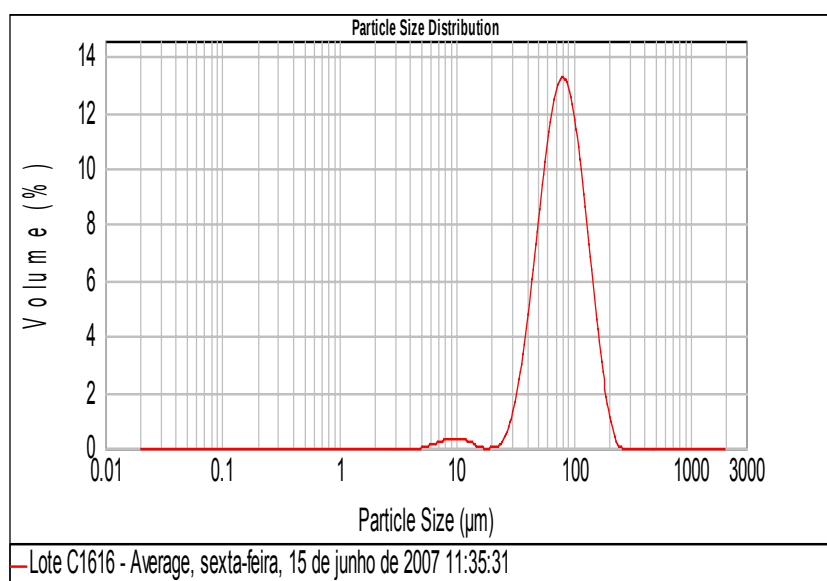


Figura 5. Distribuição granulométrica da gama alumina em pó, lote C1616 Sasol

As análises mostraram que as amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em pó da Sasol possuem partículas com ótima uniformidade de tamanho e distribuição granulométrica. Nessas condições, o material foi escolhido e utilizado como suporte catalítico durante todos os testes do processo de reforma do em reator de leito fluidizado.

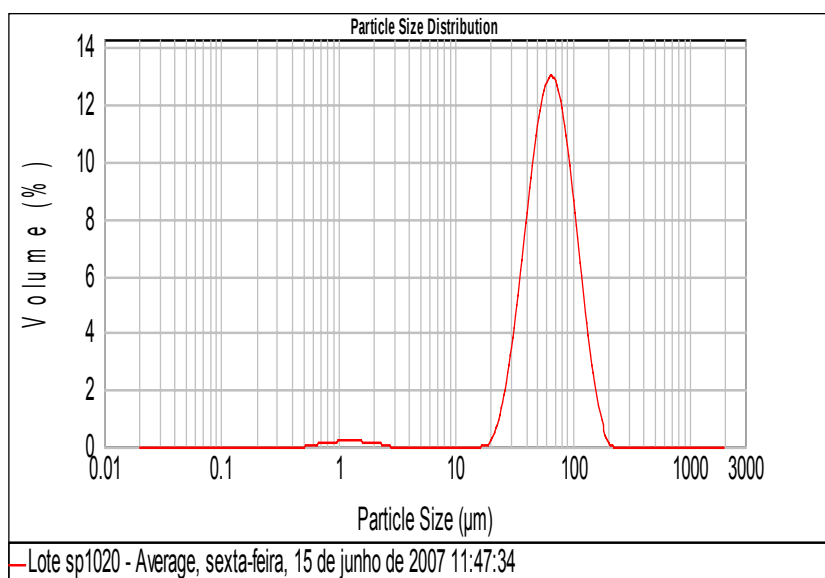


Figura 6. Distribuição granulométrica da gama alumina em pó, lote SP 1020 sasol.

Os óxidos mistos de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores de 5% e 10% em peso foi preparado pela impregnação da alumina previamente tratada nas condições citadas acima, com uma solução aquosa 0,25 molar do sal precursor de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99,00%). A gama alumina foi adicionada a essa solução e o pH da mesma foi ajustado com uma solução de hidróxido de amônio e ou ácido nítrico 1M até atingir a neutralidade. A pasta formada foi levada ao rotaevaporador e aquecida até a temperatura de 353K e impregnada durante 6 horas em vácuo de 550 mm de Hg. Após o tempo de impregnação, elevou-se a temperatura do rotaevaporador para a temperatura de 383K até a completa secura do material impregnado, o qual foi seco em estufa durante 12. Deste modo, as amostras do óxido misto de (5%) $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (10%) $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnado e seco foi calcinado em fluxo constante de argônio durante 6 horas na temperatura de 973K.

4.3 Metodologia de Impregnação Metálica do Suporte Catalítico

Os catalisadores de níquel Ni(5% em massa)/ γ -Al₂O₃ e Ni(5% em massa)/CeO₂-Al₂O₃ contendo 5% e 10% de óxido de cério foram preparados pela impregnação dos respectivos suportes catalíticos supracitados através do emprego de uma solução 0,25M do sal de nitrato de Ni(NO₃)₂.6H₂O (Aldrich 99,99). Os pHs das pastas formadas pelo sal precursor e pelos suportes foram ajustados com uma solução tampão de hidróxido de amônio e ou ácido nítrico 1M e em seguida levada ao rotaevaporador e impregnado durante 6 horas na temperatura de 353K, rotação constante de 60rpm e vácuo de 550 mm de Hg. Após o período de impregnação, elevou-se a temperatura do rotaevaporador para 383K até a completa secura. Cada uma das amostras dos catalisadores formulados de Ni(5% em massa)/ γ -Al₂O₃, Ni(5% em massa)/CeO₂(5%)/ γ -Al₂O₃ e Ni(5% em massa)/CeO₂(10%)/ γ -Al₂O₃ impregnados foram secos em estufa durante 12 horas. Em seguida foram calcinados em atmosfera de argônio e reduzidos com H₂ puro durante 6 horas cada uma das respectivas etapas. Após o processo de redução, cada uma das amostras dos referidos catalisadores foram passivadas com argônio durante 60 minutos na temperatura de 393K.

4.4 Mecanismo da Reação de Redução do Óxido de Níquel

O mecanismo da reação de redução do óxido de níquel com hidrogênio foi proposto de acordo com os modelos reportados na literatura para esse tipo de reação (CHEN e SHIUE, 1988), cujas equações químicas se apresentam a seguir:



Neste mecanismo, o óxido de níquel reage com o hidrogênio adsorvido sobre os sítios ativos S do catalisador para formar hidróxido de níquel, conforme a reação 2, que por sua vez, reage com outra molécula de hidróxido de níquel no passo seguinte para formar água, óxido de níquel não reagido e níquel metálico.

Em suma, o mecanismo equacionado revela a ocorrência de interações entre as duas moléculas do hidróxido de níquel, enquanto etapa controladora da reação de redução do óxido de níquel (CHEN e SHIUE, 1988).

4.5 Caracterização do Suporte Catalítico e dos Catalisadores

As amostras de gama alumina utilizada como suporte catalítico, bem como as amostras dos catalisadores formulados e empregados no presente trabalho foram analisadas e caracterizadas para a determinação de suas respectivas características físico-químicas, passíveis de associação às atividades dos sistemas preparados. Várias técnicas de caracterização foram empregadas, tais como: análise termogravimétrica e a primeira derivada da curva do (TGA/DTGA), área superficial específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), espectroscopia de absorção atômica para a determinação da quantidade de metal incorporado ao suporte catalítico, fluorescência de Raio-X (FRX), difração de Raio-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise química elementar.

4.5.1 Análises Termogravimétricas (TGA/DTGA) dos Catalisadores

As amostras de gama alumina (Sasol) empregadas como suporte catalítico no presente trabalho foram analisadas quanto a sua estabilidade térmica através de análise termogravimétrica direta (TGA/DTGA). As análises de TGA/DTGA foram realizadas no laboratório de materiais do CTGÁS, na Cidade de Natal RN e empregou-se fluxo contínuo de 60 cm³/min de ar sintético com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1000°C.

As Figuras 7, 8, 9 e 10 indicam as respectivas perdas de massa para cada uma das amostras de gama alumina inatura e após o tratamento térmico na temperatura de 900°C durante 60 minutos, taxa de aquecimento constante de 10°C/min em atmosfera de ar sintético previamente realizado. As perdas de massa verificadas através das análises de (TGA/DTGA) para cada uma das amostras de gama alumina foram de 4,83% e 3,67% para as amostras referentes ao lote C-1616 e de 6,90% e 5,62% para as amostras referentes ao lote SP-1020 inatura e após o tratamento térmico, respectivamente.

A Tabela 1 apresenta um resumo das perdas de massa de cada uma das amostras de gama alumina.

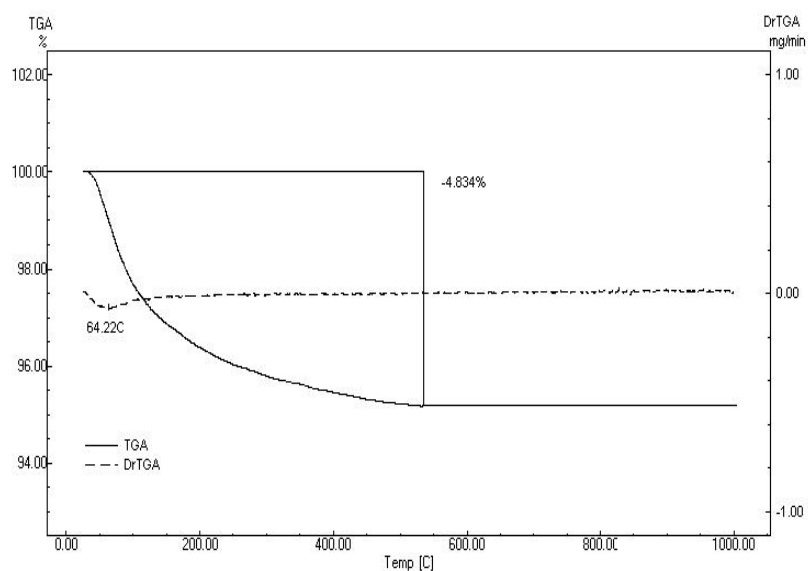


Figura 7. Análise TGA da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Lote C-1616 sem tratamento térmico.

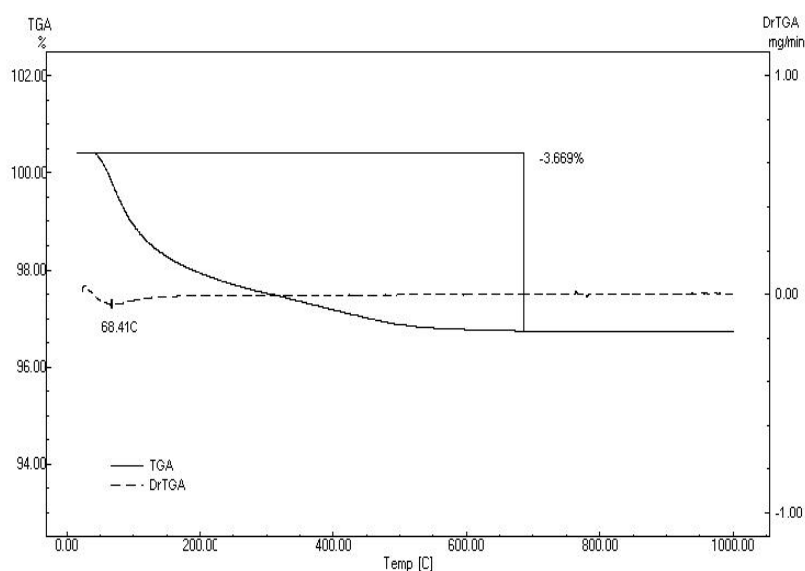


Figura 8. Análise TGA da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Lote C-1616 após tratamento térmico.

Tabela 1. Perdas de massa para cada uma das amostras de gama alumina analisadas por TGA/DTGA.

Material	Amostra	Perda de massa (%)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	C-1616 sem tratamento térmico	4,834
	C-1616 pós-tratamento térmico	3,669
	SP-1020 sem tratamento térmico	6,903
	SP-1020 pós-tratamento térmico	5,615

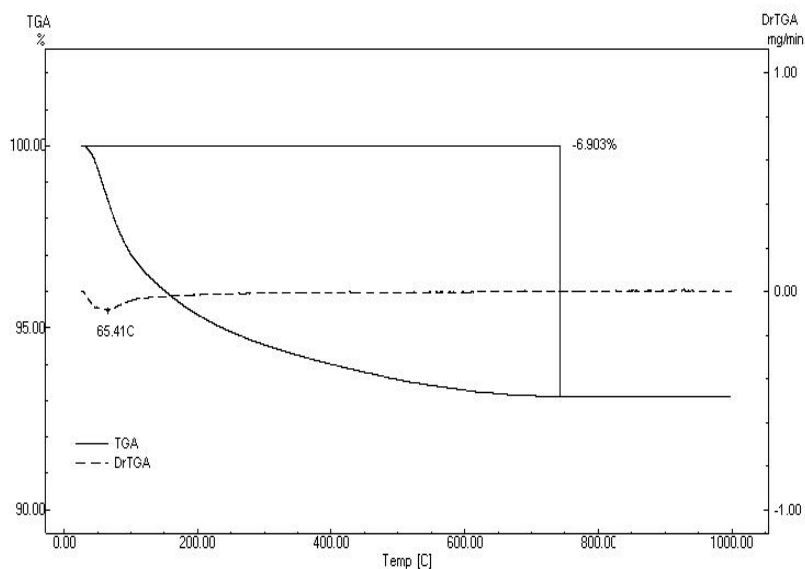


Figura 9. Análise TGA da γ -Al₂O₃ Lote SP 1020 sem tratamento térmico.

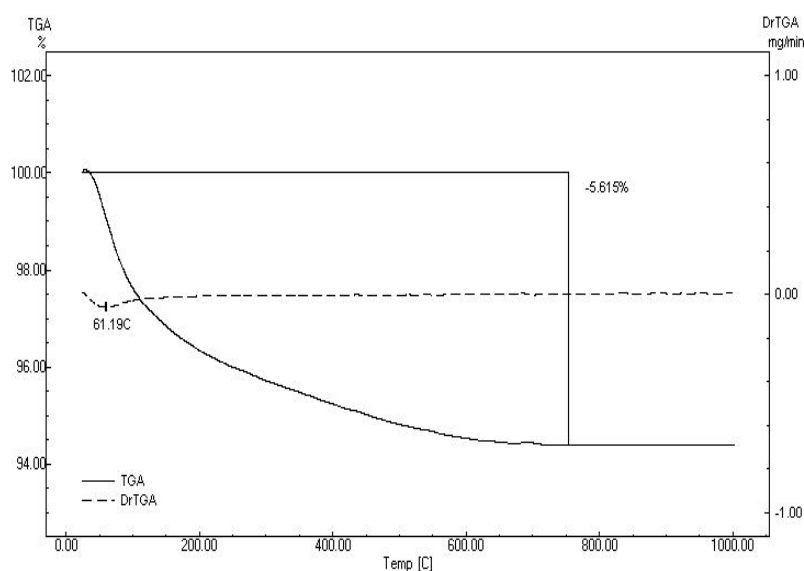


Figura 10. Análise da γ -Al₂O₃ Lote SP-1020 após tratamento térmico

4.5.2 Características Texturais: Área Superficial Específica e Volume de Poros (BET)

As áreas superficiais específicas e os volumes de poros foram determinados pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Os experimentos foram realizados em um equipamento Surface Area e Pore Sizer Analyzer da Quantachrome Nova, modelo 1000e no Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Pernambuco. As amostras foram previamente ativadas na temperatura de 573K e

conduzidas à temperatura de criogênia, utilizando o nitrogênio líquido, o qual possui ponto de ebulição de $-195,8^{\circ}\text{C}$ a 1 atm de pressão, condições em que se processa a adsorção do gás sobre o material sólido.

Os resultados das áreas superficiais específicas, volume médio e raios médios de poros estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Áreas superficiais específicas $S_{(\text{BET})}$ (m^2/g), volume médio dos poros (V_p) (cm^3/g) e raios médios dos poros (R_p) ($\text{\AA}$) da alumina.

Material	Amostra	$S_{(\text{BET})}$ (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	R_p ($\text{\AA}$)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	C-1616 sem tratamento térmico	151,1	0,42	69
	C-1616 pós-tratamento térmico	137,0	0,42	67
	SP-1020 sem tratamento térmico	177,0	0,40	39
	SP-1020 pós-tratamento térmico	136,0	0,40	21

Os resultados obtidos na Tabela 2 mostraram que houve uma redução de 10,29% e de 30,15% das áreas superficiais específicas nas amostras das aluminas C-1616 e SP-1020 após serem submetidas ao tratamento térmico. Esse resultado evidencia uma maior estabilidade térmica da amostra de gama alumina do lote C-1616 com relação ao lote SP-1020, cuja redução da área superficial em termos percentuais foi praticamente três vezes maior do que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do lote C-1616. Observações pertinentes a estabilidade dessas amostras de gama alumina também foram observadas com relação às análises termogravimétricas (TGA/DTGA). Os resultados obtidos na Tabela 1 indicam que houve maior perda de massa total entre o material inatura e após o tratamento térmico para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do lote SP-1020 do que para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do lote C-1616.

4.5.3 Tratamento dos Catalisadores por Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica de redução a temperatura programada (TPR) permite a determinação dos intervalos de temperaturas onde ocorrem as reduções do precursor do catalisador metálico incorporado ao suporte catalítico, além de indicar as possíveis interações existentes entre o metal e o suporte.

Os ensaios de TPR foram realizados empregando-se um equipamento AutoChem II, modelo 2920 V3.03 serial 232 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e um micro-reator de quartzo, no Laboratório de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás (CTGÁS), na Cidade de Natal-RN.

As amostras previamente calcinadas contendo cerca de 20 mg de catalisador foram submetidas a um fluxo contínuo de 50 cm³/min de uma mistura contendo 10% H₂/Ar e aquecidas com taxa constante de 278K/min partindo-se da temperatura ambiente até a temperatura de 1273K.

Os perfis de TPR das Figuras 11 e 12 são referentes ao suporte catalítico de γ -Al₂O₃ (lote C-1616) dopada com (5%) CeO₂ e (10%) CeO₂, respectivamente.

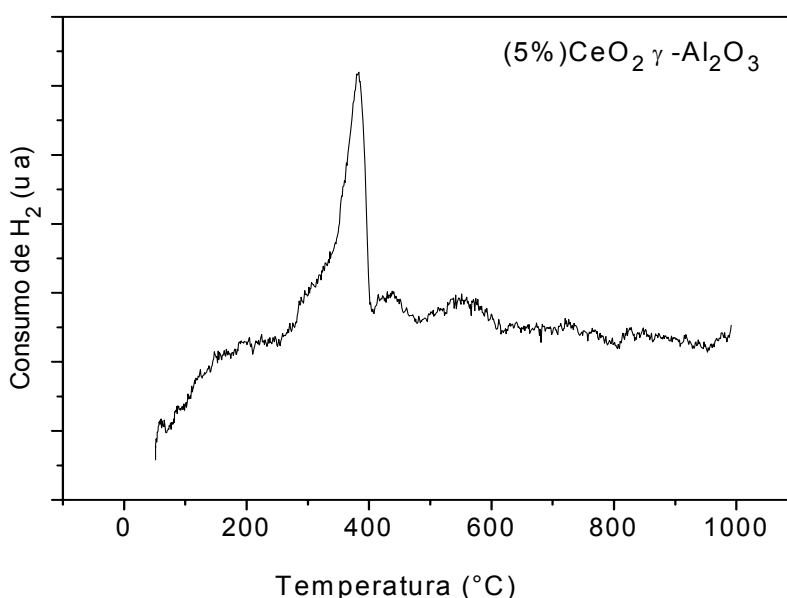


Figura 11. TPR do γ -Al₂O₃(5%)CeO₂ sem calcinação.

No primeiro caso, a amostra CeO₂(5%)/Al₂O₃ apresentou um pico de redução na temperatura de 656,6K, enquanto que no segundo caso, a CeO₂(10%)/ Al₂O₃ apresentou um pico de redução na temperatura de 633,8K. Não obstante, a céria no primeiro caso não foi submetida a calcinação prévia, enquanto que no segundo caso, a céria foi precedida de uma calcinação prévia na temperatura de 973K. O pico formado na amostra de CeO₂(5%)/Al₂O₃ (Figura 11) indica a ocorrência de uma redução parcial do Ce⁴ para o Ce³, uma vez que essa amostra não foi submetida à calcinação.

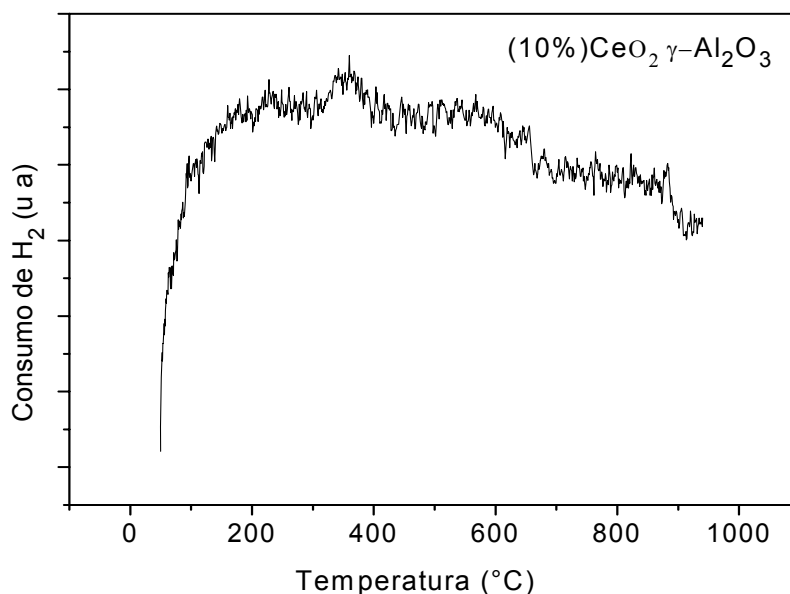


Figura 12. TPR do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(10\%)\text{CeO}_2$ após calcinação a 973K.

O perfil da TPR da Figura 12 para a $\text{CeO}_2(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ revela uma maior interação entre a gama alumina e esse óxido precursor. O desaparecimento da fase do CeO_2 indica que esse óxido reagiu com a alumina para formar uma fase cristalina bem definida de CeAlO_3 com temperatura de redução variando em torno de 653K a 973K. Resultados similares foram reportados por RYNKOWSKI et al.(2000); MONTOYA et al.(2000); TROVARELLI(1996); FORNASIERO et al.(1995). Por outro lado, a literatura reporta que a completa cobertura da monocamada da alumina pela céria só ocorre para teores de CeO_2 maiores do que 6% (SHUY E OTTO).

Os perfis de TPR das Figuras 13 e 14 são referentes ao catalisador de $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem a adição de céria sobre a superfície da gama alumina e foram realizados sem prévia calcinação e após a calcinação na temperatura de 973K, respectivamente. Nestes ensaios, o níquel apresentou dois picos de redução para cada caso. No primeiro caso, para o perfil de TPR sem prévia calcinação, houve redução do níquel nas temperaturas de 536,9K e 744,5K e no segundo caso, para o perfil de TPR $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ após a calcinação a 973K, houve redução do níquel nas temperaturas de 526,1K e 1017,8K.

A literatura destaca a existência de duas classes da espécie NiO . No primeiro caso, a análise do TPR indica um pico do NiO que se reduz numa faixa de temperatura que varia entre 523K a 838K e está associado a uma espécie livre de NiO com fraca interação com o suporte. No segundo caso, o TPR indica um pico de

redução do NiO que é atribuído a um complexo resultante de uma forte interação com o suporte durante a redução do NiO para Ni⁰ (HOH et al., 2002).

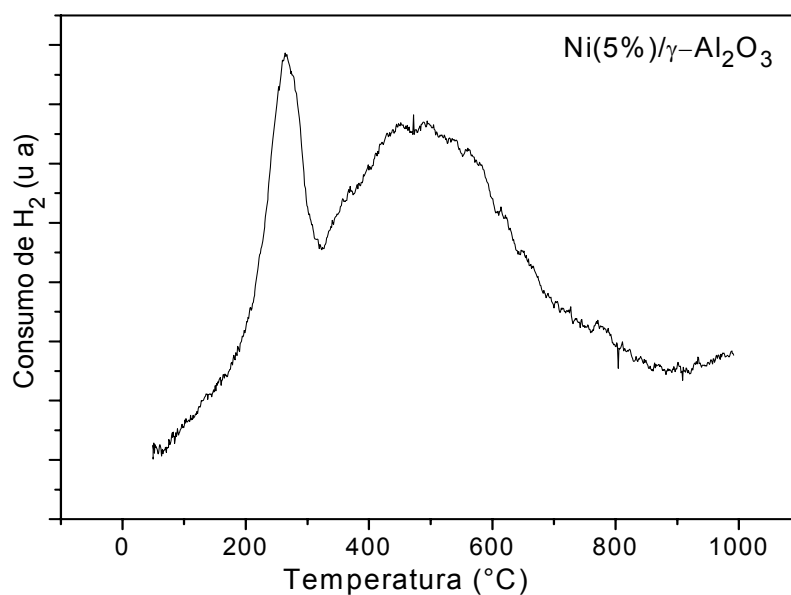


Figura 13. TPR do Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ sem calcinação.

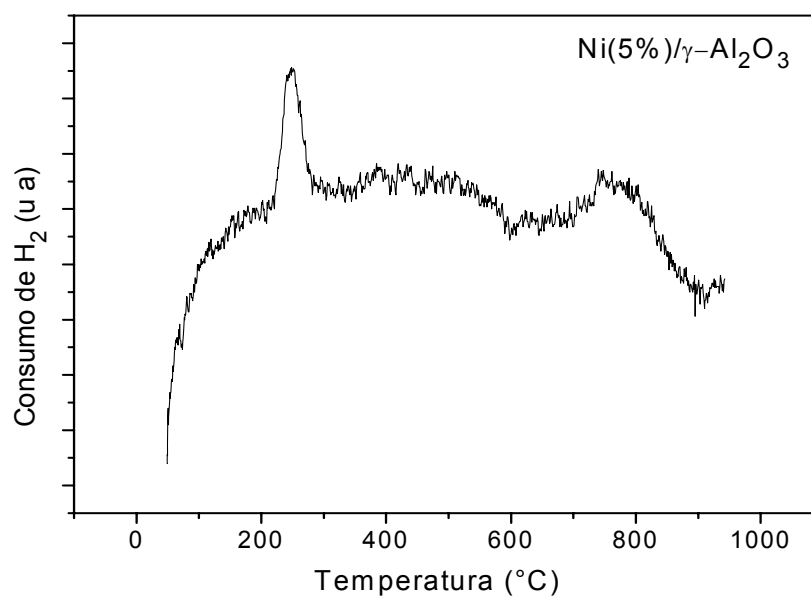


Figura 14. TPR do Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ após calcinação na temperatura de 973K

O perfil de TPR da Figura 15 é referente ao catalisador de Ni(5%)/CeO₂(10%) / γ -Al₂O₃ previamente calcinado com argônio e reduzido com fluxo constante de 400

cm³/mim de hidrogênio puro na temperatura de 973K, e posteriormente passivado durante 30 minutos com argônio na temperatura de 393K. O catalisador formulado Ni(5%)/CeO₂(10%) / γ -Al₂O₃ apresentou picos de redução nas temperaturas de 526,4K e 735,9K. Neste ensaio, observou-se uma diminuição da temperatura de redução do segundo pico de NiO quando comparado com a temperatura de redução do NiO no TPR da Figura 14. Esta diminuição na temperatura de redução é atribuída a interação da céria na superfície do suporte catalítico, uma vez que o perfil de redução do Ni/CeO₂ varia na faixa de temperatura entre 573K a 773K (VALENTINI et al., 2006).

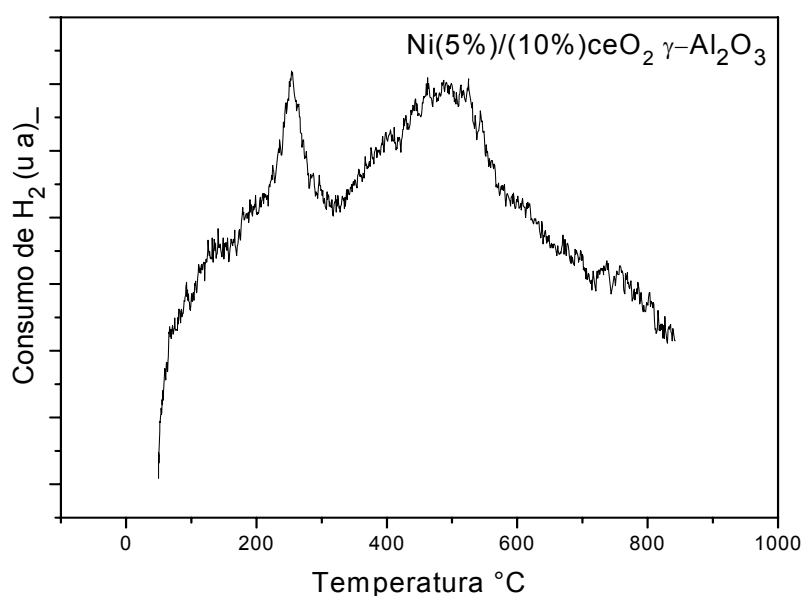


Figura 15. TPR do Ni(5%)/(10%)CeO₂-Al₂O₃ pós calcinação à temperatura de 973K.

A Figura 16 apresenta um resumo dos TPRs realizados para as amostras de CeO₂(5%)/ γ -Al₂O₃ (A), CeO₂(10%)/ γ -Al₂O₃ (B), Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ sem calcinação (C), (5%)/ γ -Al₂O₃ calcinado-reduzido-passivado (D), Ni(5%)/CeO₂(10%)/ γ -Al₂O₃ calcinado-reduzido-passivado (E).

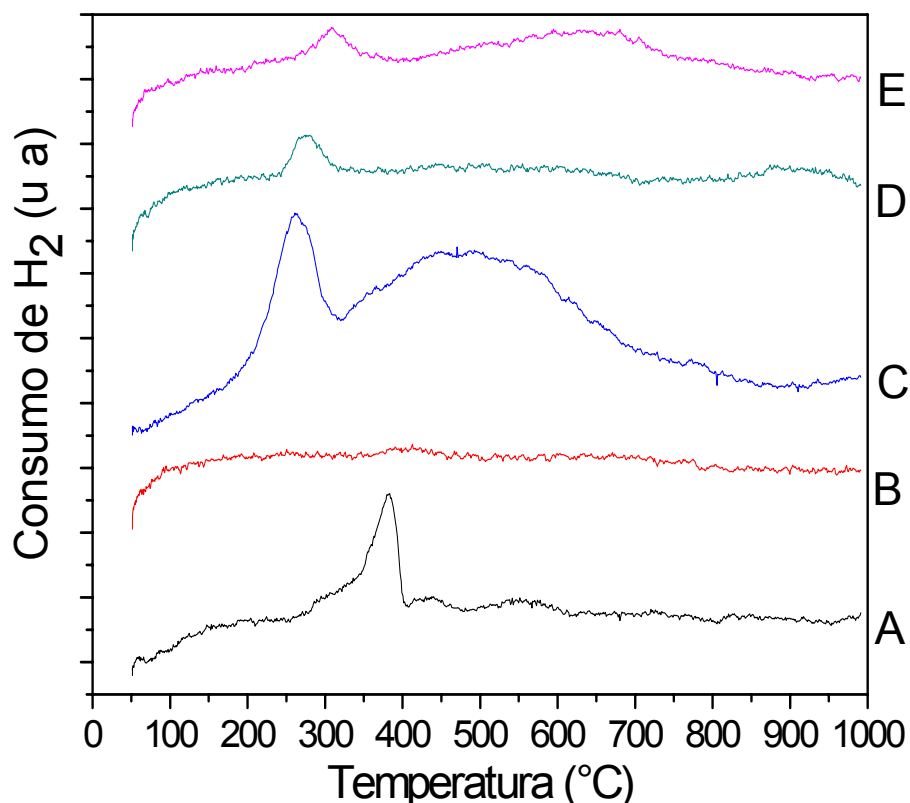


Figura 16. TPRs da $\text{CeO}_2(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A), $\text{CeO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B), $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem calcinação (C), $(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado-reduzido-passivado (D), $\text{Ni}(5\%)/\text{CeO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado-reduzido-passivado (E).

4.5.4 Caracterizações por Difração de Raio-X (XRD)

As amostras do suporte catalítico, bem como aquelas dos catalisadores formulados foram submetidas às análises por difração de raio-X para a identificação de cada uma de suas respectivas fases. Os difratogramas de raio-X foram obtidos em um difratômetro Siemens, modelo D-5000 utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm), com varredura de 2θ variando entre 0° a 100° com passo de $0,05^\circ$ e velocidade de 3s por passo.

Nos difratogramas das Figuras 17, 18 e 19 as amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram identificadas como A, B e C. O difratograma da Figura 17 é referentes ao suporte alumina do tipo gama dos lote C-1616 após ter sido submetido ao tratamento térmico durante 60 minutos na temperatura de 1173K. Os difratogramas das Figuras 18 e 19 são referentes ao lote SP-1020 sem e após a submissão ao tratamento

térmico nas condições já mencionadas. Nos referidos difratogramas observam-se estruturas cristalinas da δ - Al_2O_3 e γ - Al_2O_3 , com predominância desta última.

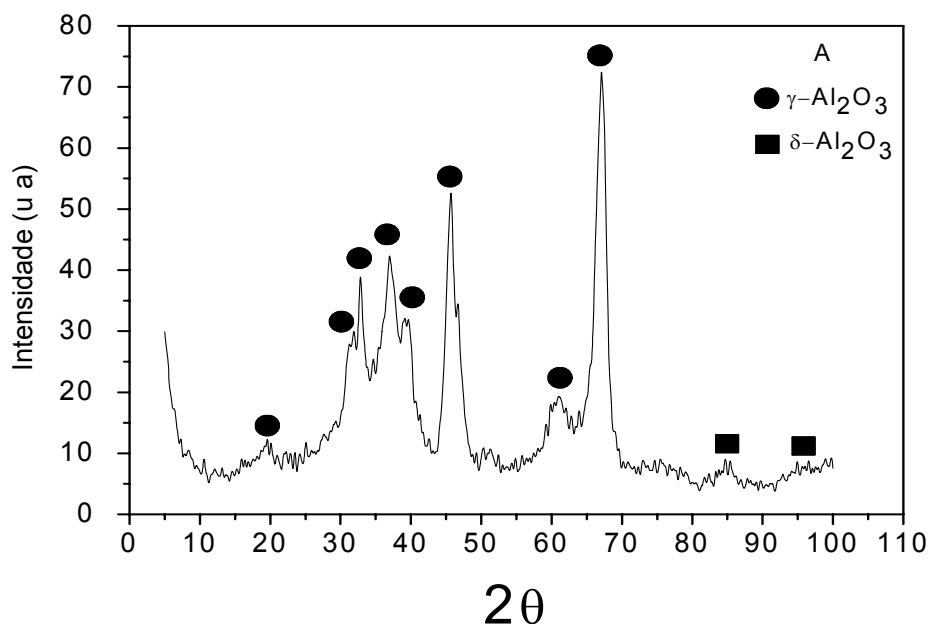


Figura 17. Difração de raio-X (XRD) da γ - Al_2O_3 (lote C-1616) após tratamento térmico na temperatura de 1173K (A).

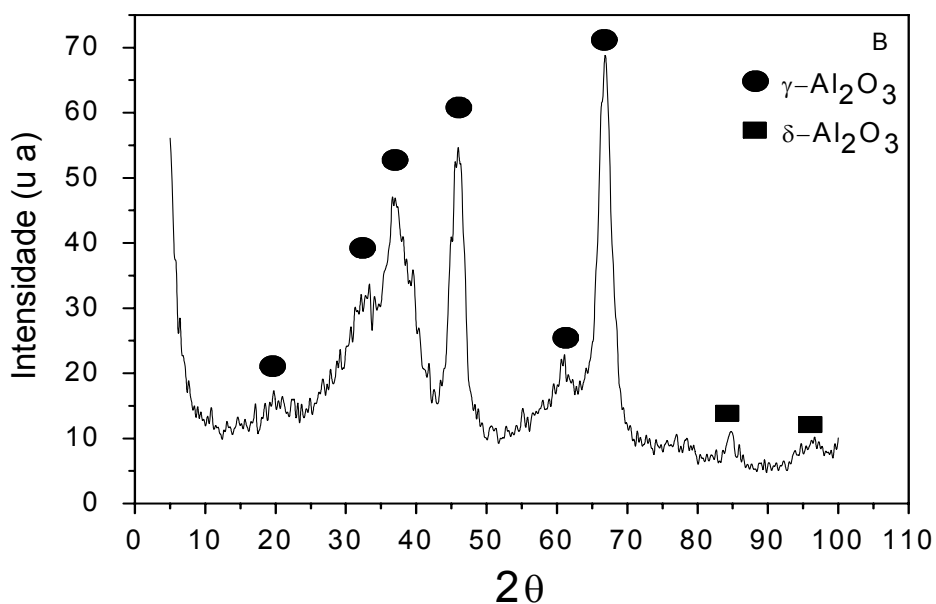


Figura 18. Difração de raio-X (XRD) A γ - Al_2O_3 (lote SP-1020) sem tratamento térmico

Na Figura 17 a estrutura cristalina é predominantemente de uma gama alumina e foi identificada em $2\theta = 19,4^\circ$, $31,3^\circ$, $32,7^\circ$, $39,2^\circ$, $45,4^\circ$, $60,9^\circ$ e $67,2^\circ$, enquanto que a estrutura da $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi identificada em $2\theta = 84,4^\circ$ e $96,3^\circ$. Nos difratogramas da gama alumina do lote SP-1020 *in natura* (Figura 18) e após tratamento térmico (Figura 19), as estruturas da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram identificadas em $2\theta = 20^\circ$, $33,3^\circ$, $36,9^\circ$, $45,9^\circ$, $60,6^\circ$, $66,8^\circ$, e em $2\theta = 19,4^\circ$, $32,4^\circ$, $37,2^\circ$, $45,7^\circ$, $60,6^\circ$ e $67,2^\circ$, enquanto que as estruturas da $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram identificadas em $2\theta = 84,6^\circ$, $96,8^\circ$ e em $2\theta = 84,9^\circ$ e $96,5^\circ$, respectivamente. Os difratogramas de raio-X das aluminas C-1616 e SP-1020 com e sem tratamento térmico revelam que o tratamento térmico não provocou mudança significativa em sua estrutura cristalina.

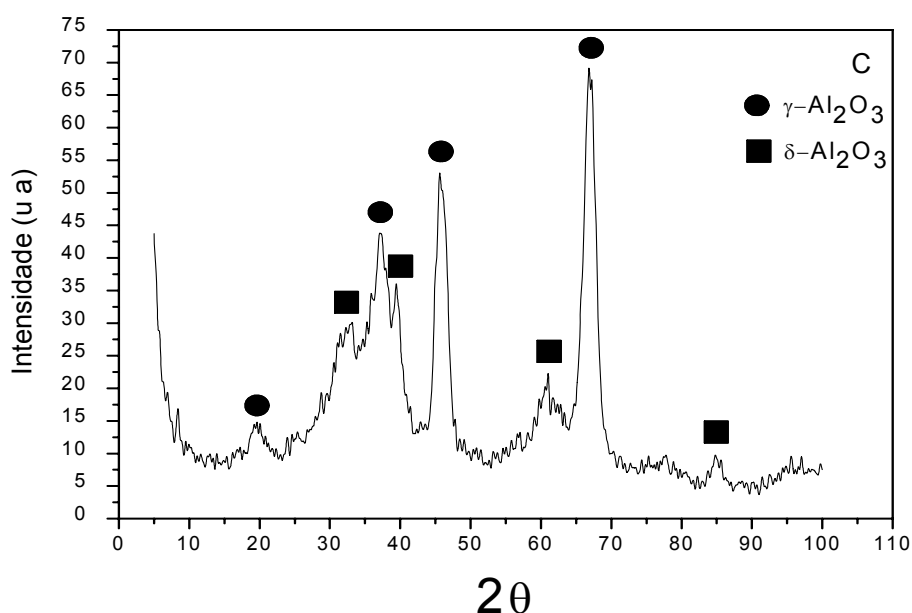


Figura 19. Difração de raio-X (XRD) C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (lote SP-1020) após tratamento térmico

O conjunto de difratogramas referente ao suporte catalítico da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tratamento térmico (lote C-1616) (A), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (lote SP-1020) (B) e (C) sem e após o tratamento térmico na temperatura de 1173K durante 60 minutos, estão apresentados resumidamente na Figura 20.

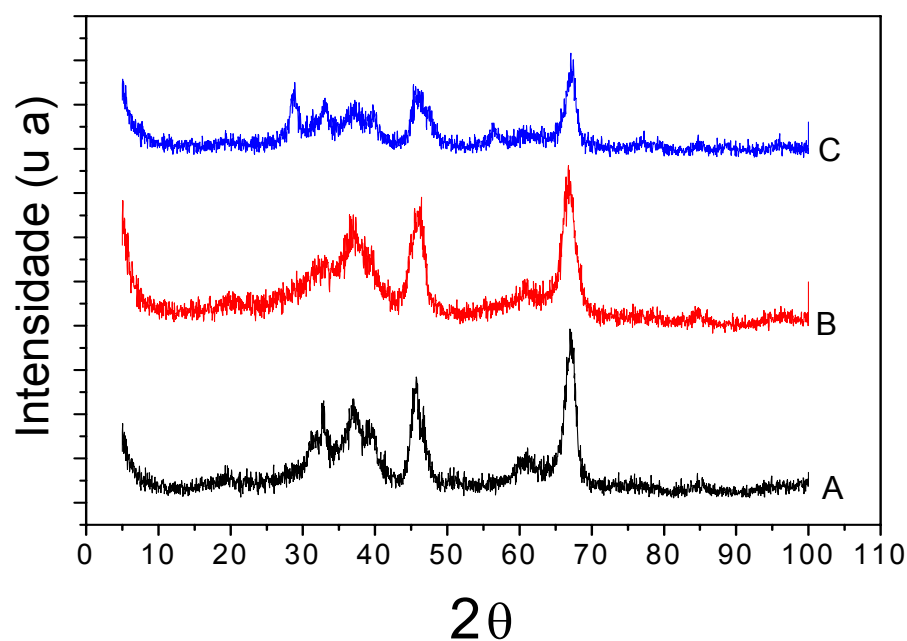


Figura 20. Difração de raio-X (XRD) da γ -Al₂O₃ após o tratamento térmico (C-1616 A) e γ -Al₂O₃ sem e após tratamento térmico (SP-1020 B e C) na temperatura de 1173K durante 60 minutos.

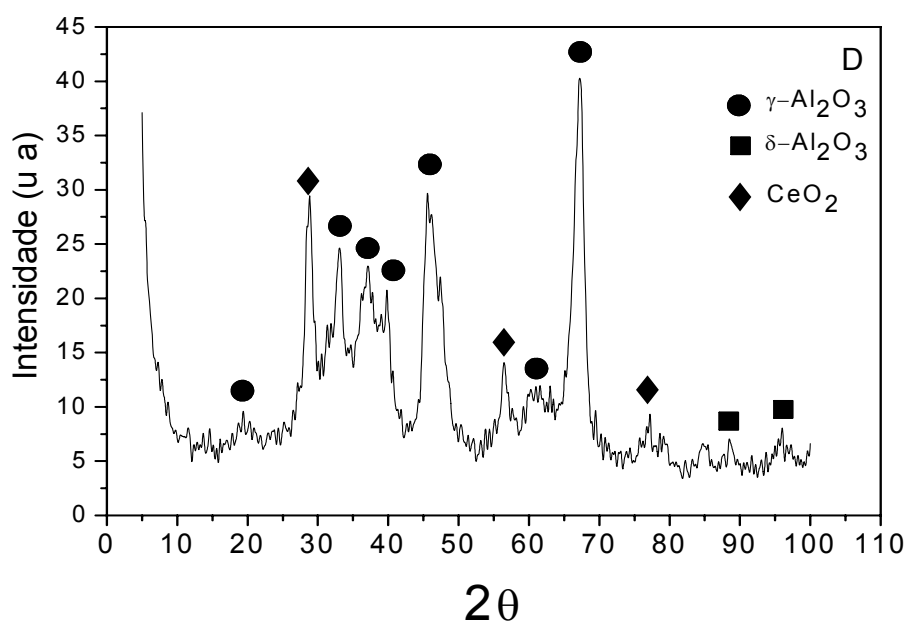


Figura 21. Difração de raio-X (XRD) CeO₂(5%)/ γ -Al₂O₃ sem tratamento térmico (D)

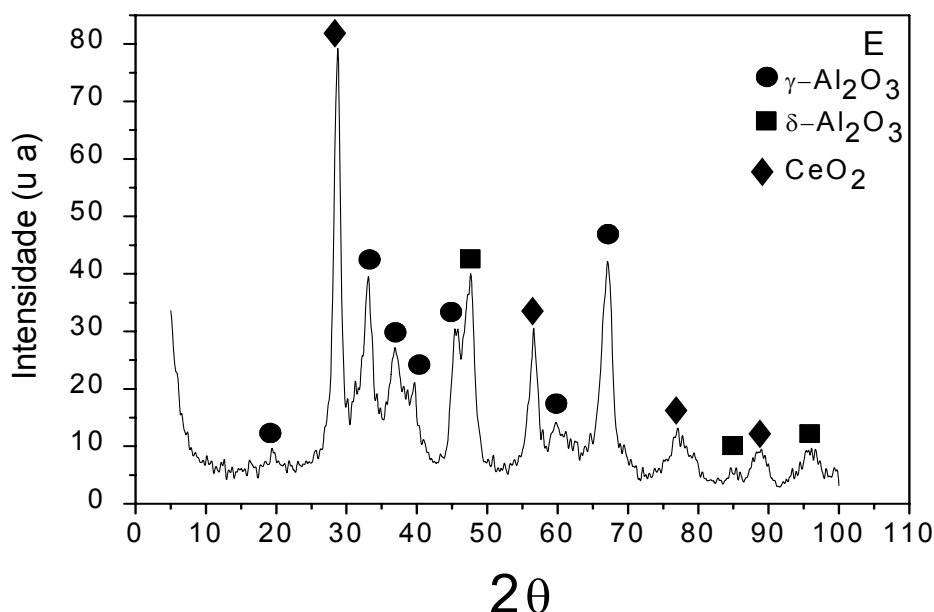


Figura 22. Difração de raio-X (XRD) $\text{CeO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após tratamento térmico na temperatura de 1173K (E)

As Figuras 21 e 22 (D e E) apresentam os difratogramas de gama alumina referente ao lote C-1616 dopada com 5% e 10% de CeO_2 . Os difratogramas de raio-X das referidas Figuras exibiram as fases dos cristalitos de CeO_2 em $2\theta = 28,7^\circ$, $56,4^\circ$ e $77,3^\circ$ e ainda em $2\theta = 28,4^\circ$, $56,4^\circ$, $77,0^\circ$ e $88,6^\circ$, respectivamente. Esses resultados indicam que os nano cristalitos de CeO_2 estão dispersos sobre a superfície da alumina, e são coerentes com os resultados reportados na literatura por SANTOS, 2005 e DAMYANOVA et al., 2002. Por outro lado, o pico característico do nano cristalito CeO_2 destacado em $2\theta = 28,4^\circ$ aumentou proporcionalmente sua intensidade na Figura 22, na medida em que seu teor foi elevado de 5% para 10%.

A Figura 23 apresenta o conjunto de difratogramas da gama alumina dopada com 5% e 10% de CeO_2 , respectivamente (D e E).

Os difratogramas das Figuras 24 e 25 são referentes ao catalisador de $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem e após o processo de calcinação com argônio na temperatura de 973K durante 6 horas. Estes difratogramas apresentam os cristais de Ni° e NiO incorporados ao suporte catalítico de gama alumina sem dopagem com a céria. Nestas duas Figuras, o NiO foi identificado em $2\theta = 9,8^\circ$, $18,6^\circ$, $44,8^\circ$, $62,4^\circ$ e em $76,5^\circ$, enquanto que o Ni° foi identificado em $2\theta = 50,2^\circ$, $84,9^\circ$ e em $92,8^\circ$, respectivamente.

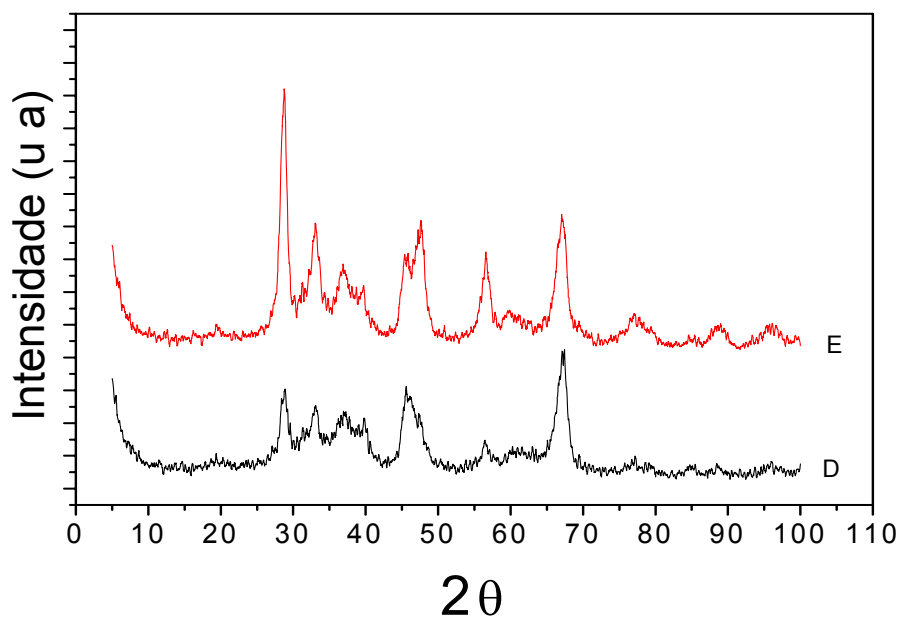


Figura 23. Difração de raio-X da $\text{CeO}_2(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (D e E)

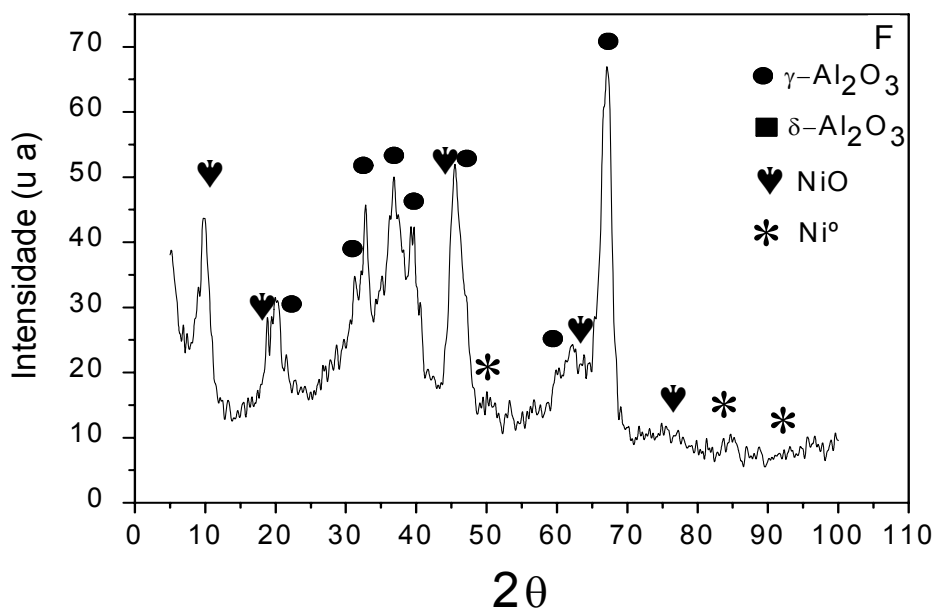


Figura 24. Difração de raio-X (XRD) de $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem calcinação.

O difratograma da Figura 26 é referente ao catalisador de $\text{Ni}(5\%)/\text{CeO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após ter sido submetido a calcinação na temperatura de 973K durante 6 horas. Este difratograma apresenta os cristallitos de NiO e Ni^0 já mencionados, além do pico de CeO_2 em $2\theta = 87,7^\circ$ e um novo pico de Ni^0 em $2\theta = 95,5^\circ$.

O difratogra da Figura 26 destaca ainda que o CeO_2 promoveu uma melhor interação entre o suporte e o NiO entre $2\theta = 44,5^\circ$ e $48,8^\circ$, o que não foi possível ser observado nitidamente nos demais difratogramas das Figuras 24 e 25.

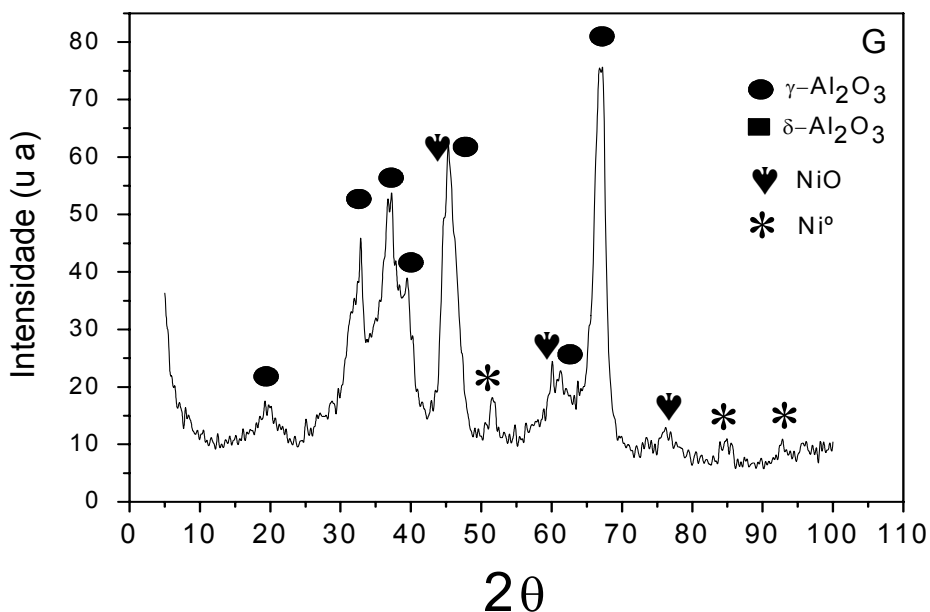


Figura 25. Difração de raio-X (XRD) G Ni(5%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após calcinação na temperatura de 973K durante 6 horas.

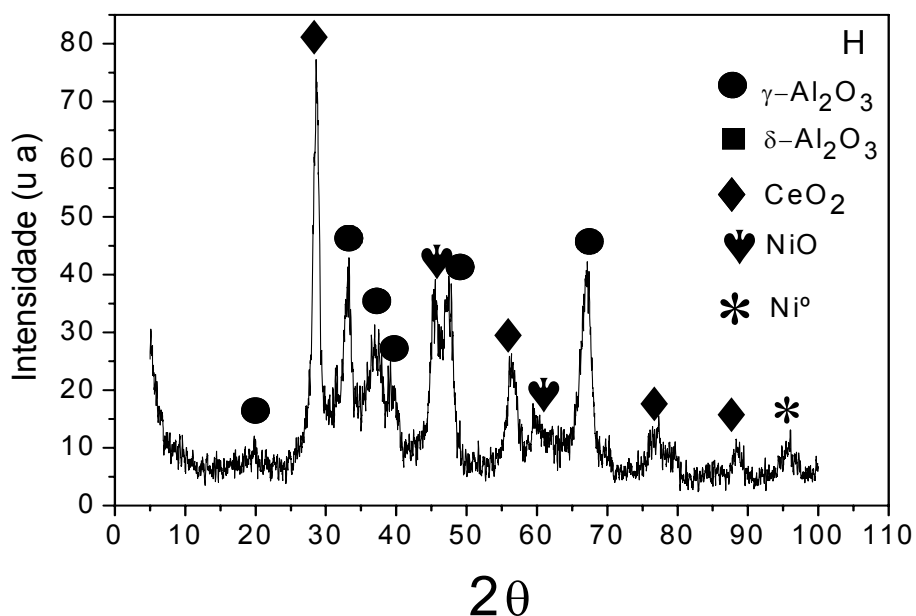


Figura 26. Difração de raio-X (XRD) Ni(5%)/ $\text{CeO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após calcinação na temperatura de 973K durante 6 horas (H).

A Figura 27 apresenta resumidamente o conjunto de difratogramas das Figuras 24, 25 e 26 (F, G e H). Este conjunto de difratogramas (Figura 27) são referentes ao catalisadores de Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ sem calcinação (F), Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ após calcinação na temperatura de 973K (G) e Ni(5%)/CeO₂(10%)/ γ -Al₂O₃ (H) após calcinação à temperatura de 973K durante 6 horas.

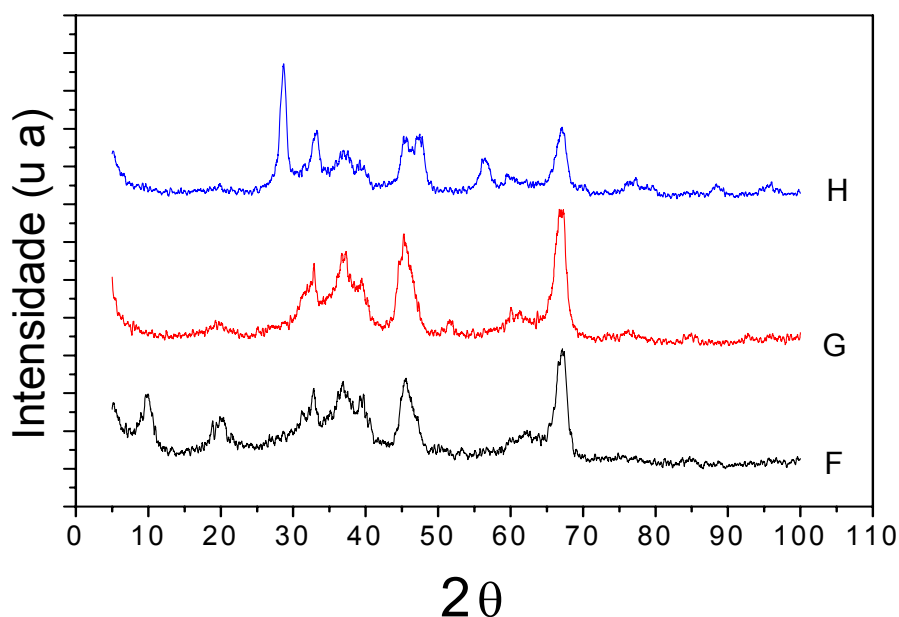


Figura 27. Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ sem calcinação (F), Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ após calcinação na temperatura de 973K (G) e Ni(5%)/CeO₂(10%)/ γ -Al₂O₃ (H).

4.5.5 Análises de Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O suporte catalítico de gama alumina e os catalisadores empregados no presente trabalho foram submetidos a análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para a identificação de seus respectivos grupos funcionais. Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Bruker, modelo Vertex 70, em um intervalo espectral de 400 cm⁻¹ a 4500 cm⁻¹. As amostras foram preparadas pela técnica padrão de aspersão de cerca de 10% em peso do material em pó da sobre o KBr e depois recoberto com o mesmo sal. A foi realizada no modo reflectância com resolução de 4 cm⁻¹ sobre 16 scans.

Os espectros de infravermelho identificados como A, B (lote C-1616), C e D (lote SP-1020) foram realizados sobre a γ - Al_2O_3 sem tratamento térmico para as amostras (A e C) e com tratamento térmico na temperatura de 1173K durante 60 minutos para as amostras (B e D).

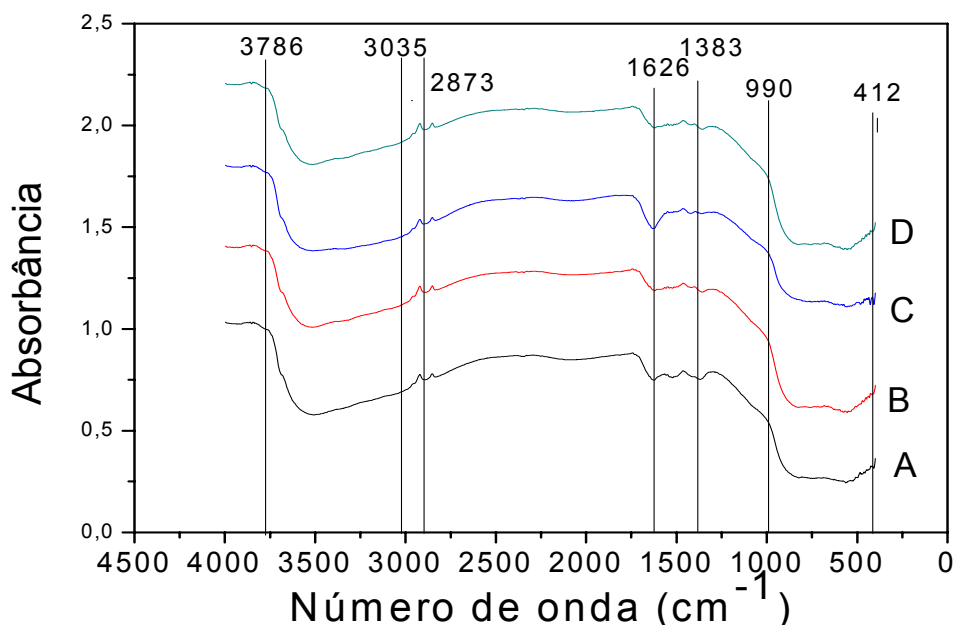


Figura 28. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da γ - Al_2O_3 sem tratamento térmico (A e C) e com tratamento térmico na temperatura de 1173K durante 60 minutos (B e D).

As bandas de absorção observadas na região de 3786 cm^{-1} a 3035 cm^{-1} em todas as quatro amostras (A, B, C e D) são referentes ao estiramento dos grupos hidroxila da gama alumina. Os grupos hidroxilas apresentam bandas de estiramento largas devido à associação inter e intra-moleculares como consequência de deformações das fortes ligações com os átomos de hidrogênio. Por outro lado, as bandas de absorção observadas na região entre 412 cm^{-1} a 990 cm^{-1} são referentes às vibrações do grupo Al-O da γ - Al_2O_3 , enquanto que a absorção observada em 1383 cm^{-1} e 1626 cm^{-1} pode estar relacionada com a quantidade de H_2O de cristalização da γ - Al_2O_3 . Principalmente, por que observa-se que ocorreu uma redução na intensidade desses picos quando as amostras de alumina foram submetidas ao tratamento térmico a 1173K (B e D) (SANINGER, 1995; APARÍCIO et al., 2000). A banda de absorção observada em 2873 cm^{-1} é atribuída aos íons de Al^{3+} em coordenação tetraedral (CRACIUN, DANIEL e KNÖZINGER, 2002).

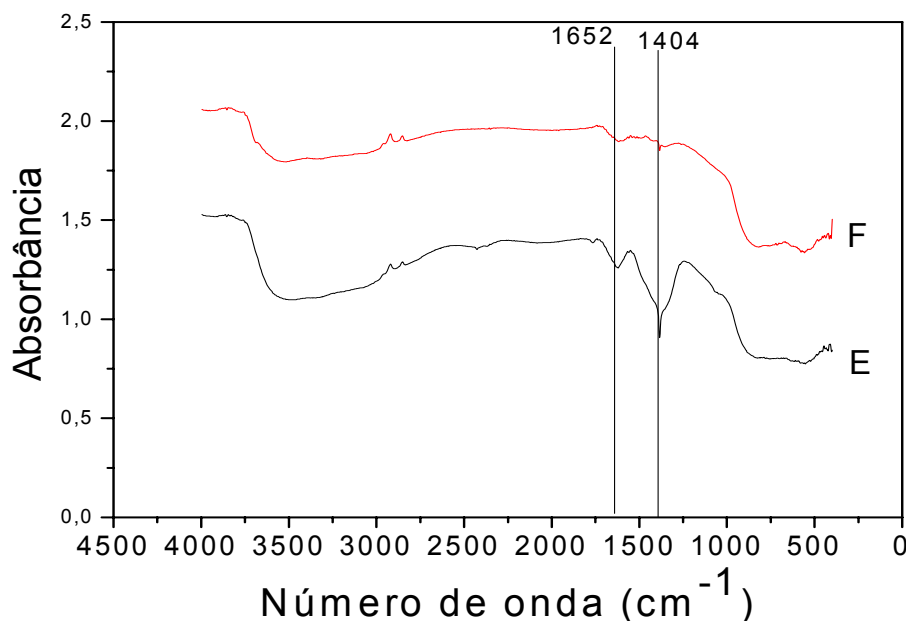


Figura 29. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da CeO_2 (5%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem calcinação (E) e CeO_2 (10%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (F) com calcinação à temperatura de 973K durante 6 horas.

Os espectros de infravermelho da Figura 29 são referentes às amostras de CeO_2 (5%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem calcinação (E) e CeO_2 (10%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (F) com calcinação na temperatura de 973K durante 6 horas. Nestes espectros não foi possível a detecção de nenhuma banda de absorção relativa ao CeO_2 . Por outro lado, as bandas de absorção observadas em 1404 cm^{-1} e em 1652 cm^{-1} corroboram com a atribuição feita ao estiramento da H_2O de cristalização da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na Figura 28. Principalmente, porque os maiores picos foram observados para a CeO_2 (5%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem calcinação. Conseqüentemente, com maior quantidade de água de cristalização.

A Figura 30 refere-se aos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do Ni (5%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem calcinação (G), Ni (5%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (H) e Ni (5%)/ CeO_2 (10%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (I) calcinados na temperatura de 973 durante 6 horas, respectivamente. Nestes espectros, foi observada apenas uma única banda de absorção atribuído ao NiO em 2403 cm^{-1} (G), enquanto que não foi possível a detecção das bandas de absorção dos átomos de níquel reduzido a Ni° disperso na superfície das aluminas nas amostras H e I.

A literatura reporta-se a bandas de absorção do Ni° disperso sobre a superfície a alumina na região compreendida entre 1940 cm^{-1} a 2200 cm^{-1} apenas

para temperaturas de redução realizada entre 373K a 823K e teores de níquel inferiores a 3% (PONCELET, CENTENO e MOLINA, 2005).

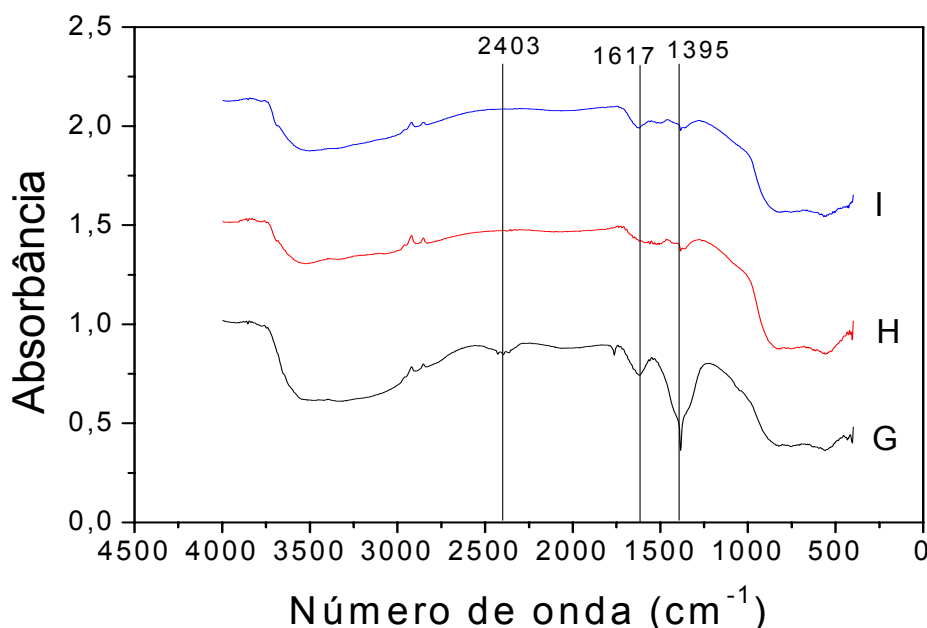


Figura 30. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ sem calcinação (G), Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ (H) e Ni(5%)/ CeO₂(10%)/ γ -Al₂O₃ (I) com calcinação na temperatura de 973 durante 6 horas, respectivamente.

4.5.6 Teores Metálicos por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) e Fluorescência de Raio-X (FRX)

Os teores de níquel metálico incorporado ao suporte catalítico de gama alumina pura e sobre o óxido misto de gama alumina-céria (5%) e (10%) foram investigados por espectrofotometria de absorção atômica e por fluorescência de Raio-X. Os equipamentos utilizados nos ensaios foram um espectrofotômetro CG, 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.

As amostras do catalisador em pó foram inicialmente diluídas em uma solução 5M de HCl em um balão volumétrico de 50 ml e colocadas em agitação constante à temperatura ambiente durante 72 horas para completa dissolução dos átomos de níquel metálico para os testes de absorção atômica. Para os testes de fluorescência de Raio-X, uma porção de cada amostra colocada colocada em uma

cápsula de alumínio e prensada em prensa hidráulica com 25 ton de pressão e as pastilhas formadas foram analisadas semi-quantitativamente.

Os resultados das análises por absorção atômica e por fluorescência de Raio-X para os óxidos mistos de alumina-céria e para os catalisadores de Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ sem calcinação, Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ e Ni(5%)/ γ -Al₂O₃-(10%)CeO₂ após 6 horas de calcinação com argônio comercial e 6 horas de redução com H₂ puro à temperatura 973K e passivação com argônio durante 60 minutos na temperatura de 293K, respectivamente estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Análise por espectrofotometria de absorção atômica para os catalisadores de Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ sem calcinação, Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ e Ni(5%)/ γ -Al₂O₃-(10%)CeO₂. Calcinado, reduzido e passivado.

Tipo de Catalisador	Condições de Preparação	EAA (%)	FRX (%)	
		Ni	NiO	CeO ₂
(5%) CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	Após Trat.Térmico	-----	-----	5,37
(10%) CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	Após Trat. Térmico	-----	-----	9,26
Ni(5%)/ γ -Al ₂ O ₃	Sem calcinação	4,39	7,75	-----
Ni(5%)/ γ -Al ₂ O ₃	Calc, Red. e Pass.	5,11	7,98	-----
Ni(5%)/(10%)CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	Calc. Red. e Pass.	5,11	7,49	8,35

4.6 Conclusão

Os catalisadores de Ni(5% em massa)/ γ -Al₂O₃ e Ni(5% em massa)/CeO₂(10%)/ γ -Al₂O₃ formulados, foram preparados pelo método da impregnação via úmida. O catalisador de níquel contendo 5% em massa foi preparado a partir de uma solução 0,5 molar do sal precursor de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich 99,99%) sobre o suporte catalítico de gama alumina pura (Sasol/Catapal) e sobre um óxido misto de γ -Al₂O₃-CeO₂ contendo 5% e 10% de CeO₂. As amostras de gama alumina foram inicialmente tratadas termicamente na temperatura de 900°C durante 60 minutos em atmosfera constante de argônio comercial. As amostras dos catalisadores preparados sobre os diferentes suportes catalíticos foram caracterizadas por medida de área superficial pelo método (BET), difração de Raio-X (XRD), análise termogravimétrica (TGA) e (DTGA), redução a temperatura programada (TPR), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise granulométrica de grãos a laser (AGL), análise química elementar (AQE), espectrofotometria de absorção atômica (EAA) para a determinação do teor de metal incorporado no suporte catalítico e fluorescência de Raio-X (XRF)

Os teores de níquel obtidos na espectrofotometria de absorção atômica estão próximos dos valores nominais de formulação dos referidos catalisadores (Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃; Ni(5,11% em massa)/CeO₂(10%)/ γ -Al₂O₃). Desta forma, pode-se afirmar que a metodologia empregada na preparação mostrou-se eficaz para a obtenção dos teores desejados.

A técnica de caracterização por temperatura programada de redução (TPR) permitiu a determinação dos intervalos de temperaturas onde ocorreram as reduções do precursor metálico (NiO) incorporado ao suporte catalítico, além de revelar as possíveis interações existentes entre o metal e o suporte. Para o perfil de TPR do Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃ após a calcinação a 973K, houve redução do níquel nas temperaturas de 526,1K e 1017,8K. O catalisador formulado de Ni(5,11% em massa)/CeO₂(10%)/ γ -Al₂O₃ apresentou picos de redução nas temperaturas de 526,4K e 735,9K.

A técnica de caracterização por difração de Raio-X permitiu a identificação dos nano-cristalitos de Ni, NiO e CeO₂ dispersos sobre a superfície do suporte catalítico de gama alumina pura e modificada com CeO₂. Desta forma, os resultados obtidos no presente trabalho foram comparados aos dados reportados pela literatura

e mostraram-se coerentes com os resultados apresentados por (SANTOS, 2005; DAMYANOVA et al., 2002).

4.7 Referências Bibliográficas

APARICIO, P. F.; RAMOS, I. R.; EERSON, J. A.; RUIZ, A. G. Mechanistic aspect of the dry reforming over ruthenium catalysts. **Applied catalysis A: General**, v. 202, p. 183-196, 2000.

ANSELL, S.; KRISHNAN, S.; WEBER, J. K. R.; FELTEN, J. J.; NORDINE, P. C.; BENO, M. A.; PRICE, D. L.; SABOUNGI, M. L. Structure of liquid aluminum oxide. **Physical Review Letter**, v. 78, p. 464-466, 1997.

AUROUX, A.; GERVASINE, A. Infrared spectroscopy study of acid character of modified alumina surface. *Adsorption Science e Technology*, v. 21, p. 721-737, 2003.

BERNARDI, M. L. B.; CRISPIN, S. C. .; MACIEL, A. P.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Synthesis e characterization of Al₂O₃/Cr₂O₃-based ceramics pigments. **Journal of Thermal Analysis e Calorimetry**, v. 75, p. 475-480, 2004.

BLONSKI, S.; GAROFALINI, S. H. Molecular dynamics simulations of alpha alumina e gamma alumina surfaces. **Surface Science**, v. 295, p. 263-274, 1993.

BOZZOLO, G. FERRANTI, J.; NOEBE, R. D.; GOOD, B.; HONEYCY, F. S.; ABEL, P. Surface segregation in multi-component systems: modeling of surface alloys e alloys surface. **Computational materials Science**, v. 15, p. 169-195, 1999.

CASTRO, R. H. R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**, 2005, 92 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Escola politécnica da universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CRACIUN, R.; DANIELL, W.; KNÖZINGER, H. The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for the steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 230, p. 153-168, 2002.

DAMYANOVA, S.; PEREZ, C. A.; SCHMAL, M.; BUENO, J. M. C. Characterization of ceria-coated alumina Carrier. *Applied Catalysis A: General*, v. 234, p. 271-282, 2002.

DONG, W.; ROH, H.; JUN, K.; PARK, S.; OH, Y. Methane reforming over Ni/CeZrO₂ catalysts: effect of nickel content. *Applied Catalysis A: General.*, v. 226, p. 63-72, 1988.

FORNASIERO, P.; DI MONTE, R.; RAO, G. R.; KASPAR, J.; MERIANE, S.; TROVARELLI, A.; GRASIANE, M. Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior e the oxygen storage capacity on the structural properties. **Journal of Catalysis**, v. 151, p. 168-177, 1995.

HOH, H. S.; JUN, K. H.; DONG, W. S.; CHANG, J. S.; PARK, S. E.; JOE, Y. I. Highly active e stable Ni/Ce-ZrO₂ catalysts for H₂ production from methane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 181, p. 137-142, 2002.

MONTOYA, J. A.; ROMERO-PASCUAL, E.; GIMON, C.; DEL ANGEL, P.; MONZÓN, A. Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel. **Catalysis Today**, v. 63, p. 71-85, 2000.

PONCELET, G.; CENTENO, M. A.; MOLINA, R. Characterization of reduced α -alumina supported nykel catalysts by spectroscopic ans chemsorption measurement. **Applied catalysis A: General**, v. 288, p. 232-242, 2005.

RYNKOWSKI, J. M.; PARYJCZAK, T.; LEWICKI, A.; SZYNKOWSKA, M. I.; MANIECKI, T. P.; JÓZWIAK, W. K. Characterization of Ru/CeO₂-Al₂O₃ catalysts e their performance in CO₂ methanation. **Reactor Kinetic Catalysis Letter**, v. 71, p. 55-64, 2000.

SANINGER, J. M. Al-O Infrared vibrational frequencies of γ -alumina. **Materials Letters**, v. 22, p. 109-113, 1995.

SANTOS, A. C. S. F. **Efeitos do teor de CeO₂ em catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ para a reação de oxidação parcial e reforma do metano, 2005, 147 f.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2005.

SHYU, J. Z.; OTTO, K. Characterization of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts containing ceria. **Journal of Catalysis**, 115, p. 16-23, 1989.

STREITZ, F. H. Energetics of aluminum vacancies in gamma alumina. **Physical review B**, v. 60, p. 773-777, 1999.

TROVARELLI, A. Catalytic properties of ceria e CeO₂-containing material. **Catalysis Review-Science Engineering**, v. 38, p. 439-519, 1996.

VALENTINI, A.; CARREÑO, N. L. V.; PROBST, L. F. D.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Ni:CeO₂ nanocomposite catalysts prepared by polymeric precursor method. **Applied Catalysis A: General**, v. 310, p. 174-182, 2006.

WANG, S.; LU, M. G. Q. Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 19, p. 267-277, 1988.

ZHANG, Z., VERYKIOS, X. E, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gás over Ni/La₂O₃ catalysts. **Applied catalysis A: General**, v. 138, p. 109-133, 1996.

CAPÍTULO 5.0 METODOLOGIA EXPERIMENTAL E BALANÇO DE MASSA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Resumo

O processo de reforma do metano com dióxido de carbono foi desenvolvido em reator de leito fluidizado empregando-se os catalisadores de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente formulados e caracterizados. Foram adotadas condições operacionais de 973K, 1,0 bar e razão molar de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = (2:3:15)$. O sistema teve seu comportamento operacional isotérmico e estacionário descrito por um modelo matemático unidimensional formulado com base na premissa de VAN DEEMTER e VAN DER LAAN (1961) e KUNII e LEVENSPIEL (1969), concebido segundo a ocorrência de uma fase diluída para a fase gasosa e uma fase densa para a emulsão dos sólidos catalíticos. As soluções das equações permitiram simulações de parâmetros segundo variações de parâmetros operacionais (velocidade mínima de fluidização, concentração dos reagentes e produtos na saída do reator, conversão dos reagentes e temperatura), os quais foram validados experimentalmente. As operações reativas de reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ foram conduzidas em uma unidade piloto em escala de laboratório, constituída de um reator de leito fluidizado construído em aço inoxidável AISI 310S, de características geométricas $H_t = 1.18$ m, $D_{\text{int.}} = 0,038$ m. Em condições de fluidização foram utilizadas; $u_{\text{mf}} = 0.31$ cm/s, $u_o = 1,76$ cm/s com vazão superficial de operação $Q_o = 1200$ cm³/min, $d_p = 85$ μm e $m_{\text{cat.}} = 280$ g. Nas condições praticadas, a reação de reforma do metano com dióxido de carbono apresentou conversões da ordem de 51,54% a 60,20% com relação ao CH_4 e 45,51% a 53,02% ao CO_2 . Rendimentos em hidrogênio e monóxido de carbono atingiram níveis de 47,72% e 49,95% com o catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 46,97% e a 50,78% com o sistema $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.1 Introdução

O metano é o principal componente do gás natural, sua participação varia entre 80% a 95% em volume na composição desse gás, dependendo da jazida de produção. O método convencional de valorização do gás natural consiste na formação e produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), o qual encontra uma série de aplicações industriais, como a produção de aldeídos, ácido acético, oxo-álcoois, hidrocarbonetos. Nos últimos anos, o gás natural vem sendo empregado na produção de metanol via Fischer-Tropsch e para a produção de combustíveis líquidos, dentre eles gasolinas sintéticas e óleos. O gás de síntese pode ainda ser empregado para a produção direta de hidrogênio ou amônia (VERMEIREN, BLOMSMA e JACOBS, 1992).

Enquanto alternativa a reforma a vapor industrial, tem-se cogitado à utilização do dióxido de carbono para reformar o gás natural. Um dos fatores limitadores da utilização da reforma do metano com dióxido de carbono em processos industriais ainda é a formação de coque. No entanto, essa realidade vem sendo mudada gradativamente diante da possibilidade de redução do passivo ambiental que essa reação representa, acrescida de produções de gás de síntese com baixas razões de H_2/CO , ideal para o processo de produção de metanol via GTL (WANG e LU, 1998).

Por outro lado, a força da ligação covalente existente entre os átomos de carbono e hidrogênio é uma das mais fortes existentes entre os hidrocarbonetos e requer cerca de 435 kJ/mol de energia para ser quebrada. Além do que, a molécula do metano não possui grupos funcionais, momento magnético nem distribuição polar para ser atacada, razão pela qual, as reações que envolvem o metano serem altamente endotérmicas, e requerem o suprimento de grande quantidade de energia (ZHANG, WANG e DALAI, 2009).

Neste trabalho foi investigada a reforma do metano com CO_2 em presença dos catalisadores de $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}(5\%)/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ desenvolvida em reator de leito fluidizado na temperatura de 973K e sob pressão atmosférica. Procedeu-se a simulação numérica do comportamento do processo e validação experimental segundo as previsões de um modelo matemático unidimensional concebido via balanços de massa aplicados às duas fases presentes no reator de leito fluidizado.

5.2 Metodologia Experimental do Processamento de Reforma do Metano com Dióxido de Carbono (DRM) em Reator de Leito Fluidizado

O desenvolvimento das etapas experimentais de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono foram precedidas dos estudos fluidodinâmicos para a determinação dos parâmetros físicos inerentes à fluidização realizada no reator de leito fluidizado. A unidade piloto, incluindo o reator de leito fluidizado tem representação esquematizada na Figura 1.

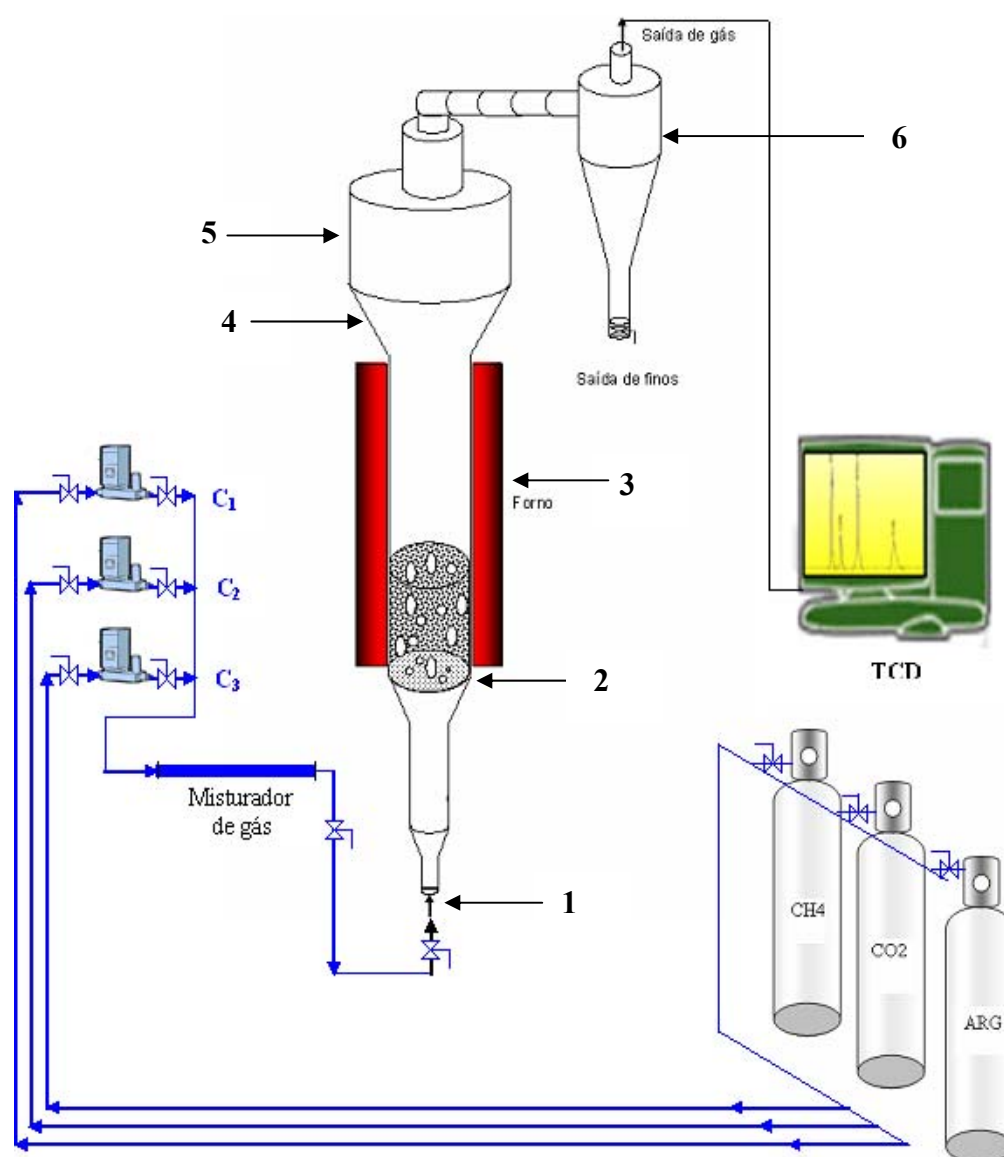


Figura 1. Representação esquematizada da unidade piloto empregada na reforma catalítica do CH₄ com CO₂. 1 injetor de gás, 2 prato distribuidor, 3 forno, 4 zona de separação, 5 zona expandida, 6 ciclone .

A unidade piloto é composta pelos componentes que estão devidamente identificados ou numerados, como segue: cilindros de reagentes, metano, dióxido de carbono e argônio, jogo de válvulas de fecho rápido a montante e à jusante dos controladores mássicos de vazão de gás e um misturador de gás; 1- injetor de gás, 2 - placa de distribuição dos sólidos, 3 - forno elétrico tubular dotado de três zonas de aquecimento, base, centro e topo, equipado com controladores programáveis lineares de temperatura e compreende toda a zona de reação, 4 - zona de separação de sólidos, 5 - zona expandida do reator, 6 - ciclone de separação de sólidos e gases efluentes. O sistema de análise e aquisição de dados das reações é composto por um cromatógrafo a gás (Varian 3800) equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e munido com uma coluna empacotada em aço inoxidável 316 (Carbosphere 60/80 - Alltech).

A determinação dos parâmetros fluidodinâmicos de fluidização, tais como: velocidade mínima de fluidização, porosidade do leito e perda de pressão foram realizados com o suporte catalítico de gama alumina a frio (323,15K) e nas temperaturas de 973K, 1023K e 1073K. Empregou-se o argônio como gás de arraste e a perda de carga foi medida através de um transdutor digital via diferencial de pressão.

As operações reativas foram realizadas com uma massa de 280g de catalisador de $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a qual foi alimentada pelo topo do reator. O material foi calcinado e reduzido *in situ* com fluxo constante de $600\text{ cm}^3/\text{min}$, respectivamente de argônio comercial e hidrogênio puro na temperatura de 973K durante 6 horas para cada uma das etapas.

5.2.1 Determinação da Massa Específica, Porosidade Interna da Partícula e Porosidade do Leito

As características físico-químicas originais da gama alumina empregada como suporte catalítico foram modificadas por ocasião da etapa de tratamento térmico realizado sobre a mesma, por esta razão, foi necessário a determinação de suas principais propriedades físicas tais como: massa específica, densidade aparente, porosidade interna da partícula e a porosidade do leito. Detalhes da metodologia experimental e cálculos destas propriedades estão descritas no anexo 5.

A porosidade do leito (ε_L), também chamada de porosidade estática é um parâmetro que depende do tamanho e da forma da partícula, e geralmente diminui com o aumento do diâmetro das mesmas. Quando não é possível a sua determinação experimentalmente, eventualmente ela pode ser determinada através de correlações empíricas como é o caso da Equação 1 (SAU, MOHANTY e BISWAL, 2007).

$$\varepsilon_L = 1 - \left[0,41629\phi_s \log_{10}(d_p) + 1,417\phi_s \right] \quad (1)$$

Na qual d_p e ϕ_s são o diâmetro em centímetros e a esfericidade da partícula.

A esfericidade da partícula é uma medida adimensional definida como sendo a relação entre a superfície de uma esfera pela superfície da partícula não esférica do mesmo tamanho, conforme a Equação 2. O valor da esfericidade de uma partícula varia entre $0 < \phi_s < 1$ e a Tabela 1 fornece os valores de ϕ_s para alguns materiais.

$$\phi_s = \left(\frac{\text{Superfície da esfera}}{\text{Superfície da partícula}} \right)_{\text{do mesmo tamanho}} \quad (2)$$

Tabela 1. Dados de esfericidade (ϕ_s) da partícula para alguns materiais empregados em fluidização

Autor	Material	Esfericidade (ϕ_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)	Sílica	0,554 a 0,628
	Carvão ativado	0,696

5.2.2 Determinação dos Parâmetros Fluidodinâmicos de Operação do Reator de Leito Fluidizado

A velocidade mínima de fluidização utilizada na operação do reator foi determinada experimentalmente e ajustada através da correlação empírica da Equação 3 (ERGUN,1952).

$$\frac{1,75}{\varepsilon_m^3 \phi_s} \left(\frac{\rho d_p U_{mf}}{\mu} \right)^2 + 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{(\varepsilon_{mf})^3 \phi_s^2} \left(\frac{\rho d_p U_{mf}}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho (\rho_s - \rho_f) g}{\mu^2} \quad (3)$$

A velocidade mínima de fluidização foi obtida experimentalmente com as massas de gama alumina de 200g, 250g e 300g, testadas a frio (323K) e nas temperatura de 973K a 1073K. O gás de arraste utilizado foi o argônio comercial com vazão variando entre 25 cm³/min a 1200 cm³/min, com incrementos de 25 cm³/min aplicada em cada operação. O fluxo de gás foi medido através de um medidor de fluxo mássico de gás (Allborg) e a perda de pressão, verificada entre a base e o topo do reator, foi medida através de um transdutor digital diferencial de pressão e de uma coluna de água em U auxiliar.

Um dos parâmetros relevantes em sistemas em fluidização e que aparece na Equação 3 é a fração de vazio ou porosidade mínima de fluidização. Para partículas pequenas esse parâmetro pode ser estimado pela correlação empírica da Equação 4 com erro máximo da ordem de 10% (KUNII-LEVENSPIEL, 1969; WEN E YU, 1966).

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \phi_s^{-0,7} \left[\frac{\mu^2}{\eta d_p^3 \rho_f} \right]^{0,029} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^{0,021} \quad (4)$$

5.2.3 Modelagem Matemática Aplicada ao Reator de Leito Fluidizado

A reforma catalítica do metano com dióxido de carbono (DRM) realizada sobre o catalisador de Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃ foi desenvolvida para as operações em reator de leito fluidizado. O desenvolvimento matemático foi aplicado 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).

O presente modelo admite as seguintes premissas:

- o reator de leito fluidizado é considerado um reator pistonado pela composição de um reator de mistura associado em série;
- a porosidade é considerada uniforme ao longo do leito, uma vez que a vazão volumétrica é considerada constante;
- a ocorrência do escoamento convectivo é predominante na fase diluída;
- a reação ocorre na superfície do catalisador e os efeitos difusivos intraparticulares oferecem pouca resistência às migrações dos componentes reagentes, admitindo-se o funcionamento do sistema em regime cinético químico;
- há ocorrência de transferência de massa dos reagentes na fase diluída para a fase sólida e dos produtos da fase densa para a fase diluída;
- há ocorrência de escoamento ascendente nas duas fases distintas, cada uma com sua respectiva velocidade superficial;
- há ocorrência de escoamento dispersivo nas duas fases na direção axial;
- o processo de reforma do CH_4 com CO_2 é isotérmico em ambas as fases;
- as variações das concentrações dos reagentes e produtos ocorrem apenas na direção axial;
- o reator opera em regime estacionário nas duas fases;
- o volume existente acima do leito fluidizado atua como um misturador ideal.

Para fins de concepção do modelo, toma-se como base um elemento infinitesimal do reator de leito fluidizado na direção axial esquematizado na Figura 2. Considerando-se A_c (cm^2) como a área da seção transversal do reator, D_e (cm^2/s) a difusividade, W_z (mol/s cm^2) e F_z (mol/s) o fluxo molar e a vazão molar na direção axial, conforme as Equações 5 e 6, respectivamente.

$$W_z = -D_e \frac{\partial C}{\partial z} + u_z C \quad (5)$$

$$F_z = -D_e A_c \frac{\partial C}{\partial z} + u_z A_c C \quad (6)$$

A difusividade efetiva é fornecido pela Equação de Aris-Taylor (Equação 7) e está relacionada com o coeficiente de difusão das misturas gasosas (D_{ab}) e com o raio do reator (R_{aio}). O coeficiente de difusão das misturas gasosas é fornecido pela correlação empírica de Champman-Enskog (Equação 8) para misturas binárias conforme as Equações 7, 8 e 9, em que M_A e M_B são os pesos moleculares das espécies A e B na temperatura T e pressão P. $\tau_{(AB)}^2$ e Ω_{AB} são parâmetros de LENARD-JONES.

$$De = \frac{D_{ab} + U_o^2 R_{aio}^2}{(48 D_{ab})} \quad (7)$$

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{p \tau_{(AB)}^2 \Omega_{AB}} \quad (8)$$

$$D_{AB}(T_2) = D_{AB}(T_1) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1.75} \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (9)$$

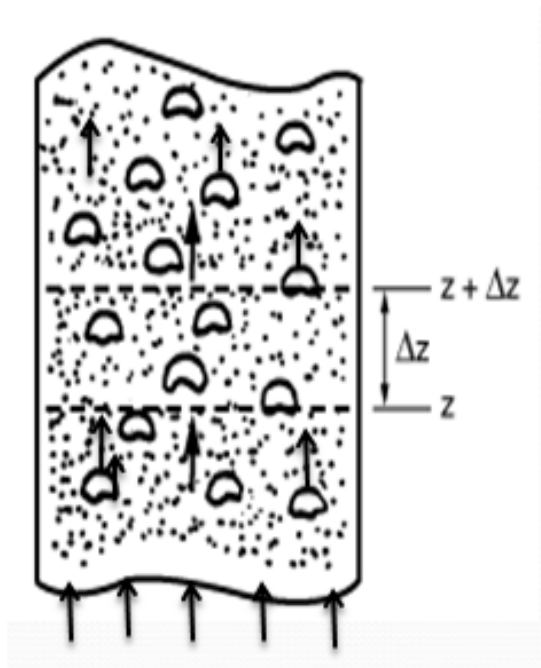


Figura 2. Esquemática de um elemento infinitesimal do reator de leito fluidizado

Efetuada os balanços de massa no elemento infinitesimal da Figura 2 para um componente 'i' presente na fase diluída e na fase densa, obtém-se as Equações 10 e 11 para cada uma das respectivas fases.

$$\varepsilon_B Fi_{zB} \Big|_z - \varepsilon_B Fi_{zB} \Big|_{z+\Delta z} - \varepsilon_B Wi_{BE} \Delta V - \varepsilon_B \Delta V \sum_{j=1}^N (Rij_B) = 0 \quad (10)$$

$$(1 - \varepsilon_B) Fi_{zE} \Big|_z + (1 - \varepsilon_B) Fi_{zE} \Big|_{z+\Delta z} - \varepsilon_B Wi_{BE} \Delta V - (1 - \varepsilon_B)(1 - \varepsilon_{mf}) \Delta V \sum_{j=1}^N (Rij_E) = 0 \quad (11)$$

Na qual ε_B , ε_L , $1 - \varepsilon_B$ e $1 - \varepsilon_L$ são a fração de bolha no leito, a porosidade do leito, a fração de sólidos na fase da bolha e fração de sólidos na fase densa, respectivamente. Wi_{BE} é a quantidade de moles de um componente que é transportado da bolha para a emulsão por transferência de massa e Rij_B e Rij_E são as taxas de reação do componente i nas reações j nas fases diluída e emulsão.

A quantidade de moles transportado da bolha para a emulsão é fornecido pela Equação 12, onde o termo K_{BE} é coeficiente global de transferência de massa, expresso pela Equação 13, identificada como correlação de (DAVIDSON E HARRISON, 1985).

$$Wi_{BE} = K_{BE} (Ci_B - Ci_E) \quad (12)$$

$$K_{BE} = 4,5 \left(\frac{U_{mf}}{d_b} \right) + 5,85 \frac{D_{AB}^{1/5} g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \quad (13)$$

Na qual d_b é o diâmetro médio da bolha e g é a aceleração da gravidade.

Fazendo a substituição da Equação 6 nas Equações 10 e 11, dividindo-se todos os membros pelo elemento de volume infinitesimal ΔV e tomando-se o limite, obtém-se as equações fundamentais de balanços de massa para as fases diluída e densa do reator de leito fluidizado borbulhante assim expressas:

$$D_e \frac{d^2 C_{iB}}{dz^2} - u_z \frac{dC_{iB}}{dz} - K_{BE} (C_{iB} - C_{iE}) - \sum R_{ijB} \quad (14)$$

$$(1 - \varepsilon_B) D_e \frac{d^2 C_{iE}}{dz^2} - (1 - \varepsilon_B) u_z \frac{dC_{iE}}{dz} + \varepsilon_B K_{BE} (C_{iB} - C_{iE}) - (1 - \varepsilon_B)(1 - \varepsilon_{mf}) \sum R_{ijE} \quad (15)$$

As taxas de reação foram aplicadas segundo leis cinéticas obtidas previamente (PACÍFICO, 2004) e foram incorporadas as equações de balanços de massa para cada uma das espécies químicas $i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$. Por outro lado, as leis cinéticas refletem cada uma das reações independentes da reforma do metano com CO_2 , conforme abordagem discutida no Capítulo 3 deste trabalho. Deste modo, as etapas reacionais independentes aqui consideradas foram a decomposição catalítica do metano, a reação homogênea reversa de water gás *shift* e reação heterogênea não catalítica reversa de Boudouard, identificadas como etapa I, etapa II e etapa III, respectivamente.



A etapa I admite lei cinética de primeira ordem com relação ao metano, do tipo Langmuir-Hinshelwood, e as etapas II e III admitem combinações de leis cinéticas homogênea de segunda ordem e lei cinética heterogênea não catalítica de primeira ordem, conforme as Equações 19 e 20.

$$R_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 K_{ad} C_{\text{CH}_4}}{1 + K_{ad} C_{\text{CH}_4}} \quad (19)$$

$$R_{\text{CO}_2} = k_2 \left(C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2} - \frac{1}{K_{eq2}} C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} \right) + k_3 \left(C_{\text{CO}_2} - \frac{1}{K_{eq3}} C_{\text{CO}} \right) \quad (20)$$

Os parâmetros k_1 , k_2 e k_3 são as constantes cinéticas referentes as taxas de reação das etapas I, II e III e K_{ad} a constante de equilíbrio de adsorção do metano. K_{eq2} e K_{eq3} são as constantes de equilíbrio químico das reações *water gas shift* e reversa de Boudouard.

Como todo o fluxo de gás que excede a velocidade mínima de fluidização na fase da bolha é considerado um excedente gasoso, pode-se definir que o termo convectivo na direção axial nesta fase é a diferença entre a velocidade superficial e a velocidade mínima de fluidização, como mostrado na Equação 21. Por outro lado, fazendo-se as devidas substituições do componente i por cada uma dos respectivos componentes da reforma e procedendo-se a adimensionalização das equações 14 e 15, obtém-se o conjunto de equações de balanços de massa para cada um dos respectivos componentes, CH₄, CO₂, H₂, CO e H₂O, respectivamente.

$$U_Z = U_o - U_{mf} \quad (21)$$

$$D_e \frac{d^2 C_{CH_4B}}{dz^2} - (u_o - u_{mf}) \frac{dC_{CH_4B}}{dz} - K_{BE} (C_{CH_4B} - C_{CH_4E}) - \gamma_B K_R \rho_{cat} k_1 K_{ad} \frac{C_{CH_4B}}{(1 + K_{ad} C_{CH_4B})} = 0 \quad (22)$$

A Equação 22 admite as seguintes condições de contorno de contorno:

$$CC_1: z = 0; \quad u_z C_{CH_4B} (0^-) = u_z C_{CH_4B} (0^+) - De \frac{dC_{CH_4B}}{dz} \Big|_{z=0} \quad (23)$$

$$CC_2: z = L: \quad \frac{dC_{CH_4B}}{dz} = 0 \quad (24)$$

$$D_e \frac{d^2 C_{CH_4E}}{dz^2} - u_{mf} \frac{dC_{CH_4E}}{dz} + \left(\frac{\varepsilon_B}{1 - \varepsilon_B} \right) K_{BE} (C_{CH_4B} - C_{CH_4E}) - \left(\frac{1 - \varepsilon_{mf}}{1 - \varepsilon_B} \right) K_R \rho_{cat} k_1 K_{ad} \frac{C_{CH_4E}}{(1 + K_{ad} C_{CH_4E})} = 0 \quad (25)$$

A Equação 25 admite as seguintes condições de contorno de contorno:

$$CC_3: z = 0; \quad C_{CH_4E} = 0 \quad (26)$$

$$CC_4: z = L; \quad \frac{dC_{CH_4E}}{dz} = 0 \quad (27)$$

A condição de contorno de Danckwerts admitida na entrada do reator para os reagentes CH_4 e CO_2 na fase da bolha e para os produtos nas duas fases é uma condição de contorno mista do tipo Robim, enquanto que a condição de contorno admitida na entrada do reator na fase da emulsão dos sólidos é do tipo Dirichlet para os reagentes. Por outro lado, na saída do reator é admitida uma condição de contorno de Neumam para ambas as fases para todos os reagentes e produtos.

Na adimensionalização do sistema composto pelas Equações 22 a 27 admite-se as seguintes situações:

$$\psi = \frac{C_{CH_4B}^f}{C_{CH_4B}^i} \quad (28)$$

$$\lambda = \frac{z}{L} \quad (29)$$

$$\frac{D_e}{(u_o - u_{mf})L} = \frac{1}{Pe_B} \quad (30)$$

$$\frac{D_e}{u_{mf}L} = \frac{1}{Pe_E} \quad (31)$$

$$\tau_B = \frac{V_L}{Q} = \frac{H_L}{(u_o - u_{mf})} \quad (32)$$

ou

$$\tau_B = \frac{W_{cat}}{Q} = \frac{\rho_{cat} H_L (1 - \varepsilon_L)}{(u_o - u_{mf})} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_B} \frac{d^2 \psi_{CH_4B}}{d\lambda^2} - \frac{d\psi_{CH_4B}}{d\lambda} - \tau_B K_{BE} (\psi_{CH_4B} - \psi_{CH_4E}) - \\ & \tau_B \gamma_B K_R \rho_{cat} k_1 K_{ad} \frac{\psi_{CH_4B}}{(1 + K_{ad} \psi_{CH_4B})} = 0 \end{aligned} \quad (34)$$

A Equação 34 concebida para o metano na fase da bolha admite as condições de contorno adimensionalizadas expressas pelas equações 35 e 36.

$$CC_5: \quad z = 0 \Rightarrow \lambda = 0: \quad -\frac{1}{Pe_B} \frac{d\psi_{CH_4B}}{d\lambda} + \psi_{CH_4B} = 1 \quad (35)$$

$$CC_6: \quad z = L \Rightarrow \lambda = 1; \quad \frac{d\psi_{CH_4B}}{d\lambda} = 0 \quad (36)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_E} \frac{d^2 \psi_{CH_4E}}{d\lambda^2} - \frac{d\psi_{CH_4E}}{d\lambda} + \left(\frac{\varepsilon_B}{1 - \varepsilon_B} \right) \tau_E K_{BE} (\psi_{CH_4B} - \psi_{CH_4E}) - \\ & \left(\frac{1 - \varepsilon_{mf}}{1 - \varepsilon_B} \right) \tau_E K_R \rho_{cat} k_1 K_{ad} \frac{\psi_{CH_4E}}{(1 + K_{ad} \psi_{CH_4E})} = 0 \end{aligned} \quad (37)$$

A Equação 37 concebida para o metano na fase da emulsão dos sólidos catalíticos admite as condições de contorno adimensionalizadas expressas pelas equações 38 e 39.

$$CC_7: z = 0 \Rightarrow \lambda = 0: \psi_{CH_4E} = 0 \quad (38)$$

$$CC_8: z = L \Rightarrow \lambda = 1; \frac{d\psi_{CH_4E}}{d\lambda} = 0 \quad (39)$$

Adotando-se o mesmo critério de adimensionalização das Equações de balanços de massa do componente metano para todos os demais componentes, obtém-se desta forma, as equações adimensionalizadas de balanços de massa de todos os componente i da reforma do CH_4 com dióxido de carbono.

Balanço de massa adimensionalizado para o CO_2 na fase da bolha e emulsão:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_B} \frac{d^2 \psi_{CO_2B}}{d\lambda^2} - \frac{d\psi_{CO_2B}}{d\lambda} - \tau_B K_{BE} (\psi_{CO_2B} - \psi_{CO_2E}) - \\ & \tau_B \gamma_B K_R \left[k_2 \left(\psi_{CO_2B} \psi_{H_2B} - \frac{\psi_{CO_2B} \psi_{H_2O_B}}{K_{eq2}} \right) + k_3 \left(\psi_{CO_2B} \frac{\psi_{CO_B}}{K_{eq3}} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (39)$$

A Equação 39 concebida para o CO_2 na fase da bolha admite as condições de contorno adimensionalizadas expressas pelas equações 40 e 41.

$$CC_1: z = 0 \Rightarrow \lambda = 0: -\frac{1}{Pe_B} \frac{d\psi_{CO_2B}}{d\lambda} + \psi_{CO_2B} = 1 \quad (40)$$

$$CC_2: z = L \Rightarrow \lambda = 1; \frac{d\psi_{CO_2B}}{d\lambda} = 0 \quad (41)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_E} \frac{d^2 \psi_{CO_2E}}{d\lambda^2} - \frac{d\psi_{CO_2E}}{d\lambda} + \left(\frac{\varepsilon_B}{1-\varepsilon_B} \right) \tau_E K_{BE} (\psi_{CO_2B} - \psi_{CO_2E}) - \\ & \left(\frac{1-\varepsilon_{mf}}{1-\varepsilon_B} \right) \tau_B K_R \left[k_2 \left(\psi_{CO_2E} \psi_{H_2E} - \frac{\psi_{CO_2E} \psi_{H_2O_E}}{K_{eq2}} \right) + k_3 \left(\psi_{CO_2E} \frac{\psi_{CO_2E}}{K_{eq3}} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (42)$$

A Equação 42 concebida para o CO₂ na fase da emulsão dos sólidos catalíticos admite as condições de contorno adimensionalizadas expressas pelas equações 43 e 44, respectivamente.

$$CC_3: z = 0 \Rightarrow \lambda = 0: \psi_{CO_2E} = 0 \quad (43)$$

$$CC_4: z = L \Rightarrow \lambda = 1; \frac{d\psi_{CO_2E}}{d\lambda} = 0 \quad (44)$$

Balço de massa adimensionalizado para o hidrogênio na fase da bolha e emulsão:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_B} \frac{d^2 \psi_{H_2B}}{d\lambda^2} - \frac{d\psi_{H_2B}}{d\lambda} - \tau_B K_{BE} (\psi_{H_2B} - \psi_{H_2E}) + \\ & \tau_B \gamma_B K_R \left[2\rho_{cat} k_1 K_{ad} \frac{\psi_{CH_4B}}{(1 + K_{ad} \psi_{CH_4B})} - k_2 \left(\psi_{CO_2B} \psi_{H_2B} - \frac{\psi_{CO_2B} \psi_{H_2O_B}}{K_{eq2}} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (45)$$

A Equação 45 concebida para o hidrogênio na fase da bolha admite as condições de contorno adimensionalizadas expressas pelas equações 46 e 47.

$$CC_1: z = 0 \Rightarrow \lambda = 0: -\frac{1}{Pe_B} \frac{d\psi_{H_2B}}{d\lambda} + \psi_{H_2B} = 0 \quad (46)$$

$$CC_2: z = L \Rightarrow \lambda = 1; \frac{d\psi_{H_2B}}{d\lambda} = 0 \quad (47)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_E} \frac{d^2 \psi_{H_2E}}{d\lambda^2} - \frac{d\psi_{H_2E}}{d\lambda} + \left(\frac{\varepsilon_B}{1-\varepsilon_B} \right) \tau_B K_{BE} (\psi_{H_2B} - \psi_{H_2E}) + \\ & \tau_B \gamma_B K_R \left(\frac{1-\varepsilon_{mf}}{1-\varepsilon_B} \right) \left[2\rho_{cat} k_1 K_{ad} \frac{\psi_{CH_4E}}{(1+K_{ad}\psi_{CH_4E})} - k_2 \left(\psi_{CO_2E} \psi_{H_2E} - \frac{\psi_{CO_E} \psi_{H_2O_E}}{K_{eq2}} \right) \right] \end{aligned} \quad (48)$$

A Equação 48 concebida para o hidrogênio na fase da emulsão dos sólidos catalíticos admite as condições de contorno adimensionalizadas expressas pelas equações 49 e 50.

$$CC_3: \quad z=0 \Rightarrow \lambda=0: \quad -\frac{1}{Pe_E} \frac{d\psi_{H_2E}}{d\lambda} + \psi_{H_2E} = 0 \quad (49)$$

$$CC_4: \quad z=L \Rightarrow \lambda=1; \quad \frac{d\psi_{H_2E}}{d\lambda} = 0 \quad (50)$$

Balanço de massa adimensionalizado para o monóxido de carbono na fase da bolha e emulsão:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_B} \frac{d^2 \psi_{CO_B}}{d\lambda^2} - \frac{d\psi_{CO_B}}{d\lambda} - \tau_B K_{BE} (\psi_{CO_B} - \psi_{CO_E}) + \\ & \tau_B \gamma_B K_R \left[k_2 \left(\psi_{CO_2B} \psi_{H_2B} - \frac{\psi_{CO_B} \psi_{H_2O_B}}{K_{eq2}} \right) + k_3 \left(\psi_{CO_2B} \frac{\psi_{CO_B}}{K_{eq3}} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (51)$$

A Equação 51 concebida para o CO na fase da bolha admite as condições de contorno adimensionalizadas expressas pelas equações 52 e 53.

$$CC_1: \quad z=0 \Rightarrow \lambda=0: \quad -\frac{1}{Pe_B} \frac{d\psi_{CO_B}}{d\lambda} + \psi_{CO_B} = 0 \quad (52)$$

$$CC_2: \quad z=L \Rightarrow \lambda=1; \quad \frac{d\psi_{CO_B}}{d\lambda} = 0 \quad (53)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_E} \frac{d^2 \psi_{CO_E}}{d\lambda^2} - \frac{d\psi_{CO_E}}{d\lambda} + \left(\frac{\varepsilon_B}{1-\varepsilon_B} \right) \tau_E K_{BE} (\psi_{CO_B} - \psi_{CO_E}) + \\ & \left(\frac{1-\varepsilon_{mf}}{1-\varepsilon_B} \right) \tau_E K_R \left[k_2 \left(\psi_{CO_{2E}} \psi_{H_{2E}} - \frac{\psi_{CO_E} \psi_{H_{2O_E}}}{K_{eq2}} \right) + k_3 \left(\psi_{CO_{2E}} \frac{\psi_{CO_E}}{K_{eq3}} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (54)$$

A Equação 54 concebida para o CO na fase da emulsão dos sólidos catalíticos admite as condições de contorno adimensionalizadas expressas pelas equações 55 e 56.

$$CC_3: \quad z=0 \Rightarrow \lambda=0: \quad -\frac{1}{Pe_E} \frac{d\psi_{CO_E}}{d\lambda} + \psi_{CO_E} = 0 \quad (55)$$

$$CC_4: \quad z=L \Rightarrow \lambda=1; \quad \frac{d\psi_{CO_E}}{d\lambda} = 0 \quad (56)$$

Balanco de massa adimensionalizado para a água na fase da bolha e emulsão:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_B} \frac{d^2 \psi_{H_{2O_B}}}{d\lambda^2} - \frac{d\psi_{H_{2O_B}}}{d\lambda} - \tau_B K_{BE} (\psi_{H_{2O_B}} - \psi_{H_{2O_E}}) + \\ & \tau_B \gamma_B K_R \left[k_2 \left(\psi_{CO_{2B}} \psi_{H_{2B}} - \frac{\psi_{CO_B} \psi_{H_{2O_B}}}{K_{eq2}} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (57)$$

A Equação 57 concebida para água na fase da bolha admite as condições de contorno adimensionalizadas expressas pelas equações 58 e 59.

$$CC_1: \quad z=0 \Rightarrow \lambda=0: \quad -\frac{1}{Pe_B} \frac{d\psi_{H_{2O_B}}}{d\lambda} + \psi_{H_{2O_B}} = 0 \quad (58)$$

$$CC_2: \quad z=L \Rightarrow \lambda=1; \quad \frac{d\psi_{H_{2O_B}}}{d\lambda} = 0 \quad (59)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_E} \frac{d^2 \psi_{H_2O_E}}{d\lambda^2} - \frac{d\psi_{H_2O_E}}{d\lambda} + \left(\frac{\varepsilon_B}{1-\varepsilon_B} \right) \tau_E K_{BE} (\psi_{H_2O_B} - \psi_{H_2O_E}) + \\ & \left(\frac{1-\varepsilon_{mf}}{1-\varepsilon_B} \right) \tau_B K_R \left[k_2 \left(\psi_{CO_2E} \psi_{H_2E} - \frac{\psi_{CO_E} \psi_{H_2O_E}}{K_{eq2}} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (60)$$

A Equação 60 concebida para a água na fase da emulsão dos sólidos catalíticos admite as condições de contorno adimensionalizadas expressas pelas equações 61 e 62.

$$CC_3: \quad z=0 \Rightarrow \lambda=0: \quad -\frac{1}{Pe_E} \frac{d\psi_{H_2O_E}}{d\lambda} + \psi_{H_2O_E} = 0 \quad (61)$$

$$CC_4: \quad z=L \Rightarrow \lambda=1; \quad \frac{d\psi_{H_2O_E}}{d\lambda} = 0 \quad (62)$$

Os parâmetros adimensionais γ_b , γ_e e γ_n são os volumes de partículas sólidas dispersas sobre a bolha, sobre a emulsão e sobre a nuvem da bolha, por unidade de volume da bolha. O valor de γ_b é tradicionalmente assumido como sendo 0,005, γ_e , γ_n e Kr são definidos nas Equações 63, 64 e 65, sendo k a constante desenvolvida da reação em estudo e α é fração de sólidos sobre a cauda da bolha, com valor assumido $\alpha = 0,4$.

$$\gamma_e = (1-\varepsilon_{mf}) \left(\frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) \quad (63)$$

$$\gamma_n = (1-\varepsilon_{mf}) \left[\frac{3(u_{mf} / \varepsilon_{mf})}{u_b - (u_{mf} / \varepsilon_{mf})} + \alpha \right] \quad (64)$$

$$Kr = \gamma_b + \frac{1}{\frac{k}{K_{BE}} + \frac{1}{\gamma_n + \frac{1}{(1/\gamma_e) + (k/K_{BE})}}} \quad (65)$$

A solução do sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO) de segunda ordem acopladas e não lineares concebidas para os balanços de massa dos componentes da reforma do metano com dióxido de carbono desenvolvida em reator de leito fluidizado, recorre a uma metodologia de solução numérica pelo método das diferenças finitas. Este método consiste no procedimento de transformar o problema de um domínio contínuo em um domínio discreto com números finitos de pontos nodais. Por outro lado, o método das diferenças finitas transforma o sistema de equações diferenciais ordinárias em um sistema de equações algébricas não lineares e acopladas. A solução do sistema pode ser obtida com o emprego das técnicas de solução de sistemas não lineares de equações algébricas, dentro de uma margem de tolerância ou com a aplicação de softwares de otimização matemática.

5.2.4 Determinação da Velocidade Terminal na Operação do Reator de Leito Fluidizado

A vazão do gás no reator de leito fluidizado está limitada por dois dos principais parâmetros de fluidização, por um lado, pela velocidade mínima de fluidização (u_{mf}), abaixo da qual o leito não fluidiza, e por outro lado, pela velocidade terminal de fluidização (u_t), acima da qual o leito será arrastado por elutriação das partículas sólidas. Deste modo, a velocidade terminal de fluidização pode ser obtida através da correlação empírica da Equação 66 (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).

$$u_t = \left[\frac{4gd_p(\rho_s - \rho_f)}{3\rho_s C_d} \right] \quad (66)$$

$$C_d = \frac{24}{Re_p} \text{ para } Re_p < 0,4 \quad (67)$$

$$Re_p = \frac{d_p \rho_f u_o}{\mu} \quad (68)$$

Sendo C_d o coeficiente da força de arraste e Re_p o número de Reynolds da partícula.

Tomando-se como base a velocidade terminal, a vazão máxima $Q_{\text{máx}}$ (cm^3/s) de gás é estimada através da Equação 69.

$$Q_{\text{máx}} = A_c U_t \quad (69)$$

A velocidade de uma única bolha no leito, a velocidade de fluidização e a velocidade de todas as bolhas que percolam e coalescem através do leito são fornecidas pelas Equações 70, 71 e 72, respectivamente. A fração do leito ocupado pelas bolhas é fornecida pela Equação 73. As velocidades relativas ascendente (u_e) e descendente (u_s) são fornecidas pelas Equações 74 e 75.

$$U_{br} = 0.711(gd_b)^{1/2} \quad (70)$$

$$u_f = \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \quad (71)$$

$$u_b = u_o - u_{mf} + u_{br} \quad (72)$$

$$\varepsilon_B = \frac{(u_o - u_{mf})}{[u_b - u_{mf}(1 + \alpha)]} \quad (73)$$

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} - u_s \quad (74)$$

$$u_s = \frac{\alpha \varepsilon_B u_b}{(1 - \alpha - \alpha \varepsilon_B)} \quad (75)$$

Para o cálculo da velocidade relativa ascendente, o modelo de KUNII e LEVESNPIEL (1969) admite que todas as bolhas no leito são de um mesmo tamanho; que os sólidos na fase da emulsão fluem suavemente no sentido descendente com escoamento pistonado e que a fase emulsão existe nas condições de mínima fluidização. Por outro lado, esta expressão da velocidade ascendente (u_e) denota que se a velocidade dos sólidos descendentes no leito for suficientemente

grande, e isso acontece quando a fluidização é vigorosa, então a emulsão dos sólidos irá ter movimento reverso a direção do fluxo gasoso.

5.2.5 Predições da Altura do Leito de Partículas e da Massa de Catalisador no Reator de Leito Fluidizado

A simulação numérica, pela via das soluções das equações do modelo desenvolvido abaixo, permitiu o cálculo da altura das partículas sólidas de catalisador no leito, a conversão do metano como reagente de referência da reação de reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ em função da temperatura, bem como, forneceu uma estimativa da massa de catalisador a ser utilizada no reator de leito fluidizado em função da conversão do CH_4 .

Considerando uma primeira aproximação, segundo a Equação 19, foi possível deduzir uma equação para prever a altura das partículas sólidas no leito (H_{PL}), obtendo-se a Equação 76.

$$-\frac{dC_{CH_4B}}{d\tau} = \frac{\rho_s k_1 K_{ad} K_R C_{CH_4B}}{(1 + K_{ad} C_{CH_4B})} \quad (76)$$

Expressando a concentração do metano em função da conversão, obtém-se a expressão da Equação 77.

$$C_{CH_4B} = C_{CH_4B}^o (1 - X_{CH_4}) \quad (77)$$

Sem perda de nenhuma característica da Equação 77, pode-se reduzir o denominador da mesma para efeito de simplificação dos cálculos e substituir a Equação 77 na Equação 76, de modo a se obter a Equação 78.

$$\frac{dX_{CH_4}}{d\tau} = \rho_s k_1 K_{ad} K_R (1 - X_{CH_4}) \quad (78)$$

Integrando-se a Equação 78 e fazendo uma mudança de variável com relação ao tempo t, conforme definido na equação 79, a Equação 78 assume a forma da

Equação 80 para o cálculo da altura de partículas no leito (H_{PL}), a qual é função da conversão do metano.

$$\tau = \frac{H_{PL}}{u_b} \quad (79)$$

$$H_{PL} = \frac{u_b}{\rho_s k_1 K_{ad} K_R} \ln \left(\frac{1}{1 - X_{CH_4}} \right) \quad (80)$$

Como a massa de catalisador no leito pode ser deduzida do balanço de massa na região de fluidização incipiente, a massa de catalisador no leito (W) é apresentada pela Equação 81 (KUNII e LEVENSPIEL, 1969). Na qual, ρ_{abs} é a massa específica absoluta do catalisador, A_c a área da seção transversal do reator, u_b a velocidade do gás na bolha, $(1-\varepsilon_{mf})$ a fração de leito ocupado pelos sólidos na fase sólida, $(1-\varepsilon_B)$ a fração de leito ocupado pelos sólidos na fase diluída e H_{PL} a altura de partículas no leito.

$$W_{CL} = \rho_{abs} A_c u_b (1-\varepsilon_{mf})(1-\varepsilon_B) H_{PL} \quad (81)$$

Substituindo-se a equação 81 na Equação 80, obtém-se a Equação 82 para o cálculo da massa de catalisador no reator de leito fluidizado em função da conversão do metano.

$$W_{CL} = \frac{\rho_{abs} A_c u_b (1-\varepsilon_{mf})(1-\varepsilon_B)}{\rho_s k_1 K_{ad} K_R} \ln \left(\frac{1}{1 - X_{CH_4}} \right) \quad (82)$$

Por outro lado, a Equação 83 é útil para uma estimativa da conversão do metano em função da temperatura de operação do reator de leito fluidizado quando se conhece a massa de catalisador empregada no processo como função da altura das partículas no leito (Equação 81), e não da conversão.

$$X_{CH_4(T)} = 1 - \exp \left[\frac{-\rho_s k_1 K_{ad} K_R W_{CL}}{\rho_{abs} u_b A_c (1-\varepsilon_{mf})(1-\varepsilon_B)} \right] \quad (83)$$

5.2.6 Predições dos Regimes de Fluidização no Reator de Leito Fluidizado

Os regimes de fluidização pode ser estimado através do número adimensional de Froud (NFr), que expressa uma razão entre a energia cinética e a energia gravitacional (Equação 84). Este parâmetro define os regimes de fluidização, isto é, quando o número de Froud é maior do que 100, a fluidização é dita coesiva ou heterogênea, quando o número de Froud é menor do que 100, a fluidização é dita particulada ou homogênea, como estabelecidos através das Equações 85, 86 e 87.

$$Fr = \frac{v^2}{D_p g} \quad (84)$$

$$Fr_{mf} = \frac{u_{mf}^3}{(d_p g)} \quad (85)$$

$$NFr = Fr_{mf} \left(\frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_f} \right) \left(\frac{H_{mf}}{D_t} \right) < 100 \quad (86)$$

implica que a fluidização é do tipo smooth ou particulada

$$NFr = Fr_{mf} \left(\frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_f} \right) \left(\frac{H_{mf}}{D_t} \right) > 100 \quad (87)$$

implica que a fluidização é do tipo borbulhante ou agregativa.

5.2.7 Conversões dos Reagentes, Rendimentos e Seletividades do Hidrogênio e Gás de Síntese na Operação de Reforma do Metano com Dióxido de Carbono Desenvolvida em Reator de Leito Fluidizado

As conversões do metano e do dióxido de carbono praticadas no reator de leito fluidizado foram definidas de acordo com as relações 88 e 89, enquanto que o rendimento e a seletividade em hidrogênio e gás de síntese foram calculados conforme as expressões 90 a 93, respectivamente.

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{C_{CH_4^i} - C_{CH_4^f}}{C_{CH_4^i}} 100 \quad (88)$$

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{C_{CO_2^i} - C_{CO_2^f}}{C_{CO_2^i}} 100 \quad (89)$$

$$Rend_{H_2}(\%) = \frac{C_{H_2^f}}{C_{CH_4^i} + C_{CO_2^i}} 100 \quad (90)$$

$$Rend_{G\text{ Síntese}}(\%) = \frac{C_{H_2^f} + C_{CO^f}}{C_{CH_4^i} + C_{CO_2^i}} 100 \quad (91)$$

$$Selet_{H_2}(\%) = \frac{C_{H_2^f}}{C_{H_2^f} + C_{CO^f} + C_{H_2O^f}} 100 \quad (92)$$

$$Selet_{G\text{ Síntese}}(\%) = \frac{C_{H_2^f} + C_{CO^f}}{C_{H_2^f} + C_{CO^f} + C_{H_2O^f}} 100 \quad (93)$$

5.3 Resultados e Discussão

O processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono (DRM) foi realizado em reator de leito fluidizado sobre o catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na temperatura de 973,15K, razão molar de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15$ sob pressão constante de 1bar.

O sistema teve seu comportamento operacional avaliado segundo condições isotérmicas, em regime estacionário e foi descrito através de modelos matemáticos unidimensional de balanços de massa elaborado segundo a teoria de duas fases distintas escoando simultaneamente no leito, como fase diluída composta pelas bolhas de gás e fase densa composta pela emulsão de sólidos catalíticos.

Em condições de fluidização, empregou-se massa de 280g do catalisador de níquel suportado em gama alumina previamente formulado e caracterizado, vazão volumétrica variando entre 600 cm^3/min a 1200 cm^3/min , e vazão constante de 1200 cm^3/min , velocidade mínima de fluidização (u_{mf}) = 0,31 cm/s, velocidade superficial de operação de (u_o) = 1,76 cm/s e razão $u_o/u_{mf} = 5,68$.

Antecedendo as operações reativas do processo de reforma do metano com dióxido de carbono no reator de leito fluidizado foram realizadas operações com o suporte de gama alumina, cujas características eram similares aquelas do catalisador de níquel.

As avaliações conduzidas proporcionaram o domínio das operações em condições de fluidização, garantindo condições estabelecidas segundo faixas de valores de parâmetros físicos operacionais.

5.3.1 Características Físicas e Operacionais do Sistema em Operação do Reator de Leito Fluidizado

Os resultados dos cálculos da porosidade do leito, porosidade interna da partícula, massa específica absoluta, massa específica aparente e densidade hidrodinâmica da gama alumina foram determinadas experimentalmente como descrito no Anexo 5 (A5.1) e estão apresentados na Tabela 2.

Os resultados apresentados na Tabela 2 para a porosidade do leito foram obtidos experimentalmente e seus valores foram comparados aos valores obtidos pela correlação da Equação 14. Os resultados experimentais mostraram que existe uma boa coerência entre estes e os valores obtidos através daquela correlação. O desvio médio relativo calculado entre os dois valores, experimental e pela

correlação, foram menores do que 10%.para as duas amostras de gama alumina avaliadas.

Tabela 2. Características físicas do sistema operacional em leito fluidizado. Porosidade do leito (ϵ_L), porosidade interna da partícula (ϵ_{int}), massa específica absoluta (ρ_{abs}), massa específica aparente (ρ_{ap}) e densidade hidrodinâmica (ρ_{hid}) das amostras de gama alumina C-1616 e SP-1020

	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	DMR	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	DMR
Grandeza	C-1616	(%)	SP-1020	(%)
ϵ_L (Experimental)	0,54 $\pm$ 0,02	3,70	0,54 $\pm$ 0,008	1,47
ϵ_L (Correl. Eq 14)	0,56	3,70	0,59	9,26
ϵ_{int} (Experimental)	0,51 $\pm$ 0,003	0,52	0,51 $\pm$ 0,004	0,79
ρ_{abs} (g/cm ³)	2,60 $\pm$ 0,10	3,80	2,50 $\pm$ 0,04	1,60
ρ_{ap} (g/cm ³)	1,20 $\pm$ 0,10	3,80	1,14 $\pm$ 0,04	1,60
ρ_{hid} (g/cm ³)	1,25 $\pm$ 0,03	2,40	1,26 $\pm$ 0,009	0,71

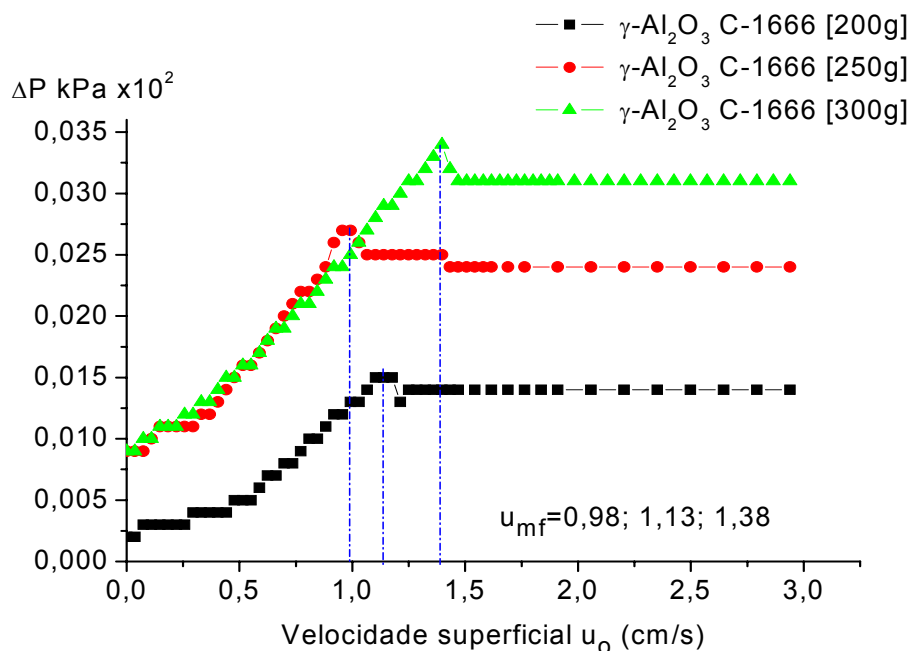


Figura 3. Perda de carga do leito em função de velocidade superficial de fluidização da amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ C-1666 à temperatura ambiente, massas de 200g, 250g, 300g e $d_p = 86 \mu\text{m}$.

A velocidade mínima de fluidização foi determinada experimentalmente através da medição da perda de carga do leito mediante a variação da velocidade superficial de operação medida com medidores de fluxo mássico de gás (Alborg). Foram avaliadas amostras de gama aluminas dos lotes C-1616 e SP-1020 empregando-se três diferentes massas desses suportes, 200g, 250g, 300g, as quais possuem diâmetro médio da partícula de 86 μm e 80 μm , massas específicas aparente $\rho_{\text{ap}} = 1,20 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ e $\rho_{\text{ap}} = 1,14 \text{ (g/cm}^3\text{)}$, respectivamente. Nas Figuras 3 e 4 estão expressas as perdas de carga no leito em função da velocidade superficial do gás. A velocidade mínima de fluidização foi também determinada de forma experimental na temperatura de operação do reator de leito fluidizado (973K) com massa de 280g da amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Lote C-1616). A Figura 5 apresenta a perda de carga no leito em função da velocidade superficial do gás com valor da velocidade mínima de fluidização $u_{\text{mf}} = 0,31 \text{ cm/s}$, cujo valor foi confirmado através do teste de histerese. O teste de histerese é um procedimento realizado para confirmar o teste direto, uma vez que o mesmo consiste na realização do caminho de volta do teste direto. Neste experimento de histerese, a perda de carga foi reduzida gradativamente através da redução da velocidade superficial do gás.

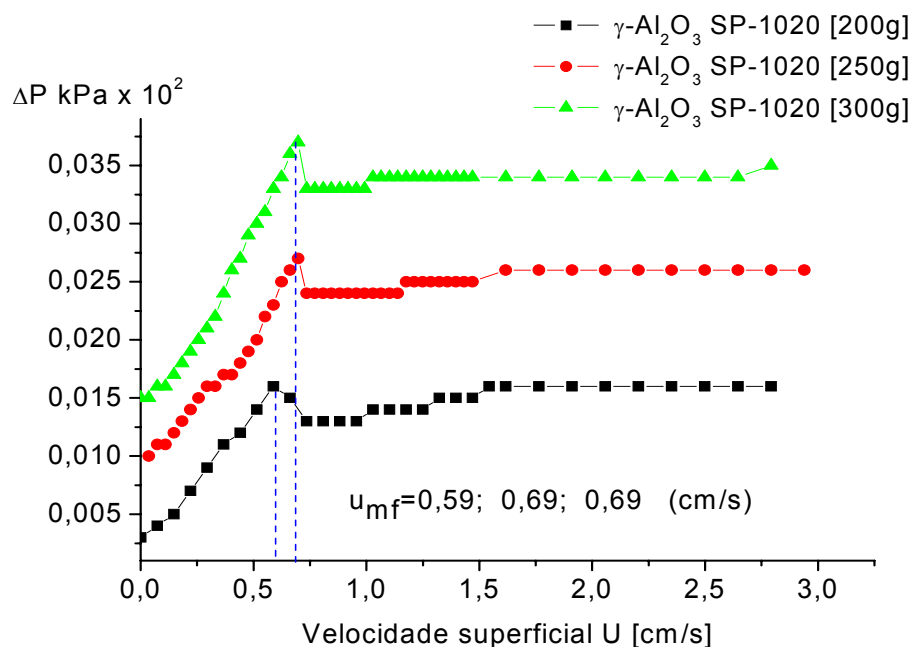


Figura 4. Perda de carga do leito em função de velocidade superficial de fluidização da amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ SP-1020 à temperatura ambiente, massas de 200g, 250g, 300g e $d_p = 80 \mu\text{m}$.

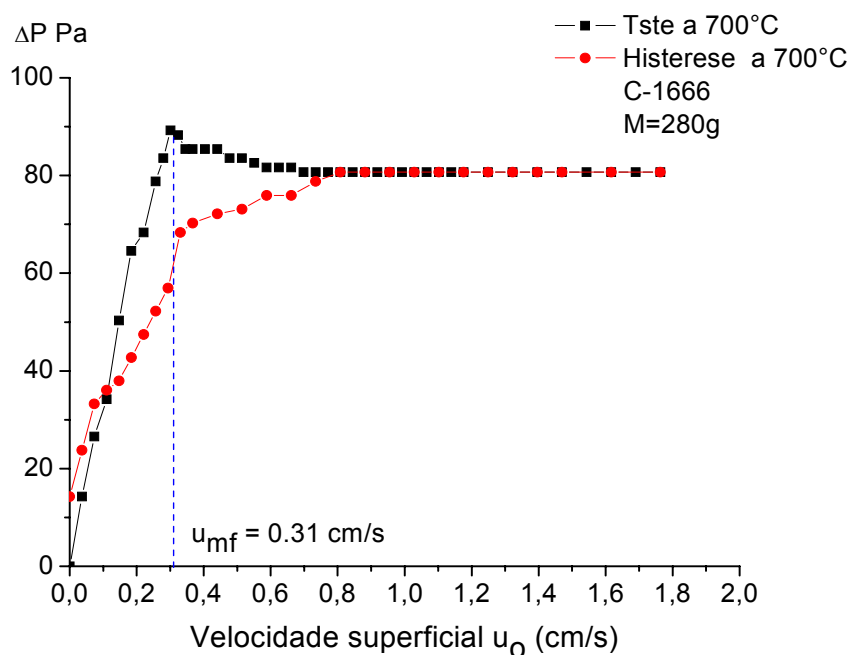


Figura 5. Perda de carga do leito em função de velocidade superficial de fluidização da amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ C-1666 à temperatura de 973K, massas de 200g, 250g, 300g e $d_p = 86 \mu\text{m}$.

O valor da velocidade mínima de fluidização determinado na temperatura de 973K (Figura 5) foi também estimado pela correlação de ERGUN (1952) (Equação 3) 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 estimação desse parâmetro (KUNII-LEVESNPIEL, 1969, GELDART, 2004).

A velocidade mínima de fluidização foi investigada também 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 6 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.

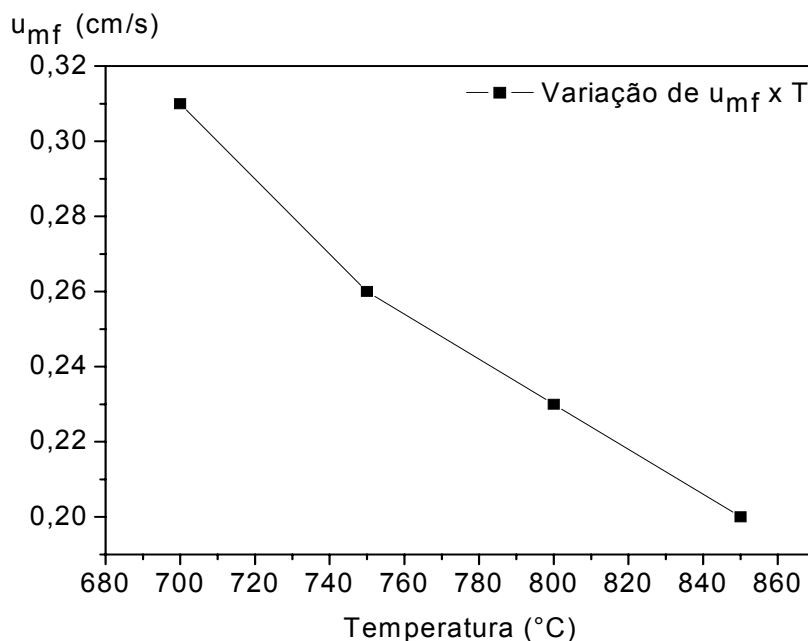


Figura 6. Variação da velocidade mínima de fluidização mediante a variação da temperatura (973K a 1123K) do reator de leito fluidizado, massa de 280g γ -Al₂O₃ (Lote C-1616) e P = 1 bar

Estes resultados estão em concordância com os resultados reportados na literatura com respeito à variação da velocidade mínima de fluidização mediante a variação da temperatura (BOTTERILL, TEOMAN e YUREGIR, 1982; FLAMANT et al., 1991; MATHUR e SAXENA, 1986; RASO, DAMORE, FORMISANI e LIGNOLA, 1992).

A Tabela 3 apresenta as principais características físicas e os valores dos parâmetros empregados na operação do reator de leito fluidizado.

A Tabela 4 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 fluído, bem como, a granulometria da partícula e a temperatura de operação.

Tabela 3. Características físicas e valores dos parâmetros empregados na operação do reator de leito fluidizado.

Parâmetro (unidade)		Valor
(ϕ_s)	Esfericidade da partícula	0,780
$d_p (\mu\text{m})$	Diâmetro médio da partícula	86
ε_L	Porosidade do leito	0,5400
ε_{mf}	Porosidade mínima de fluidização	0,5896
ε_f	Porosidade do leito fluidizado	0,6582
$g (\text{cm/s}^2)$	Aceleração da gravidade	980,1
$\rho_{abs} (\text{g/cm}^3)$	Massa específica absoluta do catalisador sólido	2,60
$\rho_s (\text{g/cm}^3)$	Massa específica do catalisador sólido	1,20
$\rho_{hid} (\text{g/cm}^3)$	Massa específica hidrodinâmica do catalisador sólido	2,25
$\rho_f (\text{g/cm}^3)$	Massa específica do fluido	$1,588480^{-4}$
$\mu (\text{g/cm s})$	Viscosidade do fluido	$4,844410^{-4}$
$R (\text{atm cm}^3/\text{mol K})$	Constante dos gases universais	82,06
$T(\text{K})$	Temperatura de reação do reator	973
$\eta = (\rho_s - \rho_f)g$	Numero adimensional	1175,96
$Ar = \frac{d_p^3 \rho (\rho_s - \rho_f) g}{\mu^2}$	Número de Arquimédes	1,8528
K_R	Constante adimensional	2,0171
γ_b	Fração de catalisador sobre a bolha	0,005
α	Fração de catalisador sobre o rastro da bolha	0,40

Tabela 4. 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ C-1666 e SP-1020.

Grandeza	Temperatura T(K)	Massa (g)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ C-1666	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 ³) (Correlação)	973	280	4,19	-----
Q_{mf} (cm ³ /s)	973	280	248	-----
Q_o (cm ³ /s)	973	280	1200	-----
Q_t (cm ³ /s)	973	280	2854	

A Tabela 5 apresenta as principais características geométricas e operacionais do reator de leito fluidizado e relações do processo de fluidização.

Tabela 5. Principais características geométricas operacionais do reator de leito fluidizado e relações do processo de fluidização.

Parâmetro	Descrição	Valor
H_{TR} (cm)	Altura total do reator de leito fluidizado	2.244
D_{int} (cm)	Diâmetro interno do reator (zona de reação)	3,8
H_{FE} (cm)	Altura do forno elétrico	95
H_{LF} (cm)	Altura do leito fluidizado (zona de reação)	100
H_{PL} (cm)	Altura das partículas no leito (leito fixo)	27,79
H_{MF} (cm)	Altura mínima de fluidização	31,14
H_{LE} (cm)	Altura do leito de partículas expandido	3,35
H_F	Altura da superfície do leito	37,40
Re_p	Número de Reynolds da partícula	0,004972
u_o/u_{mf}	Relação entre a velocidade superficial/ velocidade mínima de fluidização	5,68
	Relação entre a velocidade terminal/ velocidade mínima de fluidização	11,53
U_t/u_{mf}	Relação entre a velocidade terminal/ velocidade mínima de fluidização	11,53
D_{AB} (cm ² /s)	Coeficiente de difusão gasosa dos gases	1,2296
D_e (cm ² /s)	Coeficiente de dispersão axial	1,4197
NF_R	Número de Froud	1,88
A_c (cm ²)	Volume do reator de leito fluidizado	11,34

Os parâmetros cinéticos utilizados no balanço de massa aplicado ao reator de leito fluidizado foram obtidos previamente e estão apresentados na Tabela 6 (PACÍFICO, 2004, ABREU et al., 2008).

Tabela 6. Parâmetros cinéticos e de equilíbrio utilizados no modelo de balanços de massa aplicado ao reator de leito fluidizado.

Parâmetros cinéticos (unidades)	
k_1 (mol g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	$2,5810^9 \exp(-248547/RT)$
K_2 (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	$9,1710^{10} \exp(-234300/RT)$
K_3 (s ⁻¹)	$1,1610^5 \exp(-115860/RT)$
K_{ad} (cm ³ mol ⁻¹)	$6,8910^{-7} \exp(167320/RT)$
K_{eq1}	0,6098
K_{eq2}	2,500

5.3.2 Soluções das Equações dos Modelos e Simulações das Operações Praticadas em Reator de Leito Fluidizado

As soluções das Equações do modelo matemático elaborado tendo em vista previsões do comportamento operacional do processo catalítico de reforma do metano com dióxido de carbono permitiram expressar perfis de evoluções, conversões dos reagentes, rendimentos e seletividades dos produtos na saída do reator.

A Figura 7 apresenta o perfil de conversão do metano como reagente de referência na reação de reforma do CH₄ com CO₂ em função da temperatura, quando se operou com uma massa de 280g de catalisador carregada no topo do reator de leito fluidizado em estudo. A conversão de cerca de 45% do CH₄ foi alcançada na simulação quando a temperatura de reação atingiu 973K.

As simulações realizadas no presente estudo permitiram identificar a massa limite de catalisador a ser empregada durante o processo reacional, uma vez que a quantidade de catalisador a ser utilizada no reator está sujeita as limitações físicas impostas pelas características geométricas do equipamento, tais como: a altura do leito fluidizado ou da zona de reação, volume do leito fluidizado, alturas de partículas no leito, cuja contribuição referente às partículas sólidas não pode exceder a 30% do volume do leito.

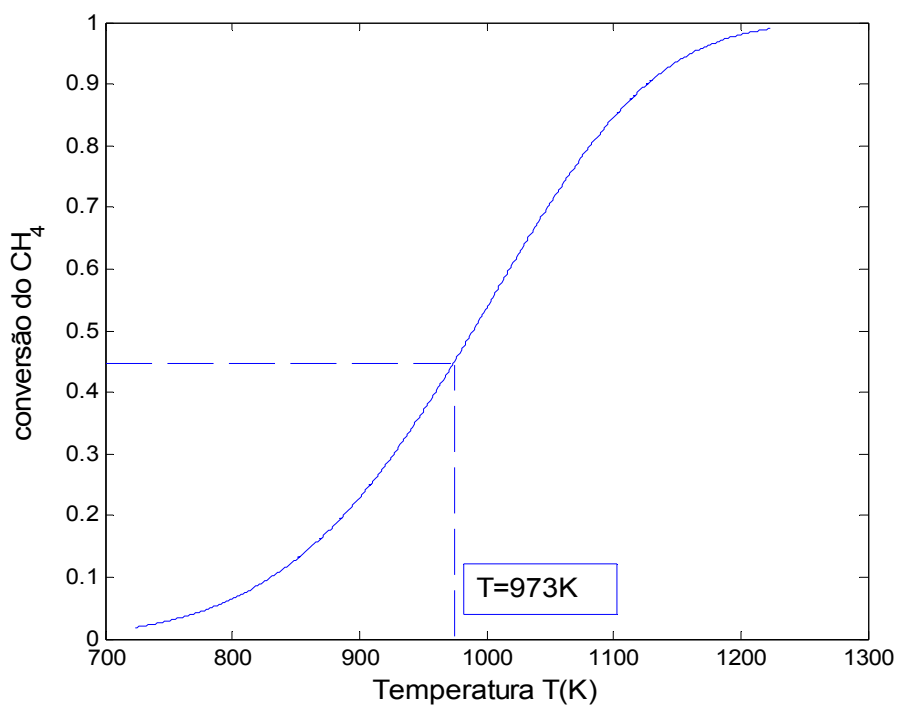


Figura 7. Predição da conversão do metano em função da temperatura, massa de catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 280\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$.

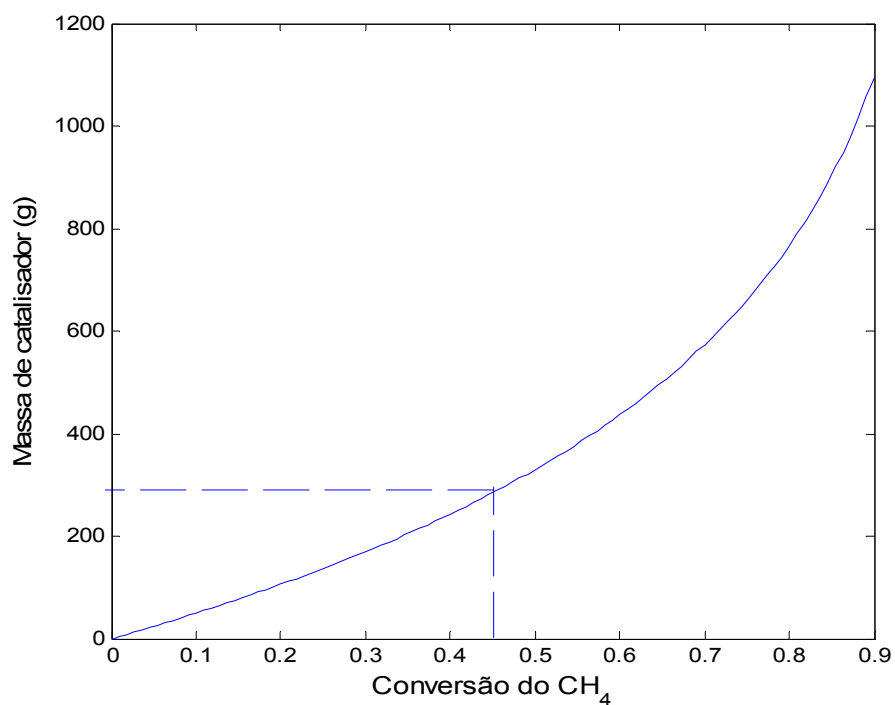


Figura 8. Predição da massa de catalisador em função da conversão do CH_4 .

Por outro lado, de acordo com as características físicas do catalisador, como a massa específica e porosidade, a conversão de 45,0% do CH_4 alcançada na

temperatura de 973K (Figura 7) proporciona uma massa de catalisador de 284,85g, e isso é equivalente a uma altura de partículas sólidas (H_{LP}) empacotadas no leito fixo de cerca de 28,27 cm, antes de fluidizar. A altura de 28,27 cm está próximo do valor limite, para um reator projetado para operar um leito fluidizado com 100 cm de altura total. Neste presente processo, o sistema comporta no máximo um leito de partículas sólidas de 30 cm de altura. Acima deste limite, ou seja, maior do que 30% da altura total do leito, as partículas serão arrastadas por elutriação quando se estabelecer o regime de fluidização.

Na Figura 9 se apresenta o perfil de massa de catalisador em função da conversão do metano como reagente de referência no processo de reforma do CH_4 - CO_2 , simulado na temperatura de 973K.

O número de Frod igual a 1,88, conforme apresentado na Tabela 5, indica que o regime de fluidização é do tipo suave (smooth) ou particulada. Este fenômeno deve-se ao fato de o tamanho do diâmetro da partícula ser pequeno e isso favorece logicamente ao processo reativo, pois o sistema como um todo, se comporta equivalente ao comportamento de um único fluido (WILHELM e KWAUT, 1948).

Os resultados das predições do modelo e conforme as evoluções da conversão em função da temperatura e da massa de catalisador em função da conversão (Figuras 7 e 8), permitiram a escolha de uma massa de catalisador de 280g na operação do reator de leito fluidizado em estudo de acordo com as propriedades físicas do catalisador de Ni(5,11% em massa)/ γ - Al_2O_3 para uma conversão metano estimada de 45%. Deste modo, a referida massa de catalisador resulta numa altura de partículas sólida no leito de 27,79 cm com uma expansão do leito na fluidização incipiente de aproximadamente 3,35 cm. A porosidade do leito em fluidização (ϵ_F) foi determinada e seu valor foi de 0,6582, enquanto que a altura da superfície do leito em fluidização atinge uma altura de 37,40 cm. Na Figura 9 estão esquematizadas as fases segundo o sistema operacional.

Nas Figuras 9 e 10 estão exibidas as variações que ocorrem entre as fases de fluidização. Tém-se inicialmente a fase do leito de partículas (11a), em leito fixo, a fase da fluidização incipiente (11b) e a fase fluidizada propriamente dita (11c).

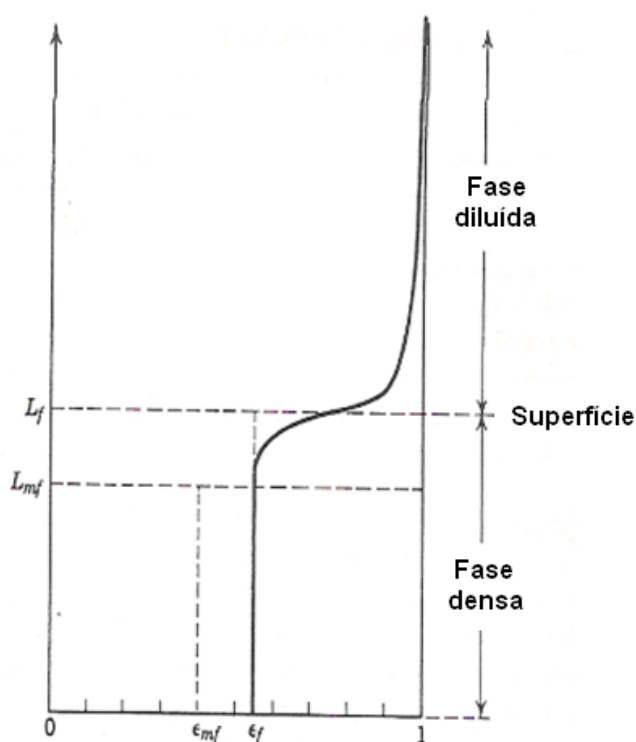


Figura 9. Variação entre as fases no leito durante o processo de fluidização.

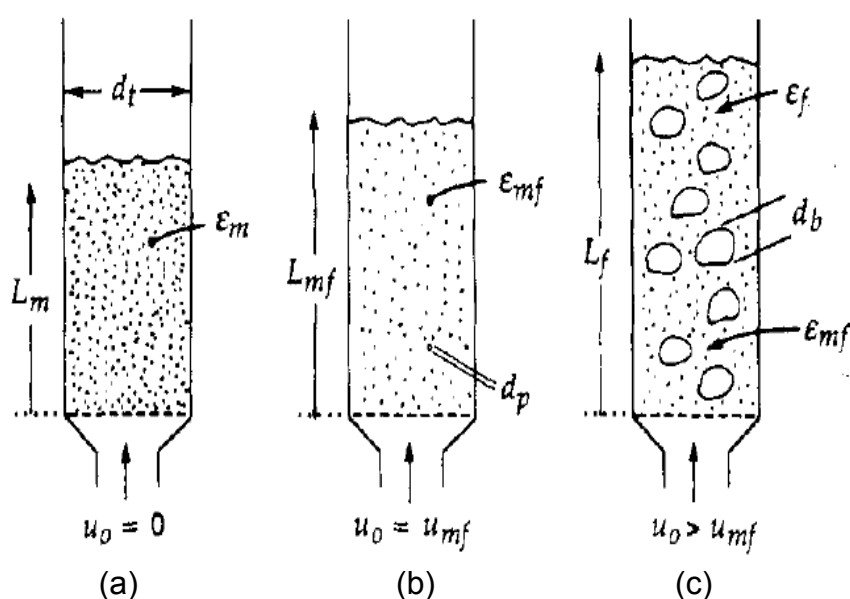


Figura 10. Esquematisação de cada uma das fases da fluidização para o leito de partículas (leito fixo) fase de fluidização incipiente (leito expandido) e fase fluidizada.

Os resultados das simulações numéricas representados na Figura 11 permitiram a observação dos perfis de concentração do metano em transição do escoamento em mistura perfeita para o sistema em regime pistonado, segundo

variações no número de Peclet. Nestas condições, reitera-se que a dispersão axial é um fenômeno real. No reator de leito fluidizado a dispersão é causada pelo excesso de gás remanescente no leito durante a fluidização ($u_o - u_{mf}$). Quando o número de Peclet é elevado, o sistema tende para o regime pistonado com os efeitos convectivos sendo predominantes sobre os efeitos difusivos e dispersivos.

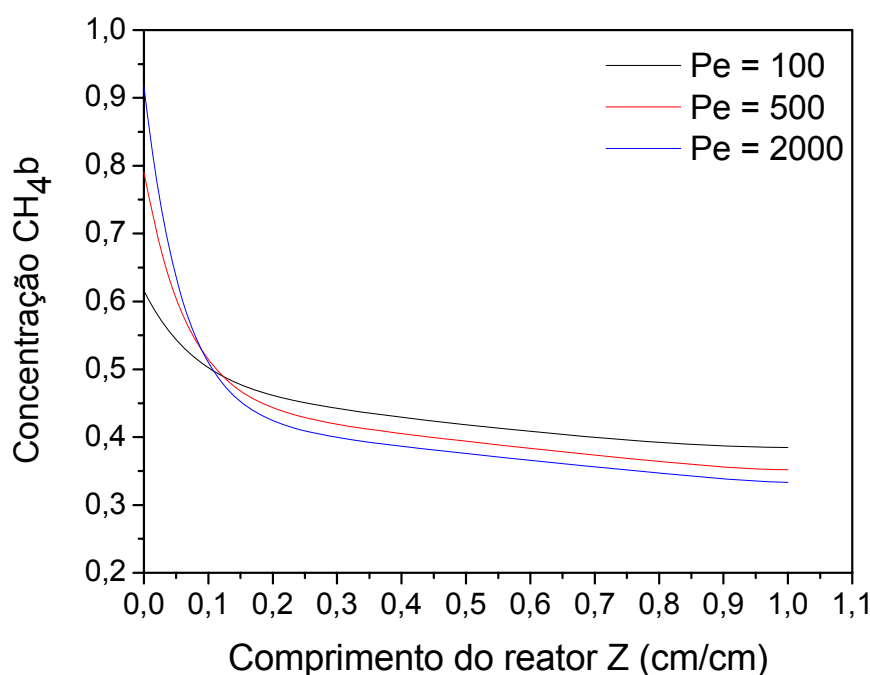


Figura 11. Perfil de concentração do metano. Transição do sistema de mistura perfeita para o sistema pistonado no reator de leito fluidizado, variação do número de Peclet.

Os perfis das concentrações adimensionalizadas (mol/mol) dos reagentes e produtos da reforma do metano com CO_2 foram simulados ao longo do reator de leito fluidizado conforme destacados na Figura 12 para uma massa de 280g do catalisador de $Ni(5,11\% \text{ em massa})/\gamma-Al_2O_3$, pressão constante de 1 bar e temperatura de 973K. Por outro lado, as Figuras 13 e 14 destacam os perfis de consumo do metano e do dióxido de carbono por transferência de massa da fase da bolha para a fase emulsão, crescimento desses reagentes nesta última fase para depois serem consumidos pela taxa de reação na emulsão, respectivamente (OLSBYE, WURZEL e MILECZKO, 1997)..

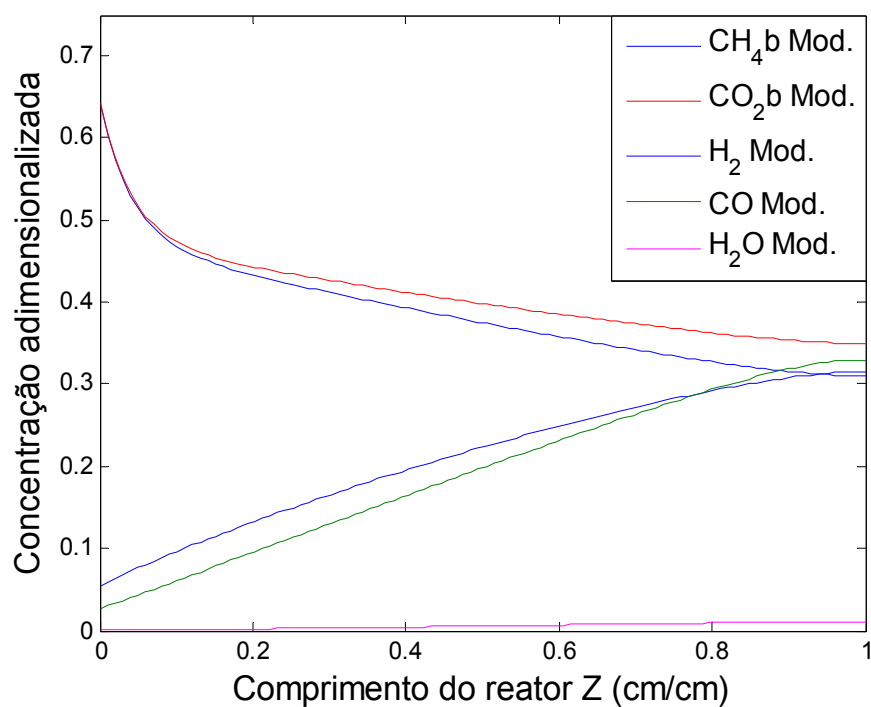


Figura 12. Simulação dos perfis de concentração adimensionalizada dos reagentes e produtos na operação de reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ no reator de leito fluidizado. Massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $P = 1 \text{ bar}$ e temperatura de 973K.

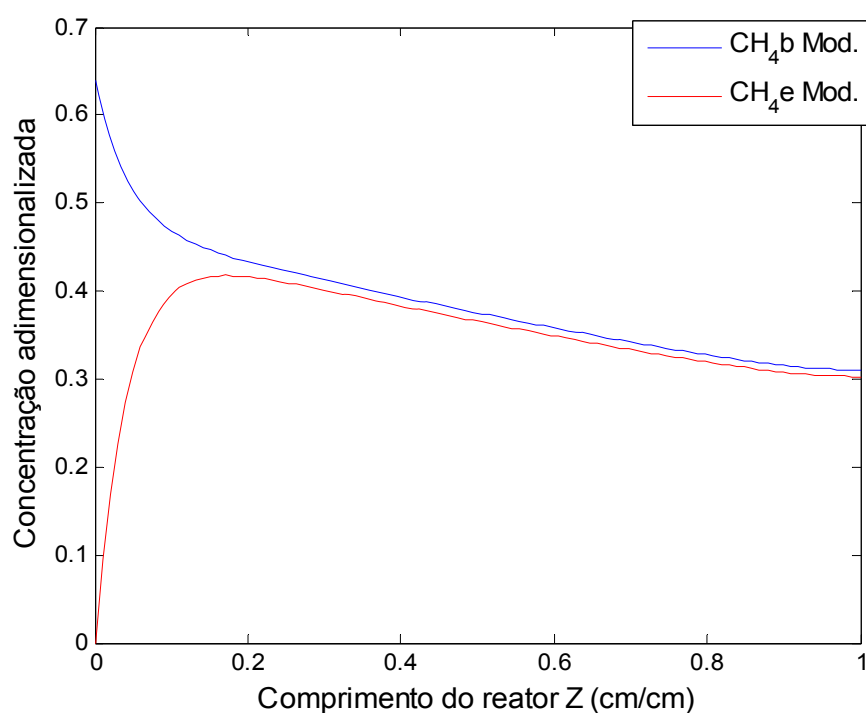


Figura 13. Simulação dos perfis de concentração adimensionalizada do CH_4 nas fases bolha e emulsão no reator de leito fluidizado. Massa de 280g de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $P = 1 \text{ bar}$ e temperatura de 973K.

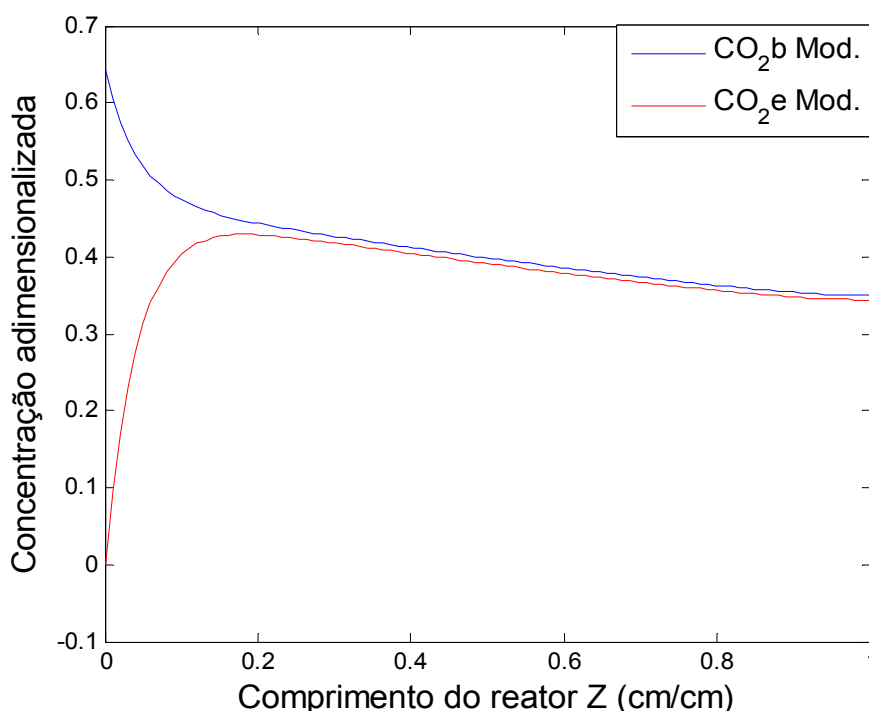


Figura 14. Simulação dos perfis de concentração adimensionalizada do CO₂ nas fases bolha e emulsão no reator de leito fluidizado. Massa de 280g de Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, P = 1 bar e temperatura de 973K.

5.3.3 *Predições do Modelo Validações Experimentais das Operações Realizadas em Reator de Leito Fluidizado*

As soluções das equações de balanços de massa e respectivas condições nos contornos (Equações 34-62) em estado estacionário desenvolvida para cada um dos componentes (CH₄, CO₂, H₂, CO e H₂O) do processo de reforma do metano com dióxido de carbono (DRM) foram submetidas as avaliações experimentais segundo resultados das operações realizadas em reator de leito fluidizado, sob condições isotérmicas e pressão de 1 bar.

Os resultados experimentais foram obtidos com uma massa total de 280g de catalisador de Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, com distribuição granulometria variando entre 44 μ m a 138 μ m e diâmetro médio da partícula de 86 μ m. Operou-se o reator de leito fluidizado com velocidade mínima de fluidização de 0,31 cm/s, velocidade superficial de operação de 1,76 cm/s, equivalente a vazões volumétricas variando

entre 600 cm³/min a 1200 cm³/min, pressão atmosférica e temperatura isotérmica de 973K.

Nas Figuras 15 e 16 estão destacados os perfis de concentração adimensionalizada geradas pelas soluções das equações do modelo, e ressaltadas as validações para as posições situadas na descarga do reator. Os valores experimentais expressam as concentrações adimensionalizadas (mol/mol) dos reagentes e produtos analisados on-line por cromatografia gasosa (TCD) na saída do reator de leito fluidizado, respectivamente.

Os pontos experimentais situados sobre os perfis de concentração dos reagentes e produtos nas Figuras 15 e 16 são as médias de anotações realizadas on-line por cromatografia gasosa na saída do reator após o mesmo ter alcançado o regime permanente, isto é, quando não mais se observam variações nas concentrações das misturas efluentes do reator.

Os perfis representados nas Figuras 16 e 17 para os produtos da reforma e para a razão H₂/CO revelam que a formação de hidrogênio se mantém maior do que a formação de CO até cerca de 80% da altura do leito catalítico, tornado-se menor a partir desta posição até a saída do reator, com razão H₂/CO mantida em cerca de 0,86, o que é característico do produto do processo de reforma seca do metano.

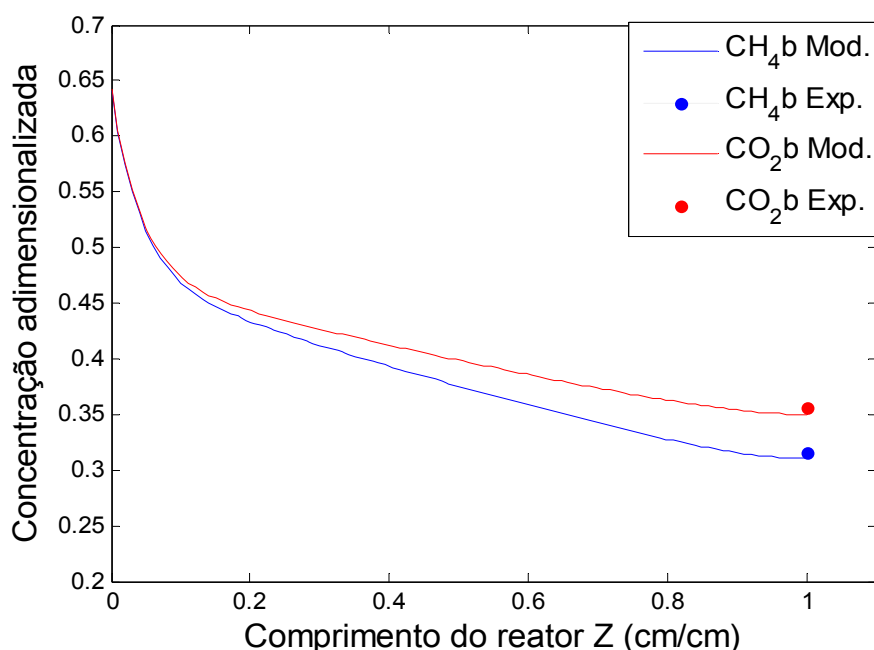


Figura 15. Perfil de concentração adimensionalizada (CH₄ e CO₂) no reator de leito fluidizado. Condições: Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K.

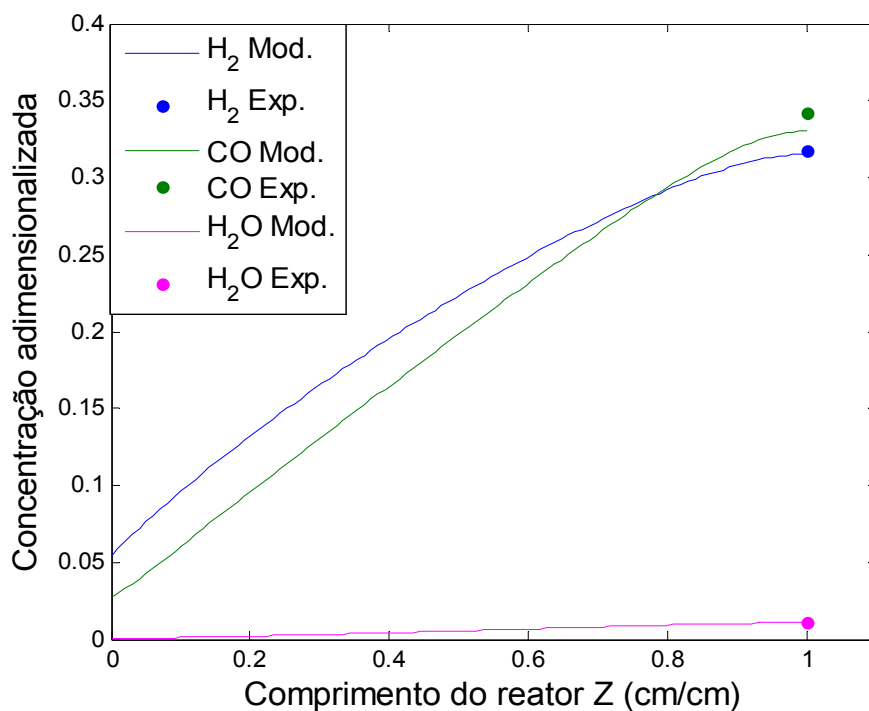


Figura 16. Perfil de concentração adimensionalizada dos produtos no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K.

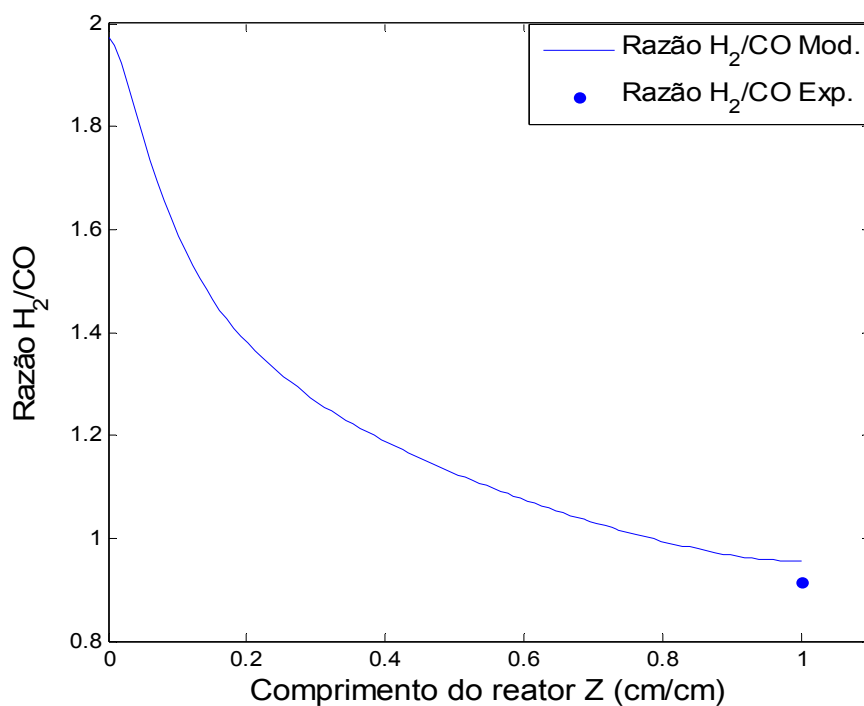


Figura 17. Perfil de variação da razão H₂/CO no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K.

As evoluções de concentrações adimensionalizadas dos reagentes (CH_4 e CO_2) e produtos (CO , H_2 e H_2O) efluentes do reator de leito fluidizado, segundo predições do modelo através de comparações com as respectivas evoluções experimentais estão mostradas nas Figuras 18 e 19.

As evoluções das conversões do metano e do dióxido de carbono, preditas pelo modelo e experimentais, estão apresentadas nas Figuras 20 e 21 para as condições operacionais supracitadas, tempo espacial de $14 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ s/cm}^3$ a $28 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ s/cm}^3$, $\text{GHSV} = (128,57 - 257,15) \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, equivalente a uma vazão volumétrica de alimentação variando entre $600 \text{ cm}^3/\text{min}$ a $1200 \text{ cm}^3/\text{min}$ e razão de molar de alimentação de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15$. As conversões dos reagentes na saída do reator atingiram a ordem de 51,54% e 45,51% para o metano e para o dióxido de carbono, respectivamente.

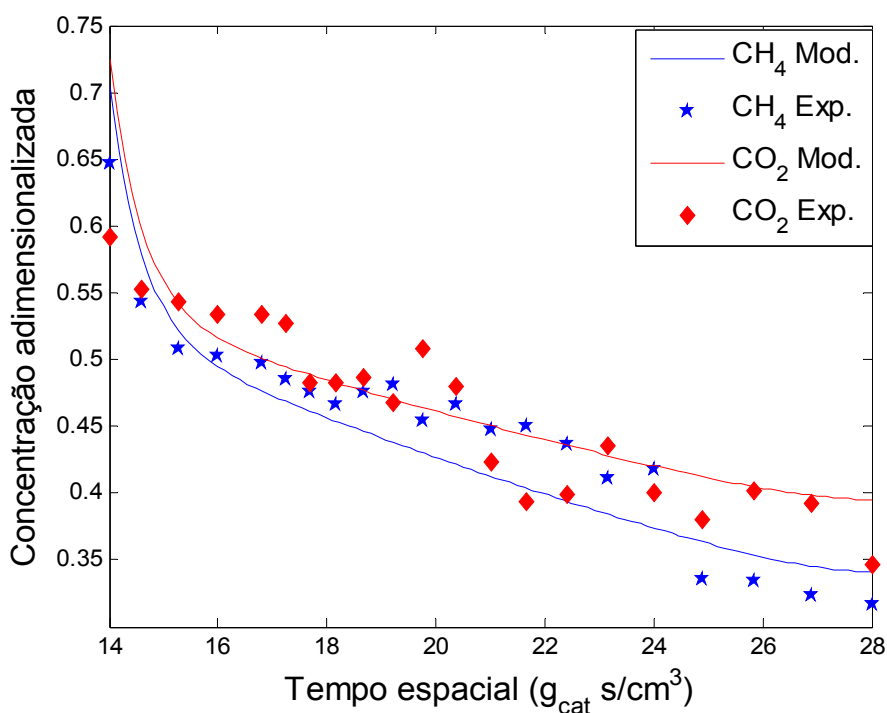


Figura 18. Evoluções de concentrações adimensionalizadas dos reagentes em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $m = 280\text{g}$, $P = 1 \text{ bar}$, $T = 973\text{K}$.

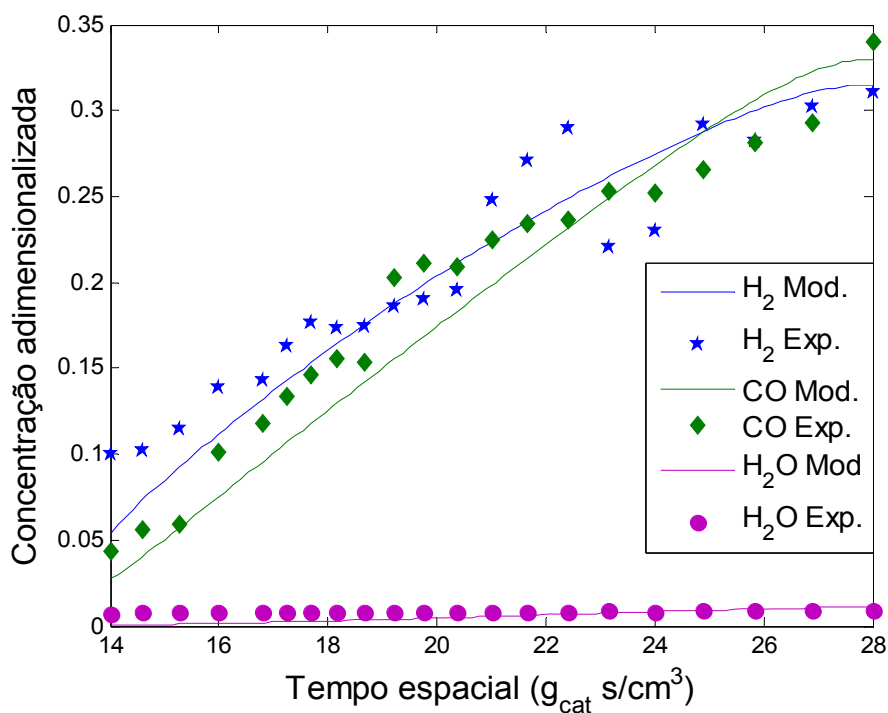


Figura 19. Evoluções de concentrações adimensionalizadas dos produtos em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ - Al_2O_3 , $m = 280g$, $P = 1$ bar, $T = 973K$.

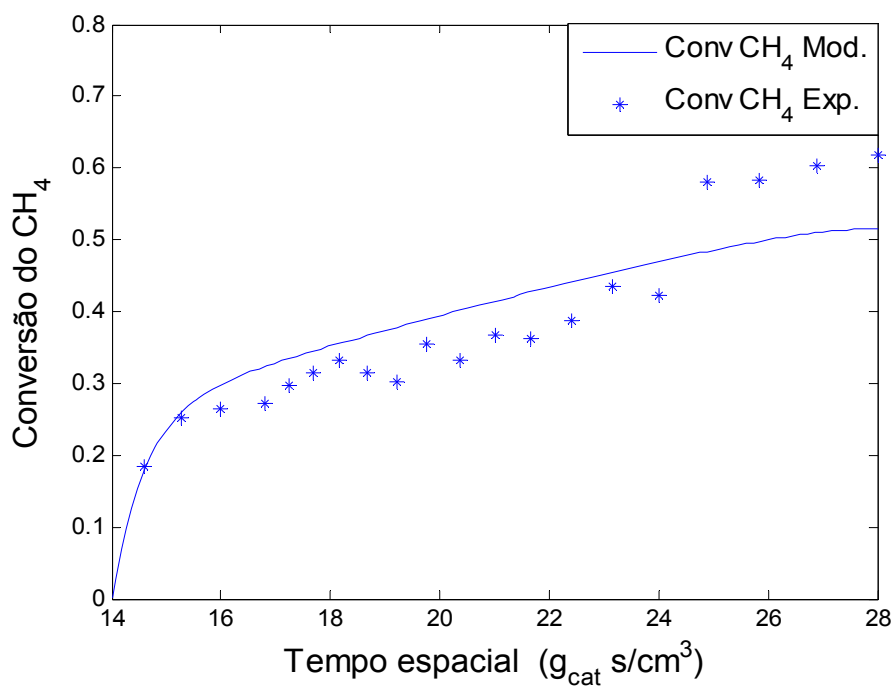


Figura 20. Evoluções de conversão do metano em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ - Al_2O_3 , $m = 280g$, $P = 1$ bar, $T = 973K$.

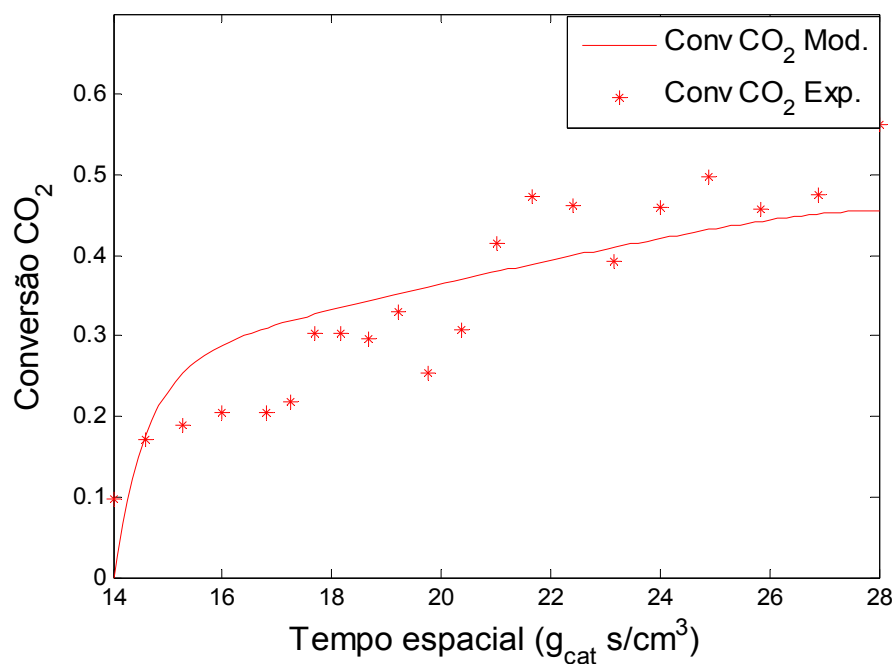


Figura 21. Evoluções de conversão do dióxido de carbono em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K.

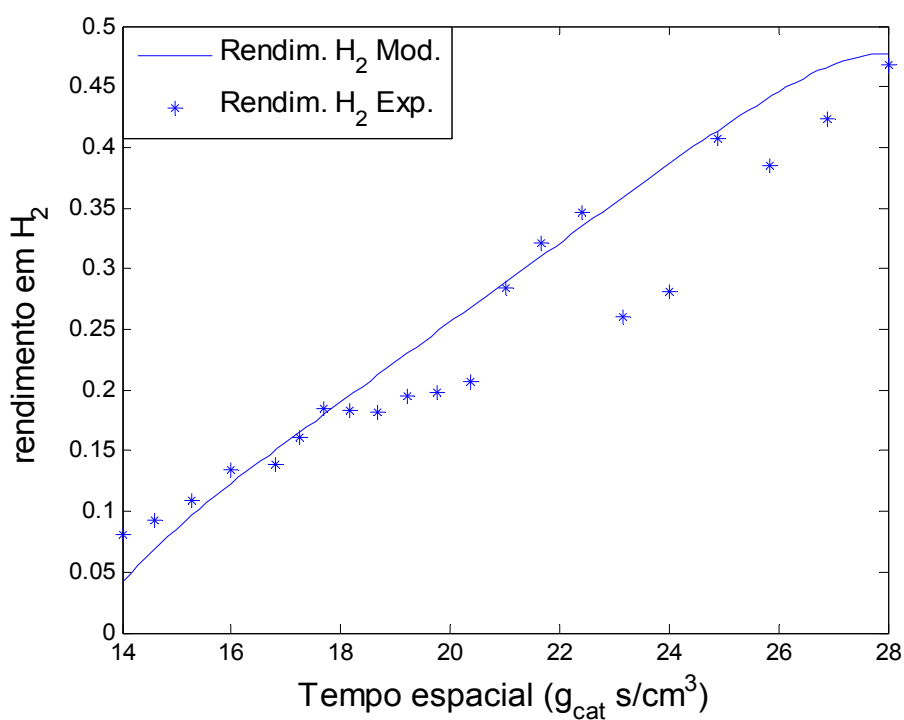


Figura 22. Evoluções de rendimento do H₂ em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K.

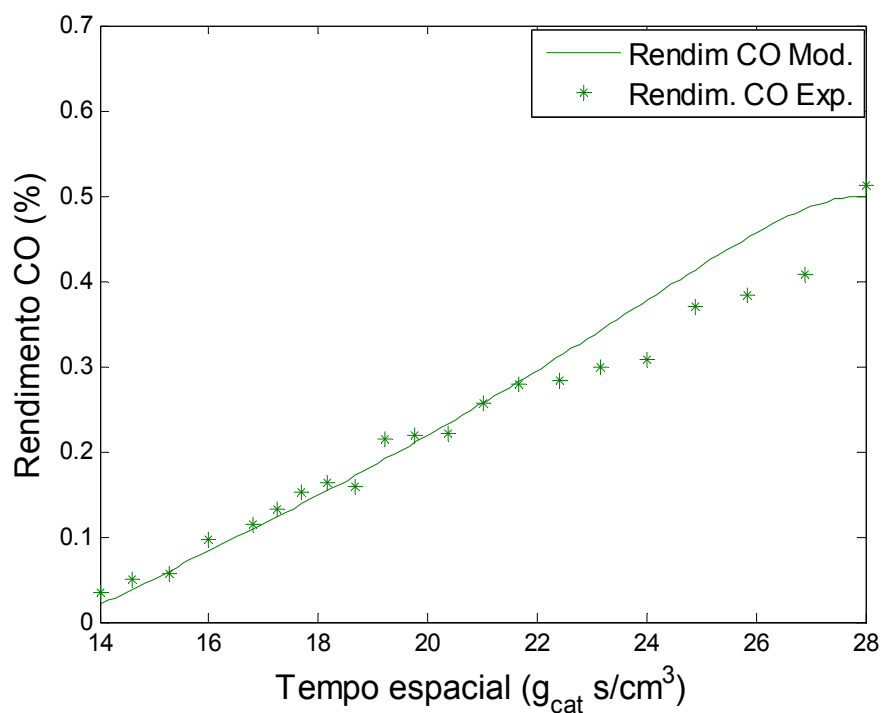


Figura 23. Evoluções de rendimento do CO em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K.

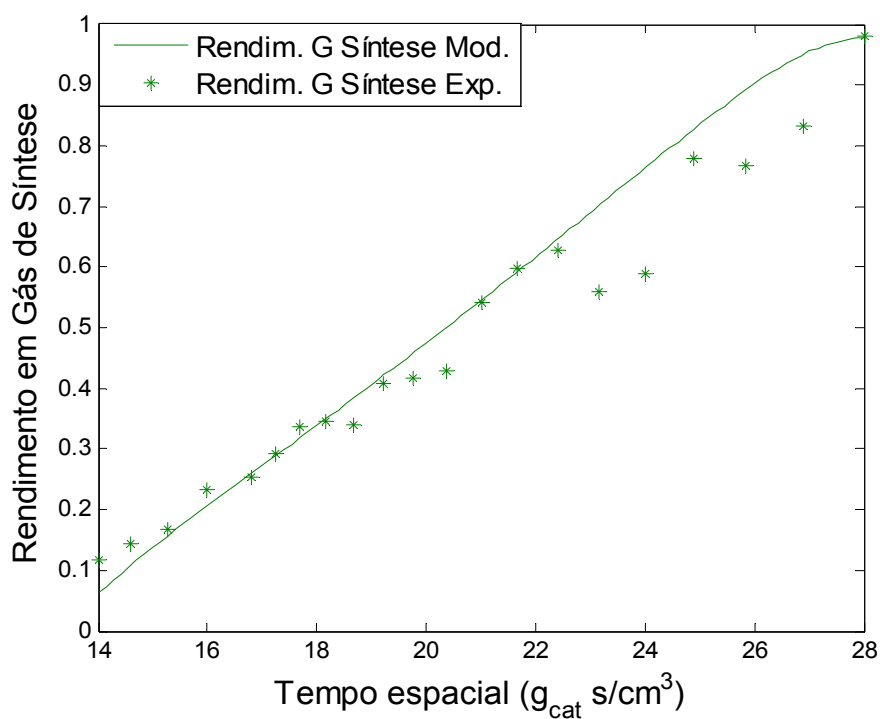


Figura 24. Evoluções de rendimento do gás de síntese em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K.

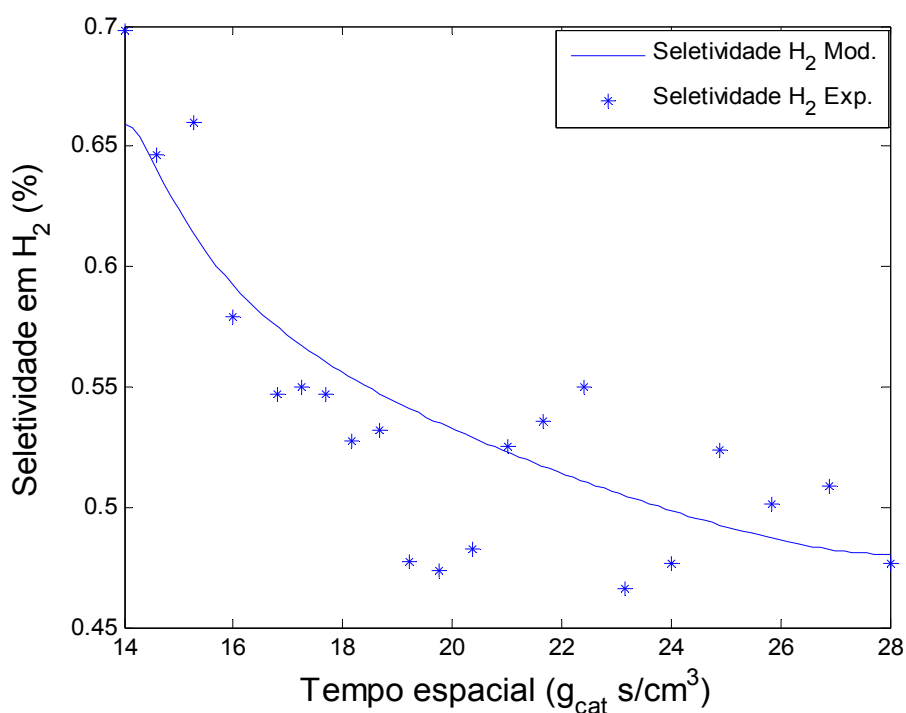


Figura 25. Evoluções de seletividade do H₂ em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K.

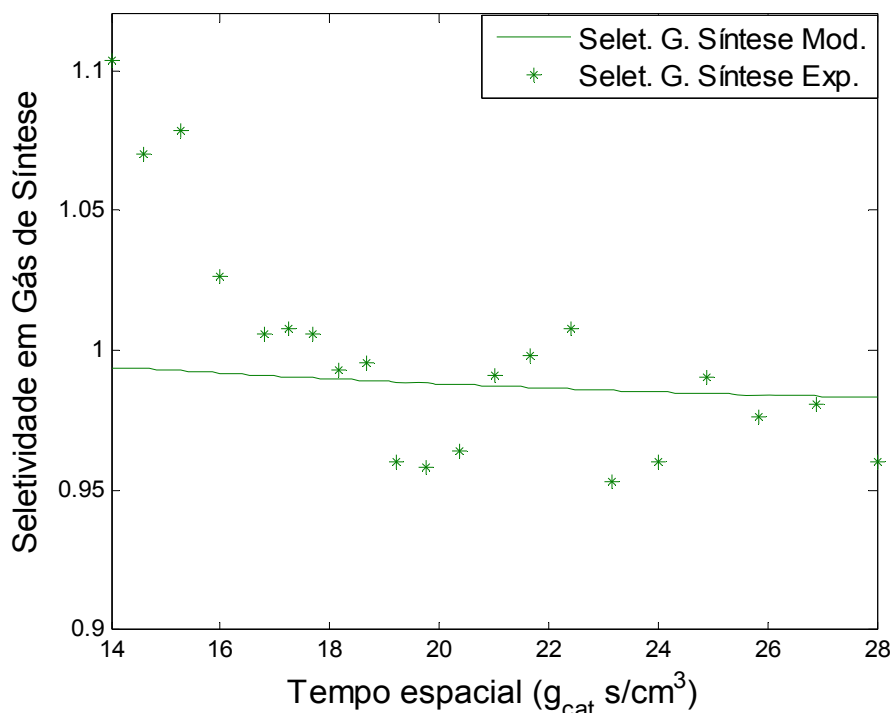


Figura 26. Evoluções de seletividade do gás de síntese em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K.

As Figuras 22, 23 e 24 destacam as evoluções de rendimentos do hidrogênio, do monóxido de carbono e gás de síntese, os quais atingiram os patamares de 47,72% para o H₂, 49,95 para o CO e 97,67% para o gás de síntese. Nas Figuras 25 e 26 estão representadas as evoluções das seletividades desses produtos (H₂ e CO), segundo predições do modelo e medições experimentais, indicando ordem de grandeza média de 48,05% e 98,35% para o hidrogênio e para o gás de síntese, respectivamente na saída do reator. Os valores numéricos dessas grandezas estão apresentados em resumo na Tabela 7.

Tabela 7. Conversões do CH₄ e CO₂, seletividades e rendimentos do H₂ e do gás de síntese na saída do reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K.

Componentes	Conversão (%)	Rendimento (%)	Seletividade (%)
CH ₄	51,54	-----	-----
CO ₂	45,51	-----	-----
H ₂	-----	47,72	48,05
Gás de síntese	-----	97,67	98,35

5.3.4 Avaliações da Atividade dos Catalisadores de Níquel e Desenvolvimento das Operações em reator de Leito Fluidizado

O catalisador formulado de Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃ foi submetido ao teste de avaliação de sua atividade em reator de leito fluidizado em função do tempo de reação. As condições reacionais foram mantidas uniformes, operando-se com vazão volumétrica constante de 1200 cm³/min, GHSV = 257,15 cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹, composição de alimentação de CH₄:CO₂:Ar = 2:3:15, massa de 280g de catalisador e condições de fluidização sob pressão constante de 1 bar e temperatura de 973K. O tempo total de reação foi 137 horas (5 dias e 17 horas). O catalisador foi

submetido a vários intervalos de regeneração para a recuperação de sua atividade. Ora a regeneração foi realizada com dióxido de carbono, promovendo a reação reversa de Boudouard, ora com ar comprimido, para promover a oxidação parcial e total do coque formado. A regeneração do catalisador foi realizada continuamente sem interrupção do regime de fluidização, promovendo-se a substituição da alimentação do metano pelos agentes oxidantes, CO_2 ou O_2 . Os resultados da regeneração foram analisados on-line por cromatografia gasosa através da quantificação do monóxido de carbono formado.

Na Figura 27 estão representando as frações molares dos reagentes e produtos efluentes do reator em função do tempo de operação. As etapas de desativação e os respectivos períodos de regeneração do catalisador estão identificados para cada intervalo de tempo. Os intervalos demarcados entre as linhas pontilhadas indicam os períodos de regeneração conforme os detalhes apresentados na Tabela 8. A regeneração pode ser identificada como um processo no qual ocorreu as reações reversa de Boudouard e de gaseificação do coque e ainda as reações de oxidação total, parcial e de gaseificação do coque, cujas reações são representadas pelas Equações das reações 94, 95, 96 e 97, respectivamente.



A reação da Equação 95 de gaseificação do coque e formação de hidrogênio teve sua ocorrência identificada durante todo o processo de regeneração, independentemente do agente oxidante ser o CO_2 ou o oxigênio. Acredita-se que a ocorrência dessa reação deva-se à reduzida umidade existente no argônio comercial ou no ar comprimido empregado nos processos de regeneração do catalisador.

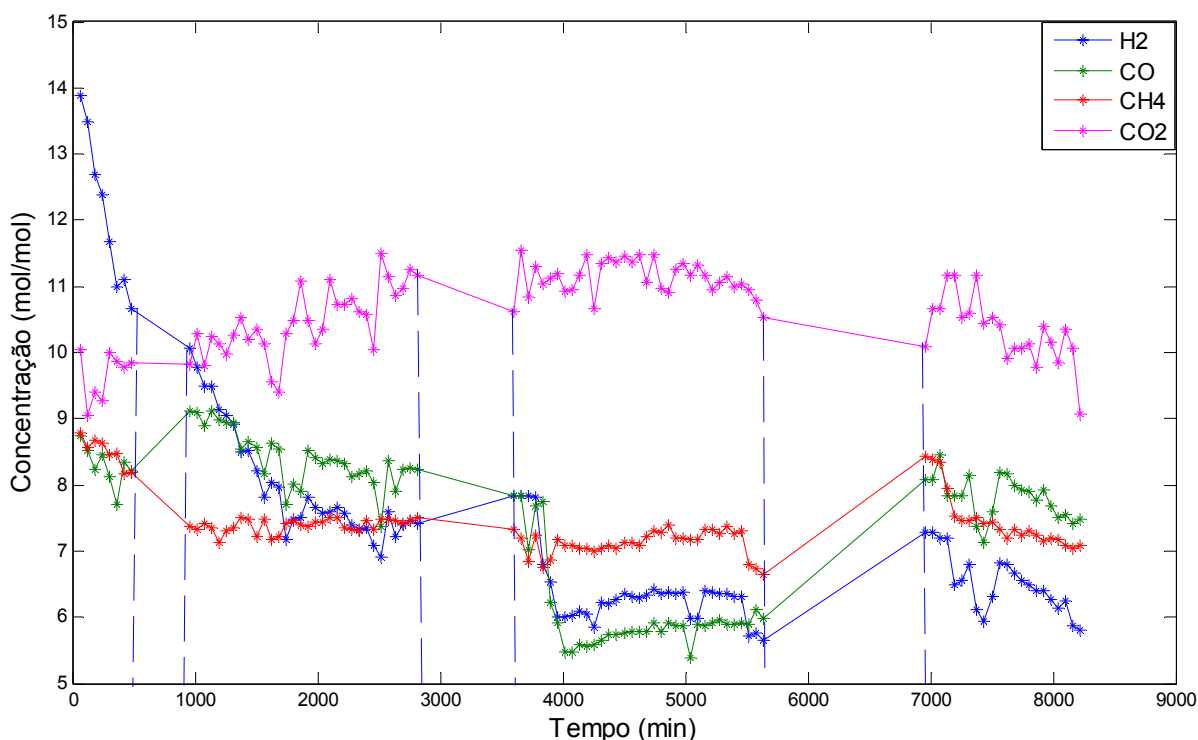


Figura 27. Frações molares dos reagentes e produtos em função do tempo de operação no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador de Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, tempo de reação = 8220 min, P = 1 bar e T = 973K.

Durante as etapas de regeneração foi possível observar que a monóxido de carbono formado não desapareceu completamente quando o agente oxidante foi o CO₂, além do que, a velocidade de desaparecimento do CO foi muito lenta. Quando empregou-se o oxigênio como agente oxidante, os níveis de CO chegaram praticamente a zero, tendo ocorrido também a formação de CO₂, via reação de oxidação total do coque (Equação 96). Deste modo, a melhor recuperação da atividade do catalisador se deu com o emprego do oxigênio como pode ser observado na última etapa da reação de regeneração (Figura 27). A desvantagem de se empregar o oxigênio na regeneração do catalisador decorre da forma resultante do mesmo como óxido de níquel. Neste caso, havendo a necessidade de um completo processo de redução do catalisador.

Após o período de 137 horas do teste de atividade, o catalisador de Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃ foi analisado e indicou a presença de 4,50% de carbono elementar. Já o catalisador de Ni(5,11% em massa)/CeO₂(10%)/ γ -Al₂O₃ indicou a presença de 2,26% de carbono elementar durante o período de 125 horas ininterruptas de reação.

Na Figura 28 estão representas as frações molares dos reagentes e produtos em função do tempo de operação da mistura efluente do reator de leito fluidizado, operando com catalisador de Ni(5,11% em massa)/CeO₂(10%)/ γ -Al₂O₃. A operação durou 125 horas (5 dias e 5 horas) sob as mesmas condições reacionais praticadas com o primeiro catalisador. Neste caso, a modificação do suporte catalítico com 10% de céria promoveu uma maior constância da atividade ao catalisador, observada através do regime estacionário mantido durante todo o tempo de operação do reator.

Tabela 8. Condições e etapas de operação da atividade do catalisador em função do tempo de reação. Condições: catalisador de Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, tempo de reação = 8220 min, P = 1,0 bar e T = 973K.

Etapas do processo	Período de reação (min)	Período de regeneração (min)	Reagentes	Taxa de Fluxo (cm ³ /min)
Primeira etapa de reação	0 a 480	-----	CH ₄ :CO ₂ :Arg 2:3:15	1200
Primeira etapa de regeneração	-----	480 a 960	CO ₂ +Arg 1:1	600
Segunda etapa de reação	960 a 2820	-----	CH ₄ :CO ₂ :Arg 2:3:15	1200
Segunda etapa de regeneração	-----	2820 a 3600	CO ₂ +Arg 1:1	600
Terceira etapa de reação	3600 a 5640	-----	CH ₄ :CO ₂ :Arg 2:3:15	1200
Terceira etapa de regeneração	-----	5640 a 6960	O ₂ +N ₂ 21:79	600
Quarta etapa de reação	6960 a 8220	-----	CH ₄ :CO ₂ :Arg 2:3:15	1200

A literatura reporta a céria como um bom aditivo para a alumina, principalmente, por causa de sua elevada capacidade de armazenar oxigênio e

conferir maior estabilidade térmica e resistência mecânica a esse suporte catalítico (ISMAGILOV, SHKARABIN e KORYABKINA, 1999). Os autores indicaram que a elevada atividade do catalisador de níquel suportado em alumina modificada com céria pode ser atribuída a reação do metano com o CeO_2 produzindo H_2 e CO com razão $\text{H}_2/\text{CO} = 2$. Neste caso, o óxido de cério reduzido é recuperado através de uma reação com CO_2 ou com água e volta a produzir mais hidrogênio e monóxido de carbono continuamente durante o processo (OTSUKA, WANG, SUNADA e YAMANAKA, 1998).

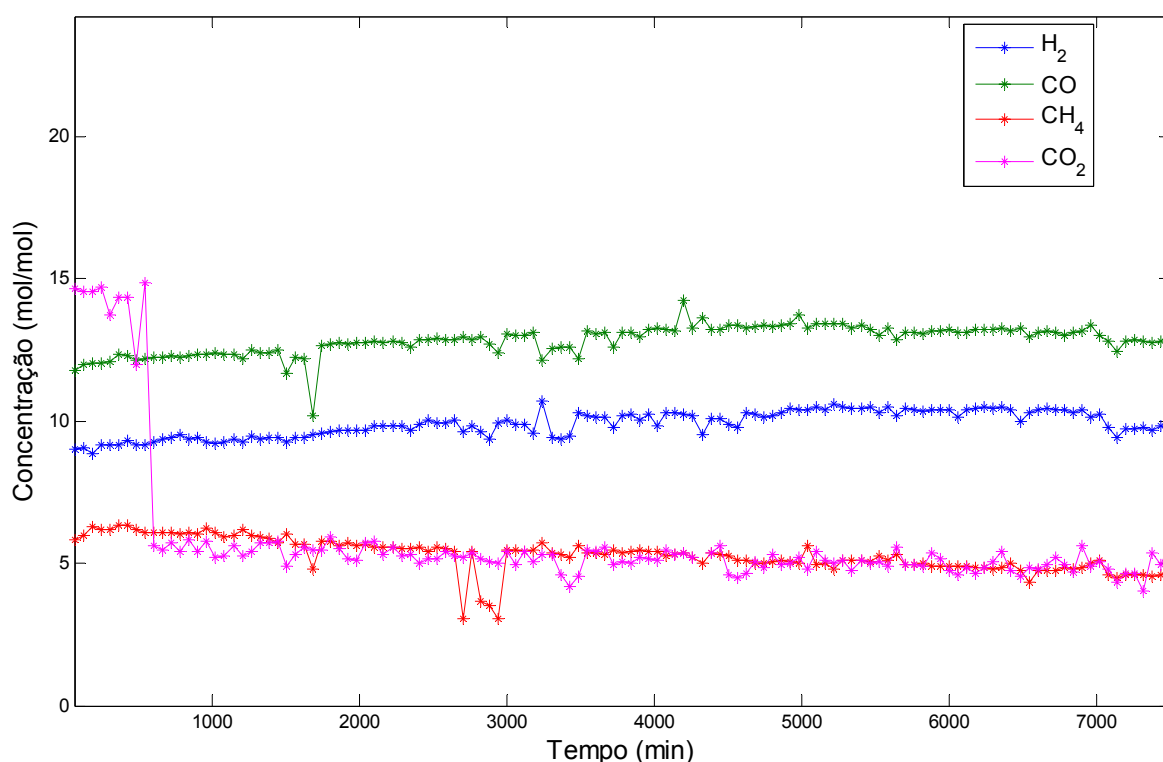


Figura 28. Frações molares dos reagentes e produtos em função do tempo de operação no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador de Ni(5,11% em massa)/ CeO_2 (10%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $m = 280\text{g}$, tempo de reação = 7500 min, $P = 1,0\text{ bar}$ e $T = 973\text{K}$.

No presente trabalho, durante os 7500 minutos de operação não se verificou perda de atividade do catalisador, não tendo havido necessidade de etapas regeneração do mesmo. A conversão do metano durante os testes com este último catalisador se manteve praticamente constante em torno de 58%, enquanto que a conversão do CH_4 decresceu de 42% para níveis da ordem de 28% quando o

catalisador utilizado foi o $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. TOMISHIGE e FUJIMOTO (1998) realizaram testes de atividade do catalisador de níquel suportado em gama alumina puro e de níquel dopado com óxido de magnésio, platina, paládio e ródio em função do tempo (3100 min). Os resultados obtidos no presente trabalho são compatíveis com o daqueles autores quando o catalisador empregado foi o $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

5.4 Conclusão

O processo de reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ foi avaliado experimentalmente em reator de leito fluidizado na temperatura de 973,15K, com 280g do catalisador de $\text{Ni}(5,11\% \text{ wt})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\text{CeO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, razão molar de alimentação de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=(2:3:15)$, tempo espacial de = 14 a 28 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ s cm}^{-3}$, $\text{GHSV}=128,57\text{-}257,15 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $P = 1,0 \text{ bar}$.

As predições das análises termodinâmicas formuladas serviram de base para o estabelecimento da temperatura mínima de operação da reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ praticada no reator de leito fluidizado.

Os parâmetros fluidodinâmicos de fluidização, porosidade do leito (ϵ_L), altura de partículas no leito (H_{PL}) e velocidade mínima de fluidização (u_{mf}), foram determinados experimentalmente na temperatura ambiente e na temperatura de 973,15K. Desta forma, a velocidade mínima de fluidização ($u_{mf} = 0,31 \text{ cm/s}$) foi determinada segundo a avaliação obtida em função da perda de pressão, a qual foi ajustada pela equação de ERGUN (1952) com desvio médio relativo (DMR) de 17,32% (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).

Os modelos matemáticos elaborados com base nos balanços de massa e de energia forneceram predições segundo os perfis de concentrações e temperatura 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.

O reator de leito fluidizado apresentou excelente uniformidade de temperatura durante as operações de reforma seca do metano e conseqüentemente, uniformidade de transferência de massa no sistema gás-sólido.

O catalisador de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ teve sua atividade testada durante o período de 137 horas seguidos de intervalos para a regeneração de sua atividade catalítica, ora com CO_2 e ora com O_2 . Testes realizados após as reações indicaram a presença de 4,50% em massa de carbono presente no catalisador. O catalisador de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\text{CeO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ também foi testando quanto a sua atividade catalítica e não mostrou desativação durante o período de 125 horas ininterruptas de reação. No entanto, testes realizados após as reações indicaram a presença de 2,26% em massa de carbono na forma elementar.

Nas condições de reações praticadas, atingiram-se níveis de conversões da ordem de 51,54% e de 45,51% relativos ao CH_4 e ao CO_2 , respectivamente.

O rendimento em hidrogênio, monóxido de carbono e gás de síntese atingiram patamares da ordem de 47,72% (H_2), 49,95 (CO) e 97,67% ($\text{CO}+\text{H}_2$).

A seletividade do hidrogênio foi de 48,05%, enquanto que a seletividade do gás de síntese chegou ao nível de 98,35%.

5.5 Referências Bibliográficas

ABREU, C. A. M.; SANTOS, D. A.; PACÍFICO, J. A.; LIMA FILHO, N. M. Kinetic Evaluation of Methane-Carbonyl Dioxide reforming Process Based on the reaction Steps. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 4617-4622, 2008.

BOTTERILL, J. S. M.; TEOMAN, Y.; YUREGIR, K. R. The Effect of Operating temperature on the Velocity of minimum fluidization, bed voidage e general behavior. **Powder Technology**, v. 31, p. 101-110, 1982.

ERGUN, S. **Chemical Engineering e Progress**, v. 48, p. 89, 1952.

GELDART, D. Expansion of Gas Fluidized Beds. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 5802-5809, 2004.

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

ISMAGILOV, Z. R.; SHKRABINA, R. A.; KORYABKINA, N. A. New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion. **Catalysis Today**, v. 47, p. 51-71, 1999.

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

FLAMANT, G.; FATAH, N.; STEINMETZ, D.; MURACHMAN, B.; LAGUERIE, C. High-temperature velocity e porosity at minimum fluidization. Critical analysis of experimental results. **Industrial Chemical Engineering**, v. 31, p. 673-684, 1991.

MATHUR, A.; SAXENA, S. C. Particle classification scheme of Saxena e Ganzha e high temperature bed voidage data at minimum fluidization. **Powder Technology**, v. 45, p. 287-289, 1986.

OLSBYE, U.; WURZEL, T.; MILECZKO, L. Kinetic e reaction Engineering Studies of dry reforming of Methane over Ni/La/Al₂O₃ Catalysts. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 5180-5188, 1997.

OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, E.; YAMANAKA, I. Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide. **Journal of catalysis**, v. 175, p. 152-160, 1998.

PACÍFICO, J. A. **Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono. aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado**: estudo da cinética da reação de reforma do metano com dióxido de carbono. 2004, 191 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química “Escola de Engenharia”, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

RASO, G.; DAMORE, M.; FORMISANI, B.; LIGNOLA, P. G. The influence of temperature on the properties of the particle phase at incipient fluidization. **Powder Technology**, v. 72, p. 71-76, 1992.

RHODES, M. J. Introduction to Particle Technology. **Ed. John Wiley e Sons**, Chichester, Engle, p. 120-131, 1998.

SAU, D. C.; MOHANTY, S.; BISWAL, K, C. Minimum fluidization velocities and maximum bed pressure drops for gas-solid tapered fluidization beds. **Chemical Engineering Journal**, v. 132, p. 151-157, 2007.

VERMEIREN, W. J. M.; BLOMSMA, E.; JACOBS, P. A. Catalytic e Thermodynamic Approach of the Oxyreforming reaction of Methane. **Catalysis Today**, v. 13, p. 427-436, 1992.

TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K. Ultra-Stable Ni catalysts for methane reforming by carbon dioxide. **Catalysis Surveys from Japan**, v. 2, p. 3-15, 1998.

WANG, S.; LU, G. Q. Thermogravimetric Analysis of Carbon Deposition over Ni/ γ - Al_2O_3 catalysts in Carbon Dioxide Reforming of Methane. **Energy e Fuel**, v. 12, p. 1235-1240, 1998.

WEN, C. Y.; YU H. A. A Generalized Method for Predicting the Minimum fluidization. **AIChE Journal**, v. 12, p. 610-612, 1966.

VAN DEEMTER, J. J.; VAN DER LAAN, E. T. Momentum e energy balances for dispersed two-phase flow. **Applied Scientific Research**, v. 10, n. 1, p. 102-108, 1961.

WILHELM, R. H; KWAUT, M. **Chemical Engineering Progress**, v. 44, p. 201, 1948.

ZHANG J.; WANG, H.; DALAI, A. K. Kinetic Studies of Carbon Dioxide reforming of Methane over Ni-Co/Al-Mg-O Bimetallic catalysts. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 677-684, 2009.

CAPÍTULO 6.0 AVALIAÇÃO TÉRMICA E BALANÇOS DE ENERGIA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Resumo

Os processos químicos catalíticos operados em reator de leito fluidizado gás-sólido desfrutam das vantagens das boas propriedades de transferência de massa e calor que são peculiares a esse tipo de reator. A temperatura tem influência direta sobre as propriedades dinâmicas da fase gasosa e sobre as características físicas do material catalítico, os quais estão sujeitos aos efeitos térmicos inerentes a operação do processo de reforma $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ sob regime de fluidização. Alterações na velocidade mínima de fluidização e na perda de pressão do leito decorrentes dos efeitos térmicos foram constatadas e identificadas com reatores de leito fluidizado em sistemas gás-sólido.

No presente trabalho, investigou-se os efeitos da temperatura ao longo do reator de leito fluidizado na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. O sistema operou com massa de 280g de catalisador de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com medidas realizadas diretamente no leito catalítico, em diferentes posições. Foi verificado experimentalmente que a temperatura apresentou variação apenas na região de leito fixo até o leito atingir a fluidização incipiente. Após atingir a velocidade mínima de fluidização, a temperatura variou $2,5^\circ\text{C}$, mantendo-se praticamente constante durante toda a fluidização. Um modelo matemático com base em um balanço de energia foi desenvolvido. Simulações e validações experimentais foram realizadas nas condições de reação, sob pressão de 1,0 bar e temperaturas de 973K a 1123K.

6.1 Introdução

Um dos principais fatores responsáveis pelos bons resultados obtidos na utilização dos reatores de leito fluidizado em aplicações industriais está diretamente relacionado com os bons níveis de transferência de massa e calor entre as partículas sólidas e a superfície interna do equipamento, proporcionando melhores uniformidades de concentrações do sistema e consequentemente, melhor controle do processo e da temperatura (FORMISANI, GIRIMONTE e MANCUSO, 1998; KUNII, 1991; YATES, 1996).

Um reator de leito fluidizado é visto como um tanque que proporciona uma mistura rápida e uniforme entre a massa do leito de partículas sólidas, podendo atingir condições operacionais próximas daquelas isotérmicas. Os principais processos físicos que utilizam leito fluidizado incluem secagem, misturas, granulação, aquecimento e resfriamento (RHODES, 1998).

O coeficiente de transferência de calor do gás para as partículas sólidas em leito fluidizado é de valor pequeno, da ordem de $5 \text{ a } 20 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Grandes áreas de transferência de calor são providas por partículas pequenas com grandes áreas superficiais. Várias correlações são fornecidas na literatura para a determinação do coeficiente de transferência de calor gás-sólido em reator de leito fluidizado, com destaque para aquelas que relacionam o número de Nusselt com o número de Reynolds da partícula (KUNII-LEVENSPIEL, 1969).

No presente trabalho foi desenvolvido um balanço de energia aplicado ao reator de leito fluidizado, caracterizado como borbulhante, segundo o conceito adotado por KUNII e LEVENSPIEL (1969) e KUNII (1991). As equações de balanço de energia foram aplicadas ao processo de reforma do metano com CO_2 . Neste capítulo, estão apresentados resultados sobre o comportamento da temperatura ao longo do reator e mediante a variação da velocidade superficial de fluidização. As simulações numéricas desenvolvidas retratam os perfis da temperatura ao longo do eixo vertical do reator de leito fluidizado, para operações realizadas com base nas condições experimentais já praticadas, com massa de 280g do catalisador de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nestas condições, confrontações foram desenvolvidas para fins de validações experimentais dos modelos elaborados.

6.2 Metodologia Experimental e Balanço de Energia Aplicada ao Reator de Leito Fluidizado

O desenvolvimento das etapas experimentais de reforma catalítica do metano com CO_2 relativas aos balanços de energia foram realizadas concomitantemente com as etapas dos estudos fluidodinâmicos e de balanços de massa para a determinação dos parâmetros físicos de fluidização aplicadas ao reator de leito fluidizado. A representação esquematizada do reator de leito fluidizado está apresentada na Figura 1, com destaque para os pontos de medidas das temperaturas durante a operação do processo.

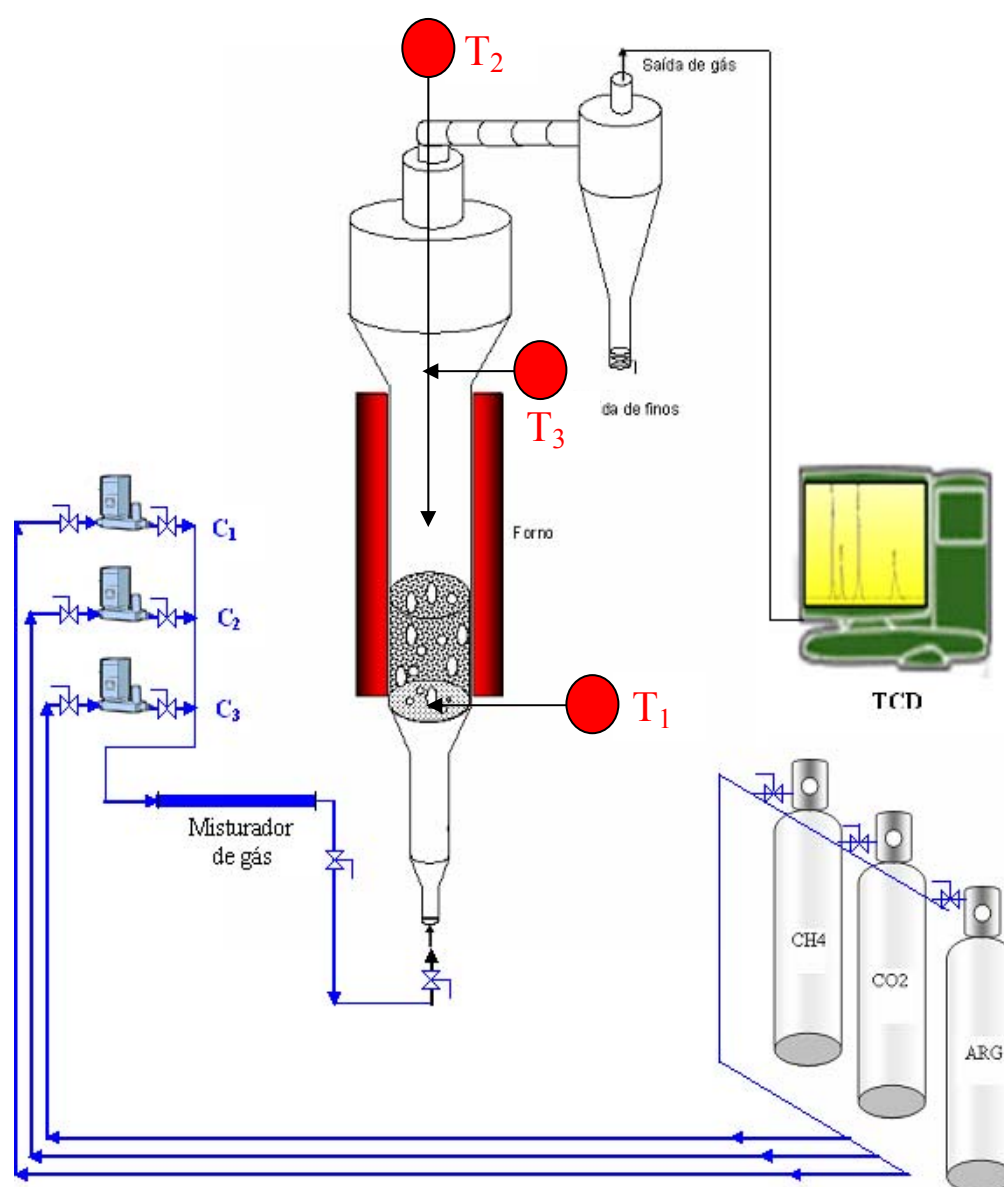


Figura 1. Representação esquematizada da unidade de leito fluidizado. Operação do processo de reforma catalítica do CH_4 com CO_2 . T_1 , T_2 e T_3 (termopares digitais).

T_1 , T_2 e T_3 (Figura 1) indicam o posicionamento de cada um dos termopares inseridos dentro do leito catalítico para a indicação real da temperatura em cada ponto do reator, reduzindo o efeito da temperatura da parede do equipamento. Os termopares empregados no presente trabalho são do tipo J e fazem parte do sistema de automação do reator. A leitura de cada termopar é feita diretamente em contato com o sistema gás-sólido em fluidização, no entanto, o termopar 1, proporciona também a leitura da temperatura da região de leito fixo antes da fluidização incipiente, região onde ocorre a maior variação de temperatura. Os dados de temperatura coletados diretamente do interior do reator são interpretados como impulsos eletrônicos em milivolts e lidos diretamente na tela do computador através de um software de aquisição de dados.

As taxas das reações previamente determinadas (PACÍFICO, 2004, ABREU et al., 2008) e incorporadas as equações de balanços de energia são aquelas empregadas nas equações de balanços de massa para cada uma das espécies químicas $i = CH_4, CO_2, CO, H_2, H_2O$ e refletem cada uma das reações independentes do processo de reforma do metano com CO_2 , conforme abordagem discutida no Capítulo 3 deste trabalho. As etapas reacionais independentes aqui consideradas foram a decomposição catalítica do metano, a reação homogênea reversa de *water gas shift* e a reação heterogênea não catalítica reversa de Boudouard, identificadas como etapa I, etapa II e etapa III, respectivamente, conforme as Equações das reações 1, 2 e 3.



As taxas de reação na forma de leis cinéticas foram definidas de acordo com as Equações 4 e 5 para os reagentes, assim expressas:

$$R_{CH_4} = \frac{k_1 K_{ad} C_{CH_4}}{1 + K_{ad} C_{CH_4}} \quad (4)$$

$$R_{CO_2} = k_2 \left(C_{CO_2} C_{H_2} - \frac{1}{K_{eq2}} C_{CO} C_{H_2O} \right) + k_3 \left(C_{CO_2} - \frac{1}{K_{eq3}} C_{CO} \right) \quad (5)$$

Os parâmetros k_1 , k_2 e k_3 são as constantes de velocidade de reação das etapas I, II e II e K_{ad} a constante de equilíbrio de adsorção do metano. K_{eq2} e K_{eq3} são as constantes de equilíbrio químico das reações water gás shift e reversa de Boudouard.

Para o presente modelo as seguintes considerações foram assumidas:

- o reator opera em regime estacionário;
- o reator é considerado operando em regime pistonado;
- a fração volumétrica de sólido no leito é considerada constante;
- as perdas de calor são consideradas desprezíveis no reator.

O balanço de energia aplicado ao reator de leito fluidizado para a operação do processo de reforma do CH_4 - CO_2 é fornecido pela Equação 6, na qual F_{ij} , $C_{p_{ij}}$, R_{ij} , $\Delta H_{ij(T)}$ são o fluxo molar, a capacidade calorífica, a taxa de reação e a variação da entalpia do componente i na reação j . T é a temperatura de saída da mistura do efluente do reator e Z o comprimento do reator. U é o coeficiente global de transferência de calor, " a " a área de troca térmica do reator, A_c a área da secção transversal do reator, T_a a temperatura da parede do reator e ε_L a porosidade do leito. O subíndice q representa o número total de reações independentes e m o número total de espécies presentes no meio reacional (FOGLER, 2002; PRASAD e ELNASHAIE, 2003).

$$\sum_{i=1}^m F_{ij} C_{p_{ij}} \frac{dT}{dz} = \rho_{abs} A_c (1 - \varepsilon_L) \left[Ua (T_a - T) + \sum_{j=1}^q (-R_{ij}) \left[-\Delta H_{R_{ij}(T)} \right] \right] \quad (6)$$

A concentração de cada componente i na reação j é obtida através da Equação 7.

$$C_{ij} = C_{T_o} \left(\frac{F_{ij}}{F_T} \right) \left(\frac{T_o}{T} \frac{P}{P_o} \right) \quad (7)$$

Sendo a concentração total inicial fornecida pela Equação 8.

$$CT_o = \frac{P_{To}}{RT} \quad (8)$$

Sendo P_{To} a pressão total inicial do sistema, R a constante universal dos gases e T a temperatura de operação do reator. Deste modo, a concentração inicial de cada componente i na alimentação do reator foi definida de acordo com a fração molar deste no produto (Y_{io}), conforme a Equação 9.

$$C_{ijo} = Y_{io} C_{To} \quad (9)$$

Considerando que o reator opera isobaricamente, a concentração de cada um dos componentes pode ser definida de acordo com as Equações 10-15, respectivamente:

$$C_{CH_4} = C_{To} \left(\frac{F_{CH_4}}{F_T} \right) \left(\frac{T_o}{T} \right) \quad (10)$$

$$C_{CO_2} = C_{To} \left(\frac{F_{CO_2}}{F_T} \right) \left(\frac{T_o}{T} \right) \quad (11)$$

$$C_{H_2} = C_{To} \left(\frac{F_{H_2}}{F_T} \right) \left(\frac{T_o}{T} \right) \quad (12)$$

$$C_{CO} = C_{To} \left(\frac{F_{CO}}{F_T} \right) \left(\frac{T_o}{T} \right) \quad (13)$$

$$C_{H_2O} = C_{To} \left(\frac{F_{H_2O}}{F_T} \right) \left(\frac{T_o}{T} \right) \quad (14)$$

$$C_{Arg} = C_{To} \left(\frac{F_{arg}}{F_T} \right) \left(\frac{T_o}{T} \right) \quad (15)$$

O fluxo total é fornecido pela corrente de todos os fluxos que afluem para o reator (Equação 16).

$$F_T = F_{CH_4} + F_{CO_2} + F_{H_2} + F_{CO} + F_{H_2O} + F_{arg} \quad (16)$$

Os efeitos térmicos sobre as entalpias das reações são expressas por:

$$\Delta H_j^o(T) = \Delta H_j^o(T_r) + \int_{T_r}^T \Delta C_{pi}^o(T) dT \quad (17)$$

$$C_{pi}^o(T) = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + C_i T^{-2} \quad (18)$$

As Equações 17 e 18 fornecem a variação entalpia ($\Delta H_i^o(T)$) de reação e a da capacidade calorífica ($\Delta C_{pi}^o(T)$) para cada componente i com a temperatura e pressão constante.

A substituição da capacidade calorífica na Equação 17 resulta numa equação da variação da entalpia da reação em função da temperatura T , (Equação 19; SELER, 1998).

$$\begin{aligned} \Delta H_j^o(T) = \Delta H_j^o(T_r) + \Delta a_j(T - T_r) + \frac{\Delta b_j}{2}(T^2 - T_r^2) + \frac{\Delta c_j}{3}(T^3 - T_r^3) + \\ \frac{\Delta d_j}{4}(T^4 - T_r^4) - \Delta e_j(T^{-1} - T_r^{-1}) \end{aligned} \quad (19)$$

Os parâmetros Δa , Δb , Δc , Δd e Δe empregados nos cálculos para cada uma das etapas reacionais das reações 1, 2 e 3 são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Entalpias das reações do processo de reforma do CH_4 - CO_2 .

Reação	$\Delta H_{T_r}^o$ (J/mol)	$\Delta a \cdot 10^0$	$\Delta b \cdot 10^2$	$\Delta c \cdot 10^5$	$\Delta d \cdot 10^9$	$\Delta e \cdot 10^0$
R ₁	74520	9.1540	-1.2915	-0.1117	2.2242	0.0
R ₂	41166	2.1580	-1.2968	1.1300	-2.9665	0.0
R ₃	172459	8.1360	-1.3485	1.0928	-2.8554	0.0

As capacidades caloríficas de cada um dos componentes do processo de reforma do metano com CO₂ foram calculadas com base em dados de tabelas termodinâmicas, de acordo com as Equações a seguir (REID, PRAUSNITZ e POLING, 1987)

$$C_{pCH_4(T)} = 19,25 + 5,21310^{-2}T + 1,19710^{-5}T^2 - 1,13210^{-8}T^3 \quad (20)$$

$$C_{pCO_2(T)} = 19,80 + 7,34410^{-2}T - 5,60210^{-5}T^2 + 1,71510^{-8}T^3 \quad (21)$$

$$C_{pH_2(T)} = 32,24 + 1,92410^{-3}T + 1,05510^{-5}T^2 - 3,39610^{-9}T^3 \quad (22)$$

$$C_{pCO(T)} = 30,87 - 1,28510^{-2}T + 2,78910^{-5}T^2 - 1,27210^{-8}T^3 \quad (23)$$

$$C_{pH_2O(T)} = 31,94 + 1,43610^{-3}T + 2,43210^{-5}T^2 - 1,17610^{-8}T^3 \quad (24)$$

$$C_{parg(T)} = 20,80 \quad (25)$$

De acordo com as leis cinéticas de cada uma das reações 1, 2 e 3 definidas acima e ainda de acordo com as leis de velocidades definidas nas Equações 10-15, os balanços de massa são expressos para cada um dos componentes, como segue:

$$\frac{dF_{CH_4}}{A_c dz} = \left(-R^I_{CH_4} \right) = -\frac{\rho_{cat} k_1 K_{ad} C_{CH_4}}{1 + K_{ad} C_{CH_4}} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{dF_{CO_2}}{A_c dz} = & \left(-R^{II}_{CO_2} \right) + \left(-R^{III}_{CO_2} \right) = -k_2 \left(C_{CO_2} C_{H_2} - \frac{1}{K_{eq_2}} C_{CO} C_{H_2O} \right) - \\ & k_3 \left(C_{CO_2} - \frac{1}{K_{eq_3}} C_{CO} \right) \end{aligned} \quad (27)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{A_c dz} = 2R^I_{CH_4} - R^{II}_{CO_2} \quad (28)$$

$$\frac{dF_{CO}}{A_c dz} = \left(R_{CO_2}^{II} \right) + \left(R_{CO_2}^{III} \right) = k_2 \left(C_{CO_2} C_{H_2} - \frac{1}{K_{eq_2}} C_{CO} C_{H_2O} \right) + k_3 \left(C_{CO_2} - \frac{1}{K_{eq_3}} C_{CO} \right) \quad (29)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{A_c dz} = \left(R_{CO_2}^{II} \right) = k_2 \left(C_{CO_2} C_{H_2} - \frac{1}{K_{eq_2}} C_{CO} C_{H_2O} \right) \quad (30)$$

$$\frac{dF_{arg}}{A_c dz} = 0 \quad (31)$$

As condições de contorno do tipo Dirichlet aplicadas aos reagentes na entrada do reator são fornecidas através das Equações 32, 33 e 34 e para os produtos através da Equação 35.

$$F_{CH_4}(0) = F_{CH_4}^0 \quad (32)$$

$$F_{CO_2}(0) = F_{CO_2}^0 \quad (33)$$

$$F_{arg}(0) = F_{arg}^0 \quad (34)$$

$$F_{H_2}(0) = F_{CO}(0) = F_{H_2O}(0) = 0 \quad (35)$$

Deste modo, as substituições de cada uma das equações de balanços de massa, das variações de entalpias de cada uma das reações independentes do sistema reacional, identificadas pelos subíndices 1, 2 e 3, pela variação dos fluxos e pelas respectivas capacidades caloríficas de cada um dos componentes na Equação 6, a equação geral de balanço de energia, decorrente das identificações precedentes, está expressa pela Equação 36.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\rho_{abs} A_c (1 - \varepsilon_L) \left[Ua(T_a - T) + \left(-R_{CH_4}^I \right) \left[-\Delta H_{R_{CH_4}}^I(T) \right] + \left(-R_{CO_2}^{II} \right) \left[-\Delta H_{R_{CO_2}}^{II}(T) \right] + \left(-R_{CO_2}^{III} \right) \left[-\Delta H_{R_{CO_2}}^{III}(T) \right] \right]}{F_{CH_4} C_{pCH_4} + F_{CO_2} C_{pCO_2} + F_{H_2} C_{pH_2} + F_{CO} C_{pCO} + F_{H_2O} C_{pH_2O} + F_{arg} C_{parg}} \quad (36)$$

A condição de contorno da Equação 36 é do tipo Dirichlet na entrada do reator, e o valor de T nesse ponto é a própria temperatura de alimentação no equipamento (T_o) (Equação 37).

$$T(0) = T_o \quad (37)$$

Os parâmetros físicos e cinéticos utilizados no balanço de energia aplicado ao reator de leito fluidizado foram obtidos previamente e estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros físicos e cinéticos utilizados no modelo de balanço de energia aplicado ao reator de leito fluidizado 9PACÍFICO, 2004, ABREU et al., 2008).

Parâmetros (unidades)	Valores
k_1 (mol g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	$2,5810^9 \exp(-248547/RT)$
K_2 (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	$9,1710^{10} \exp(-234300/RT)$
K_3 (s ⁻¹)	$1,1610^5 \exp(-115860/RT)$
K_{ad} (cm ³ mol ⁻¹)	$6,8910^{-7} \exp(167320/RT)$
K_{eq1}	0,6098
K_{eq2}	2,500
ρ_{abs} (g _{cat} cm ⁻³)	2,600
ρ_{cat} (g _{cat} cm ⁻³)	1,2500
Ua (J cm ⁻³ s ⁻¹ K ⁻¹)	0,01116
A_c (cm ²)	11,3354
ε_L	0,54
R (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	8,3145

6.3 Resultados e Discussão

Os resultados experimentais expressos em termos de balanços de energia se referem às operações do processo de reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ realizados nas temperaturas de 973K, 1023K, 1073K e 1123K. Promoveu-se a investigação da variação da temperatura ao longo do comprimento do reator de leito fluidizado. Os experimentos foram utilizados para validações de simulações numéricas, tomando-se como base as operações do processo com massa de 280g de catalisador de $\text{Ni(5,11\% em massa)/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sob pressão atmosférica. A temperatura foi medida com três termopares tipo J inseridos diretamente dentro do leito catalítico; um na base, um no centro do reator e outro na saída dos efluentes e fora da zona de reação do reator.

A simulação numérica em termos da temperatura em função do comprimento do reator foi desenvolvida para as temperaturas de alimentação do reator (T_0) de 303K, 573K e 773K e temperatura de reação de 973K. Na Figura 2 segundo perfis de temperatura medidas no ponto de base e central do reator observam-se os comportamentos desta variável convergindo na terça parte inferior do reator para a temperatura de reação. A predição indica que quanto mais elevada for a temperatura na alimentação do reator, mais rápido o equilíbrio térmico do processo será atingido, na temperatura de reação (973K).

De forma análoga à perda de pressão, a variação da temperatura no leito fluidizado em função da velocidade superficial da fase gasosa, está relacionada com o comportamento do leito fixo e varia até a fluidização incipiente. Após, permanece uniforme durante todo o processo de fluidização.

A literatura reporta que a velocidade mínima de fluidização reduz-se linearmente com a elevação da temperatura. Em consequência, em temperaturas mais elevadas, o leito atinge a fluidização mais próximo da base do reator (FORMISANI, GIRIMONTE e MANCUSO, 1998). Deste modo, os perfis de variação da temperatura da Figura 2 é uma constatação de que elevação da temperatura de alimentação ou de reação do reator diminui a velocidade mínima de fluidização, este fato veio a ser comprovado experimentalmente a posterior.

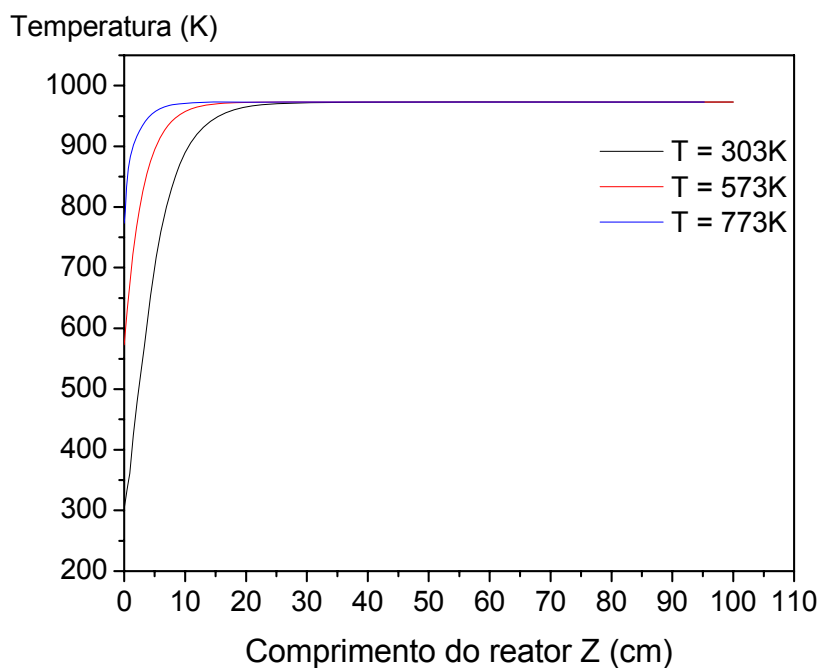


Figura 2. Perfis de temperatura segundo o eixo central vertical do reator de leito fluidizado. Condições: velocidade superficial = 1,76 cm/s, catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1,0 bar e T = 973K.

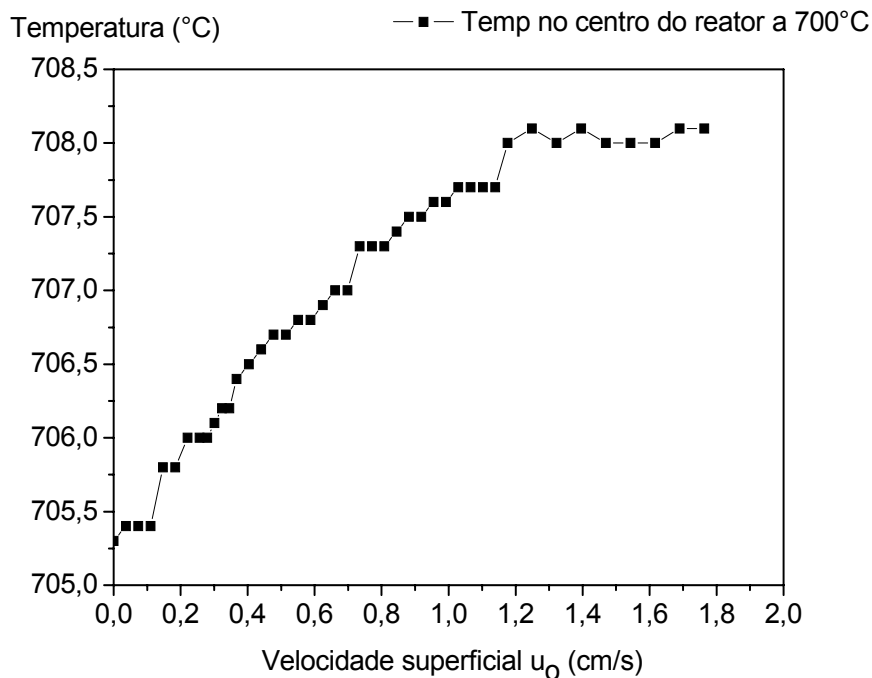


Figura 3. Evolução da temperatura medida no centro do reator de leito fluidizado em função da velocidade superficial da fase gasosa. Condições: velocidade superficial = 1,76 cm/s, catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1,0 bar e T = 973K

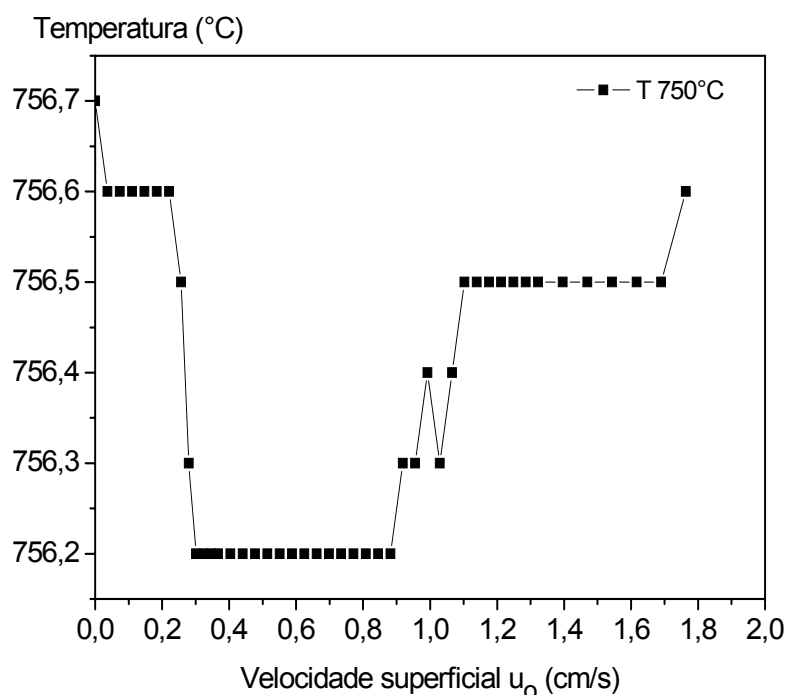


Figura 4. Evoluções da temperatura medida no centro do reator de leito fluidizado em função da velocidade superficial. Condições: velocidade superficial = 1,76 cm/s, catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ - Al_2O_3 , $m = 280\text{g}$, $P = 1,0\text{ bar}$ e $T = 973\text{K}$

As Figuras 3 e 4 mostram as evoluções da temperatura medida no centro do reator, segundo as velocidades superficiais de fluidização operadas no sistema, atingindo as temperaturas finais de 973K e 1023K, respectivamente. Por outro lado, esses resultados indicam a uniformidade da temperatura mediante o regime de fluidização do leito catalítico. A Figura 3 mostra que a temperatura do leito variou de 708°C a 705,5°C, significando 2,5 C° durante todo o processo de fluidização, quando a velocidade superficial de 1,8 cm/s foi atingida. Na operação a 1023K (Figura 4) praticamente não houve variação de temperatura, apenas uma pequena oscilação durante a fluidização.

As Figuras 5, 6 e 7 destacam as evoluções da temperatura em medidas tomadas na base, no centro e na saída do reator, segundo diferentes velocidades superficiais da fase gasosa em regime de fluidização, quando as temperaturas das reações foram de 973K, 1073K e 1123K. Nestes experimentos de variação da temperatura, conforme mostrado nas referidas Figuras, foi observado que o comportamento da temperatura é semelhante ao que ocorre com o comportamento da perda de pressão no leito fluidizado, em função da variação da velocidade superficial.

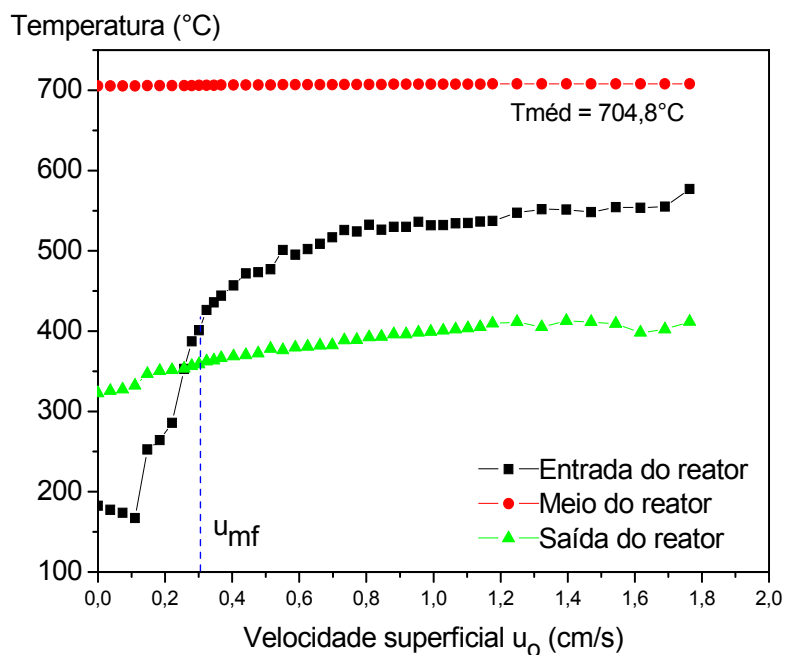


Figura 5. Evoluções da temperatura em função da velocidade superficial da fase gasosa. Medidas tomadas na base, no centro e na saída reator de leito fluidizado. Condições: velocidade superficial = 1,76 cm/s, catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ - Al_2O_3 , $m = 280\text{g}$, $P = 1,0\text{ bar}$ e $T = 973\text{K}$.

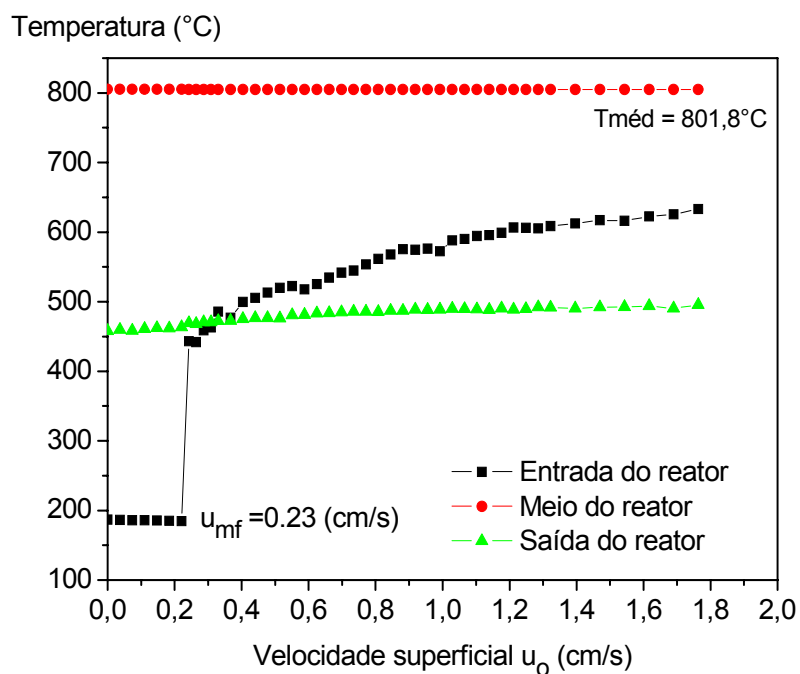


Figura 6. Evoluções da temperatura em função da velocidade superficial da fase gasosa. Medidas tomadas na base, no centro e na saída reator de leito fluidizado. Condições: velocidade superficial = 1,76 cm/s, catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ - Al_2O_3 , $m = 280\text{g}$, $P = 1,0\text{ bar}$ e $T = 1073\text{K}$.

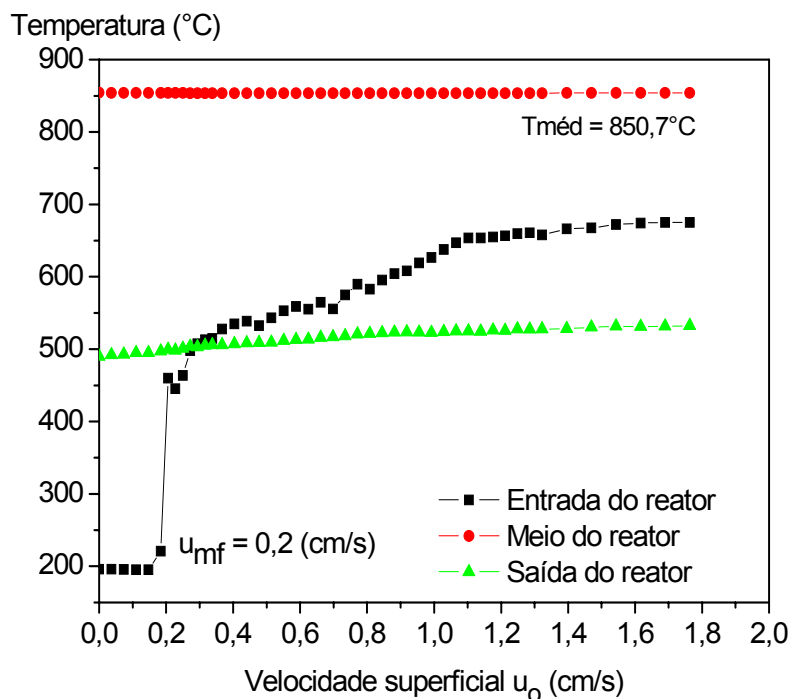


Figura 7. Evoluções da temperatura em função da velocidade superficial da fase gasosa. Medidas tomadas na base, no centro e na saída reator de leito fluidizado. Condições: velocidade superficial = 1,76 cm/s, catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ - Al_2O_3 , $m = 280\text{g}$, $P = 1,0$ bar e $T = 1173\text{K}$.

De um modo geral, observa-se um aumento da temperatura até o leito atingir a velocidade mínima de fluidização. A partir desse ponto de mínima fluidização, a temperatura dá um salto até atingir a temperatura de reação e entrar em regime de uniformidade, conforme predito pelo modelo matemático e mostrado na Figura 2. A medida tomada na base do reator não atingiu a temperatura de reação após o leito ter atingido a velocidade mínima de fluidização. Tal fato justifica-se pela posição do termopar, por que por uma questão de projeto do reator, não foi possível inserir o termopar da base dentro da zona de reação propriamente dita.

Nas Figuras 9 e 10 estão representados perfis temperatura com vistas a validação do modelo matemático elaborado via balanço de energia aplicado ao reator de leito fluidizado. O modelo matemático reproduziu os dados experimentais, considerando a temperatura de alimentação de 880K e temperaturas de reação de 973K e 1073K. Nestes casos, as predições do modelo consideraram a temperatura da parede do reator como sendo igual a temperatura de reação. Os resultados experimentais calculados se mostraram coerentes com os resultados reportados na

literatura referentes ao balanço de energia aplicado aos reatores de leito fluidizado (RAKIBE e ALHUMAIZI, 2005).

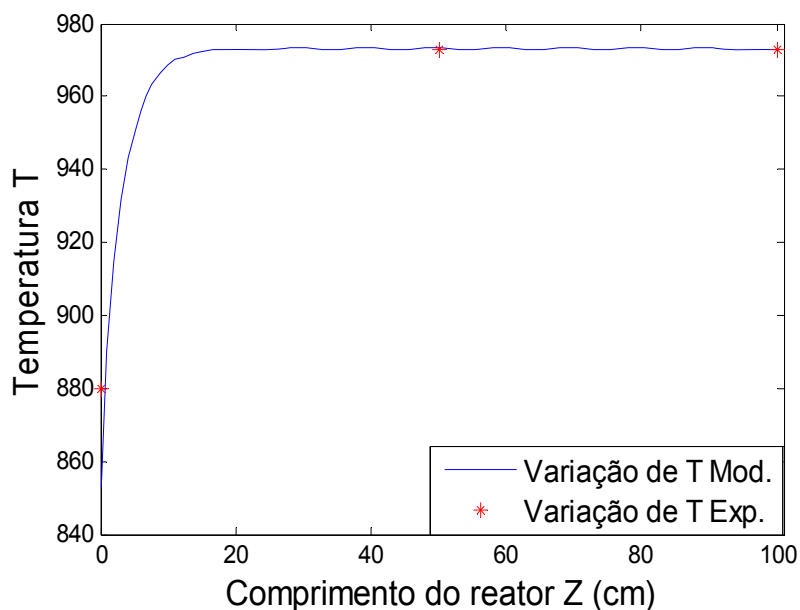


Figura 9. Perfil de temperatura no reator de leito fluidizado. Condições: velocidade superficial = 1,76 cm/s, catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1,0 bar e T = 973K

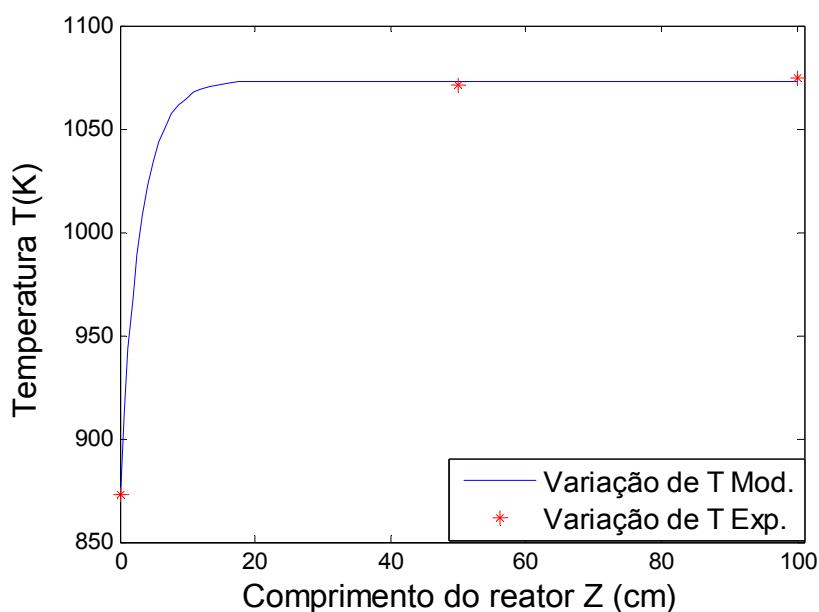


Figura 10. Condições: velocidade superficial = 1,76 cm/s, catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1,0 bar e T = 1073K

6.4 Conclusão

A avaliação térmica desenvolvida para o reator de leito fluidizado catalítico segundo medidas ao longo do eixo vertical, serviram de base aos balanços térmicos do sistema. Uma avaliação experimental do modelo matemático formulado com base no balanço de energia aplicado ao reator de leito fluidizado foi realizada nas temperaturas de 973K e 1073K. Investigou-se o efeito da velocidade superficial da fase gasosa no reator de leito fluidizado aplicado ao processo de reforma do metano com dióxido de carbono. As predições segundo o modelo foram confrontadas aos resultados experimentais, tomando-se como base as simulações numéricas realizadas para as mesmas condições de reação. As temperaturas foram medidas através de termopares inseridos na base, no centro e na saída do reator.

Os resultados experimentais obtidos permitiram as seguintes conclusões:

- a velocidade mínima de fluidização diminuiu com o aumento da temperatura ($u_{mf} = 0,31$ cm/s a 973K; $u_{mf} = 0,26$ cm/s a 1023K; $u_{mf} = 0,23$ cm/s a 1073K; $u_{mf} = 0,20$ cm/s a 1123K);
- durante o processo de fluidização a temperatura da reação se manteve praticamente (901K a 978,5K) uniforme e apresentou uma variação máxima de 2,5°K;
- a temperatura aumentou em função da velocidade superficial do fluido até o leito atingir a fluidização incipiente (473K a 823K; 473 a 873K; 473 a 923K), e a partir desse ponto entrou em regime permanente de operação;
- a temperatura apresentou comportamento análogo ao da perda de pressão, em função da velocidade superficial da fase gasosa, cresceu até atingir o regime permanente, segundo o aumento da velocidade superficial.

As simulações numéricas retrataram os fenômenos físicos e químicos decorrentes da operação do processo, destacados através da variação da temperatura em função da velocidade superficial da fase gasosa.

As predições do modelo matemático reproduziram adequadamente os resultados experimentais expressos em termos dos perfis de temperatura para as condições das reações praticadas.

6.5 Referências bibliográficas

ABREU, C. A. M.; SANTOS, D. A.; PACÍFICO, J. A.; LIMA FILHO, N. M. Kinetic Evaluation of Methane-Carbene Dioxide reforming Process Based on the reaction Steps. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 4617-4622, 2008
DAVIDSON, J. F.; HARRISON, D. Fluidization, Ed. Academic Press, 2ª ed. New York, pp. 514-519, 1985.

FOGLER, H. C. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. **Ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora**, 3ª ed. Rio de Janeiro, pp. 388-464, 2002.

FORMISANI, B.; GIRIMONTE, R.; MANCUSO, L. Analysis of the Fluidization Process of Particle Beds at High Temperature. **Chemical Engineering Science**, v. 53, p. 951-961, 1998.

KUNII, D. A General Equation for the Heat-transfer Coefficient at Wall Surfaces of Gas/Solid Contactors. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 30, p. 136-141, 1991

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

PACÍFICO, J. A. **Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono. aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado**: estudo da cinética da reação de reforma do metano com dióxido de carbono. 2004, 191 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química “Escola de Engenharia”, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004

PRASAD, P.; ELNASHAIE, S. S. E. H. Coupled Steam e Oxidative reforming for Hydrogen Production in a Novel Membrane Circulating Fluidized Bed reformer. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 4715-4722, 2003.

RAKIB, M. A.; ALHUMAIZI, K. I. Modeling of a Fluidized Bed Membrane Reactor for the Steam Reforming of Methane: Advantages of Oxygen Addition for Favorable Hydrogen Production. **Energy e Fuel**, v. 19, p. 2129-2139, 2005.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. The Properties of Gases e Liquids. **Ed. McGraw-Hill Book Company**, New York, 4ª Ed., pp. 656-692, 1987.

YATES, J. G. REVIEW ARTICLE NUMBER 49. Effects of Temperature e Pressure on Gas-Solid Fluidization. **Chemical Engineering Science**, v. 51, p. 167-205, 1996.

CAPÍTULO 7 CONCLUSÃO GERAL

O desenvolvimento do processo de reforma do metano com dióxido de carbono, recorrendo à catálise com níquel suportado em gama alumina e níquel suportado em gama alumina modificada com céria, foi posto em operação em reator de leito fluidizado, constituindo uma unidade reacional com características piloto.

Considerando avaliações de atividade do catalisador de níquel precedentes, quantificadas segundo evoluções cinéticas, foram empreendidas predições termodinâmicas e simulações do comportamento das operações conduzidas no reator catalítico contínuo.

Os resultados obtidos em decorrência da análise termodinâmica evidenciaram os efeitos da temperatura sobre o processo de reforma $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, tendo em vista à minimização da formação de carbono e maximização da produção de gás de síntese. Foram avaliados os graus de avanço máximo de cada uma das reações independentes, compondo o sistema multireacional, indicados na menor temperatura possível, possibilitando o domínio dos intervalos ótimos de temperatura de operação da reforma. As predições termodinâmicas foram comparadas às medidas experimentais, segundo operações do processo em reator de leito fixo. No reator de leito fluidizado, as predições das análises termodinâmicas formuladas serviram de base para o estabelecimento da temperatura mínima de operação ($T = 973\text{K}$) da reforma $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Os catalisadores de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\text{CeO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, formulados para o processo de reforma $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, tiveram suas atividades testadas durante 137 e 125 horas, seguidos de intervalos para a regeneração, ora com CO_2 , ora com O_2 . As análises realizadas após as reações, indicaram a presença de cerca de 4,50% em massa de carbono elementar presente no catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O catalisador de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\text{CeO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não mostrou desativação durante o período de 125 horas ininterruptas de reação. No entanto, análises realizadas após as reações indicaram a presença de 2,26% em massa de carbono na forma elementar.

O processo de reforma $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ foi operado em reator de leito fluidizado na temperatura de 973,15K, com massa 280g do catalisador de $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}(5,11\% \text{ em massa})/\text{CeO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, razão molar de alimentação de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=(2:3:15)$, tempo espacial de $= 14 \text{ a } 28 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ s cm}^{-3}$, $\text{GHSV}=128,57\text{-}257,15 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $P = 1,0 \text{ bar}$.

Os parâmetros operacionais de fluidização, porosidade do leito (ϵ_L), altura de partículas no leito (H_{PL}) e velocidade mínima de fluidização (u_{mf}), foram determinados experimentalmente na temperatura ambiente e na temperatura de 973,15K. Desta forma, a velocidade mínima de fluidização ($u_{mf} = 0,31 \text{ cm/s}$) foi determinada segundo a avaliação obtida em função da perda de pressão do leito e diminuiu linearmente com a elevação da temperatura, a qual foi ajustada pela equação de ERGUN (1952) com desvio médio relativo (DMR) de 17,32% (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).

Os modelos matemáticos elaborados com base nos balanços de massa e de energia forneceram previsões formuladas segundo os perfis de concentrações e temperatura para as operações do reator de leito fluidizado. As simulações resultantes das soluções das equações do modelo foram objeto de validações, representando satisfatoriamente os comportamentos experimentais.

Predições com base nas equações do modelo e avaliações nas condições das reações praticadas na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fluidizado, indicaram que foram atingidos níveis de conversões da ordem de 51,54% e de 45,51% relativos ao metano ao dióxido de carbono, respectivamente. O rendimento em hidrogênio, monóxido de carbono e gás de síntese atingiram patamares da ordem de 47,72% (H_2), 49,95% (CO) e 97,67% ($CO+H_2$). A seletividade do hidrogênio foi cerca de 48,05%, enquanto que a seletividade do gás de síntese chegou ao nível de 98,35%.

Aspectos relevantes foram destacados convergindo para as seguintes indicações conclusivas:

- a céria incorporada a alumina do tipo gama proporcionou, quando das operações em leito fluidizado, uma maior atividade ao catalisador formulado de $Ni(5,11\% \text{ em massa})/CeO_2(10\%)-\gamma-Al_2O_3$;
- a velocidade mínima de fluidização aumentou com a elevação da perda de pressão no leito estático e diminuiu com o aumento da temperatura de operação;
- durante o processo de fluidização a temperatura da reação se manteve praticamente uniforme e apresentou uma variação máxima de $2,5^\circ C$;
- a temperatura aumentou em função da velocidade superficial até o leito catalítico atingir a fluidização incipiente, e a partir desse ponto entrou em regime permanente de operação;

- a temperatura apresentou comportamento análogo ao da perda de pressão, em função da velocidade superficial da fase gasosa, cresceu até atingir o regime permanente, segundo o aumento da velocidade superficial;

- as predições termodinâmicas indicaram a temperatura de 973K como ótima para operar a reforma do metano com dióxido de carbono com a menor formação possível de coque com razão de alimentação de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:3:15$ e pressão de 1 bar;

- a análise termodinâmica indicou as reações independentes da reforma $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ como sendo a decomposição catalítica do metano, reação reversa *water gas shift* e a reação reversa de Bodouard.

ANEXO DO CAPÍTULO 3

Anexo 3

O anexo do Capítulo 3 referente a análise termodinâmica do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Este anexo é composto de algumas Figuras e Tabelas para uma maior compreensão do leitor deste trabalho.

Anexo 3.1

A Figura AN3.1 refere-se aos logaritmos das constantes de equilíbrio (K_{eq1} , K_{eq2} e K_{eq3}) em função da temperatura T variando entre 773K a 1173K para as reações de decomposição catalítica do metano, reação reversa water gas shift e reação reversa de Boudouard (R_1 , R_2 e R_3).

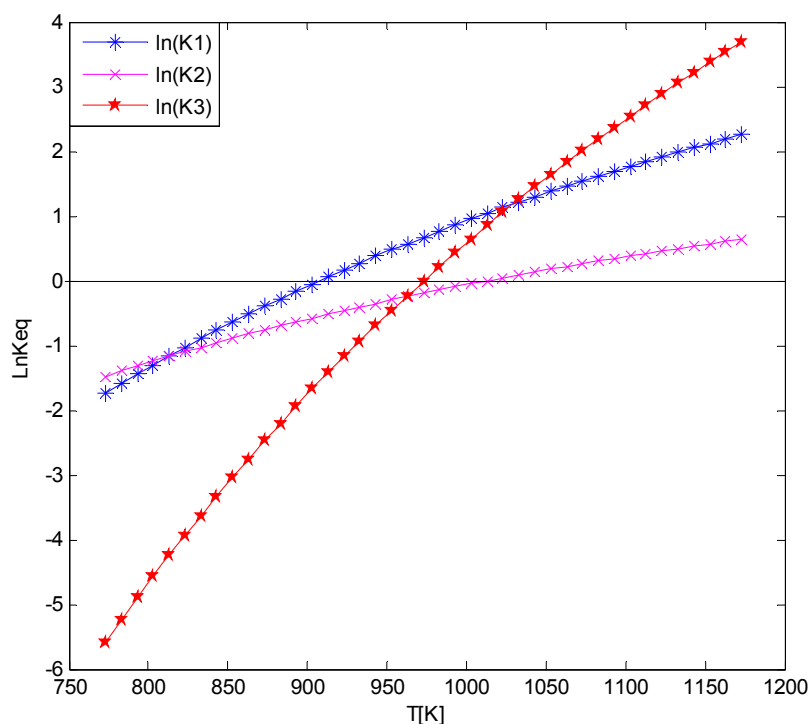


Figura AN3.1. Perfis do logaritmo das constantes de equilíbrio (K_{eq1} , K_{eq2} e K_{eq3}) em função da temperatura T variando entre (773-1173)K para as reações de decomposição catalítica do metano, reação reversa *water gas shift* e reação reversa de Boudouard (R_1 , R_2 e R_3).

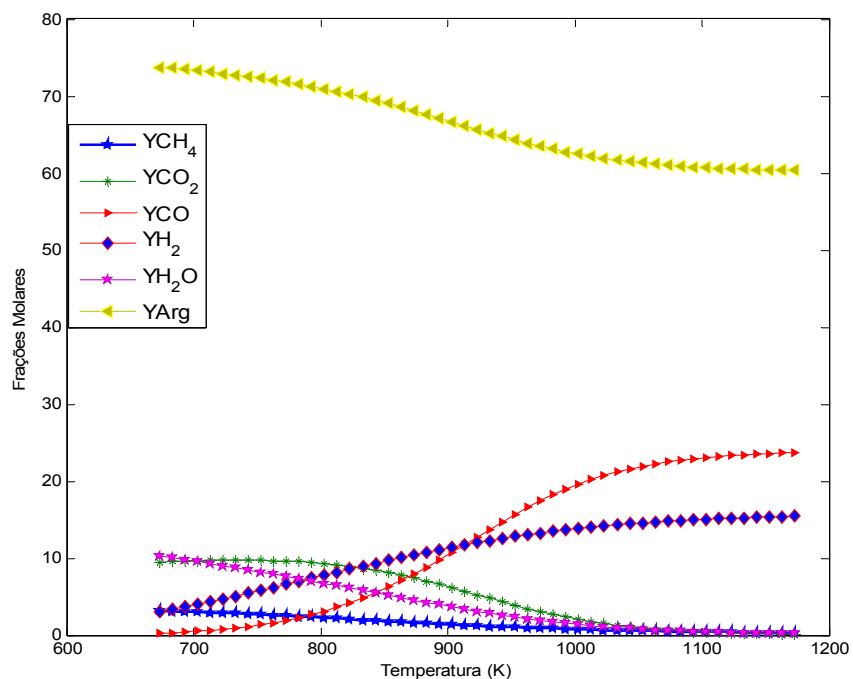


Figura AN3.2. Perfis das frações molares (com Argônio) dos componentes das reações R_1 , R_2 e R_3 em função da temperatura T variando entre 673.15K a 1173.15K para a razão molar de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Arg} = 2:3:15)$ e $P = 1$ bar.

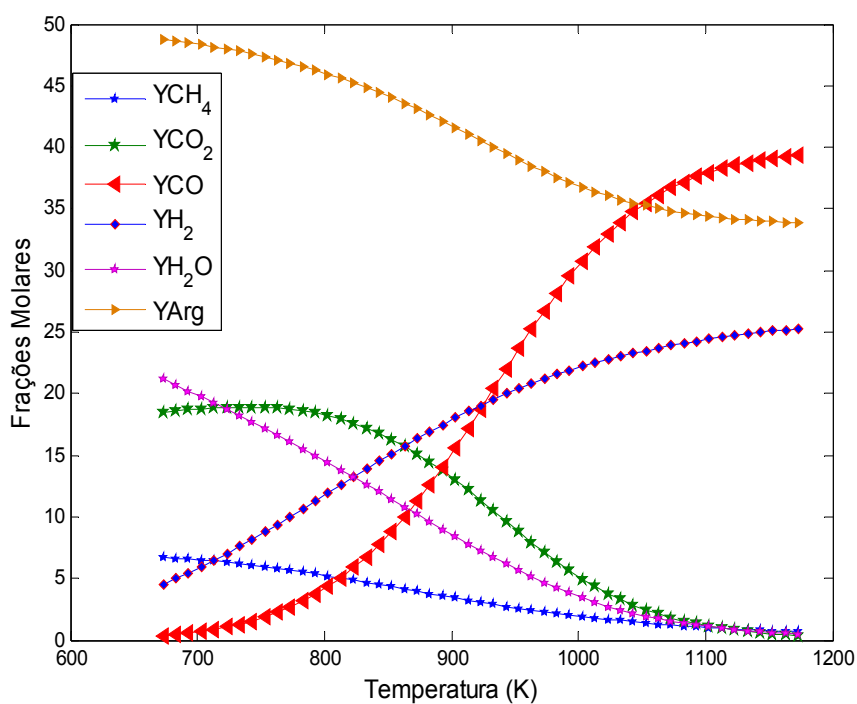


Figura AN3.3. Perfis das frações molares (com o Argônio) dos componentes das reações R_1 , R_2 e R_3 em função da temperatura T variando entre 673.15K a 1173.15K para a razão de alimentação de $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Arg} = 2:3:5)$ e pressão $P = 1$ bar.

As Figuras AN3.2, AN3.3 e AN3.4 são referentes aos perfis das frações molares dos componentes ($i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ e Ar) das reações de decomposição catalítica do metano, reação reversa *water gas shift* e reação reversa de Boudouard (R_1, R_2 e R_3) em função da temperatura T variando entre 673.15K a 1173.15K quando as razões molares de alimentações foram iguais a ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Arg} = 2:3:15$), ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Arg} = 2:3:5$), ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Arg} = 2:2:1$) e pressão constante de $P = 1$ bar.

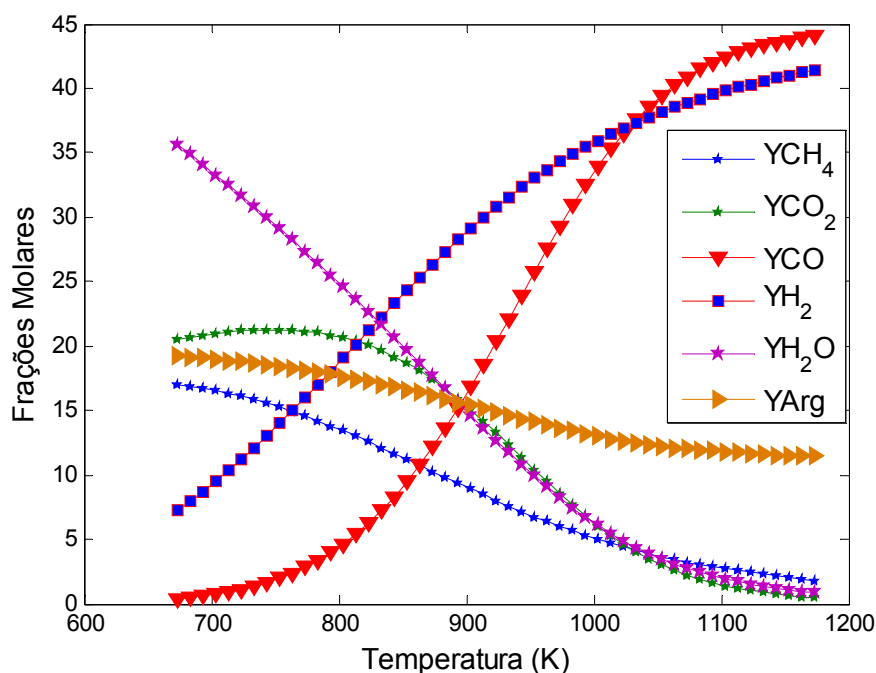


Figura AN3.4. Perfis das frações molares (com o Argônio) dos componentes das reações R_1, R_2 e R_3 em função da temperatura T variando entre 673.15K a 986.15K para a razão de alimentação de ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Arg} = 2:2:1$) e pressão $P = 1$ bar.

Na Figura AN3.5 se expressam as evoluções das frações molares dos componentes presentes no meio de reação do processo de reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ em função da temperatura incluindo a presença do gás inerte argônio, obtidas experimentalmente e segundo as previsões com base no equilíbrio termodinâmico com razão de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Arg} = 2:3:15$ e pressão $P = 1$ bar.

Os resultados indicados mostram as evoluções experimentais próximas àquelas previstas para as condições de equilíbrio químico, particularmente a partir da temperatura de 1023K.

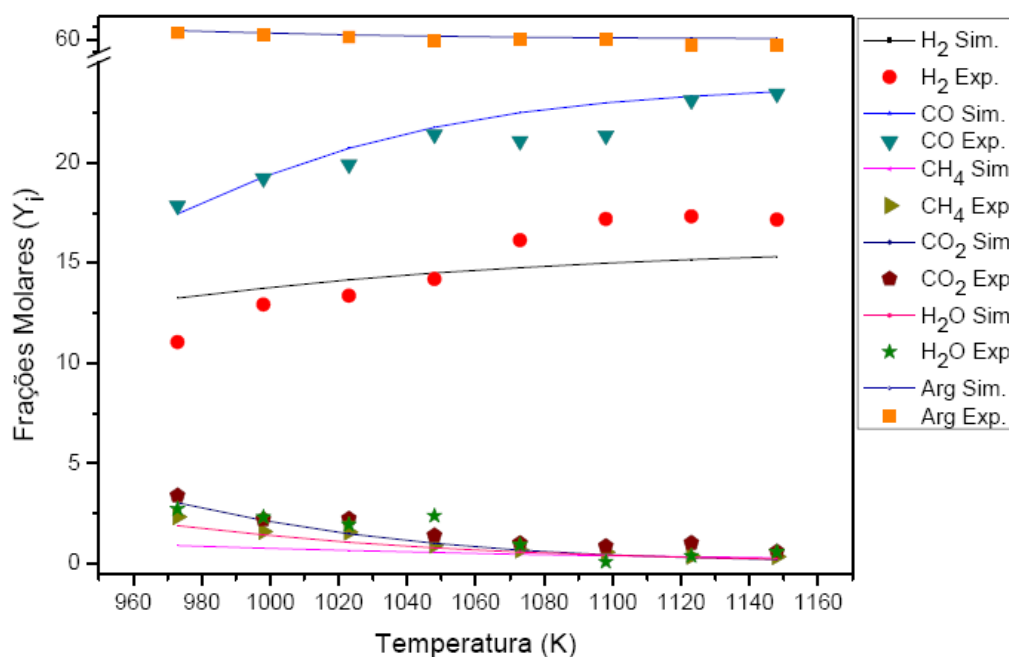


Figure AN3.5. Evoluções das frações molares dos reagentes e produtos da reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ em função da temperatura variando entre 973 K a 1148 K, razão de $\text{CH}_4\text{:CO}_2\text{:Arg} = 2\text{:}3\text{:}15$ e pressão $P = 1$ bar.

Os resultados quantitativos das etapas simuladas e experimentais estão listados na Tabela AN3.1

Tabela AN3.1. Variação das frações molares experimentais e simuladas das espécies químicas da reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ em função da temperatura variando entre 973 K a 1148 K, razão de $\text{CH}_4\text{:CO}_2\text{:Arg} = 2\text{:}3\text{:}15$ e pressão constante de 1 bar.

Espécies Químicas	H_2	CO	CH_4	CO_2	H_2O	Arg	Total	T(K)
D MR (%)	1,23	2,43	37,12	36,60	13,37	2,38	_____	_____
Frações Molares Experim. (%)	11,0377	17,8578	2,3284	3,3843	2,7209	62,6710	100,00	973
	12,9118	19,2201	1,5947	2,2106	2,3141	61,7486	100,00	998
	13,6594	19,9101	1,5600	2,2299	1,9360	61,0046	100,00	1023
	14,1831	21,4054	0,9239	1,4016	2,3846	59,7015	100,00	1048
	16,1244	21,0801	0,6795	1,0220	0,9320	60,1621	100,00	1073
	17,1774	21,3530	0,5771	0,8701	0,0837	59,9386	100,00	1098
	17,3109	23,1110	0,3657	1,0275	0,3731	57,8118	100,00	1123
	17,1536	23,4385	0,3416	0,5957	0,5785	57,8921	100,00	1148

	13,2462	17,4364	0,8951	3,0329	1,8955	63,4940	100,00	973
Frações	13,7395	19,2917	0,7628	2,1609	1,4318	62,6133	100,00	998
Molares	14,1516	20,7244	0,6484	1,4901	1,0640	61,9215	100,00	1023
Simul.	14,4902	21,7660	0,5507	1,0063	0,7829	61,4039	100,00	1048
(%)	14,7649	22,4916	0,4678	0,6730	0,5738	61,0288	100,00	1073
	14,9859	22,9842	0,3980	0,4496	0,4211	60,7612	100,00	1098
	15,1630	23,3144	0,3394	0,3018	0,3104	60,5710	100,00	1123
	15,3047	23,5349	0,2904	0,2044	0,2304	60,4351	100,00	1148

ANEXO DO CAPÍTULO 5

Anexo 5

O anexo do Capítulo 5 é referente aos equacionamentos dos balanços de massa e determinação dos parâmetros de fluidização do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. É composto de algumas Figuras e Equações relativas as características físicas inerentes ao material catalítico.

AN5.1 Determinação da Massa Específica, Porosidade Interna da Partícula e Porosidade do Leito

A técnica utilizada para a determinação das características físicas de massa específica, porosidade interna da partícula e porosidade do leito e seguiu os seguintes passos: A partir de cinco balões volumétricos de 50 mL devidamente tarados em balança analítica de precisão, os quais foram cheios com as amostras de gama alumina em pó até a marca do menisco os referidos ensaios foram realizados. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada possui granulometria variando entre 43 μm a 138 μm e diâmetro médio da partícula de 86 μm , conforme dados da Tabela 4 do Capítulo 4 deste trabalho.

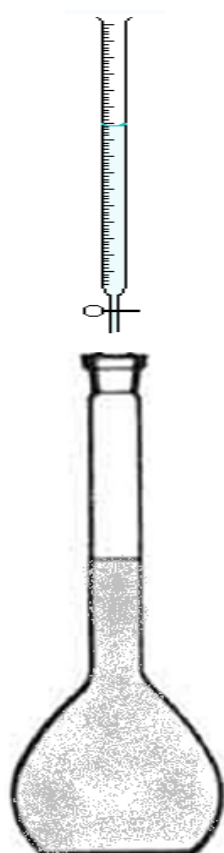


Figura AN5.1. Esquema da titulação da amostra de gama alumina para a determinação das porosidades interna da partícula e do leito de sólidos.

Os balões volumétricos devidamente cheios de gama alumina foram novamente pesadas e quantificadas as respectivas massas desse suporte contida em cada balão. O passo seguinte foi a titulação de cada um dos balões contendo as amostras de gama alumina com água destilada empregando-se uma bureta de 100 mL até a água atingir o menisco de cada balão, preenchendo desta forma todos os espaços vazios existentes no leito e no interior das partículas, conforme a representação esquematizado na Figura AN5.1.

Desta forma, o volume total contido em cada balão volumétrico é fornecido pelo volume de vazio do leito, pelo volume de vazio interno das partículas e pelo volume de partículas sólidas, como mostrado na Equação 1.

$$V_T = V_{VzL} + V_{Vzint} + V_{PS} \quad (1)$$

Onde V_T é o volume total do balão, V_{VzL} é o volume de vazio do leito, V_{Vzint} o volume de vazio interno da partícula e V_{PS} é o volume da partícula sólida. O volume de vazio interno total das partículas é determinado a partir do conhecimento prévio do volume médio dos poros, conforme os dados da Tabela 7 do Capítulo 4 e da massa da amostra contida em cada balão volumétrico, como mostrado na Equação 2, onde M_S é a massa de sólido de cada balão fornecido em gramas e V_p o volume médio dos poros com unidade de cm^3/g .

$$V_{Vzint} = M_S V_p \quad (2)$$

O volume total de água consumida na titulação da amostra de alumina contida no balão volumétrico é equivalente a soma dos volumes de vazio do leito e do volume de vazio interno das partículas, conforme a Equação 3..

$$V_{H_2O} = V_{VzL} + V_{Vzint} \quad (3)$$

Desta forma, a porosidade do leito (ε_L) e a porosidade interna da partícula (ε_{int}) podem ser determinadas a partir do conhecimento de cada um desses volumes, como mostrado pelas Equações 4 e 5, respectivamente.

$$\varepsilon_L = \frac{V_{VzL}}{V_{VzL} + V_{PS}} = \frac{V_{VzL}}{(V_{H_2O} - V_{Vzint}) + V_{PS}} \quad (4)$$

$$\varepsilon_{int} = \frac{V_{Vzint}}{V_{Vzint} + V_{PS}} = \frac{V_{Vzint}}{(V_T - V_{H_2O}) + V_{Vzint}} \quad (5)$$

A massa específica ou densidade absoluta (ρ_{abs}) da alumina é determinada pela relação entre a massa da amostra o volume de partícula sólida, enquanto que a densidade aparente (ρ_{ap}) é fornecida pelo produto da densidade absoluta pela fração de sólidos, conforme as Equações 6 e 7, respectivamente.

$$\rho_{abs} = \frac{M}{V_{PS}} \quad (6)$$

$$\rho_{ap} = \rho_{abs} (1 - \varepsilon_L) \quad (7)$$

O conceito de densidade hidrodinâmica (ρ_{hid}) está relacionado com a propriedade do sólido que realmente entra em contato com o fluido durante o processo de fluidização, isto é, o fluido interage tanto com a parte sólida como com a parte porosa da partícula. A densidade hidrodinâmica é definida como sendo a razão entre massa da amostra sólida pelo volume de partícula sólida e o volume da vazio interno da partícula (RHODES, 1988). A Figura AN5.2 ilustra o volume hidrodinâmico da partícula e a densidade hidrodinâmica é fornecida pela Equação 8.

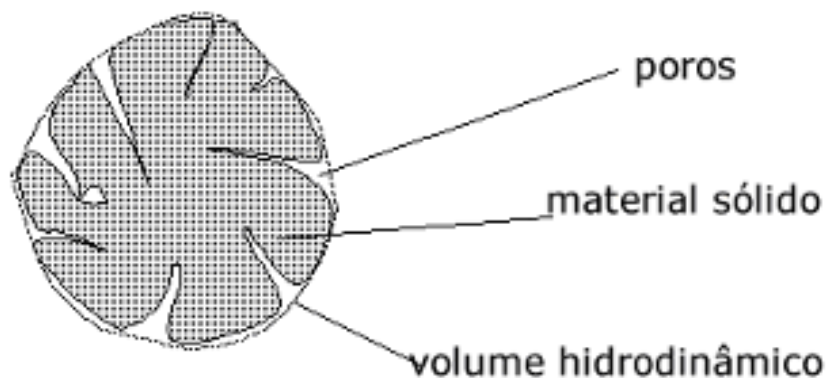


Figura AN5.2. Esquematização do volume hidrodinâmico da partícula

$$\rho_{hid} = \frac{M}{V_{PS} + V_{zint}} \quad (8)$$

Cada um dos testes experimentais das grandezas física de porosidade do leite, porosidade interna da partícula, densidades absoluta, aparente e hidrodinâmica foram realizadas em quintuplicata, de modo a se obter o valor mais provável da grandeza como sendo a média aritmética dos experimentos da grandeza mais ou menos a média aritmética dos desvios absolutos da mesma grandeza, conforme as Equações 9, 10, 11 e 12.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x}{n} \quad (9)$$

$$\Delta x = \bar{x} - x \quad (10)$$

$$\Delta \bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta x}{n} \quad (11)$$

$$\hat{x} = \bar{x} \pm \Delta \bar{x} \quad (12)$$

$$\text{DMR}(\%) = \frac{\overline{\Delta x}}{\bar{x}} \times 100 \quad (13)$$

Onde $\bar{x}$ é a média aritmética de uma grandeza x qualquer, Δx são os desvios absolutos dessa grandeza, $\overline{\Delta x}$ o desvio médio dos desvios absolutos e $\hat{x}$ o valor mais provável da grandeza mensurada acrescida de seu respectivo desvio médio. Por outro lado, a Equação 13 fornece o desvio médio relativo da grandeza experimentada.

As evoluções das concentrações do metano e do dióxido de carbono, bem como dos produtos, hidrogênio e monóxido de carbono, preditas pelo modelo e experimentais, estão apresentadas nas Figuras AN5.3, AN5.4, AN5.5 e AN5.6 para as condições operacionais praticadas, respectivamente.

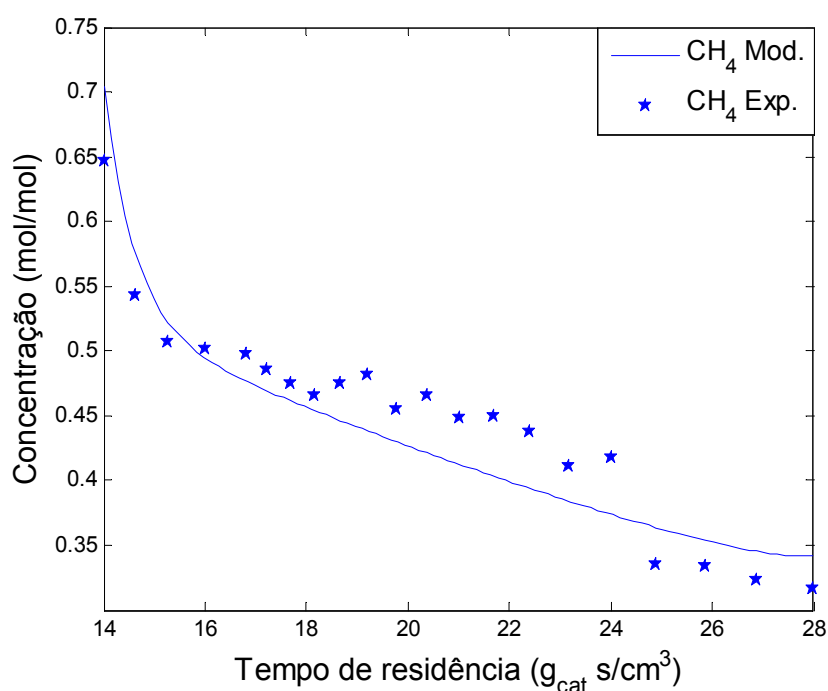


Figura AN5.3. Evoluções de concentrações adimensionalizadas do metano em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, m = 280g, P = 1 bar, T = 973K

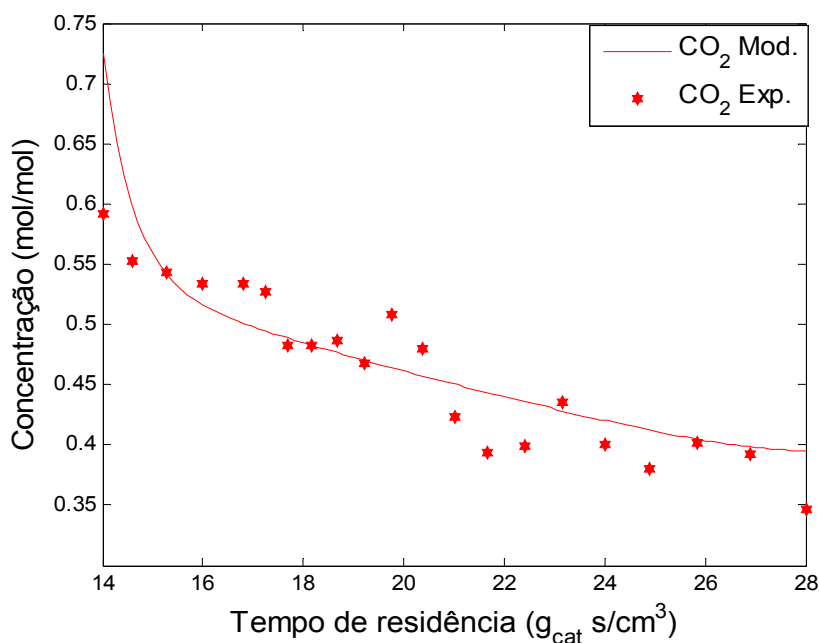


Figura AN5.4. Evoluções de concentrações adimensionalizadas do CO_2 em função do tempo espacial no reator de leito fluidizado. Condições: catalisador Ni(5,11% em massa)/ $\gamma-Al_2O_3$, $m = 280g$, $P = 1$ bar, $T = 973K$

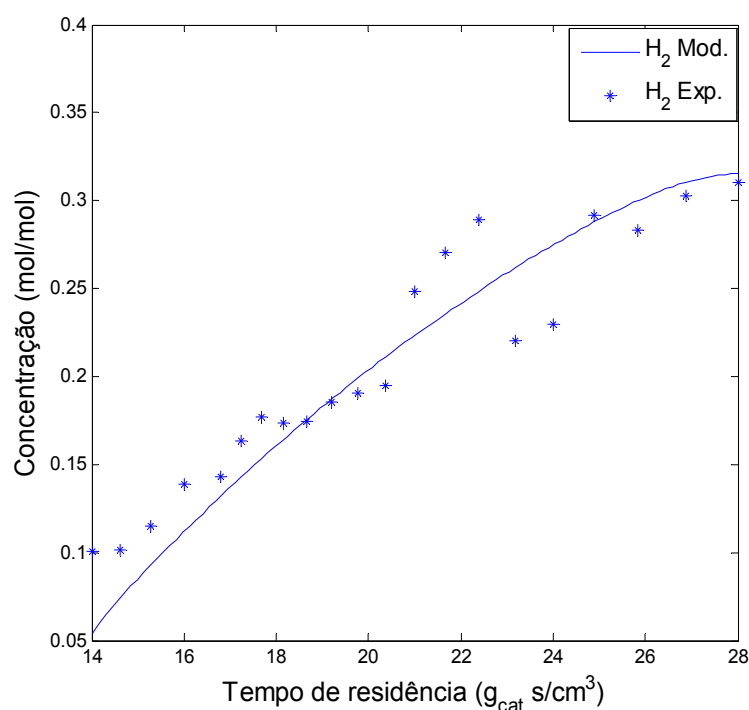


Figura AN5.5. Perfil de concentração modelo-experimental do H_2 ajustado no reator de leito fluidizado com massa de 280g de Ni(5,11% em massa)/ $\gamma-Al_2O_3$, pressão atmosférica e temperatura de 973K...

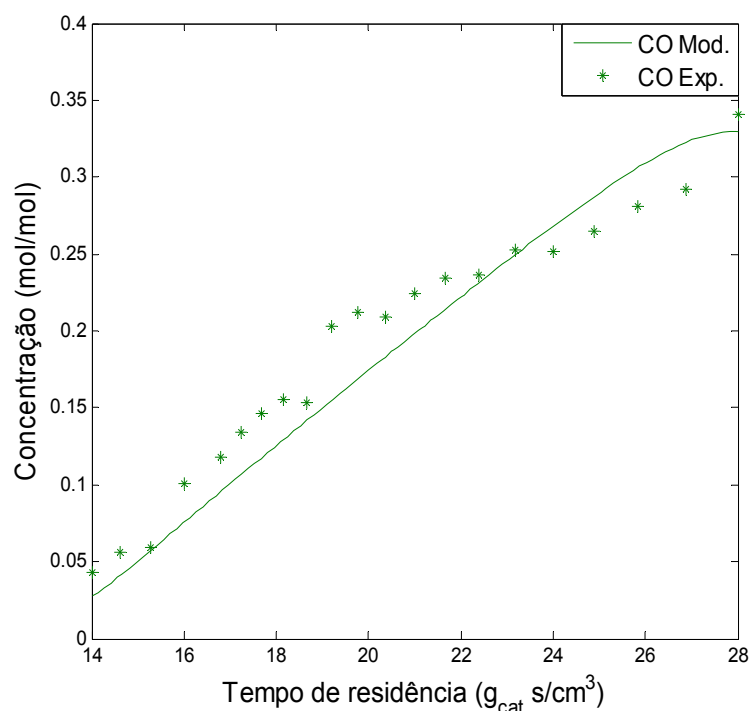


Figura AN5.6. Perfil de concentração modelo-experimental do CO ajustado no reator de leito fluidizado com massa de 280g de Ni(5,11% em massa)/ γ -Al₂O₃, pressão atmosférica e temperatura de 973K.

AN5.2 Referências Bibliográficas

RHODES, M. J. Introduction to Particle Technology. **Ed. John Wily e Sons**, Chichester, Engle, pp. 120-131, 1998.
 SELER, S. I. Chemical e Engineering Thermodynamics. **Ed. John Wiley e Sons**, pp. 264 e 532, 3rd Edition, New York, 1998.

APÊNDICES

APÊNDICE DO CAPÍTULO 3 (AP3)

AP3.1

Programa desenvolvido para a solução da Equações 44, 45, 46 e 51, 53 e 55 do capítulo 3

% PROGRAMA PARA O CÁLCULO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO DAS REAÇÕES DE
% REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE
% REAÇÃO.

```
function [Keq1,Keq2,Keq3] = consequi(T)
% Calcula os valores das constantes para
% uma dada temperatura T
da = [9.1540;2.158;8.1360];
db = [-1.2915e-2;-1.2968e-2;-1.3485e-2];
dc = [-0.1117e-5;1.13e-5;1.0928e-5];
dd = [2.2242e-9;-2.9655e-9;-2.8454e-9];
de = [0;0;0];
dH = [74520;41166;172459];
R = 8.314;
TR = 298.15;
DG0 = [50460;28798;120201];
lnKr = (-DG0./(TR.*R));
lnk = [((da./R).*log(T./TR) + (db./(2.*R)).*(T-TR)+ ...
      (dc./(6.*R)).*(T.^2-TR.^2) + (dd./(R.*12)).*...
      (T.^3 - TR.^3))+(de./(2.*R)).*(T.^(-2) - TR.^(-2)) + (1/R)*...
      (-dH + da.*TR + (db./2)*TR.^2 + (dc./3).*TR.^3+...
      (dd./4).*TR.^4-(de./(2.*R))).*(T.^(-1) - TR.^(-1))+lnKr];

Keq1 = exp(lnk(1));
Keq2 = exp(lnk(2));
Keq3 = exp(lnk(3));
```

AP3.1.1

Saída dos resultados do programa.

```
clear
clc
t = [(400+273):10:(900+273)]';
for i = 1:length(t)
    [K1(i,1),K2(i,1),K3(i,1)] = consequi(t(i));
end

K=[K1 K2 K3];
figure(1)
plot(t,K1)
legend('K1=Decomp CH_4')
xlabel('T[K]')
ylabel('Constantes de Equilíbrio Keq1')
Title('CÁLCULO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA T [k]')
```

```

figure(2)
plot(t,K2)
legend('K2 = Gás shift')
xlabel ('T[K]')
ylabel('Constantes de Equilíbrio Keq2')
Title('CÁLCULO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA T [K]')

```

```

figure(3)
plot(t,K3)
legend('K3 = Boudouard')
xlabel ('T[K]')
ylabel('Constantes de Equilíbrio Keq3')
Title('CÁLCULO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA T [K]')

```

```

figure(4)
plot(t,K1, t,K2, t, K3)
legend('K1=Decomposition CH_4','K2 = RWGS','K3 = reverse Boudouard')
xlabel ('T(K)')
ylabel('Keq(T)')
%Title('CÁLCULO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA T [K]')

```

```

figure(5)
plot(t, log(K1),t, log(K2), t, log(K3))
legend('ln(K_1)','ln(K_2)','ln(K_3)')
xlabel ('T[K]')
ylabel('LnKeq')
%Title('CÁLCULO DOS LOGARÍTMOS DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO COM A
TEMPERATURA T [K]')

```

AP3.2

Programa desenvolvido para os cálculos das frações molares dos componentes $i = \text{CH}_4$, CO_2 , H_2 , CO e H_2O no equilíbrio termodinâmico em função da temperatura.

% PROGRAMA PARA O CÁLCULO DAS FRAÇÕES MOLARES NO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DAS REAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

```
function y = sisequi(x)
global K1 K2 K3
y = [(2*x(1) - x(2))^2 - K1*(1 + x(1) + x(3))*(0.10 - x(1));
      x(2)*(x(2) + 2*x(3)) - K2*(0.15 - x(2) - x(3))*(2*x(1)-x(2));
      (x(2) + 2*x(3))^2 - K3*(1 + x(1)+x(3))*(0.15-x(2)-x(3))];
```

% A entrada é com CH_4 , CO_2 e $\text{Ar} = 10\%$, 15% e 75% .

AP3.2.1

Saída dos dados do programa

```
clear;clc;
% CÁLCULO DO GRAU DE AVANÇO DAS REAÇÕES COM T
global K1 K2 K3
x1 = 0.10;
x2 = 0.15;
x3 = 1 - x1 - x2;
x0 = [x1 x2 x3];
T = 400:10:900;
%T= 900;
T = T + 273.15;
x1 = zeros(length(T),1);
x2 = zeros(length(T),1);
x3 = zeros(length(T),1);

for i = 1:length(T)
    [K1,K2,K3] = consequi(T(i));
    x = fsolve(@sisequi,x0);
    x1(i,1) = x(1);
    x2(i,1) = x(2);
    x3(i,1) = x(3);
end

X = [x1 x2 x3];

figure (1)
plot(T,x1,T,x2,T,x3)
xlabel('temperatura K')
ylabel('grau de avanço')
legend('reação 1',...
       'reação 2',...
       'reação 3')
Title('GRAU DE AVANÇO DAS REAÇÕES COM A TEMPERATURA T[K]')

% Fração Molar no Equilibrio
ych4 = (0.10 - x1)./(1 + x1 + x3);
ych2 = (0.15 - x2 - x3)./(1 + x1 + x3);
```

```

yco = (x2 + 2*x3)./(1 + x1 + x3);
yh2 = (2*x1 - x2)./(1 + x1 + x3);
yh2o = x2./(1 + x1 + x3);
yarg = 0.75./(1 + x1 + x3);

Y = [yh2 yco ych4 yco2 yh2o yarg];

% Com o argônio
Total =yh2+yco+ych4+yco2+yh2o+yarg;

% Sem o argônio
Total2 = yh2+ yco+ ych4+yco2+yh2o;

Y2 =100*[yh2./Total2 yco./Total2 ych4./Total2 yco2./Total2 yh2o./Total2];
SomaY2 = yh2./Total2+ yco./Total2+ ych4./Total2+ yco2./Total2+
yh2o./Total2;

figure(2)
plot(T,100*ych4./Total2,T,100*yco2./Total2,T,100*yco./Total2,T,100*yh2./Total2,T,100*yh2o./Total2)
legend('YCH_4','YCO_2','YCO','YH_2','YH_2O')
xlabel('Temperatura K')
ylabel('Frações Molares')
Title('FRAÇÕES MOLARES DAS REAÇÕES COM A TEMPERATURA T[K]')

%Frações Molares com o Argônio
figure(3)
plot(T,100*ych4,T,100*yco2,T,100*yco,T,100*yh2,T,100*yh2o, T, 100*yarg)
legend('YCH_4','YCO_2','YCO','YH_2','YH_2O','YArg')
xlabel('Temperatura K')
ylabel('Frações Molares')
Title('FRAÇÕES MOLARES DAS REAÇÕES COM A TEMPERATURA T[K]')

%*****
%*****

%CONVERSÃO DO METANO

convch4 = 100*(1-ych4./x0(:,1));
figure(4)
plot(T,convch4)
legend('Conv CH_4')
xlabel('Temperatura K')
ylabel('Conversão do CH_4')
Title('CONVERSÃO DO CH_4 X TEMPERATURA T[K],
CH_4:CO_2:arg=2:3:15=10%:15%:75%')

%CONVERSÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO

convco2=100*(1-(x0(:,2)-X(:,2)-X(:,3))/x0(:,2)));

figure(5)
plot(T,convco2)
legend('Conv CO_2')
xlabel('Temperatura K')
ylabel('Conversão do CO_2')
Title('CONVERSÃO DO CO_2 X TEMPERATURA T[K],
CH_4:CO_2:arg=2:3:15=10%:15%:75%')

```

% CONVERSÃO DO CH4 E CO2 JUNTAS

```
figure(6)
plot(T, convch4, T, convco2)
legend('Conv CH_4', ...
       'CO_2')
xlabel('Temperatura K')
ylabel('Conversão do CH_4 e CO_2')
Title('CONVERSÃO DO CH_4 e CO_2 X TEMPERATURA T[K],
CH_4:CO_2:arg=2:3:15=10%:15%:75%')
```

```
RendH2 = 100*yh2./(x0(:,1)+x0(:,2));
figure(7)
plot(T, RendH2)
legend('Rend H_2')
xlabel('Temperatura K')
ylabel('Rendimento H_2')
Title('RENDIMENTO H_2 X TEMPERATURA T[K], CH_4:CO_2:arg = 2:3:15 =
10%:15%:75%')
```

% RENDIMENTO EM GÁS DE SÍNTES

```
RendGS=(100/2)*(yh2+yco)./(x0(:,1)+x0(:,2));
figure(8)
plot(T, RendGS)
legend('Rend GS')
xlabel('Temperatura K')
ylabel('Rendimento em Gás de Síntese')
Title('RENDIMENTO GÁS DE SÍNTE X TEMPERATURA T[K], CH_4:CO_2:arg = 2:3:15
= 10%:15%:75%')
```

```
SeletH2 = 100*yh2./(yh2+yco+yh2o);
figure(9)
plot(T, SeletH2)
legend('Selet em H_2')
xlabel('Temperatura K')
ylabel('Seletividade em H_2')
Title('SELETIVIDADE EM H_2 X TEMPERATURA T[K], CH_4:CO_2:arg = 2:3:15 =
10%:15%:75%')
```

```
SeletGS= 100*(yh2+yco)./(yh2+yco+yh2o);
```

```
figure(10)
plot(T, SeletGS)
legend('Selet_a_l_i_m H_2/CH_4')
xlabel('Temperatura K')
ylabel('Seletividade em H_2')
Title('SELETIVIDADE EM H_2 X TEMPERATURA T[K], CH_4:CO_2:arg = 2:3:15 =
10%:15%:75%')
```

%RAZÃO HIDROGÊNIO/CO

```
Razao = yh2./yco;
figure(11)
plot(T, Razao)
legend('Razão H_2/CO')
xlabel('Temperatura (K)')
```

```
ylabel('Razão de H2/CO')
Title(' Razão de H2/CO X TEMPERATURA T[K], CH4:CO2:arg = 2:3:15 =
10%:15%:75%')
```

```
figure(12)
plot(T,SeletH2, T,RendH2, T,SeletGS, T,RendGS)
legend('Selet H2',...
       'Rend. H2',...
       'Selet GS',...
       'Rend. GS')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Rend. H2, Rend. GS e Seletividade em H2')
Title(' Rend. H2, rend. GS, e Selet em H2 X Temperatura T[K],
CH4:CO2:arg = 2:3:15 = 10%:15%:75%')
```

APÊNDICE DO CAPÍTULO 5 (AP5)

AP5.1

Programa desenvolvido para estimar o cálculo da conversão do metano em função da temperatura no reator de leito fluidizado a partir de uma massa especificada.

```
% PROGRAMA PARA ESTIMAR A CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NO REATOR DE
% LEITO FLUIDIZADO

% A SIMULAÇÃO ESTÁ SENDO REALIZADA PARA T=400°C a 870°C
T = (450+273: 950+273); % T = (400+273.15: 900+273.15), (T=400°C a 870°C)
%T=973.15
%OBSERVAÇÃO: O PROGRAMA SÓ RODA SE HOUVER UM INTERVALO DE 500, ISTO É,
%900-400 =500; 700-200 = 500
% Diga deee
for j=1:length(T)
    R=8.314;
    Wr=280;
    ds=1.200%
    dhid=1.2500;
    dabs=2.6000
    Ac=11.34081500;
    Ub= 8.8791; %8.8791, 13.5324;      %5.839431091;
    emf= 0.5896;
    delta =0.1672;
    k1=2.58e9*exp(-248547/(R*T(j))); %2.58e9*exp(-248547/(R*T(j)));
    KCH4= 6.8902e-7*exp(167320/(R*T(j))); %1.39e-7*exp(167320/(R*T(j)));
    kch4=k1*KCH4;
    Kr=2.0171; %
    X(:,j)=1-exp(-ds*kch4*Kr*Wr/(dabs*Ac*Ub*(1-emf)*(1-delta)));

end

plot(T,X)
ylabel('conversão do CH_4')
xlabel('Temperatura T(K)')
title('Conv do CH_4 no reator de leito fluidizado com T')
```

AP5.2

Programa desenvolvido para os cálculos das Equações de balanços de massa dos componentes $i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CO}$ e H_2O aplicados as operações do processo de reforma do metano com dióxido de carbono praticada em reator de leito fluidizado.

```
% ++++++PROGRAMA PARA SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE BALANÇOS DE
%+++++MASSA NO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO+++++
function y=modelo_rev(C)
%%%%
% ESSES DADOS SÃO VÁLIDOS PARA UMA MASSA DE 300G DE CATALISADOR
R=8.314;
R1=82.06;
T=(700+273.15);
Ych4=0.1;
CTo=1.025/(R1*T); %mol/cm^3
Cch4o=Ych4*CTo;
emf=0.5896;
HL=20.64;
L=100; %100
Raio=3.8/2;
Dab=1.2296;
Uo=1.7635;
Hmf=23.14;
taub= 14.75; % O VALOR QUE MAIS INFLUENCIOU FOI ESSE, PEQUENO E O taue
grande
taue= 274.96; %56.76; % ESSE VALOR PERMANECEU PEQ
De=(Dab+Uo^2*Raio^2/(48*Dab));
gb=0.005 ;
KR =2.017;
ds=1.200;
Keq2=0.6098;
Keq3=2.5000;

%1/Pe=.8713942314e-2 % Medida da dispersão no reator

%***** Constantes cinéticas *****
k1= 2.58e9*exp(-248547/(R*T)); % Ok valor mantido
KCH4=6.8902e-7*exp(167320/(R*T)); % Ok valor mantido

%===== Constantes de adimensionalização =====

Kbch4 = 0.0009389;
Kech4 = 0.1878;

KBE=14.45;
fb = 0.1577;
Kbo=660.08*Cch4o;
gb=0.005;

Kb2co2=0.0002451;
Ke2co2=0.02416;
Kb3co2=0.0007064;
Ke3co2=0.0696;

Kbh2= Kbch4;
Keh2 = Kech4;
```

```

Kb2h2 = Kb2co2;
Ke2h2 = Ke2co2;

Kb2co = Kb2co2;
Ke2co = Ke2co2;
Kb3co = Kb3co2;
Ke3co = Ke3co2;

Kb2h2o = Kb2co2;
Ke2h2o = Ke2co2;
%%%%%%%%
% OBSERVAÇÃO: COM OS VALORES DE Peb = 198,60, Pee = 88,0 e h = 0,0005, a
% conversão do CH4 dá exatamente 46%
Peb= 125.60; % Peb = 98,60; 198.60 resultado muito bom;
Pee= 88;% Pee= 88 resultado muito bom;

N=100;
h=0.0009; %h=0.0015 ESSE VALOR DEU RESULTADO MUITO BOM PARA TODOS OS
COMPONENTES;
for i=1:N

    % CONDIÇÕES DE CONTORNO NA ENTRADA DO REATOR
    if i ==1
        y(i) = C(i+2)-4*C(i+1)+(3+2*Peb*h)*C(i)-2*Peb*h; % Cch4b= C(1:N)
        y(i+N)= C(i+N); % Cch4e = C(N+1:2N)
        y(i+2*N)= C(i+2+2*N)-4*C(i+1+2*N)+(3+2*Peb*h)*C(i+2*N)-2*Peb*h; %
Cco2b = C(2N+1:3N)
        y(i+3*N)= C(i+3*N); % Cco2e = C(3N+1: 4N)
        y(i+4*N)=C(i+2+4*N)-4*C(i+1+4*N)+(3+2*Peb*h)*C(i+4*N); %Ch2b =
C(4N+1: 5N);
        y(i+5*N)= C(i+2+5*N)-4*C(i+1+5*N)+(3+2*Pee*h)*C(i+5*N); %Ch2e =
C(5N+1: 6N);
        y(i+6*N)= C(i+2+6*N)-4*C(i+1+6*N)+(3+2*Peb*h)*C(i+6*N); %Ccob =
C(6N+1: 7N);
        y(i+7*N)= C(i+2+7*N)-4*C(i+1+7*N)+(3+2*Pee*h)*C(i+7*N);%Ccoe =
C(7N+1:8N);
        y(i+8*N)= C(i+2+8*N)-4*C(i+1+8*N)+(3+2*Peb*h)*C(i+8*N);%Ch2ob =
C(8N+1: 9N);
        y(i+9*N)= C(i+2+9*N)-4*C(i+1+9*N)+(3+2*Pee*h)*C(i+9*N); %Ch2oe =
C(9N+1: 10N);

        % Esse mesmo procedimento será válido para os demais casos abaixo

    elseif i > 1 e i < N % Também se
        % BM PARA O CH4 NA BOLHA E EMULSÃO
        y(i)=(1/(Peb*h^2)-1/(2*h))*C(i+1)+(1/(Peb*h^2)+1/(2*h))*C(i-
1)-(2/(Peb*h^2)+taub*KBE)*C(i)...
        -taub*Kbch4*C(i)/(1+Kbo*C(i))+taub*KBE*C(i+N);

        y(i+N)=(1/(Pee*h^2)-
1/(2*h))*C(i+1+N)+(1/(Pee*h^2)+1/(2*h))*C(i-1+N)-(2/(Pee*h^2)+(fb/(1-
fb))*taue*KBE)*C(i+N)...
        -taue*Kech4*((1-emf)/(1-fb))*C(i+N)/(1+Kbo*
C(i+N))+(fb/((1-fb))*taue*KBE*C(i));

        % BM PARA O CO2 NA BOLHA E EMULSÃO
        y(i+2*N)=(1/(Peb*h^2)-
1/(2*h))*C(i+1+2*N)+(1/(Peb*h^2)+1/(2*h))*C(i-1+2*N)-
(2/(Peb*h^2)+taub*KBE+taub*Kb2co2*C(i+4*N))...

```

```
taub*Kb2co2*C(i+8*N)/Keq2+taub*Kb3co2)*C(i+2*N)+taub*Kb3co2*C(i+6*N)/Keq3+t
aub*KBE*C(i+3*N);
```

```
y(i+3*N)= (1/(Pee*h^2)-
1/(2*h))*C(i+1+3*N)+(1/(Pee*h^2)+1/(2*h))*C(i-1+3*N)-(2/(Pee*h^2)+(fb/(1-
fb))*taue*KBE+...
```

```
taue*Ke2co2*C(i+5*N)+taue*Ke3co2)*C(i+3*N)+taue*Ke2co2*C(i+7*N)*C(i+9*N)/Ke
q2+taue*Ke3co2*C(i+7*N)/Keq3...
+taue*(fb/(1-fb))*KBE*C(i+2*N);
```

% BM PARA O HIDROGÊNIO NA BOLHA E EMULSÃO

```
y(i+4*N)=(1/(Peb*h^2)-
1/(2*h))*C(i+1+4*N)+(1/(Peb*h^2)+1/(2*h))*C(i-1+4*N)-
(2/(Peb*h^2)+taub*KBE+...
taub*Kbh2*C(i+2*N))*C(i+4*N)+
2*taub*Kbch4*C(i)/((1+Kbo*C(i)))+taub*Kb2h2*C(i+6*N)*C(i+8*N)/Keq2...
+taub*KBE*C(i+5*N);
```

```
y(i+5*N)= (1/(Pee*h^2)-
1/(2*h))*C(i+1+5*N)+(1/(Pee*h^2)+1/(2*h))*C(i-1+5*N)-(2/(Pee*h^2)+(fb/(1-
fb))*taue*KBE+...
```

```
taue*Keh2*C(i+3*N))*C(i+5*N)+taue*Kech4*C(i)/(2*(1+Kbo*C(i)))+taue*Ke2h2*C(
i+9*N)*C(i+7*N)/Keq2+...
+taue*(fb/(1-fb))*KBE*C(i+4*N);
```

% BM PARA O CO NA BOLHA E EMULSÃO

```
y(i+6*N)=(1/(Peb*h^2)-
1/(2*h))*C(i+1+6*N)+(1/(Peb*h^2)+1/(2*h))*C(i-1+6*N)-
(2/(Peb*h^2)+taub*KBE+taub*Kb2co*C(i+8*N))...
```

```
+taub*Kb3co/Keq3)*C(i+6*N)+taub*Kb2co*C(i+2*N)*C(i+4*N)+taub*Kb3co*C(i+2*N)
+taub*KBE*C(i+7*N);
```

```
y(i+7*N)= (1/(Pee*h^2)-
1/(2*h))*C(i+1+7*N)+(1/(Pee*h^2)+1/(2*h))*C(i-1+7*N)-(2/(Pee*h^2)+(fb/(1-
fb))*taue*KBE+...
```

```
taue*Ke2co*C(i+9*N)-
taue*Ke3co/Keq3)*C(i+7*N)+taue*Ke2co*C(i+3*N)*C(i+5*N)+taue*Ke3co*C(i+3*N)+
...
taue*(fb/(1-fb))*KBE*C(i+6*N);
```

% BM PARA A H2O NA BOLHA E NA EMULSÃO

```
y(i+8*N)=(1/(Peb*h^2)-
1/(2*h))*C(i+1+8*N)+(1/(Peb*h^2)+1/(2*h))*C(i-1+8*N)-
(2/(Peb*h^2)+taub*KBE+...
taub*Kb2h2o*C(i+6*N)/Keq2)*C(i+8*N)
+taub*Kb2h2o*C(i+2*N)*C(i+8*N)+taub*KBE*C(i+9*N);
```

```
y(i+9*N)= (1/(Pee*h^2)-
1/(2*h))*C(i+1+9*N)+(1/(Pee*h^2)+1/(2*h))*C(i-1+9*N)-(2/(Pee*h^2)+(fb/(1-
fb))*taue*KBE+...
```

```
taue*Ke2h2o*C(i+7*N)/Keq2)*C(i+9*N)+taue*Ke2h2o*C(i+3*N)*C(i+5*N)+taue*(fb/
(1-fb))*KBE*C(i+8*N);
```

```
elseif i == N % Também se
```

```

% Para a fase da bolha e emulsão em z = L

y(i)=C(i-1)- C(i) ; %Cch4b(i+1)=Cch4b(i);
y(i+N)=C(i-1+N)- C(i +N);

y(i+2*N)=C(i-1+2*N)-C(i +2*N) ;
y(i+3*N)=C(i-1+3*N)-C(i +3*N);

y(i+4*N)=C(i-1+4*N)-C(i +4*N);
y(i+5*N)=C(i-1+5*N)-C(i +5*N);

y(i+6*N)=C(i-1+6*N)-C(i +6*N);
y(i+7*N)=C(i-1+7*N)-C(i +7*N);

y(i+8*N)=C(i-1+8*N)-C(i +8*N);
y(i+9*N)=C(i-1+9*N)-C(i +9*N);

end
end

```

AP5.2.1

Saída de dados do programa

```

% PROGRAMAÇÃO DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO EM ESTADO ESTACIONÁRIO EM
UMA
% DIMENSÃO CALCULADO POR DIFERENÇAS FINITAS

clear
clc

%Dados fornecidos ao programa

% *****
% y(i)=Cch4b;
%y(i+N)=Cch4e e assim por diante...
%y0 = zeros(1000,1);
y0 = zeros(1000,1);
options = optimset('Display','Iter','MaxFunEvals',500000,'MaxIter',500);
y = fsolve(@modelo_rev,y0,options);

%%% Resultados
%espaço:

x = linspace(0,1,100);
CCh4bolha = y(1:100);
CCh4emulsao = y(101:200);
Cco2bolha = y(201:300);
Cco2emulsao = y(301:400);
Ch2bolha = y(401:500);
Ch2emulsao = y(501:600);
Ccobolha = y(601:700);
Ccoemulsao = y(701:800);
Ch2obolha = y(801:900);

```

```
Ch2oemulsao = y(901:1000);
```

```
%( (((((((((((((((((XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX))))))))))))))
```

```
R=8.314;
R1=82.06;
T=(700+273.15);
Ych4=0.1;
CTo=1.025/(R1*T); %mol/cm^3
Cch4o=Ych4*CTo;
emf=0.5896;
HL=27.64;
L=100; %100
Raio=3.8/2;
Dab=1.2296;
Uo=1.7635;
Hmf=23.14;
taub= 14.75; % O VALOR QUE MAIS INFLUENCIOU FOI ESSE, PEQUENO E O taue
grande
taue= 74.96; %56.76; % ESSE VALOR PERMANECEU PEQ
De=(Dab+Uo^2*Raio^2/(48*Dab));
gb=0.005 ;
KR =2.017;
ds=1.200;
Keq2=0.6098;
Keq3=2.5000;
```

```
%***** Constantes cinéticas *****
```

```
k1= 2.58e9*exp(-248547/(R*T)); % Ok valor mantido
KCH4=6.8902e-7*exp(167320/(R*T)); % Ok valor mantido
```

```
%===== Constantes de adimensionalização =====
```

```
Kbch4 = 0.0009389;
Kech4 = 0.1878;
```

```
KBE=14.45;
fb = 0.1577;
Kbo=660.08*Cch4o;
gb=0.005;
```

```
Kb2co2=0.0002451;
Ke2co2=0.02416;
Kb3co2=0.0007064;
Ke3co2=0.0696;
```

```
Kbh2= Kbch4;
Keh2 = Kech4;
Kb2h2 = Kb2co2;
Ke2h2 = Ke2co2;
```

```
Kb2co = Kb2co2;
Ke2co = Ke2co2;
Kb3co = Kb3co2;
Ke3co = Ke3co2;
```

```
Kb2h2o = Kb2co2;
Ke2h2o = Ke2co2;
```

```
%%%%%%%%
```

```

figure (1)
plot(x,CCh4bolha)
title('Cch4 bolha')
legend('CCH_4b')

figure (2)
plot(x,CCh4emulsao)
title('Cch4 emulsao')
%
figure (3)
plot(x,Cco2bolha)
title('Cco2 bolha')
%
figure (4)
plot(x,Cco2emulsao)
title('Cco2 e')
%
figure (5)
plot(x,Ch2bolha + Ch2emulsao)
title('Ch2 bolha+Ch2emulsão')
%
figure (6)
plot(x,Ch2emulsao)
title('Ch2 e')
%
figure (6)
plot(x,Ccobolha+Ccoemulsao)
title('Cco bolha+ Cco emulsão')
%
figure (8)
plot(x,Ccoemulsao)
title('Cco emulsao')
%
figure (7)
plot(x,Ch2obolha+Ch2oemulsao)
title('Ch2o bolha+Ch2o emulsão')

figure (10)
plot(x,Ch2oemulsao)
title('Ch2o e')

Q = [600 625 650 675 700 725 750 775 800 825 850 875 900 925 950 975 1000
1050 1100 1150 1200];
tau = (1/28)*60*[280]./Q;

```

APÊNDICE DO CAPÍTULO 6 (AP6)

AP6.1

Programa desenvolvido para os cálculos das Equações de balanços de energia dos componentes $i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CO}$ e H_2O aplicados as operações do processo de reforma do metano com dióxido de carbono praticada em reator de leito fluidizado na fase bolha.

```
% PROGRAMA PARA SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE BALANÇOS TÉRMICOS DA FASE DA BOLHA
% "ex8_11"
% m-file to solve example 8.11
%
%%x(1)=Fch4
% x(2)=FCO2
% x(3)=FH2
% x(4)=FCO
% x(5)=FH2O
% x(6)=FArg
% x(7)=T
% xdot(1)=d(FCH4)/dV=r1ch4, Fch4(0)=1.1356;
% xdot(2)=d(FCO2)/dV=r2co2+r3co2, Fco2(0)= 1.1356*1.5;
% xdot(3)=d(FH2)/dV=r1h2+r2h2, Fh2(0)=0;
% xdot(4)=d(FCO)/dV=r2co+r3co, Fco(0)=0;
% xdot(5)=d(FH2O)/dV=r2h2o, Fh2o(0)=0;
% xdot(6)=d(FArg)/dV= 0, Farg(0)= FArgo
% xdot(7)= d(T)/dV, T(0)=973.15, Para isso multiplica-se pela área
Ac=11.3408cm^2;

% Reações:

%reação 1 CH4----- 2H2+C, -r1ch4=k1*Kch4*Cch4/(1+Kch4*Cch4)
%reação 2 CO2+H2----- CO+H2O, -r2co2=k2*(Cco2*Ch2-1/Kc2*Cco*Ch2o)
%reação 3 CO2+C ----- 2CO, -r3co2=k3*(Cco2-1/Kc3*Cco^2)

function xdot=pfr_fluidizado(z,x)
Ta=800+273.15;
To=600+273.15; %T(K)

Ac=11.34;
dabs=2.600;
A=dabs*Ac*(1-0.54);

R=8.3144;
R2= 82.06;
Pto=1.025;
Cto= Pto/(R2*To);
Ych4o=0.092077;
Yco2o=0.143177;
Cch4=Ych4o*Cto;
Cco2o=Yco2o*Cto;
ft=x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+x(5)+x(6)+x(7);
%k1= 2.58e9*exp(-248547/(R*T));
k1ch4= 2.58e9*exp(-248547/(R*x(7))); %2208.3*exp((-77992/8.3144)*(1/x(6)));
% k1ch4=[mol/Kgcat.s]
%k2=9.17*10^10*exp(-234300/(Ra*Tb))
k2co2= 9.17*10^10*exp(-234300/(R*x(7))); %1.4463*10^12*exp((-278320/8.3144)*(1/x(6))); %k2co2 [m^3.s/mol]
```

```

%k3=1.16*10^5*exp(-115860/(Ra*Tb))
k3co2= 1.16*10^5*exp(-115860/(R*x(7))); %1.3188*10^9*exp((-
198560/8.3144)*(1/x(6))); % k2co2 [1/s]
%KCH4=6.8902e-7*exp(167320/(R*T))
Kch4=6.8902e-7*exp(167320/(R*x(7))) ; %0.0672*exp((14664/8.3144)*(1/x(6)));
% Kch4 [m^3/mol]

Kc2=0.6098;
Kc3=2.500;
Cch4=Cto*x(1)*To/(ft*x(7));
Cco2=(Cto*x(2)*To)/(ft*x(7));
Ch2=Cto*x(3)*To/(ft*x(7));
Cco=Cto*x(4)*To/(ft*x(7));
Ch2o=Cto*x(5)*To/(ft*x(7));
Carg=Cto*x(6)*To/(ft*x(7));
%holcat=540Kg/m^3, observação:
dabs=2.600;
ds=2.250;

% Cálculo para uma vazão total de 300ml/min=0.3l/min.
r1ch4=-Ac*(ds)*k1ch4*Kch4*Cch4/(1+Kch4*Cch4); % rij=[kmol/m^3.s], 1ª ordem
heterogênea
r2co2=-Ac*k2co2*(Cco2*Ch2-(1/Kc2)*Cco*Ch2o); %rij [m^3/mol min], 2ª ordem
homogênea
r3co2=-Ac*k3co2*(Cco2-(1/Kc3)*Cco); %rij [1/min], 1ª ordem homogênea
r1h2=-2*r1ch4;
r2h2=r2co2;
r2co=-r2co2;
r3co=-r3co2;
r2h2o=-r2co2;
xdot(1,:)=r1ch4;
xdot(2,:)=r2co2+r3co2;
xdot(3,:)=r1h2+r2h2;
xdot(4,:)=r2co+r3co;
xdot(5,:)=r2h2o;
xdot(6,:)=0;

Cpch4=19.25+5.213*10^(-2)*x(7)+1.197*10^(-5)*x(7)^2-1.132*10^(-8)*x(7)^3;
%Cpi [J/mol°K]
Cpc2=19.80+7.344*10^(-2)*x(7)-5.602*10^(-5)*x(7)^2+1.715*10^(-8)*x(7)^3;
%Cpi [J/mol°K]
Cpc3= 30.87-1.285*10^(-2)*x(7)+2.789*10^(-5)*x(7)^2-1.272*10^(-8)*x(7)^3;
%Cpi [J/mol°K]
Cph2= 32.24+1.924*10^(-3)*x(7)+1.055*10^(-5)*x(7)^2-3.596*10^(-9)*x(7)^3;
%Cpi [J/mol°K]
Cph2o=31.94+1.436*10^(-3)*x(7)+2.432*10^(-5)*x(7)^2-1.176*10^(-8)*x(7)^3;
%Cpi [J/mol°K]
Cpharg = 20.80;

Tr=298.15;
Ua=0.01116; % 0.0116 J/(cm^3 s K)
Ac=11.34; %Árera da secção transversal do reator [m^2]
deltaH1ch4=74900+45.23*(x(7)-Tr)-0.0241*(x(7)^2-Tr^2)+0.3043*10^(-
5)*(x(7)^3-Tr^3)+0.1021*10^(-8)*(x(7)^4-Tr^4); % dH [J/mol]
deltaH2co2=41160+10.770*(x(7)-Tr)-0.1012*(x(7)^2-Tr^2)-3.0903*10^(-
5)*(x(7)^3-Tr^3)+0.4954*10^(-8)*(x(7)^4-Tr^4);
deltaH3co2=172600+41.94*(x(7)-Tr)-0.1652*(x(7)^2-Tr^2)-0.8966*10^(-
4)*(x(7)^3-Tr^3)-0.6086*10^(-8)*(x(7)^4-Tr^4);

```

```

xdot(7,:) = A*((Ua*(Ta-x(7)) + (-r1ch4)*(-deltaH1ch4) + (-r2co2)*(-deltaH2co2) + (-r3co2)*(-deltaH3co2)))/(Cpch4*x(1) + Cpc2*x(2) + Cph2*x(3) + Cpc2*x(4) + Cph2o*x(5) + Cpharg*x(6));

```

AP6.1.1

Saída dos resultados do programa

```

clear
clc
% prf_fluidizado_solver

Cch4o=1200*0.092077*1.025/(82.06*973.15);
Cco2o=1200*(14.3177/100)*1.025/(82.06*973.15);
Cargo=1200*0.75*1.025/(82.06*973.15);
% FCH4o= 1.4*10^-3;
% FCO2o = 2.20*10^-3;
% FArgo = 1.16*10^-3;

To=600+273.15;
vspan = [0 100];
uo = [0.0014; 0.0022; 0; 0; 0; 0.0116; To]; %[1.1912; 1.7868; 0; 0; 0;
1023];
[z,x] = ode45('prf_fluidizado',vspan,uo);

figure(1);
plot(z,x(:,1))
xlabel('V')
ylabel('Fch4')

figure(2);
plot(z,x(:,2))
xlabel('V')
ylabel('Fco2')

figure(3);
plot(z,x(:,3))
xlabel('V')
ylabel('Fh2')

figure (4)
plot(z,x(:,4))
xlabel('V')
ylabel('Fco')

figure (5)

plot(z, x(:,5))
xlabel('V')
ylabel('Fh2o')

figure(6)
plot(z, x(:,6))
xlabel('V')
ylabel('FArg')

figure(7);
plot(z,x(:,1),z,x(:,2),z,x(:,3),z, x(:,4),z,x(:,5), z, x(:,6))

```

```

legend('FCH4', 'FCO2', 'FH2', 'FCO', 'FH2O', 'FArg')
xlabel('V')
ylabel('Fch4"azul", Fco2"verde"verde"')

figure(8)
plot(z, 1-(x(:,1)./0.0014), z, 1-(x(:,2)./0.0022))
xlabel('V')
legend('Xch4', 'Xco2')
ylabel('Conversão')

figure (9)
plot(z, x(:,7))
legend('Variação de T')
xlabel('V')
ylabel('T')

xa = linspace(0, 100, 3)
Ta = [873 1071.4 1074.5]

figure(10)
plot(z, x(:,7), xa, Ta, 'r*' )
legend('Variação de T Mod.', 'Variação de T Exp.')
xlabel('Comprimento do reator Z (cm)')
ylabel('Temperatura T')

Ftotal = [x(:,1) x(:,2) x(:,3) x(:,4) x(:,5) x(:,6)];

T=x(:,7)

```